



LUCAS STINGUEL

**IMPLEMENTAÇÃO DE UM MODELO DE ADSORÇÃO NO SOFTWARE EMSO  
PARA SEPARAÇÃO DA MISTURA ETANOL-ÁGUA**

Campinas  
2015





UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

LUCAS STINGUEL

**IMPLEMENTAÇÃO DE UM MODELO DE ADSORÇÃO NO SOFTWARE EMSO  
PARA SEPARAÇÃO DA MISTURA ETANOL-ÁGUA**

Dissertação apresentada à Faculdade  
de Engenharia Química da Universidade  
Estadual de Campinas como parte dos  
requisitos exigidos para a obtenção do  
título de Mestre em Engenharia Química

Orientador: Prof.º Dr.º Reginaldo Guirardello  
Co-Orientador: Prof.ª Dr.ª Maria Regina Wolf Maciel

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA  
DISSERATAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO LUCAS  
STINGUEL, E ORIENTADA PELO PROF. DR. REGINALDO  
GUIARDELLO.

---

Reginaldo Guirardello

CAMPINAS  
2015

Ficha catalográfica  
Universidade Estadual de Campinas  
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura  
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

St56i Stinguel, Lucas, 1990-  
Implementação de um modelo de adsorção no software EMSO para separação da mistura etanol-água. / Lucas Stinguel. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Reginaldo Guirardello.

Coorientador: Maria Regina Wolf Maciel.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Água. 2. Etanol. 3. Adsorção. 4. Desidratação. 5. Simulação. I. Guirardello, Reginaldo, 1961-. II. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Implemetation of an adsorption model in EMSO software for separation of ethanol-water mixture.

**Palavras-chave em inglês:**

Water

Ethanol

Adsorption

Dehydration

Simulation

**Área de concentração:** Desenvolvimento de Processos Químicos

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Reginaldo Guirardello [Orientador]

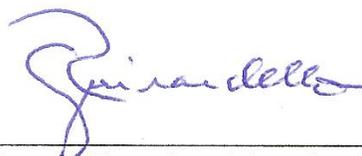
Edson Antonio da Silva

Liliane Maria Ferrareso Lona

**Data de defesa:** 20-02-2015

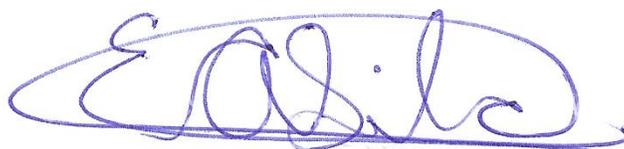
**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Lucas Stinguel e aprovada em 20 de fevereiro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



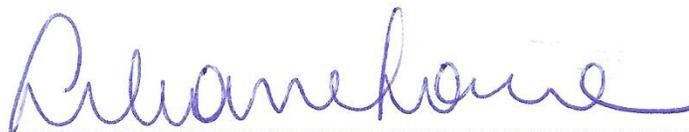
---

Prof. Dr. – Reginaldo Guirardello



---

Prof. Dr. Edson Antonio da Silva



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Liliane Maria Ferrareso Lona



## RESUMO

Um dos principais problemas na produção de etanol é o elevado custo energético associado a sua separação por causa do excesso de água e a existência de um azeótropo na mistura etanol-água, levando em conta que através da destilação convencional esta mistura só pode ser separada até um máximo de 95% em peso. Para produzir o etanol anidro é necessário mais um tipo de destilação, chamada de desidratação, onde as mais utilizadas são as destilações azeotrópica e extrativa, mas a produção via adsorção vem crescendo bastante nos últimos anos devido a necessidade de um produto mais puro. No entanto o projeto de adsorção para separar o etanol da água é muito trabalhoso, já que este deve operar em ciclos, isso leva ao uso da simulação como uma saída para o projeto de um processo de adsorção. Entre os simuladores disponíveis no mercado existe o EMSO, que é um simulador de fácil acesso e gratuito, porém o EMSO não possui um modelo de adsorção dentro de sua biblioteca. Com isso o objetivo principal do presente trabalho é a implementação de um modelo de adsorção no software EMSO para a separação da mistura etanol-água. O modelo matemático utilizado neste trabalho foi retirado da literatura, o qual foi utilizado para desidratação de etanol em um ciclo de adsorção completo. As simulações de adsorção foram realizadas com o tempo total de 345s, já que esse é o tempo gasto para que uma coluna fique saturada em um ciclo de adsorção. Foi atingindo o perfil de fração molar de água satisfatório nas simulações o que leva a concluir que o software EMSO pode muito bem ser utilizado para a simulação de um processo de separação da mistura etanol-água por adsorção.

**Palavras Chave:** Água-Etanol, Adsorção, Desidratação, Simulação, EMSO.



## ABSTRACT

A major problem in ethanol production is the high energy cost associated with their separation because of excess water and the existence of an azeotrope in ethanol-water mixture, taking into account that through the conventional distillation this mixture can be separated to a maximum of 95% by weight. To produce anhydrous ethanol is required another distillation type, called dehydration, where the most used are the azeotropic and extractive distillation, but the production by adsorption has increased greatly in recent years because of the need for a more pure product. However the adsorption project to separate ethanol from water is very laborious, since it must operate in cycles, this leads to the use of simulation as an outlet for the design of an adsorption process. Among the simulators available in the market there is EMSO, which is an easily accessible and free simulator, but EMSO has no adsorption model in your library. Thus the main objective of this work is the implementation of an adsorption model in EMSO software to separate the ethanol-water mixture. The mathematical model used in this study were taken from the literature, which was used for ethanol dehydration in a complete adsorption cycle. The adsorption simulations were performed with the total time of 345s, since this is the time taken for a column is saturated in an adsorption cycle. The water mole fraction profile satisfactorily in the simulations which leads to the conclusion that the EMSO software may well be used for the simulation of a process of separation of ethanol-water mixture by adsorption has been reached.

**Key Words:** Water-Ethanol, Adsorption, Dehydration, Simulation, EMSO.



# Sumário

Lista de Figuras .....	xvii
Nomenclatura.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 Objetivos Específicos.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 Bioetanol .....	5
3.2 Processos de Desidratação .....	7
3.2.1 Destilação Azeotrópica.....	8
3.2.2 Destilação Extrativa.....	8
3.2.3 Desidratação via Processo Cíclico de Adsorção .....	9
3.2.3.1 Processo PSA de Adsorção .....	10
3.3 Fundamentos de Adsorção .....	13
3.3.1 Equilíbrio .....	15
3.3.2 Isotermas de Adsorção.....	15
3.3.2.1 Isoterma de Freundlich .....	17
3.3.2.2 Isoterma de Langmuir .....	17
3.3.3 Curva de Ruptura .....	18
3.3.4 Cinética de Adsorção .....	20

3.4	Adsorventes .....	22
3.4.1	Adsorventes Hidrofílicos na Separação Etanol-Água .....	25
3.4.2	Adsorventes Hidrofóbicos na Separação Etanol-Água.....	28
3.4.3	Zeólitas.....	31
3.4.3.1	Zeólitas 3A .....	34
3.5	EMSO (Environment for Modelling, Simulation and Optimization) .....	35
3.5.1	Model.....	36
3.5.2	O <i>FlowSheet</i> e seus <i>Devices</i> .....	37
3.6	Aplicações do Etanol Anidro .....	38
4	METODOLOGIA.....	40
4.1	Validação do Software EMSO para a Simulação de uma Coluna de Adsorção.....	42
4.1.1	Balanco Material.....	43
4.2	Aplicação da Variação de Pressão .....	45
4.2.1	Balanco de Momentum.....	45
4.3	Aplicação da Variação da Velocidade Superficial do Fluido .....	46
4.4	Métodos Numéricos para Resoluções de Equações Diferenciais Parciais	47
4.4.1	Método das Linhas .....	48
4.4.2	Diferenças Finitas.....	48
4.4.3	Estabilidade Numérica.....	49

5	RESULTADOS .....	50
5.1	Validação do Software EMSO para a Simulação de uma Coluna de Adsorção.....	51
5.2	Aplicação da Variação de Pressão .....	54
5.3	Aplicação da Variação da Velocidade Superficial do Fluido .....	58
5.4	Dificuldades Encontradas .....	63
6	Conclusões.....	64
7	Referências.....	66
	APÊNDICE 1 .....	72
	APÊNDICE 2 .....	76



## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus que permitiu que isso tudo acontecesse, e que sempre ilumina meus passos para que eu sempre siga em frente não importando a dificuldade encontrada.

Aos meus pais Benevenuto e Dirley, a minha irmã Milena, meu cunhado Fernando e minha sobrinha Maria Fernanda que sempre me apoiaram nos momentos em que nada parecia dar certo. Obrigado pelo incentivo e apoio.

Ao meu professor orientador Reginaldo pela orientação, apoio e confiança.

Aos companheiros de laboratório (Valter, Tony, Marcelo, Daison e Fernando) pelo o apoio durante todo o desenvolvimento do trabalho.



## Lista de Figuras

Figura 1: Produção de etanol no Brasil de 2002-2011. ....	5
Figura 2: Equilíbrio líquido-vapor para a mistura etanol-água, a 1 bar.....	7
Figura 3: Ilustração de um ciclo PSA com dois leitos adsorventes. ....	11
Figura 4: Tipos de isotermas para adsorção física.....	16
Figura 5: Esquema do deslocamento da zona de transferência de massa em uma coluna de leito fixo.....	19
Figura 6: Representação da curva de ruptura para um adsorvato. ....	20
Figura 7: Os quatro passos da adsorção.....	22
Figura 8: Sequência esquemática de formação da zeólita Y.....	32
Figura 9: Estrutura da zeólita 3A.....	34
Figura 10: Exemplo de um Model no software EMSO.....	36
Figura 11: Exemplo de um FlowSheet no software EMSO. ....	38
Figura 12: Cópia de Fonseca (2011) - Concentração de água e etanol na corrente de produto para o primeiro ciclo de adsorção. ....	50
Figura 13: Curva de ruptura para a fração molar de água com o intervalo de tempo de 5s. ....	51
Figura 14: Curva de ruptura para a fração molar de água com o intervalo de tempo de 4s. ....	52
Figura 15: Curva de ruptura para a fração molar de água com o intervalo de tempo de 3s. ....	52

Figura 16: Curva de ruptura para a fração molar de água com o intervalo de tempo de 2s. ....	53
Figura 17: Curva de ruptura para a fração molar de água com o intervalo de tempo de 1s. ....	53
Figura 18: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando pressão variável com o intervalo de tempo de 5s. ....	55
Figura 19: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando pressão variável com o intervalo de tempo de 4s. ....	55
Figura 20: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando pressão variável com o intervalo de tempo de 3s. ....	56
Figura 21: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando pressão variável com o intervalo de tempo de 2s. ....	56
Figura 22: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando pressão variável com o intervalo de tempo de 1s. ....	57
Figura 23: Variação de pressão entre a entrada e saída da coluna. ....	58
Figura 24: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando velocidade variável com o intervalo de tempo de 5s. ....	59
Figura 25: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando velocidade variável com o intervalo de tempo de 4s. ....	60
Figura 26: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando velocidade variável com o intervalo de tempo de 3s. ....	60
Figura 27: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando velocidade variável com o intervalo de tempo de 2s. ....	61

Figura 28: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando velocidade variável com o intervalo de tempo de 1s. .... 61

Figura 29: Variação da velocidade na direção axial do leito adsorvente..... 62



## Nomenclatura

$Y_i$  – Fração molar da água (-);

$Y_F$  – Fração molar da água de alimentação (-);

$T$  – Temperatura (K);

$T_F$  – Temperatura de alimentação (K);

$P$  – Pressão (kPa);

$P_F$  – Pressão de alimentação (kPa);

$u$  – Velocidade superficial do fluido (m/s);

$u_F$  – Velocidade superficial do fluido de alimentação (m/s);

$L$  – Comprimento do leito (m);

$D$  – Diâmetro do leito (m);

$\varepsilon$  – Porosidade (-);

$Q$  – Calor de adsorção (kJ/mol);

$D_{ax}$  – Coeficiente de dispersão axial (m<sup>2</sup>/s);

$\rho_s$  – Densidade do sólido (kg/m<sup>3</sup>);

$r_p$  – Raio da partícula adsorvente (m);

$q_i^s$  – Concentração de saturação da quantidade de água no adsorvente (mol/kg);

$T_0$  – Temperatura de referência (K);

$K_0$  – Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir à temperatura de referência (1/Pa);

$c_i$  – Concentração molar de água na fase fluida (mol/L);

$z$  – Posição axial da coluna (m);

$q_i$  – Concentração molar de água no adsorvente (mol/kg);

$R$  – Constante universal dos gases (J/molK);

$K$  – Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir (1/Pa);

$\varepsilon_b$  – Porosidade da carga (-);

$Re_p$  – Número de Reynolds da partícula adsorvente (-);

$\rho_g$  – Densidade do gás (kg/m<sup>3</sup>);

$d_p$  – Diâmetro da partícula adsorvente (m);

$t$  – Tempo de operação (s);

# 1 INTRODUÇÃO

Atualmente a produção de etanol vem crescendo no Brasil, sendo que, segundo a CONAB (2014) a produção da safra 2013/14 atingiu o valor de 27,96 bilhões de litros, tendo um aumento de 14,94% em relação à safra de 2012/13. Sendo que destes valores 12,02 bilhões de litros é de etanol anidro, apresentando um crescimento de 21,96% na produção.

O principal incentivo para produção de etanol no Brasil começou nos anos 80 com o intuito de produzir um combustível alternativo, visando diminuir a dependência das importações de petróleo e minimizar o impacto que as flutuações do mercado ocasionavam nos preços. Contudo, a partir do meado da década de 80 as políticas ambientais, principalmente, o interesse de reduzir as emissões de contaminantes à atmosfera se uniram a esta motivação (GARCIA e GARCIA, 2006).

A matéria prima mais utilizada para a produção de álcool no Brasil é a cana de açúcar, que contém em seu caldo de fermentação 6-10% em peso de etanol. Contudo a mistura etanol-água proveniente do caldo da cana, possui um azeótropo que impede a separação completa da mistura pela destilação convencional, obtendo no máximo 95% em peso de etanol, que pode ser comercializado como etanol hidratado. Porém se a intenção é a comercialização de etanol anidro um outro processo de purificação é necessário.

Convencionalmente as técnicas empregadas para a purificação final são a destilação azeotrópica e a destilação extrativa, embora a importância relativa da adsorção tenha aumentado nos últimos anos como consequência da elevação dos custos energéticos, que favorecem os processos de maior eficiência térmica, e com o desenvolvimento dos processos de adsorção e a invenção das peneiras moleculares. Desta forma o processo PSA (Pressure Swing Adsorption) tornou-se uma alternativa à destilação azeotrópica (CARMO e GUBULIN, 2002).

O processo PSA é altamente usado em separação de gases, no qual consiste na passagem de uma mistura gasosa sob pressão, por um leito poroso preenchido com

um adsorvente de alta superfície específica que tem a função de aprisionar um determinado componente da mistura, deixando passar os demais. Este processo geralmente opera em ciclos com dois leitos, um leito de adsorção e um de dessorção, sendo que o leito que está realizando a adsorção sempre trabalha em pressão maior que o de dessorção. A adsorção é um processo de baixo consumo energético e tem-se convertido numa opção atrativa nos últimos anos (JACQUES, LYONS e KELSALL, 2003).

Desde o século XVIII se tem conhecimento da habilidade que sólidos porosos tem em adsorver reversivelmente grandes volumes de vapor, mas a aplicação dessa propriedade para a purificação de correntes industriais em larga escala passou a ser aplicada nas décadas de 70 e 80 (FLANIGEN, BEKKUM e JANSEN, 1991). O adsorvente comumente utilizado para a desidratação do etanol nos processos industriais é a Zeólita 3A.

As principais vantagens do processo PSA para desidratação do etanol são: produção de álcool de alta qualidade (sem contaminação por solventes) e o menor consumo energético quando comparado com os processos baseados em destilação (apenas uma etapa de vaporização é necessária) (HUANG, RAMASWAMY, *et al.*, 2008).

O projeto preciso dos processos PSA é uma tarefa difícil, já que muitos parâmetros operacionais afetam este processo de separação e, além disso, os experimentos em piloto são dispendiosos e economicamente caros. Isto leva ao interesse da utilização da simulação computacional do processo para auxiliar a otimização e a avaliação inicial de um processo PSA.

Existem vários simuladores comerciais capazes de simular um ciclo de adsorção PSA para separação da mistura etanol-água, mas como esse trabalho se encaixa em um projeto temático que visa construir uma biorrefinaria de etanol virtual no software EMSO (*Environment for Modelling, Simulation and Optimization*). Assim o EMSO será utilizado para serem realizadas as simulações desse trabalho.

EMSO é um ambiente gráfico completo e gratuito que permite ao usuário modelar processos dinâmicos ou em estado estacionário simplesmente selecionando e conectando os blocos do modelo. Onde podem ser utilizados modelos já feitos para a biblioteca de modelos do EMSO (EML) ou pode-se criar novos modelos utilizando a linguagem apropriada (SOARES, 2007).

Porém o EMSO não possui em sua biblioteca um modelo para simular uma coluna de adsorção, que é a etapa primordial do processo PSA, levando isso em conta este trabalho visa a implementação de um modelo de adsorção no software EMSO visando a separação da mistura etanol-água.

Este trabalho faz parte de um projeto temático do CTBE (Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol) junto a FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) “Simulação da Biorrefinaria de Cana-de-Açúcar de 1ª Geração na Plataforma EMSO”.

## **2 OBJETIVOS**

Este projeto tem como objetivo geral implementar um modelo de adsorção no software EMSO para separação da mistura etanol-água.

### **2.1 Objetivos Específicos**

- Validar a utilização do software EMSO com uma versão simplificada do modelo que considera pressão e velocidade superficial do fluido constante;
- Adicionar a variação de pressão ao modelo a ser implementado;
- Adicionar a variação de velocidade superficial do fluido ao modelo a ser implementado;
- Definir se o EMSO é capaz ou não de simular um processo de adsorção para separação da mistura etanol-água;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Bioetanol

O etanol é um combustível geralmente produzido por plantas cultivadas, como a cana-de-açúcar, o milho, a beterraba, entre outros. No Brasil o mesmo é produzido a partir da cana-de-açúcar, que até hoje é comprovada a melhor matéria-prima para a produção de etanol (RAIZEN, 2011).

A produção de etanol no Brasil começou a ser incentivada com a criação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) em 1975, com o intuito inicial de produzir etanol anidro para ser adicionado à gasolina (ANDRADE, CARVALHO e SOUZA, 2009). Contudo, com este programa o Brasil se tornou o segundo maior produtor mundial de etanol atrás somente do Estados Unidos (RAIZEN, 2011). Na figura 1 é apresentada a produção de etanol anidro e hidratado de 2002-2011.

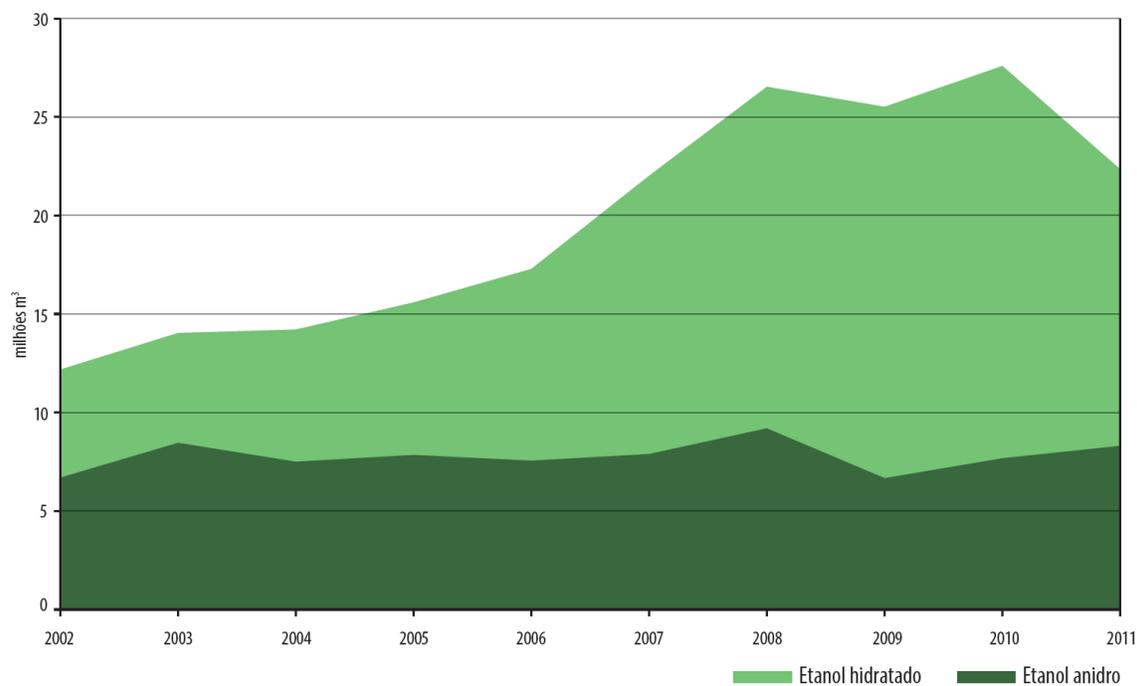


Figura 1: Produção de etanol no Brasil de 2002-2011.

Fonte: ANP

O aumento que a produção de álcool nacional nos últimos anos vem experimentando deve-se à possibilidade de que em praticamente todos os modelos de carro vem com a possibilidade de admitir diferentes misturas de etanol na gasolina, ou até rodarem com 100% de etanol hidratado. Outro fator que influi neste aumento é a oportunidade de exportação pela crescente conscientização mundial com as questões do meio ambiente, principalmente nos países da União Europeia, que preocupados em diminuir as emissões de CO<sub>2</sub> e cumprir as metas definidas pelo Protocolo de Quioto, o que têm incentivado a adoção de biocombustíveis (RAIZEN, 2011).

O processo de obtenção do etanol a partir de cana-de-açúcar pode se basear tanto na fermentação do caldo de cana direto quanto na fermentação de misturas de caldo e melaço (mosto), sendo a segunda a mais praticada no Brasil. O mosto então segue para a fermentação, onde é misturado com leveduras, e fermentado por um período de 8 a 12 horas, o mosto fermentado possui uma concentração de 7 a 10 % de álcool e é conhecido como vinho. A fermentação mais utilizada no Brasil é a Melle-Boinot, cuja a principal característica é a recuperação das leveduras do vinho mediante sua centrifugação. Com isso, terminada a fermentação, as leveduras são recuperadas e tratadas para reuso, enquanto o vinho é enviado para as colunas de destilação (BNDES e CGEE, 2008).

O álcool presente no vinho proveniente da fermentação é então separado da água por destilação. A medida que a água é removida a mistura se aproxima de um ponto conhecido como “azeótropo”, ponto em que a concentração do vapor produzido dentro da coluna passa a ter a mesma concentração do líquido, a partir disto não é possível mais a separação por destilação simples, e o máximo de concentração de etanol que se obtêm é de 97,1% em volume (v/v) equivalente a 95,5% em massa (m/m) (ZARPELON, 2008).

O azeótropo é o ponto de divisão das classes comerciais do etanol, já que o mesmo pode ser comercializado como etanol hidratado (que é a mistura etanol-água em seu ponto de azeótropo) ou pode ser comercializado como etanol anidro, porém

para a produção deste último é necessário um processo conhecido como desidratação (ZARPELON, 2008).

Os processos de desidratação mais utilizados para a produção de etanol anidro são: destilação azeotrópica (utilizando ciclohexano), destilação extrativa (utilizando monoetilenoglicol) e a desidratação por adsorção (utilizando zeólitas), esses três processos são descritos a seguir.

### 3.2 Processos de Desidratação

Devido a formação do azeótropo (Figura 2) a mistura etanol-água é considerada uma mistura não ideal, o que faz com que os componentes não possam ser separados por destilação simples. Assim, o etanol anidro deve ser obtido através de processos conhecidos como desidratação (FONSECA, 2011).

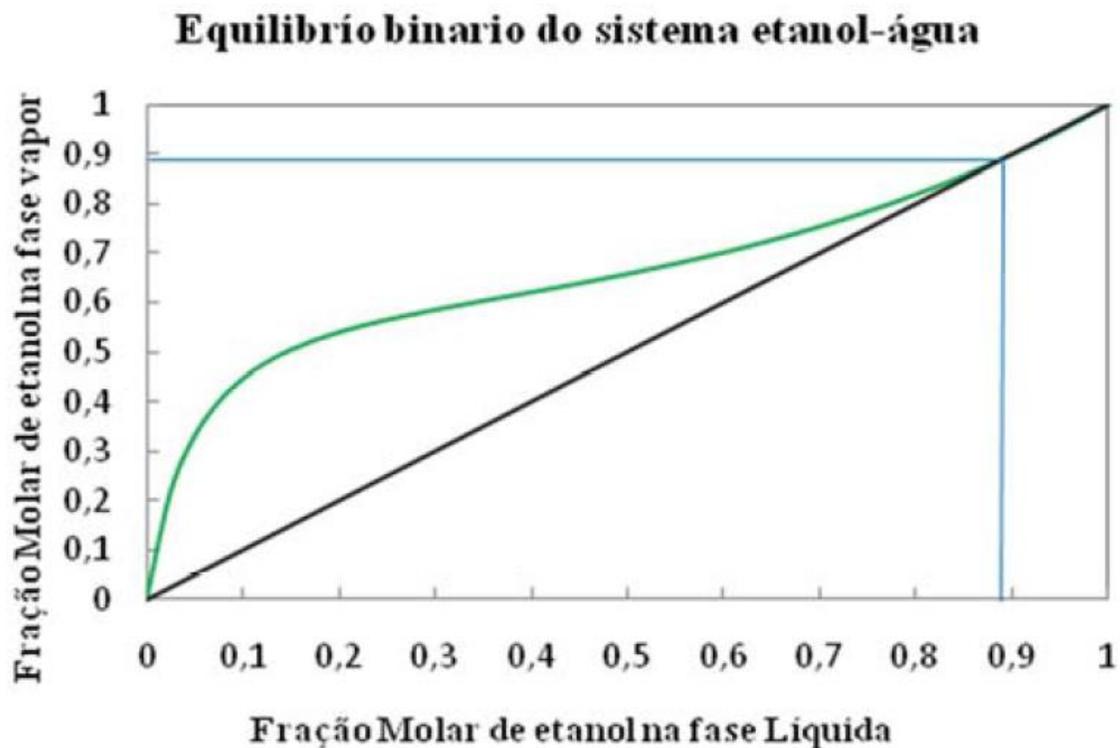


Figura 2: Equilíbrio líquido-vapor para a mistura etanol-água, a 1 bar.  
Fonte: FONSECA, 2011

Os processos de desidratação mais utilizados no Brasil são os de destilação (azeotrópica e extrativa), e devido as exigências sobre o teor de contaminantes no etanol anidro a desidratação por peneira molecular tem ganhado espaço entre os

produtores de bioetanol (FONSECA, 2011). A seguir é feita uma descrição sobre os três processos de desidratação citados anteriormente.

### **3.2.1 Destilação Azeotrópica**

Originalmente este processo utilizava o benzeno como desidratante, mas devido a sua proibição pelas características cancerígenas o ciclohexano passou a ser utilizado na destilação (MEIRELLES, 2006).

O desidratante é alimentado no topo da coluna e a mistura azeotrópica é alimentada a um terço abaixo do topo da coluna. Durante a operação o ciclohexano forma uma mistura ternária (com a água) de ponto de ebulição de 63°C, como o ponto de ebulição do etanol é de 78°C o mesmo é retirado na sua forma anidra no fundo da coluna. Enquanto a nova mistura formada é levada a uma etapa de condensação onde a mesma se separa em duas fases, sendo a fase inferior mais rica em água, que é levada a uma outra coluna onde ocorre a recuperação do ciclohexano (OLIVEIRA, VALDÉS SERRA e MAGALHÃES, 2012). O etanol anidro produzido, que possui teor alcoólico em torno de 99,3%, é condensado e armazenado.

Mesmo com as perdas de ciclohexano como contaminante e o grande consumo de vapor (1,5 – 1,6 kg de vapor/L álcool), este processo é o mais empregado nas destilarias brasileiras.

### **3.2.2 Destilação Extrativa**

A destilação extrativa ocorre de maneira similar a azeotrópica, sendo que para esse caso o desidratante mais comum é o monoetilenoglicol (MEG). O MEG entra no topo da coluna e arrasta a água para o fundo da coluna, a mistura contendo água, MEG e uma pequena quantidade de etanol arrastado vai para uma coluna de recuperação, nesta etapa o MEG é recuperado e volta ao processo de extração. Os vapores de etanol anidro são retirados no topo da coluna, passam por condensação e partem para o armazenamento (OLIVEIRA, VALDÉS SERRA e MAGALHÃES, 2012).

Existem outros tipos de solventes que podem ser utilizados na destilação extrativa, sendo eles: solvente líquido, mistura de sal dissolvida em solvente líquido, líquidos iônicos ou polímeros ramificados (FONSECA, 2011).

### **3.2.3 Desidratação via Processo Cíclico de Adsorção**

A primeira planta de desidratação de álcool via peneira molecular foi implantada no Brasil em 1992 pela empresa Codistil, juntamente com K-Engineering e Zeochem, localizada em Serrana – SP com capacidade de produção entre 550 e 600 m<sup>3</sup>/dia. Nesta planta foram coletados dados e o projeto foi reformulado para em 1996 serem inauguradas mais 4 plantas utilizando peneira molecular. Desde então o processo vem passando por melhorias para cada vez mais aumentar a produção de etanol e diminuir a quantidade de vapor consumido (DEDINI-INDÚSTRIAS DE BASE, 2011).

Nesse caso a mistura etanol-água é vaporizada e superaquecida para ser enviada para a coluna de desidratação, que está recheada de zeólita (peneira molecular) que irá separar a água do etanol por um processo semelhante a peneiração. A água é adsorvida pelos microporos da zeólita, já que suas moléculas têm diâmetro inferior ao tamanho do microporo, enquanto o etanol passa pela resina sem ser adsorvido, já que suas moléculas têm diâmetro maior que o tamanho do microporo. Assim os vapores de álcool anidro são retirados da coluna de desidratação e condensados. Depois de algum tempo de operação a zeólita deve passar por regeneração (OLIVEIRA, VALDÉS SERRA e MAGALHÃES, 2012).

Para que a desidratação do etanol por adsorção ocorra em regime estacionário é necessário realizar o processo em ciclo utilizando pelo menos duas colunas, em que, enquanto em uma coluna ocorre a adsorção a outra está sendo regenerada.

Os processos de separação por adsorção são compostos por duas etapas principais. (1) Adsorção, etapa onde o composto desejado é adsorvido pelo adsorvente. (2) Regeneração ou Dessorção, etapa onde o composto adsorvido é removido do adsorvente (regeneração do adsorvente) para que o processo possa recomeçar. Existem ainda dois fatores que são cruciais para determinar a

viabilidade de um processo de adsorção, que são eles a eficiência e o custo de regeneração (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994).

Existem alguns tipos de dessorção e regeneração disponíveis, como apresentado abaixo:

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

Dos acima citados o mais utilizado para separar a mistura etanol-água é o processo PSA, que tem como característica operar entre duas pressões, a pressão de adsorção e a de dessorção, sendo a primeira sempre maior. (CRITTENDEN e THOMAS, 1998).

A grande vantagem da utilização de peneira molecular para a desidratação do etanol deve-se ao fato de não ser necessário o uso de nenhum outro composto químico durante o processo, fazendo com que o produto final não contenha traços de contaminantes. O álcool assim produzido é destinado principalmente às indústrias farmacêuticas e de alimentos, sendo que com a maior qualidade atingida a exportação para o mercado americano, europeu e asiático será facilitada (FONSECA, 2011).

A utilização de peneira molecular requer maior investimento inicial, mas em compensação o custo operacional é menor, já que o consumo de vapor é cerca de 30% mais baixo do que os demais processos, pois é necessária apenas uma etapa para superaquecer a mistura vaporizada proveniente da destilação convencional. Tal redução no consumo de vapor torna possível a produção de etanol anidro em indústrias que tem produção limitante em caldeiras (RENUKA DO BRASIL, 2011).

### **3.2.3.1 Processo PSA de Adsorção**

*Pressure Swing Adsorption* (PSA) é um processo de adsorção física, utilizado para separação e purificação de misturas gasosas, que surgiu no final da década de 50,

tendo sua primeira patente em 1960 nos Estados Unidos por C.W. Skarstrom, mas esse processo obteve aceitação comercial apenas na década de 80 (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994).

Geralmente na utilização do processo PSA a separação das misturas gasosas se dá por: adsorção seletiva (separação de equilíbrio), diferença nas taxas de difusão dos componentes através das partículas adsorventes (separação cinética) e peneira molecular (utilizado para a separação da mistura etanol-água).

Dentre os processos aplicados industrialmente para a desidratação do etanol o único que não se baseia nos princípios de destilação é a peneira molecular (MEIRELLES, 2006). O adsorvente comumente utilizado na separação da mistura etanol-água são zeólitas hidrofílicas do tipo 3A, a configuração usualmente utilizada para esse tipo de processo é apresentada na figura 3.

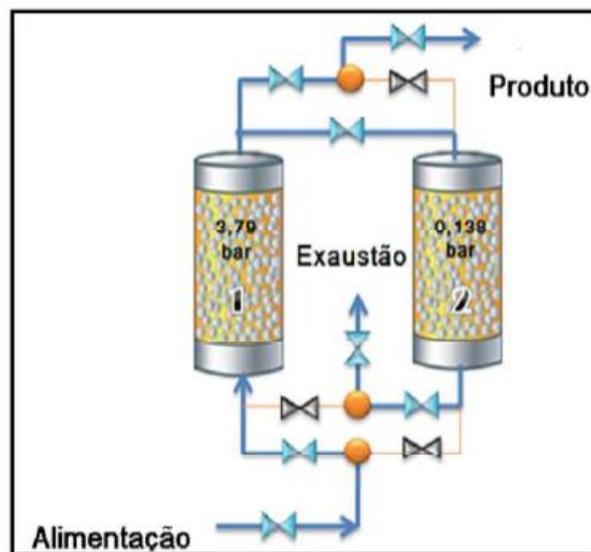


Figura 3: Ilustração de um ciclo PSA com dois leitos adsorventes.

Basicamente o processo PSA é constituído de dois leitos que sofrem pressurização e despressurização de forma alternada. Acontecem quatro etapas principais começando pela pressurização, que é seguida pela alimentação (etapa em que ocorre a adsorção), posteriormente ocorre a despressurização (*blowdown*) e por último a purga (HENLEY e SEADER, 1990). Tais etapas são descritas mais detalhadamente a seguir.

- **Pressurização**

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

- **Alimentação**

Essa é a etapa em que ocorre a adsorção, durante a alimentação três regiões distintas são criadas dentro da coluna.

Próximo à entrada de alimentação o leito está saturado com o adsorvato e a fase gasosa tem a composição da alimentação. Próximo à saída o leito ainda está livre de adsorvato e a fase gasosa tem a composição do produto. A região entre a entrada e a saída da coluna é chamada de zona de transferência de massa, e nesta zona a adsorção ocorre e a composição da fase gasosa varia rapidamente com a posição axial.

- **Despressurização**

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

- **Purga a baixa pressão**

Para completar a regeneração do leito, o adsorvente é purgado com um gás da qualidade do produto a baixa pressão, geralmente em contracorrente com a direção do gás de alimentação.

As principais aplicações de PSA podem ser encontradas na produção de oxigênio do ar, desumidificação de gases e purificação de hidrogênio. Outras aplicações incluem a remoção de dióxido de carbono, recuperação de gás de resíduos

radioativos, o enriquecimento de recuperação de gases raros, purificação do hélio, a purificação de gases de efeito natural, a separação de isômeros e separação de monóxido de carbono. Separação de monóxido de carbono envolve a adsorção química sobre adsorventes complexos.

### **3.3 Fundamentos de Adsorção**

Muitos processos físicos e químicos ocorrem na fronteira entre duas fases, enquanto outros são iniciados na interface. A mudança na concentração de uma determinada substância em sua interface quando comparada com as fases vizinhas é classificada como uma adsorção (DABROWSKI, 1999).

O processo de adsorção é definido como uma separação onde certos componentes de fluido transferem-se para a superfície de um sólido, tal transferência ocorre devido a habilidade do sólido (adsorvente) em concentrar em sua superfícies algumas substâncias (adsorvato) a partir de soluções (adsortivos). Normalmente, o sólido adsorvente se encontra em leito fixo enquanto a fase fluida passa pelo mesmo continuamente até ocorrer a saturação do sólido fazendo com que a separação não seja satisfatória. Ocorrendo a saturação o fluxo é desviado para um segundo leito, permitindo que o primeiro leito seja substituído ou regenerado. Com isso o processo é contínuo para a fase fluida e descontínua para o leito fixo de sólidos (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 2002).

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

Existem dois tipos de adsorção: a física e a química. A adsorção física, também conhecida como adsorção de Van der Waals, é um processo facilmente reversível que ocorre devido ao resultado das forças intermoleculares de atração entre as moléculas do sólido e a substância adsorvida, ou seja, esta operação ocorre quando houver maior interação entre as forças intermoleculares do sólido com o gás do que

entre as próprias moléculas do gás, isso fará com que a substância gasosa condense sobre a superfície do sólido. A substância condensada não penetra na rede cristalina nem mesmo se dissolve no sólido, ela permanece completamente na superfície. Tal processo pode ser revertido com a diminuição da pressão da fase gasosa ou o aumento da temperatura, fazendo com que o gás sofra dessorção e seja removido do sólido de forma inalterada (TREYBAL, 1980).

A adsorção química (quimissorção) ocorre quando as moléculas de adsorvente e adsorvato se unem pela formação de ligações químicas (geralmente covalentes) com transferência de elétrons. As espécies adsorvidas ficam ligadas por forças de valência, que são as mesmas que ligam um átomo a uma molécula (CUEVAS, 2011).

Entre os dois tipos de adsorção a mais utilizada industrialmente é a física, devido ao fato das forças intermoleculares que ligam adsorvente a adsorvato serem baixas o que proporciona o processo de dessorção utilizando técnicas simples, recuperando assim o adsorvente e fazendo com que seja possível o seu uso em um novo processo (FONSECA, 2011).

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

O efeito da peneira molecular é causado por diferenças no tamanho e forma entre a abertura do cristal e a molécula do adsorvato. As zeólitas que atuam como peneiras têm poros de tamanho uniforme (3 a 10 Ångstron) que irão excluir completamente moléculas maiores que seu diâmetro. O adsorvente comumente

usado nos processos industriais para a desidratação do etanol por meio de peneiras moleculares é a zeólita 3A (FLANIGEN, BEKKUM e JANSEN, 1991).

A zeólita 3A é comumente utilizada nos desidratadores de etanol, porque os poros são de 3Å de diâmetro, enquanto as moléculas de água têm diâmetro de 2,8Å e as de etanol de 4,4Å. Isso faz com que as moléculas de água sejam fortemente atraídas pelos poros da zeólita, enquanto as moléculas de etanol são excluídas e continuam pelo leito adsorvente até saírem da coluna.

### **3.3.1 Equilíbrio**

Quando um fluido está em contato com a superfície de um sólido, as moléculas de adsorvato tendem a se transferir do fluido para o sólido, até que os potenciais químicos de ambas as fases se igualem. Assim, um equilíbrio dinâmico em que as velocidades de adsorção e dessorção são iguais é estabelecido: este fenômeno é conhecido como equilíbrio de adsorção (PEDRAZA, 1993).

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

### **3.3.2 Isotermas de Adsorção**

A isoterma de adsorção é simplesmente a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvato na fase fluida e a concentração nas partículas de adsorvente a uma temperatura determinada. Para os gases a concentração geralmente é dada em fração molar ou pressão parcial, já para os líquidos tem-se a concentração em unidade de massa, por exemplo parte por milhão. A concentração de adsorvato no sólido é dada em massa adsorvida por unidade de massa de adsorvente original (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 2002).

Brunauer et. al. (1940) definiram cinco tipos diferentes de isotermas para a adsorção física, que são representadas na figura 4.

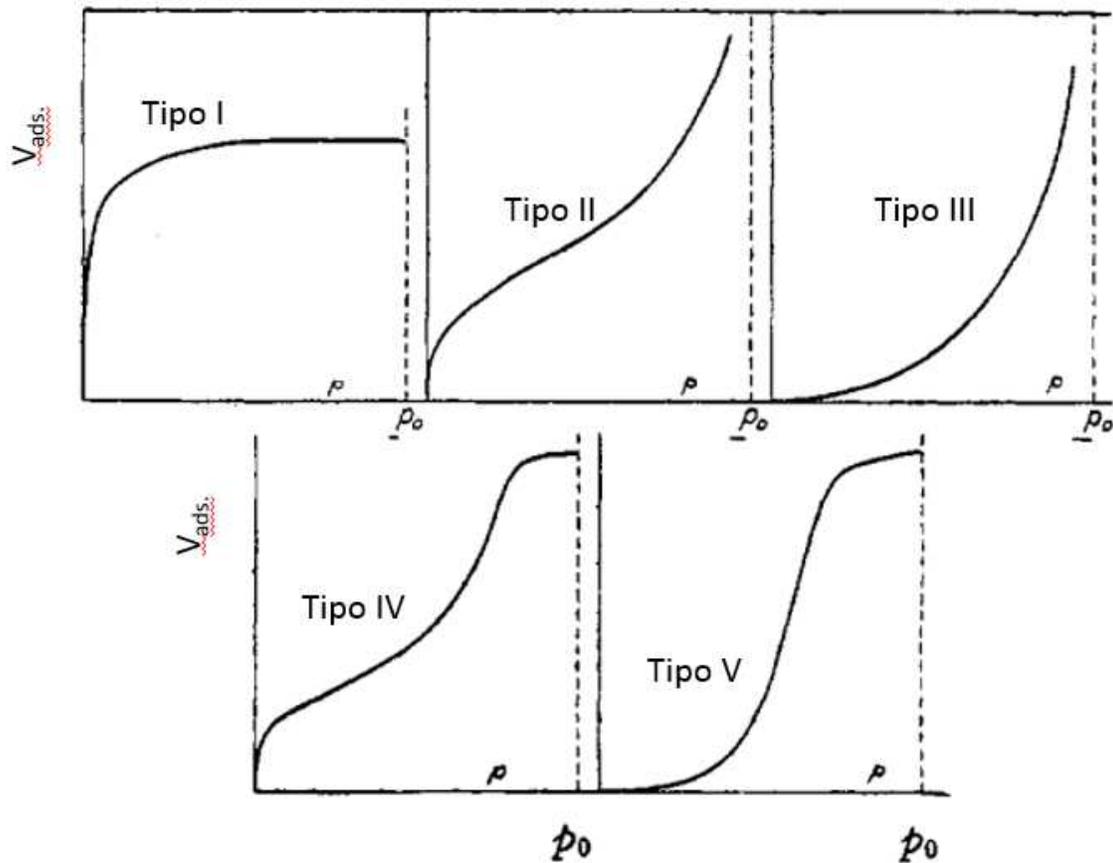


Figura 4: Tipos de isothermas para adsorção física.  
 Fonte: BRANAUER et. al., 1940

A isoterma do tipo I é observada em adsorção de gases em sólidos microporosos, na qual o tamanho do poro não é muito maior que o tamanho da molécula do adsorvato. Outro ponto importante é que esta adsorção é limitada pelo volume de microporos acessíveis e não pela área superficial interna.

Isothermas do tipo II e III são características de uso de adsorventes com maior tamanho de poros ou macroporoso. Pela figura pode-se observar que seu limite de saturação tende ao infinito.

O tipo IV pode ser encontrado quando utilizado adsorventes mesoporosos. Enquanto o tipo V é observado com adsorventes de tamanho de poros irregular, sendo pouco frequente de se encontrar.

As principais equações utilizadas para descrever as isotermas de adsorção são: Langmuir e Freundlich, as quais são descritas no próximo tópico.

### 3.3.2.1 Isoterma de Freundlich

A equação empírica de Freundlich considera a heterogeneidade da superfície do adsorvente e a distribuição exponencial dos sítios de adsorção, representada pela seguinte equação:

$$q_e = K' C_p^{\frac{1}{N'}} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

$q_e$ : Massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente;

$K'$ ,  $N'$ : Constantes de Freundlich;

$C_p$ : Concentração de equilíbrio;

A isoterma de Freundlich ficou conhecida por representar bem a adsorção em pressões parciais ou concentrações moderadas (REDLICH e PETERSON, 1959). Sendo muito utilizada para descrever a adsorção em superfícies muito heterogêneas, muitas vezes fornecendo o equilíbrio adsorção de um componente (SILVA, 2008).

### 3.3.2.2 Isoterma de Langmuir

Desenvolvida por Langmuir no início do século XX, leva em consideração que o adsorvente possui vários sítios ativos e que esses só podem acomodar uma molécula por sítio ativo.

A quantidade de material adsorvido em função da concentração na fase fluida, pode ser dado conforme o modelo de Langmuir apresentado abaixo:

$$q_e = \frac{q_s K C_p}{1 + K C_p} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

$q_e$ : Massa de soluto adsorvido por massa de adsorvente;

$q_s$ : Capacidade de adsorção por grama de adsorvente;

$K$ : Constante de equilíbrio, relacionada com a energia livre de adsorção;

$C_p$ : Concentração de equilíbrio;

De acordo com Ruthven (1984) a isoterma de Langmuir leva em consideração os seguintes pontos:

- As moléculas são adsorvidas por um número finito de sítios bem definidos;
- Cada sítio pode adsorver apenas uma molécula;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não existem interações entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos;

### **3.3.3 Curva de Ruptura**

A concentração da fase fluida e da fase sólida muda de acordo com o tempo e com a posição em um processo de adsorção em leito fixo. No início a adsorção ocorre próximo a entrada de alimentação do processo, já que todo o adsorvente ainda está puro, com o passar do tempo a zona de transferência de massa (ZTM) desloca-se pela coluna fazendo com que o adsorvente chegue a saturação e aumentando a concentração de adsorvato na saída do processo. Para controlar esse fenômeno do deslocamento da ZTM é utilizada a curva de ruptura ou avance, mostrada na figura 5 (MCCABE, SMITH e HARRIOTT, 2002).

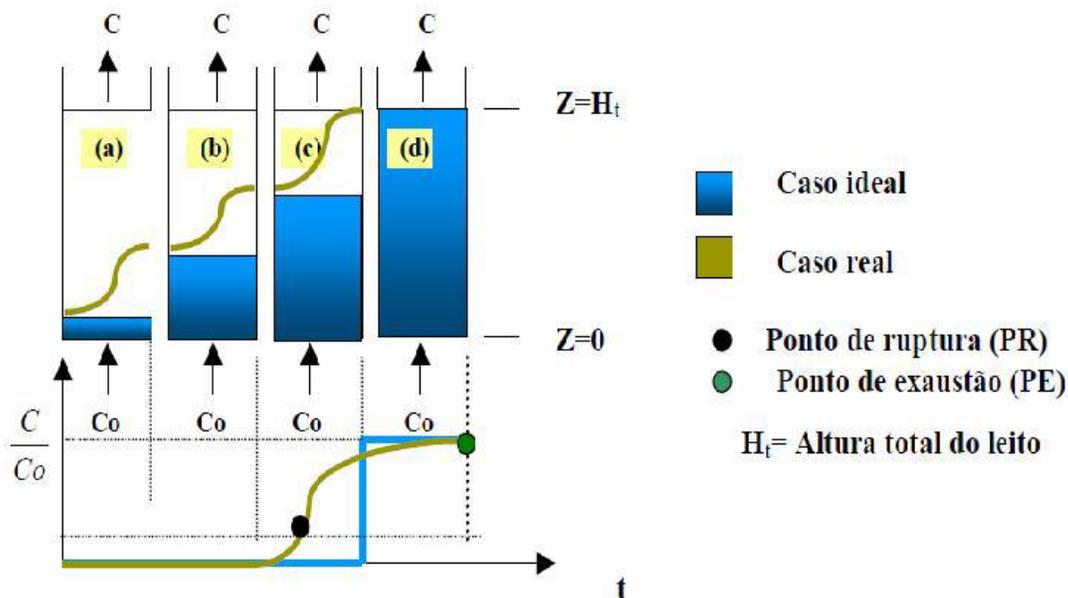


Figura 5: Esquema do deslocamento da zona de transferência de massa em uma coluna de leito fixo.

Fonte: BARROS et. al., 2001

A zona de transferência de massa pode ser observada na figura 5 como a região curvilínea, apresentada em quatro seções (a, b, c, d). A parte gráfica representa a curva de ruptura, traçada utilizando no eixo das ordenadas a razão entre a concentração de saída e a concentração de entrada do adsorvato ( $C/C_0$ ) e o tempo no eixo das abscissas. Na figura é representado um leito de adsorção ascendente em que, como demonstrado na seção a, inicialmente a adsorção ocorre assim que o fluido entra na coluna, com o passar do tempo o adsorvente se torna saturado e a ZTM desloca-se mais para cima mas ainda mantém a concentração de saída próxima a zero. Quando a ZTM atinge a parte superior do leito (seção c) e a concentração do efluente sofre um aumento significativo, pode-se dizer que foi alcançado o ponto de ruptura (PR) ou *breakthrough*. O ponto de ruptura na maioria dos casos é adotado como sendo 5% da concentração inicial do soluto. A seção d representa o ponto de exaustão (PE), que ocorre quando a ZTM atinge o topo da coluna fazendo com que a concentração de saída aumente rapidamente para o valor da concentração de alimentação (KLEINÜBING, 2006).

A figura 6 mostra a curva de ruptura para um único adsorvato em um leito fixo de adsorvente. A curva de ruptura inicia no tempo  $t_b$ , quando a concentração do

adsorvato no final do leito aumenta além de um certo nível ( $C_e$ ). Este pode ser o nível de detecção para o adsorvato ou pode ser a concentração máxima permitida para que ocorra a troca de leito. O avanço da concentração do adsorvato no efluente continua aumentando gradualmente até o valor de alimentação ( $C_o$ ), Quando isto acontece o leito está saturado e não pode ocorrer mais adsorção no leito (SUZUKI, 1989).

Contudo o deslocamento da ZMT com o tempo depende da capacidade da coluna em respeito à concentração de alimentação e a taxa de fluxo. Em sua condição ideal a curva de ruptura é considerada uma função degrau, ou seja a concentração do efluente passa de zero para a concentração de alimentação no momento em que o adsorvente está completamente saturado (RUTHVEN, 1984).

Entretanto em um processo industrial a saturação nunca ocorre 100%. Quando ocorre a proximidade com o ponto de ruptura (5% à 10% da concentração de entrada) o processo muda para a dessorção do leito ou o equivalente a troca de leito em um processo cíclico (FONSECA, 2011).

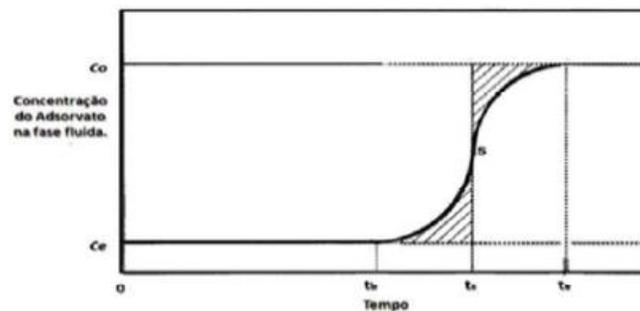


Figura 6: Representação da curva de ruptura para um adsorvato.

### 3.3.4 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é outra ferramenta importante para entender melhor o funcionamento da taxa de adsorção e da seletividade dos componentes do sistema. Geralmente a cinética é analisada pelos coeficientes de difusão de massa, dependendo do adsorvente utilizado, vários mecanismos de difusão serão dominantes no processo, podendo competir ou cooperarem entre si. Os

mecanismos dominantes dependem também das condições operacionais, como a temperatura e a concentração de adsorvato (SUZUKI, 1989).

A transferência de massa na partícula de adsorvente envolve uma migração dos componentes através dos macroporos do mesmo até regiões mais interiores da partícula. Ao longo deste caminho estes componentes serão adsorvidos nos sítios ativos do adsorvente, que no caso de adsorventes zeolíticos são os microporos dos cristais de zeólita que se encontram incrustados nas paredes dos macroporos.

Os mecanismos de difusão mais encontrados em um processo de adsorção são descritos abaixo e demonstrados na figura 7.

1. **Transporte no seio da solução:** envolve o movimento da substância a ser adsorvida (adsorvato) através do seio da fase fluida para a camada limite;
2. **Transporte por difusão através da camada limite – difusão externa:** corresponde ao transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente;
3. **Transporte através dos poros – difusão interna:** envolve o transporte do adsorvato através dos poros da partícula por uma combinação de difusão molecular através do fluido contido no interior dos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente;
4. **Adsorção:** ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente.

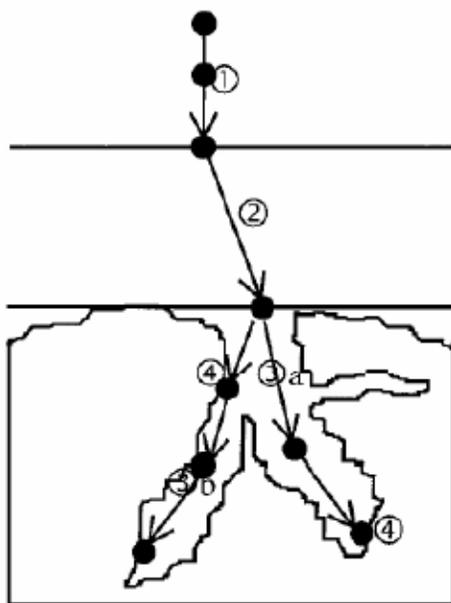


Figura 7: Os quatros passos da adsorção.  
 Fonte: DANTAS, 2009

O contato entre a fase fluida com a fase sólida gera um filme fluido em torno do sólido causando assim uma resistência a transferência de massa. Em geral a resistência à transferência de massa que ocorre no filme em torno da partícula sólida pode ser desprezada, devido ao fato da espessura do filme ser muito pequena e ser uma etapa muito rápida em relação à difusão nos sólidos porosos (DANTAS, 2009).

Após a transferência de massa no filme, ocorre difusão das moléculas de adsorvato para dentro do adsorvente por: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão superficial e fluxo viscoso (RUTHVEN, 1984).

### 3.4 Adsorventes

Desde o século XVIII se conhece a habilidade de um sólido poroso adsorver reversivelmente grandes quantidades de vapor, mas a aplicação prática dessa propriedade para realizar separação em larga escala e purificação de correntes de processos industriais é relativamente recente (RUTHVEN, 1984).

Os primeiros adsorventes utilizados foram o carvão ativado e a sílica gel. No entanto o potencial do processo de adsorção para separação aumentou muito com o

desenvolvimento de novos adsorventes, por exemplo, as zeólitas sintéticas que se tornaram comerciáveis no final da década de 50. Com isso vários tipos de zeólitas foram sintetizados desde então, sendo que algumas se demonstraram bastante úteis como adsorventes (RUTHVEN, FAROOQ e KNAEBEL, 1994).

A escolha do adsorvente que será empregado é uma etapa muito importante, já que o sólido escolhido deve apresentar características de pequena queda de pressão, boa resistência mecânica para suportar o manuseio e natureza que permita a adsorção do adsorvato, levando em conta que os adsorventes são seletivos quanto ao material que irão adsorver. Sendo que os adsorventes mais comuns são: sílica gel, carvão, alumina, zeólitas sintéticas e diversas argilas (FOUST, 1980).

As peneiras moleculares constituem-se por adsorventes sintéticos que podem ser utilizados para separar misturas por diferenças das dimensões moleculares (FOUST, 1980). Segundo Carmo (2002) na separação etanol-água a zeólita 3A é geralmente utilizada como peneira molecular, pois os tamanhos de seus poros são pequenos para a molécula de etanol fazendo com que a água seja adsorvida sem competição.

De acordo com Gamarra (1994) para um sólido poder ser utilizado como adsorvente em um processo industrial ele deve apresentar as características descritas a seguir:

1. **Capacidade de Adsorção:** É a característica mais importante de um adsorvente, já que é a quantidade de adsorvato retida pelo adsorvente. Esta deve ser a mais elevada possível, já que quanto maior é a capacidade de adsorção menor a quantidade, em massa, de adsorvente necessário para adsorver uma determinada quantidade de adsorvato, favorecendo economicamente o processo. Está relacionada com a superfície específica e o volume específico de poros do sólido;
2. **Seletividade:** A seletividade é a preferência por adsorver determinados componentes de misturas frente a outros. Este fator é muito importante na eleição de um adsorvente para um determinado processo. Tem-se que eleger um adsorvente que seja capaz de separar, com a pureza adequada, os

componentes do processo. Esta propriedade depende da estrutura do adsorvente, de sua natureza química, de suas concentrações, pressão total e temperatura. Além disso, a seletividade de um adsorvente para um determinado composto pode variar em função das condições de operação;

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

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

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

do grupo funcional na superfície, e são esses grupos funcionais que fornecem sítios ativos de moléculas polares de adsorção;

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

#### 3.4.1 Adsorventes Hidrofílicos na Separação Etanol-Água

Estes tipos de adsorventes são materiais que tem uma maior afinidade pelas moléculas de água presentes na solução do que outras moléculas no fluxo. No caso da desidratação de etanol tipo peneira molecular, em que as concentrações de

etanol são elevadas, tem-se que selecionar um adsorvente com uma forte afinidade pela água e pouca afinidade pelo etanol e as outras impurezas que se encontram na corrente da alimentação de etanol.

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

Carton (1987) estudaram a adsorção da mistura etanol-água na fase vapor em uma coluna recheada de zeólitas 3A com o fim de obter etanol anidro, controlando a temperatura. Os experimentos foram feitos para a fase vapor e fase líquida e concluiu-se que o volume de etanol anidro obtido por unidade de massa de adsorvente, foi muito superior para a fase vapor.

Crittenden e Sowerby (1991) estudaram a recuperação de etanol por adsorção, a partir de vapores aquosos com concentrações próximas a azeotrópica utilizando leitos recheados com vários tipos de zeólitas do tipo A. Obtiveram como resultado que a zeólita 4A é melhor que a 3A por demonstrar menores zonas de transferência de massa e maiores taxas de adsorção. As zeólitas 5A e 10A não foram adequadas, já que para essas duas ambos os componentes da mistura são adsorvidos, além de reagirem entre si formando produtos indesejáveis.

Carmo e Gubulin (1997, 2001 e 2002) publicaram vários trabalhos baseados na separação de etanol-água sob zeólitas 3A de diferentes fabricantes, destacando-se o estudo cinético e termodinâmico da adsorção da água, concluindo-se que a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura. Nos outros trabalhos, foram feitos estudos da separação etanol-água mediante o processo de regeneração por mudança da pressão PSA utilizando as zeólitas 3A com adsorvente, sendo analisadas variáveis, tais como fluxo de alimentação e pressão

de adsorção, estudando seus efeitos sob a porcentagem de recuperação do produto, a produtividade e o tempo dos ciclos. Concluíram que é possível obter etanol com uma pureza de 99,68% (peso), e encontraram os valores ótimos da operação.

Recentemente Kupiec et. al. (2008) apresentaram uma análise experimental e teórica acerca dos ciclos de adsorção-dessorção conduzidos pelo método PSA para a separação da mistura etanol-água na fase vapor. O processo PSA foi realizado utilizando zeólita 3A, a partir das quais se estabeleceu um modelo matemático que descreveu adequadamente o processo.

Ivanova et. al. (2009) estudaram experimentalmente a possibilidade de desidratação de misturas etanol-água por meio da zeólita natural clinoptilolite, os autores avaliaram as influências dos parâmetros tempo de contato, tamanho da partícula e concentração da alimentação. O principal resultado do estudo foi que a clinoptilolite demonstrou um equilíbrio favorável e uma alta eficiência de separação da água.

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

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

### **3.4.2 Adsorventes Hidrofóbicos na Separação Etanol-Água**

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

A desidratação do etanol por adsorção teve o foco desviado no que diz respeito aos adsorventes utilizados. A preferência de adsorção agora era do álcool com a utilização de adsorventes hidrofóbicos. Dentre os adsorventes hidrofóbicos os mais importantes são: carvão ativado, polímeros e zeólitas sintéticas.

A adsorção de misturas etanol-água utilizando zeólitas hidrofóbicas tem-se focado depois do estágio de fermentação do processo de produção do etanol, já que as concentrações que entram na etapa da destilação depois da fermentação convencional são de aproximadamente 10% de etanol, uma unidade de processo que incrementa esta concentração pode ser uma boa opção econômica para este caso. O que poderia ajudar nesse caso seria a utilização da fermentação extrativa, já que esta tem mostrado conseguir concentrações de etanol no vinho de aproximadamente 30-40%.

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

Milestone e Bibby (1984) utilizaram silicato para adsorver etanol de uma mistura contendo 2% (peso/volume) de etanol, conseguindo concentrar a solução até 35% de etanol, já que que grande parte da água também foi adsorvida. Concluíram que o silicato pode adsorver etanol do mosto fermentado até uma concentração ideal para de processar a destilação.

Pitt et al (1983) estudaram a adsorção seletiva do etanol em fase líquida. Realizaram estudos cinéticos e termodinâmicos sob uma resina de poliestireno e uma peneira molecular hidrofóbica. As soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas para terem composições parecidas com o caldo de fermentação. Os resultados obtidos foram bastantes positivos: obteve-se uma mistura de composição final de 66% em peso de etanol, a partir de uma solução com 8%, sendo sugerido que um segundo ciclo produzisse a concentração de produto desejada de 99%.

Malik et al (1983) investigaram a adsorção seletiva do etanol em fase líquida, sobre resinas e carvão ativado. O método de adsorção utilizado foi o TSA com dois estágios e o etanol foi recuperado por eluição com ar a 80°C, foi possível concentra-lo de 10 a 98% no condensado.

Dubinín et al (1988) estudaram os calores diferenciais e as isotermas de adsorção de álcoois sob silicalita. Encontraram que o metanol e o etanol ocuparam as redor de 80% do volume das cavidades da silicalita.

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

Carton et al (1994, 1998) apresentaram um estudo da seleção de adsorventes utilizados no processo de fermentação de etanol, mostrando as isotermas de adsorção e a cinética de três adsorventes hidrofóbicos: silicalite, ZSM-5 e CMS-5A, para a adsorção de etanol, glicose, frutose e glicerol desde soluções aquosas a 298K. Foram utilizadas concentrações similares as encontradas nos caldos de fermentação e se estudaram a capacidade de adsorção de cada adsorvente estudado. As isotermas de adsorção de etanol foram descritas pelas equações de

tipo Langmuir. Os adsorventes ZSM-5 e a silicalite apresentaram boa seletividade pelo etanol mostrando-se os mais atrativos na remoção de etanol dos caldos de fermentação. Além disso, estudaram a obtenção de etanol operando num reator de leito fluidizado com extração simultânea do etanol produzido com adsorventes hidrofóbicos, concluindo que existe um aumento significativo da produtividade e o rendimento de etanol quando é usado um processo combinado fermentação-adsorção.

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

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

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

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

adsorção do etanol com o carvão ativado tipo WV-B1500, e com adsorvente foram determinadas as isotermas de adsorção do processo.

### 3.4.3 Zeólitas

As zeólitas são alumino-silicatos cristalinos porosos do grupo IA e IIA, elementos tais como sódio, potássio, magnésio e cálcio, cuja estrutura interna consiste na união de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , dispostos juntos em vários arranjos através de átomos de oxigênio compartilhados, formando um esqueleto cristalino aberto, contendo poros internos com dimensões moleculares bem definidas, os quais retêm moléculas que possam penetrá-los.

Segundo Ruthven (1984), as zeólitas diferem dos adsorventes tradicionais pela adsorção seletiva de pequenas moléculas, pela alta capacidade de adsorção a baixas concentrações e pela afinidade por compostos orgânicos insaturados e moléculas polares. Em relação à estrutura das zeólitas, pode-se afirmar que as mesmas são formadas a partir de junções de estruturas unitárias secundárias, compostos de diversos poliedros tetraédricos de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , onde a dimensão do microporo é definida pela estrutura cristalina.

A zeólita possui poros de tamanho uniforme (também chamados de janelas), através de toda sua estrutura de cristal, esta estrutura se determina pela relação de silício e alumínio no cristal quando o mesmo se forma. Toda zeólita natural é hidrofílica (possui afinidade pela água) e contém alumínio. Por meio do intercâmbio do alumínio por silício sem alterar a estrutura do cristal (processo conhecido como desaluminização) a zeólita se torna hidrofóbica (não tem afinidade pela água). As zeólitas hidrofóbicas podem ser sintetizadas com diâmetro de 1 micra até 1 milímetro, isso faz com que as zeólitas sejam capazes de separar de maneira efetiva sobre a base do seu tamanho, surgindo assim, a denominação popular de peneiras moleculares (FLANIGEN, BEKKUM e JANSEN, 1991).

A estrutura consiste em uma rede tridimensional de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  com os átomos de silício ou alumínio no centro (átomos T), e os oxigênios nos vértices (figura 8). Estes tetraedros enlaçam-se por seus átomos de oxigênio originando

estruturas poliédricas (poliedros simples) que constituem as estruturas secundárias. Os poliedros por sua vez se unem formando estruturas terciárias mais ou menos complexas. Então, as diferentes maneiras dos tetraedros se arranjam e a relação silício/alumínio dão origem aos diferentes tipos de zeólitas.

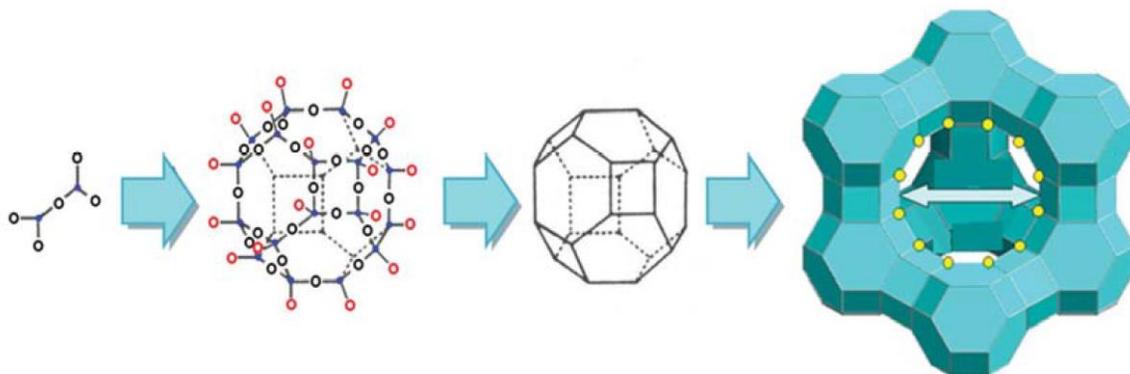


Figura 8: Sequência esquemática de formação da zeólita Y.

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

Até hoje foram produzidos cem tipos diferentes de zeólitas, na tabela 1 são apresentadas algumas características das principais zeólitas comercializadas (A, X, Y, ZMS-5, modernite e silicalita). Entre as fabricantes de zeólitas pode-se citar: Ceca, Davison/WR Grace, Tosoh, UOP e Zeochem.

Tabela 1: Características de algumas zeólitas comerciais.

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

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

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

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

- Distribuição de poro uniforme, que lhes imprime caráter de peneira molecular para separar moléculas de diferentes tamanhos;

- Adsorvem preferencialmente substâncias polares ou apolares a baixos ou altos valores de relação silício/alumínio, respectivamente;
- Maior afinidade pela que lhes permite separar compostos não só em razão de seu tamanho, senão, a igualdade deste, por diferenças de configuração;
- Maior capacidade de adsorção do que os outros adsorventes, conseguindo-se melhores rendimentos inclusive em condições desfavoráveis (elevadas temperaturas e baixas concentrações de adsorvível);

#### 3.4.3.1 Zeólitas 3A

As zeólitas sintéticas do tipo A, começaram a ser sintetizadas entre 1949 e 1954 junto com as zeólitas do tipo X e Y (FLANIGEN, BEKKUM e JANSEN, 1991). Esta zeólita tem abertura de poro determinada por 8 anéis tetraedros e apresenta diâmetro de poro de 3-10 Å.

As zeólitas diferem-se no diâmetro dos poros, no formato e na forma de interligação dos mesmos. Na figura 9 pode-se observar claramente a forma regular das cavidades na estrutura de uma zeólita do tipo A.

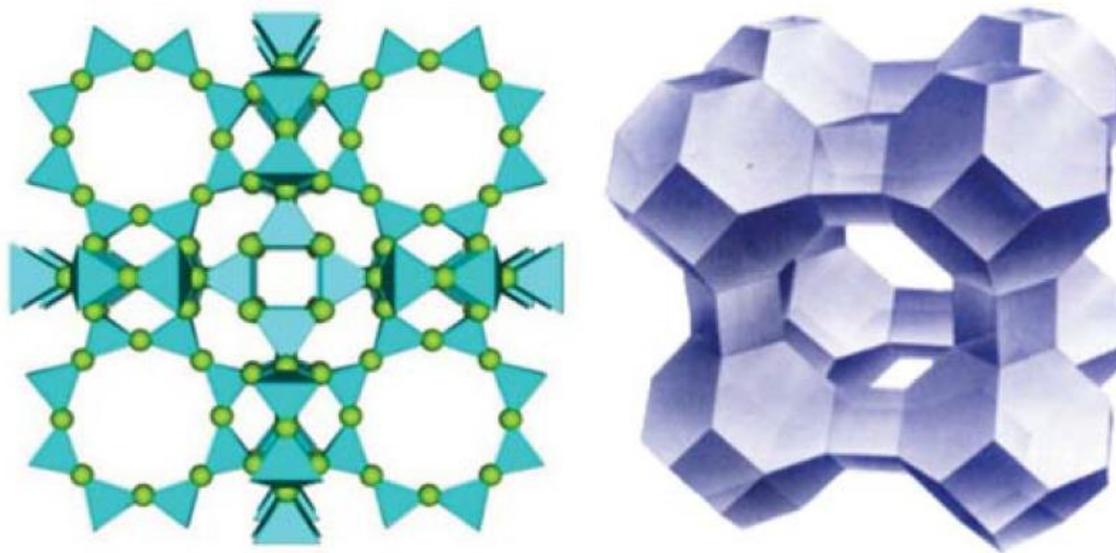


Figura 9: Estrutura da zeólita 3A.

Este tipo de zeólitas possuem fórmula estrutural definida e são caracterizadas pela presença de pequenos poros no interior de seus cristais.

A zeólita A também é denominada de 3A, 4A e 5A, dependendo do tipo de metal existente dentro da estrutura básica do alumínio silicato ( $K^+$ ,  $Na^+$  e  $Ca^{+2}$  respectivamente) e os números representam aproximadamente a dimensão e a abertura dos poros em Angstroms. As zeólitas do tipo A são largamente utilizadas como adsorventes seletivos na separação e purificação de correntes de hidrocarbonetos. A seletividade dos hidrocarbonetos,  $CO_2$  e  $H_2O$  pela zeólita A ocorrem por diferença de tamanho molecular, conduzindo, desta maneira a um efeito de peneiramento molecular (SILVA, 2008).

### **3.5 EMSO (Environment for Modelling, Simulation and Optimization)**

EMSO é um ambiente gráfico completo na qual o usuário pode modelar processos dinâmicos ou em estado estacionário simplesmente selecionando e conectando os blocos do modelo. Onde podem ser utilizados modelos já feitos para a biblioteca de modelos do EMSO (EML) ou pode-se criar novos modelos utilizando a linguagem apropriada (SOARES, 2007).

O software EMSO foi criado com o intuito de ser uma ferramenta que visa dar aos usuários mais flexibilidade para utilizar os recursos disponíveis no programa, este pode ser utilizado para simulações de processos dinâmicos e estacionários ou pode-se realizar uma otimização utilizando de seus *Solvers* internos (SOARES e SECCHI, 2003).

A linguagem de modelagem é estruturada e de fácil utilização, apresentando três entidades primordiais: *Model*, *Devices* e *FlowSheet*. Um fluxograma de processo é representado pela entidade *FlowSheet*, constituído por um conjunto de componentes chamados *Devices*. Os *Devices* são equivalentes aos equipamentos de um processo. A descrição matemática de cada *Device*, por sua vez, é representada pela entidade *Model* (SOARES e SECCHI, 2003).

### 3.5.1 Model

Na linguagem do EMSO, um *Model* consiste na descrição matemática de algum equipamento real, parte de um processo ou mesmo um software (figura 10). Um exemplo de um *Model* é a descrição matemática de um tanque.

```
1 using "types";
2
3
4
5 #-----
6 #                               Model of a stream                               #
7 #-----
8 Model oil_stream
9 PARAMETERS
10 W as flow_mass(Brief="Mass flow rate", DisplayUnit='kg/min');
11 cp as cp_mass(Brief="Heat capacity of the oil", DisplayUnit='kJ/kg/K');
12
13 VARIABLES
14 T as temperature;
15
16 SET
17 cp = 2*kJ/kg/K;
18 W = 100*kg/min;
19 end
20
21 Model tank_source
22 ATTRIBUTES
23 Palette = true;
24 Brief = "Simple inlet stream";
25 Icon = "icon/tank_source";
26
27 VARIABLES
28 out Outlet as oil_stream(Brief="Outlet stream", PosX=1, PosY=0.5);
29 end
30
31 Model tank_sink
32 ATTRIBUTES
33 Palette = true;
34 Brief = "Simple outlet stream";
35 Icon = "icon/tank_sink";
36
37 VARIABLES
38 in Inlet as oil_stream(Brief="Inlet stream", PosX=0, PosY=0.5);
39 end
40
41
42 Model heat_stream
43 VARIABLES
44 T as temperature;
45 end
46
47 Model steam
48 ATTRIBUTES
49 Palette = true;
50 Brief = "Simple inlet stream";
51 Icon = "icon/tank_source";
52
53 VARIABLES
54 out Outlet as heat_stream(Brief="Outlet stream", PosX=1, PosY=0.5);
55 end
56
57
58 #-----
59 #                               Model of one tank                               #
60 #-----
61 Model heated_tank
62 ATTRIBUTES
63 Palette = true;
64 Brief = "Simple model of a steady-state CSTR";
65 Icon = "icon/heated_tank";
66
67 PARAMETERS
68 UA as Real(Brief="Heat transfer coefficient and area", Unit='kJ/min/K');
69
70 VARIABLES
71 in Inlet as oil_stream (Brief="Inlet stream", PosX=0.51, PosY=0);
72 out Outlet as oil_stream (Brief="Outlet stream", PosX=1, PosY=0.975);
73 in InletQ as heat_stream(Brief="Rate of heat supply", PosX=0, PosY=0.715);
74 M as mass (Brief="Mass in tank");
75 Q as heat_rate(Brief="Rate of heat transferred", DisplayUnit='kJ/min');
76
77 SET
78 UA = 10*kJ/min/K;
79
80 EQUATIONS
81 "Energy balance"
82 (M*Outlet.cp)*diff(Outlet.T) = Inlet.W*Inlet.cp*(Inlet.T
83 - Outlet.T) + Q;
84
85 "Rate of heat transferred"
86 Q = UA*(InletQ.T - Outlet.T);
87 end
88
```

Figura 10: Exemplo de um Model no software EMSO.

Cada *Model* abrange as seguintes seções: *Parameters*, *Variables* e *Equations*. Nas seções *Parameters* e *Variables*, há a declaração respectivamente das constantes e variáveis do sistema a ser modelado. Em *Equations*, têm-se as expressões das equações que descrevem este sistema.

### **3.5.2 O *FlowSheet* e seus *Devices***

Na linguagem proposta um *Device* é um exemplo de um *Model* e representa alguns dispositivos reais do processo em análise. Então, um único *Model* pode ser usado para representar diferentes tipos de *Devices* que tem a mesma estrutura mas podem ter diferentes condições (diferentes valores de parâmetros e especificações). *Devices* podem estar conectados um ao outro para formar um *FlowSheet*, o qual é uma representação do processo em análise. Embora a linguagem para descrição de um *FlowSheet* é textual, o mesmo é simples o suficiente para ser manipulado por uma interface gráfica (figura 11).

```

89
90 ##-----
91 *----- Three tanks in series -----*
92 ##-----
93 FlowSheet series_of_tanks
94 VARIABLES
95   feed as oil_stream;
96
97 DEVICES
98   steam1 as steam;
99   steam2 as steam;
100  steam3 as steam;
101
102  tank1 as heated_tank;
103  tank2 as heated_tank;
104  tank3 as heated_tank;
105
106 CONNECTIONS
107   feed          to tank1.Inlet;
108  tank1.Outlet  to tank2.Inlet;
109  tank2.Outlet  to tank3.Inlet;
110
111  steam1.Outlet to tank1.InletQ;
112  steam2.Outlet to tank2.InletQ;
113  steam3.Outlet to tank3.InletQ;
114
115 SPECIFY
116   feed.T = 293.15*'K';
117
118   steam1.Outlet.T = 523.15*'K';
119   steam2.Outlet.T = 523.15*'K';
120   steam3.Outlet.T = 523.15*'K';
121
122   tank1.M = 1000*'kg';
123   tank2.M = tank1.M;
124   tank3.M = tank2.M;
125
126 INITIAL
127   tank1.Outlet.T = 293.15*'K';
128   tank2.Outlet.T = tank1.Outlet.T;
129   tank3.Outlet.T = tank2.Outlet.T;
130
131 OPTIONS
132   TimeStart = 0;
133   TimeStep = 1;
134   TimeEnd = 90;
135   TimeUnit = 'min';
136 end
137

```

Figura 11: Exemplo de um FlowSheet no software EMSO.

### 3.6 Aplicações do Etanol Anidro

A principal aplicação do etanol anidro é como aditivo à combustível gasolina, principalmente visando o melhoramento da combustão pelo aumento da octanagem e pela presença de oxigênio na molécula do álcool, reduzindo a emissão de monóxido de carbono (ZARPELON, 2008). O percentual de etanol contido na gasolina é fixado por uma portaria do Ministério da Agricultura, variando entre os valores de 20 à 25%, em volume, de acordo com a Lei N° 10.696/2003. Contudo esse valor mudou com a portaria n. 143 de 2007, passando a exigir que toda a gasolina comercializada no Brasil contenha 25% de etanol anidro.

O álcool anidro também pode ser utilizado industrialmente como reagente ou solvente em alguns processos como por exemplo: fabricação de inseticidas, repelentes de insetos, desodorantes de ambientes e fungicidas.

Outra aplicação para o etanol anidro é como álcool neutro na produção de aerossóis, sendo que neste caso o processo requerido de desidratação é o de peneira molecular, para garantir que não haja residual de outras substâncias químicas (possíveis contaminantes).

Existe a tendência da utilização do etanol no desenvolvimento de bioplásticos o chamado “plástico verde”. Nesse processo, o etanol é transformado em bio-etileno, base de produção de bioplásticos, que reduz consideravelmente a dependência de fontes fósseis.

## 4 METODOLOGIA

A simulação é altamente utilizada na engenharia química para a retratação dos processos industriais, o que facilita na escolha de parâmetros e na otimização de tais processos. Para isso existem vários softwares comerciais como: Il Pro, HYSYS, ASPEN e EMSO. O EMSO é um software livre brasileiro que está com sua biblioteca de modelos em desenvolvimento para atender a maioria dos processos existentes, com isso esse projeto implementará um modelo de adsorção utilizando peneira molecular para a separação de etanol-água. As equações a serem utilizadas partem de um modelo utilizado por Simo et. al. (2008) e os valores dos parâmetros podem ser encontrados na tabela 2.

Tabela 2: Especificações da simulação da coluna de adsorção.

<b>Descrição</b>	<b>Símbolo</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidades</b>
<b>Alimentação</b>			
Fração molar da água da alimentação	$Y_F$	0,182	-
Temperatura de alimentação	$T_F$	440	K
Pressão de alimentação	$P_F$	379,2	kPa
Velocidade superficial do fluido de alimentação	$u_F$	4,0	m/s
Constante universal dos gases	R	8,31	J/molK
Densidade do gás	$\rho_g$	4,25	kg/m <sup>3</sup>
<b>Leito Adsorvente</b>			
Comprimento do leito	L	7,3	m
Diâmetro interno do leito	D	2,4	m
Porosidade	$\epsilon$	0,63	-
Porosidade da carga	$\epsilon_b$	0,4	-
Calor de adsorção	Q	51,9	kJ/mol
Coefficiente de Dispersão axial	$D_{ax}$	$1,13 \times 10^{-3}$	m <sup>2</sup> /s
<b>Adsorvente (zeólita 3A)</b>			
Densidade do sólido	$\rho_s$	729	kg/m <sup>3</sup>
Raio da partícula adsorvente	$r_p$	$1,5875 \times 10^{-3}$	m
<b>Parâmetros da isoterma de Langmuir</b>			
Concentração de saturação da quantidade de água no adsorvente	$q^s_i$	10,6656	mol/kg
Temperatura de referência	$T_0$	323	K
Constante de equilíbrio da isoterma à temperatura de referência	$K_0$	0,0441765	1/Pa

As condições iniciais e condições de contorno utilizadas em todas as etapas de simulação são descritas na tabela 3:

Tabela 3: Condições iniciais e condições de contorno.

<b>Condição inicial (t = 0)</b>
$Y_i = 0$
$T = T_F$
$P = P_F$
$u = u_F$
<b>Condição de Contorno 1 (z = 0)</b>
$Y_i = Y_F$
$T = T_F$
$P = P_F$
$u = u_F$
<b>Condição de Contorno 2 (z = L)</b>
Geralmente é utilizado $\frac{\partial Y}{\partial z} = 0$ , porém neste caso, por não haver muita diferença entre os dois, é utilizado a própria equação diferencial para o ponto de saída.

Para a resolução de um sistema de equações diferenciais e algébricas (DAE) o EMSO utiliza a solver DASSL (Differential/Algebraic System Solver). A principal ideia do DASSL para resolução de sistemas DAE é a discretização da derivada utilizando o método de diferenças finitas, e então resolver a equação resultante no passo de tempo atual utilizando o método de Newton. Assim para a resolução de uma equação diferencial parcial no EMSO, é necessário a aplicação de um método de discretização nas variáveis espaciais (por exemplo método das linhas) para posterior resolução da derivada no tempo utilizando o DASSL.

#### **4.1 Validação do Software EMSO para a Simulação de uma Coluna de Adsorção**

Com o propósito de validar a aplicação do modelo de adsorção no EMSO, foi considerado inicialmente o diagrama mais simples possível, contendo apenas uma

coluna de adsorção, uma corrente de entrada e uma corrente de saída. O modelo retirado do trabalho de Simo et. al. (2008) sofreu simplificações, as quais estão listadas nos tópicos a seguir:

- Comportamento de gás ideal;
- A água é o único componente adsorvido;
- A resistência à transferência de massa, energia e momento na direção radial da coluna são desprezíveis, e apenas a coordenada axial é considerada;
- O processo é considerado isotérmico;
- Pressão constante no leito adsorvente;
- Velocidade superficial do fluido constante;
- Concentração de adsorvato no adsorvente é igual a concentração de adsorvato no adsorvente na condição de equilíbrio;

Levando em conta que este modelo aplicado seria o mais simples possível para a validação do uso do software EMSO, apenas a equação de balanço material é utilizada no modelo nessa etapa.

#### 4.1.1 Balanço Material

O balanço de massa assume que os gradientes radiais são desprezíveis e não apresentam-se reações químicas.

O balanço de massa na fase gás considera os efeitos da dispersão axial, o termo de convecção, o acúmulo da fase gás, e a taxa de fluxo adsorvente. Assim para um determinado componente  $i$  o balanço material é dado por:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial z} (uc_i) - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que  $c_i$  é concentração molar na fase fluida do componente água,  $t$  é o tempo,  $D_{ax}$  coeficiente axial de dispersão efetiva,  $z$  é a posição axial da coluna,  $\varepsilon$  é a porosidade do leito,  $u$  é a velocidade superficial do fluido,  $\rho_s$  é a densidade do sólido e  $q_i$  é a concentração molar de água na fase adsorvente.

O Balanço de massa global é:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{C}{\varepsilon} \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que C é a concentração molar da mistura na fase fluida.

Equação 3 pode ser substituída na Equação 4 para remover o termo  $\partial u/\partial z$ :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial c_i}{\partial z} + c_i \frac{1}{C} \frac{\partial C}{\partial t} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \left( \frac{\partial q_i}{\partial t} - Y_i \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) \quad (\text{Equação 5})$$

Em que  $Y_i$  é a fração molar de água na fase fluida.

Aplicando a lei de gás ideal e assumindo que apenas um componente é adsorvido a Equação 5 torna-se:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial Y_i}{\partial z} + Y_i \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial t} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \frac{RT}{P} \frac{\partial q_i}{\partial t} (1-Y_i) \quad (\text{Equação 6})$$

Em que P é a pressão do leite, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura de operação.

O termo contendo a derivada de P em função do tempo pode ser considerado igual a zero, já que sua contribuição é muito pequena, assim obtêm-se:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial Y_i}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \frac{RT}{P} \frac{\partial q_i}{\partial t} (1-Y_i) \quad (\text{Equação 7})$$

Considerando que a pressão e a velocidade superficial do fluido são constantes e que a concentração de adsorvato no adsorvente é igual a concentração de adsorvato no adsorvente na concentração de equilíbrio, a Equação 7 torna-se:

$$\left( \varepsilon + \left( (1-\varepsilon) \rho_s \frac{RT}{P} \left( q_s \frac{KP}{(1+KPY_i)^2} \right) \right) \right) \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial z^2} - u \frac{\partial Y_i}{\partial z} \quad (\text{Equação 8})$$

Em que  $q_s$  é a concentração de saturação do adsorvente e  $K$  é a constante da isoterma de Langmuir.

Sendo que a constante da isoterma de Langmuir ( $K$ ) pode ser calculado pela equação 9.

$$\ln \frac{K}{K_0} = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (\text{Equação 9})$$

A simulação da coluna de adsorção utilizando como modelo simplificado a equação 8 foi realizada considerando uma coluna de 7.3 m de comprimento e com o passo no comprimento de  $\Delta z = 0,001$  m, alguns testes foram realizados com valores de  $\Delta z$  maiores, mas os mesmos demonstrarão instabilidade numérica como pode ser observado no Apêndice 2. Enquanto o tempo total de operação foi fixado em 400s, levando em conta que segundo Simo et. al. (2008) a operação de adsorção para separação da mistura etanol-água (etanol hidratado) é de 345s.

## 4.2 Aplicação da Variação de Pressão

Para complementar o modelo descrito no item 4.1 a variação de pressão no leito adsorvente foi considerada. Com isso o modelo passa a utilizar as equações de variação de pressão e do balanço material, assim a equação 8 passa a ser escrita da seguinte forma:

$$\left( \varepsilon + \left( (1 - \varepsilon) \rho_s \frac{RT}{P(z)} \left( q_s \frac{K(P(z))}{(1 + KY_i(P(z)))^2} \right) \right) \right) \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial z^2} - u \frac{\partial Y_i}{\partial z} \quad (\text{Equação 10})$$

Para aplicação em um processo de separação de etanol-água, a variação de pressão é dada pelo balanço de Momentum.

### 4.2.1 Balanço de Momentum

Neste trabalho são apenas considerados os termos de queda de pressão e variação de velocidade (devido à adsorção no seio fluido). Neste caso os gradientes de

pressão e velocidade são relacionados através do balanço de momentum, o qual é representado pela equação de Ergun, definida como:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \left( 1,75 + \frac{150(1 - \varepsilon_b)}{\text{Re}_p} \right) \frac{\rho_g u^2}{d_p} \quad (\text{Equação 11})$$

Em que  $\varepsilon_b$  é a porosidade da carga,  $\text{Re}_p$  é o número de Reynolds na partícula adsorvente,  $\rho_g$  é a densidade do gás e  $d_p$  é o diâmetro da partícula.

A simulação da coluna de adsorção foi realizada agora utilizando um modelo contendo as equações 9 e 10, considerando uma coluna com 7,3 m de comprimento e com o passo no comprimento de  $\Delta z = 0,001$  m. Enquanto o tempo total de operação foi fixado em 345s, já que esse é o tempo necessário para a etapa de adsorção na separação etanol-água ocorrer, isso faz com que diminua o tempo necessário para simulação em vista dos 400s aplicados anteriormente.

### 4.3 Aplicação da Variação da Velocidade Superficial do Fluido

Para sistemas em que a queda de pressão é pequena a velocidade pode ser considerada constante, no entanto para sistemas onde em que a concentração de adsorvato é alta (nesse caso cerca de 20% v/v) a velocidade não pode ser considerada constante. Assim nesse trabalho a velocidade não pode ser considerada constante.

A variação de velocidade é dada pelo balanço de massa global (equação 4) em sua forma mais rigorosa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial z} (Cu) - \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \rho_s \sum_{i=1}^n \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (\text{Equação 12})$$

Considerando que:

$$C = \frac{P}{RT}, \quad T = cte, \quad \frac{\partial P}{\partial t} \cong 0 \text{ e que apenas um componente é adsorvido, tem-se.}$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = -(1-\varepsilon)\rho_s \left( \frac{RT}{P} \right) \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (\text{Equação 13})$$

Considerando ainda que a concentração de adsorvato no adsorvente é igual a concentração de adsorvato no adsorvente na concentração de equilíbrio, tem-se:

$$\frac{\partial u}{\partial z} = -(1-\varepsilon)\rho_s \left( \frac{RT}{P} \right) q_s \left( \frac{KP}{(1+KPY_i)^2} \right) \frac{\partial Y_i}{\partial t} \quad (\text{Equação 14})$$

Com a aplicação da variação da velocidade superficial do fluido o balanço material passa a ser escrito da seguinte maneira:

$$\left( \varepsilon + \left( (1-\varepsilon)\rho_s \frac{RT}{P} \left( q_s \frac{KP}{(1+KY_iP)^2} \right) \right) \right) \frac{\partial Y_i}{\partial t} = \varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 Y_i}{\partial z^2} - u(z) \frac{\partial Y_i}{\partial z} \quad (\text{Equação 15})$$

A simulação da coluna de adsorção foi realizada agora utilizando um modelo contendo as equações 13 e 14, considerando uma coluna com 7,3 m de comprimento e com o passo no comprimento de  $\Delta z = 0,001$  m. Enquanto o tempo total de operação foi fixado em 345s.

#### 4.4 Métodos Numéricos para Resoluções de Equações Diferenciais Parciais

Métodos numéricos que reproduzam soluções que possuam frentes abruptas têm desafiado engenheiros e analistas numéricos nas últimas décadas. Muito tem sido publicado sobre diferenças finitas, elementos finitos, métodos adaptativos, malhas que se movem etc. Entretanto, não há consenso de métodos numéricos completamente satisfatórios.

Em geral, os problemas que envolvem equações diferenciais mais difíceis necessitam de uma variedade de ferramentas para sua resolução. Além das soluções analíticas, diversos métodos numéricos podem ser utilizados para obtenção aproximada da solução de uma equação diferencial parcial.

A ideia básica dos métodos numéricos é o processo de discretização, que reduz o problema contínuo, com um número infinito de variáveis, em um problema discreto com um número finito de variáveis, podendo ser resolvido computacionalmente. O principal método para resolução de equações diferenciais parciais parabólicas, que é o caso do trabalho em estudo, é o método das linhas.

#### **4.4.1 Método das Linhas**

O método das linhas é a principal ferramenta para resolver numericamente equações diferenciais parciais (EDPs) não-lineares do tipo parabólico. Consiste em transformar a EDP original em sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDOs) do tipo condição inicial, discretizando o problema na variável independente onde a maior derivada é a derivada segunda (espaço), e não discretizando na variável independente onde a maior derivada é a primeira (tempo). Dessa forma, as variáveis dependentes são calculadas em posições discretas do espaço e todas as derivadas no espaço (primeira e segunda) são substituídas por derivadas numéricas (diferenças finitas). Esta abordagem é chamada de semi-discretização, o tempo  $t$  é deixado contínuo e as variáveis espaciais discretizadas. Embora a discretização da variável espacial possa ser feita de mais de uma maneira, diferenças finitas foram utilizadas neste trabalho.

#### **4.4.2 Diferenças Finitas**

O método numérico das diferenças finitas é usado como uma abordagem alternativa para obter a aproximação da solução de uma equação diferencial parcial. A ideia básica desse método é substituir as derivadas presentes na equação diferencial por diferenças finitas.

O método numérico das diferenças finitas é facilmente executado em computadores. Ele consiste na discretização do domínio da variável independente e na substituição das derivadas presentes na equação diferencial por aproximações numéricas utilizando apenas os valores da função nos pontos de discretização.

### 4.4.3 Estabilidade Numérica

No vasto uso de computadores para resolver equações diferenciais, observa-se que alguns algoritmos apresentam soluções com erros que são muito maiores que os simples erros associados à discretização. Além disso, também se pode verificar experimentalmente que, em alguns casos, as soluções numéricas se afastam cada vez mais da solução analítica à medida que diminuimos o passo de discretização. Estas constatações contradizem o pressuposto de que a discretização se aproxima do contínuo quando o passo tende a zero e caracterizam instabilidade do esquema numérico.

Para resolver os problemas de instabilidade numéricas podem ser utilizadas condições, como a demonstrada no Apêndice 2, de testar vários intervalos para a resolução da equação diferencial. Podem ser utilizados também métodos para a resolução de equações instáveis, como é o caso do solver DASSL que utiliza o método BDF (*Backward differentiation formula*).

O BDF é uma família de métodos implícitos para a integração numérica de equações diferenciais ordinárias. Eles são métodos lineares multipasso que, para uma determinada função e tempo, aproximam a derivada dessa função usando informações que já foram computadas, aumentando assim a precisão da aproximação. Este método é especialmente utilizado para a resolução de equações diferenciais rígidas.

## 5 RESULTADOS

Neste trabalho foi implementado um modelo de adsorção simples no software EMSO. A metodologia proposta foi retirada do trabalho de Simo et. al. (2008), e a mesma é utilizada para o cálculo do perfil da fração molar de água no decorrer da posição axial da coluna e do tempo de processo.

Os resultados apresentados para todas as etapas deste trabalho foram comparados com a curva de ruptura apresentada por Fonseca (2011) (figura 12), que simulou o processo PSA para separação de etanol-água no software Aspen Adsor e comparou seus resultados com Simo et. al. (2008).

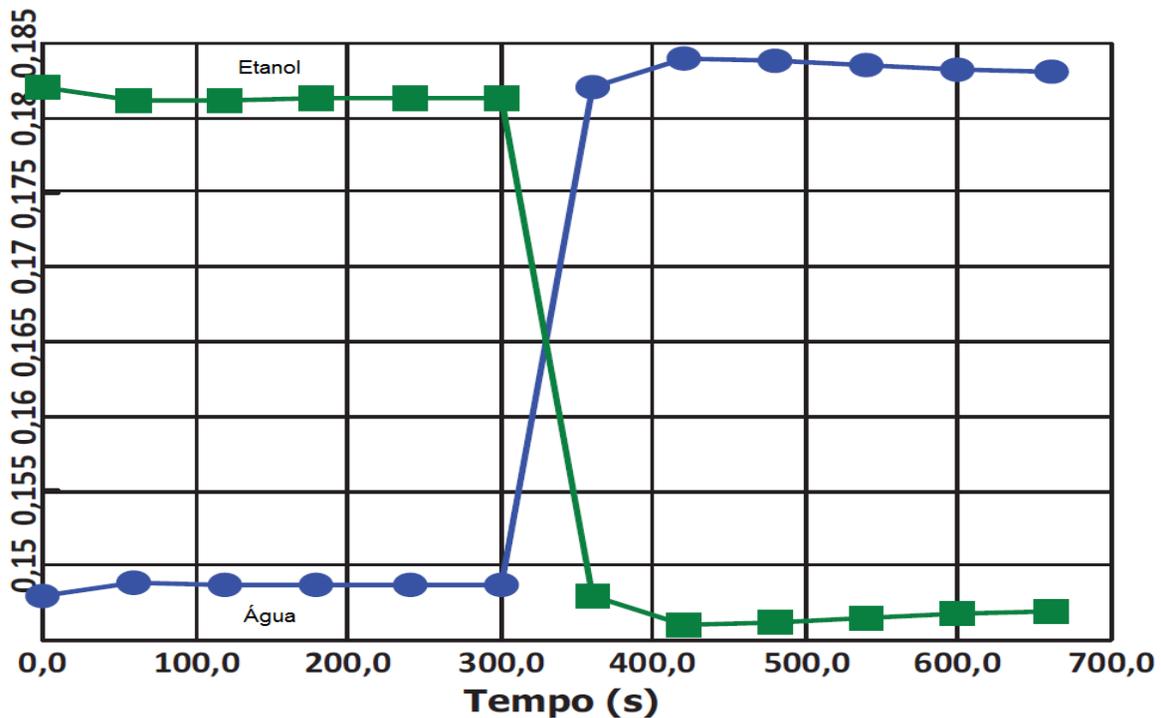


Figura 12: Dados da concentração de água e etanol na corrente de produto para o primeiro ciclo de adsorção. Obtidos por Fonseca (2011).

Vale ressaltar que o primeiro ciclo do processo PSA equivale a simulação de adsorção que foi realizada neste trabalho.

## 5.1 Validação do Software EMSO para a Simulação de uma Coluna de Adsorção

As simulações foram realizadas utilizando intervalos de tempo ( $\Delta t$ ) de 5s, 4s, 3s, 2s, e 1s. Estes valores foram utilizados para garantir a confiabilidade numérica do modelo.

Porém, como o EMSO não resolve uma equação diferencial parcial (Equação 8), a mesma foi discretizada utilizando o Método das Linhas. Assim obteve-se:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \left( \left( \varepsilon D_{ax} \left( \frac{Y_i^{j+1} - 2Y_i^j + Y_i^{j-1}}{\Delta z^2} \right) - u \left( \frac{Y_i^{j+1} - Y_i^j}{2\Delta z} \right) \right) \right) / \left( \varepsilon + \left( (1-\varepsilon) \rho_s \frac{RT}{P} \left( q_s \frac{KP}{(1+KPY_i^j)^2} \right) \right) \right) \quad (\text{Equação 16})$$

A Equação 16 foi resolvida no software EMSO, com o intuito de gerar o perfil que a fração molar de água obtém durante o tempo de adsorção. Sendo que os resultados encontrados são apresentados na forma de curvas de ruptura nas figuras 13, 14, 15, 16 e 17.

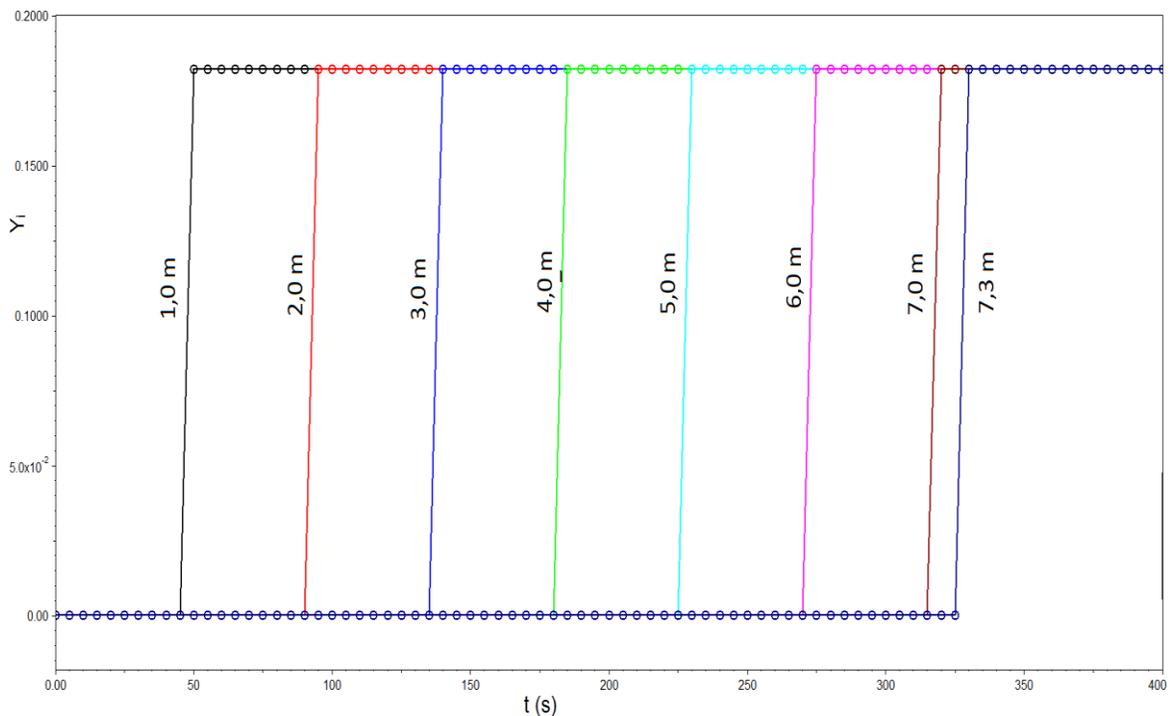


Figura 13: Curva de ruptura para a fração molar de água com o intervalo de tempo de 5s.

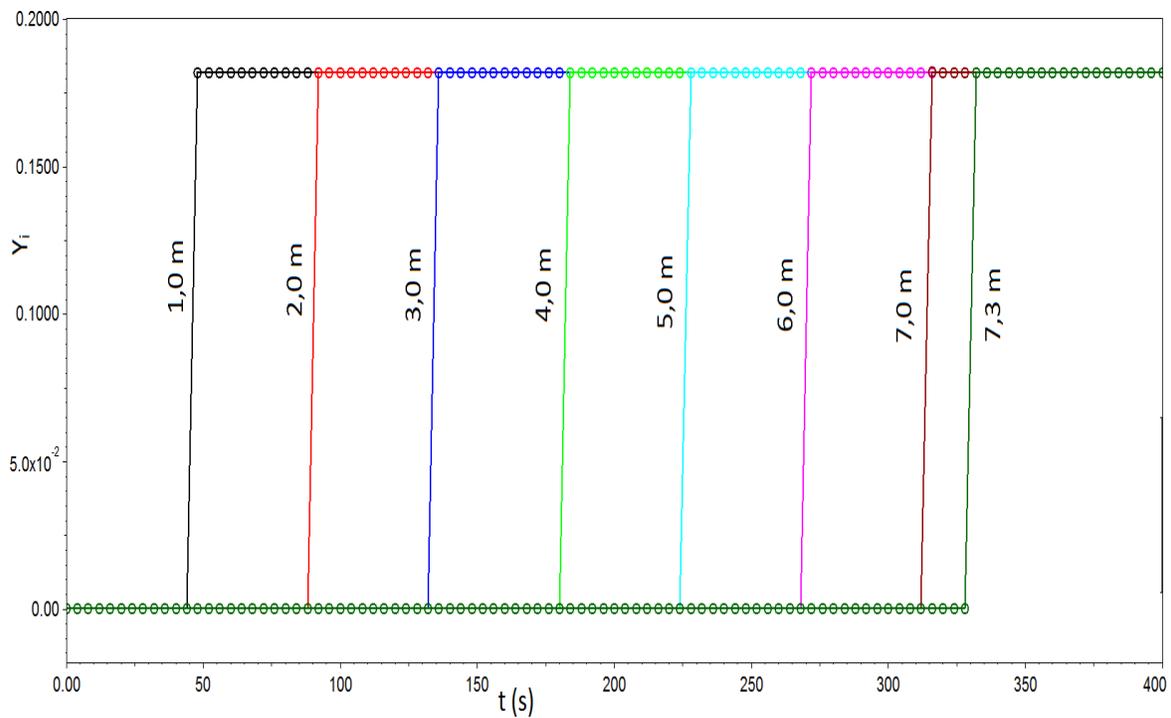


Figura 14: Curva de ruptura para a fração molar de água com o intervalo de tempo de 4s.

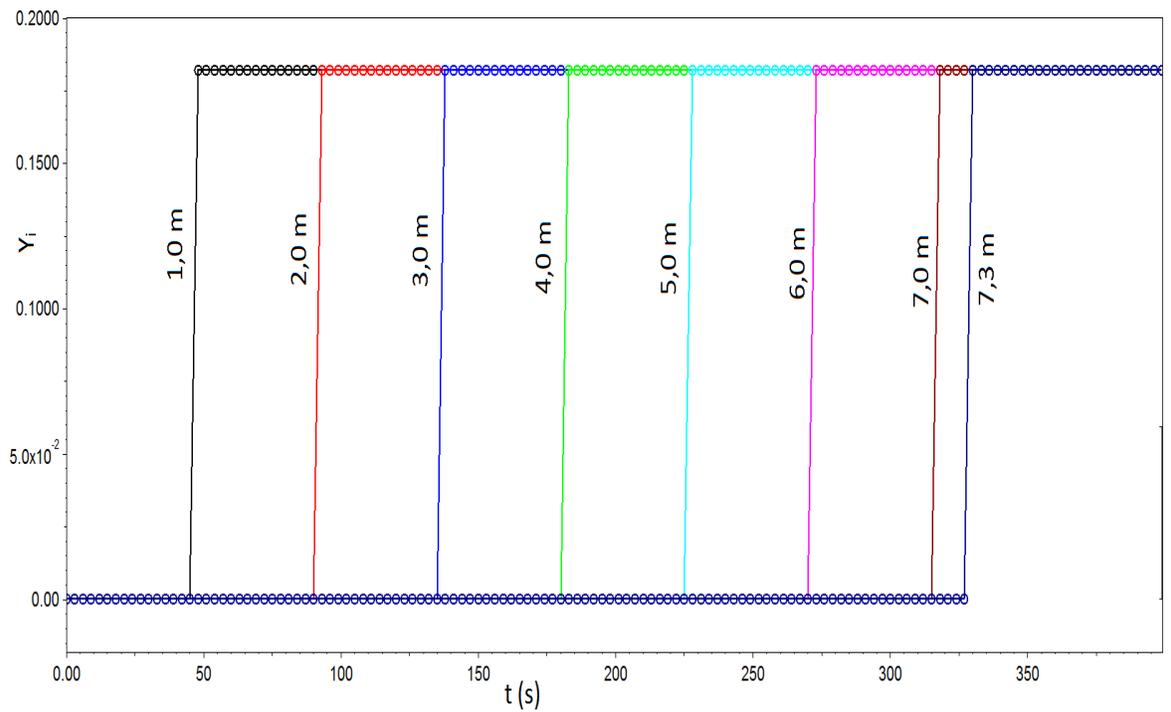


Figura 15: Curva de ruptura para a fração molar de água com o intervalo de tempo de 3s.

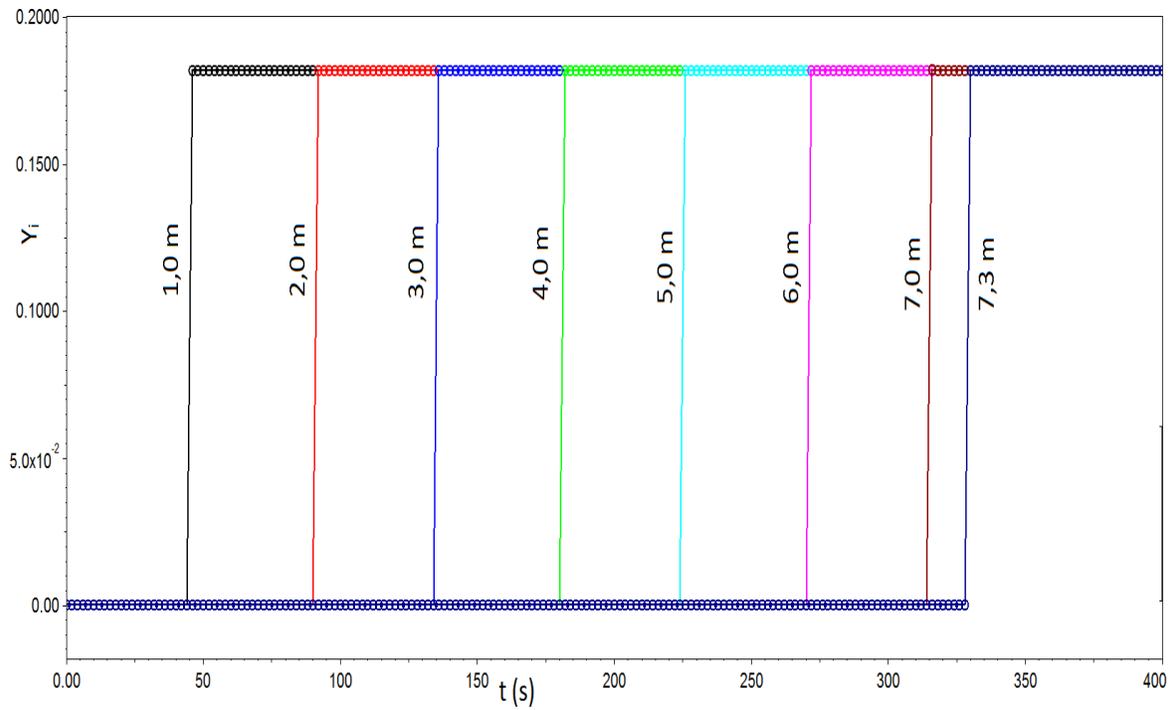


Figura 16: Curva de ruptura para a fração molar de água com o intervalo de tempo de 2s.

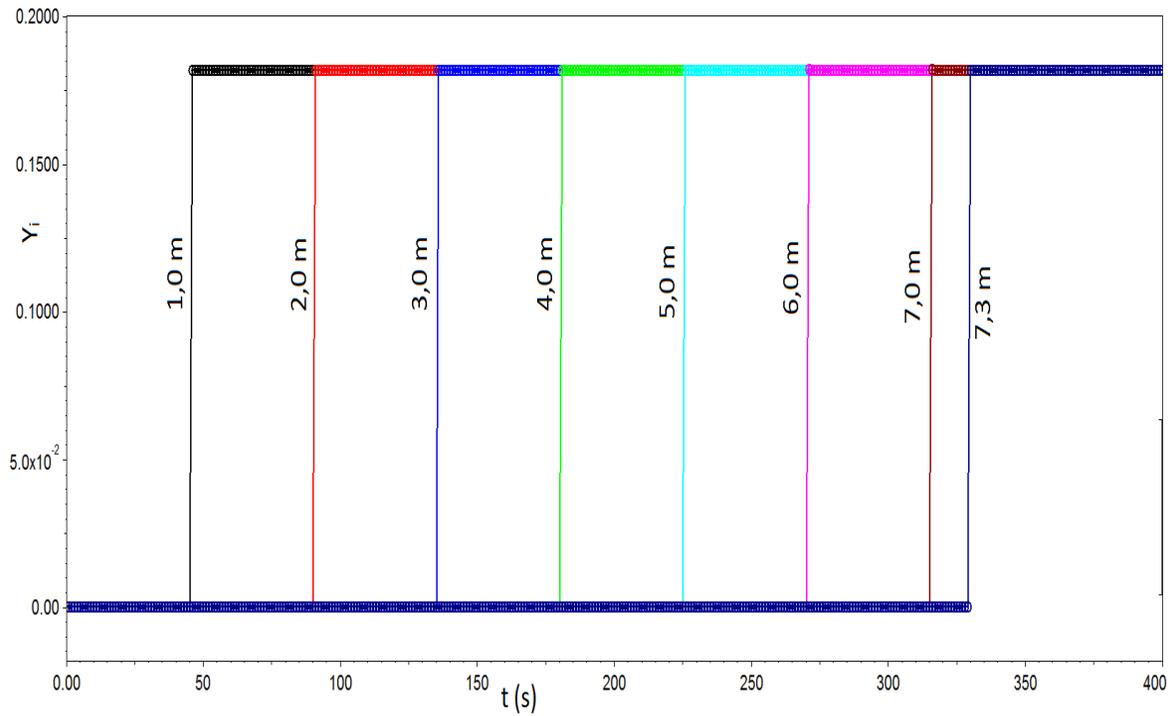


Figura 17: Curva de ruptura para a fração molar de água com o intervalo de tempo de 1s.

Analisando as curvas de ruptura pode-se observar que o modelo proposto está representando bem o perfil de fração molar de água na coluna de adsorção, e que mesmo mudando os passos de tempo tem-se resultados numéricos satisfatórios.

Nota-se também que elas têm o formato ideal, isso demonstra que o modelo de adsorção na sua forma mais simplificada para a separação da mistura etanol-água foi calculado satisfatoriamente pelo software EMSO. Pode-se observar que as curvas de ruptura para a água tiveram o mesmo padrão que a calculada pelo Aspen (figura 12).

## 5.2 Aplicação da Variação de Pressão

As simulações foram realizadas utilizando intervalos de tempo ( $\Delta t$ ) de 5s, 4s, 3s, 2s, e 1s. Estes valores foram utilizados para garantir a confiabilidade numérica do modelo.

Novamente as equações foram discretizadas utilizando o método das linhas para o balanço material e o método de diferenças finitas para o balanço de momentum, assim as equações 10 e 11 tornam-se respectivamente:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \left( \left( \varepsilon D_{ax} \left( \frac{Y_i^{j+1} - 2Y_i^j + Y_i^{j-1}}{\Delta z^2} \right) \right) - u \left( \frac{Y_i^{j+1} - Y_i^j}{2\Delta z} \right) \right) / \left( \varepsilon + \left( (1-\varepsilon) \rho_s \frac{RT}{P(z)} \left( q_s \frac{KP(z)}{(1+KP(z)Y_i^j)^2} \right) \right) \right) \quad (\text{Equação 17})$$

$$- \frac{P^{j+1} - P^j}{2\Delta z} = \frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b^3} \left( 1,75 + \frac{150(1 - \varepsilon_b)}{\text{Re}_p} \right) \frac{\rho_g u^2}{d_p} \quad (\text{Equação 18})$$

O sistema com as Equações 17 e 18 foi resolvido no software EMSO, com o intuito de gerar o perfil que a fração molar de água obtêm durante o tempo de adsorção. Sendo que os resultados encontrados são apresentados na forma de curvas de ruptura como pode ser observado nas figuras 18, 19, 20, 21 e 22.

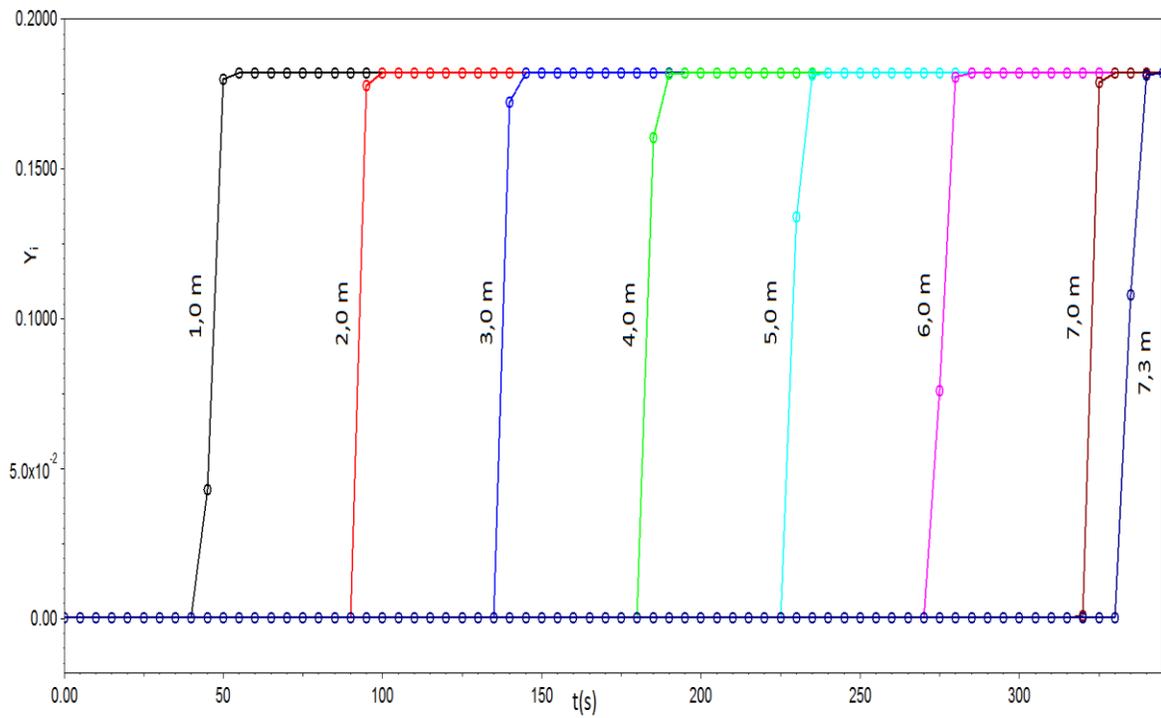


Figura 18: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando pressão variável com o intervalo de tempo de 5s.

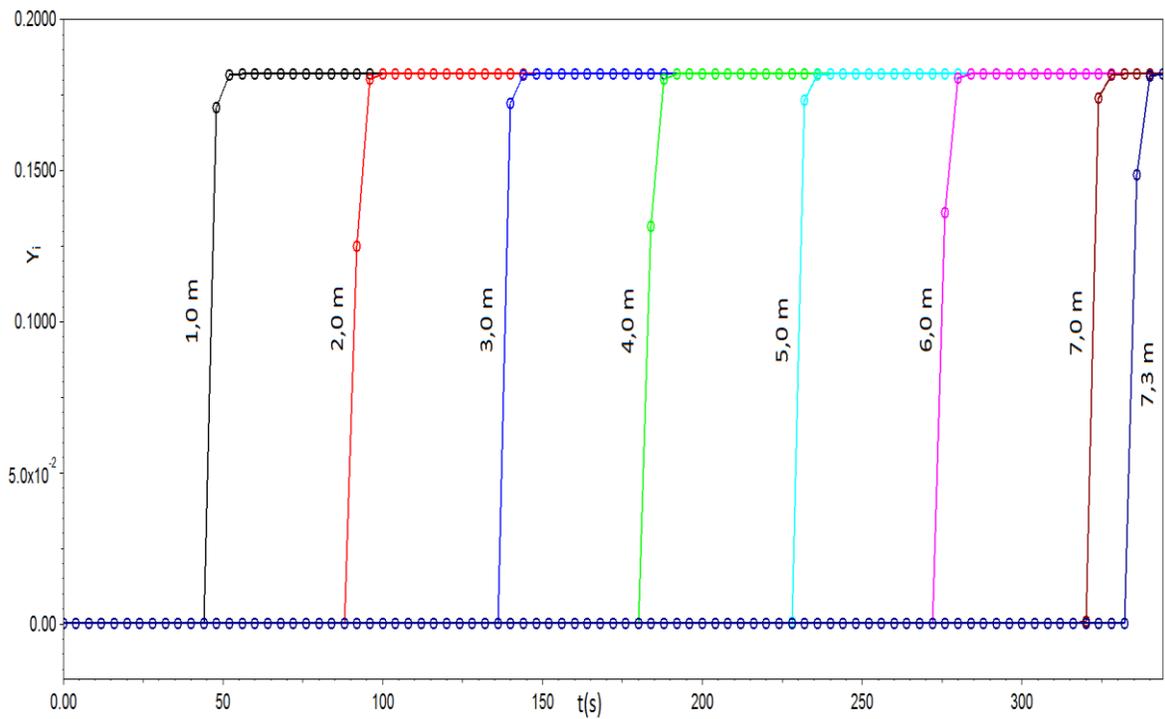


Figura 19: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando pressão variável com o intervalo de tempo de 4s.

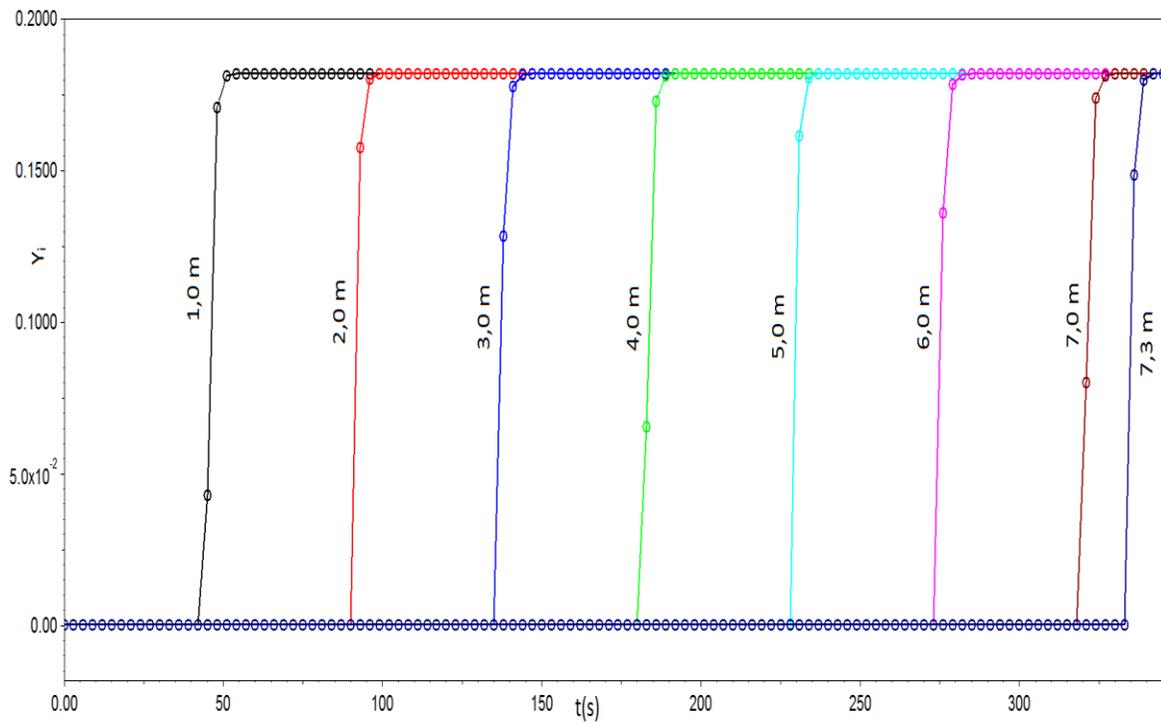


Figura 20: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando pressão variável com o intervalo de tempo de 3s.

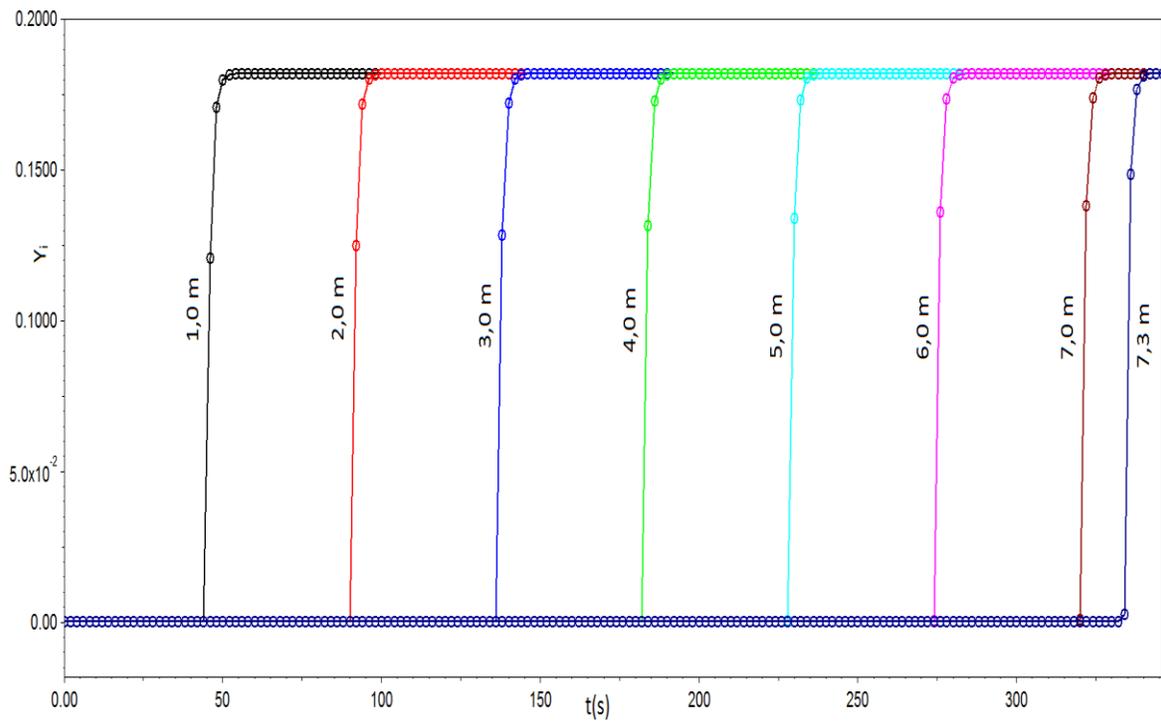


Figura 21: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando pressão variável com o intervalo de tempo de 2s.

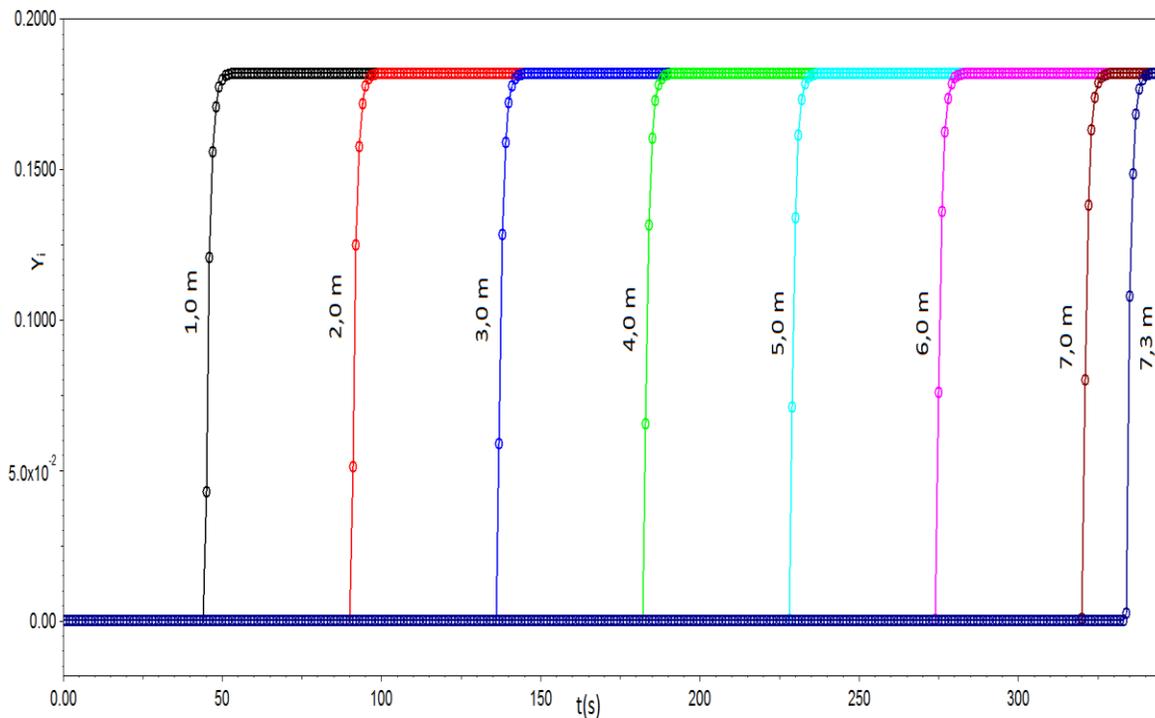


Figura 22: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando pressão variável com o intervalo de tempo de 1s.

Analisando as curvas de ruptura pode-se observar que mesmo com a variação de pressão do leito adicionada o modelo proposto está representando bem o perfil de fração molar de água na coluna de adsorção, e que mesmo mudando os passos de tempo tem-se resultados numéricos satisfatórios. Nota-se também que as curvas de ruptura para a água tiveram o mesmo padrão que a calculada pelo Aspen (figura 12).

Porém como pode-se observar na Figura 23 a variação de pressão não foi significativa, atingindo a variação de 0,15%. Levando assim a consideração da pressão constante para os próximos passos de implementação do modelo.

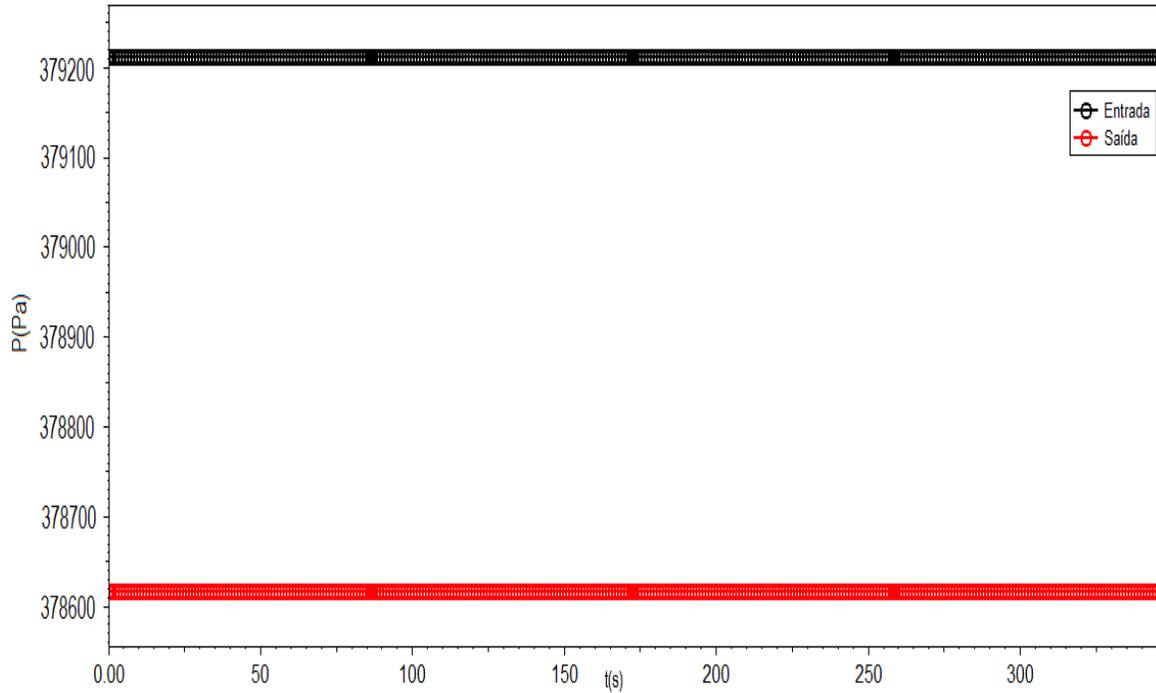


Figura 23: Variação de pressão entre a entrada e saída da coluna.

### 5.3 Aplicação da Variação da Velocidade Superficial do Fluido

As simulações foram realizadas utilizando intervalos de tempo ( $\Delta t$ ) de 5s, 4s, 3s, 2s, e 1s. Estes valores foram utilizados para garantir a confiabilidade numérica do modelo.

Novamente as equações foram discretizadas utilizando o método das linhas para o balanço material e o método de diferenças finitas para a equação de variação da velocidade superficial do fluido, assim as equações 14 e 15 tornam-se respectivamente:

$$\frac{u^{j+1} - u^{j-1}}{2\Delta z} = -(1 - \varepsilon)\rho_s \left( \frac{RT}{P} \right) q_s \left( \frac{KP}{(1 + KPY_i)^2} \right) \frac{\partial Y_i}{\partial t} \quad (\text{Equação 19})$$

$$\frac{\partial Y_i}{\partial t} = \left( \left( \varepsilon D_{ax} \left( \frac{Y_i^{j+1} - 2Y_i^j + Y_i^{j-1}}{\Delta z^2} \right) \right) - u(z) \left( \frac{Y_i^{j+1} - Y_i^j}{2\Delta z} \right) \right) / \left( \varepsilon + \left( (1 - \varepsilon)\rho_s \frac{RT}{P} \left( q_s \frac{KP}{(1 + KPY_i)^2} \right) \right) \right) \quad (\text{Equação 20})$$

O sistema com as Equações 19 e 20 foi resolvido no software EMSO, com o intuito de gerar o perfil que a fração molar de água obtêm durante o tempo de adsorção. Sendo que os resultados encontrados são apresentados na forma de curvas de ruptura como pode ser observado nas figuras 24, 25, 26, 27 e 28.

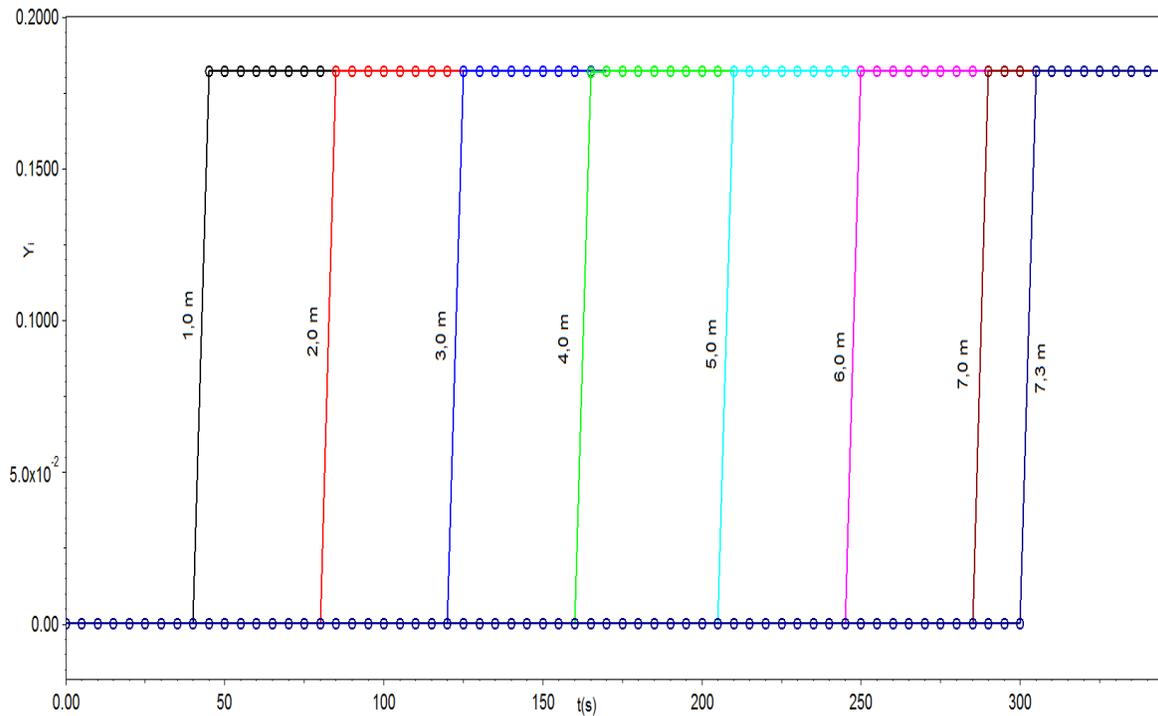


Figura 24: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando velocidade variável com o intervalo de tempo de 5s.

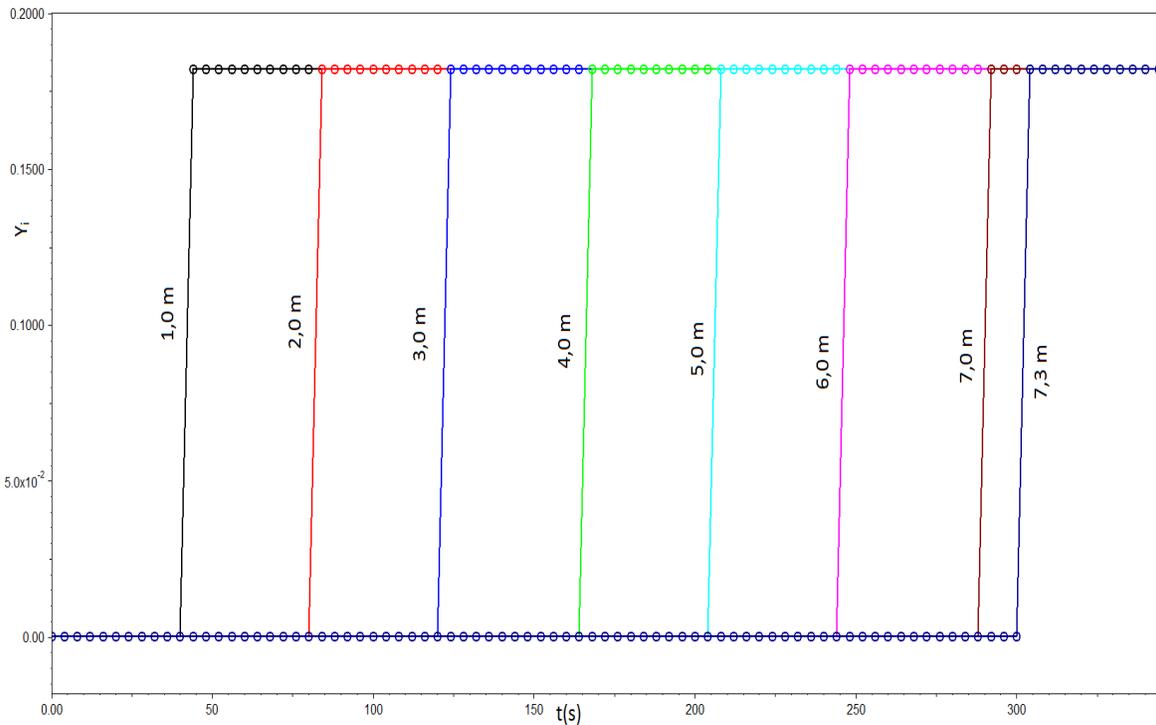


Figura 25: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando velocidade variável com o intervalo de tempo de 4s.

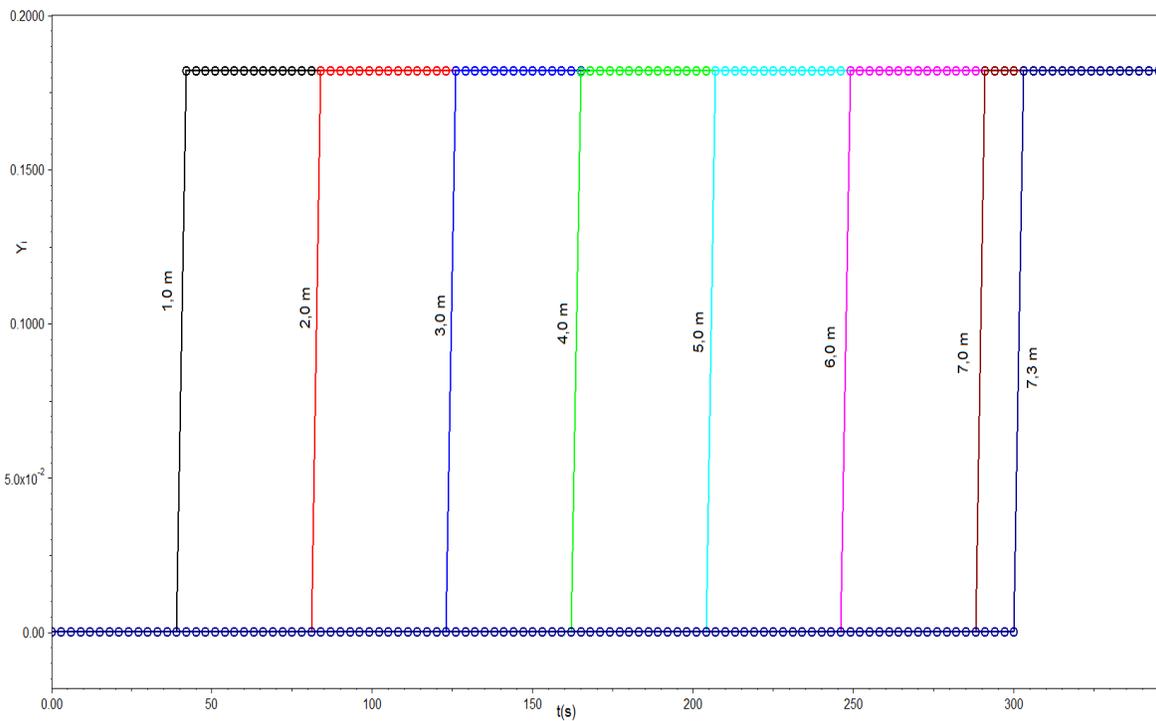


Figura 26: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando velocidade variável com o intervalo de tempo de 3s.

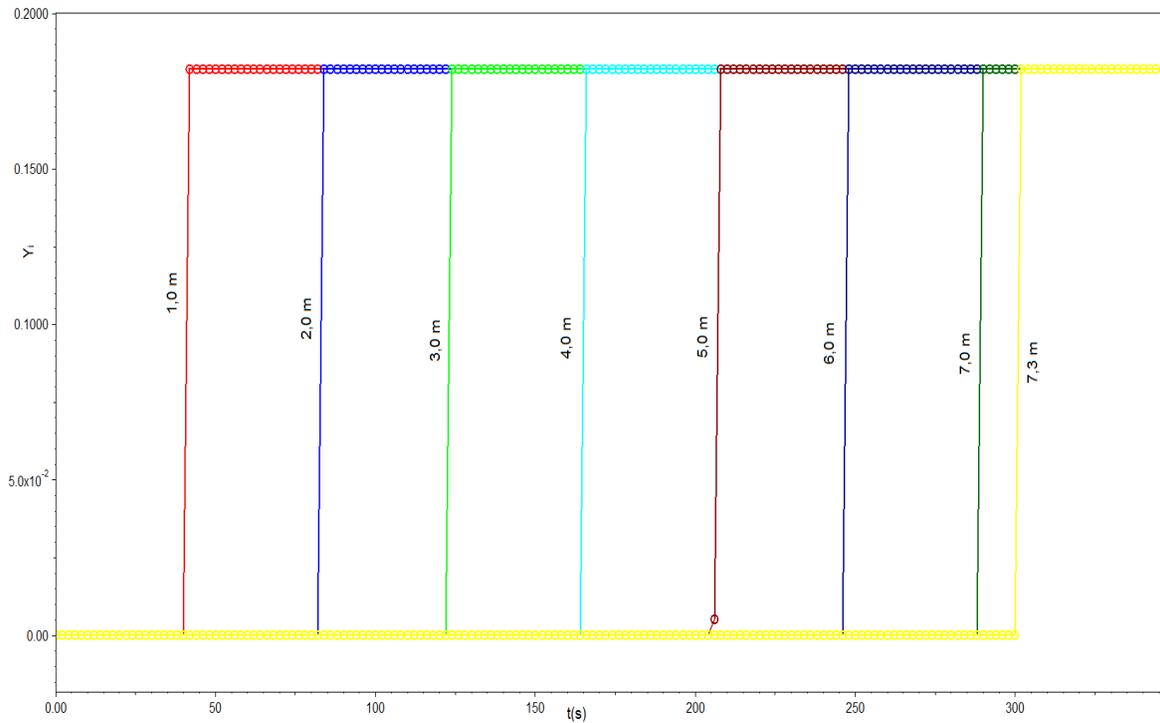


Figura 27: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando velocidade variável com o intervalo de tempo de 2s.

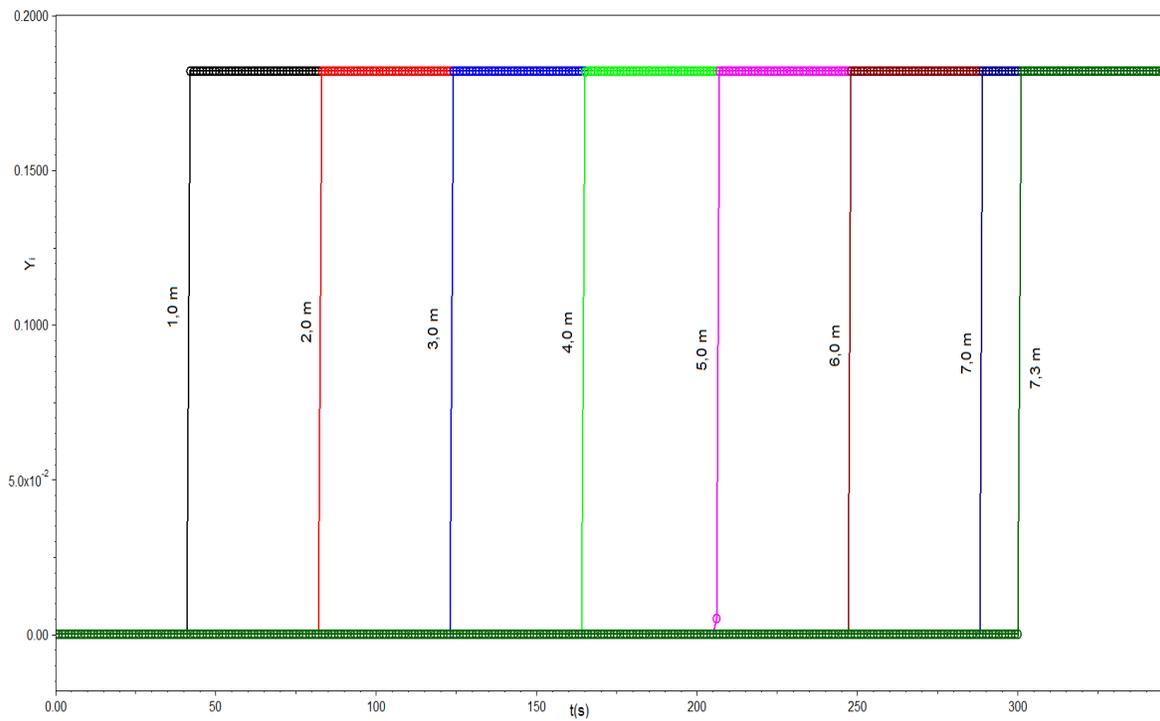


Figura 28: Curva de ruptura para a fração molar de água considerando velocidade variável com o intervalo de tempo de 1s.

Analisando as curvas de ruptura pode-se observar que o modelo proposto está representando bem o perfil de fração molar de água na coluna de adsorção, e que mesmo mudando os passos de tempo tem-se resultados numéricos satisfatórios.

Nota-se também que elas têm o formato ideal, isso demonstra que o modelo de adsorção na sua forma mais simplificada para a separação da mistura etanol-água foi calculado satisfatoriamente pelo software EMSO. Pode-se observar que as curvas de ruptura para a água tiveram o mesmo padrão que a calculada pelo Aspen (figura 12).

Analisando a figura 29 nota-se que a variação de velocidade superficial do fluido é significativa para o modelo, atingindo a variação de 38,28%. Isso mostra que a equação da variação da velocidade deve ser mantida para a simulação da coluna de adsorção.

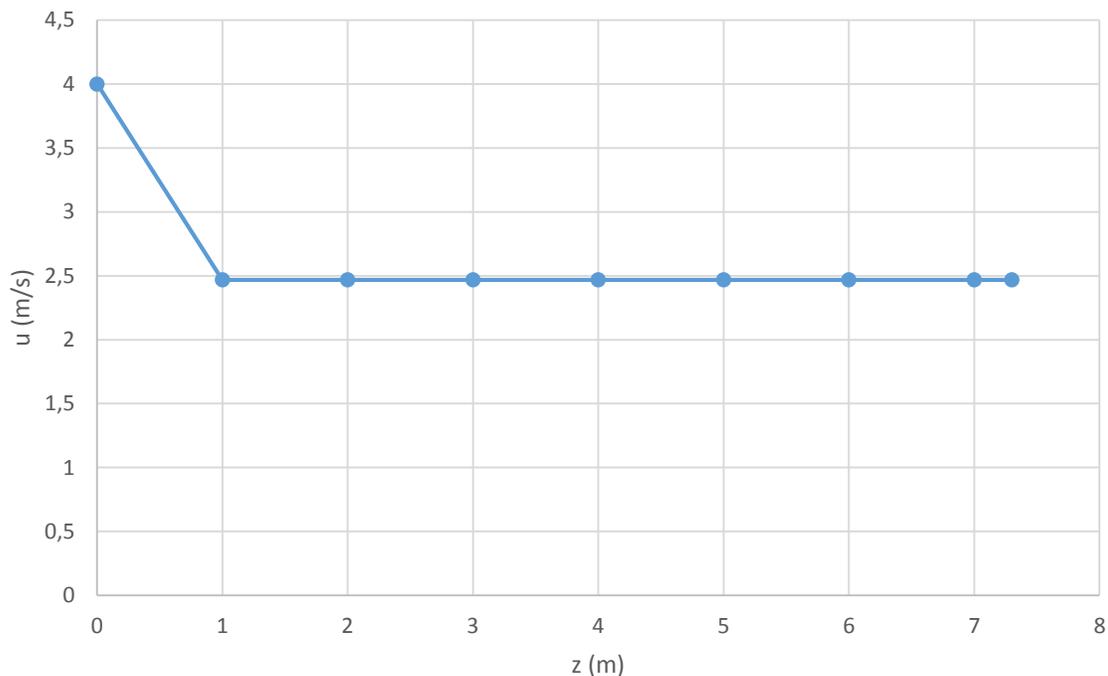


Figura 29: Variação da velocidade na direção axial do leito adsorvente.

#### **5.4 Dificuldades Encontradas**

Durante o desenvolvimento do projeto no simulador EMSO foram encontradas algumas dificuldades para implementações dos modelos. A primeira delas foi quanto ao aprendizado da linguagem de programação, já que se trata de um software relativamente novo e que não possui muitos trabalhos publicados na literatura, isto dificulta seu uso.

Outra dificuldade encontrada foi a falta de solvers para cálculo de equações diferenciais dentro da biblioteca do programa, levando em conta que o EMSO apenas resolve derivadas baseadas na variável tempo e não calcula derivadas baseadas em outros tipos de variáveis. Fazendo com que seja necessário a aplicação de métodos numéricos para resolução de todas as equações diferenciais aplicadas no modelo proposto.

Vale ressaltar também a maneira de visualização dos resultados no EMSO, esse problema é um pouco ligado ao anterior já que só é possível gerar gráficos em função do tempo. Não sendo possível alterar a variável a ser utilizada no eixo das abscissas, pode ser dito também que dentro do software é impossível analisar o valor em um ponto determinado de um vetor. O EMSO possui a opção de exportar os resultados para o Microsoft Excel, mas se a simulação gera um vetor como resposta, a maneira como a mesmo é transcrito no Excel não é nada prático dificultando muito a geração de gráficos e tabelas para comparações de valores.

A última dificuldade encontrada para realizar a simulação no EMSO foram os tempos médios que levava cada simulação para convergir, utilizando um computador Intel core i7, com 3,4 GHz e 12 GB de RAM, cada simulação levou em média de 5 a 7 horas para convergir.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi implementado um modelo de adsorção dentro do software EMSO com o intuito de modelar o processo de separação por adsorção da mistura-etanol e formar etanol anidro, o modelo utilizado foi proposto por Simo et. al. 2008, sendo aplicado em uma coluna de adsorção. As simulações foram feitas em etapas para facilitar na implementação das equações propostas.

A primeira etapa foi de validação do software para a resolução das equações diferenciais, neste ponto foi descrito apenas o balanço material considerando pressão do leito adsorvente e velocidade superficial do fluido constantes. A equação foi descrita no software utilizando o método das linhas e chegou-se ao resultado satisfatório ao analisar as curvas de ruptura geradas pelo EMSO, isso leva a crer que seguindo as hipóteses do modelo o processo de adsorção pode ser simulado de maneira segura no EMSO.

Posteriormente foi adicionado ao modelo a variação de pressão do leito adsorvente, tal variação é descrita por uma forma simplificada da equação de Ergun e foi discretizada dentro do software utilizando o método de diferenças finitas, e as simulações foram realizadas utilizando um sistema de equações com o balanço material e a variação de pressão. A variação de pressão obtida nas simulações foi muito pequena decidiu considerar a pressão constante para a próxima etapa.

Por fim a variação de velocidade superficial do fluido foi adicionada ao modelo de equações, as simulações para este caso foram realizadas utilizando um sistema de equações contendo o balanço material e a variação de velocidade. As curvas de ruptura obtidas foram satisfatórias para a separação etanol-água, chegando a conclusão de que o modelo proposto e o software EMSO podem ser utilizados para simular o processo de adsorção para produção de etanol anidro.

Algumas dificuldades foram encontradas para conseguir simular o modelo de adsorção simples, a principal delas foi a aprendizagem da utilização da linguagem de programação do EMSO, já que este é um software novo e não contém muitos

trabalhos na literatura em que possa se basear. Outra dificuldade encontrada foi a falta de trabalhos sobre adsorção para comparar os resultados encontrados, visto que encontra-se somente trabalhos considerando o ciclo de adsorção PSA o que tornou difícil a implementação do modelo de adsorção no EMSO.

O tempo de convergência da simulação para cada etapa da implementação do modelo, utilizando um computador Intel Core i7, com 3,4 GHz e 12 GB de RAM, foi de aproximadamente 5 a 7 horas.

Seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Melhorar o modelo com a adição dos coeficientes de transferência de massa em vez de considerar equilíbrio de isoterma (inclui o efeito do diâmetro da partícula);
- Avaliar a influência de alguns parâmetros na curva de ruptura;
- Comparar a utilização de outros métodos numéricos na discretização das equações diferenciais;
- Utilizar o modelo para simulação do ciclo completo de adsorção PSA visando a separação da mistura etanol-água;
- Otimizar o processo visando aumentar a produtividade de etanol anidro e melhorar a viabilidade econômica do processo;

Estas sugestões serão aplicadas em uma tese de doutorado que será a continuidade deste trabalho.

## 7 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBÚSTÍVEIS. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. ANP. [S.l.], p. 250. 2012.

ANDRADE, E. T.; CARVALHO, S. R. G.; SOUZA, L. F. Programa do Proálcool e o Etanol no Brasil. **ENGEVISTA**, v. 11, n. 2, p. 127-136, Dezembro 2009.

BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; SOUSA-AGUIAR, E. F. **Problemas Ambientales cõn Soluciones Catalíticas**. 1ª. ed. Madrid: CYTED, 2001.

BNDES; CGEE. **Bioetanol de Cana-de-Açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável**. Rio de Janeiro. 2008.

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

BRUNAUER, S. et al. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

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

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

CARMO, M. J.; GUBULIN, J. C. Ethanol-Water Separation in the PSA Process. **Adsorption**, 01 out. 2002. 235-248.

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

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

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. Disponível em: <[www.conab.gov.br](http://www.conab.gov.br)>. Acesso em: 21 Agosto 2014.

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

CRITTENDEN, B.; THOMAS, J. W. **Adsorption Technology & Design**. 1ª. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

CUEVAS, L. A. S. **Adsorção de corantes em tufra de origem magalhânica**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2011.

DABROWSKI, A. Adsorption and its applications in industry and environmental protection. **Elsevier**, Amsterdam, 11, 1999. 191.

DANTAS, T. L. P. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2009.

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

DEDINI-INDÚSTRIAS DE BASE. Peneira Molecular, SIDPEM Geração 5. **Sistema de desidratação via Peneira Molecular**, 2011. Disponível em: <[www.dedini.com.br](http://www.dedini.com.br)>. Acesso em: 20 Junho 2013.

DIAS, M. O. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração e a maximização de energia e excedentes do bagaço**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2008.

DRUMMOND, D. M. D. **Otimização para o posicionamento dos equipamentos do circuito de massa na fabricação de papel Tissue**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2004.

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

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

FLANIGEN, E. M.; BEKKUM, H. V.; JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite and Practice**. Amsterdam: Elsevier, v. 137, 1991.

FONSECA, N. A. A. **Simulação do Processo de Adsorção PSA para Separação da Mistura Etanol-Água**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2011.

FOUST, A. S. **Principles of Unit Operations**. 2<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: Wiley, 1980.

GAMARRA, J. P. **Equilibrio de adsorção de mesclas gaseosas en tamices moleculares**. Universidad Complutense de Madrid. Madrid. 1994.

GARCIA, J. M.; GARCIA, J. Á. **Biocarburantes líquidos: biodiésel y bioetanol**. CEIM. Madrid, p. 122. 2006.

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

HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering**. 1<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, 1990.

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

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

JACQUES, K. A.; LYONS, T. P.; KELSALL, D. R. **The Alcohol Textbook**. 4<sup>a</sup>. ed. Nottingham: Nottingham University Press, 2003.

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

KLEINÜBING, S. J. **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2006.

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

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

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química**. 4<sup>a</sup>. ed. Madrid: McGraw-Hill, 2002.

MEIRELLES, A. J. A. **Expansão da Produção de Bioetanol e Melhoria Tecnológica da Destilação Alcoólica**. Workshop do Projeto Diretrizes de Políticas Públicas para a Agroindústria Canavieira do Estado de São Paulo: Produção de Etanol. Lorena: FAPESP. 2006.

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

NEVES, C. D. F. C. **Desenvolvimento de uma instalação de separação de gases por adsorção e modelagem do processo**. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2000.

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

OLIVEIRA, L. M.; VALDÉS SERRA, J. C.; MAGALHÃES, K. B. Estudo Comparativo das Diferentes Tecnologias Utilizadas para Produção de Etanol. **GEOAMBIENTE ON-LINE**, Jataí, n. 19, 2012.

PEDRAZA, J. J. **Adsorción Selectiva de mezclas Etanol-Butanol-Cetona**. Universidad Complutense de Madrid. Madrid, p. 325. 1993. (Tese).

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

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

RAIZEN. Etanol: Fatos e Mitos. **Tecnologia na produção de etanol**, 2011. Disponível em: <[www.raizen.com](http://www.raizen.com)>. Acesso em: 10 Maio 2013.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1024-1024, 1959.

RENUKA DO BRASIL. Tecnologia - Peneira Molecular, 2011. Disponível em: <[www.renukadobrasil.com.br](http://www.renukadobrasil.com.br)>. Acesso em: 15 Junho 2013.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1<sup>a</sup>. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, 1984.

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S. **Pressure Swing Adsorption**. 1<sup>a</sup>. ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.

SILVA, A. G. **Estudo da adsorção de n-parafinas em materiais microporosos utilizando leito fixo**. Universidade de Salvador. Salvador, p. 154. 2008.

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

SOARES, R. P. Manual EMSO. **Projeto ALSOC**, 2007. Disponível em: <[www.enq.ufrgs.br/alsoc](http://www.enq.ufrgs.br/alsoc)>. Acesso em: 05 Outubro 2013.

SOARES, R. P.; SECCHI, A. R. EMSO: A New Environment for Modelling, Simulation and Optimisation. **European Symposium on Computer Aided Process**, 2003. 947-952.

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

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. 1<sup>a</sup>. ed. Tokyo: KODANSHA, 1989.

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

TREYBAL, R. E. **Operaciones de Transferencia de Masa**. 2<sup>a</sup>. ed. Madrid: McGraw-Hill, 1980.

ZARPELON, F. As Especificações do Álcool Focadas para o Mercado Mundial. **Agência de Informação Embrapa**, 2008. Disponível em: <[www.agencia.cnptia.embrapa.br](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br)>. Acesso em: 14 Maio 2013.

# **APÊNDICE 1**

Os códigos dos modelos em linguagem EMSO estão apresentados nesse apêndice.

**Código 1** – Modelo simplificado, considerando pressão do leito e velocidade superficial do fluido constantes.

```

Model adsorcao

PARAMETERS
N      as Integer (Brief="Número de intervalos em z");
e      as Real   (Brief="Porosidade");
eb     as Real   (Brief="Porosidade do leito");
rhos   as Real   (Brief="Densidade do sólido", Unit='kg/m^3');
rhog   as Real   (Brief="Densidade do gás", Unit='kg/m^3');
R      as Real   (Brief="Constante universal dos gases", Unit='J/(mol*K)');
Q      as Real   (Brief="Calor de adsorção", Unit='J/mol');
T      as Real   (Brief="Temperatura", Unit='K');
T0     as Real   (Brief="Temperatura de referência", Unit='K');
qs     as Real   (Brief="Concentração de saturação", Unit='mol/kg');
K0     as Real   (Brief="Constante de equilíbrio referência da isoterma de Langmuir", Unit='1/Pa');
deltaz as Real   (Brief="Variação entre os intervalos em z", Unit='m');
Dax    as Real   (Brief="Coeficiente de dispersão axial", Unit='m^2/s');
dp     as Real   (Brief="diâmetro da partícula", Unit='m');
mi     as Real   (Brief="viscosidade", Unit='cP');
P      as Real   (Brief="Pressão do leito", Unit='Pa');
u      as Real   (Brief="Velocidade superficial do fluido", Unit='m/s');

VARIABLES
Y(N+1) as Real   (Brief="Fração molar da água");
K       as Real   (Brief="Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir", Unit='1/Pa');

EQUATIONS

#cálculo do K
K = K0*(exp((Q/R)*((1/T) - (1/T0))));

#balanço material
for j in [2:N] do
    diff(Y(j)) = (((e*Dax)*((Y(j+1)-2*Y(j)+Y(j-1))/deltaz^2))-u*((Y(j+1)-Y(j-1))/(2*deltaz)))/(e + (1-e)*rhos*((R*T)/P)*(qs*((K*P)/(1+(K*P*Y(j))^2))));
end

#condição de entrada da coluna
Y(1) = 0.182;

#equações para determinação do ponto de saída da coluna
diff(Y(N+1)) = (((e*Dax)*((2*Y(N+1)-5*Y(N)+4*Y(N-1)-Y(N-2))/deltaz^2))-u*((3*Y(N+1)-4*Y(N)+Y(N-1))/(2*deltaz)))/(e + (1-e)*rhos*((R*T)/P)*(qs*((K*P)/(1+(K*P*Y(N+1))^2))));

INITIAL
for j in [2:N+1] do
    Y(j) = 0;
end

SET
N = 7300;
deltaz = 0.001 * 'm';
end

```

**Código 2** – Modelo considerando a velocidade superficial do fluido constante e variação da pressão do leito.

```

Model adsorcao

PARAMETERS
N      as Integer (Brief="Número de intervalos em z");
e      as Real   (Brief="Porosidade");
eb     as Real   (Brief="Porosidade do leito");
rhos   as Real   (Brief="Densidade do sólido", Unit='kg/m^3');
rhog   as Real   (Brief="Densidade do gás", Unit='kg/m^3');
R      as Real   (Brief="Constante universal dos gases", Unit='J/(mol*K)');
Q      as Real   (Brief="Calor de adsorção", Unit='J/mol');
T      as Real   (Brief="Temperatura", Unit='K');
T0     as Real   (Brief="Temperatura de referência", Unit='K');
qs     as Real   (Brief="Carregamento de saturação", Unit='mol/kg');
K0     as Real   (Brief="Constante de equilíbrio referência da isoterma de Langmuir", Unit='1/Pa');
deltaz as Real   (Brief="Variação entre os intervalos em z", Unit='m');
Dax    as Real   (Brief="Coeficiente de dispersão axial", Unit='m^2/s');
dp     as Real   (Brief="diâmetro da partícula", Unit='m');
mi     as Real   (Brief="viscosidade", Unit='cP');
u      as Real   (Brief="velocidade superficial do fluido", Unit='m/s');

VARIABLES
Y(N+1) as Real   (Brief="Fração molar da água");
K       as Real   (Brief="Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir", Unit='1/Pa');
P(N+1)  as Real   (Brief="Pressão", Unit='Pa');
Rep     as Real   (Brief="Número de Reynolds da partícula");

EQUATIONS

#cálculo do K
K = K0*(exp((Q/R)*((1/T) - (1/T0))));

#cálculo do número de Reynolds
Rep = (rhog*dp*u*e)/mi;

#Balanços entre o ponto 2 e o ponto N
for j in [2:N] do
diff(Y(j)) = (((e*Dax)*((Y(j+1)-2*Y(j)+Y(j-1))/deltaz^2))-u*((Y(j+1)-Y(j-1))/(2*deltaz)))/
(e + (1-e)*rhos*((R*T)/P(j))*(qs*((K*P(j))/(1+(K*P(j)*Y(j))^2))));
-((P(j+1)-P(j-1))/(2*deltaz)) = ((1-eb)/(eb^3))*(1.75+(150*(1-eb))/Rep)*((rhog*(u^2))/dp);
end

#Condições para o ponto 1
Y(1) = 0.182;
P(1) = 379212 * 'Pa';

#equações para determinação do ponto de saída da coluna
diff(Y(N+1)) = (((e*Dax)*((2*Y(N+1)-5*Y(N)+4*Y(N-1)-Y(N-2))/deltaz^2))-u*((3*Y(N+1)-4*Y(N)+Y(N-1))/(2*deltaz)))/
(e + (1-e)*rhos*((R*T)/P(N+1))*(qs*((K*P(N+1))/(1+(K*P(N+1)*Y(N+1))^2))));
-((3*P(N+1)-4*P(N)+P(N-1))/(2*deltaz)) = ((1-eb)/(eb^3))*(1.75+(150*(1-eb))/Rep)*((rhog*(u^2))/dp);

INITIAL

for j in [2:N+1] do
Y(j) = 0;
end

SET
N = 7300;
deltaz = 0.001 * 'm';
end

```

**Código 3** – Modelo considerando a pressão do leito constante e a variação da velocidade superficial do fluido.

```

Model adsorcao

PARAMETERS
N      as Integer (Brief="Número de intervalos em z");
e      as Real   (Brief="Porosidade");
eb     as Real   (Brief="Porosidade do leito");
rhos   as Real   (Brief="Densidade do sólido", Unit='kg/m^3');
rhog   as Real   (Brief="Densidade do gás", Unit='kg/m^3');
R      as Real   (Brief="Constante universal dos gases", Unit='J/(mol*K)');
Q      as Real   (Brief="Calor de adsorção", Unit='J/mol');
T      as Real   (Brief="Temperatura", Unit='K');
T0     as Real   (Brief="Temperatura de referência", Unit='K');
qs     as Real   (Brief="Carregamento de saturação", Unit='mol/kg');
K0     as Real   (Brief="Constante de equilíbrio referência da isoterma de Langmuir", Unit='1/Pa');
deltaz as Real   (Brief="Variação entre os intervalos em z", Unit='m');
Dax    as Real   (Brief="Coeficiente de dispersão axial", Unit='m^2/s');
dp     as Real   (Brief="diâmetro da partícula", Unit='m');
mi     as Real   (Brief="viscosidade", Unit='cP');
P      as Real   (Brief="pressão do leito", Unit='Pa');

VARIABLES
Y(N+1) as Real   (Brief="Fração molar da água");
K       as Real   (Brief="Constante de equilíbrio da isoterma de Langmuir", Unit='1/Pa');
u(N+1) as Real   (Brief="Velocidade superficial", Unit='m/s');
x(N+1) as Real   (Brief="Variável de auxilio", Unit='1/s');

EQUATIONS

#Cálculo do K
K = K0*(exp((Q/R)*((1/T) - (1/T0))));

#Balancos entre os pontos 2 e N
for j in [2:N] do
  diff(Y(j)) = x(j);

  x(j) = (((e*Dax)*((Y(j+1)-2*Y(j)+Y(j-1))/deltaz^2))-u(j)*((Y(j+1)-Y(j-1))/(2*deltaz)))/(e + (1-e)*rhos*((R*T)/P)*(qs*((K*P)/(1+(K*P*Y(j))^2))));

  ((u(j+1)-u(j-1))/(2*deltaz)) = -((1-e)*rhos*((R*T)/P)*(qs*((K*P)/(1+(K*P*Y(j))^2))*x(j));
end

#Condições para o ponto 1
Y(1) = 0.182;
u(1) = 0.3 * 'm/s';
x(1) = 0 * '1/s';

#Equações para determinação do ponto de saída da coluna
diff(Y(N+1)) = x(N+1);

x(N+1) = (((e*Dax)*((2*Y(N+1)-5*Y(N)+4*Y(N-1)-Y(N-2))/deltaz^2))-u*((3*Y(N+1)-4*Y(N)+Y(N-1))/(2*deltaz)))/
  (e + (1-e)*rhos*((R*T)/P)*(qs*((K*P)/(1+(K*P*Y(N+1))^2))));

  (((3*u(N+1)-(4*u(N))+u(N-1))/(2*deltaz)) = -((1-e)*rhos*((R*T)/P)*(qs*((K*P)/(1+(K*P*Y(N+1))^2))*x(N+1)));

INITIAL
for j in [2:N+1] do
  Y(j) = 0;
end

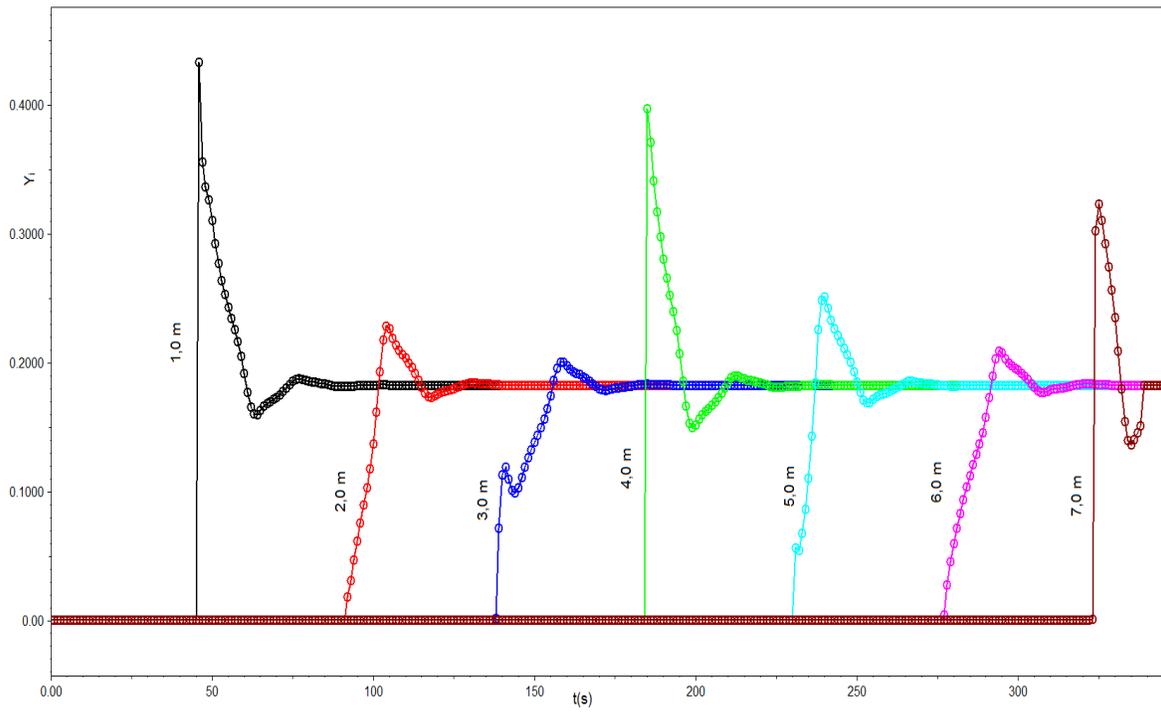
SET
N = 7300;
deltaz = 0.001 * 'm';
end

```

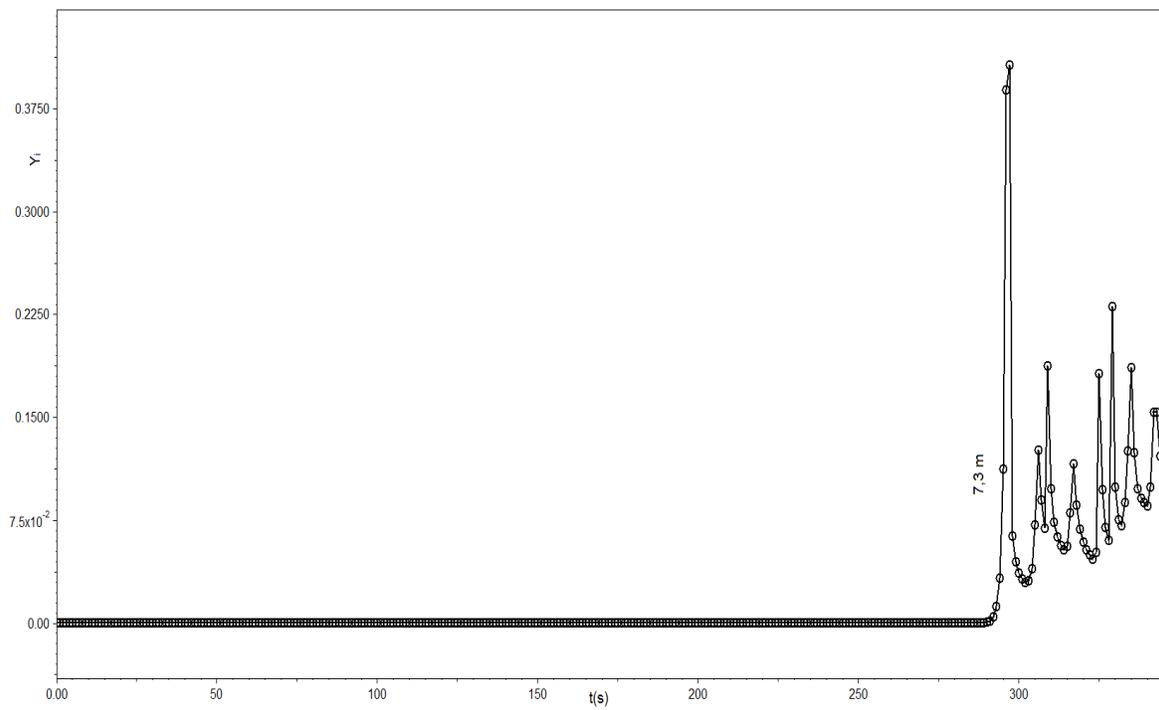
## **APÊNDICE 2**

Neste apêndice são demonstrados os resultados obtidos com a utilização de valores maiores de  $\Delta z$ .

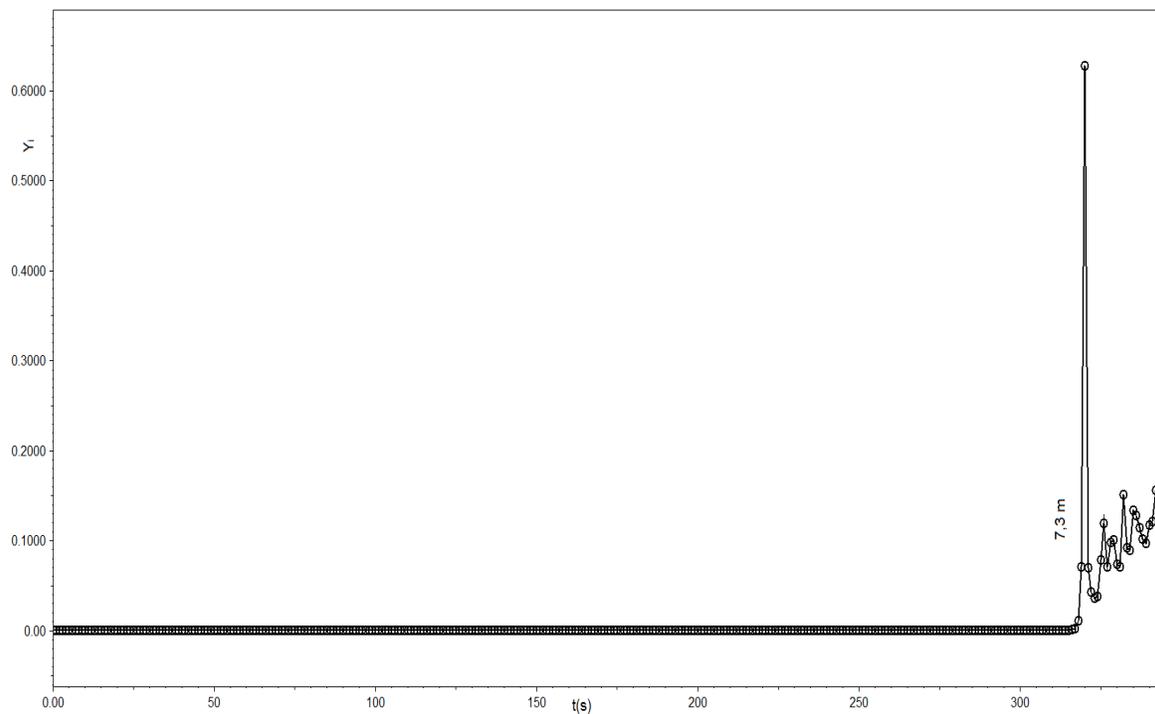
**Caso 1 – Curva de ruptura obtida para  $\Delta z = 0,01$  m.**



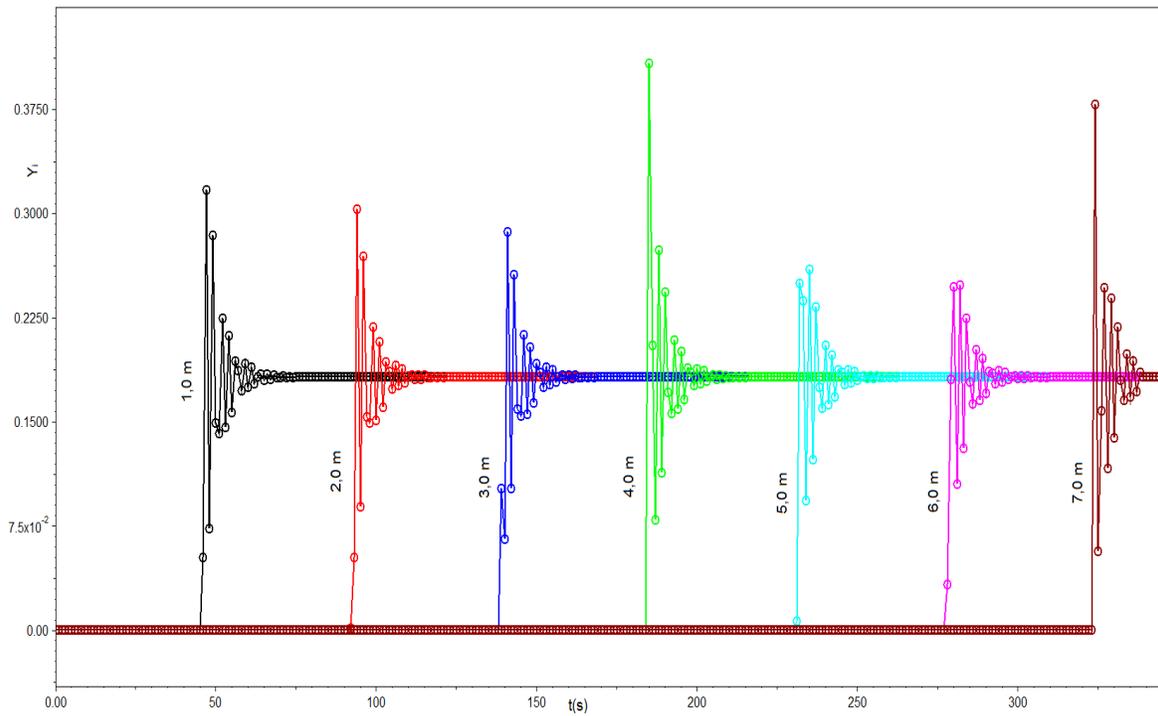
**Caso 2** – Curva de ruptura obtida para  $\Delta z = 0,1$  m (considerando apenas a saída da coluna).



**Caso 3** – Curva de ruptura obtida para  $\Delta z = 0,073$  m (considerando apenas a saída da coluna).



**Caso 4 – Curva de ruptura obtida para  $\Delta z = 0,0073$  m.**



Pode-se observar que valores de  $\Delta z$  maiores que 0,001 m o método utilizado torna-se instável. Isso levou a fixação do valor de  $\Delta z = 0,001$  m.