

SEPARAÇÃO DE CO₂ POR MEIO DA TECNOLOGIA PSA

Célia de Figueiredo Cordeiro Neves* e Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/Comissão Nacional de Energia Nuclear, CP 941, 30123-970 Belo Horizonte - MG

Recebido em 18/5/04; aceito em 13/12/04; publicado na web em 13/4/05

CO₂ SEPARATION BY THE PRESSURE SWING ADSORPTION TECHNIQUE. This paper describes the separation of CO₂ from a gas mixture containing 25% CO₂, 4% O₂ and 71% N₂ using the pressure swing adsorption (PSA) technique. The adsorbent selected was the zeolite 13X due to its great adsorption capacity for CO₂ and selectivity towards the other components of the gas mixture. The experimental technique was designed to identify the most important variables for the process and to optimize it. It is shown that the PSA technique can be used to separate CO₂ from O₂ and N₂ to obtain an effluent containing 2% CO₂ with 99% separation efficiency.

Keywords: pressure swing adsorption; zeolite 13X; carbon dioxide.

INTRODUÇÃO

Os processos de separação, especialmente a separação de gases, são normalmente responsáveis pelos maiores custos de produção nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas. A busca por processos de separação mais econômicos e com menor consumo energético tem sido uma constante nas últimas décadas. Durante a década de 70, o interesse em processos de separação alternativos foi estimulado pelos custos de energia, devido à alta nos preços de petróleo. Embora esses custos tenham caído na década de 80, o ímpeto para examinar processos alternativos e buscar a melhor tecnologia para os produtos especificados continuou¹. Apesar da criogenia e a absorção permanecerem como os processos mais amplamente utilizados na separação de gases, tem havido um crescimento constante em atividades de pesquisa e em aplicações comerciais de processos de separação baseados em *adsorção*.

A utilização de processos de separação por adsorção alcançou amplo campo de aplicação após o desenvolvimento de adsorventes tipo peneiras moleculares (especialmente as zeólitas sintéticas) e de novos processos de separação, como os ciclos PSA ("Pressure Swing Adsorption"). Estes dois eventos foram acompanhados de desenvolvimentos significativos em suas teorias fundamentais e suas aplicações industriais, fazendo com que a adsorção se tornasse um processo importante para a separação de gases². Os processos de separação por adsorção são utilizados na remoção de contaminantes de matérias primas, efluentes líquidos e gasosos e na recuperação e purificação de produtos primários. A importância da área de processos de separação no tratamento de efluentes industriais tem sido enfatizada não apenas pelo seu aspecto econômico – recuperação de materiais inorgânicos e orgânicos valiosos – mas também como resultado de uma nova consciência ecológica mundial que tem levado a legislações cada vez mais rigorosas, no que diz respeito ao controle ambiental.

Dentre os diversos gases poluentes, o CO₂ liberado para a atmosfera destaca-se como um dos problemas ambientais. A redução da emissão deste gás para o meio ambiente constitui-se em um desafio e em uma oportunidade de desenvolvimento tecnológico. Atualmente, a remoção de CO₂ tem sido realizada por absorção

gasosa, empregando-se carbonatos ou alcanolaminas como adsorventes. Este processo requer, porém, muita energia para a regeneração do solvente, a qual é feita a alta temperatura, e provoca, também, diversos problemas de corrosão. A habilidade de certos materiais, como as zeólitas e carvões ativados, de adsorver CO₂ tem sido estudada por diversos pesquisadores³⁻⁶. A tecnologia PSA também tem sido pesquisada como uma alternativa viável ao processo de absorção convencional, devido ao seu menor consumo energético⁷⁻¹².

Utilizando uma instalação PSA experimental desenvolvida no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN)¹³, foi estudada a viabilidade técnica da tecnologia PSA para a separação de CO₂, utilizando um adsorbente comercial de zeólita 13X. Este trabalho descreve a instalação e apresenta os resultados obtidos na separação de CO₂ de uma mistura gasosa contendo 25% CO₂, 4% O₂ e 71% N₂, concentrações normalmente encontradas em efluentes de processos de combustão.

REVISÃO DA LITERATURA

Adsorventes de zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados com uma estrutura cristalina de geometria precisa e poros de tamanho uniforme, formando canais de dimensões moleculares, com propriedades singulares de adsorção e troca iônica seletiva. Elas 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 polares¹⁴.

A caracterização de adsorventes zeolíticos é necessária para identificar os fatores que influenciam sua capacidade de adsorção e o mecanismo de difusão de gases em seus poros. O mais importante parâmetro relacionado à estrutura de um adsorbente é sua porosidade. A estrutura de poros afeta quase todas as propriedades físicas dos adsorventes, como a resistência mecânica, a difusividade, a capacidade de adsorção, etc. A estrutura porosa de adsorventes de zeólitas pode ser caracterizada através de técnicas padronizadas. As características mais importantes são o volume de poros, a distribuição de tamanho de poros e a área superficial. São também

*e-mail: caf@cdtn.br

de importância prática a densidade “bulk”, a resistência à compressão e a estabilidade térmica².

As primeiras aplicações de zeólitas começaram a partir de 1950, com a recuperação de hidrocarbonetos aromáticos. Em 1960 foram introduzidos vários processos para separação de parafinas lineares e isômeros cíclicos. Durante os anos 70 houve um crescimento acentuado na escala de aplicação dos processos de separação por adsorção. O incentivo econômico foi a crise de energia, que tornou a separação de componentes de volatilidades próximas, por destilação, um processo pouco econômico¹⁵. O campo de aplicação das zeólitas é bastante diversificado, podendo ser dividido em categorias baseadas em suas propriedades: separação molecular, adsorção de água, troca iônica e catálise.

A seletividade de adsorção de dióxido de carbono em relação ao oxigênio e ao nitrogênio pela zeólita sintética X pode ser explorada em um processo econômico de separação de CO₂ de efluentes gasosos, utilizando a tecnologia PSA. As zeólitas sintéticas X e Y e a zeólita natural faujazita possuem a mesma estrutura cristalina¹⁶, que está ilustrada na Figura 1. Esta estrutura pode ser descrita como uma combinação de anéis duplos de seis membros e octaedros truncados dispostos de forma tetraédrica, formando dois sistemas de canais tridimensionais:

- o primeiro consiste das cavidades α ou supercavidades, que se ligam por anéis de 7,4 Å (anéis de 12 membros), permitindo o acesso de grandes moléculas. Para a forma sódica, o diâmetro interno da cavidade α é de 12,5 Å;
- o segundo consiste das cavidades β (sodalita) e α alternadas, separadas por aberturas de 2,2 Å (anéis de seis membros). Este sistema de canais é muito pequeno, não permitindo o acesso de moléculas de interesse usual.

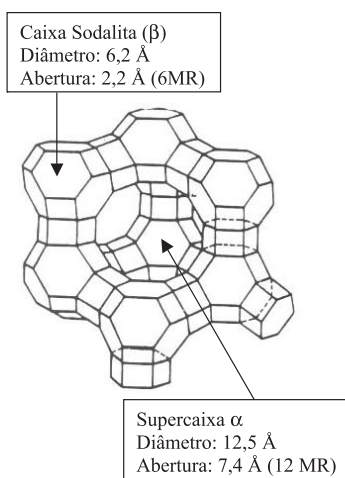


Figura 1. Estrutura da zeólita X¹⁶. Reproduzida da ref. 16, com permissão do organizador

A distinção entre as zeólitas X e Y é feita em termos da relação Si/Al (SAR):

$$1 \leq \text{Si/Al} \leq 1,5 \text{ ou } 2 \leq \text{SAR} \leq 3 \Rightarrow \text{X}$$

$$\text{Si/Al} > 1,5 \text{ ou } \text{SAR} > 3 \Rightarrow \text{Y}$$

A tecnologia PSA

Os processos PSA começaram a ser comercializados a partir de 1960 e encontram larga aplicação industrial na separação e purificação de correntes gasosas, tais como remoção de contaminantes de matérias primas e recuperação e purificação de produtos primá-

rios¹⁷. O processo PSA consiste na passagem de uma mistura gasosa, sob pressão, por um leito contendo um adsorvente de alta superfície específica que tem a função de aprisionar um determinado componente da mistura, deixando passar os demais. Com a depressurização do leito o componente retido é desorvido e o adsorvente regenerado, voltando-se à condição inicial do processo. Os sistemas PSA são operados em ciclos, com dois ou mais leitos em sincronia, permitindo alimentação e retirada de produtos continuamente.

A principal característica de um processo PSA é que, durante a etapa de regeneração, as espécies preferencialmente adsorvidas são removidas pela redução da pressão total, ao invés de elevação da temperatura ou de purga com um agente deslocador. Este aspecto representa uma vantagem dos processos PSA sobre outros tipos de processos de adsorção porque a pressão pode ser alterada mais rapidamente que a temperatura, tornando possível a execução de ciclos rápidos e aumentando a produção por unidade de volume de leito adsorvente. Os processos PSA têm um baixo consumo de energia e frequentemente são capazes de fornecer produtos muito puros¹⁸. A maior limitação é que estes processos são restritos a componentes que não sejam fortemente adsorvidos.

Um ciclo do processo pode ser considerado como uma seqüência de etapas elementares, que variam de processo a processo. Três etapas são básicas a todo processo PSA, a saber: pressurização, adsorção e depressurização. Durante a pressurização, o gás de alimentação é comprimido no leito até que seja atingida a pressão de operação. À medida que a alimentação entra no leito os componentes mais facilmente adsorvidos passam para a fase estacionária, criando-se uma zona de gás rica nos componentes menos adsorvidos, próximo à saída do leito. Na etapa de adsorção parte desse gás sai da coluna como produto. A corrente de produto é formada pelos componentes menos adsorvidos. Durante a etapa de depressurização o leito é depressurizado em contracorrente, produzindo-se uma corrente gasosa enriquecida nos componentes mais adsorvidos. Esta etapa faz a regeneração parcial do leito.

As unidades de PSA que compreendem apenas estas três etapas produzem uma corrente de produto com baixa pureza e têm baixo rendimento. Adicionando novas etapas ao ciclo, como por ex., evacuação do leito após a depressurização ou uma etapa de purga, e atuando sobre as variáveis operacionais como o tempo de ciclo, pressão de adsorção, etc., é possível aumentar o rendimento e a pureza do produto simultaneamente. A maioria dos processos PSA comerciais utiliza vários leitos para gerar um produto gasoso contínuo¹⁹.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais e métodos

Caracterização do adsorvente

O adsorvente selecionado foi a zeólita comercial 13X (Aldrich). Foi realizada a caracterização física, química e estrutural do adsorvente, com a avaliação de sua natureza (composição e fases) e geometria. Por meio da técnica de difração de raios-X foi realizada a identificação do padrão cristalográfico e a avaliação do grau de cristalização do adsorvente de zeólita 13X. A identificação de fases foi realizada com base nos espectros de difração utilizando-se os manuais da “Joint Committee on Powder Diffraction Standards – JCPDS / International Centre for Diffraction Data – ICDD”. Para esta análise, utilizou-se um difratômetro de raios-X de fabricação Rigaku, modelo Geigerflex, semi-automático, com goniômetro horizontal, monocromador de cristal curvo de grafite e porta-amostra giratório. Condições utilizadas nas análises: tubo de cobre (radia-

ção $K\alpha$; $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$), potência de excitação 40 kW, intensidade de corrente 30 mA, velocidade do goniômetro $8^\circ 2\theta/\text{min}$, intervalo de varredura $4^\circ 2\theta$ a $80^\circ 2\theta$, velocidade do registrador 40 mm/min, constante de tempo 0,5 s, fator de escala 3×10^2 .

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em um equipamento JEOL modelo JSM 5310, utilizando-se o detector de elétrons secundários. As amostras utilizadas foram metalizadas com liga Au-Pd.

Obtenção de dados de equilíbrio

Para a obtenção de isotermas de equilíbrio dos gases puros CO_2 , N_2 e O_2 na zeólita 13X, foi utilizado um sistema de adsorção a volume constante. Cada ponto foi determinado introduzindo-se quantidades sucessivas de gás em um recipiente contendo as zeólitas e observando-se a pressão de equilíbrio resultante. Todas as amostras foram aquecidas a uma taxa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ até 400°C e foram ativadas nesta temperatura durante 12 h antes dos experimentos de adsorção²⁰.

A análise de adsorção de nitrogênio na zeólita 13X foi realizada em um sistema automatizado para adsorção de gás, Autosorb 1, da Quantachrome Corporation com o objetivo de avaliar a estrutura de micro e mesoporos do adsorvente. As amostras foram analisadas em seu formato original. A etapa de degaseificação foi realizada a 250°C durante 24 h, tempo necessário para retirar todo o material fisicamente adsorvido e produzir vácuo suficiente para a execução dos experimentos.

Instalação PSA de separação de gases

A instalação PSA consiste de uma coluna de aço inox (raio = 1,25 cm; comprimento = 40 cm) preenchida com o adsorvente de zeólita 13X, válvulas solenóides para controlar o fluxo na entrada e saída do processo, transdutores de vazão, um transmissor de pressão e termopares em pontos distintos do leito. A regulagem da vazão do gás de alimentação é realizada por uma válvula micrométrica e um regulador de alta precisão ajusta a pressão no leito adsorvedor. Uma bomba de vácuo mecânica efetua a dessorção do gás adsorvido. As tubulações são de poliuretano (diâmetro = 6 mm) e as conexões de alumínio anodizado, aço inoxidável e latão. Todas as válvulas e os instrumentos de medição estão ligados a um controlador lógico programável (CLP) conectado a um microcomputador via sistema supervisor, permitindo a operação automática de toda a instalação. As concentrações de CO_2 e O_2 no efluente da coluna são medidas por meio de transdutor de infravermelho e célula eletroquímica, respectivamente, através de analisadores individuais.

A Figura 2 apresenta a tela principal do processo. Esta tela permite verificar o desempenho de todo o processo através das diversas indicações dos parâmetros: pressão, vazão, temperatura, concentração de CO_2 e O_2 , etapa em curso, ciclo executado. Permite, ainda, acessar o menu de opções para visualizar outras telas, ajustar a pressão e a vazão da alimentação, iniciar e parar o processo. A Figura 3 mostra a instalação laboratorial de separação de gases pelo processo PSA.

Na alimentação do sistema foi utilizada a mistura gasosa sintética contendo 25,0% CO_2 , 4,0% O_2 e 71,0% N_2 fornecida pela White Martins. A calibração do analisador de CO_2 foi feita utilizando-se uma mistura de calibração contendo 3,96% CO_2 e 96,04% N_2 , fornecida pela White Martins. A calibração do analisador de O_2 foi feita utilizando-se misturas O_2/N_2 de concentração conhecida (30,0 e 79,9% O_2) fornecidas pela Aga e Air Liquide. Todos os gases têm qualidade de mistura padrão de calibração. Para uma completa remoção de umidade do adsorvente foi realizada previamente a regeneração do leito sob vácuo, à temperatura de aproximadamente 400°C , por cerca de 40 h.

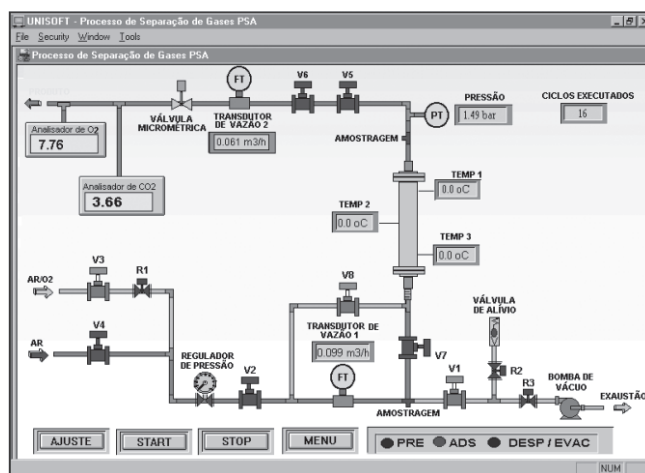


Figura 2. Tela principal do programa de controle da instalação PSA

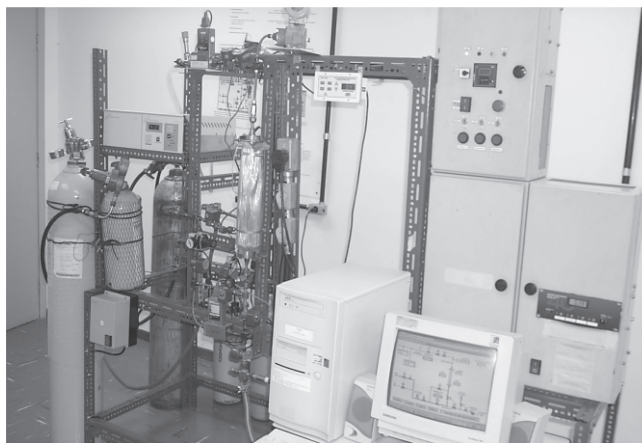


Figura 3. Instalação laboratorial de separação de gases pelo processo PSA

Cada ciclo do processo foi operado seguindo as seguintes etapas, de maneira a se obter um produto contendo a menor concentração possível de CO_2 :

1. pressurização do leito até atingir a pressão de operação;
2. adsorção concorrente, com remoção do produto e
3. dessorção contracorrente utilizando uma bomba de vácuo.

O desempenho do processo foi avaliado por meio de dois parâmetros: concentração de CO_2 no efluente do leito e eficiência de remoção de CO_2 da mistura gasosa de alimentação. A concentração de CO_2 no efluente foi determinada por meio da média aritmética dos valores de concentração de CO_2 , selecionados do relatório gerado pelo sistema supervisor, durante a etapa de adsorção de cada ciclo, após o sistema estar em equilíbrio. Neste trabalho, cinco ciclos de cada teste foram incluídos na média geral de concentração de CO_2 . A eficiência de remoção de CO_2 da mistura gasosa de alimentação foi determinada como a quantidade de CO_2 removida sobre a quantidade de CO_2 admitida no sistema, por ciclo:

$$Ef. \text{ remoção } \text{CO}_2 = \left(1 - \frac{\int_{\text{ciclo}} y_{\text{CO}_2} \times V_{\text{efl.}} dt}{0,25 \times \int_{\text{ciclo}} V_{\text{entrada}} dt} \right) \times 100 \quad (1)$$

onde y_{CO_2} é a fração molar de CO_2 no efluente, $V_{\text{efl.}}$ a vazão do efluente e V_{entrada} a vazão da alimentação. A quantidade 0,25 é a fração molar de CO_2 na alimentação.

RESULTADOS

Caracterização do adsorvente

O resultado da análise por difratometria de raios-X confirmou que o espectro de difração se ajusta ao padrão cristalográfico correspondente à zeólita 13X e que o material analisado possui elevado grau de cristalinidade. Foram identificadas as fases:

- Na₈₈Al₈₈Si₁₀₄O₃₈₄.220H₂O (fase principal)
- Na₆Al₆Si₁₀O₃₂.12H₂O (fase minoritária < 3%)

A avaliação da geometria dos adsorventes de zeólita tipo 13X começou com a inspeção visual das amostras. Os “pellets” possuem forma cilíndrica (diâmetro = 1,6 mm) e cor cinza, sendo mais uniformes em relação ao diâmetro que ao comprimento. A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia e a topografia dos adsorventes obtendo informações como a presença de materiais amorfos, a forma e o tamanho dos cristais. As amostras foram preparadas de maneira a se visualizar a estrutura externa dos adsorventes de zeólitas e também a estrutura interna, através da fratura dos mesmos. As micrografias do adsorvente de zeólita 13X são mostradas na Figura 4. Pela avaliação da topografia do material ficou evidenciada a tendência de associação dos cristais, formando aglomerados. Pode-se observar uma estrutura bastante homogênea em todo o adsorvente, com cristais cúbicos e material amorfo misturados uniformemente.

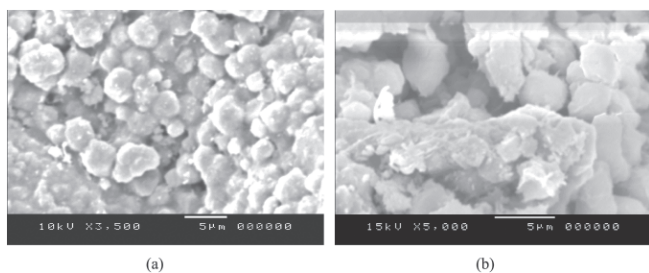


Figura 4. Micrografias da zeólita 13X. Aumentos: (a) 3500X, (b) 5000X

A primeira etapa da interpretação dos resultados de adsorção de N₂ foi a identificação do tipo de isoterma e, conseqüentemente, da natureza do processo de adsorção. A isoterma obtida (Figura 5) seria classificada como isoterma do tipo I, devido à presença de microporos. Mas a existência de inclinação positiva na curva a pressões relativas superiores a 0,8 sugere a presença de meso ou macroporos na estrutura deste material, levando à classificação da isoterma como do tipo I + IV. A Tabela 1 fornece outros resultados da aplicação da técnica de adsorção de N₂, obtidos diretamente dos relatórios de análise, ou então estimados a partir de dados dos mesmos. A área superficial foi calculada através da utilização da equação BET (sendo apresentada uma média entre três análises realizadas), porém deve-se salientar que o método BET com nitrogênio não fornece uma estimativa precisa para o cálculo de áreas superficiais de materiais que possuem isotermas do tipo I. Contudo, pode-se verificar que o adsorvente possui elevada área superficial e grande volume total de poros.

Tabela 1. Resultados das análises de adsorção de nitrogênio para o adsorvente de zeólita 13X

Adsorvente	Área superficial específica BET (m ² /g)	Volume total específico de poros (cm ³ /g)	Raio médio de poros (Å)
Zeólita 13X	478	0,34 (poros < 1407,3 Å)	14,3

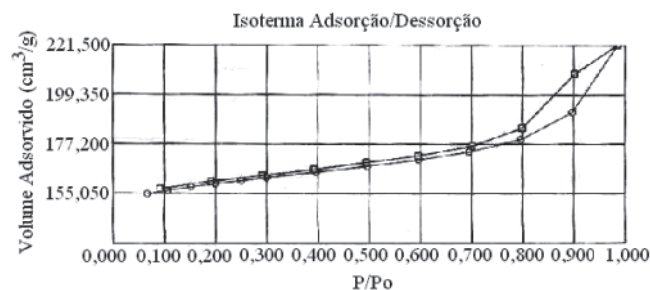


Figura 5. Isoterma de N₂ em zeólita 13X

Obtenção de isotermas de equilíbrio

As isotermas de equilíbrio dos gases puros (CO₂, N₂ e O₂), obtidas para o adsorvente de zeólita 13X, à temperatura de 303 K e pressões até 5 bar, são apresentadas na Figura 6. Pode-se observar que a quantidade adsorvida de CO₂ aumenta rapidamente a baixas pressões e que, para toda a faixa de pressão, ela é muito superior à dos gases N₂ e O₂. Isto mostra que a capacidade de adsorção e a seletividade da zeólita 13X em relação ao CO₂ é muito superior à dos componentes N₂ e O₂, o que indica a adequação deste adsorvente para a separação de CO₂ de misturas contendo O₂ e N₂.

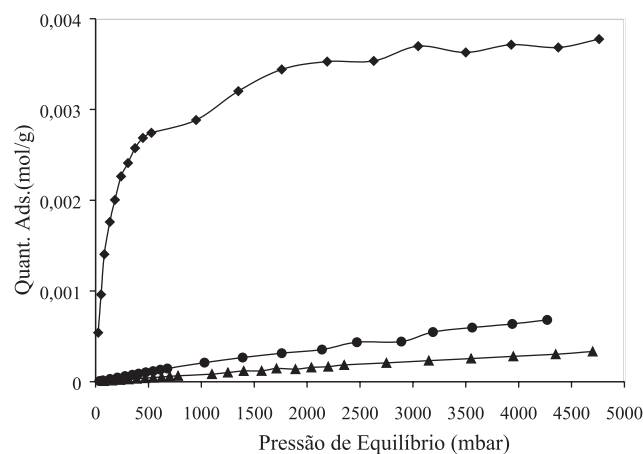


Figura 6. Isotermas de adsorção de CO₂, N₂ e O₂ obtidas para o adsorvente de zeólita 13X (—◆— CO₂; —●— O₂; —▲— N₂)

Separação de CO₂

Inicialmente foram realizados experimentos exploratórios de separação do CO₂ para verificar a influência das diferentes variáveis operacionais no desempenho do processo, utilizando a técnica de seleção de variáveis²¹. As variáveis estudadas foram número de ciclos, tempo da etapa de adsorção, pressão da coluna nas etapas de adsorção e evacuação e vazão de alimentação. Nestes testes, o desempenho foi avaliado com base na concentração de CO₂ no efluente do leito. Com os testes preliminares pôde-se constatar que as variáveis de processo mais importantes para a resposta concentração de CO₂ no efluente foram: pressão de adsorção (A), vazão de alimentação (B) e tempo de adsorção (C).

Para avaliar o processo de separação de CO_2 , foi aplicado o planejamento fatorial de experimentos 2^3 , cuja estratégia é a alteração simultânea de todas as variáveis. As variáveis consideradas fixas foram o número de ciclos (20), o tempo de pressurização (15 s) e a pressão de evacuação (0,03 bar). Foi realizado o planejamento fatorial completo (08 experimentos) com réplica, totalizando 16 experimentos. A escolha dos níveis dos fatores selecionados baseou-se nas investigações preliminares realizadas, descritas acima e em dados de literatura. Os fatores e seus níveis são apresentados na Tabela 2. Os experimentos foram realizados de forma aleatória. A aleatorização permitiu que os efeitos de fatores não controlados, que afetam a variável resposta e que podem estar presentes durante a realização dos experimentos, fossem balanceados entre todas as medidas. Este balanceamento facilita a avaliação dos resultados, devido à atuação destes fatores. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos no planejamento fatorial realizado, considerando a concentração de CO_2 no efluente do leite e a eficiência de remoção de CO_2 da alimentação como as respostas de interesse.

Tabela 2. Fatores e níveis do planejamento fatorial 2^3

Fatores	Nível (-)	Nível (+)
A – Pressão de adsorção, bar	1,50	3,0
B – Vazão de alimentação, m ³ /h	0,10	0,35
C – Tempo de adsorção, s	7	20

Tabela 3. Resultados de separação de CO_2 , obtidos através do planejamento fatorial 2^3 , com as respostas concentração de CO_2 e eficiência de remoção de CO_2

Ensaio	Fatores			Concentração de CO_2 (%)	Eficiência de remoção de CO_2 (%)
	A	B	C		
1	-	-	-	2,32	98,9
2	+	-	-	2,62	97,9
3	-	+	-	5,00	95,5
4	+	+	-	2,94	95,5
5	-	-	+	2,71	96,9
6	+	-	+	2,37	96,5
7	-	+	+	5,00	89,2
8	+	+	+	3,04	90,8

A partir destes resultados foi utilizado o programa computacional FATORIAL[®] para realizar os cálculos necessários à análise do planejamento fatorial. Este é um programa de domínio público adaptado e implementado por Barros Neto *et al.*²² para microcomputadores do tipo PC. Além de calcular a média global e todos os efeitos principais e de interação, o programa FATORIAL[®] produz gráficos normais e seminormais, úteis para se identificar os efeitos estatisticamente significativos. Descrevem-se, a seguir, os resultados dos cálculos dos efeitos obtidos para cada uma das respostas de interesse, concentração de CO_2 no efluente do leite e eficiência de remoção de CO_2 da alimentação.

Resultados para a resposta concentração de CO_2 no efluente

A Tabela 4 reúne os resultados dos cálculos dos efeitos para a resposta concentração de CO_2 e a Figura 7 mostra o gráfico de probabilidade normal das estimativas dos efeitos. Os efeitos de pequena magnitude, que não são significativos, possuem distribuição normal com média zero e variância constante e tendem a estar

Tabela 4. Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2^3 com a resposta % CO_2

Média	3,25
Efeitos Principais:	
A (Pressão de adsorção)	- 1,015
B (Vazão de alimentação)	1,49
C (Tempo de adsorção)	0,06
Interação de dois efeitos:	
AB	- 0,995
AC	- 0,135
BC	- 0,01
Interação de três efeitos:	
ABC	0,185

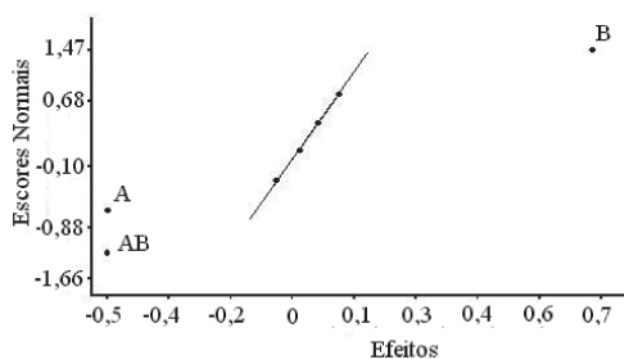


Figura 7. Gráfico normal das estimativas dos efeitos para a resposta % CO_2

distribuídos ao longo de uma reta. Já os efeitos significativos possuem médias diferentes de zero e, portanto, devem estar afastados dessa reta²³. Têm influência significativa sobre a concentração de CO_2 no efluente as variáveis pressão de adsorção (A), vazão de alimentação (B) e a interação entre elas (AB).

Observa-se que a vazão apresentou a maior influência sobre o processo, devido ao maior valor absoluto do efeito. A existência de um efeito de interação significativo indica que os efeitos principais devem ser interpretados conjuntamente. A Figura 8 apresenta o gráfico da interação AB, onde é mostrada a variação da concentração de CO_2 (média dos valores obtidos) em função das variáveis A (pressão de adsorção) e B (vazão de alimentação). Na abscissa a pressão de adsorção é variada do nível mais baixo (-) para o nível mais alto (+), enquanto que as duas curvas mostram a variação da vazão de alimentação nos dois níveis estudados. Observa-se que o aumento da pressão causa uma diminuição na concentração de CO_2 , mas este efeito é mais pronunciado para a vazão de 0,35 m³/h. O aumento da vazão provoca uma elevação na concentração de CO_2 , porém este efeito é mais evidenciado quando a pressão está no nível mais baixo (1,50 bar). A separação de CO_2 é mais efetiva empregando-se pressões mais altas e vazões mais baixas.

O modelo estatístico obtido a partir das variáveis A e B e da interação AB, considerando os efeitos mostrados na Tabela 4 é:

$$\% \text{CO}_2 = 3,25 - 0,508x_1 + 0,745x_2 - 0,498x_1x_2 \quad (2)$$

$$\text{onde } x_1 = \frac{A - 2,25}{0,75} \text{ e } x_2 = \frac{B - 0,225}{0,125} \quad (3)$$

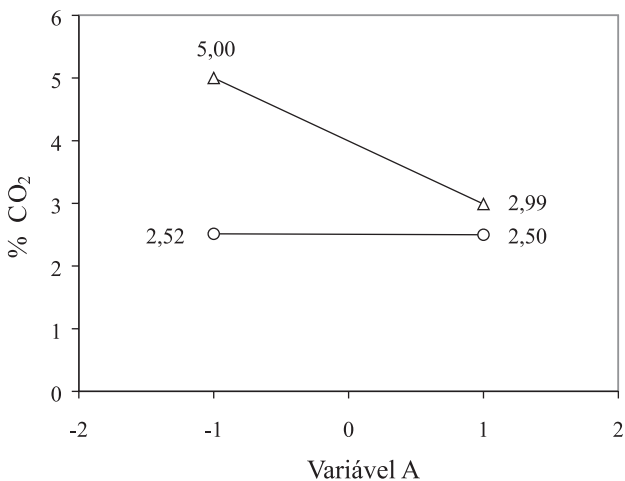


Figura 8. Efeito da interação AB para a resposta % CO₂ (-△- Variável B+; -○- Variável B-)

Resultados para a resposta eficiência de remoção de CO₂ da alimentação

A Tabela 5 reúne os resultados dos cálculos dos efeitos para a resposta eficiência de remoção de CO₂ da alimentação e a Figura 9 mostra o gráfico de probabilidade normal das estimativas dos efeitos. Verifica-se que têm influência significativa sobre a eficiência de remoção de CO₂ da alimentação as variáveis vazão de alimentação (B), tempo de adsorção (C) e a interação entre elas (BC). Observa-se que a vazão apresentou maior influência sobre o processo, devido ao maior valor absoluto do efeito. Devido ao efeito de

Tabela 5. Efeitos calculados para o planejamento fatorial 2³ com a resposta eficiência de remoção de CO₂

Média	95,15
Efeitos Principais:	
A (Pressão de adsorção)	0,050
B (Vazão de alimentação)	-4,80
C (Tempo de adsorção)	-3,60
Interação de dois efeitos:	
AB	0,75
AC	0,55
BC	-1,90
Interação de três efeitos:	
ABC	0,25

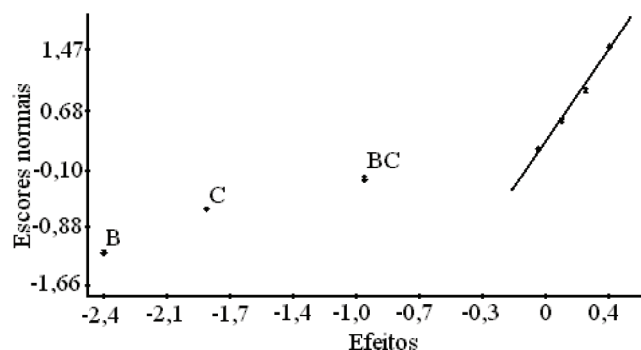


Figura 9. Gráfico normal das estimativas dos efeitos para a resposta eficiência de remoção de CO₂

interação BC ser significativo, os efeitos principais B e C devem ser interpretados conjuntamente. A Figura 10 mostra o gráfico da interação BC, com a média dos valores de eficiência de remoção de CO₂ obtidos. Analisando-se esta figura observa-se que a elevação da vazão de alimentação (B) diminui a eficiência de remoção de CO₂, mas esse efeito é mais pronunciado quando o tempo de adsorção (C) é de 20 s (nível +). A maior eficiência de remoção de CO₂ ocorre quando são utilizados baixas vazões e tempos de adsorção mais curtos, isto é, quando B e C estão no nível (-).

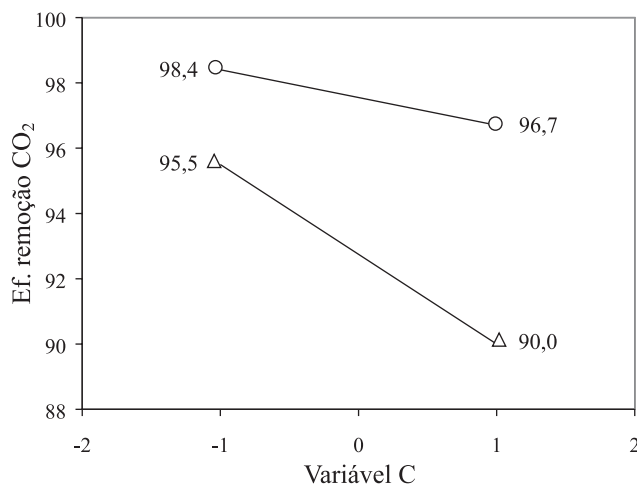


Figura 10. Efeito da interação BC para a resposta eficiência de remoção de CO₂ (-△- Variável B+; -○- Variável B-)

O modelo estatístico obtido a partir das variáveis B e C e da interação BC, considerando os efeitos mostrados na Tabela 5 é:

$$Ef. remoção de CO_2 = 95,15 - 2,40x_2 - 1,80x_3 - 0,95x_2x_3 \quad (4)$$

$$onde x_2 = \frac{B - 0,225}{0,125} e x_3 = \frac{C - 13,5}{6,5} \quad (5)$$

Verificação dos modelos

A Tabela 6 apresenta o resultado da aplicação dos modelos estatísticos no cálculo das concentrações de CO₂ e da eficiência de remoção de CO₂ para condições não testadas experimentalmente. Na região experimental estudada, os modelos podem ser utilizados para prever respostas do processo, evitando a realização de ensaios experimentais adicionais.

Tabela 6. Cálculo da concentração de CO₂ e da eficiência de remoção de CO₂ utilizando os modelos estatísticos

Pressão (bar)	Vazão (m ³ /h)	Tempo (s)	% CO ₂	Ef. remoção CO ₂ (%)
2,00	0,15	10	2,87	97,3
2,50	0,15	15	2,73	96,3
2,00	0,25	10	3,60	95,7
2,50	0,25	15	3,20	94,2

CONCLUSÕES

Observou-se, através da caracterização realizada, que o adsorvente de zeólita 13X utilizado possui elevada pureza, alta superfície específica e grande volume de microporos. Os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente mostraram que a zeólita 13X

possui elevada capacidade de adsorção e seletividade para a adsorção de CO₂, em misturas gasosas contendo N₂ e O₂.

Foi comprovada a viabilidade técnica da tecnologia PSA para a separação de CO₂ de uma mistura gasosa contendo 25% CO₂, 4% O₂ e 71% N₂. Dentro da região experimental investigada, a concentração de CO₂ no efluente do leito variou entre 2,3 e 5,0% O₂ e a eficiência de remoção de CO₂ ficou entre 90 e 99%. As variáveis mais importantes para o processo, investigadas e selecionadas conforme técnica de planejamento fatorial, são pressão de adsorção, vazão de alimentação e tempo de adsorção. A utilização dessa técnica permitiu uma identificação eficiente das variáveis críticas e uma otimização do processo de separação, diminuindo significativamente o número de ensaios. O desempenho do processo foi medido através dos parâmetros concentração de CO₂ no efluente do leito e eficiência de remoção de CO₂ da alimentação. A utilização da técnica de planejamento fatorial foi útil e eficaz na avaliação do efeito das variáveis mais importantes sobre o processo, tendo em vista os parâmetros citados.

Com relação à concentração de CO₂ no efluente do leito, as variáveis pressão de adsorção, vazão de alimentação e a interação entre elas foram as mais importantes para o processo, enquanto que o tempo de adsorção foi pouco expressivo. Verificou-se que o efeito da pressão de adsorção é negativo, enquanto que o efeito da vazão de alimentação é positivo. Isto significa que ao se aumentar a pressão de adsorção ocorre uma diminuição na concentração de CO₂ no produto, o que é benéfico para o processo. A vazão de alimentação é a variável que mais afeta o processo, sendo que o seu aumento causa uma elevação na concentração de CO₂ no produto, o que não é desejável. Para se diminuir a concentração de CO₂ no produto, é necessário utilizar, principalmente, baixas vazões e elevadas pressões de adsorção.

Para a eficiência de remoção de CO₂ da alimentação, as variáveis vazão de alimentação, tempo de adsorção e interação entre elas foram as mais importantes para o processo, enquanto que a pressão de adsorção foi pouco expressiva. Verificou-se que os efeitos da vazão de alimentação e do tempo de adsorção são negativos. Isto significa que quando se aumenta a vazão de alimentação e o tempo de adsorção ocorrerá uma diminuição da eficiência de remoção de CO₂, o que não é desejável para o processo.

Foram obtidos modelos empíricos para o processo capazes de descrever o comportamento do mesmo em função das condições experimentais. Esses modelos são úteis, dentro da região estudada, para prever a tendência de comportamento do sistema em condições não testadas experimentalmente, evitando a realização de testes adicionais.

A concentração de CO₂ no efluente do leito e a eficiência de

remoção de CO₂ não são os únicos parâmetros de avaliação de um processo PSA. Além desses, a produtividade, isto é, o volume de CO₂ removido por unidade de massa de adsorvente e por unidade de tempo e o consumo energético devem ser avaliados.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da FAPEMIG, concedido na forma de auxílio à pesquisa e bolsa de iniciação científica e tecnológica.

REFERÊNCIAS

1. Ruthven, D. M.; Farooq, S.; Knaebel, K. S.; *Pressure Swing Adsorption*, VCH: New York, 1994, cap. 1.
2. Yang, R. T.; *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworths: Boston, 1987.
3. Siriwardane, R. V.; Shen, M. S.; Fisher, E. P.; Poston, J. A.; *Energy Fuels* **2001**, *15*, 279.
4. Huesca, R. H.; Díaz, L.; Armenta, G. A.; *Sep. Purif. Technol.* **1999**, *15*, 163.
5. Ghosal, A. K.; Samanta, A. N.; Maiti, B. R.; *Can. J. Chem. Eng.* **1999**, *77*, 997.
6. Wang, Z. M.; Arai, T.; Kumagai, M.; *Energy Fuels* **1998**, *12*, 1055.
7. Park, J. H.; Beum, H. T.; Kim, J. N.; Cho, S. H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4122.
8. Gomes, V. G.; Yee, K. W. K.; *Sep. Purif. Technol.* **2002**, *28*, 161.
9. Takamura, Y.; Narita, S.; Aoki, J.; Hironaka, S.; Uchida, S.; *Sep. Purif. Technol.* **2001**, *24*, 519.
10. Ishibashi, M.; Ota, H.; Akutsu, N.; Umeda, S.; Tajika, M.; Izumi, J.; Yasutake, A.; Kabata, T.; Kageyama, Y.; *Energy Convers. Mgmt.* **1996**, *37*, 929.
11. Kim, J. N.; Chue, K. T.; Kim, K. I.; Cho, S. H.; Kim, J. D.; *J. Chem. Eng. Jpn.* **1994**, *27*, 45.
12. Kikkides, E. S.; Yang, R. T.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 2714.
13. Neves, C. F. C.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2000.
14. Ruthven, D. M.; Farooq, S.; Knaebel, K. S. Em ref. 1, cap. 2.
15. Ruthven, D. M.; *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons: New York, 1984.
16. Monteiro, J. L. F.; *Resumos do 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares*, São Carlos, Brasil, 1995.
17. Chou, C. T.; Ju, D. M.; Chang, S.C.; *Sep. Sci. Technol.* **1998**, *33*, 2059.
18. Knaebel, K. S.; Hill, F. B.; *Chem. Eng. Sci.* **1985**, *40*, 2351.
19. Ackley, M. W.; Yang, R. T.; *AIChE J.* **1990**, *36*, 1229.
20. Schwartzman, M. A. M.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1999.
21. Neves, C. F. C.; Schwartzman, M. A. M.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 327.
22. Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Planejamento e Otimização de Experimento*, Campinas, 1995.
23. Werkema, M. C. C.; Aguiar, S.; *Otimização Estatística de Processos: Como Determinar a Condição de Operação de um Processo que Leva ao Alcance de uma Meta de Melhoria*. Série Ferramentas da Qualidade, Fundação Christiano Ottoni: Belo Horizonte, 1996.