

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de
Alimentos

REMOÇÃO DE POLUENTES GASOSOS POR
ADSORÇÃO – TRATAMENTO NUMÉRICO

Dissertação submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia
Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa
Catarina para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

Saionara Vitória Silveira

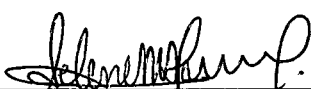
Florianópolis, fevereiro de 2001.

Remoção de Poluentes Gasosos por Adsorção - Tratamento Numérico

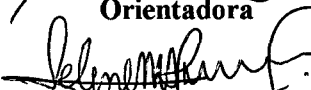
Por

Saionara Vitória Silveira

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

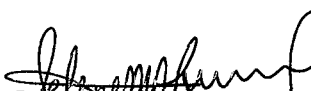


Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Orientadora



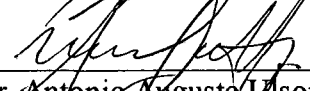
Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza
Coordenadora do CPGENQ

Banca Examinadora:

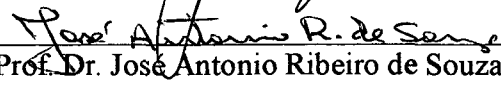


Prof.ª Dr.ª Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

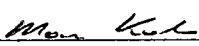
Prof. Dr. Agenor Furigo Junior



Prof. Dr. Antonio Augusto Ulson de Souza



Prof. Dr. José Antonio Ribeiro de Souza



Prof. Dr. Moacir Kaminski

Florianópolis, 14 de Fevereiro de 2001

Durante esta caminhada perdi e ganhei duas das
pessoas mais importantes da minha vida.
Dedico este trabalho a você mãe, por me dar a vida,
e a você meu filho, por vir renová-la.

AGRADECIMENTOS

À Professora Selene Maria Arruda Guelli Ulson de Souza que, muito mais do que orientar, confiou, estimulou e mostrou-se sempre amiga.

Ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, por dispensar, sempre que solicitado, seu valioso tempo, contribuindo com seu conhecimento no desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos do LABSIN e LABMASSA, que sempre se mostraram dispostos a contribuir e um especial agradecimento à Heloísa, Adriano, Eduardo e Jaime sem os quais não teria crescido tanto.

Ao funcionário Edvilson, secretário do CPGENQ, que com sua simpatia sempre se mostrou disposto a ajudar.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação, pelos conhecimentos transmitidos.

A todos os amigos que, embora não citados, foram importantes durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

ÍNDICE

Índice de Tabelas.....	vii
Índice de Figuras	viii
Simbologia e Nomenclatura	xv
Resumo	xix
Abstract	xxi
CAPÍTULO 1 – Introdução	1
CAPÍTULO 2 – Revisão Bibliográfica	6
2.1 Métodos para Purificação de Gases Orgânicos Voláteis	7
2.1.1 Incineração Térmica ou Catalítica	8
2.1.2 Tratamento Físico ou Químico	8
2.1.3 Biodegração	9
2.2 Processo de Separação de Gases por Adsorção	12
2.2.1 Os Adsorventes Utilizados	13
2.2.2 Propriedades de Equilíbrio	15
2.2.3 Isotermas de Equilíbrio Gás-Sólido	17
2.3 Métodos de Separação de Gases por Adsorção	18
2.3.1 Adsorção e Destilação Híbrida	18
2.3.2 Adsorção com Adsorventes Poliméricos	21
2.3.3 Adsorção em Leito Móvel Simulado	23
2.3.4 Adsorção de Gases pelo Processo PSA	26
2.3.5 Adsorção de Gases em Leito Fixo	28
2.4 Considerações Sobre o Método Numérico de Volumes Finitos	32
CAPÍTULO 3 – Modelagem Matemática	37

3.1	Modelagem Matemática de uma Coluna de Adsorção de Leito Fixo	38
3.2	Transformação das Equações para o Sistema de Coordenadas Generalizadas	42
3.3	Discretização das Equações do Modelo Matemático	47
3.4	Condições de Contorno	58
3.5	Algumas Considerações Sobre o Algoritmo Computacional ...	61
CAPÍTULO 4 – Resultados e Análises		63
4.1	Adsorção de Parafinas	64
4.2	Perfis de Concentração e Temperatura – n-pentano	69
4.2.1	A Influência da Temperatura	69
4.2.2	A Influência da Pressão Parcial	80
4.2.3	A Influência da Vazão de Alimentação	91
4.3	Perfis de Concentração e Temperatura – n- hexano	95
4.3.1	A Influência da Temperatura	95
CAPÍTULO 5 – Conclusões e Sugestões		99
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		102

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Expressões para as variáveis da equação (3.8)	43
Tabela 2 - Expressões para as variáveis da equação (3.9)	44
Tabela 3 - Propriedades do adsorvente zeólita 5A	64
Tabela 4 - Parâmetros de equilíbrio da isoterma de adsorção	65
Tabela 5 - Condições de operação de uma coluna de adsorção de leito fixo	66
Tabela 6 - Parâmetros do modelo descrito no Capítulo 3	67

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Classificação das isotermas segundo Brunauer <i>et al.</i> (1940)	16
Figura 2.2	Esquema conceitual da configuração 2-1-2-1 da unidade de separação LMS	25
Figura 2.3	Unidade com dois leitos para secar gás. A regeneração efetua-se em circuito separado usando gás quente	29
Figura 2.4	Fluxos de calor e massa possíveis em uma Coluna de Adsorção de Leito Fixo	32
Figura 3.1	Volume elementar no plano transformado	48
Figura 4.1	Condições de contorno no domínio de cálculo	69
Figura 4.2a	Perfil de concentração ao longo da coluna para a temperatura de entrada, 548 K, do n-pentano na adsorção de uma mistura de n-pentano, iso-pentano e N ₂ no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,19$, $Q = 190$ ml /min a 298 K e $P_0 = 1$ atm.	70

- Figura 4.2b Influência da temperatura, 548 K, na curva de “breakthrough” do n-pentano na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,19$, $Q = 190$ ml /min a 298 K e $P_0 = 1$ atm. 71
- Figura 4.3 Influência da temperatura, 498 K, na curva de “breakthrough” do n-pentano na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,17$, $Q = 197$ ml /min a 298 K e $P_0 = 1$ atm 72
- Figura 4.4 Influência da temperatura, 448 K, na curva de “breakthrough” do n-pentano na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,18$, $Q = 200$ ml /min a 298 K e $P_0 = 1$ atm 73
- Figura 4.5 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,19$, $Q = 190$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 548$ K 74
- Figura 4.6 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,09$, $Q = 197$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 498$ K 75

- Figura 4.7 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,18$, $Q = 200$ ml / min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 448$ K 76
- Figura 4.8 Efeito da temperatura $T = 548$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,04$, $Q = 141$ ml / min a 298 K e $P_0 = 1$ atm 77
- Figura 4.9 Efeito da temperatura $T = 548$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,05$, $Q = 144$ ml / min a 298 K e $P_0 = 1$ atm 78
- Figura 4.10 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,04$, $Q = 141$ ml / min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 548$ K 79
- Figura 4.11 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,05$, $Q = 144$ ml / min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 498$ K 80

- Figura 4.12 Efeito da pressão parcial do n-pentano na alimentação a $T = 548$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,19$, $Q = 130$ ml/ min a 298 K e $P_0 = 1$ atm 81
- Figura 4.13 Efeito da pressão parcial do n-pentano na alimentação a $T = 548$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,09$, $Q = 141$ ml/ min a 298 K e $P_0 = 1$ atm 82
- Figura 4.14 Efeito da pressão parcial do n-pentano na alimentação a $T = 548$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,04$, $Q = 141$ ml/ min a 298 K e $P_0 = 1$ atm 83
- Figura 4.15 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,19$, $Q = 130$ ml / min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 548$ K 84
- Figura 4.16 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,09$, $Q = 141$ ml / min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 548$ K 85

- Figura 4.17 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,04$, $Q = 141$ ml / min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 548$ K 86
- Figura 4.18 Efeito da pressão parcial do n-pentano na alimentação a $T = 548$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,09$, $Q = 127$ ml / min a 298 K e $P_0 = 1$ atm 87
- Figura 4.19 Efeito da pressão parcial do n-pentano na alimentação a $T = 548$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,05$, $Q = 144$ ml / min a 298 K e $P_0 = 1$ atm 88
- Figura 4.20 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,09$, $Q = 127$ ml / min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 498$ K 89
- Figura 4.21 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,05$, $Q = 144$ ml / min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 498$ K 90

- Figura 4.22 Efeito da vazão de alimentação a $T = 498$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,09$, $Q = 127$ ml/min a 298 K e $P_0 = 1$ atm 91
- Figura 4.23 Efeito da vazão de alimentação a $T = 498$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,11$, $Q = 185$ ml/min a 298 K, $P_0 = 1$ atm 92
- Figura 4.24 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,09$, $Q = 127$ ml/min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 498$ K 93
- Figura 4.25 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,11$, $Q = 185$ ml/min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 498$ K 94
- Figura 4.26 Efeito da temperatura de entrada a $T = 513$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-hexano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,10$, $Q = 161$ ml/min e $P_0 = 1$ atm 95
- Figura 4.27 Efeito da temperatura de entrada a $T = 469$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-hexano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,10$, $Q = 161$ ml/min e $P_0 = 1$ atm 96

Figura 4.28 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-hexano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,10$, $Q = 161$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 513$ K 97

Figura 4.29 Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-hexano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,10$, $Q = 161$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 469$ K 98

SIMBOLOGIA E NOMENCLATURA

- A_i - coeficiente da equação (3.33)
- a_c - área interfacial da coluna por unidade de volume, (m^{-1})
- a_p - área interfacial do adsorvente por unidade de volume, (m^{-1})
- B - termo fonte da equação (3.33)
- C - concentração total do gás (mol / m^3)
- C_f - concentração total do gás na alimentação (mol / m^3)
- C_{pg} - calor específico do gás, ($J/ mol. K$)
- C_{ps} - calor específico do sólido, ($J/ mol. K$)
- C_1 - variável definida na equação (3.21)
- D_L - coeficiente de dispersão axial de massa, (m^2 / s)
- D_m - difusividade molecular, (m^2/s)
- d^F - domínio físico
- d_p - diâmetro do sólido adsorvente, (m)
- d^T - domínio transformado
- F_f - fluxo total molar de alimentação ($mol/ m^2.s$)
- h_p - coeficiente de transferência de calor no filme, ($W/ m^2.K$)
- h_w - coeficiente de transferência de calor na parede, ($W/ m^2.K$)
- J - Jacobiano da transformação
- K_{ads} - constante de equilíbrio de adsorção, (bar^{-1})
- K_e - coeficiente de transferência de massa externa, (m/s)
- K_{gl} - coeficiente de transferência de massa global, (m/s)

- K_i - coeficiente de transferência de massa interna, (m/s)
- K_L - condutividade térmica efetiva axial no leito (W/ m.K)
- L - comprimento da coluna, (m)
- M_i - coeficiente da equação (3.33)
- n - coeficiente da isoterma
- Pe - número de *Peclet* da malha
- P_0 - pressão na coluna, (bar)
- Q - vazão volumétrica, (m³/ s)
- q_{max} - concentração de saturação no adsorvente, (mol/ Kg)
- $\langle q_a \rangle$ - concentração média da espécie química “a” no adsorvente, (mol/Kg)
- R - constante dos gases ideais, (J/ mol K)
- R_c - raio interno da coluna, (m)
- R_p - raio do sólido adsorvente, (m)
- R_r - coordenada radial, (m)
- Sh - número de *Sherwood*, ($= K_e d_p / D_m$)
- S^ϕ - termo de geração do campo escalar geral
- T_{exp} - temperatura do gás no experimento, (K)
- T_f - temperatura do gás de alimentação, (K)
- T_{num} - temperatura de alimentação do gás obtida numericamente, (K)
- T_s - temperatura do sólido, (K)
- T_w - temperatura na parede, (K)
- t - tempo, (s)
- u - velocidade superficial, (m/s)
- u_f - velocidade superficial na alimentação, (m/s)
- V - volume da fase gasosa, (m³)
- v - velocidade intersticial, (m/s)
- x - coordenada espacial, (m)
- y_a - fração molar da espécie química “a” na fase gasosa

- y_{af} - fração molar da espécie química "a" na alimentação
 y_{bf} - fração molar da espécie química não adsorvida na alimentação
 $\langle y_a \rangle$ - fração molar média da espécie química "a" nos poros do adsorvente
 z - coordenada espacial, (m)

Letras Gregas

- α - coeficiente do esquema *WUDS*
 β - coeficiente do esquema *WUDS*
 ε_b - porosidade do leito
 ε_p - porosidade do sólido
 ϕ - propriedade escalar geral
 η - coordenada do domínio transformado, (m)
 θ_a - concentração adimensional no adsorvente
 ρ - massa específica, (Kg/m³)
 ρ - massa específica do sólido, (Kg/m³)
 ρ_b - massa específica do gás, (Kg/m³)
 ϖ - variável definida na equação (3.9)
 ΔH_{ads} - calor de adsorção, (J/ mol)
 Γ^ϕ - coeficiente de difusão dado pelo produto entre a massa específica e a difusividade
 ξ - coordenada do domínio transformado, (m)
 ψ - variável definida na equação (3.12)

Índices Inferiores

- E - ponto de localização da propriedade no centro do volume de controle leste
- N - ponto de localização da propriedade no centro do volume de controle norte
- n - face norte do ponto de localização da propriedade
- P - ponto de localização da propriedade no centro do volume de controle
- S - ponto de localização da propriedade no centro do volume de controle sul
- s - face sul do ponto de localização da propriedade
- W - ponto de localização da propriedade no centro do volume de controle oeste
- w - face oeste do ponto de localização da propriedade

RESUMO

Os processos de separação e purificação de gases, em escala industrial, tem como objetivo a recuperação de gases, além impedir o lançamento de poluentes gasosos na atmosfera.

Um dos processos que mais tem despertado o interesse de pesquisadores e vem apresentando avanços tecnológicos é o processo de adsorção; o motivo é a sua alta eficiência diante de outros métodos de separação tradicionais.

O fenômeno de adsorção ocorre superficialmente, onde moléculas de soluto, fase gasosa, se aderem à superfície do adsorvente, fase sólida; logo, os adsorventes desempenham uma importante função no processo.

Vários são os processos gasosos adsortivos. Neste trabalho, é apresentado um modelo matemático que descreve o fenômeno de transferência de massa e calor em uma coluna de adsorção de leito fixo. É desenvolvido um algoritmo numérico, capaz de simular o comportamento da coluna de adsorção para diferentes valores de temperatura, pressão parcial e fluxo de alimentação, fatores estes, que exercem grande influência numa coluna de adsorção.

O modelo matemático, através de suas equações, condições iniciais e de contorno, é resolvido numericamente utilizando o Método de Volumes Finitos, com arranjo co-localizado de variáveis e as funções de interpolação do esquema "*Weight Upstream Differencing Scheme*" (WUDS).

Neste trabalho é resolvido o problema de adsorção do n-pentano, iso-pentano, nitrogênio; n-hexano e nitrogênio em uma coluna de leito fixo utilizando zeólita 5A, sendo os resultados obtidos numericamente e comparados com os dados experimentais, encontrados na literatura.

São obtidos os perfis de concentração ao longo do comprimento da coluna e ao longo do tempo.

ABSTRACT

The separation and purification processes of the gas, on industrial scale, objective to obtain or improve the efficiency of the gas recovery and the gas emission purification in the atmosphere.

The adsorption is a process which has been studied by several scientists due to the versatility and performance of this process. It is normally more efficient than other traditional separation processes.

The adsorption phenomenon occurs in superficial level; the sorbate molecules, gas phase, attach in a surface of the adsorbent, solid phase; then, the adsorbents properties are important to performance of this process.

There are several adsorptive gas processes. In this work, it is presented the mathematical model which describes the phenomenon of the mass and heat transfer in an adsorption column of the fixed bed. It is developed a numerical algorithm to simulate the behavior of the adsorption column for different values of the temperature, partial pressure and flux of feed. These factors cause great influence in an adsorption column.

The mathematical model, including equations, initial conditions and boundary conditions, is solved by Finite Volume Method, with co-located arrangement of the variables and interpolation function of the Weight Upstream Differencing Scheme (WUDS).

In this work it is solved the adsorption problem of the n-pentane, isopentane and nitrogen system; n-hexane and nitrogen system in a fixed bed column with zeolite 5A adsorbent. The profiles of concentration are obtained through the axial length and time. The numerical results are compared with experimental data, found in the literature, presenting a good agreement.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os processos de separação e purificação de gases são amplamente utilizados industrialmente. As principais aplicações destes processos estão ligadas à purificação de matérias-primas, purificação e recuperação de produtos primários, além da remoção de poluentes em efluentes gasosos. Vários são os métodos de separação de gases, porém, a adsorção nos últimos anos vem apresentando um crescimento considerável, devido a este método ser capaz de separar misturas que outros métodos não apresentam eficácia.

No processo adsorptivo as moléculas ficam retidas na superfície do sólido adsorvente e/ou nos poros do mesmo; assim, os sólidos adsorventes desempenham um papel importante, pois os adsorventes devem possuir superfície interna considerável e, industrialmente, devem ser viáveis economicamente. O desenvolvimento de adsorventes, como é o caso das

zeólitas sintéticas, é um dos fatores que vem contribuindo para o crescimento do processo adsorptivo. A caracterização do adsorvente é importante para se identificar as propriedades que influenciam seu desempenho (Schvartzman *et al.*, 1998).

Os mecanismos de adsorção em sólidos porosos segue a uma seqüência de etapas (Coulson, 1997): transferência de massa da fase fluida para a superfície externa do sólido, movimento das moléculas do fluido através da interface e adsorção nos sítios superficiais externos, migração das moléculas do fluido no poro e interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

A separação de misturas por adsorção em grande escala pode ser classificada em sistemas de batelada cíclica e sistemas de escoamento contínuo, além de poder ser de característica física ou química. Nos sistemas de batelada cíclica, o adsorvente é alternadamente saturado e regenerado; é o caso da adsorção em leito fixo. Nos sistemas de escoamento contínuo, geralmente são envolvidos contatos contínuos contracorrente entre a corrente de alimentação e o adsorvente, como são os casos de adsorção em leito móvel verdadeiro e leito móvel simulado.

A caracterização da adsorção química e física por sua vez se dá através do tipo de ligação, fraca ou forte, que se forma na superfície. Se o adsorvente possuir característica iônica, por exemplo, e a molécula adsorvida for polarizável, a ligação será forte e portanto denominada de Adsorção Química ou Quimissorção. Existem algumas características deste processo de adsorção que merecem destaque que são: forças químicas que envolvem ligações eletrostáticas ou compartilhamento de elétrons, possibilidade de formação de ligações químicas entre valências livres, interação entre o adsorvente e a espécie química adsorvida, a atração das moléculas para centros ativos.

Quando a ligação for fraca, como as forças de van der Waals, a adsorção é dita Física ou Fisissorção. Neste processo o fenômeno de adsorção pode ser reversível devido às forças de atração serem fracas. Quanto menor for a temperatura, mais é favorecido o processo de adsorção quando for exotérmico. As principais características deste processo são: o equilíbrio entre as fases ocorre rapidamente; as moléculas se aderem em todos os pontos da superfície; o número de moléculas que pode aderir na camada é limitado, porém não se restringe à monocamada; a adsorção ocorre até que o equilíbrio entre as fases seja alcançado.

O processo de adsorção pode sofrer influências como: estrutura molecular do adsorvente; solubilidade, pois seu aumento impede a atração pelo adsorvente; a ionização dificulta a adsorção por sólidos hidrofóbicos onde materiais ionizados são pouco adsorvidos; temperatura, nos processos adsorptivos as reações são na sua maioria exotérmicas e temperaturas elevadas reduzem os processos de adsorção; solutos mistos, os quais podem aumentar, interferir ou atuar independentemente nos processos (Coulson, 1997).

As condições favoráveis para operar plantas industriais que visam a separação e/ou purificação de gases podem ser previstas através da simulação numérica dos fenômenos envolvidos. Desta forma, cada vez mais esta ferramenta é utilizada, pois a mesma confere economia de investimentos e tempo.

Neste trabalho, é apresentada a modelagem de uma coluna de adsorção de leito fixo. O modelo obtido resulta em um conjunto de equações diferenciais parciais não-lineares, o que torna a resolução analítica impraticável. Neste trabalho, optou-se, para resolução das equações diferenciais, a utilização do Método Numérico de Volumes Finitos. Sua escolha deve-se ao fato de o mesmo garantir a conservação das grandezas envolvidas, tanto ao nível elementar como global. Esta garantia é obtida

porque as equações algébricas aproximadas são obtidas através de balanços de conservação das propriedades envolvidas no volume de controle. Utilizou-se, também, o sistema de coordenadas generalizadas coincidentes com as fronteiras, com o objetivo de conferir maior generalidade ao algoritmo computacional. Os pontos discretos da malha seguem uma regra de formação, malha estruturada, e a disposição das variáveis obedece o arranjo de variáveis co-localizadas.

Este trabalho tem como objetivo simular uma unidade de adsorção de leito fixo através da utilização de um algoritmo computacional para a resolução do modelo matemático proposto. Através da simulação numérica, pode-se prever o comportamento e desempenho de unidades de leito fixo para diferentes separações e condições de operação do sistema.

Este trabalho de dissertação compreende cinco capítulos. A seguir, apresenta-se um resumo do conteúdo de cada capítulo.

- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica.

São apresentados métodos de separação e/ou purificação de gases, como métodos de purificação de gases orgânicos voláteis e, em especial, os vários métodos de separação de gases por adsorção. Fundamentos do processo de adsorção e os principais adsorventes utilizados são também descritos neste capítulo, além de considerações sobre os métodos numéricos mais utilizados.

- Capítulo 3 – Modelagem Matemática e Numérica

Neste capítulo, são apresentadas as equações que descrevem o modelo matemático de uma unidade de adsorção de leito fixo, bem como suas condições de contorno e iniciais, além de algumas hipóteses e considerações adotadas. É apresentada também, a transformação do sistema de coordenadas cilíndricas para o sistema de coordenadas generalizadas e a discretização das

mesmas. Finalizando, utiliza-se o Método de Volumes Finitos para se obter o sistema de equações algébricas aproximadas.

- Capítulo 4 – Resultados e Análises

Os resultados obtidos numericamente através do algoritmo desenvolvido se encontram neste capítulo. Os resultados numéricos são comparados com resultados experimentais encontrados na literatura. É analisada a influência da temperatura, pressão parcial e fluxo de alimentação no desempenho da unidade de adsorção de leito fixo.

- Capítulo 5 – Conclusões e Sugestões

As conclusões obtidas a partir da análise dos resultados do capítulo anterior, juntamente com as sugestões para o desenvolvimentos de futuros trabalhos, encontram-se neste último capítulo.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na literatura são encontrados inúmeros processos de separação e purificação de gases. Alguns deles são brevemente apresentados neste capítulo como incinerações catalítica e térmica, destilação, biofiltração e, em especial, os processos de adsorção. Os processos de separação por adsorção vem substituindo processos convencionais nas indústrias devido ao avanço de estudos teóricos e experimentais, os quais contribuem na predição do funcionamento de equipamento em grande escala, desenvolvimento de adsorventes, como é o caso das zeólitas, além de conciliar as necessidades do funcionamento contínuo de uma unidade de adsorção, com a necessidade de regenerar o solvente regularmente. Para cada caso de separação e/ou purificação de determinado gás, há um processo mais adequado o qual visa o

melhor rendimento do gás desejado, ou a purificação de determinado gás tóxico ao meio ambiente a um menor custo operacional. Também serão apresentadas, neste capítulo, algumas considerações sobre os métodos numéricos mais utilizados.

2.1 Métodos para Purificação de Gases Orgânicos Voláteis

O controle de emissões de compostos de gases orgânicos voláteis vem se tornando um assunto cada vez mais importante para operadores industriais devido às constantes regulamentações de órgãos competentes.

Os compostos orgânicos voláteis, segundo Rozich (1995), quer retirados de correntes de descargas industriais, correntes de água residuárias ou evacuados do solo contaminado, podem ser coletados para serem destruídos ou reutilizados.

Vários são os processos como: incineração catalítica e térmica, absorção, destilação, adsorção usando carvão e adsorventes sintéticos e biodegradação. Neste último caso, o uso de biofiltros para tratamento de correntes de ar contaminado é semelhante ao processo de tratamento biológico para águas ou solo contaminado. O biofiltro usa microorganismos naturais que se reproduzem para degradar agentes contaminantes. Os microorganismos consomem os compostos orgânicos e, através de seus processos metabólicos naturais, transformam moléculas complexas em dióxido de carbono e água.

Para o tratamento de compostos orgânicos voláteis presentes em correntes de gases, existem várias classes de tecnologia onde em cada processo os gases orgânicos são destruídos por oxidação ou removidos da corrente de ar por destilação, absorção e adsorção para recuperação ou tratamento posterior.

2.1.1 Incineração Térmica ou Catalítica

As reações de incineração são as mais rápidas, ocorrendo em segundos. Este processo garante cerca de 99% de destruição dos compostos orgânicos. Para se conseguir chegar a altas taxas de eficiência são necessários maiores gastos com combustíveis. Métodos de catálise e de recuperação por calor reduzem os custos com combustíveis, mas exigem mais capital e manutenção. Além disso, a incineração de compostos orgânicos produz o subproduto NO_x , o qual necessita de tratamento antes de ser lançado à atmosfera.

2.1.2 Tratamento Físico ou Químico

A oxidação química com o uso de cloro, ozônio, hipoclorito ou permanganato é rápida e eficiente – remove cerca de 95% dos compostos orgânicos de entrada, porém é ineficiente para compostos de reação lenta como os hidrocarbonetos. Os agentes purificadores são caros além de

necessitarem de armazenamento e manejo especiais por serem materiais químicos tóxicos e corrosivos.

Os compostos orgânicos voláteis podem ser também separados lavando a corrente de ar com água. A água contaminada deverá então passar por uma coluna de carvão onde os gases orgânicos são adsorvidos. O carvão utilizado deverá ser regenerado aumentando assim os custos operacionais.

2.1.3 Biodegração

A biodegração de gases, como já mencionado anteriormente, possui os mesmos princípios da degradação microbiana. Os reatores do biofiltro usam o solo, matéria orgânica deteriorada, materiais sólidos ou esferas de plástico para suportar a biomassa. Em plantas mais recentes, as esferas de plástico são cobertas com nutrientes para melhorar a reprodução da colônia de microorganismos.

O sucesso da biodegração dos gases orgânicos depende de determinadas condições, as quais influenciam o crescimento dos microorganismos, tais como:

- Umidade

Os sistemas biológicos necessitam de água para realizarem suas reações metabólicas naturais. Em biofiltros de película fixa, a umidade deverá ser determinada através de estudos experimentais. Pouca umidade priva os

microorganismos de água e água demais impede a transferência de oxigênio para a biopelícula.

Uma corrente constante de vapor é usada na maioria dos biofiltros como forma de assegurar a umidade desejada. Controladores de umidade mais eficientes e avançados envolvem o uso de celas carregadas que medem o peso do leito do filtro. À medida que o leito seca, este perde peso. As celas são conectadas aos controles do vaporizador que automaticamente aumentam os níveis de umidade no leito.

- Oxigênio

O oxigênio também é fator determinante na operação dos biofiltros porque os microorganismos encontrados na biofiltração são predominantemente aeróbicos. Para outros métodos de purificação de gases, este fator não é levado em consideração, uma vez que o oxigênio é abundante na corrente de ar. Testes experimentais para correntes de descarga industrial com alta concentração de compostos orgânicos voláteis – acima de ppm – revelam que de fato não há oxigênio suficiente na corrente de entrada para alimentar a biomassa. Nestes casos é necessária uma injeção de oxigênio adicional.

- Faixas de pH

A faixa ideal de operação de sistemas biológicos compreende valores entre 6,5 a 8,0. As reações metabólicas dos microorganismos aeróbios produzem dióxido de carbono o qual propicia a redução de pH; neste caso um controle adicional poderá ser necessário.

- Temperatura

Em qualquer sistema biológico a temperatura é fator determinante. Com relação à temperatura, existem três classes de microorganismos aeróbios: organismos psicofílicos os quais se desenvolvem melhor a uma temperatura de 20° C, organismos mesofílicos entre 20 e 45° C e são os que alcançam as maiores taxas de crescimento e organismos termofílicos que se desenvolvem a temperaturas acima de 45° C.

A maioria de compostos orgânicos pode ser degradada em uma larga escala de temperatura, porém para se obter custos menores as correntes de gases orgânicos devem ser tratadas à temperatura ambiente sempre que possível.

No sistema de biofiltro, a temperatura deverá ser o mais constante possível, pois mudanças bruscas diminuem sua eficiência.

- Cinética

A análise do processo experimental torna-se importante para se otimizar a cinética do processo do biofiltro. Normalmente usam-se simulações computacionais para se prever a otimização do processo. Tais *softwares* devem usar medidas de concentração de oxigênio da biomassa como modelos de degradação dos compostos orgânicos.

Os biofiltros são usados para tratar uma ampla variedade de poluentes gasosos orgânicos, tais como:

- > Remoção de odores como: amônia, sulfeto de hidrogênio e outros orgânicos; processamento de resíduos de alimentos; tratamento de águas residuárias.
- > Purificação de compostos orgânicos voláteis como o propano, butano, estireno, fenóis, cloreto de metileno, metanol...

De qualquer forma, se um composto orgânico mostra-se biodegradável em estudos laboratoriais e encontra-se presente em uma mistura de gases, este pode ser tratado com um biofiltro. Simulações, avaliações, planejamento e testes poderão predizer as condições e planta do sistema mais econômico.

2.2 Processo de Separação de Gases por Adsorção

O fenômeno de adsorção é um processo de separação que envolve duas fases. As fases do sistema são formadas por uma sólida e outra líquida ou gasosa, com exceção às separações por espumas. A tecnologia de adsorção exige um certo conhecimento tanto dos processos de equilíbrio como da cinética (Coulson *et al.*, 1979).

Na adsorção, as moléculas do soluto, fase fluida, estão distribuídas uniformemente, porém presas à superfície dos microporos do adsorvente, a fase sólida. O fato de a adsorção, na escala molecular, não ser homogênea é devido ao tamanho dos poros do adsorvente ser de uma a quatro ordens de grandeza maiores do que os tamanhos das moléculas da fase fluida. Assim, a

adsorção é um fenômeno de superfície e apenas os sólidos com grandes áreas superficiais internas são considerados como bons adsorventes.

As moléculas que se aderem à superfície do adsorvente são presas por forças de Van der Waals. As forças de Van der Waals são relativamente fracas quando comparadas às forças químicas de uma quimissorção, por exemplo. Na adsorção física as moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície e estão limitadas pelo número que se pode encaixar em cada camada de moléculas adsorvidas (Coulson *et al.*, 1979). O acúmulo de moléculas sobre a superfície sólida depende de vários fatores. Sendo o processo reversível, baixas concentrações de fluido cobrirão a superfície do sólido até que a concentração de equilíbrio entre as fases seja alcançada.

2.2.1 Os Adsorventes Utilizados

Um dos primeiros adsorventes utilizados em escala industrial foi o carvão ativado. Este adsorvente pode ser usado na recuperação de vapores de solventes, para purificação de água, clarificar soluções de açúcar e outras. Caracteriza-se por área específica interna de cerca de 1000 m²/g. A origem do carbono ativado e as condições de ativação determinam suas propriedades. Um carbono é dito ativo, quando materiais como ossos, carvão, casca de amendoim ou madeira são carbonizados à temperatura em torno de 600 °C. A oxidação seletiva de hidrocarbonetos residuais através de vapor de água, ar ou outro agente oxidante sobre o adsorvente é denominado de processo de ativação.

Outro adsorvente bastante utilizado é a sílica gel. É uma forma amorfa de sílica de aspecto granular, dura, porosa e semelhante ao vidro; é obtida através do aquecimento a 360 °C do seu gel resultante da acidificação de uma solução de silicato de sódio. Possuem áreas superficiais internas superiores a 350 m²/g.. É utilizada para secar líquidos, gases e recuperar hidrocarbonetos.

A alumina ativada possui boa resistência mecânica, e por isso é um adsorvente bastante utilizado em leito móvel. Obtém-se a alumina ativada através do aquecimento à 400 °C de um hidrato de alumínio, como o mono ou trihidrato. Possui área superficial interna de 250 m²/g. É provável que a superfície interior das aluminas seja resultado da ruptura da estrutura do sólido, à medida que as moléculas de água dos hidratos são expelidas para a atmosfera.

O desenvolvimento de adsorventes na forma de peneira molecular, em especial as zeólitas sintéticas, trouxe um crescimento considerável à aplicação do processo de separação por adsorção. O tamanho do microporo zeolítico é controlado pela estrutura cristalina, o que difere dos adsorventes tradicionais onde o tamanho do microporo é controlado por processos de fabricação. As zeólitas sintéticas são consideradas uma classe especial de adsorventes.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que são representados por:



Onde:

M = cátion de metal alcalino ou alcalino terroso

k = valência do cátion

a e b = números inteiros

m = número de moléculas de água

Nas zeólitas naturais, o cátion M poder ser o sódio, potássio, cálcio, magnésio ou bário. Nas sintéticas há uma variedade grande de cátions originados da síntese ou troca iônica posteriormente realizada como (Na^+ , K^+ , Ca^+ , NH_4^+ , La^{+3} , etc.) As zeólitas mais usadas comercialmente são a zeólita A (3A, 4A, e 5A), a pentasil (silicato / ZSM-5) e a faujasita (X e Y). A zeólita A possui em sua estrutura um conjunto de tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados por átomos de oxigênio, o que permite a formação de uma rede cristalina com poros de dimensões moleculares. Ao se variar a relação Si/Al, altera-se o arranjo tetraédrico do SiO_4 , mudando-se assim o tamanho do poro. A zeólita do tipo 4A foi sintetizada na forma sódica com 12 cátions de sódio, podendo este ser substituído por outros cátions. Já a zeólita 5A surge da troca de Na^+ por Ca^+ o que causa um aumento no tamanho do poro devido à substituição de 2 Na^+ por um cátion bivalente.

Uma das poucas desvantagens das zeólitas é a sua instabilidade na presença de ácidos minerais; neste caso usa-se polímeros de ligação cruzada como base para resinas de troca iônica, especialmente os poliestirenos.

2.2.2 Propriedades de Equilíbrio

Como mencionado anteriormente, quando uma mistura de gases, ou simplesmente um gás, está em contato com um sólido, transferem-se moléculas de soluto do fluido para a superfície do adsorvente até que o equilíbrio entre as pressões, para o caso de gases, seja estabelecido. O equilíbrio depende da temperatura, onde três grandezas estão relacionadas:

concentração ou pressão do fluido, C ou P, C_s concentração sobre o sólido e a temperatura . Graficamente pode-se representar o equilíbrio mantendo: C ou P constantes chamado de isóbaras de adsorção; mantendo C_s constante , as isólogas de adsorção ou mantendo T constante, as isotermas de adsorção.

Brunauer *et al.* (1940) propuseram uma classificação das isotermas, representadas na Figura 2.1.

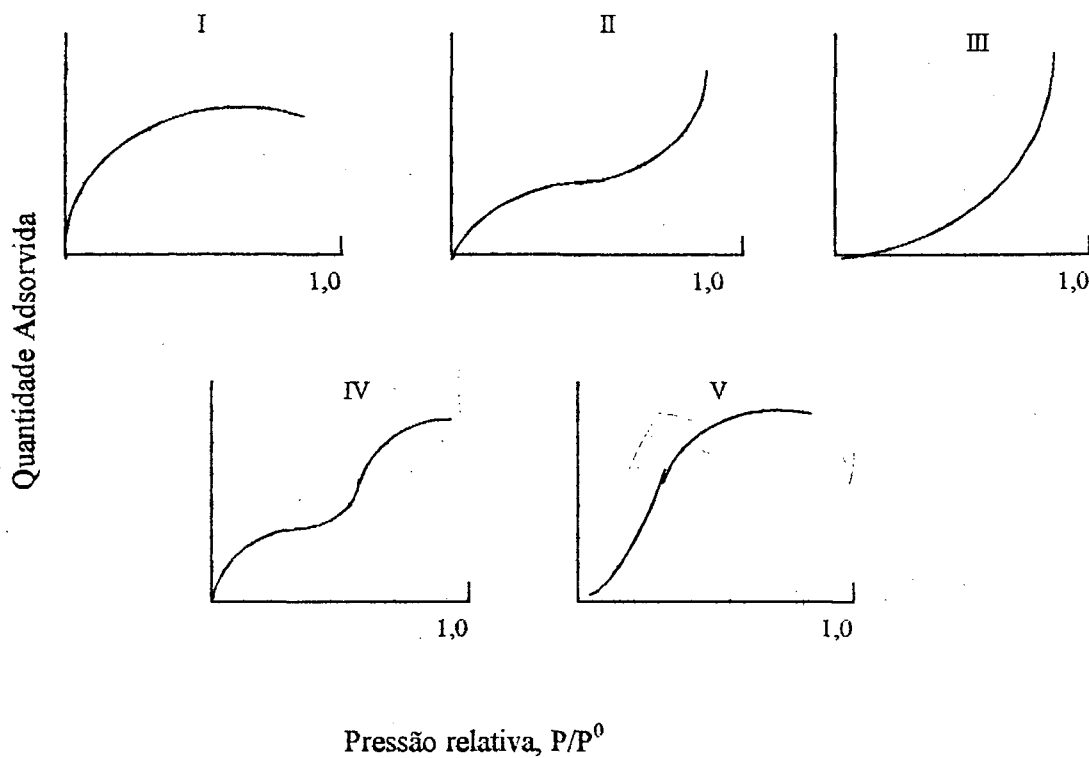


Figura 2.1 – Classificação das isotermas segundo Brunauer *et al.* (1940).

As isotermas de um sistema estão muitas vezes associadas às propriedades especiais do adsorvente ou do soluto, mas em geral não é possível prevêê-las antecipadamente. O carvão ativado em geral fornece isotermas do tipo I; um sólido não poroso do tipo II. Isotermas do tipo IV são

geradas quando as forças coesivas entre as moléculas do soluto forem maiores do que as forças adesivas entre soluto e adsorvente poroso; e do tipo III, para adsorvente não poroso.

2.2.3 Isotermas de Equilíbrio Gás-Sólido

Representar o equilíbrio de adsorção apenas de um componente em uma mistura não é tarefa fácil, porém quando vários componentes estão disputando uma mesma superfície adsorvente, as dificuldades aumentam. Por exemplo, se um fluido contém dois solutos A e B, e cada um obedece à equação de Langmuir para a adsorção em monocamada, pode-se obter uma equação isotérmica binária para ambos constituintes no equilíbrio, ou mesmo para n constituintes (Coulson *et al.* , 1979).

Segundo a literatura, existem vários modelos de isoterma. A isoterma de equilíbrio utilizada neste estudo será a descrita por Nitta *et al.* (1984), a qual leva em consideração o sistema não isotérmico.

O modelo de Nitta *et al.* (1984) é simples, flexível, consistente termodinamicamente e fisicamente para descrever a adsorção de mistura de gases. A expressão para a isoterma para superfícies homogêneas é dada por

$$K_{eq} = \frac{1}{P} \frac{\theta}{(1-\theta)^n}$$

onde $\theta = \frac{q}{q_{\max}}$ é o grau de preenchimento dos sítios do adsorvente, K_{eq} é uma constante de equilíbrio (que é dependente da temperatura), q_{\max} é a concentração máxima do soluto na saturação do adsorvente e n é o número de sítios ativos ocupados por uma molécula adsorvida. Quando n é igual a 1, este modelo recai na isoterma de Langmuir.

2.3 Métodos de Separação de Gases por Adsorção

2.3.1 Adsorção e Destilação Híbrida

Separar uma mistura de gases por destilação é um processo que requer grande quantidade de energia. Um sistema de adsorção-destilação híbrida pode ser um processo alternativo para reduzir este consumo de energia.

Para se viabilizar a troca de destilação por adsorção, deve-se observar a volatilidade relativa dos gases na mistura. Também é importante observar se a pressão de destilação é superior a 175 psia, pois a adsorção no processo híbrido deverá ser realizada a mesma pressão para que este processo se torne vantajoso economicamente.

Lewis *et al.* (1950) estudaram a adsorção binária do propano e propileno em carvão ativado e sílica gel à pressão constante.

O propileno é produzido em grandes quantidades na indústria petroquímica como produto intermediário. Ele pode ser obtido pela desidrogenação catalítica do propano que resulta em aproximadamente 45%

de propileno e 55% de propano. Estes gases são separados normalmente por destilação, porém é grande a quantidade de energia envolvida devido à pequena diferença de suas volatilidades relativas.

Uma coluna de destilação usada para separar propano e propileno contém cerca de 100 estágios teóricos e pode medir até 300 pés de altura. Separar propano e propileno requer 50 milhões de BTU por ano (Barron *et al.*, 1987), sendo esta operação considerada um dos maiores consumidores de energia da indústria petroquímica. Por este motivo novos estudos vem sendo desenvolvidos com o objetivo de se reduzir o consumo de energia deste processo.

Isotermas de adsorção de propano e propileno puros em carvão ativado e sílica gel a pressões muito baixas foram obtidas por Lewis *et al.* (1950). Destes estudos Lewis *et al.*(1950) encontraram que a capacidade de adsorção do propano e propileno foi consideravelmente mais alta em carvão ativado do que em sílica gel. Seus estudos mostraram que a seletividade do propileno no carvão ativado foi só levemente maior do que 1,0 e menor que 1,1. Para a sílica gel, a seletividade do propileno variou cerca de 2 a concentrações baixas de propileno e até 4 a concentrações mais altas.

Apesar do carvão ativado usado em seu estudo não ser um bom adsorvente para a separação do propano e propileno, a alta seletividade da sílica gel pode ser considerada uma vantagem significativa sobre a destilação.

Kulvaranon (1988) estudou a adsorção e dessorção binária do propano e propileno em Linde 5A e peneiras moleculares 13X. Ele encontrou a seletividade do propileno maior que 5 em 13X. A adsorção e a destilação foram comparadas economicamente e Kulvaranon concluiu que a adsorção era uma alternativa praticável para a destilação se um adsorvente com uma alta seletividade para o propileno, tal como a peneira molecular, fosse usado para tratar a corrente de fundo de uma coluna de destilação onde a

concentração de propileno é baixa. Se um adsorvente tem uma alta seletividade para propano, pode ser usado para separar propileno e propano na seção de refinamento de uma coluna de destilação onde a concentração de propano é baixa.

Segundo Tushar *et al.*(1993) , se a concentração de propileno no topo da coluna é de 80% ou maior, então o número mínimo de pratos teóricos em uma coluna de destilação aumenta consideravelmente. Desta forma, realizar uma separação típica por destilação até uma concentração de propileno de aproximadamente 80% e então continuar a separação de propano e propileno por adsorção, pode-se economizar uma grande quantidade de energia comparando-se com um processo de destilação unicamente. A adsorção é um processo de separação bastante seletivo e é geralmente usado para remover uma pequena quantidade de um composto de uma corrente de fluido.

Tushar *et al.* (1993) em seus estudos avaliaram três tipos de adsorventes: sílica gel, peneira molecular 13X e carvão ativado e determinaram sua capacidade e seletividade para o propano e propileno. Em seus experimentos nenhum dos três adsorventes foram seletivos para o propano, e a sílica gel apresentou-se a mais seletiva para o propileno. A capacidade total de adsorção é maior a pressões mais elevadas, mas sempre entre as capacidades de propano e propileno puros.

A maioria das misturas apresenta comportamento não ideal quando adsorvida em superfícies sólidas. O comportamento não ideal é resultante das interações adsorbato-adsorvente, embora na maioria dos casos a não idealidade é assumida como decorrente das interações adsorbato-adsorbato, como o é em uma mistura líquido-líquido. O adsorbato está preso à superfície sólida por várias forças de superfície, como as de van der Waals, Coulomb, ou forças de dispersão. Desde que a interação do adsorbato com a superfície sólida depende das propriedades físicas e químicas das moléculas de

adsorbato, bem como da heterogeneidade da superfície, não está claro se as interações de adsorbato-adsorbato, ou de adsorbato-adsorvente ou combinação dos dois causa o comportamento não ideal. A adsorção em uma superfície sólida geralmente tem lugar em locais ativos específicos, que são caracterizados por sua energia.

Tushar *et al.* (1993), também avaliaram os coeficientes de atividade os quais apresentaram desvios negativos em todas as pressões. Os desvios negativos quase sempre são atribuídos a forças atrativas entre moléculas diferentes, sendo maior do que aquelas de moléculas parecidas. A pressões mais baixas, as moléculas formam uma camada única na superfície sólida, e podem se unir com o sólido. A pressões mais altas, muitas camadas são formadas na superfície, e as interações de adsorbato-adsorbato aumentam. O comportamento não ideal da mistura propano-propileno pode ser atribuído aos efeitos de superfície mais do que às interações entre diferentes ou parecidas moléculas de adsorvente.

Concluindo a adsorção tem sido utilizada em muitos processos químicos. O processo híbrido pode ser atrativo quando for desejado um produto de alta pureza na seção de topo ou na seção de fundo de uma coluna de separação. Se a recuperação do propileno for diminuída de 97% para 90%, o número de estágios de equilíbrio cai de 121 para 59. E se a concentração de propileno no topo diminui de 99,5% para 80%, o requerimento de energia diminui de 22,8% o que representa uma economia de 22.405 BTU/ mol de propileno produzido.

2.3.2 Adsorção com Adsorventes Poliméricos

A limpeza úmida é o principal processo utilizado para o controle de emissão de SO₂ em plantas industriais. Este processo porém produz resíduos sólidos que nada mais são do que uma outra forma de poluente o qual irá contaminar as águas subterrâneas e o solo. Os processos de adsorção, por outro lado, não possuem este inconveniente. O sucesso para o desenvolvimento deste processo está em encontrar o adsorvente ideal.

O adsorvente ideal para o controle da emissão de SO₂ por exemplo, deve reunir as seguintes propriedades:

- a) alta seletividade de SO₂ / CO₂ e alta capacidade SO₂ ;
- b) hidrofobicidade;
- c) difusão rápida de SO₂ dentro do adsorvente.

A propriedade (a) tem sido encontrada em resinas de troca de ânion polimérico (Layton *et al.*, 1969; Chen *et al.*, 1990; Kikkinides *et al.*, 1991. Essas resinas porém não reuniam as demais propriedades necessárias. Outras pesquisas sobre outros adsorventes como o carvão ativado (Stacy *et al.*, 1968; Slack, 1975) também não resultaram em adsorventes que reunissem a propriedade (a).

Kikkinides *et al.*(1993) em suas pesquisas encontraram resultados bem sucedidos em adsorventes poliestirênicos, os quais reuniam todas as propriedades necessárias. Estes adsorventes foram desenvolvidos principalmente pela companhia *Rohm & Haas*, resultando na obtenção de elevada porosidade dentro dos polímeros o que aumentou a área superficial (Watters and Smith, 1979; Albright, 1986). Estes adsorventes estão sendo utilizados para purificação de água (Kuo *et al.*, 1987; Rohn Haas, 1989; Garcia e King, 1989), bem como para suporte de catalisadores (Albright,

1986), pois possuem grandes áreas superficiais, poros acessíveis, e boa resistência mecânica.

Kikkinides *et al.*(1993) obtiveram resultados com relação à isoterma de adsorção, dados de difusão e as interações da superfície dos polímeros, utilizando um processo denominado *PSA* (“*Pressure Swing Adsorption*”). Dois ciclos de *PSA* foram considerados neste estudo (Yang, 1987). O ciclo de *PSA* (usando dois leitos) de Skarstrom é considerado para a maioria das simulações. O modelo de difusão proposto é similar ao da peneira molecular de zeólita, onde assume-se um modelo de difusão sólida o qual representa o processo de difusão intraparticular. Kikkinides *et al.*(1993) consideraram as seguintes suposições: comportamento de gás ideal, viscosidade constante e capacidade de aquecimento da fase gasosa e variação insignificante da pressão ao longo da coluna e de todas as variáveis dependentes na direção radial.

O adsorvente tratado com NO tem uma capacidade levemente maior para ambos CO₂ e SO₂. Foi observado que a quantidade adsorvida foi quase proporcional à área superficial para todos os gases: NO, CO₂ e SO₂.

2.3.3 Adsorção em Leito Móvel Simulado

A tecnologia do Leito Móvel Simulado onde a fase gasosa e a fase sólida movimentam-se em contracorrente, tem sido estudada recentemente. Esta tecnologia quando aplicada a processos que envolvem fase gasosa possuem em suas plantas industriais um número grande de colunas ou subseções.

A separação por adsorção através de Leito Móvel Simulado em fase vapor, utilizando um número de colunas reduzido - seis ao invés de vinte e quatro em plantas industriais - pode resultar em produtos com alta pureza; basta que o comprimento das colunas e suas vazões sejam bem projetadas. As condições próximas ao equilíbrio são mais facilmente atingidas em cada seção quando a unidade é operada em fase vapor ao invés de líquida (Storti, 1991, Morbidelli *et al.*, 1986).

Uma unidade piloto de Leito Móvel Simulado é formada por seis colunas longas (um metro) e recheadas com sólidos adsorventes (zeólita KY), que são interligadas através de válvulas e linhas, conforme ilustrado na Figura 2.2, e mantidas a temperatura desejada dentro de um forno termostático. Para otimizar o desempenho da separação em cada seção da unidade, foi adotada uma configuração 2-1-2-1.

O processo a ciclo aberto, onde a corrente que sai da quarta seção não é reciclada à primeira, mas coletada, é equivalente àquele ciclo fechado somente se a corrente de dessorvente que deixa a quarta seção for pura. A simulação do movimento em contracorrente das fases gasosa e sólida é feita pelo deslocamento das colunas através de quatro válvulas de seis posições contendo 6 + 1 portas e uma válvula de seis posições contendo 12 + 1 portas as quais conectam as colunas de separação com as correntes de entrada e saída de gás. Todas as válvulas são controladas eletronicamente. A mistura a ser preparada e o dessorvente são alimentados através de tanques pressurizados mantidos à pressão constante. As vazões das correntes de dessorvente e alimentação são controladas no estado líquido por medidores e controladores de fluxo mássico. Estas três correntes que saem da unidade – extrato, refinado e dessorvente – são imediatamente condensadas e suas vazões também controladas por fluxímetros. Os detalhes e procedimentos operacionais da unidade piloto podem ser encontrados em (Storti *et al.* 1986).

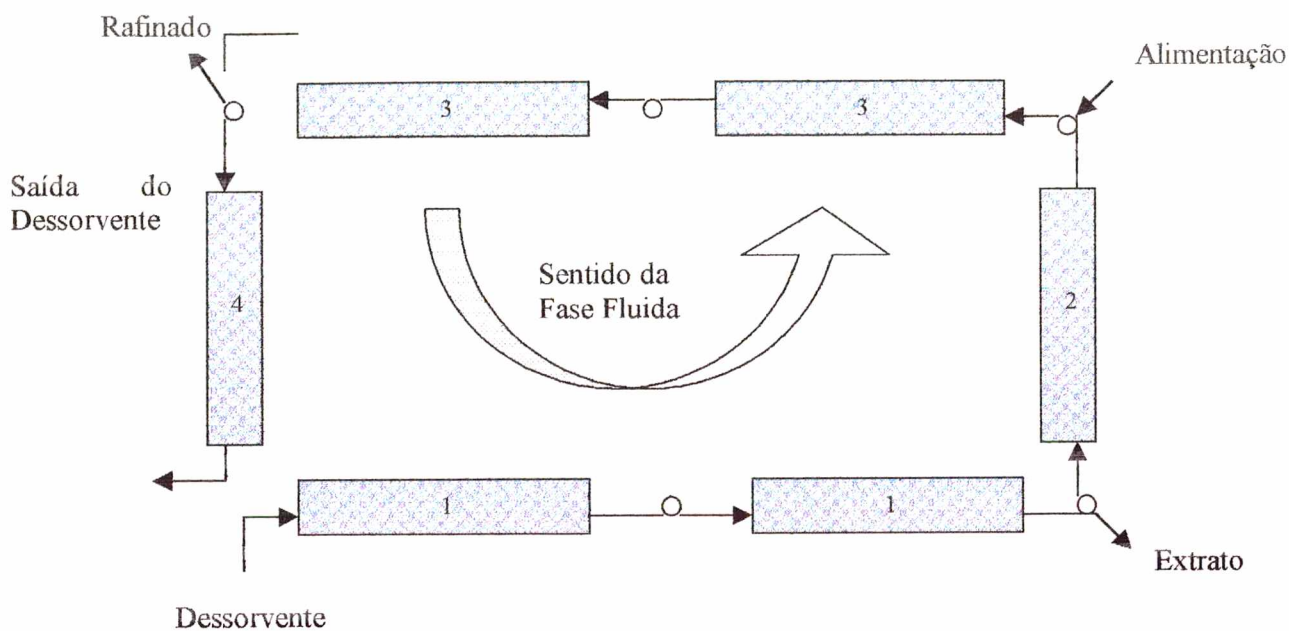


Figura 2.2: Esquema conceitual da configuração 2-1-2-1 da unidade de separação LMS.

O parâmetro de processo mais importante que determina o bom funcionamento da unidade é a razão entre a vazão mássica efetiva de gás e a vazão mássica da fase adsorvida em cada coluna da unidade. A diferença entre a vazão de gás e a porção do mesmo que retorna com o sólido dentro dos macroporos é definida como vazão efetiva.

A otimização da unidade requer modelos de equilíbrio de adsorção. Segundo Rhee *et al.* (1989), o modelo da Teoria do Equilíbrio por exemplo demonstra que quando a unidade atinge seu regime estacionário, um estado constante uniforme prevalece dentro de cada seção. A combinação específica dos estados estacionários constantes nas quatro seções da unidade é determinada pelo conjunto de razões de fluxo. Portanto, se um particular

regime estacionário da unidade, é desejado, então deve-se utilizar um correspondente conjunto dos parâmetros de operação. Quando se deseja atingir as condições de completa separação na unidade, os componentes a serem separados em cada seção da unidade devem convergir para a apropriada saída, isto é, o componente com maior afinidade com o adsorvente segue para a corrente de extrato e o componente menos adsorvido segue para a corrente de refinado.

O conhecimento da região de completa separação no espaço das razões de fluxo entre fluido e sólido, é muito importante para a otimização destas unidades de separação. Na verdade o que se deseja é a melhor relação entre produtividade e recuperação da unidade, e a pureza do componente desejado (Furlan, 1997).

2.3.4 Adsorção de Gases pelo Processo PSA

Os processos de adsorção ganharam um maior estímulo quando surgiram adsorventes mais seletivos, tais como as zeólitas sintéticas ou peneiras moleculares. Esta classe de adsorventes é a única capaz de adsorver preferencialmente um constituinte do ar (Yang, 1987). Assim para este tipo de adsorvente, um novo processo de separação de gases foi desenvolvido. Este processo separa gases através de ciclos de pressurização e despressurização e é denominado de *PSA* ("Pressure Swing Adsorption"). Já com inúmeras variações, este processo produz oxigênio com alta pureza, entre 80% e 95%, o qual é utilizado para tratamento biológico de efluentes líquidos, na indústria de polpa de papel, em aplicações médicas, processos de

combustão e oxidação em reatores químicos e bioquímicos, onde as concentrações de oxigênio no ar utilizado são da ordem de 23 a 35%, para uma operação eficiente (Sircar *et al.*(1988).

No processo PSA, uma mistura gasosa é pressurizada e introduzida em uma coluna de leito fixo, contendo o adsorvente, onde um ou mais componentes da mistura são adsorvidos, gerando uma corrente gasosa purificada na saída da coluna. O leito adsorvente é regenerado através de purga ou evacuação a baixa pressão, produzindo uma corrente gasosa em contracorrente, enriquecida com a substância adsorvida. O ciclo é repetido indefinidamente para que se possa separar a mistura gasosa em correntes contendo os componentes desejados.

Dentre inúmeros processos de *PSA* descreve-se abaixo o desenvolvido por Figueiredo *et al.*(1997), contendo as suas respectivas etapas:

- > Pressurização do leito com oxigênio
- > Adsorção
- > Despressurização concorrente
- > Despressurização contra-corrente.

Na primeira etapa, o leito é pressurizado com oxigênio à mesma pressão de alimentação da etapa de adsorção. Desta forma é gerado um produto purificado, pois o topo do leito está limpo.

Na segunda etapa o ar flui através da coluna; o efluente do leito é retirado como produto, no caso, ar enriquecido em oxigênio.

Na terceira etapa a coluna é despressurizada até a pressão atmosférica, na mesma direção do fluxo de alimentação, permitindo a recuperação do oxigênio remanescente nos espaços vazios do leito.

Na quarta e última etapa, o leito é despressurizado em direção oposta ao fluxo de alimentação utilizando-se uma bomba a vácuo. Esta evacuação serve para limpar o leito para o próximo ciclo (Kapoor *et al.*, 1988).

Durante a etapa de adsorção são realizadas amostragens onde o produto é analisado por cromatografia gasosa.

Para o caso de produção de oxigênio, o adsorvente deverá ser seletivo ao nitrogênio. Comercialmente são usadas as zeólitas 5A, 13X e mordenita (Ruthven, 1988).

Como umidade e vapores de óleo são adsorvidos com facilidade pela zeólita, o ar comprimido da alimentação deve ser seco e sem óleo, já que este último causa obstrução dos poros do adsorvente.

A zeólita também deve ter sua umidade removida antes do processo de adsorção. Este processo é feito por uma bomba a vácuo no próprio leito contendo adsorvente, retirando-se calor através das paredes da coluna.

Para melhor distribuição de fluxo e aproveitamento do leito, seu diâmetro deve ser cerca de dez vezes o diâmetro da partícula, enquanto a altura cerca de cem vezes (White, 1988).

2.3.5 Adsorção de Gases em Leito Fixo

Unidades de adsorção de leito fixo são usadas para recuperar solutos valiosos contidos em gases e para remover substâncias tóxicas de efluentes. A vantagem do leito fixo é sua simplicidade e o baixo custo de construção, além de provocar uma abrasão pequena no adsorvente. A mesma simplicidade de operação e construção também leva a algumas desvantagens: a) Devido ao tempo necessário de permanência no leito, há mais adsorvente retido na unidade do que o usado a qualquer instante; b) Há dificuldade de se aquecer e resfriar rapidamente um grande volume de adsorvente devido sua fraca

condutividade térmica. Este fator leva a um aumento de temperatura no leito, diminuindo a saturação relativa à fase gasosa e a concentração da fase adsorvida; c) Em geral a energia do calor de regeneração se perde em cada ciclo. Uma unidade de adsorção de leito fixo pode ser representada na Figura 2.3.

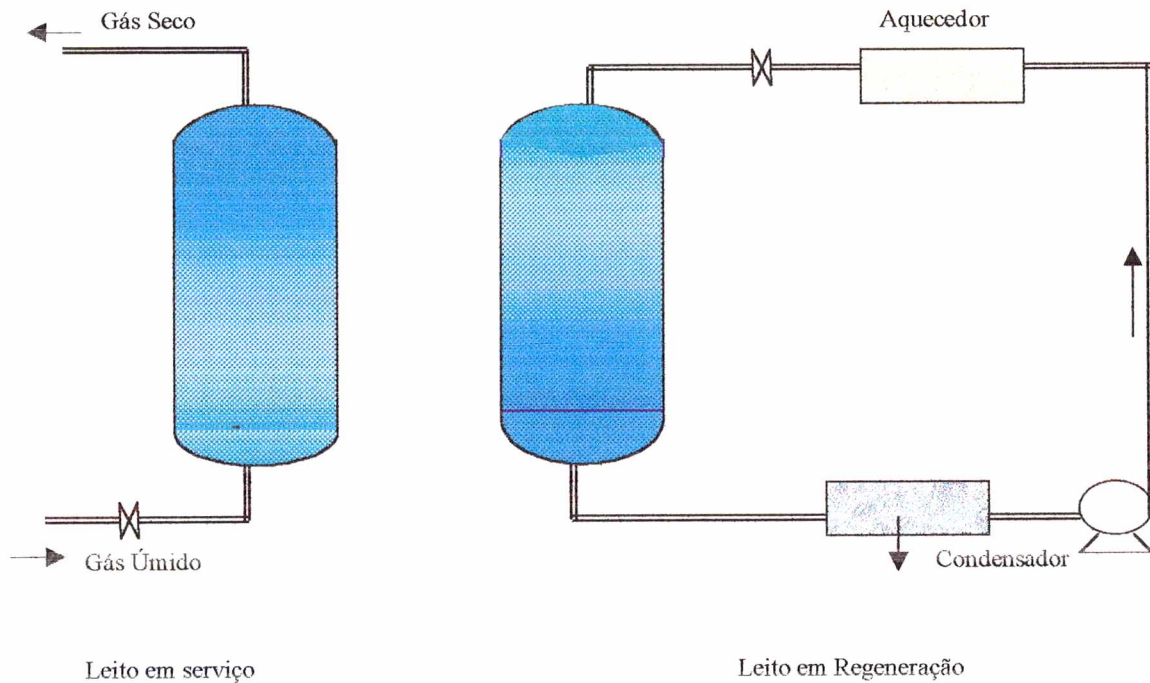


Figura 2.3 Unidade com dois leitos para secar gás. A regeneração efetua-se em circuito separado usando gás quente.

Neste caso a unidade compreende dois leitos onde um está adsorvendo e o segundo está sendo regenerado. Também neste caso, secagem de gás, há um aquecedor a fim de que se possa produzir gás quente e um condensador para condensar o gás carregado de vapor de água que sai do leito que está sendo regenerado. É retirada a água condensada do sistema. O adsorbato também deverá ser retirado do sistema quer por condensação ou por qualquer

outro modo. Se não for prejudicial, o gás descartado do leito em regeneração poderá ser lançado na atmosfera, dispensando-se assim o condensador. Para se otimizar a regeneração o gás poderá fluir em sentido contrário à extremidade do leito. Caso não seja possível usar ar para a regeneração, devido à contaminação da corrente do processo ou por questões de segurança, utiliza-se um gás inerte como azoto.

O processo de adsorção em escala industrial, e em especial neste caso em leito fixo, surgiu na indústria petroquímica. A isomerização catalítica das correntes de nafta leve, que saem de uma refinaria e que contém cerca de 40% de n-pentano/iso-pentano, produz um elevado teor de isoparafinas (Silva *et al.*, 1997).

O processo pode ser otimizado quando na saída do reator for adaptada uma unidade de adsorção para separação seletiva de isoparafinas em zeólitas 5A, por exemplo. A combinação destes dois processos é chamada de *TIP* (“Total Isomerisation Process”). A melhoria mais recente deste processo é apresentada por Holcombe *et al.* (1990) e Minkkinen *et al.* (1993). A unidade de adsorção pode ser operada em fase líquida como no processo MOLEX ou na fase vapor como no processo ISOSIV. Raghuram e Wilcher (1991 a,b) comparam estas duas tecnologias. Os processos industriais incluem desde um *PSA* (“Pressure Swing Adsorption”), *TSA* (“Temperature Swing Adsorption”, *SMB* (“Simulated Moving Bed) até o processo ISOSIV. Conforme já apresentado anteriormente, processos mais recentes como o estudo de fase vapor através de Leito Móvel Simulado foi desenvolvido por Mazzoti *et al.* (1996).

Ruckenstein *et al.* (1971) porém desenvolveram um modelo que leva em consideração a cinética de adsorção em adsorventes bidispersos, o qual possui dois mecanismos de adsorção: a difusão nos macroporos e a difusão nos microporos .

O processo opera em condições não isotérmicas e neste caso algumas considerações gerais de funcionamento devem ser feitas. Na Figura 2.5 temos a representação dos fluxos de transporte F que são possíveis numa coluna de adsorção de leito fixo. As setas tracejadas representam os fluxos de calor e as setas contínuas os fluxos de calor e massa.

Nos processos intergranulares, F_0 representa a etapa de adsorção e a liberação do calor de adsorção. Estas etapas são consideradas instantâneas devido ao equilíbrio entre fluido e sólido no ponto de adsorção. F_1 é a difusão de soluto intramolecular e em sentido contrário ao calor por condução. F_2 é o fluxo de calor e massa entre fluido e adsorvente através do filme de fronteira.

As dispersões radiais de calor e massa são representadas por F_3 e F'_3 . No fluido ocorre F_3 e supõe-se que ocorra rápido o suficiente a fim de não gere gradiente de calor ou concentração na direção radial através do leito. Sendo o contato pontual entre as partículas e ser pequena a área de fluido estagnado que rodeia este ponto F'_3 também será pequeno.

F_4 é o fluxo convectivo de calor e massa na direção axial, F'_4 é a transferência por condução e difusão, a qual será muito pequena quando comparada a primeira.

A transferência de calor do fluido para a parede da coluna, está representado por F_5 , e F'_5 é o calor pontual conduzido através do sólido à parede da coluna, o que é pouco.

A condução de calor nas direções radial e axial são F_6 e F_7 respectivamente. Pode-se supor não haver variação de temperatura na direção radial da parede da coluna.

Por fim, F_8 que representa o calor que flui para a parte externa à parede.

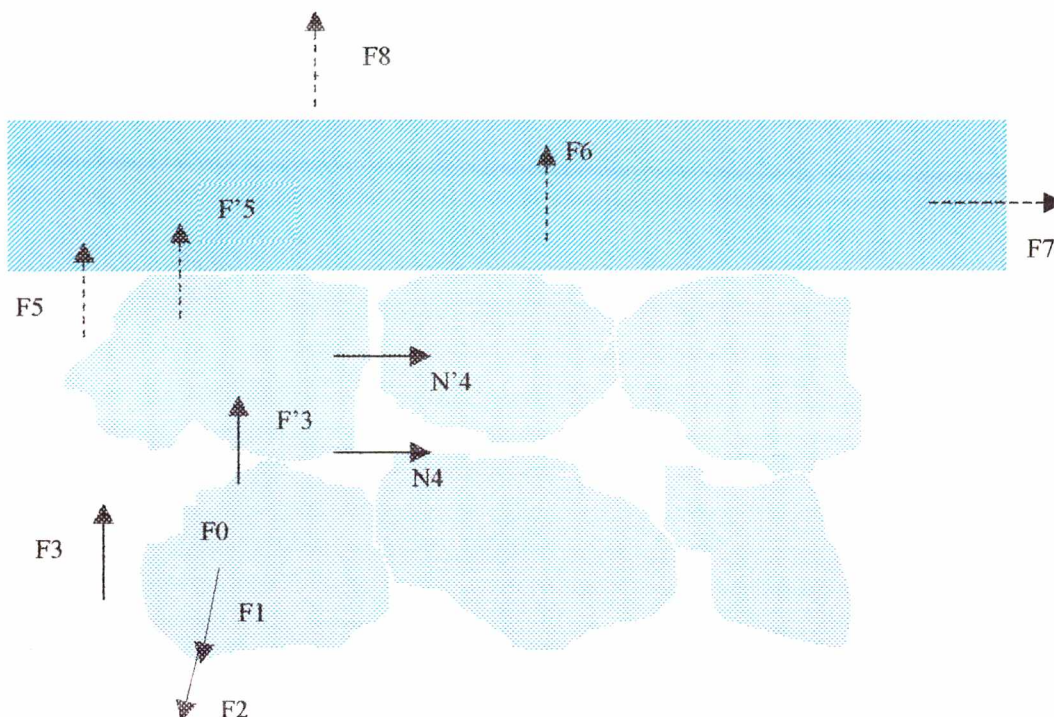


Figura 2.4 – Fluxos de calor e massa possíveis em uma Coluna de Adsorção de Leito Fixo.

Normalmente os efeitos de transferência de calor por radiação são desprezados.

2.4 Considerações Sobre o Método Numérico de Volumes Finitos

A resolução de problemas no campo da engenharia química, em sua maioria, requer a utilização de métodos numéricos, pois originam sistemas de

equações diferenciais parciais. Problemas de escoamento de fluido acompanhado de transferência de massa, energia e reações químicas envolvem a solução das equações da conservação da massa, da conservação da quantidade de movimento, da energia e da espécie química, levando-se em conta a cinética da reação.

Vários são os métodos numéricos encontrados para resolver estas equações diferenciais parciais; dentre eles os mais utilizados na engenharia são: Método de Colocação Ortogonal, Diferenças Finitas, Elementos Finitos e Volumes Finitos. Cada método possui suas vantagens e desvantagens cabendo ao pesquisador escolher o que melhor poderá representar a solução de seu problema.

Os Métodos de Elementos Finitos e Volumes Finitos possuem a função peso como diferencial entre eles. Enquanto no primeiro a função peso é idêntica às funções tentativas, o segundo utiliza uma função peso unitária para o volume de controle e nula para o restante do domínio de integração.

No Método de Volumes Finitos, as equações discretas são obtidas por balanços de conservação em seus volumes de controle, o que garante os princípios de conservação desde o nível elementar; por esta razão o Método de Volumes Finitos foi escolhido para ser utilizado neste trabalho.

Ao transformar o sistema de equações diferenciais em sistemas de equações algébricas, os métodos numéricos necessitam dividir o domínio de cálculo em partes menores o que por conseguinte gera uma malha; a isto denomina-se discretização.

As malhas computacionais podem ser fixas - divididas em estruturadas e não estruturadas - e malhas adaptativas. Nas malhas fixas estruturadas, os pontos discretos seguem a ordem de um sistema de coordenadas, o volume interno possui o mesmo número de vizinhos e sua numeração possui seqüência; esta malha é típica do Método de Diferenças Finitas e Volumes

Finitos. Os pontos nas malhas fixas não estruturadas não seguem um sistema de coordenadas, o número de vizinhos pode variar a cada volume; isto facilita a concentração dos pontos para onde houver maior necessidade. Esta é a malha mais empregada no Método de Elementos Finitos. As malhas adaptativas permitem alterações à medida que se obtém a solução do problema, o que permite a concentração das linhas da malha em regiões de gradiente mais elevados (Ulson de Souza, 1992). Este tipo de malha é interessante para soluções de problemas que apresentem altos gradientes de variáveis envolvidas, pois favorece a solução e a estabilidade de convergência (Ulson de Souza e Maliska, 1991); Ulson de Souza, 1992 e Ghia *et al.*, 1986).

O arranjo de variáveis constitui outro ponto importante, pois a disposição das variáveis na malha determina a estabilidade do método numérico. Os arranjos de variáveis mais utilizados são o arranjo de variáveis desencontradas e o arranjo co-localizado. Guelli Ulson de Souza (1992) apresenta diversos arranjos de variáveis na malha computacional.

No arranjo de variáveis desencontradas, as variáveis estão localizadas em diferentes pontos do volume de controle. No arranjo co-localizado, todas as variáveis são posicionadas no centro do volume de controle. A escolha dos arranjos influencia a estabilidade do acoplamento pressão-velocidade e a complexidade computacional.

A escolha da função interpolação também é de suma importância na resolução numérica. Sua função é especificar os valores das variáveis e de suas derivadas nas faces do volume elementar a fim de que se possa obter a equação discretizada. Quando a função interpolação consegue reproduzir o valor da variável na face do volume de controle, levando em conta todas as influências do fenômeno físico da vizinhança, esta é considerada ideal.

Um exemplo é o esquema de interpolação WUDS (“Weight Upstream Differencing Scheme”), proposto por Raithby (1976), cujas aproximações

derivam da solução do problema unidimensional de convecção e difusão em regime permanente, sem termo fonte. Esta função interpolação está associada aos coeficientes α e β , os quais dependem do número de *Peclet* que relaciona a convecção e a difusão. O esquema WUDS fornece valores de uma propriedade ϕ e sua derivada, na face leste por exemplo, através de:

$$\phi_e = (0,5 + \alpha_e) \phi_p + (0,5 - \alpha_e) \phi_E \quad (2.1)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_e = \beta_e \frac{(\phi_E - \phi_p)}{\Delta x} \quad (2.2)$$

A aproximação das equações de α e β na forma exponencial segundo Raithby (1976) é dada por

$$\alpha = \frac{Pe^2}{10 + 2Pe^2} \quad (2.3)$$

$$\beta = \frac{1 + 0,005Pe^2}{1 + 0,05Pe^2} \quad (2.4)$$

onde Pe é o número de *Peclet* da malha, o qual relaciona o fluxo convectivo e o fluxo difusivo da propriedade ϕ , dado por

$$Pe = \frac{\rho v \Delta x}{D} \quad (2.5)$$

Observando as equações (2.3) e (2.4), nota-se que quando o número de *Peclet* tende a zero, o valor de α tende a zero e de β tende a um, o que

caracteriza o processo de difusão dominante, representando as funções de interpolação do esquema CDS. Se o número de *Peclet* tende ao infinito, o valor de α tende a -0,5 ou +0,5 e de β tende a zero, caracterizando o processo de convecção dominante. Estes valores nas equações (2.1) e (2.2) representam o esquema UDS.

Para a solução do conjunto de equações discretizadas envolvendo escoamento, é necessário tratar o problema do acoplamento pressão-velocidade. Para tratar este acoplamento, alguns dos métodos mais utilizados são o método SIMPLE, SIMPLER, SIMPLEC E PRIME, encontrados em Maliska (1995). O principal objetivo destes métodos é criar uma equação para a pressão, de modo que o processo iterativo avance, isto é, ao obter o campo de pressão o mesmo seja inserido na equação da conservação da quantidade de movimento, originando um campo de velocidades que satisfaça a equação da conservação da massa.

Neste trabalho as velocidades são conhecidas de forma que o acoplamento pressão-velocidade não é necessário.

Neste trabalho serão apresentados resultados de estudos obtidos a partir da simulação numérica, utilizando o método de volumes finitos, do efeito da temperatura e vazão de alimentação nas curvas de "breakthrough". A mistura de gases a serem separados contém n-pentano, iso-pentano e nitrogênio e também hexano e nitrogênio. A modelagem matemática sugerida nesta unidade é utilizada para a simulação numérica e os resultados obtidos são comparados com os dados experimentais. A isoterma de equilíbrio para o n-pentano é estudada por Silva e Rodrigues (1997).

As difusividades apresentadas neste trabalho indicam que a difusão no macroporo é o mecanismo controlador da difusão no adsorvente.

CAPÍTULO III

MODELAGEM MATEMÁTICA

A modelagem matemática de uma coluna de adsorção de leito fixo, como será apresentado neste capítulo, é composta de um conjunto de equações que permitirão descrever a variação da concentração e da temperatura em função do tempo e da posição. Desta forma, com base nos resultados da simulação numérica, poderão ser obtidas informações importantes para o projeto e operação deste equipamento, como o grau de pureza de gases e sua recuperação.

Aqui também será apresentada a transformação das equações do modelo do sistema de coordenadas cartesianas, e suas respectivas condições de contorno, para o sistema de coordenadas generalizadas.

3.1 Modelagem Matemática de uma Coluna de Adsorção de Leito Fixo

A formulação matemática a ser descrita é relativa a uma unidade de adsorção de leito fixo, empacotada com adsorvente, utilizando como fluido de alimentação uma mistura de gases de composição conhecida. Uma ou mais espécies químicas serão adsorvidas pelas partículas adsorventes. Considera-se o sistema não isotérmico e não adiabático. A mistura alimenta a coluna até sua saturação e, então, o gás inerte é introduzido pela parte inferior.

São consideradas as hipóteses abaixo:

- Gás ideal;
- O gradiente de pressão é mantido constante durante o processo de adsorção;
- O fluxo mássico na fase gasosa é descrito por um modelo de dispersão axial;
- Os mecanismos de transferência de massa incluem a resistência externa no filme fluido e a difusão no macroporo, conforme descrito por Silva e Rodrigues (1997 a).
- A resistência à transferência de calor ocorre no filme do fluido externo em torno do adsorvente.
- A isoterma de equilíbrio de adsorção é descrita por Nitta *et al.* (1984).

As equações de conservação as quais descrevem o modelo acima são:

- Equação da Conservação da Espécie Química a - Fase Gasosa:

$$\varepsilon_b D_L \frac{\partial}{\partial z} \left(C \frac{\partial y_a}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial z} (u y_a C) + \varepsilon_b \frac{\partial}{\partial t} (C y_a) + (1 - \varepsilon_b) \rho_a \frac{\partial \langle q_a \rangle}{\partial t} \quad (3.1)$$

onde y_a é a fração molar da espécie química a na fase gasosa, C é a concentração molar total na fase gasosa, u é a velocidade superficial, $\langle q_a \rangle$ é a concentração média da espécie química a no adsorvente, ρ_s é a massa específica aparente do adsorvente sólido, z é a coordenada axial e t é o tempo. O coeficiente de dispersão axial e a porosidade do leito são representados por D_L e ε_b , respectivamente.

Para a solução da equação (3.1), são impostas as seguintes condições de contorno (Danckwerts):

$$z = 0, \quad t > 0 \quad \varepsilon_b D_L C \frac{\partial y_a}{\partial z} = u y_a C - u y_{a,f} C \quad (3.1a)$$

$$z = L, \quad t > 0 \quad \frac{\partial y_a}{\partial z} = 0 \quad (3.1b)$$

- Equação da Conservação da Massa – Fase Gasosa:

$$\frac{\partial F}{\partial z} + \varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) \rho_a \frac{\partial \langle q_a \rangle}{\partial t} = 0 \quad (3.2)$$

A condição de contorno associada à equação (3.2) é dada por:

$$z = 0, \quad t > 0 \quad F = F_f = C_f u_f \quad (3.2a)$$

- Equação da Conservação da Massa - Fase Sólida:

Considerando que o acúmulo de massa na fase gasosa dentro dos poros do adsorvente é desprezível quando comparado ao na fase sólida, a equação (3.3) é válida para um sistema controlado por difusão no macroporo (Morbidelli *et al.* (1982)).

$$\rho_a \frac{\partial \langle q_a \rangle}{\partial t} = a_p K_{gl} C (y_a - \langle y_a \rangle) \quad (3.3)$$

onde $\langle y_a \rangle$ é a fração molar da espécie química a no macroporo, a_p é a área específica da partícula, e K_{gl} é o coeficiente de transferência de massa definido por:

$$\frac{1}{K_{gl}} = \frac{1}{K_e} + \frac{1}{\varepsilon_p K_i} \quad (3.3a)$$

Na equação (3.3a) K_e é o coeficiente de transferência de massa externo ao filme, K_i é o coeficiente de transferência de massa interna (Glueckauf, 1955), e ε_p é a porosidade intraparticular.

- Isoterma de Equilíbrio de Adsorção:

Neste trabalho é utilizada a isoterma de equilíbrio de adsorção descrita por Nitta *et al.* (1984); recomendado por Silva e Rodrigues (1997 a):

$$\langle y_a \rangle_{P_0} = \frac{1}{K_{ads}} \frac{\theta_a}{(1 - \theta_a)^n} \quad (3.4)$$

onde $\theta_a = \frac{q_a}{q_{max}}$ é a concentração adimensional da espécie química a no adsorvente, q_a é a concentração da espécie química a no adsorvente, q_{max} é a concentração de saturação da espécie química a no adsorvente, e $K_{ads} = k_0 \times \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT_s}\right)$ é a constante de equilíbrio, onde $(-\Delta H_{ads})$ é o calor de adsorção, R é a constante dos gases ideais e T_s é a temperatura do sólido.

- Equação da Conservação da Energia - Fase Gasosa:

$$K_L \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = u C_{pg} C \frac{\partial T}{\partial z} + \epsilon_b C C_{pg} \frac{\partial T}{\partial t} + (1 - \epsilon_b) \alpha_p h_p (T - T_s) + \alpha_c h_w (T - T_w) \quad (3.5)$$

onde K_L é a difusividade térmica efetiva, T , T_s e T_w são as temperaturas do gás no leito, no sólido e na parede, respectivamente; h_p é o coeficiente de transferência de calor no filme (gás-partícula), h_w é o coeficiente de transferência de calor no filme (gás-parede), C_{pg} é o calor específico na fase fluida, e $\alpha_c = \frac{2}{R_c}$ é a área específica da coluna ($\alpha_c = \frac{2}{R_c}$ onde R_c é o raio interno da coluna).

As condições de contorno são:

$$z = 0, \quad t > 0 \quad K_L \frac{\partial T}{\partial z} = C_{ps} (uTC - C_f u_f T_f) \quad (3.5a)$$

e,

$$z = L, \quad t > 0 \quad \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (3.5b)$$

- Equação da Conservação de Energia - Fase Sólida:

$$\rho_a C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \alpha_p h_p (T - T_s) + (-\Delta H_{ads}) \rho_a \frac{\partial \langle q_a \rangle}{\partial t} \quad (3.6)$$

onde C_{ps} é o calor específico do adsorvente.

As condições iniciais são:

$$t = 0, \quad \forall z \quad y_a = \langle y_a \rangle = \langle q_a \rangle = 0 \quad F = F_f \quad C = C_f \quad (3.7a)$$

$$t = 0 \quad T = T_s = T_w = T_w(z) \quad (3.7b)$$

O perfil de temperatura na parede é parabólico, ou seja $T_w = T_w(z)$, no instante inicial.

3.2 Transformação das Equações para o Sistema de Coordenadas Generalizadas

As equações diferenciais são reescritas para se obter uma representação genérica:

$$\frac{\partial C(\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(Cv\phi)}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + \psi S^\phi = 0 \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial(\varpi)}{\partial t} - S^\phi = 0 \quad (3.9)$$

onde v é a velocidade intersticial, ϕ e ϖ são escalares genéricos. As variáveis Γ^ϕ e S^ϕ representam o coeficiente de difusão e o termo fonte, respectivamente. Todos estes termos possuem expressões próprias para cada uma das equações de conservação.

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas as expressões das variáveis para cada equação de conservação .

Tabela 1 - Expressões para as variáveis da equação (3.8).

Equação de Conservação	de da	ϕ	Γ^ϕ	S^ϕ	ψ
Fase Gasosa					
Massa		1	0	$+ \rho_a \frac{\partial \langle q_a \rangle}{\partial t}$	$\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b}$
Espécie Química a		y_a	CD_L	$+ \rho_a \frac{\partial \langle q_a \rangle}{\partial t}$	$\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b}$
Energia		T	$\frac{K_L}{\varepsilon_b C_{pg}}$	$+ \frac{a_p h_p}{C_{pg}} ((T - T_s)) + \frac{a_c h_w (T - T_w)}{C_{pg}}$	$\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b}$

Tabela 2 - Expressões para as variáveis da equação (3.9).

Equação de Conservação da Fase Sólida	ϖ	S^ϕ
Espécie Química a	$\langle q_a \rangle$	$\frac{a_p K_{sl} C (y_a - \langle y_a \rangle)}{\rho_a}$
Energia	T_s	$+\frac{a_p h_p}{C_{ps} \rho_a} (T - T_s) + \frac{(-\Delta H_{ads})}{C_{ps} \rho_a} \rho_a \frac{\partial \langle q_a \rangle}{\partial t}$

A relação entre o sistema de coordenadas cilíndricas e o sistema de coordenadas generalizadas é representada pelas equações que seguem.

$$\xi = \xi(z, r) ; \quad \eta = \eta(z, r)$$

Através da regra da cadeia para as transformações acima, obtém-se as expressões,

$$\frac{\partial(Cv\phi)}{\partial z} = \frac{\partial(Cv\phi)}{\partial \xi} \frac{\partial(\xi)}{\partial z} + \frac{\partial(Cv\phi)}{\partial \eta} \frac{\partial(\eta)}{\partial z} \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \frac{\partial(\xi)}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \frac{\partial(\eta)}{\partial z} \quad (3.11)$$

Substituindo as equações (3.10) e (3.11) na equação (3.8), obtém-se a equação da conservação para a variável ϕ dada por,

$$\frac{\partial(C\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(Cv\phi)}{\partial \xi} \xi_z + \frac{\partial(Cv\phi)}{\partial \eta} \eta_z = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \xi_z + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \eta_z - \psi S^\phi \quad (3.12)$$

Para simplicidade de simbologia, adotou-se:

$$\xi_z = \frac{\partial(\xi)}{\partial z} \quad ; \quad \eta_z = \frac{\partial(\eta)}{\partial z}$$

$$\xi_r = \frac{\partial(\xi)}{\partial r} \quad ; \quad \eta_r = \frac{\partial(\eta)}{\partial r}$$

A função inversa é utilizada para a obtenção das métricas da transformação e, em cada eixo coordenado do domínio transformado, os diferenciais são representados por,

$$d\xi = \xi_z dz + \xi_r dr \quad (3.13)$$

$$d\eta = \eta_z dz + \eta_r dr \quad (3.14)$$

podendo ser utilizada também a seguinte representação:

$$[d^T] = [A] [d^F] \quad (3.15)$$

onde d^T corresponde ao diferencial do domínio transformado e d^F ao diferencial do domínio físico. Pode-se encontrar, através dos diferenciais no plano físico, a equação:

$$[d^F] = [B] [d^T] \quad (3.16)$$

As métricas da transformação são obtidas através da aplicação do teorema da função inversa na equação (3.16) e são representadas por,

$$\xi_z = Jr_\eta \quad (3.17)$$

$$\xi_r = -Jz_\eta \quad (3.18)$$

$$\eta_z = -Jr_\xi \quad (3.19)$$

$$\eta_r = Jz_\xi \quad (3.20)$$

Desta forma, o Jacobiano da transformação pode ser dado por,

$$J = \begin{vmatrix} \xi_z & \xi_r \\ \eta_z & \eta_r \end{vmatrix} = \xi_z \eta_r - \xi_r \eta_z$$

Ao substituir as equações (3.17) a (3.20) na equação (3.12) e fazendo algumas simplificações e agrupamentos, obtém-se

$$\frac{1}{J} \frac{\partial(C\phi)}{\partial t} + \frac{\partial(UC\phi)}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) - \frac{\psi S^\phi}{J} \quad (3.21)$$

onde

$$U = vr_\eta$$

$$C_1 = \Gamma^\phi J r_\eta^2$$

A equação (3.19) transformada pode ser representada pela equação (3.21), fazendo-se ϖ igual a ϕ , C igual a 1, ν e Γ^ϕ iguais a zero e ψ igual a -1 .

3.3 Discretização das Equações do Modelo Matemático

No presente trabalho, o Método de Volumes Finitos será utilizado para discretizar as equações de conservação que descrevem um sistema de separação por adsorção. A discretização das equações é obtido através da integração das equações diferenciais no tempo e no espaço sobre o volume de controle. Os limites do volume de controle em coordenadas generalizadas serão representados por duas linhas de ξ e η constantes, com dimensões $\Delta\xi$ e $\Delta\eta$, conforme ilustrado na Figura 3.1. Na malha computacional, será utilizado o arranjo co-localizado das variáveis, além de uma função de interpolação para prever os valores destas variáveis e suas derivadas nas faces do volume de controle.

A equação (3.21) integrada sobre o volume centrado em P , no espaço e no tempo, é representada por :

$$\iint_{V_t} \frac{1}{J} \frac{\partial(C\phi)}{\partial t} dt dV + \iint_{V_t} \frac{\partial(UC\phi)}{\partial \xi} dt dV = \iint_{V_t} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) dt dV -$$

termo 1

termo 2

termo 3

$$- \iint_{V_t} \psi \frac{S^\phi}{J} dt dV$$

(3.22)

termo 4

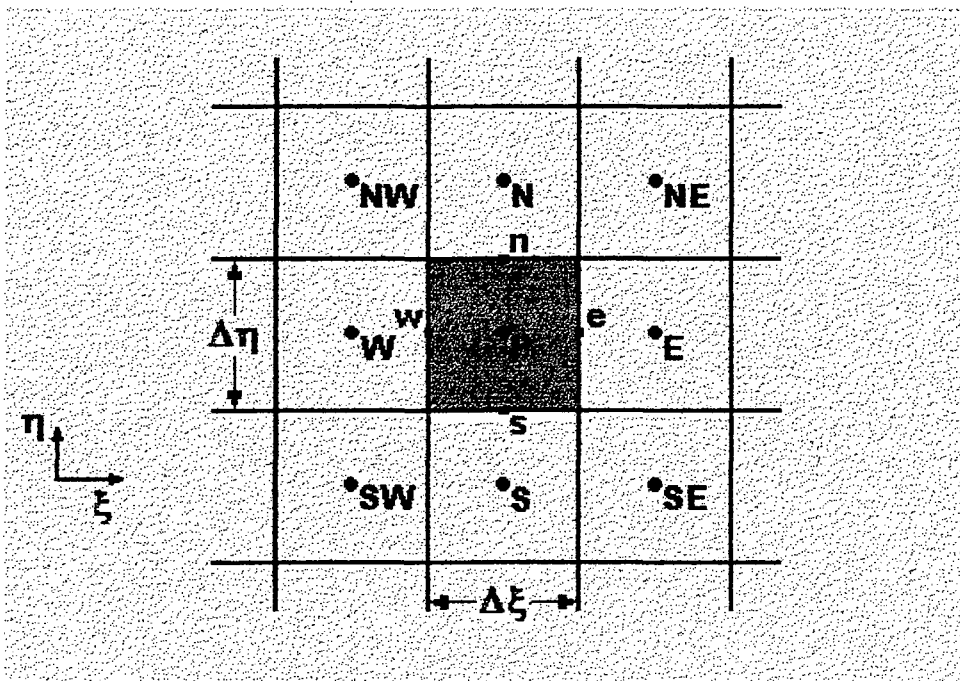


Figura 3.1 – Volume elementar no plano transformado.

✓ termo 1 da equação (3.22)

O termo transiente integrado no tempo resulta,

$$\iint_{V_t} \frac{1}{J} \frac{\partial(C\phi)}{\partial t} dt dV = \int_V \frac{1}{J} (C\phi|^{t+\Delta t} - C\phi|^t) dV$$

Ao considerar a malha fixa, isto é, não varia com o tempo, o Jacobiano da transformação torna-se constante. Aproximando a integral acima, no volume de controle em P , obtém-se

$$\int_V \frac{1}{J} (C\phi|^{t+\Delta t} - C\phi|^t) dV = \frac{1}{J_P} ((C\phi)|_P^{t+\Delta t} - (C\phi)|_P^t) \Delta V$$

Simplificando a nomenclatura,

$$\frac{1}{J_P} ((C\phi)|_P^{t+\Delta t} - (C\phi)|_P^t) \Delta V = \frac{1}{J_P} ((C\phi)|_P^{n+1} - (C\phi)|_P^n) \Delta V \quad (3.23)$$

✓ termo 2 da equação (3.22)

Este segundo termo corresponde ao termo convectivo. Integrando-o na direção ξ e nos intervalos de integração de espaço e tempo para $dV = d\xi \cdot d\eta$, tem-se

$$\iint_V \frac{\partial(UC\phi)}{\partial\xi} dtdV = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{\partial(UC\phi)}{\partial\xi} d\xi d\eta dt = \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} [(UC\phi)|_e - (UC\phi)|_w] d\eta dt$$

Supondo-se a uniformidade da variável genérica ϕ e das métricas da transformação ao longo de cada face do volume de controle, a integral acima pode ser aproximada para

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} [(UC\phi)|_e - (UC\phi)|_w] d\eta dt = \int_t^{t+\Delta t} [(UC\phi)|_e - (UC\phi)|_w] \Delta\eta dt$$

que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\int_t^{t+\Delta t} [(UC\phi)|_e - (UC\phi)|_w] \Delta\eta dt = \Delta\eta \left[\int_t^{t+\Delta t} (UC\phi)|_e dt - \int_t^{t+\Delta t} (UC\phi)|_w dt \right]$$

Para integrar no tempo a variável genérica ϕ nas faces leste e oeste, adota-se uma variação linear de ϕ , pois não se conhece a variação desta propriedade no intervalo de tempo. Esta aproximação resulta em:

* face leste;

$$\phi|_e^{t+\theta\Delta t} = \theta\phi|_e^{t+\Delta t} + (1-\theta)\phi|_e^t$$

ou representado através de uma simbologia simplificada,

$$\phi|_e^{n+\theta} = \theta\phi|_e^{n+1} + (1-\theta)\phi|_e^n$$

* face oeste;

$$\phi|_w^{t+\theta\Delta t} = \theta\phi|_w^{t+\Delta t} + (1-\theta)\phi|_w^t$$

ou representado através de uma simbologia simplificada,

$$\phi|_w^{n+\theta} = \theta\phi|_w^{n+1} + (1-\theta)\phi|_w^n$$

Com estas observações pode-se escrever,

$$\Delta\eta \left[\int_t^{t+\Delta t} (UC\phi)|_e dt - \int_t^{t+\Delta t} (UC\phi)|_w dt \right] = \Delta\eta \left[(UC\phi)|_e^{n+\theta} \Delta t - (UC\phi)|_w^{n+\theta} \Delta t \right] \quad (3.24)$$

✓ termo 3 da equação (3.22)

Ao termo de dispersão axial, aplica-se os intervalos de integração no tempo e espaço e integrando-se com relação a ξ tem-se:

$$\begin{aligned} \int_V \int_t \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) dt dV &= \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \int_{\xi_w}^{\xi_e} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) d\xi d\eta dt = \\ &= \int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left[\left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_e - \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_w \right] d\eta dt \end{aligned}$$

Novamente considerando que o valor da derivada da variável genérica ϕ na face é uniforme ao longo de cada face, obtém-se

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_{\eta_s}^{\eta_n} \left[\left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_e - \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_w \right] d\eta dt = \Delta\eta \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_e - \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \right) \Big|_w \right] dt$$

ou,

$$\Delta\eta \int_t^{t+\Delta t} \left[\left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right) \Big|_e - \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right) \Big|_w \right] dt = \Delta\eta \left[\int_t^{t+\Delta t} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right) \Big|_e dt - \int_t^{t+\Delta t} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right) \Big|_w dt \right]$$

No termo de difusão também supõe-se a variação linear em $n+\theta$ para a integral no intervalo de tempo e, através da simbologia simplificada, representa-se

* face leste;

$$\int_t^{t+\Delta t} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right) \Big|_e dt = \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right) \Big|_e^{n+0} \Delta t$$

* face oeste;

$$\int_t^{t+\Delta t} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right) \Big|_w dt = \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right) \Big|_w^{n+\theta} \Delta t$$

O termo de dispersão axial discretizado é portanto,

$$\Delta\eta \left[\int_t^{t+\Delta t} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right) \Big|_e dt - \int_t^{t+\Delta t} \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right) \Big|_w dt \right] = \Delta\eta \left[\left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right) \Big|_e^{n+0} \Delta t - \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right) \Big|_w^{n+\theta} \Delta t \right]$$

(3.25)

✓ termo 4 da equação (3.22)

Para o termo fonte considera-se a porosidade do leito constante e então,

$$\int_V \int_t \psi \frac{S^\phi}{J} dt dV = \psi \int_V \int_t \frac{S^\phi}{J} dt dV$$

O termo fonte (S^ϕ) no ponto P e no intervalo de tempo $n+\theta$ é constante no volume de controle. Assim,

$$\psi \int_V \int_t \frac{S^\phi}{J} dt dV = \psi \frac{1}{J_P} S^\phi \Big|_P^{n+\theta} \Delta t \Delta V \quad (3.26)$$

As equações (3.24) e (3.25) relacionam a convecção e difusão da variável genérica ϕ nas faces do volume de controle. Os valores de ϕ , nestas equações, são conhecidos no centro dos volumes de controle; neste caso, utiliza-se a função interpolação entre os pontos nodais para se conhecer os valores de ϕ e do seu gradiente nas interfaces desejadas.

O valor de ϕ para as faces leste e oeste é obtido através da aproximação da função interpolação unidimensional, apresentando-se na forma:

$$\phi|_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right)\phi|_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right)\phi|_E \quad (3.27)$$

$$\phi|_w = \left(\frac{1}{2} + \alpha_w\right)\phi|_W + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w\right)\phi|_P \quad (3.28)$$

Os gradientes de ϕ podem ser dados por:

$$\left. \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right|_e = \beta_e \frac{(\phi|_E - \phi|_P)}{\Delta\xi} \quad (3.29)$$

$$\left. \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right|_w = \beta_w \frac{(\phi|_P - \phi|_W)}{\Delta\xi} \quad (3.30)$$

Posteriormente serão discutidos os coeficientes α e β nas faces do volume de controle.

Após a discretização de todos os termos da equação (3.21), conforme as equações (3.23) a (3.26), pode-se escrever que:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{J_P} ((C\phi)_P^{n+1} - (C\phi)_P^n) \Delta V + \Delta\eta \left[(UC\phi)_e^{n+\theta} \Delta t - (UC\phi)_w^{n+\theta} \Delta t \right] = \\ & = \Delta\eta \left[\left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right)_e^{n+\theta} \Delta t - \left(C_1 \frac{\partial(\phi)}{\partial\xi} \right)_w^{n+\theta} \Delta t \right] - \psi \frac{1}{J_P} S^\phi|_P^{n+\theta} \Delta t \Delta V \end{aligned} \quad (3.31)$$

As equações (3.27) a (3.30), quando substituídas na equação (3.31) e dividindo-a ainda por Δt , fornecem:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{J_P} \frac{((C\phi)_P^{n+1} - (C\phi)_P^n)}{\Delta t} \Delta V + \phi|_P^{n+\theta} \left[UC|_e \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) + C_1|_e \frac{\beta_e}{\Delta\xi} - UC|_w \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) + C_1|_w \frac{\beta_w}{\Delta\xi} \right] \Delta\eta + \\ & + \phi|_E^{n+\theta} \left[UC|_e \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) - C_1|_e \frac{\beta_e}{\Delta\xi} \right] \Delta\eta + \phi|_W^{n+\theta} \left[-UC|_w \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) - C_1|_w \frac{\beta_w}{\Delta\xi} \right] \Delta\eta - \end{aligned}$$

$$-\psi \frac{1}{J_P} S^\phi \Big|_P^{n+\theta} \Delta V = 0 \quad (3.32)$$

Definindo os coeficientes,

$$M_P = \frac{\Delta V}{J_P}$$

$$A_P = UC \Big|_e \left(\frac{1}{2} + \alpha_e \right) \Delta \eta + C_1 \Big|_e \frac{\beta_e}{\Delta \xi} \Delta \eta - UC \Big|_w \left(\frac{1}{2} - \alpha_w \right) \Delta \eta + C_1 \Big|_w \frac{\beta_w}{\Delta \xi} \Delta \eta$$

$$A_e = -UC \Big|_e \left(\frac{1}{2} - \alpha_e \right) \Delta \eta + C_1 \Big|_e \frac{\beta_e}{\Delta \xi} \Delta \eta$$

$$A_w = UC \Big|_w \left(\frac{1}{2} + \alpha_w \right) \Delta \eta + C_1 \Big|_w \frac{\beta_w}{\Delta \xi} \Delta \eta$$

$$B_P = \psi \frac{S_P^\phi}{J_P} \Delta V$$

A equação (3.32) pode ser reescrita da seguinte forma simplificada:

$$\frac{M_P (C\phi)_P^{n+1} - M_P (C\phi)_P^n}{\Delta t} + A_P \phi_P^{n+\theta} = A_e \phi_E^{n+\theta} + A_w \phi_W^{n+\theta} + B_P^{n+\theta} \quad (3.33)$$

Os extremos do parâmetro θ caracterizam suas formulações. Para a formulação explícita, $\theta = 0$; para a formulação totalmente implícita, $\theta = 1$; e para θ entre 0 e 1 a formulação é dita simplesmente implícita.

Coeficientes α e β

Os coeficientes α e β caracterizam a função interpolação utilizada para resolver as equações que descrevem o problema. A determinação dos coeficientes α e β relaciona os efeitos convectivos e difusivos do problema analisado.

Neste estudo, a função interpolação unidimensional utilizada é dada pelo esquema WUDS (*Weight Upstream Differencing Scheme*), descrito por Raithby (1976).

As expressões que definem os coeficientes α e β são

$$\alpha = \frac{Pe^2}{10 + 2Pe^2}$$

$$\beta = \frac{1 + 0,005Pe^2}{1 + 0,05Pe^2}$$

onde Pe é o número de *Peclet* da malha e, neste caso é dado por:

$$Pe = \frac{UC\Delta\xi}{\Gamma^\phi}$$

O esquema WUDS é caracterizado pelas expressões acima e muito empregado em problemas que envolvem escoamento de fluidos.

A equação (3.9) também é integrada termo a termo no volume centrado em P , no espaço e no tempo, ficando

$$\int_V \int_t \frac{\partial(\varpi)}{\partial t} dt dV - \int_V \int_t S^\phi dt dV = 0 \quad (3.34)$$

✓ termo 1 da equação (3.34)

O termo transiente da equação (3.34) é integrado, ficando da seguinte forma:

$$\int_V \int_t \frac{\partial(\varpi)}{\partial t} dt dV = \int_V (\varpi|^{t+\Delta t} - \varpi|^t) dV$$

Após aproximar este termo, o procedimento abaixo é realizado para a integral espacial no volume de controle centrado em P .

$$\int_V (\varpi|^{t+\Delta t} - \varpi|^t) dV = (\varpi|_P^{t+\Delta t} - \varpi|_P^t) \Delta V$$

Utilizando-se a simbologia simplificada, pode-se escrever que:

$$(\varpi|_P^{t+\Delta t} - \varpi|_P^t) \Delta V = (\varpi|_P^{n+1} - \varpi|_P^n) \Delta V \quad (3.35)$$

✓ termo 2 da equação (3.34)

Semelhante ao termo 4 da equação (3.22) discretizada, tem-se que:

$$\int_V \int_t S^\phi dt dV = S^\phi|_P^{n+\theta} \Delta t \Delta V \quad (3.36)$$

Reunindo as equações (3.35) e (3.36) e representando na forma da equação (3.34), obtém-se:

$$(\varpi|_P^{n+1} - \varpi|_P^n)\Delta V - S^\phi|_P^{n+\theta} \Delta t \Delta V = 0 \quad (3.37)$$

Dividindo-se a equação (3.37) por $\Delta V \Delta t$, tem-se:

$$\frac{\varpi|_P^{n+1} - \varpi|_P^n}{\Delta t} - S^\phi|_P^{n+\theta} = 0 \quad (3.38)$$

Após discretizadas as duas equações do modelo matemático da coluna de adsorção de leito fixo, escritas para as variáveis genéricas ϕ e ϖ , faz-se a transformação de coordenadas generalizadas para as condições de contorno, para depois aproximá-las numericamente.

3.4 Condições de Contorno

Para que a modelagem do problema fique completa, é necessário estabelecer as condições de contorno, as quais também devem ser discretizadas, pois são elas que possibilitam o avanço do processo iterativo. Ao se aplicar as condições de contorno no sistema em estudo é necessário adotar-se um arranjo para a localização das variáveis na malha computacional. A localização das variáveis pode ser sobre a fronteira do domínio de cálculo ou não.

O uso do ponto fictício é uma das maneiras de se aplicar as condições de contorno, pois o mesmo trata todos os volumes de controle como volumes internos, resultando em uma única equação para representar todos os pontos do domínio.

As duas condições de contorno de 'Danckwerts' são transformadas e aproximadas para coordenadas generalizadas da seguinte forma:

- primeira condição de contorno;

$$\varepsilon_b \Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial z} = u\phi C - u\phi_f C \quad z = 0, \quad t > 0$$

Rearranjando e considerando que na posição $z=0^+$ se está sobre a face, obtém-se:

$$-\varepsilon_b \Gamma^\phi \frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_{e(z=0^+)} = u\phi_o C - u\phi \Big|_{e(z=0^+)} C$$

Seguindo os mesmos passos demonstrados anteriormente para a transformação de coordenadas, chega-se a:

$$u(\phi_o - \phi|_e)C = -\varepsilon_b \Gamma^\phi J r_\eta \frac{\partial \phi}{\partial \xi} \Big|_e$$

Utilizando as equações (3.27) e (3.29) e substituindo na condição acima, tem-se,

$$u\left(\phi_o - \left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right)\phi|_P - \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right)\phi|_E\right)C = -\varepsilon_b \Gamma^\phi J_P r_\eta \beta_e \frac{(\phi|_E - \phi|_P)}{\Delta \xi}$$

Finalmente, isolando a propriedade ϕ para o ponto fictício P em $z=0$,

$$\phi|_P = \frac{-u\left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right)C + \frac{\varepsilon_b \Gamma^\phi J_P r_\eta \beta_e}{\Delta \xi}}{u\left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right)C + \frac{\varepsilon_b \Gamma^\phi J_P r_\eta \beta_e}{\Delta \xi}} \phi|_E + \frac{u\phi_o C}{u\left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right)C + \frac{\varepsilon_b \Gamma^\phi J_P r_\eta \beta_e}{\Delta \xi}} \quad (3.39)$$

• segunda condição de contorno;

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \quad z = L, \quad t > 0$$

Utilizando a transformação para coordenadas generalizadas, juntamente com a equação (3.30) com a nomenclatura genérica, pode-se escrever:

$$\frac{\partial(\phi)}{\partial \xi} \Big|_w = \beta_w \frac{(\phi|_P - \phi|_W)}{\Delta \xi} = 0$$

Assim, obtém-se a equação aproximada para o ponto fictício P em $z=L$

$$\phi|_P = \phi|_W \quad (3.40)$$

As equações (3.39) e (3.40) são as equações necessárias para os pontos fictícios.

Desta forma, conclui-se a discretização do modelo matemático para uma unidade de adsorção de leito fixo, através da obtenção das equações das condições de contorno discretizadas. Estas equações são resultantes da aplicação do Método de Volumes Finitos que, junto com as condições iniciais e de contorno discretizadas, podem ser resolvidas numericamente.

3.5 Algumas Considerações Sobre o Algoritmo Computacional

Ao se utilizar as equações propostas que descrevem a unidade de adsorção de leito fixo, é necessário primeiramente fazer algumas considerações com relação à concepção do algoritmo computacional desenvolvido.

Primeiramente é importante salientar o parâmetro ponderal θ , o qual aparece na aproximação das integrais no tempo e define o tipo de formulação empregada. O parâmetro ponderal θ utilizado neste trabalho, foi igual à unidade, caracterizando uma formulação totalmente implícita originando um sistema de equações acopladas entre si. Este sistema de equações é resolvido pelo método do MSI (*Modified Strongly Implicit*), proposto por Schneider e Zedan (1981). Alguns métodos para resolução de sistemas de equações são descritos por Maliska (1995).

Ao final da aproximação, obtém-se um conjunto de equações para cada componente advindas dos balanços de massa e energia na fase gasosa e na fase sólida, além de suas respectivas condições iniciais e de contorno.

Quanto à operação da unidade, seus parâmetros físicos, de equilíbrio e parâmetros numéricos são fornecidos como dados de entrada. Os dados de saída são representados pela concentração na fase gasosa e na fase sólida em toda unidade, além do perfil de temperatura na fase gasosa e sólida ao longo da coluna de adsorção.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E ANÁLISES

O modelo matemático apresentado no capítulo anterior será resolvido pela utilização de métodos numéricos e confrontado com dados experimentais, a fim de que se possa utilizá-lo na predição de informações importantes para um sistema de adsorção de gases em leito fixo. Desta forma, a obtenção das equações aproximadas do modelo proposto, através do Método de Volumes Finitos, será submetida à validação, comparando-se os resultados obtidos pela simulação numérica com os resultados experimentais encontrados na literatura (Silva e Rodrigues, 1997), para o processo de separação de uma mistura de parafinas e nitrogênio como inerte.

4.1 Adsorção de Parafinas

A adsorção de parafinas em peneiras moleculares de Zeólitas 5A foi um dos primeiros processos de adsorção utilizados industrialmente. A separação de parafinas tem como principal objetivo, na indústria petroquímica, a produção de combustíveis de alta octanagem. Os combustíveis são enriquecidos por aromáticos e parafinas.

Os dados experimentais da separação do n-pentano, iso-pentano e n-hexano encontrados na literatura são utilizados para a validação do algoritmo computacional descrito no capítulo anterior.

A coluna de adsorção utilizada para se obter os dados experimentais possui comprimento de 20 centímetros e diâmetro interno de 3,35 centímetros. As propriedades do adsorvente são apresentadas na Tabela 3, onde ρ_b é a massa específica do gás, ρ_s é a massa específica do sólido, ε_b é a porosidade do leito, ε_p é a porosidade do sólido, d_p é o diâmetro do sólido adsorvente e L é o comprimento da coluna.

Tabela 3 - Propriedades do sistema.

$\rho_b, \text{g/cm}^3$	0,77
$\rho_s, \text{g/cm}^3$	1,13
ε_b	0,32
ε_p	0,35
d_p, mm	1,6
L, mm	6,0

A isoterma de equilíbrio de adsorção utilizada no modelo é descrita por Nitta *et al.*(1984) e seus parâmetros encontram-se na Tabela 4, ΔH_{ads} é o calor de adsorção, n é o coeficiente da isoterma, q_{max} é a concentração de saturação no adsorvente.

Tabela 4- Parâmetros de equilíbrio da isoterma de adsorção de Nitta *et al.*(1984) para zeólita 5A.

	pentano	hexano
$-\Delta H_{ads}$, Kcal/mol	13,2	14,2
N	5,0	6,0
q_{max} , g/100g	13,0	13,0
K_0 , atm ⁻¹	$2,04 \times 10^{-5}$	$7,02 \times 10^{-6}$

A Tabela 5 fornece as condições de operação utilizadas na separação do n-pentano e n-hexano, onde F_f é o fluxo total molar de alimentação, T_f é a temperatura do gás de alimentação, y_{af} é a fração molar da espécie química "a" adsorvida dentro da coluna, y_{bf} é a fração molar da espécie química não adsorvida dentro da coluna, P_0 é a pressão na coluna.

Tabela 5 - Condições de operação de uma coluna de adsorção de leito fixo.

EXPERI- MENTO	FIGURA	F, mol/m ² s	T, K	y_{af}	y_{bf}	P ₀ , bar
1	4.2, 4.5	0,15	548	0,19	0,33	1,0
2	4.3, 4.6	0,15	498	0,17	0,33	1,0
3	4.4, 4.7	0,15	448	0,18	0,31	1,0
4	4.8, 4.10	0,11	548	0,04	0,45	1,0
5	4.9, 4.11	0,11	498	0,05	0,49	1,0
6	4.12, 4.15	0,10	548	0,19	0,29	1,0
7	4.13, 4.16	0,11	548	0,09	0,44	1,0
8	4.14, 4.17	0,11	548	0,04	0,45	1,0
9	4.18, 4.20	0,10	498	0,09	0,40	1,0
10	4.19, 4.21	0,11	498	0,05	0,49	1,0
11	4.22, 4.24	0,10	498	0,09	0,40	1,0
12	4.23, 4.25	0,14	498	0,11	0,40	1,0
13	4.26, 4.28	0,12	513	0,10	0,90	1,0
14	4.27, 4.29	0,12	469	0,10	0,90	1,0

O coeficiente de dispersão axial, D_L , é obtido pela correlação de Hsu e Haynes (1981),

$$\frac{1}{Pe} = \frac{0,328}{ReSc} + \frac{3,33}{1 + 0,59(ReSc)^{-1}} \quad (4.1)$$

onde Pe é o número de *Peclet*, Re é o número de *Reynolds* e Sc é o número de *Schmidt*.

Os parâmetros utilizados no modelo matemático descrito no Capítulo 3 estão apresentados na Tabela 6, onde D_L é o coeficiente de dispersão axial de

massa, K_L é a condutividade térmica efetiva axial no leito, K_{gl} é o coeficiente de transferência de massa global, h_p é o coeficiente de transferência de calor no filme, h_w é o coeficiente de transferência de calor na parede.

Tabela 6 - Parâmetros do modelo descrito no Capítulo 3.

EXPERI- MENTO	$10^5 D_L$ m ² /s	K_L , W/ m K	$10^2 K_{gl}$ m/s	h_p , w/ m ² K	h_w , w/ m ² K
1	9,1	0,35	1,06	9,2	15
2	9,0	0,35	0,95	7,8	15
3	8,4	0,35	0,83	6,7	14
4	6,9	0,34	1,05	8,7	14
5	6,4	0,34	0,94	7,5	14
6	6,5	0,34	1,03	8,6	14
7	7,1	0,34	1,05	8,9	14
8	6,9	0,34	1,05	8,7	14
9	5,8	0,33	0,93	7,3	14
10	6,4	0,34	0,94	7,5	14
11	5,8	0,33	0,93	7,3	14
12	8,6	0,35	0,95	7,8	14
13	7,5	0,32	0,83	6,9	13,2
14	6,6	0,32	0,87	6,3	13,1

A condutividade térmica efetiva axial do leito, K_L , foi estimada pela correlação de Wakao (1975).

O coeficiente de transferência de massa intraparticular (K_i) pode ser calculado segundo Glueckauf (1955)

$$K_i = \frac{5D_p}{R_p} \quad (4.2)$$

onde D_p é a difusividade no poro e R_p é o raio da partícula.

O coeficiente de transferência de massa externa (K_e) foi estimado pela correlação de Wakao e Funazkri (1978),

$$Sh = 2,0 + 1,1Re^{0,6} Sc^{0,33} \quad (4.3)$$

onde Sh é o número de *Sherwood*.

O coeficiente de transferência de massa global K_{gl} é definido por:

$$\frac{1}{K_{gl}} = \frac{1}{K_e} + \frac{1}{\varepsilon_p K_i} \quad (4.4)$$

O coeficiente de transferência de calor no filme, entre o fluido e o sólido (h_p) e o coeficiente de transferência de calor entre o fluido e a parede da coluna (h_w) foram obtidos do trabalho de Silva Rodrigues(1997 a) utilizando ajustes dos dados experimentais.

As condições de contorno estão ilustradas na Figura 4.1 e são dadas por:

- Face sul, condição de simetria
- Face norte, condição de parede impermeável.
- Face oeste, condição de entrada de *Danckwerts*.
- Face leste, condição de saída de *Danckwerts*.

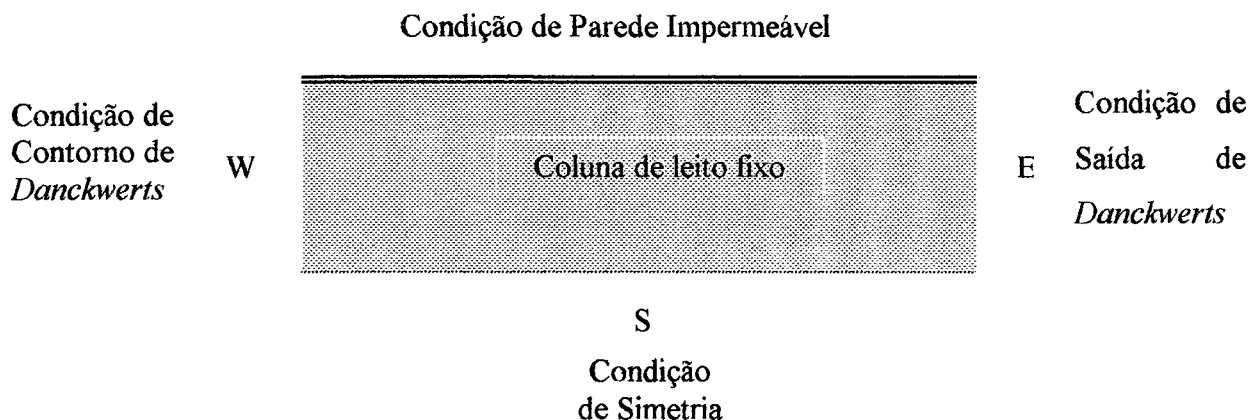


Figura 4.1 - Condições de contorno no domínio de cálculo.

4.2 Perfis de Concentração e Temperatura – n-pentano

4.2.1 A Influência da Temperatura

Os perfis de concentração e temperatura experimentais obtidos por Silva e Rodrigues (1997) e os perfis de concentração e temperatura obtidos numericamente neste trabalho são apresentados nas Figuras 4.2 a 4.25.

A Figura 4.2a apresenta os perfis de concentração ao longo da coluna de adsorção para diversos tempos. Pode-se observar que à medida que decorre o tempo a coluna torna-se mais saturada.

As Figuras 4.2b, 4.3 e 4.4 apresentam a influência da temperatura de entrada nas curvas de “breakthrough”. Nestes experimentos mantiveram-se

praticamente constantes o fluxo total (em torno de 190 ml /min a 298 K), a pressão parcial do n-pentano (aproximadamente 0,19) e a pressão total do sistema (1 bar) e variou-se a temperatura de entrada de 548, 498 e 448 K, para as Figuras 4.2b, 4.3 e 4.4, respectivamente.

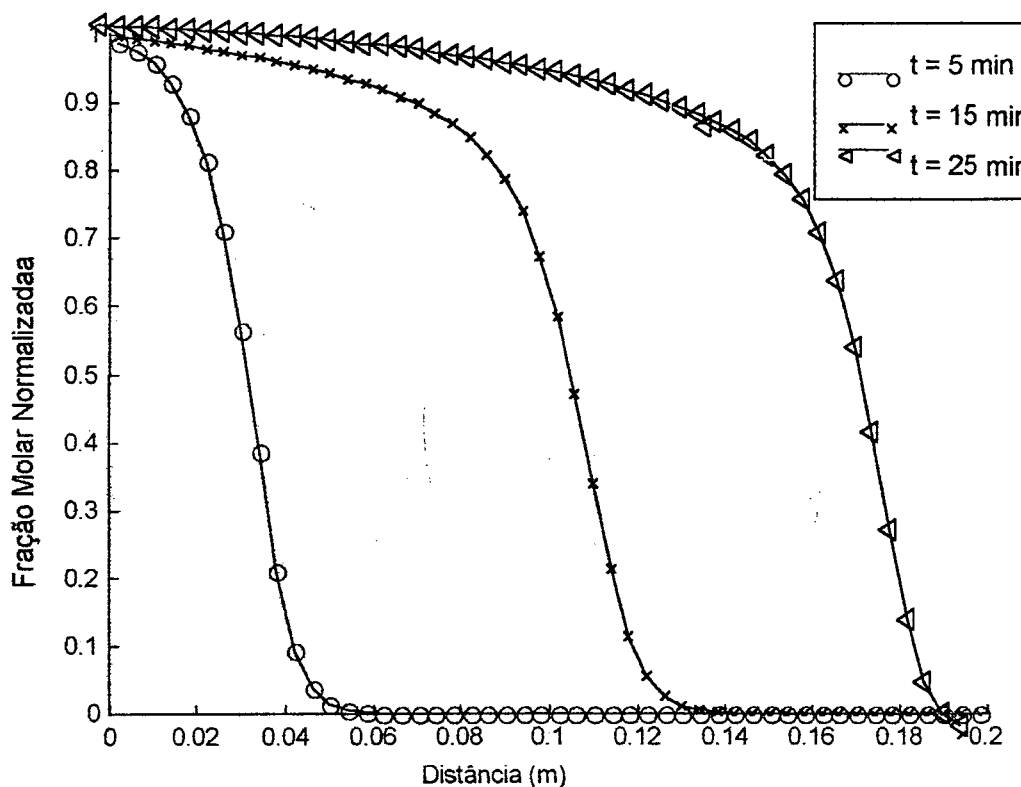


Figura 4.2a – Perfil de concentração ao longo da coluna para a temperatura de entrada, 548 K, do n-pentano na adsorção de uma mistura de n-pentano, iso-pentano e N₂ no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,19$, $Q = 190$ ml /min a 298 K e $P_0 = 1$ atm.

Nota-se nas figuras 4.2b, 4.3 e 4.4 que à medida que a temperatura de entrada diminui, a concentração adsorvida aumenta, o que é consequência do alto calor de adsorção do n-pentano 13,2 Kcal / mol, predito por Nitta *et al.* (1984).

Dentro da coluna, foi estabelecido um perfil parabólico de temperatura no início do experimento, o que não afeta aparentemente as curvas experimentais de “breakthrough”. Este comportamento é esperado, uma vez que a isoterma do n-pentano é altamente favorável na pressão parcial estudada, além de o coeficiente de transferência de massa ser alto ($a_p K_{gl} = 30 \text{ s}^{-1}$ a 548 K e $a_p K_{gl} = 24 \text{ s}^{-1}$ a 448 K).

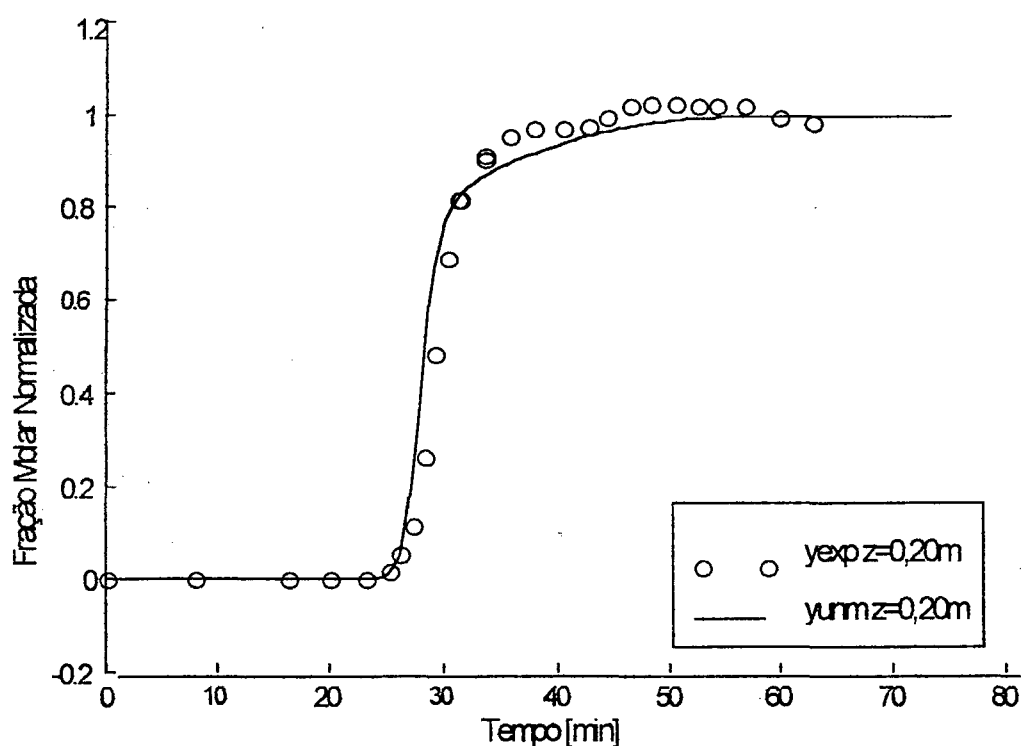


Figura 4.2b - Influência da temperatura de entrada, 548 K, na curva de “breakthrough” do n-pentano na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,19$, $Q = 190 \text{ ml /min}$ a 298 K e $P_0 = 1 \text{ atm}$.

Analisando-se as Figuras 4.2b, 4.3 e 4.4, observa-se que os resultados numéricos apresentam uma boa concordância com os dados experimentais, especialmente para maiores temperaturas de entrada.

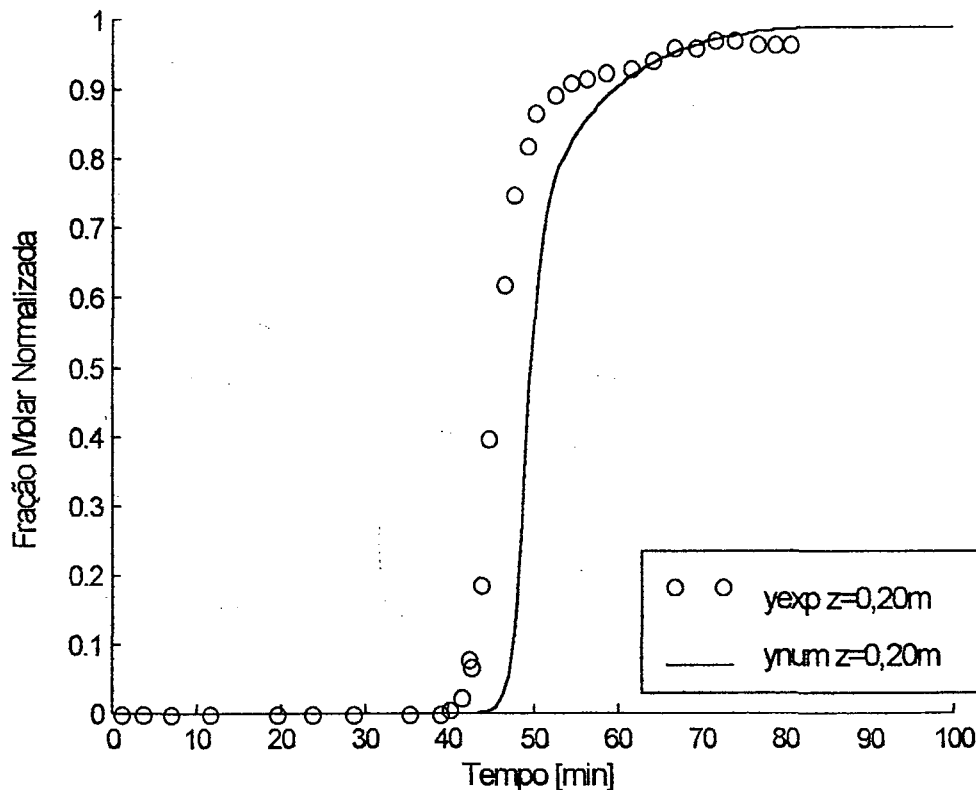


Figura 4.3 - Influência da temperatura de entrada, 498 K, na curva de “breakthrough” do n-pentano na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,17$, $Q = 197$ ml /min a 298 K e $P_0 = 1$ atm.

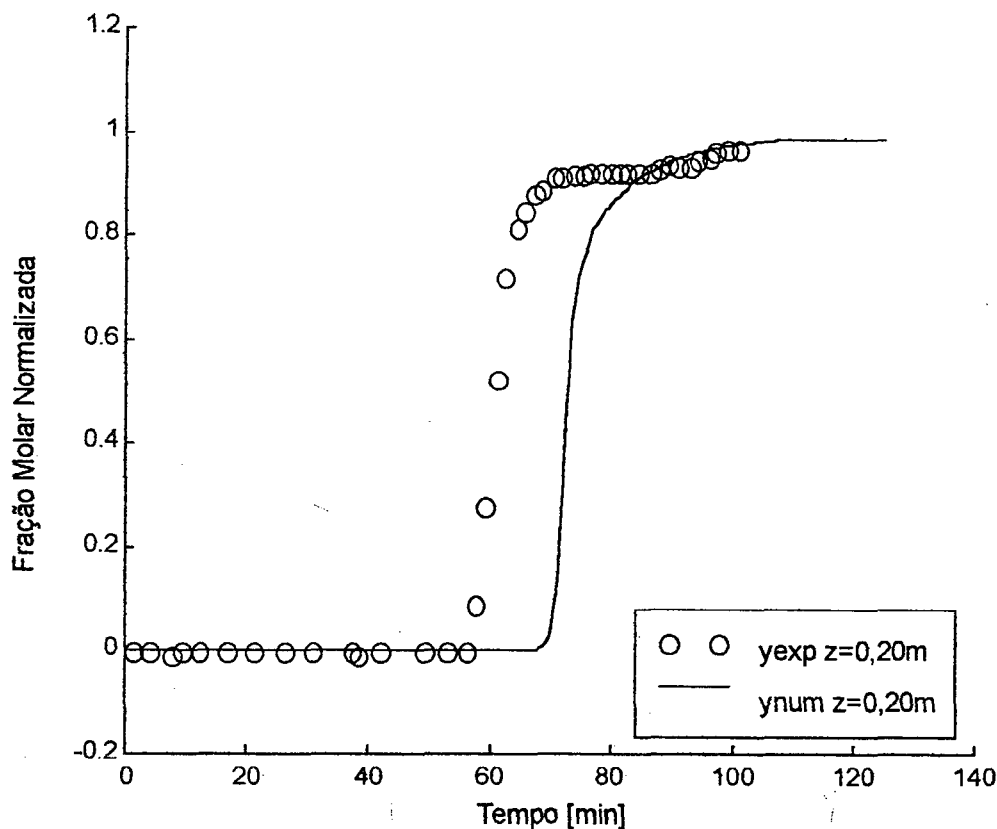


Figura 4.4 - Influência da temperatura, 448 K, na curva de “breakthrough” do n-pentano na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N₂ no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,18$ $Q = 200$ ml /min a 298 K e $P_0 = 1$ atm.

A temperatura no leito, com o decorrer do tempo, durante o processo de adsorção em duas posições na coluna, a 12 cm da entrada e na saída, é apresentada nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7.

Com a diminuição da temperatura, mais calor é gerado durante o processo de adsorção; isto pode ser observado nas Figuras 4.5 a 4.7 nas curvas de temperatura a 12 cm da entrada: para 548 K, a temperatura aumenta em 7 K, ao passo que para 448 K, a temperatura aumenta em 15 K.

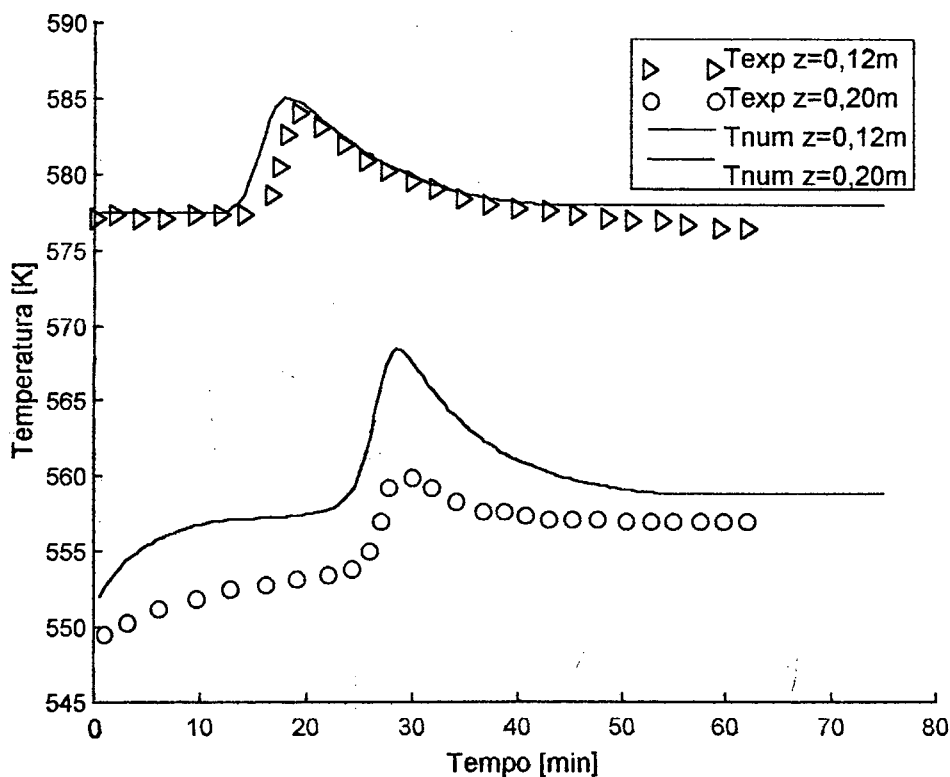


Figura 4.5 – Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,19$, $Q = 190$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 548$ K.

A simulação numérica dos perfis de temperatura a 12 cm da entrada da coluna à temperatura de 548 e 498 K (Figuras 4.5 e 4.6) apresentou muito boa concordância com os dados experimentais. Para o perfil de temperatura a 12 cm da entrada da coluna, à temperatura de 448 K, onde a adsorção é favorecida, liberando mais energia, a simulação numérica apresentou maior erro quando comparada aos resultados experimentais (Figura 4.7). Tal fato se

deve provavelmente aos parâmetros de transferência de calor não serem dados experimentais, mas decorrentes de ajustes, o que pode interferir na predição numérica desenvolvida.

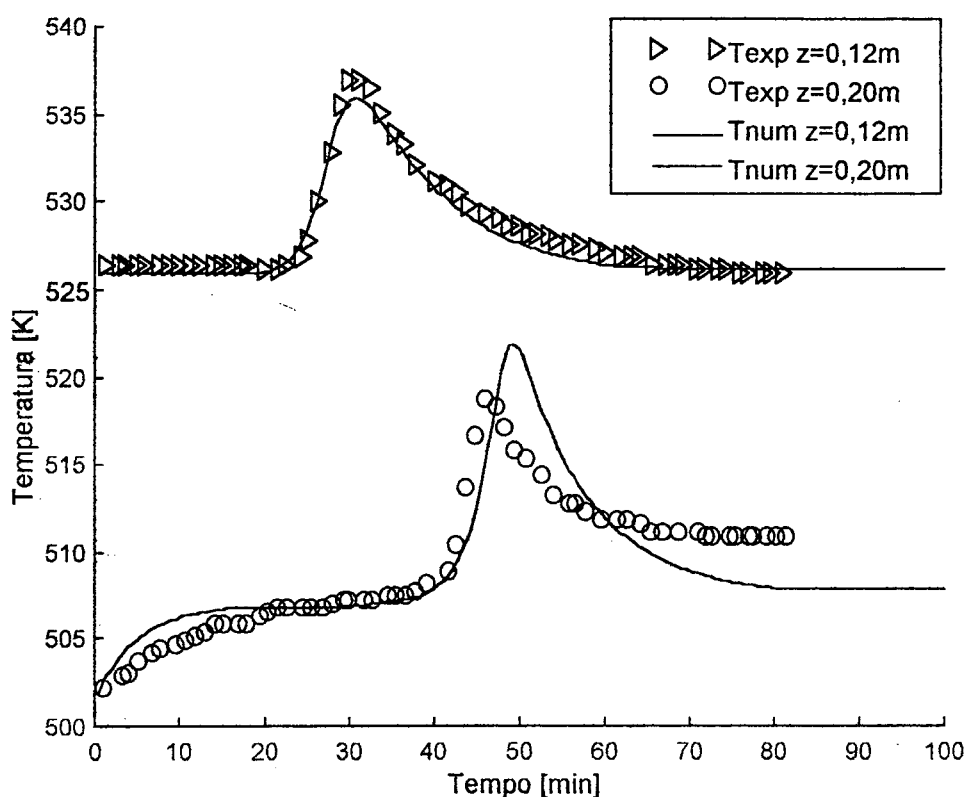


Figura 4.6 – Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,09$, $Q = 197$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 498$ K.

O erro obtido na temperatura máxima a 12 cm da entrada, comparativamente aos dados experimentais, é de 0,17 %, 0,19 % e 0,81 %, para $T = 548$ K, 498 K e 448 K, respectivamente. Para o perfil de temperatura

à saída da coluna, obteve-se um erro de 1,43 %, 0,58 % e 0,52 % , para $T = 548\text{K}$, 498K e 448K , respectivamente.

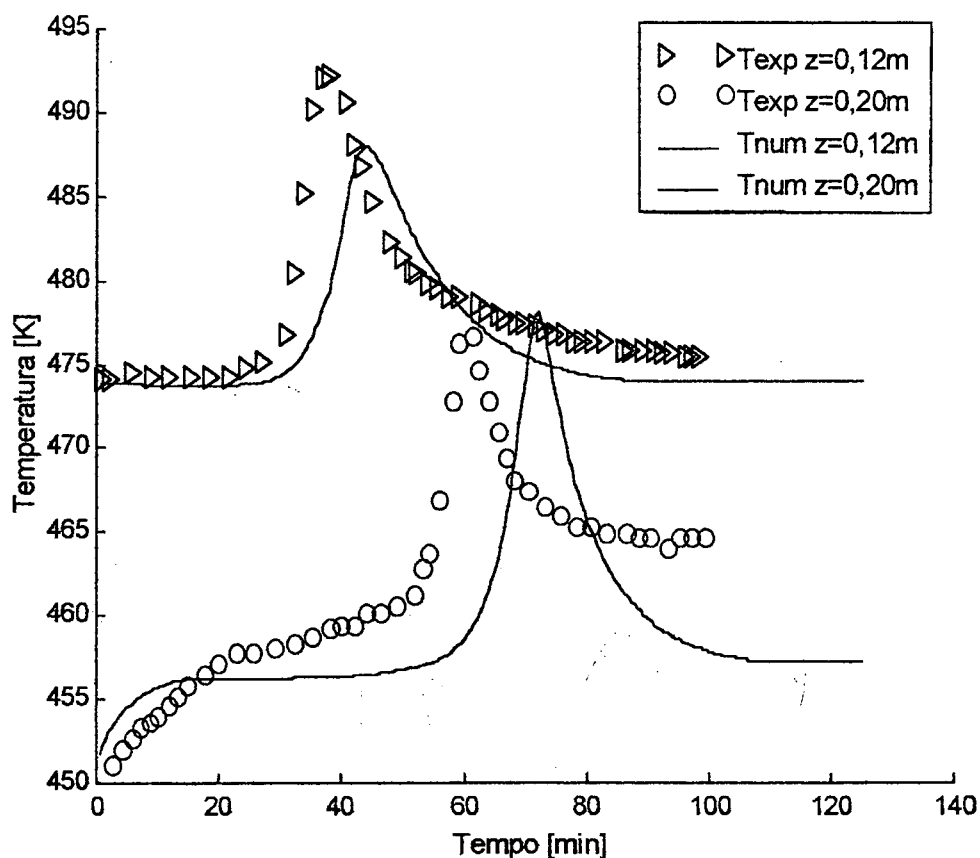


Figura 4.7 – Comportamento da temperatura na saída do leito (\circ), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{\text{af}} = 0,18$, $Q = 200\text{ ml /min}$ a 298 K , $P_0 = 1\text{ atm.}$ e $T = 448\text{ K}$.

Nas Figuras 4.8 e 4.9, o efeito da temperatura na entrada do leito é similar às Figuras 4.2b, 4.3 e 4.4, porém a pressão parcial do n-pentano na alimentação é baixa ($y_{\text{af}} = 0,05$), o que torna as curvas de “breakthrough” menos abruptas.

O efeito da temperatura se torna menos importante, pois a variação da temperatura com o tempo é pequena, como se pode observar nas Figuras 4.10 e 4.11.

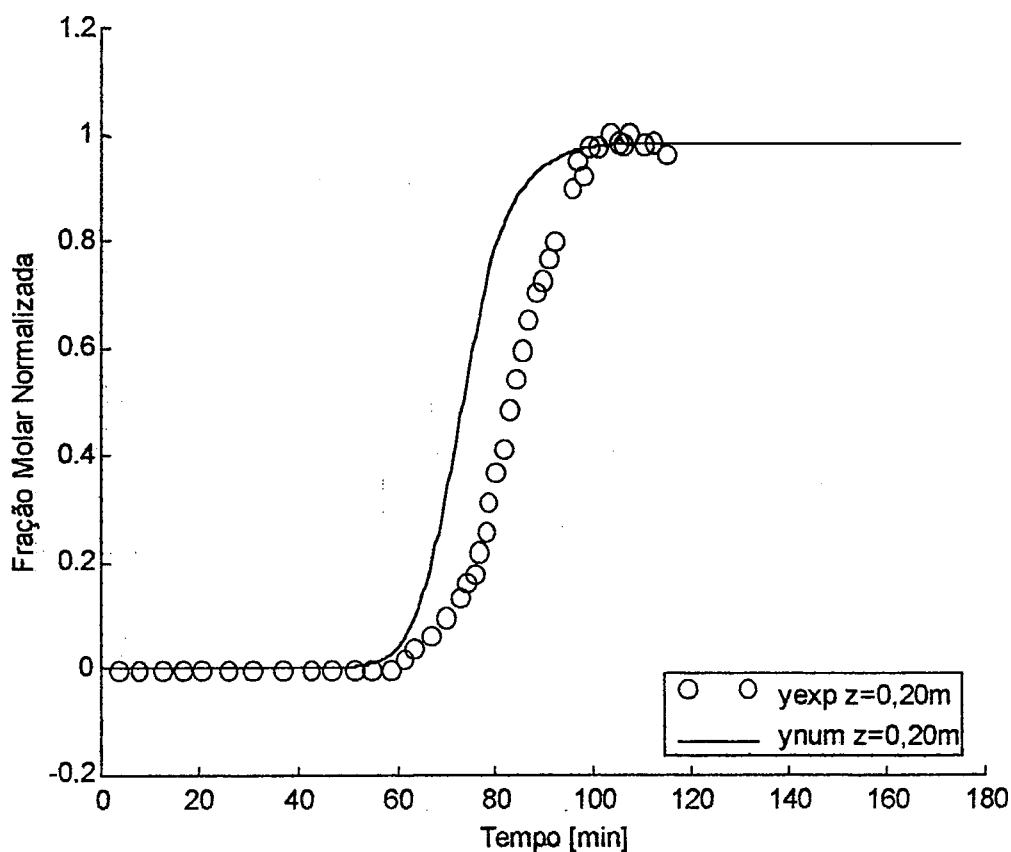


Figura 4.8 – Efeito da temperatura $T = 548 \text{ K}$ nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,04$, $Q = 141 \text{ ml/ min}$ a 298 K e $P_0 = 1 \text{ atm}$.

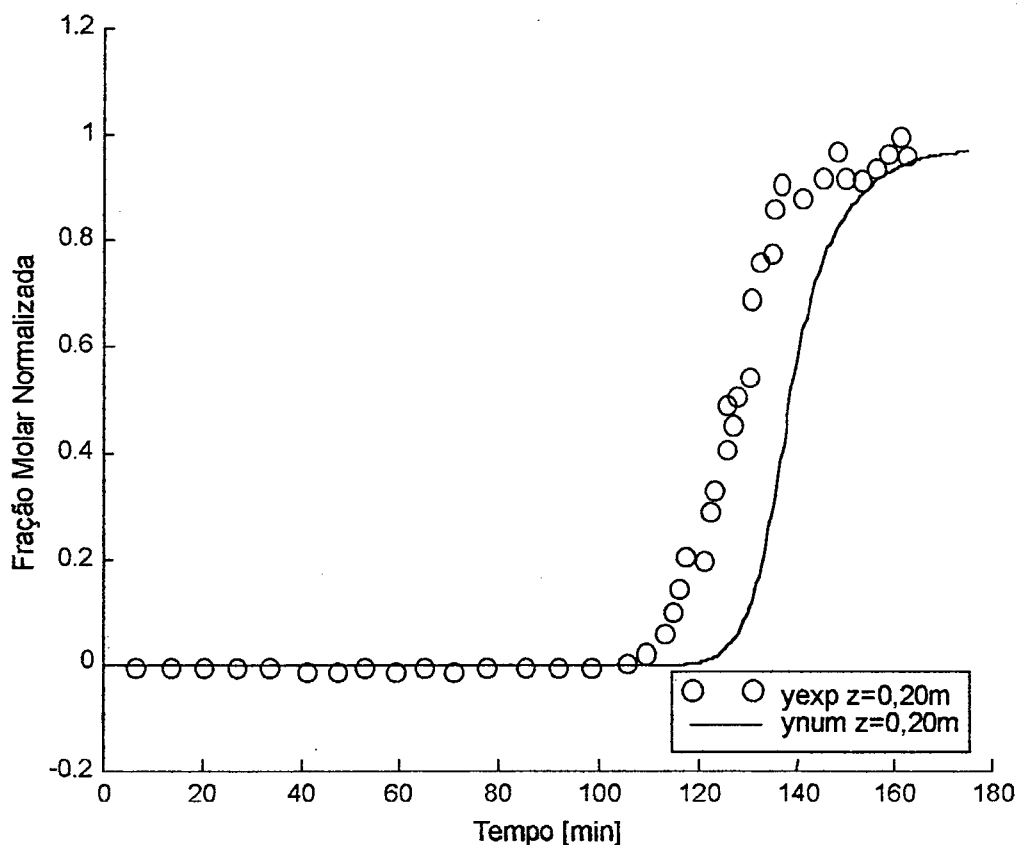


Figura 4.9 – Efeito da temperatura $T = 498 \text{ K}$ nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,05$, $Q = 144 \text{ ml/min}$ a 298 K e $P_0 = 1 \text{ atm}$.

O erro obtido na temperatura máxima a 12 cm da entrada da coluna, para baixas pressões parciais do n-pentano na alimentação, a $T=548 \text{ K}$ e $T=498 \text{ K}$, é de 0,09% e 0,00%, respectivamente. Para o perfil de temperatura à saída da coluna, o erro é de 1,08 % e 0,19%, para $T= 548 \text{ K}$ e $T= 498 \text{ K}$, respectivamente.

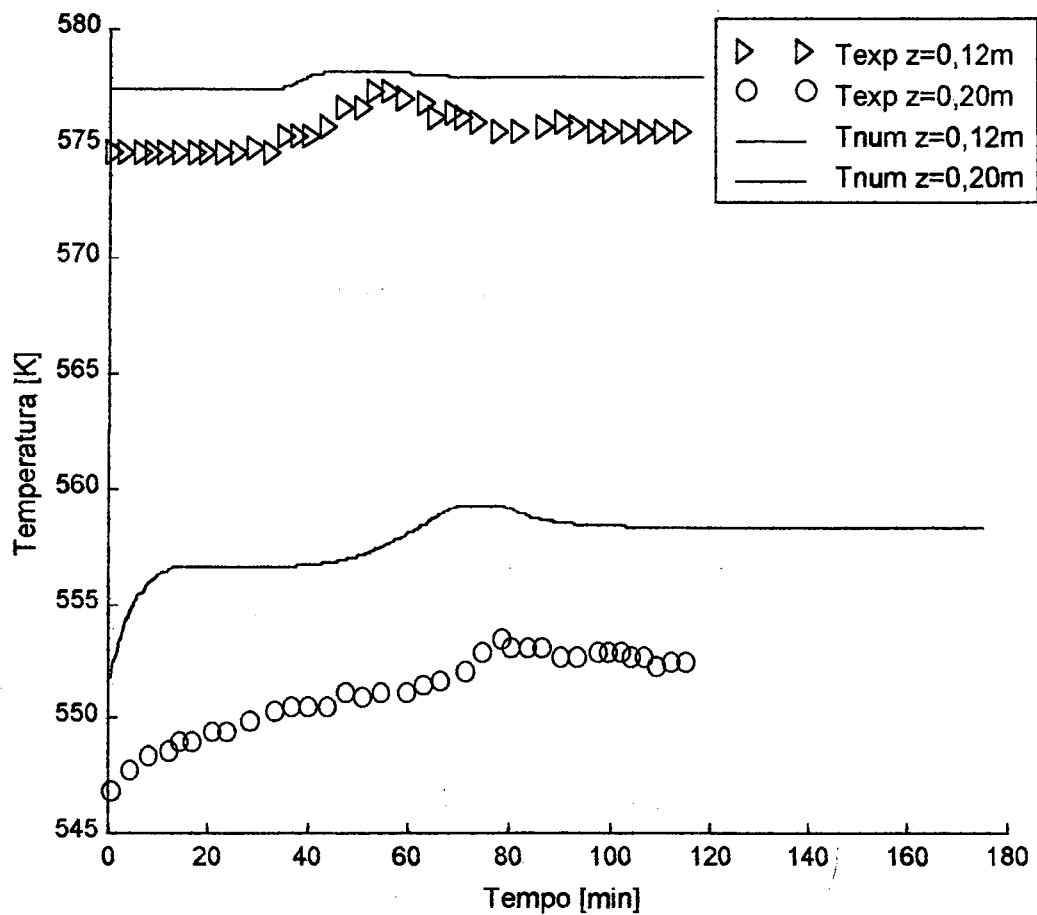


Figura 4.10 – Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,04$, $Q = 141$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 548$ K.

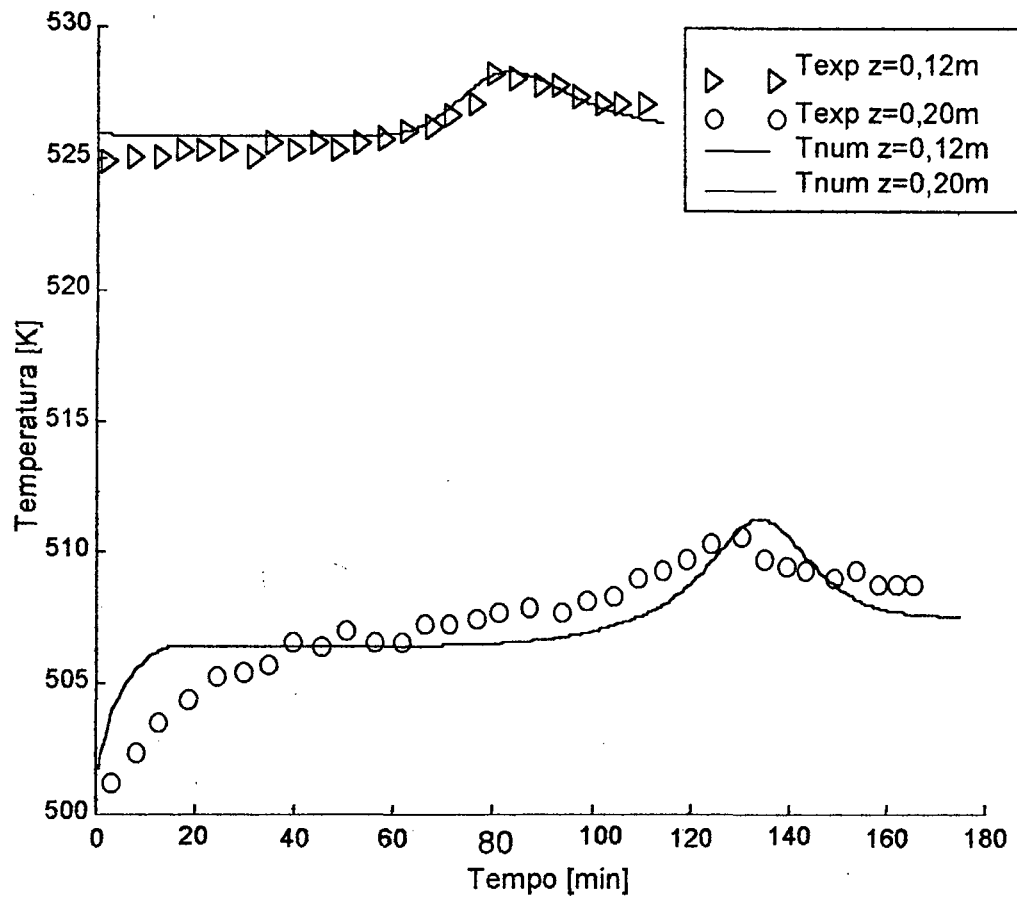


Figura 4.11 – Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,05$, $Q = 144$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 498$ K.

4.2.2 A Influência da Pressão Parcial

As Figuras 4.12, 4.13, 4.14, onde a pressão parcial do n-pentano é de $y_{af} = 0,19; 0,09$ e $0,04$, respectivamente, apresentam a influência da pressão parcial do n-pentano na alimentação a 548 K e vazão de alimentação constante.

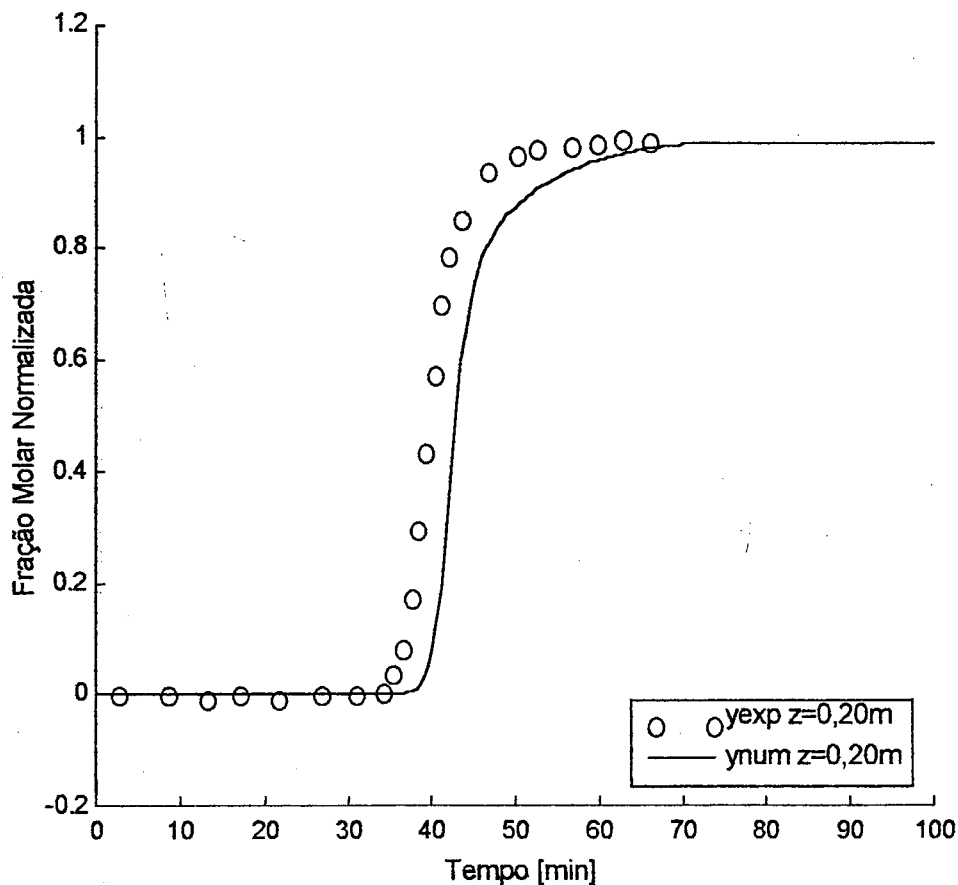


Figura 4.12 – Efeito da pressão parcial do n-pentano na alimentação a $T = 548$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,19$, $Q = 130$ ml/ min a 298 K e $P_0 = 1$ atm.

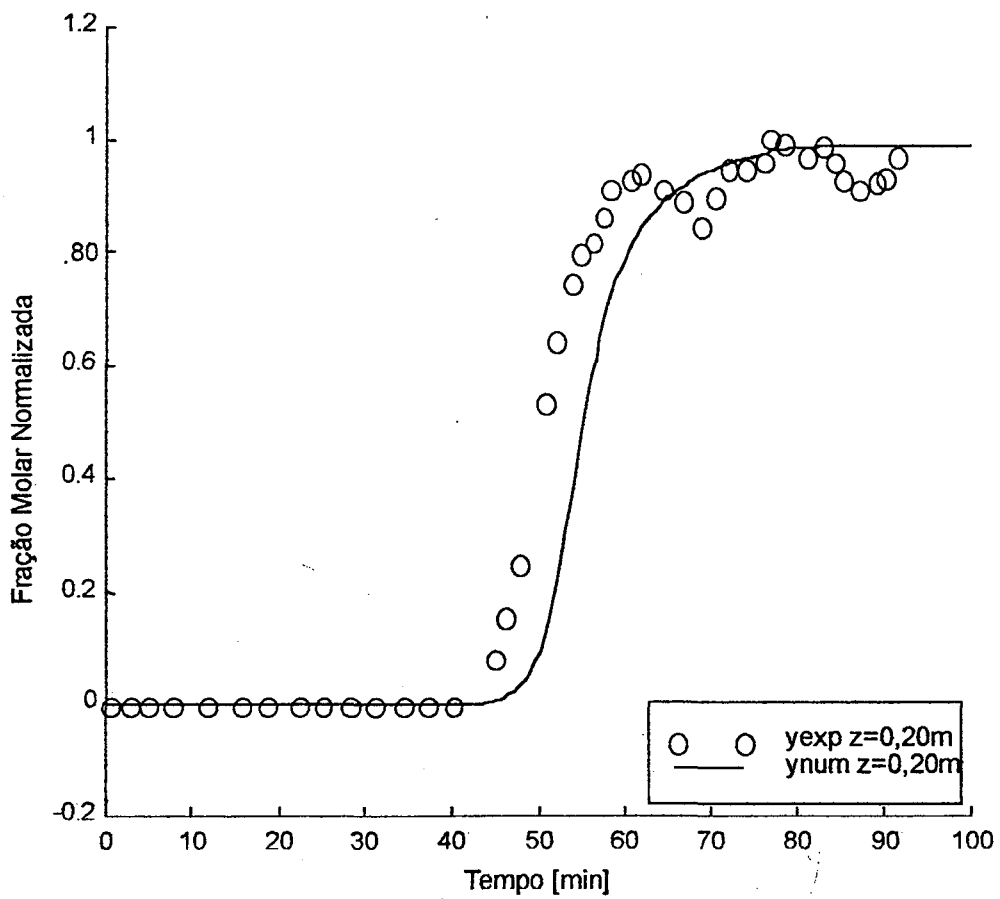


Figura 4.13 – Efeito da pressão parcial do n-pentano na alimentação a $T = 548$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,09$, $Q = 141$ ml/ min a 298 K e $P_0 = 1$ atm.

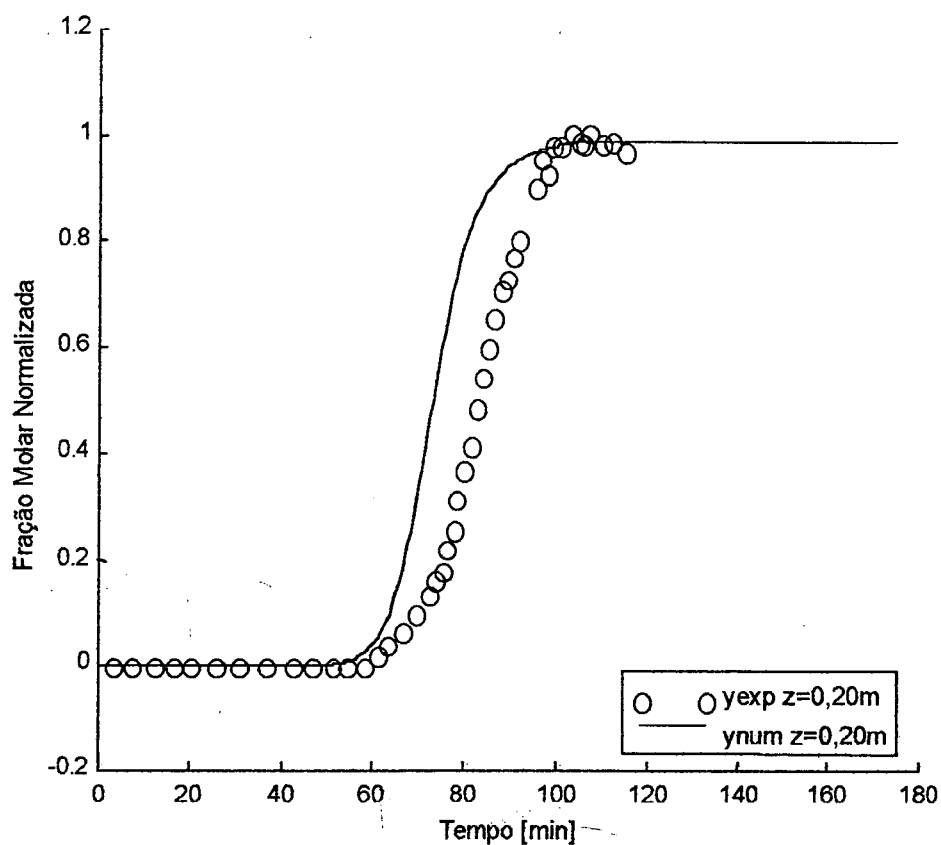


Figura 4.14 – Efeito da pressão parcial do n-pentano na alimentação a $T = 548$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,04$, $Q = 141$ ml/ min a 298 K e $P_0 = 1$ atm.

A quantidade de n-pentano adsorvida decresce com pressões parciais menores de n-pentano na alimentação. A inclinação das curvas de breakthrough são maiores quando a pressão parcial aumenta, assim como o tempo estequiométrico é menor quando a pressão parcial é maior; isto é consequência da natureza da isoterma de equilíbrio, conforme já mencionado anteriormente.

Os resultados obtidos neste trabalho pela simulação numérica estão em boa concordância com os perfis de concentração experimentais através das curvas de “breakthrough”, como demonstram as Figuras 4.12 a 4.14.

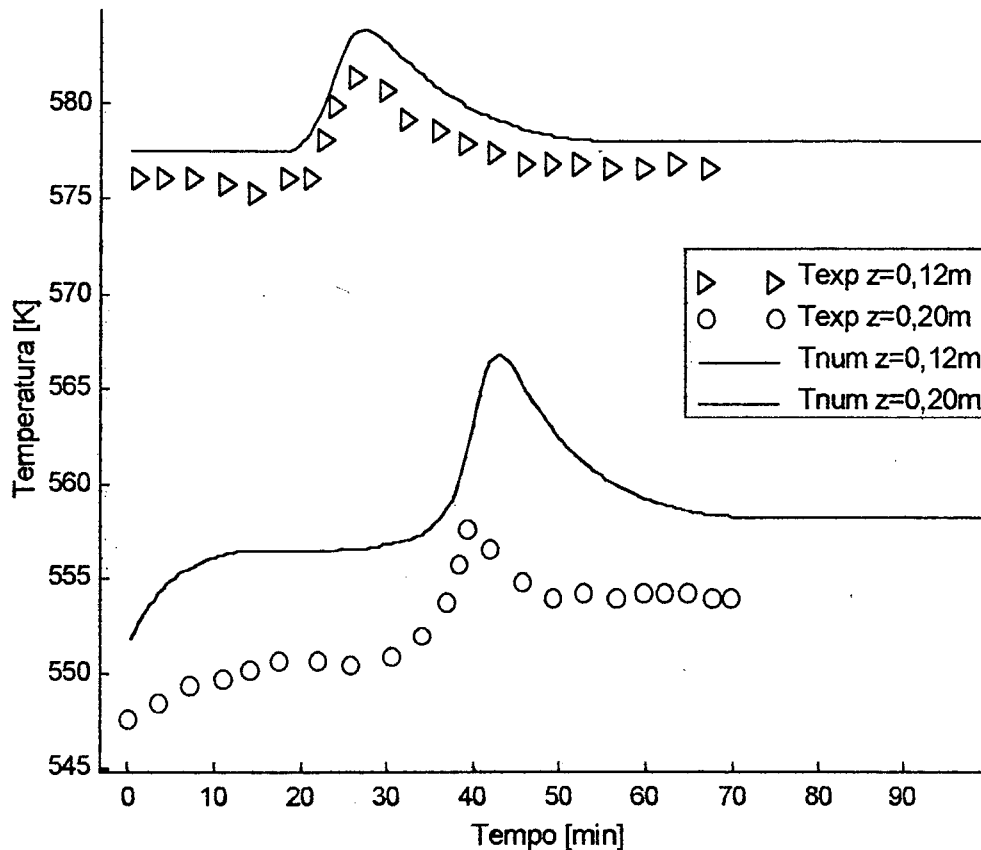


Figura 4.15 – Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,19$, $Q = 130$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 548$ K.

Nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17, uma vez que a temperatura é a mesma para as três diferentes pressões parciais (0,19; 0,09; 0,04), o que se nota é que os picos de temperatura a 12 cm da entrada da coluna e na saída são maiores quando a pressão parcial é mais alta. Isto é justificado, uma vez que,

para pressões parciais mais altas, a adsorção é favorecida aumentando a temperatura.

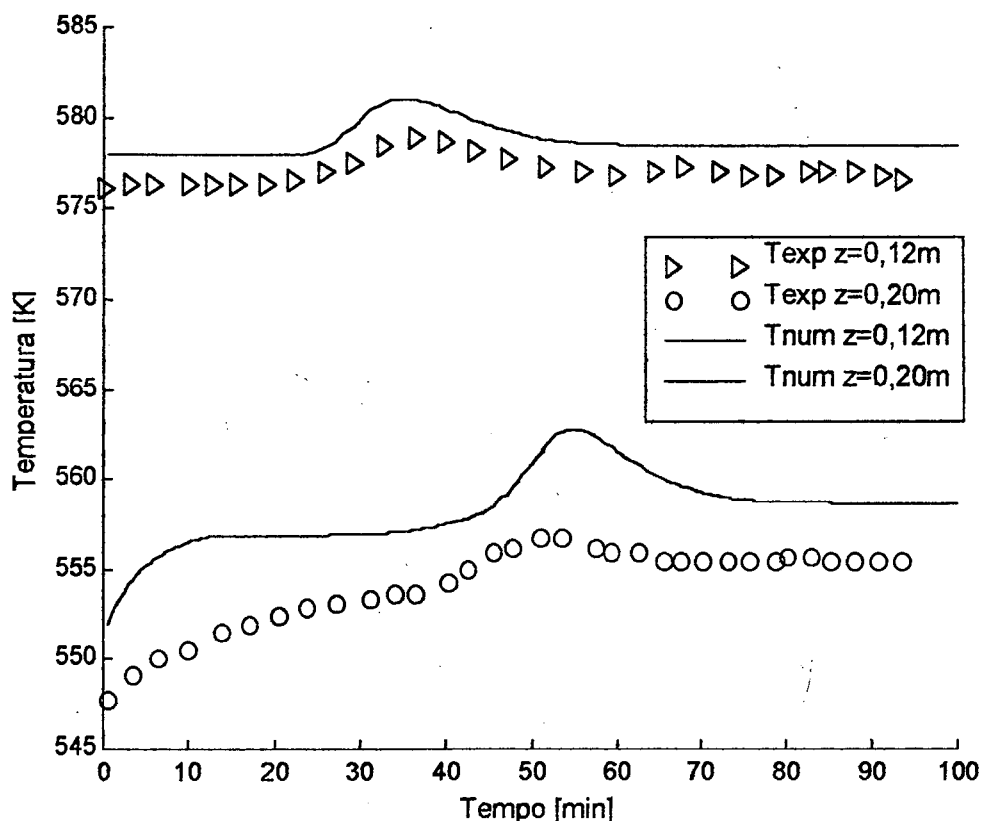


Figura 4.16 – Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N₂ no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,09$, $Q = 141$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 548$ K.

Os resultados numéricos obtidos neste trabalho apresentam boa concordância com os perfis de temperatura obtidos experimentalmente por Silva e Rodrigues (1997), apresentando um erro de 0,34%, 0,52% e 0,17%, na temperatura máxima a 12 cm da entrada da coluna e 1,61%, 1,16% e

1,08%, na temperatura máxima à saída da coluna, para $y_{af} = 0,19, 0,09$ e $0,04$, respectivamente.

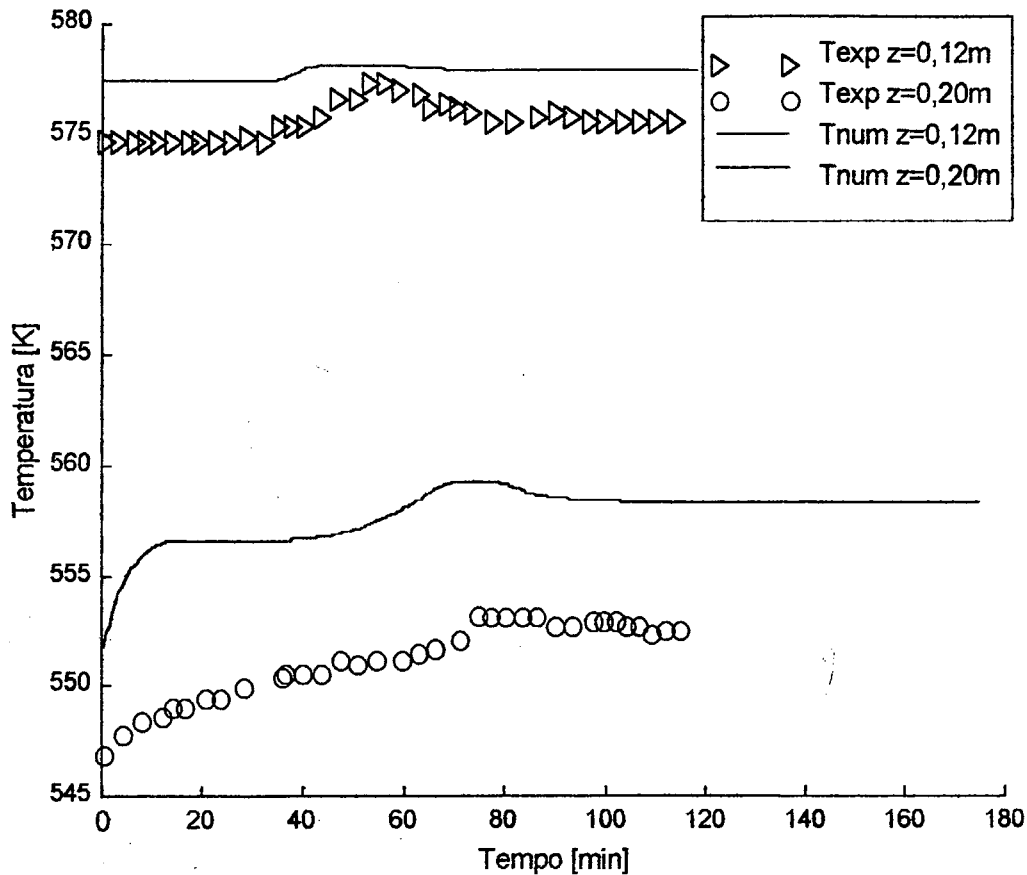


Figura 4.17 – Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, iso-pentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,04$, $Q = 141$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 548$ K.

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam o efeito da pressão parcial de $y_{af} = 0,09$ e $0,05$, respectivamente, a temperatura de 498 K, para vazão de alimentação constante.

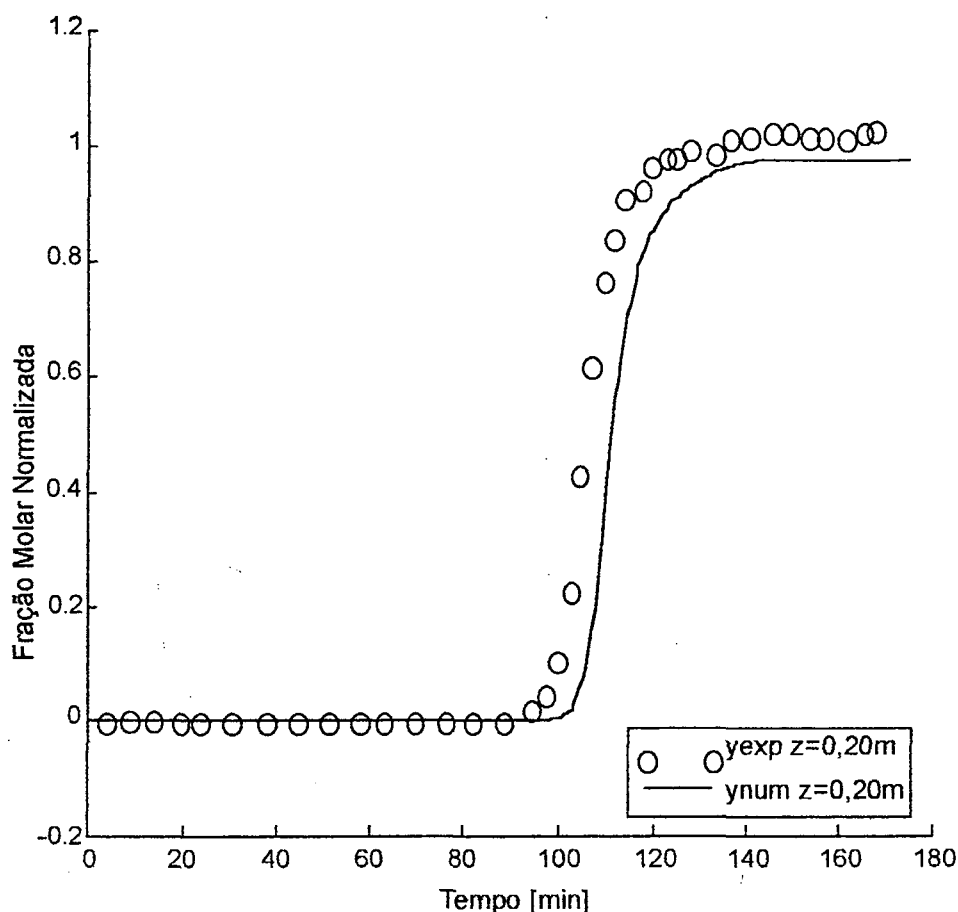


Figura 4.18 – Efeito da pressão parcial a $T = 498$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,09$, $Q = 127$ ml/ min a 298 K e $P_0 = 1$ atm.

Quando comparadas a pressões parciais similares representadas pelas Figuras 4.13 e 4.14 à temperatura de 548 K, a curva de “breakthrough” das Figuras 4.18 e 4.19, à temperatura de 498 K, são mais inclinadas devido à isoterma de equilíbrio ser mais favorável a esta temperatura.

Os resultados obtidos numericamente neste trabalho também são apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19, predizendo com boa exatidão o processo de adsorção.

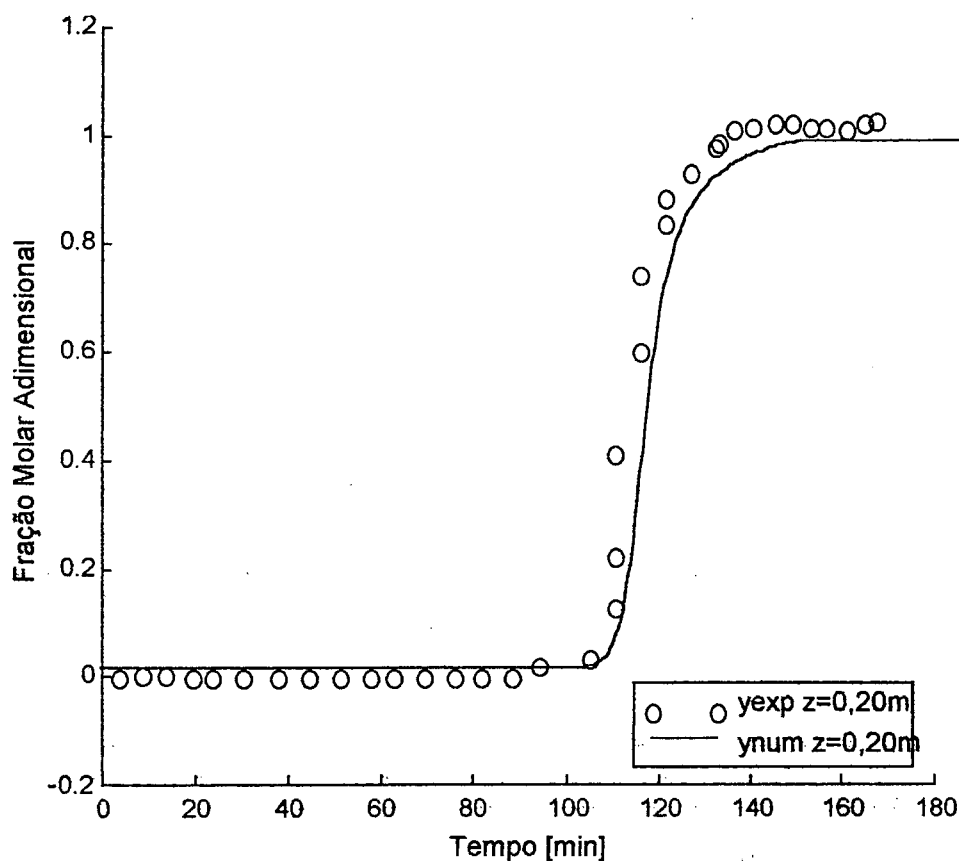


Figura 4.19 – Efeito da pressão parcial a $T = 498$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,05$, $Q = 144$ ml/ min a 298 K e $P_0 = 1$ atm.

Com relação aos perfis de temperatura obtidos numericamente (Figuras 4.20 e 4.21), estes apresentaram boa concordância quando comparados aos dados experimentais, exceto por um pequeno desvio na saída da coluna causado provavelmente pela redução da temperatura na saída decorrente do menor calor liberado, uma vez que pouca quantidade de n-pentano ainda é adsorvida no final da coluna.

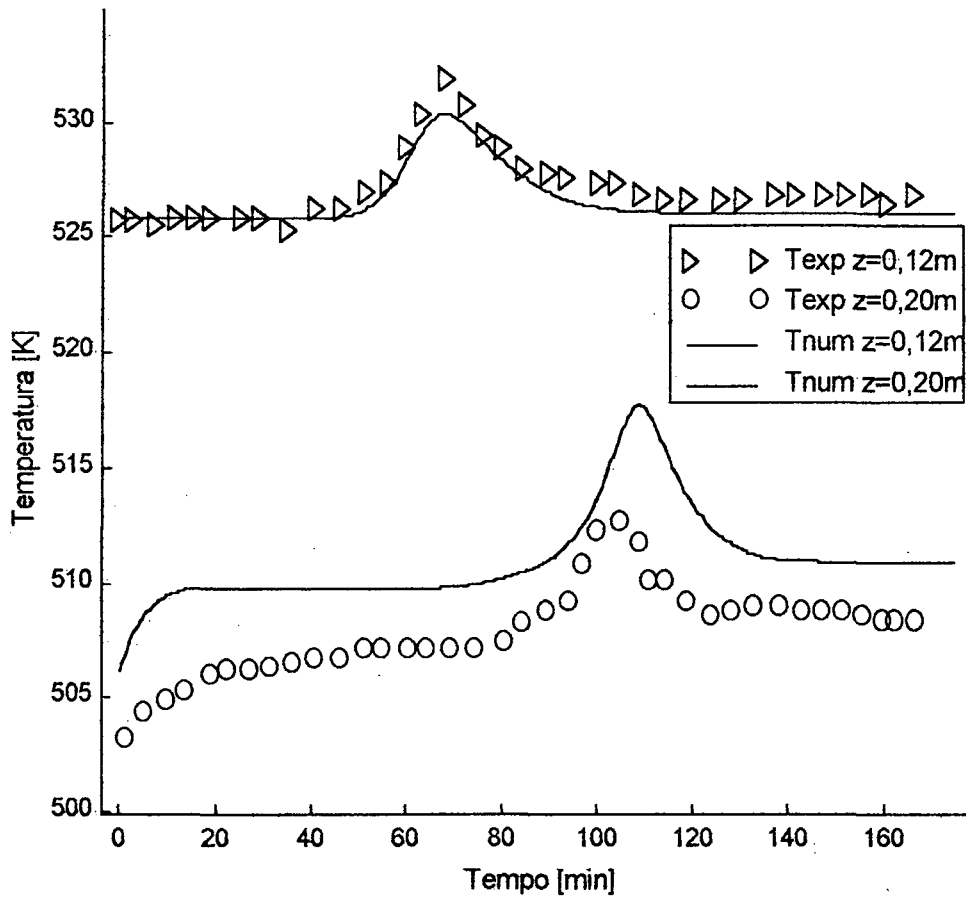


Figura 4.20 – Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,09$, $Q = 127 \text{ ml /min}$ a 298 K, $P_0 = 1 \text{ atm}$ e $T = 498 \text{ K}$.

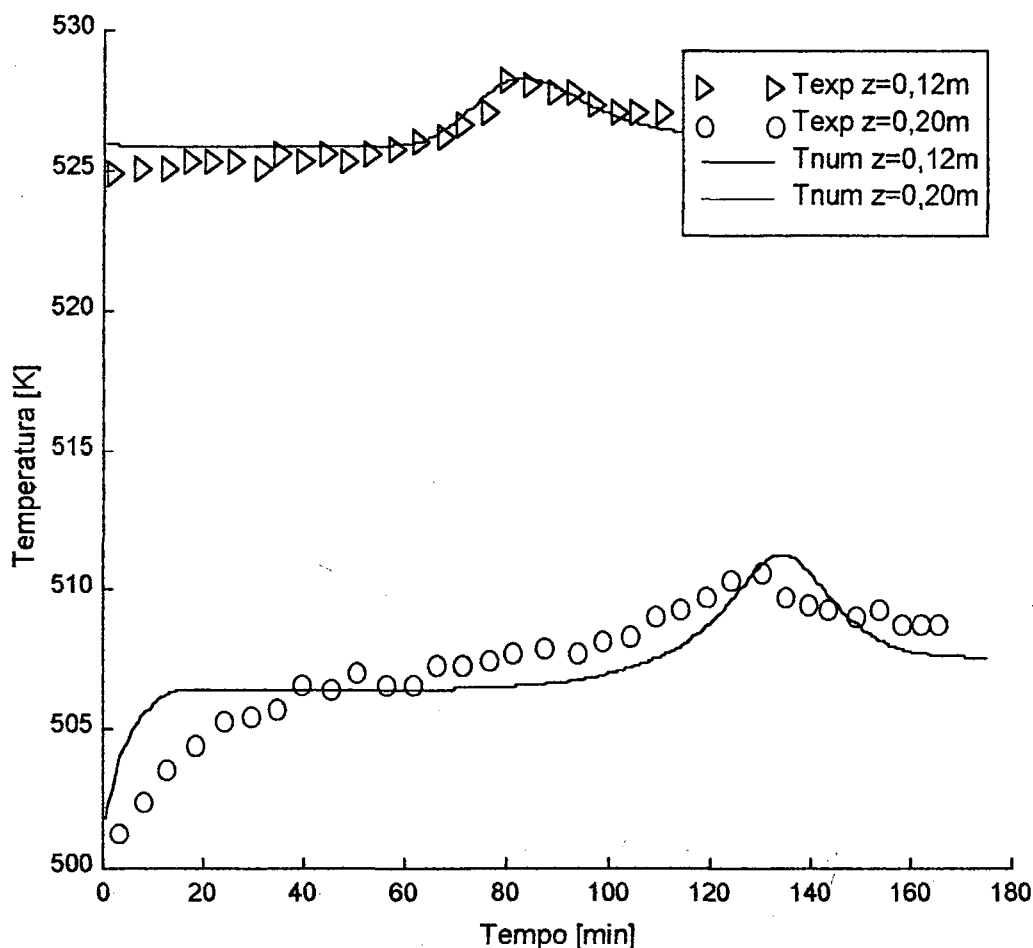


Figura 4.21 – Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,05$, $Q = 144$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 498$ K.

O erro obtido na temperatura máxima a 12 cm da entrada da coluna, para $y_{af} = 0,09$ e $0,05$, comparativamente aos dados experimentais, é de $0,37\%$ e $0,00\%$, respectivamente. Para o perfil de temperatura à saída da coluna, o erro é de $0,97\%$ e $0,10\%$, para $y_{af} = 0,09$ e $0,05$, respectivamente.

4.2.3 Influência da Vazão de Alimentação

As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam a influência da vazão de alimentação total na curva de “breakthrough” a 498 K.

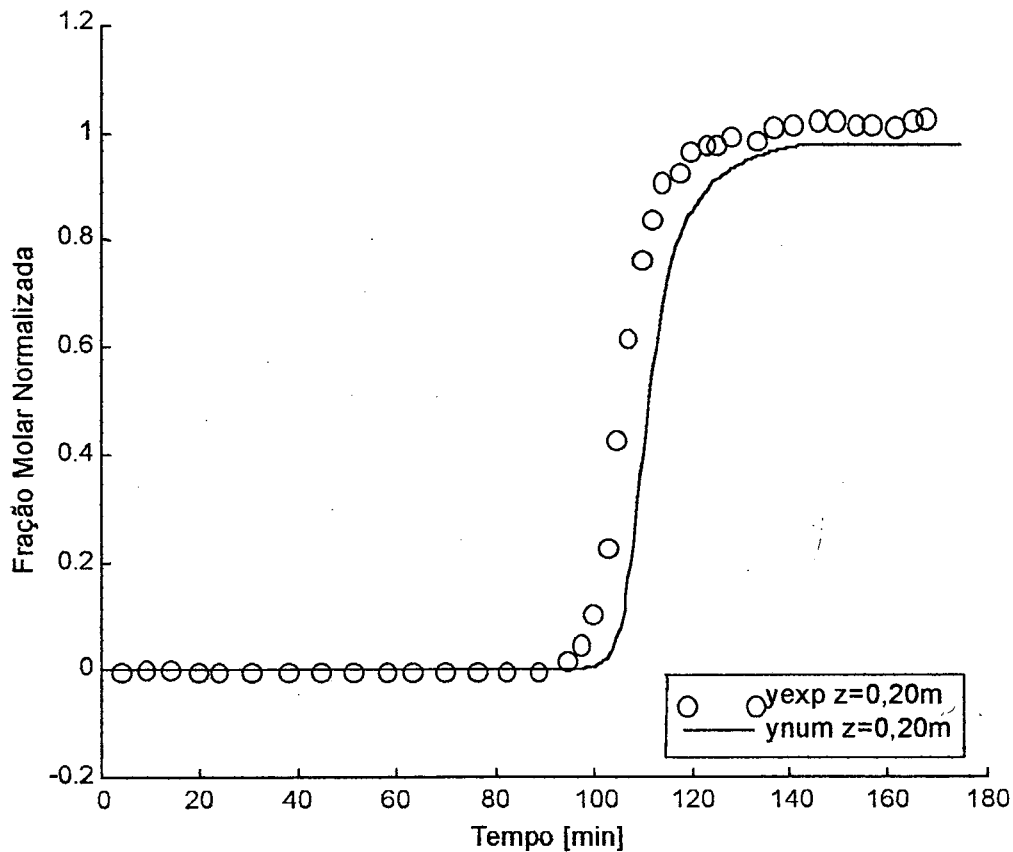


Figura 4.22 – Efeito da vazão de alimentação a $T = 498$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,09$, $Q = 127$ ml/ min a 298 K e $P_0 = 1$ atm.

A vazão de alimentação praticamente não afeta a inclinação da curva de “breakthrough”, o que indica que o coeficiente de dispersão axial de calor e massa não é o mecanismo que controla o sistema. Os resultados obtidos numericamente neste trabalho estão em boa concordância com os resultados experimentais.

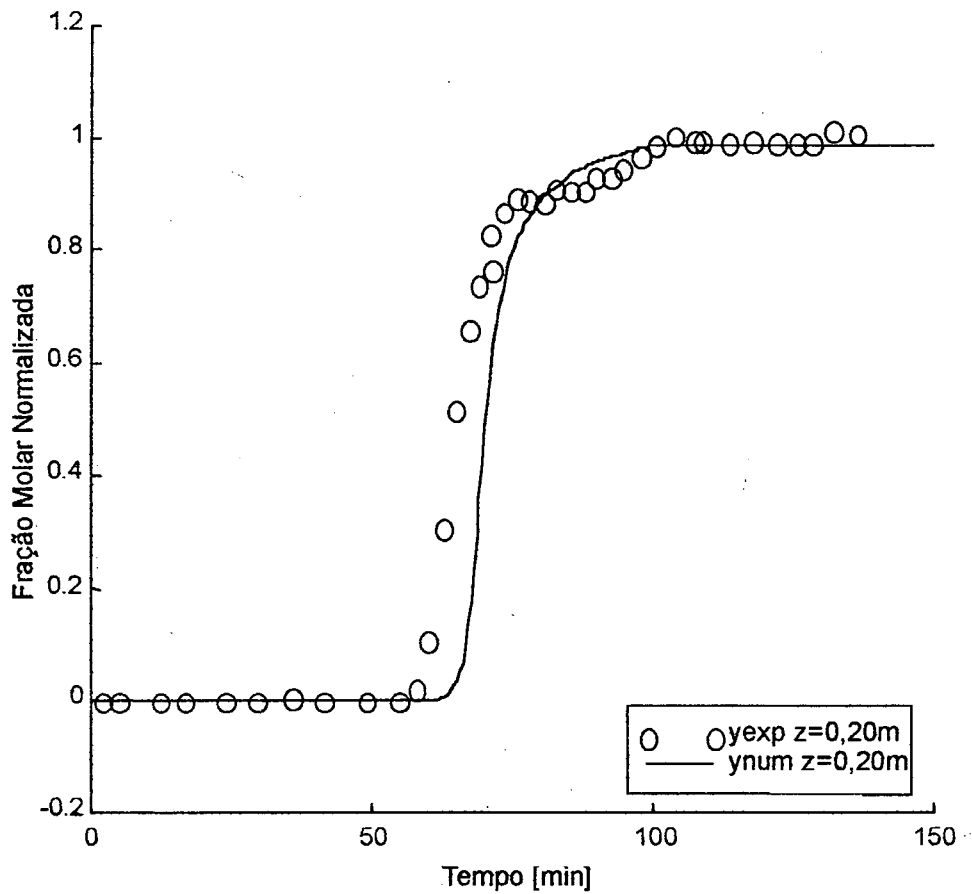


Figura 4.23 – Efeito da vazão de alimentação a $T = 498 \text{ K}$, nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,11$, $Q = 185 \text{ ml/min}$ a 298 K e $P_0 = 1 \text{ atm}$.

As Figuras 4.24 e 4.25 ilustram os perfis de temperatura obtidos a 12 cm da entrada e à saída da coluna, para vazão de alimentação de 127 ml/ min a 298 K e 185 ml/ min a 298 K, respectivamente.

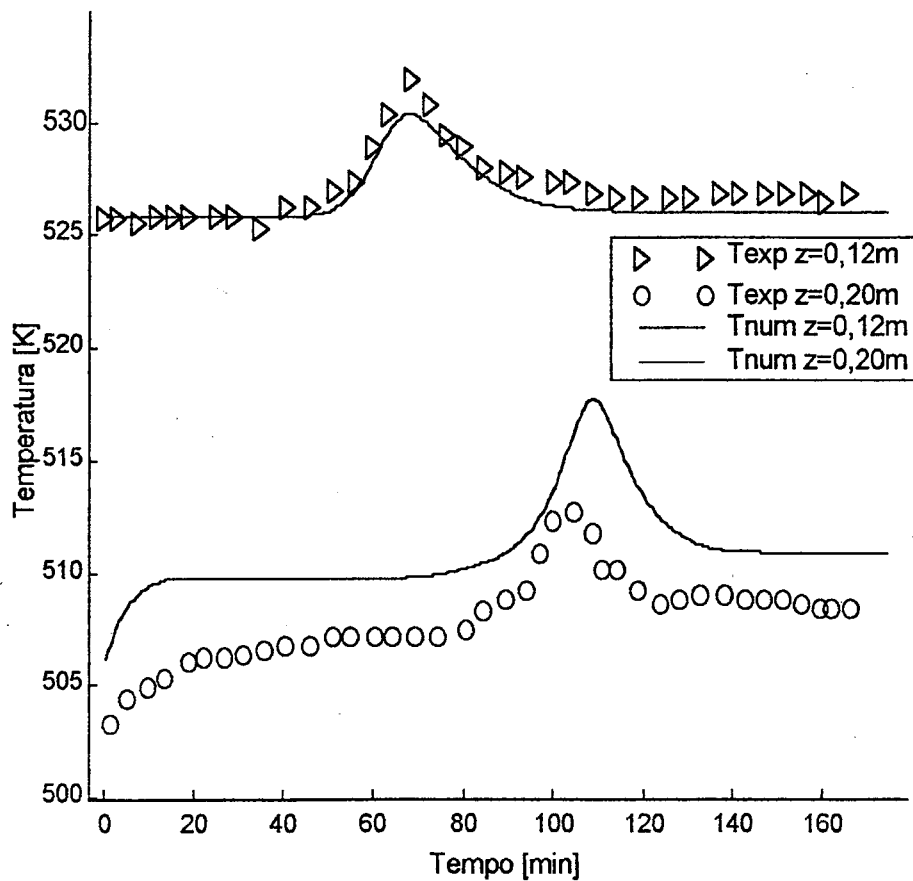


Figura 4.24 – Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,09$, $Q = 127$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 498$ K.

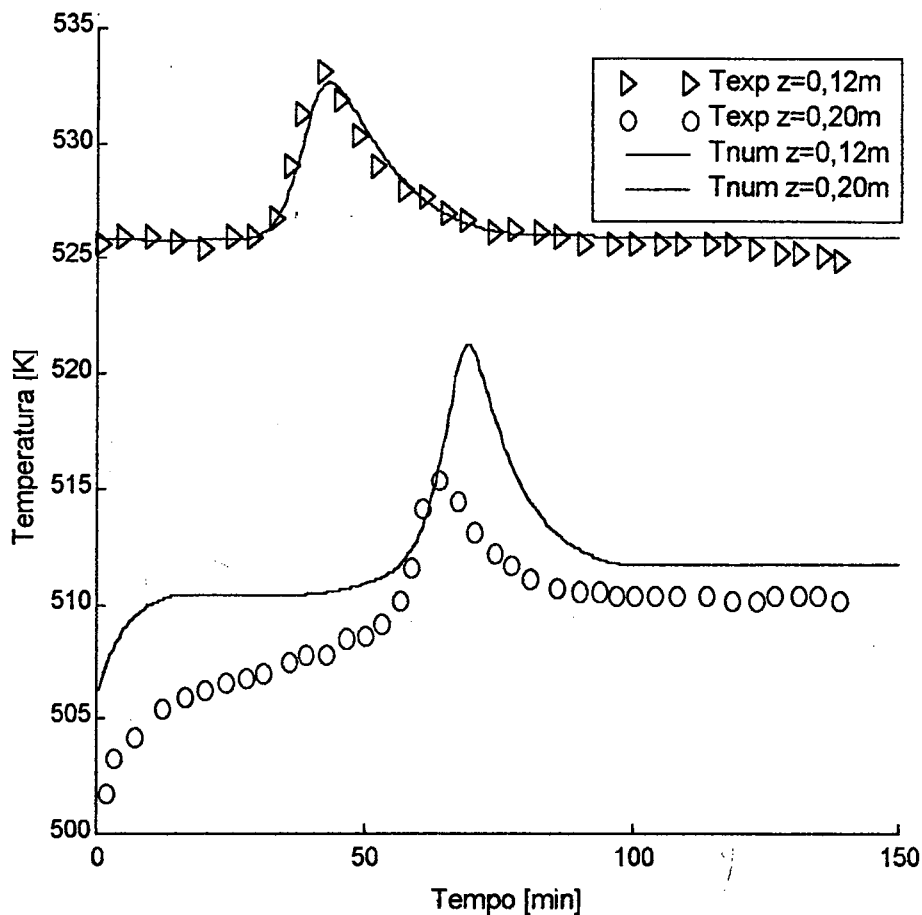


Figura 4.25 – Comportamento a temperatura na saída do leito (o), e a 12 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-pentano, isopentano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,11$, $Q = 185$ ml /min a 298 K, $P_0 = 1$ atm e $T = 498$ K.

O erro obtido na temperatura máxima, a 12 cm da entrada da coluna, é de 0,37% e 0,09 %, para vazão de alimentação de 127 ml/ min a 298 K e 185 ml/ min a 298 K, respectivamente. Para o perfil de temperatura à saída da coluna, o erro obtido é de 0,88% e 1,07%, para a vazão de alimentação de 127 ml/ min a 298 K e 185 ml/ min a 298 K, respectivamente .

4.3 Perfis de Concentração e Temperatura – n- hexano

4.3.1 A Influência da Temperatura

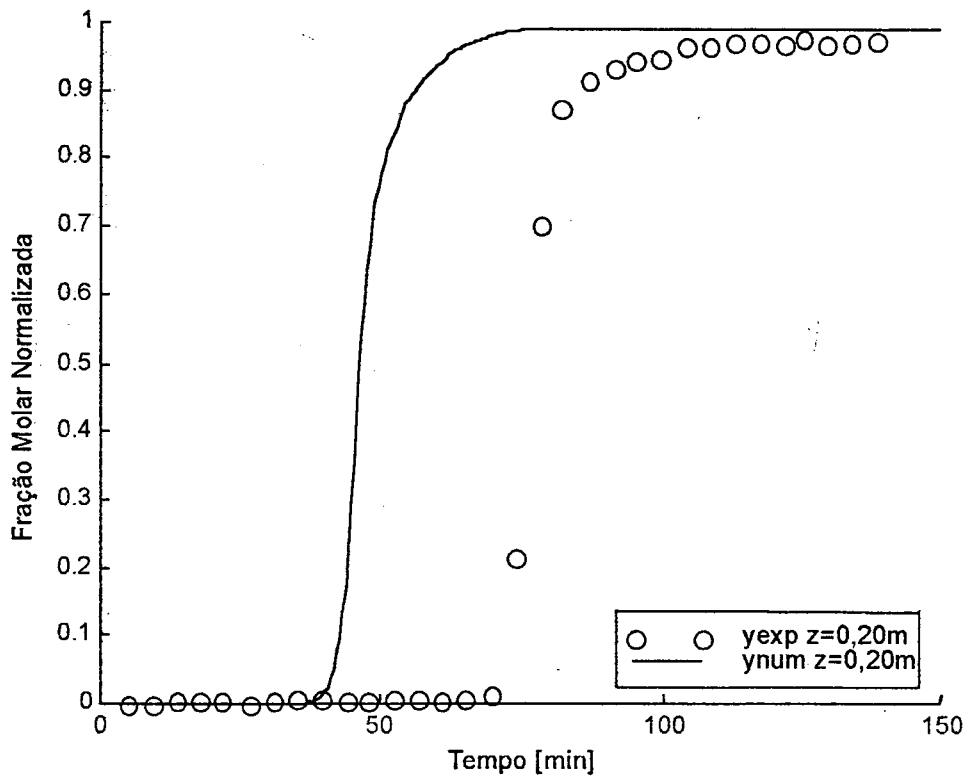


Figura 4.26 – Efeito da temperatura de entrada a $T = 513$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-hexano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,10$, $Q = 161$ ml/ min e $P_0 = 1$ atm.

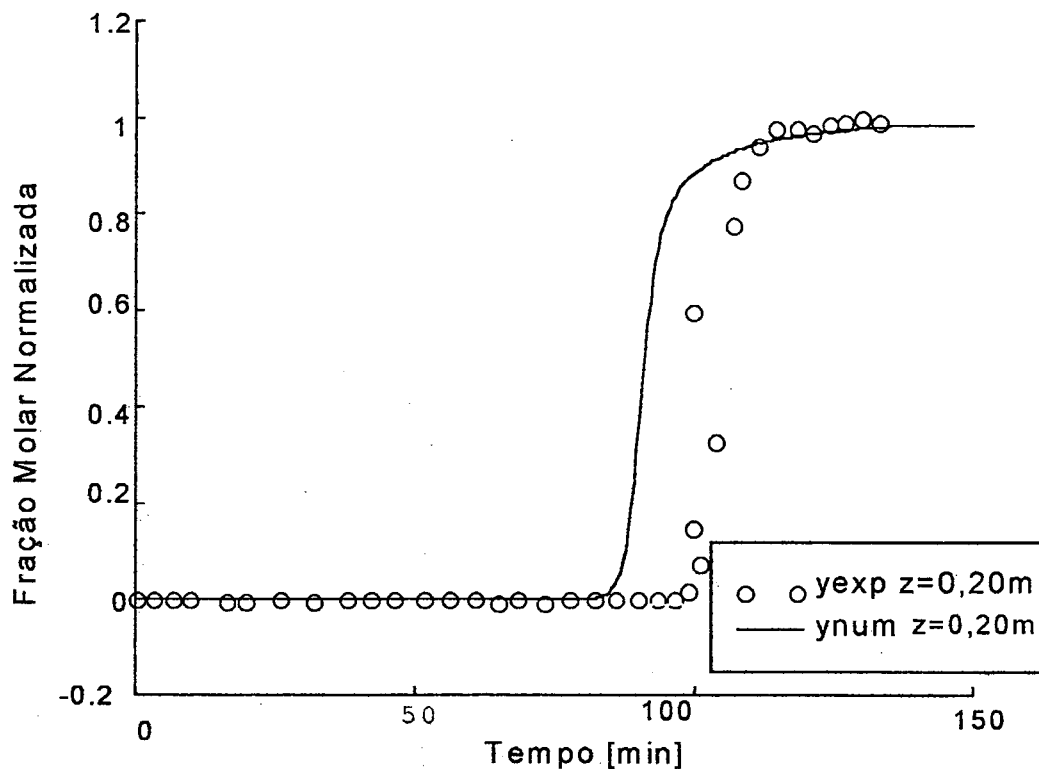


Figura 4.27 – Efeito da temperatura $T = 469$ K nas curvas de “breakthrough”, numa mistura de n-hexano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, para $y_{af} = 0,10$, $Q = 161$ ml/ min e $P_0 = 1$ atm.

Dentro da coluna contendo n-hexano, tal como o experimento com n-pentano, foi estabelecido um perfil parabólico de temperatura no início do experimento, o que não afeta aparentemente a forma das curvas experimentais de “breakthrough”. A isoterma do hexano é altamente favorável na pressão parcial estudada, e o coeficiente de transferência de massa é elevado ($a_p K_{gl} = 24$ s⁻¹ a 513 K e $a_p K_{gl} = 22$ s⁻¹ a 469 K).

Analisando-se as Figuras 4.26 e 4.27, observa-se que os resultados numéricos apresentam uma boa reprodução da tendência dos dados experimentais.

Os perfis de temperatura no leito, com o decorrer do tempo, durante o processo de adsorção, em duas posições na coluna, a 10 cm da entrada e na saída, são apresentados nas Figuras 4.28 e 4.29.

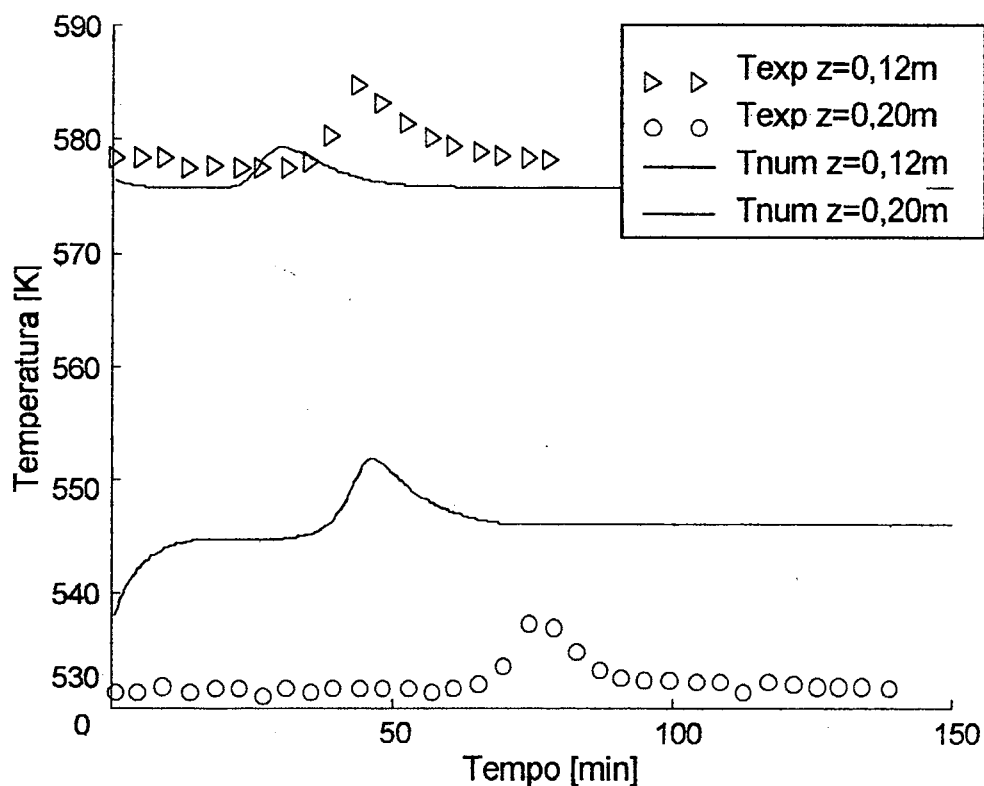


Figura 4.28 – Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 10 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-hexano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,10$, $Q = 161$ ml /min , $P_0 = 1$ atm e $T = 513$ K.

Com a diminuição da temperatura, mais calor é gerado durante o processo de adsorção; isto pode ser observado nas Figuras 4.28 e 4.29, nas curvas de temperatura a 10 cm da entrada: para 513 K, a temperatura aumenta em 7 K, ao passo que para 469 K, a temperatura aumenta em 15 K.

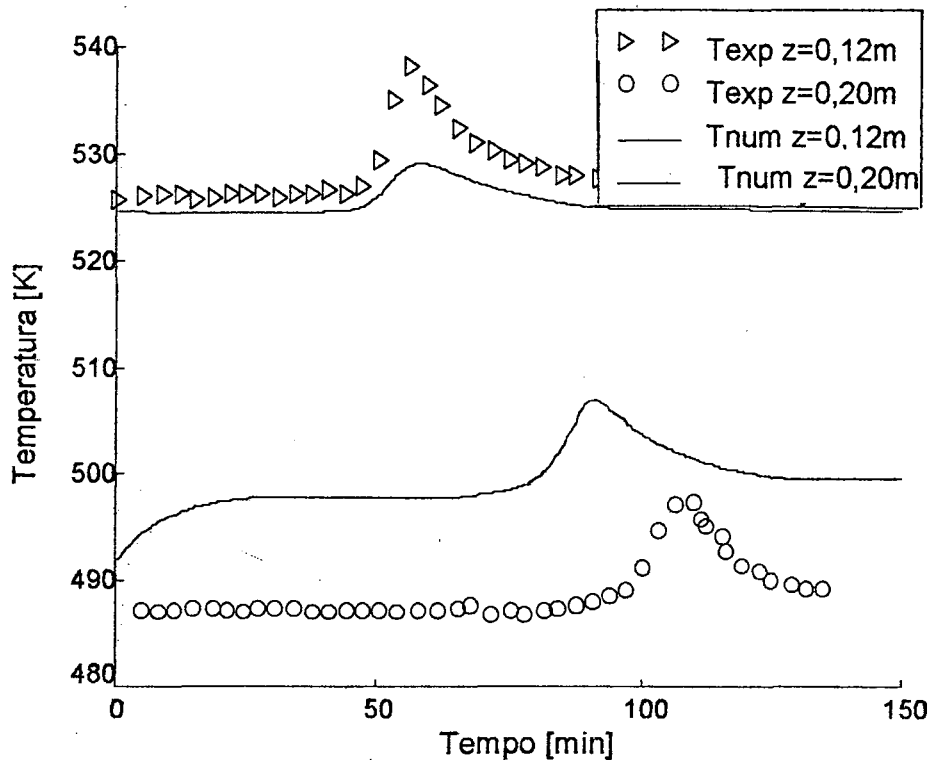


Figura 4.29 – Comportamento da temperatura na saída do leito (o), e a 10 cm da entrada do leito (Δ), na adsorção de uma mistura de n-hexano e N_2 no adsorvente de zeólita 5A, onde $y_{af} = 0,10$, $Q = 161 \text{ ml/min}$, $P_0 = 1 \text{ atm}$ e $T = 469 \text{ K}$.

A simulação numérica dos perfis de temperatura a 10 cm da entrada da coluna, à temperatura de 513 e 469 K (Figuras 4.28 e 4.29), apresentou boa concordância com os dados experimentais

O erro obtido na temperatura máxima a 10 cm da entrada, comparativamente aos dados experimentais, é de 1,19% e 1,49%, para $T = 513 \text{ K}$ e 469 K , respectivamente. Para o perfil de temperatura à saída da coluna, obteve-se um erro de 2,60% e 2,41%, para $T = 513 \text{ K}$ e 469 K , respectivamente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A separação e /ou purificação de gases fazem parte dos processos mais utilizados nas indústrias para remoção de emissões tóxicas à atmosfera, uma vez que, ao contrário dos lançamentos líquidos ao meio ambiente, o ar não pode ser tratado ou recuperado.

Um dos processos que mais vem sendo utilizado nos últimos anos é o processo de adsorção, por possuir a capacidade de separar pequenas quantidades de gases de uma mistura, com ótima eficiência, desde que o adsorvente utilizado seja adequado para a separação desejada.

O objetivo deste trabalho foi o de modelar e simular o processo de separação e/ou purificação de gases orgânicos, considerando-se as

características dos adsorventes (zeólitas sintéticas), além das propriedades de equilíbrio e isotermas. Quanto à isoterma de adsorção, foi utilizada a descrita por Nitta *et al.* (1979).

Na modelagem foram consideradas as hipóteses de sistema não isotérmico e não adiabático, comportamento do gás como ideal, a pressão total permanece constante durante todo o processo de adsorção, o fluxo mássico é descrito por um modelo de dispersão axial, o mecanismo de transferência de massa inclui a resistência externa no filme fluido e a difusão no macroporo e, por último, a resistência de transferência de calor ocorre no filme do fluido externo em torno do adsorvente.

As equações governantes foram discretizadas empregando-se o Método de Volumes Finitos e as funções de interpolação do esquema “*Weight Upstream Differencing Scheme*” (WUDS).

A modelagem e simulação de uma unidade de adsorção de leito fixo foi submetida à validação através da confrontação com dados experimentais encontrados na literatura.

O algoritmo computacional pode prever o comportamento de uma coluna de adsorção de leito fixo, através da variação da concentração, da temperatura e do fluxo de alimentação, obtendo-se o campo de concentração e temperatura no interior da coluna em função do tempo de operação.

Para a comprovação da metodologia apresentada, simulou-se a separação de parafinas: n-pentano, isopentano e n-hexano, numa coluna de adsorção de leito fixo. Nesta coluna, foram obtidos os perfis numéricos e comparados com os perfis experimentais apresentados por Silva e Rodrigues (1997).

Os resultados numéricos, os quais avaliaram a influência da temperatura da alimentação na separação da mistura do n-pentano e isopentano próximo ao meio da coluna e na saída, foram confrontados com os

resultados experimentais, obtendo-se um erro máximo na temperatura máxima de 1,08%. A influência da pressão parcial no desempenho do processo de adsorção foi avaliada, tendo sido obtido um erro máximo na temperatura máxima de 1,16% para temperaturas mais elevadas e de 0,97% para temperaturas mais baixas. A influência do fluxo de alimentação na transferência de massa também foi analisada, tendo sido obtido um erro máximo de 1,07%, quando confrontados os resultados numéricos com os experimentais.

O comportamento da unidade para a adsorção do n-hexano também foi analisado, variando-se a temperatura de alimentação e mantendo-se praticamente fixas a pressão parcial e o fluxo de alimentação. Os resultados numéricos foram comparados com os resultados experimentais obtendo um erro máximo da ordem de 2,6%.

Estes resultados demonstram que a metodologia numérica desenvolvida fornece dados bastante confiáveis para a análise do comportamento de uma coluna de adsorção de leito fixo.

Para trabalhos futuros, sugere-se a modelagem e simulação de outros sistemas gasosos com maior número de componentes e a confrontação com dados experimentais.

Sugere-se ainda a utilização de outras isotermas de adsorção para a mesma metodologia numérica, e a confrontação com resultados experimentais.

Por fim, sugere-se que os parâmetros de transferência de calor e massa sejam determinados experimentalmente, a fim de que se possa prever com maior precisão o comportamento térmico e mássico da coluna de adsorção de leito fixo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBRIGHT, R. L. "Porous Polymers as na Anchor for Catalysis. React. Polym.", 4., 155 (1986).
- BRUNAUER, S., DEMING, L. S., DEMING, W. E. and TELLER, E., "On a Theory of the Van der Waals Adsorption f Gases", Journal Am. Chemical Soc. 62 (1940).
- COULSON, J. M., J. F. RICHARDSON , "Tecnologia Química", 2a. Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Reimpressão (1982).
- FURLAN, L. T., M. MAZZOTTI, M. MORBIDDELLI, "Separação dos Isômeros Xilenos por Adsorção em Fase Vapor Utilizando a Tecnologia dos Leitos Móveis Simulados", 1º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, pp.101-109, UFC-Fortaleza (1997).
- GARCIA, A. A., KING, C. J., "The Use of Basic Polymer Sorbents for the Recovery of Acetic Acid from Dilute Aqueous Solution.", Ind. Eng. Chem. Res. 28, 204 (1989).
- GHIA, U., GHIA, K. N. and SHIN, C. T., "High - Re Solution for Incompressible Flow Using the Navier-Stokes Equations and a Multi Grid Method", Journal of Computational Physics, vol 48, pp. 387-411 (1982).
- GLUECKAUF, E., "Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography". J. Chem. Soc. 1955, 51, 1540.

- GUELLI ULSON de SOUZA, S. S. AA., "Um Esquema Numérico Utilizando Variáveis Co-localizadas com Função de Interpolação Completa para a Solução de Problemas de Escoamento de Fluidos", Tese de Doutorado, UFSC (1992).
- HOLCOMBE, T. C., SAGER, T. C., VOLLES, W. K., ZARCHY, A., "Isomerization Process.", U. S. Patent 4,929,799 (1990).
- HSU, L. K. P.; HAYNES, H. M., "Effective diffusivity by the gas chromatography technique: Analysis and application to measurements of diffusion of various hydrocarbons in zeolite NaX". Aiche J. 1981, 27, 81-91.
- KAPOOR, A & YANG, R. T., "Separation of Hydrogen-lean Mixtures for a High-purity Hydrogen by Vacuum Swing Adsorption.", Separation Science and Technology, vol. 23, n.1-3, pp. 153-178 (1988).
- KIKKINIDES, E. S., YANG, R. T., " Effects of Bed Pressure Drop on Isothermal and Adiabatic Adsorber Dynamics, Chem. Eng. Sci., 32, 10 (1993).
- KULVARANON, S. "An Study of Adsorption and Variable Temperature Desorption of Ethanol-Water, Propane-Propylene, and HydrogenSulfide-Carbon Dioxide Propaane. M.S. Thesis, University of Missouri – Rolla (1988).
- KUO, Y., MUNSON, C. L., RIXEY, W. G., GARCIA, ^{a a}, FRIERMAN, M., KING, C. J., Use of Adsorbents for Recovery of Acetic Acid from Aqueous Solutions. Part 1 – Factors Governing Capacity.", Sep. Purif. Methods, 16 (1), 31 (1987).

LAYTON, L., YOUNGQUIST, G. R., "Sorption of Sulfur Dioxide by Ion-Exchange Resins.", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 8, 317 (1969).

LEWIS, W. K., GILLILAND, C. R., CHERTOW, B., CADOGAN, W. P., "Adsorption Equilibria of Hydrocarbon Mixtures. *Ind. Eng. Chem.* 1950a, 42, 1319.

LEWIS, W. K., GILLILAND, C. R., CHERTOW, B., HOFFMAN, W. H., "Vapor Adsorbate Equilibrium I. Propane-Propylene on Activated Carbon and on Silica Gel", *Ind Eng.* 1950b, 42, 1153.

LEWIS, W. K., GILLILAND, C. R., CHERTOW, B., CADOGAN, W. P., "Adsorption Equilibria Pure Gas Isotherms. *Ind. Eng. Chem.* 1950c, 42, 1326.

MALISKA, C. R. *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional fundamentos e coordenadas generalizadas.* Rio de Janeiro: LTC, 1995.

MAZZOTTI, M., R. BACIOCCHI, G. STORTI and M. MORBIDELLI, "Vapor-Phase SMB Adsorptive Separation of Linear/Nonlinear Paraffins", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 2313-2321 (1996).

MAZZOTTI, G. STORTI and M. MORBIDELLI, "Robust Design of Countercurrent Adsorption Separatio: 3. Nonstoichiometric Systems", *A. I.Ch.E. Journal*, 42, no.10, 2784-2796 (1996b).

MINKKINEN, A., MANK, L., JULLIAN, S., "Process for the Isomerization of C5/C6 Normal Paraffins with Recycling of Normal Paraffins.", U.S. Patent 5,233,120 (1993).

MORBIDELLI, M., G. STORTI, S. CARRÀ, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25 (1986)89.

NITTA, T., SHIGETOMI, T., KURO-OKA, M., KATAYAMA, T., "Na Adsorption Isotherm of Multi-site Occupancy Model for Homogeneous Surface. *J. Chem. Eng. Jpn.* 17, 39-45 (1984).

RAGHURAM, S., WILCHER, S. A., "The Separation of n-paraffins from Paraffin Mixtures: The Vapor-phase Process.", AICHE Annual Meeting, Los Angeles, CA, Nov 17-22 (1991a).

RAGHURAM, S., WILCHER, S. A., "The Separation of n-paraffins from Paraffin Mixtures: The Liquid-phase Process.", AICHE Annual Meeting, Los Angeles, CA, Nov 17-22 (1991b).

RAITHBY, G. D., "Prediction of Dispersion by Surface Discharge", Basin Investigation and Modelling Section, Canada centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, Canada (1976).

RHEE, H. K., R. ARIS, N. AMUNDSON, *First order partial differential equations*, Vol II, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1989).

ROHM & HAAS COMPANY, "Separation Technologies", Bulletin PDS-0170A, Rohm & Haas Company, Philadelphia, PA, (1989).

ROZICH, A., "Tackle Airborne Organic Vapors with Biofiltration", *Environmental Engineering World.*, 32-34, July-August (1995).

RUCKENSTEIN, E., VAYNATHAN and YOUNGQUIST, G. R., "Sorption in Solids with Bidisperse Porous Structures.", *Chem. Eng. Sci.*, 26, 1305-1317 (1971).

RUTHVEN, D. M., "Zeolites as Selective Adsorbents.", Chemical Engineering Progress, vol. 84, n. 2, pp. 42-50 (1988).

RUTHVEN, D. M., "Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, 1984.

SCHNEIDER, G.E. and M. ZEDAN, "A Modified Strongly Implicit Procedure for the Numerical Solution of Field Problem", Numerical Heat Transfer, 4, 1-19 (1981).

SCHVARTZMAN, M. M., V. de VASCONCELOS and Wander L. Vasconcelos, "Caracterização de Zeólitas e de Leitos Adsorvedores", 1º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, pp. 64-69, CDTN-Belo Horizonte (1997) e EEUFMG-Belo Horizonte (1997).

SILVA, J. A C., A E. RODRIGUES, "Fixed-Bed Adsorption of n-Pentane/ Isopentane Mixtures in Pellets of 5A Zeolite", Ind. Eng. Chem. Res. 36, pp. 3769-3777 (1997).

SILVA, J. A C., A E. RODRIGUES, "Equilibrium and Kinetics of n-Hexane Sorption in Pellets of 5A Zeolite", AIChE Journal Vol. 43, Nº 10, pp. 2524-2534 (1997).

SIRCAR, S. & KRATZ, W. C., "A Pressure Swing Adsorption Process for Production of 23-50% oxygen-enriched air.", Separation Science and Technology, vol. 23, n. 4 e 5, pp. 437-450 (1988).

STORTI, G., M. MAZZOTTI, L. T. FURLAN, M. MORBIDELLI, "Adsorption Processes for Gas Separation, (Ed. F. Meurier and M. D. LeVan), Group Français de Génie des Procédés, Nancy, p.219 (1991).

- SUZUKI, M., Adsorption Engineering, Kodansha and Elsevier Science Publishers, 1990.
- TUSHAR, K., HON-DA LIN, and ANTHONY L. HINES, "Híbrido Adsorption-Distillation Process for Separating Propane and Propylene", *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 2390-2399 (1993).
- ULSON DE SOUZA, A. A., "Um Esquema para Minimização da Difusão Numérica na Solução de Escoamentos em Geometrias Arbitrárias", Tese de Doutorado, UFSC (1992).
- ULSON DE SOUZA, A. A., MALISKA, C. R., "Utilização de Malhas Adaptativas em Problemas com Recirculação", *Simpósio Mineiro de Mecânica Computacional*, Belo Horizonte, p. 320-326, 1991.
- WAKAO, N., "Particle-to-fluid transfer coefficients and fluid diffusivities at low flow rate in packed beds." *Chem. Eng.Sci.* 1975, 31, 1115.
- WAKAO, N.; FUNAZKRI, T., "Effect of fluid dispersion coefficients on fluid-to-particle mass transfer coefficients in packed beds." *Chem. Eng.Sci.* 1978, 33, 1375.
- WATTERS, J. C., SMITH, T. G., "Pilot-Scale synthesis of Micropore Styrene-Divinylbenzene Copolymers.", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 18, 591 (1979).
- WHITE, D. H. Jr., "Practical Aspects of Air Purification by Pressure Swing Adsorption.", *Aiche Symposium Series*, vol.84, n.264, pp. 129-132 (1988).
- YANG, R. T., "Gas Separation by Adsorption Processes, Butterworths, Boston (1987).