

ANÁLISE DE EFEITOS E ANOMALIAS NUMÉRICAS NA SIMULAÇÃO DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO UTILIZANDO MODELOS AJUSTADOS POR ISOTERMAS DE SIPS

K.F.S. Richard; R.M Siqueira; A.E.B. Torres; D.C.S. Azevedo; M. Bastos-Neto

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: klausrichard3@hotmail.com

RESUMO – Este trabalho analisa soluções produzidas pelo programa de simulação de processos gPROMS (Process System Enterprise, Reino Unido) na simulação de processos de adsorção em leito fixo, em específico aplicando o modelo de isoterma de Sips para representar o equilíbrio de adsorção com atenção ao aspecto numérico da simulação. Faz-se um breve comentário sobre os métodos matemáticos da resolução e investiga-se as anomalias numéricas que surgem na aplicação específica e sugerem-se razões físicas para tais anomalias e possíveis soluções para contornar tais problemas. Erros de natureza numérica foram significativos em certas situações o que faz com que seja necessário muito cuidado em sua aplicação. O modelo utilizado para descrever o comportamento dinâmico de uma coluna de leito fixo é constituído de um conjunto de equações diferenciais parciais acopladas (PDE) que representam balanços de massa, de energia e de quantidade de movimento ao longo de um leito fixo com as condições de contorno e iniciais apropriadas. Os experimentos utilizados foram obtidos numa coluna de leito fixo de carbono ativado, utilizando dois gases, CO₂ e CH₄.

1. INTRODUÇÃO

A avaliação do desempenho das tecnologias dos processos de separação por adsorção vem sendo, em grande parte, suportada pelo avanço da tecnologia computacional, possibilitando a criação de computadores cada vez mais potentes e eficientes que conseguem simular processos industriais. A possibilidade de se dispensar a realização de experimentos é uma grande vantagem que esta tecnologia traz para prever o comportamento de equipamentos e processos numa planta industrial, minimizando custos e possibilitando a validação de modelos operacionais sem o risco de falha em testes reais (Luyben, 1990).

Processos de separação por adsorção são, corriqueiramente, estudados e desenvolvidos com base em modelos fenomenológicos que descrevem o comportamento dinâmico de leitos recheados com sólidos adsorventes (Yang, 1997; Bastos-Neto et al 2011; Rios et al. 2014). Tais modelos são construídos por balanços de massa, energia e quantidade de movimento, associados a equações auxiliares como a que descreve a relação de equilíbrio de adsorção através de um modelo de isoterma. O equilíbrio termodinâmico (a isoterma de adsorção) é um fator de primeira ordem e, portanto, a acurácia com a qual um dado modelo o descreve é de grande importância para qualquer estudo de simulações.

A validação do modelo de processo em leito fixo é feita através da comparação de resultados experimentais e simulações de curvas de *breakthrough*. Discrepâncias entre os resultados (simulação e experimentos) podem surgir em decorrência de vários fatores entre os quais podemos citar um mal ajuste do modelo de equilíbrio de adsorção, mal ajuste do modelo cinético e inadequações na solução numérica do problema. Este estudo tem por objetivo investigar as causas e efeitos de soluções numéricas tipicamente utilizadas em simulações de processos de adsorção.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Modelo e software utilizados para as simulações

O modelo utilizado está descrito em detalhes na literatura (Rios et al, 2014). A plataforma utilizada para resolver as equações do modelo foi o *software* gPROMS (*Process System Enterprise*, Reino Unido). O programa possui a vantagem de permitir modelagem direta das equações pelo usuário, o que de certa forma permite identificar, mais rapidamente, os erros que aparecem. Os dados de *input* para o modelo foram extraídos da literatura (Bastos-Neto et al., 2011) e usados para realizar simulações e, com isto, ilustrar o problema abordado neste estudo.

2.2 Isotermas de adsorção

A isoterma de Sips é representada pela equação 1 (Do, 1998). Os parâmetros das isotermas de equilíbrio, assim como as propriedades físicas do adsorvente escolhido (carvão ativado CN2) foram retiradas de Bastos-Neto et al (2011). Os parâmetros que representam a quantidade adsorvida máxima, a afinidade fluido-sólido e a heterogeneidade (q_m , b_i e n) variam com a temperatura do sistema (T_g) conforme as equações 2, 3 e 4 (Do, 1998). Os parâmetros a , b , b_∞ , n_0 , χ e Q foram obtidas, simultaneamente, num único procedimento de ajuste para dados de equilíbrio em três temperaturas.

$$q_i = \frac{q_m(b_i P_i)^{1/n}}{1 + (b_i P_i)^{1/n}} \quad (1)$$

$$q_m = a - b T_g \quad (2)$$

$$b_i = b_\infty \exp\left(\frac{Q}{RT_g}\right) \quad (3)$$

$$n = n_0 - \chi T_g \quad (4)$$

Os gases escolhidos para o estudo foram o CO₂ (1) e CH₄ (2). As figuras 1 e 2 abaixo mostram as equações e seus parâmetros obtidos pelo ajuste.

Figura 1 – Ajuste CN2-CO₂

```
qm(1,z) = -0.0384 *Tg(z) +20.684;
b(1,z) = 2.599E-08 *EXP(11705.36/Rg/Tg(z));
n(1,z) = -0.004 *Tg(z) +2.5311;
```

Figura 2 – Ajuste CN2-CH₄

```
qm(1,z) = -0.0243 * Tg(z) + 13.717;
b(1,z) = 3.972E-08 * EXP(9230.67/ Rg / Tg(z));
n(1,z) = -0.0027 * Tg(z) + 2.0361;
```

2.3 Métodos numéricos utilizados nas simulações

OCFEM, Colocação ortogonal em elementos finitos: É um método de solução que usa elementos finitos para a discretização do domínio. Utiliza quadraturas matemáticas para calcular pontos específicos e cria polinômios de interpolação, de grau escolhido pelo usuário, para obter a solução. (Finlayson, 1992)

CFDM, Método de diferenças finitas centrada: É um método simples que aproxima derivadas pelo polinômio de Taylor, sendo definidas em torno de um ponto central como mostra a equação 5. (Barroso et al, 1987)

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} + o(h^2) \quad (5)$$

Ambos os métodos foram aplicados utilizando números de discretização apropriados, de maneira a eliminar erros de precisão numérica. O CFDM apresentou soluções com resultados mais estáveis, entretanto é mais vulnerável a erros de convergência, além de não conseguir se aplicar muito bem a processos cíclicos como PSA, devido a esses erros. O OCFEM tem soluções com algumas flutuações, porém é aplicado a processos cíclicos e converge mais facilmente, sendo, portanto, o mais utilizado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Limitações numéricas do modelo usando a equação de Sips

As condições iniciais de um experimento de curva de ruptura é que a coluna não possui material no tempo zero. Neste caso, aparece no denominador da equação 2 uma potência de zero e ao obtermos sua derivada, há a possibilidade de se ter um expoente negativo, pois o fato n é frequentemente ≥ 1 . Com isso, as condições iniciais não podem ser expressas por uma composição de adsorbato nula no início. Para contornar esta situação utiliza-se valores muito pequenos, da ordem de 10^{-6} , por exemplo, para representar essas condições iniciais. Ao iniciar a simulação aparecem, por vezes, problemas de mesma natureza como mostra a figura 3 (o método numérico utilizado foi OCFEM). Isto significa que em algum instante, aparece um valor negativo elevado a uma potência. Uma investigação mostrou que esse termo negativo se trata da composição, em instantes nos quais o adsorbato não penetrou significativamente na coluna, ou seja, sua composição em comprimentos mais altos é (ou deveria ser) nula. A tabela 1 mostra esses valores.

Figura 3 – Log de erro do Software gPROMS

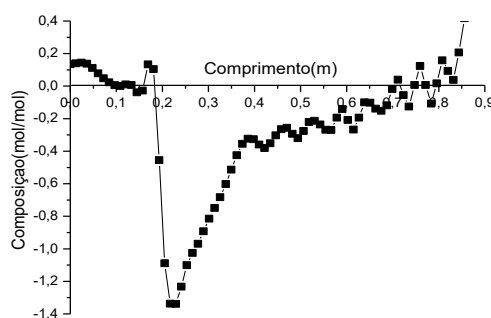
```
Residual calculation failed for equation 631
Leito.qeq(1,0.2290555555555556) = Leito.qm(1,0.2290555555555556) *
Negative raised to non integer power: (-4.85324e-008)^0.698932
Integration step failure!!!
... at time, step size: 9.34603 , 0.348306
```

Tabela 1 – Distribuição de composição de CO₂ ao longo da coluna em t = 8.99 segundos (AC CN2)

Comprimento total da coluna: 0.87 m	
Comprimento (m)	Composição
0.0	0.107
0.22905555	-2.64E-08
0.24111111	8.34E-05
0.25316668	1.23E-06
0.26522222	-1.30E-05
0.27727777	9.62E-07
0.28933334	3.38E-06

Esses pequenos números negativos sempre aparecem nos resultados, não importando o método utilizado. Tais valores de composição não fazem sentido, e então, parece ser prudente considerar apenas valores positivos no cálculo. Foi, então, imposto um valor absoluto aos termos que aparece elevado à uma potência na equação de Sips, com objetivo de eliminar o problema. No entanto, apareceram erros de convergência como mostra a figura abaixo.

Figura 4 – Anomalia causada pelo valor absoluto na equação



Valores inconsistentes de composição foram encontrados, sugerindo que os valores negativos que aparecem na solução são necessários para que se atinja uma convergência. O erro decorrentes dos valores negativos da composição foi, então, solucionado adicionando-se uma pequena parcela à composição na equação de Sips, como mostra a equação 6. As soluções obtidas com “e” igual a 0,0006 permitiu que a simulação se completasse sem erros para os dois gases utilizados e, com isso, as condições iniciais puderam retornar ao valor zero. Entretanto, em virtude da modificação na equação original, possíveis discrepâncias podem ocorrer para diferentes valores da parcela correção utilizada. Esta parcela, embora muito pequena pode, eventualmente, provocar um deslocamento na curva de *breakthrough*. É preciso, pois, investigar o efeito do valor da parcela utilizada no deslocamento da curva de *breakthrough*. Isto é feito pela utilização os menores valores da parcela que não afetem a curva de *breakthrough*. O método CFDM foi utilizado com a expectativa de conseguir menores valores para parcela de correção, o que de fato ocorreu, com o valor obtido de 1E-8. As figuras abaixo comparam os resultados com diferentes magnitudes de parcelas de correção para os dois adsorbatos.

$$q_i = \frac{q_m(b_i(y_i + e)P_{tot})^{1/n}}{1 + (b_i(y_i + e)P_{tot})^{1/n}} \quad (6)$$

Figura 5 – Sensibilidade CO_2

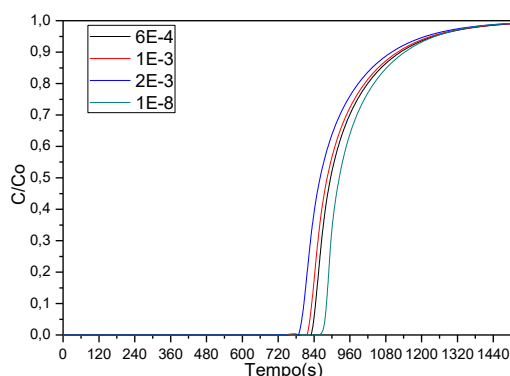
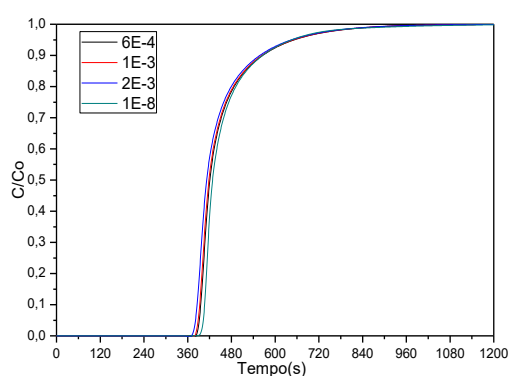


Figura 6 - Sensibilidade CH_4



Os resultados mostram que a sensibilidade ao valor da parcela de correção é muito maior para a adsorção de CO_2 em comparação ao metano. O primeiro pode ter um adiantamento da curva de mais de um minuto em relação ao menor valor de fator praticável no *software*. Isso mostra que a aplicação do modelo de Sips considerando todas essas particularidades deve ser feita com cuidado. Além disso, esta anomalia não aparece com o mesmo impacto com todos os adsorbatos, como visto para o segundo gráfico. Esses dados então sugerem que pode existir alguma característica física ou de modelo que faça diminuir ou aumentar a sensibilidade.

A principal diferença entre os dois materiais está nas características de suas isotermas e no modelo cinético para a adsorção. Portanto, o motivo da distinção foi suposto como sendo uma destas duas possibilidades. Inúmeros testes foram realizados de forma a identificar exatamente em que ponto a sensibilidade aumentava. Parâmetros de isoterma como: q_m , b_i e n foram trocados de maneira a observar os efeitos. O coeficiente de transferência de massa também foi alterado. Ao fim, os testes mostraram que a sensibilidade estava toda concentrada no parâmetro n da isoterma de Sips. Nenhum outro valor alterado mudou a sensibilidade ao erro numérico das condições iniciais. Foi possível, portanto, inferir que ajuste que possua um valor de n proporcionalmente maior, terá mais sensibilidade a efeitos numéricos do que os menores e de acordo com a literatura, o parâmetro n é uma medida de heterogeneidade das partículas e quando maior o seu valor, mais heterogêneo é o sistema. (Do, 1998).

4. CONCLUSÃO

A análise de todas as anomalias mostra uma limitação para aplicação das isotermas de Sips em simulações de adsorção em leito fixo. Números negativos nas composições inevitavelmente aparecem de modo que não é possível livrar-se deles, pelo menos sem manipulações mais complexas do código, sem prejudicar a solução. Sendo necessário um cuidado especial na manipulação de condições iniciais. Quanto menor forem, mais confiável é o resultado. Entretanto, devido a erros de arredondamento, de convergência e magnitude dos valores negativos gerados, este valor nem sempre pode ser tão pequeno, o que causará uma necessidade de se aumentar as parcelas de correção. Nessa situação é prudente analisar a sensibilidade dos dados com diferentes tamanhos de parcelas de correção e achar um valor mínimo seguro. É notável, também, a diferença na magnitude dos dois métodos utilizados. CFDM permitiu menores valores de fatores (cerca de 4 ordens de grandeza) em relação a OCFEM, o que indica, neste caso, uma melhor aplicabilidade do primeiro.

Outra conclusão pode ser tirada quanto a causa destas discrepâncias, sendo a variável n da isoterma de sips o maior influenciador. Em suma, anomalias por condições iniciais grandes podem ser esperadas quando os valores de n forem proporcionalmente maiores. O que fisicamente indica que quanto mais heterogêneo é o sistema, mais ele sofrerá com estas anomalias.

5. REFERÊNCIAS

- BARROSO, L. C. et al. *Calculo numérico (com aplicações)*. 2. Ed. Minas Gerais, editora HARBRA. 1987
- BASTOS-NETO, M. et al; “Dynamic bed measurements of CO adsorption on microporous adsorbents at high pressures for hydrogen purification processes”, *Separation and Purification Technology*, 77 p.251–260, 2011
- DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Series on Chemical Engineering, v. 2, Imperial College Press, London, 1998.
- FINLAYSON, B.A. *Numerical Methods for Problems with Moving Fronts*. Ravenna Park Publishing, Inc, Washington USA, 1992.
- LUYBEN, W. L., *Process Modeling, Simulation, and Control for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, p.15-16 1990.
- RIOS, R.B. et al.; “Evaluation of carbon dioxide –nitrogen separation through fixed bed measurements and simulations”. *Adsorption*, 20(8): 945–957, 2014.
- Yang RT, *Gas separation by adsorption processes*. London, England: Imperial College, 1997.