



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



**Adsorção de N₂ e CH₄ de correntes de gás
natural em titanossilicatos**

Iuri Soter Viana Segtovich

Monografia em Engenharia Química

Orientadores

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc.

Março de 2014

ADSORÇÃO DE N₂ E CH₄ DE CORRENTES DE GÁS NATURAL EM TITANOSILICATOS

Iuri Soter Viana Segtovich

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

Aprovado por:

Jailton F. do Nascimento, M.Sc., (PETROBRAS)

Caetano Moraes, Ph.D., (UFRJ/EQ/DEQ)

Pedro Henrique Rodrigues Alijó, M.Sc., (UFRJ/COPPE/PEQ)

Orientado por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Março de 2014.

Ficha Catalográfica

Segtovich, Iuri Soter Viana.

Adsorção de N₂ e CH₄ de correntes de gás natural em titanossilicatos / Iuri Soter Viana Segtovich. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

xvi, 79p, il.

(Monografia) - Universidade Federal do rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientadores: Prof. Frederico Wanderley Tavares e Prof. Amaro Gomes Barreto Jr.

1. Gás Natural. 2. Remoção de Nitrogênio. 3. Adsorção. 4. Monografia (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Prof. Frederico Wanderley Tavares. Prof. Amaro Gomes Barreto Jr.. I. Adsorção de N₂ e CH₄ de correntes de gás natural em titanossilicatos.

Dedico esta monografia a meus pais,
que sempre incentivaram minha educação

“Então, pus-me a considerar, de mim para mim, que eu sou mais sábio do que esse homem, pois que, ao contrário, nenhum de nós sabe nada de belo e bom, mas aquele homem acredita saber alguma coisa, sem sabê-la, enquanto eu, como não sei nada, também estou certo de não saber. Parece, pois, que eu seja mais sábio do que ele, nisso - ainda que seja pouca coisa: não acredito saber aquilo que não sei.”
Sócrates

Agradecimentos

Ao apoio financeiro da **Agência Nacional do Petróleo – ANP** – e da **Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP** – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao **PRH 13**, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Aos meus orientadores, Amaro e Fred, pela solicitude e amizade.

Ao apoio do laboratório ATOMS.

Aos meus demais professores pela formação.

Aos meus amigos pelas discussões e também pelas descontrações.

Resumo da monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

ADSORÇÃO DE N₂ E CH₄ DE CORRENTES DE GÁS NATURAL EM TITANOSILICATOS

Iuri Soter Viana Segtovich
Março de 2014

Orientadores: Prof. Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc
Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc

A presença de quantidades elevadas de gás nitrogênio misturada ao gás natural é prejudicial, pois o nitrogênio atua como diluente, proporcionando reduzido calor de combustão, e portanto, menor valor comercial. O teor máximo de inertes no gás natural, permitido por lei, é de 6%. O gás é considerado de baixa qualidade se apresenta poder calorífico menor que 35MJ/m³. A província de Urucu, no estado Amazonas, é responsável por uma produção média de gás natural de 11 milhões de metros cúbicos por dia. Porém, o gás natural produzido em Urucu é considerado de baixa qualidade. A tecnologia utilizada atualmente para remoção de nitrogênio do gás natural é a destilação criogênica, de grande custo energético para manutenção das baixas temperaturas necessárias para o processo. A remoção do nitrogênio por processo de adsorção pode ser mais econômica, especialmente se forem utilizados adsorventes seletivos a nitrogênio, por possibilitar a recuperação da corrente de metano a alta pressão. No entanto, existem poucas variedades de sólidos que apresentem adsorção seletiva a nitrogênio. Neste trabalho, é apresentada uma revisão bibliográfica das tecnologias para separação metano e nitrogênio, com enfoque em tecnologias baseadas em adsorção, e principalmente, estudos teóricos utilizando diferentes técnicas para descrição do mecanismo de separação seletiva desses gases. Um adsorvente de titanossilicato, denominado *Engelhard Titanosilicate 4* (ETS-4), que apresenta seletividade cinética ao nitrogênio, possibilita a separação em um processo do tipo *pressure swing adsorption*. São realizados cálculos de simulação molecular relacionando a capacidade de adsorção de um material do tipo ETS-4 a ocupação de cavidades na rede cristalina do material por moléculas de adsorbato. São realizadas simulações dinâmicas de adsorção em leito poroso utilizando o software Aspen Adsorption, versão 7.3; e um código em Fortran 95. São apresentadas figuras de curva de ruptura para diferentes combinações de valores de variáveis de entrada e parâmetros dos modelos usados, evidenciando a influência de cada parâmetro no comportamento dinâmico do leito de adsorção. É realizada estimativa de parâmetros de transferência de massa com base em dados experimentais da literatura. De uma forma geral, esse trabalho mostra a importância da utilização de diferentes ferramentas teóricas, descrevendo fenômenos em diferentes escalas, como simulação molecular, simulação de leitos usando equações diferenciais, e estimativa de parâmetros, para melhor avaliar e descrever processos de adsorção.

Abstract of a monograph presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Refining and Processing.

ADSORPTION OF N₂ AND CH₄ FROM NATURAL GAS STREAMS IN TITANOSILICATES

Iuri Soter Viana Segtovich
March, 2014

Supervisors: Prof. Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc
Prof. Amaro Gomes Barreto Jr., D.Sc

Nitrogen gas acts as a diluent in natural gas, so that high nitrogen content in natural gas decreases its heat power, therefore, reducing its commercial value. Maximum amount of inert, by law, is of 6%. Natural gas is considered of low quality if its heat combustion is less than 35MJ/m³. Urucu, region in Amazonas state, is responsible for the production of 11 million cubic meters of natural gas per day. However, the natural gas produced in Urucu contains about 15% nitrogen. The main nitrogen removal technology, at present, is cryogenic distillation process. It bears high energy cost in order to maintain the whole system at temperature of below -150°C. Adsorption technology may be more economical, in special if making use of nitrogen selective adsorbents. However, few adsorbents that are selective to nitrogen are known. Here, we present a literature review on nitrogen removal technologies, focusing on adsorption, and, more important, how different theoretical methods can be used to better described and understand the mechanism of selective gas separation. A commercial titanosilicate adsorbent, patented as Engelhard Titanosilicate 4 (ETS-4), shows kinetic selectivity towards nitrogen, and is able to achieve the necessary separation via pressure swing adsorption. Molecular simulations are carried out to evaluate the adsorption capacity of titanosilicates of ETS-4 kind, it is shown the region of preferential adsorbate occupation in the adsorbent crystalline lattice. In addition, breakthrough curves are obtained from dynamic simulations of adsorption column using the software Aspen Adsorption version 7.3 and a Fortran95 code. Results for different models and parameters are shown in figures, allowing insight of individual effects on the breakthrough curve behavior. Estimation of mass transfer parameters are performed based in experimental data from literature, confirming that selective mechanism is related to diffusion process. In general, we show here the possibility of using different theoretical techniques, describing phenomena in different scales, from molecular simulation, column simulation using differential equations, and parameters estimation in order to evaluate and describe adsorption process.

ÍNDICE

Capítulo I -	Introdução	1
I.1	Gás Natural	1
I.2	Remoção de nitrogênio	4
I.3	Caso Motivador.....	5
I.4	Objetivos.....	6
Capítulo II -	Revisão da literatura	7
II.1	Processos de remoção de nitrogênio	7
II.2	Adsorventes aplicados ao sistema N ₂ /CH ₄	9
II.2.1	Adsorção de metano	9
II.2.2	Peneiras moleculares de carbono (CMS) seletivas a nitrogênio.....	10
II.2.3	Clinoptilolitas	11
II.2.4	Boro sólido	11
II.2.5	<i>Engelhard Titanosilicate 4, Molecular Gate</i>	11
II.3	Termodinâmica de adsorção	23
II.4	Termodinâmica estatística e simulação molecular	26
II.4.1	Método de Monte Carlo.....	27
II.5	Transferência de Massa	29
II.6	Resolução numérica de equações diferenciais parciais	34
II.7	Estimação de parâmetros	36
II.7.1	Máxima verossimilhança.....	39
II.7.2	Enxame de partículas.....	40
II.7.3	Método de Gauss Newton	41
II.7.4	Análise Estatística dos resultados.....	42
II.7.5	Matriz de Covariância dos parâmetros estimados	43
Capítulo III -	Metodologia	46
III.1	Simulação molecular.....	46
III.2	Modelagem dinâmica de leito.....	46
III.2.1	Primeira etapa da simulação de leito	49
III.2.2	Segunda etapa da simulação de leito	51
III.2.3	Terceira etapa da simulação de leito.....	52
III.2.4	Resolução numérica do modelo.....	52
Capítulo IV -	Resultados e Discussão	53
IV.1	Simulação molecular.....	53
IV.2	Simulação do modelo dinâmico de leito.....	58
IV.3	Estimação de parâmetros	64

Capítulo V - Conclusão.....	72
Referências	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1, Gás natural associado e não associado	1
Figura I.2, Aplicações do gás natural	3
Figura I.3, Localização da província petrolífera de Urucu em relação a Manaus	5
Figura II.1, Fluxograma exemplo de processo de destilação criogênica de gás natural... 7	7
Figura II.2, Fluxograma exemplo de processo de remoção de nitrogênio de gás natural com tecnologia de membranas	9
Figura II.3, Representação ilustrativa de comparação entre diâmetros moleculares e tamanho de poro do adsorvente	13
Figura II.4, Vista dos planos cristalográficos ortogonais a.b e a.c da estrutura do material ETS-4 em modelo de ligações interatômicas	14
Figura II.5, Vista dos planos cristalográficos ortogonais a.b e a.c da estrutura do material ETS-4 em modelo de ligações interatômicas, incluindo posições de moléculas de água e cátions contrabalanceadores.	14
Figura II.6, Vistas dos planos cristalográficos ortogonais a.b e a.c da estrutura do material ETS-4 em modelo de polígonos	15
Figura II.7, Contração de poro avaliada por dimensões entre átomos de oxigênio no anel de 8 átomos de silícios.....	15
Figura II.8, Imagem de microscopia eletrônica de cristais de ETS-4 globulares.....	18
Figura II.9, Imagem de microscopia eletrônica de cristais de ETS-4 retangulares.....	18
Figura II.10, Fluxograma de processo de remoção de nitrogênio de gás natural com tecnologia combinada de adsorção em unidade termodinamicamente seletiva a metano e unidade cineticamente seletiva a nitrogênio.....	20
Figura II.11, Instalação de uma unidade de remoção de nitrogênio <i>molecular gate</i>	21
Figura II.12, Fluxograma para o processo de remoção de nitrogênio <i>molecular gate</i> ...	22
Figura II.13, Classificação de isotermas de Brunauer	24
Figura II.14, Histerese de adsorção	25
Figura II.15, Diagrama de blocos para simulação de Monte Carlo em <i>ensemble</i> grande canônico com partícula monoatômica	29
Figura II.16, Representação das três escalas envolvidas na modelagem da transferência de massa para um sistema de coluna de adsorção com material bidisperso.....	33
Figura II.17, Esquema de discretização espacial e temporal.....	36
Figura III.1, Fluxograma do processo simulado no software Aspen Adsorption.....	47
Figura IV.1, Potencial de Lennard-Jones para estrutura completa.....	54
Figura IV.2, Potencial de Lennard-Jones para interação efetiva com átomos de oxigênio	54
Figura IV.3, Representação da estrutura em modelo de ligações e mapa de potencial..	55
Figura IV.4, Representação da estrutura em modelo de polígonos	55
Figura IV.5, Taxa de aceitação de movimentos na simulação de monte carlo.....	56
Figura IV.6, Configuração final da simulação	56
Figura IV.7, Comparação entre isotermas geradas por simulação molecular geradas neste trabalho para diferentes campos de força e temperaturas.....	57
Figura IV.8, Comparação entre isotermas geradas por simulação molecular e experimentais.....	57
Figura IV.9, Perfis de concentração de soluto no fluido em ao longo do leito.	58
Figura IV.10, Comparação entre métodos de discretização: Curvas de ruptura	59
Figura IV.11, Comparação entre métodos de discretização: Resíduos Quadráticos em relação a solução analítica	60
Figura IV.12, Efeito da dispersão axial na curva de ruptura	61

Figura IV.13, Efeito do parâmetro MTC na curva de ruptura.....	62
Figura IV.14, Efeito dos parâmetros de isoterma de adsorção e porosidade total (IP(1) / ε_t / IP(2)) na curva de ruptura para um valor alto de MTC (0.7).....	63
Figura IV.15, Efeito dos parâmetros de isoterma de adsorção (IP(1) / IP(2)) na curva de ruptura para um valor baixo de MTC (0.03).....	63
Figura IV.16, Planejamento de pseudo-experimentos.....	64
Figura IV.17, Simulações de pseudo-experimentos - curvas de ruptura.....	64
Figura IV.18, Comparação entre valores previstos e valores experimentais para curva de ruptura de metano em leito de titanossilicato (Ca-ETS-4-543K).	67
Figura IV.19, Comparação entre valores previstos e valores experimentais para curva de ruptura de nitrogênio em leito de titanossilicato (Ca-ETS-4-543K).....	68
Figura IV.20, Comportamento da curva de ruptura ótima resultante da estimação para o sistema metano em Ca-ETS-4-543K, diante de perturbações na variável porosidade... ..	69
Figura IV.21, Comparação entre valores previstos e valores experimentais para curva de ruptura de metano em leito de titanossilicato (Ca-ETS-4-483K).	70
Figura IV.22, Comparação entre valores previstos e valores experimentais para curva de ruptura de nitrogênio em leito de titanossilicato (Ca-ETS-4-483K).....	70

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.1, Composição do gás natural produzido	2
Tabela I.2, Composição do gás natural comercializável	4
Tabela II.1, Balanço de massa de referência para o processo de remoção de nitrogênio com tecnologia combinada de adsorção.	20
Tabela III.1, Variáveis especificadas	48
Tabela III.2, Parâmetros de isoterma	48
Tabela IV.1, Dados de campo de força utilizados	53
Tabela IV.2, Resultados da estimação	65
Tabela IV.3, Correlações calculadas para os parâmetros estimados	65
Tabela IV.4, Resultados do teste de reconciliação	65
Tabela IV.5, Correlação calculada para as variáveis do teste de reconciliação	66
Tabela IV.6, Resultados da estimação, Ca-ETS-4-543K, CH ₄	68
Tabela IV.7, Resultados da estimação, Ca-ETS-4-543K, N ₂	68
Tabela IV.8, Resultados da estimação, Ca-ETS-4-483K, CH ₄	70
Tabela IV.9, Resultados da estimação, Ca-ETS-4-483K, N ₂	71

NOMENCLATURA

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	DIMENSÃO
A	Propriedade arbitrária no conjunto estatístico	-
$\langle A \rangle$	Valor médio de propriedade no conjunto estatístico	-
β	Inverso de a temperatura vezes a constante de Boltzmann	$M^{-1}L^{-2}T^2$
H	Hamiltoniano do sistema	$M^1L^2T^{-2}$
dp	Diferencial em relação ao momento linear das partículas	MLT^{-1}
dr	Diferencial em relação à posição das partículas	L
$P_{o \rightarrow n}$	Probabilidade de aceitação de movimento de uma condição antiga para uma nova	-
U	Energia potencial do sistema	$M^1L^2T^{-2}$
V	Volume do sistema	L^3
Λ	Comprimento de onda de <i>de Broglie</i>	L
μ	Potencial químico	$M^1L^2T^{-2}N^{-1}$
q_p	Concentração adsorvida na partícula	NL^{-3}
ε_p	Porosidade intrapartícula	-
C_p	Concentração da solução dentro dos poros da partícula	NL^{-3}
q_c	Concentração adsorvia no cristal	NL^{-3}
C_b	Concentração da fase fluida do leito	NL^{-3}
t	Variável tempo	T
D_x	Coefficiente de dispersão axial	L^2T^{-1}
x	Variável espacial axial	L
r	Variável espacial radial para o cristal	L
D_c	Coefficiente de difusão para soluto adsorvido no interior do cristal	L^2T^{-1}
D_p	Coefficiente de difusão para soluto em solução no interior da partícula	L^2T^{-1}

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	DIMENSÃO
\bar{q}_m	Concentração média adsorvida por massa	-
\bar{q}_v	Concentração média adsorvida por volume	NL ⁻³
F_{mol}	Vazão molar	NT ⁻¹
ρ	Densidade	NL ⁻³
r_c	Raio de um cristal	L
R	Variável espacial radial para a partícula	L
D_{c0}	Difusividade limitante para quando a quantidade adsorvida zero	L ² T ⁻¹
D_{c0}'	Difusividade limite para temperatura zero	L ² T ⁻¹
E_a	Energia de ativação de Eyring	ML ² T ⁻²
R	Constante dos gases ideais	ML ² T ⁻² N ⁻¹ Θ ⁻¹
T	Temperatura	Θ
MTC	Coeficiente de transferência de massa linear	T ⁻¹
E_0	Contribuição de estagnação para a dispersão axial	-
Sc	Número adimensional de Schmidt	-
Re	Número adimensional de Reynolds	-
Q_{eq}	Concentração adsorvida em equilíbrio	NL ⁻³
V_{sol}	Volume de solução	L ³
C_0	Concentração inicial do banho	NL ⁻³
C_{eq}	Concentração da solução em equilíbrio	NL ⁻³
m	Massa de adsorvente	M
Q_{max}	Concentração adsorvida de saturação	NL ⁻³
k	Constante de afinidade de Langmuir	N ⁻¹ L ³
v^{exp}	Valor de uma variável medido experimentalmente	-

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	DIMENSÃO
v^{modelo}	Valor de uma variável previsto por um modelo	-
σ_v	Matriz de covariâncias experimentais	-
\wp	Densidade de probabilidade	-
f	Função objetivo	-
V_{y^e}	Matriz diagonal de variâncias experimentais	-
P	Valor de parâmetro associado a uma partícula do enxame	-
L_i	Limite inferior de busca	-
L_s	Limite superior de busca	-
Rnd	Variável aleatória uniformemente distribuída entre 0 e 1	-
Vp	Velocidade de uma partícula	-
Vp_{max}	Velocidade máxima para as partículas	-
w	Peso do fator de inércia das partículas	-
$c1$	Peso do fator particular das partículas	-
$c2$	Peso do fator global das partículas	-
P_p	Valor de parâmetro associado a menor valor de função objetivo encontrado por uma partícula	-
P_e	Valor de parâmetro associado a menor valor de função objetivo encontrado pelo enxame	-
H	Matriz Hessiana	-
G	Matriz de derivadas do gradiente da função objetivo em relação a cada variável de saída experimental	-
α	Parâmetro estimado	-
$\hat{\alpha}$	Valor ótimo do parâmetro estimado	-
$t_{2.5\%}$	Teste t-Student unilateral com grau de confiança de 2.5%	-
σ_α	Desvio padrão para o parâmetro estimado	-
B	Matriz de sensibilidades das variáveis de saída aos parâmetros	-

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	DIMENSÃO
ε_b	Porosidade do leito	-
ε_p	Porosidade da partícula	-
ε_t	Porosidade total do sistema	-
a	Constante de Henry para relação de equilíbrio linear	-
P_i	Pressão parcial do soluto	$ML^{-1}T^{-2}$
u_s	Velocidade superficial de escoamento	LT^{-1}
u_i	Velocidade intersticial de escoamento	LT^{-1}
u_R	Velocidade de escoamento reescrita	LT^{-1}
D_R	Coefficiente de dispersão axial reescrito	L^2T^{-1}
L	Comprimento do leito	L
Pe	Número adimensional de Peclet	-
z	Coordenada axial adimensionada	-
τ	Variável temporal adimensionada	-
$IP(1)$	Parâmetro 1 do modelo de isoterma de Langmuir	$NM^{-2}LT^2$
$IP(2)$	Parâmetro 2 do modelo de isoterma de Langmuir	$M^{-1}LT^2$
Γ	Variável arbitrária em modelo de parâmetros distribuídos	-
Δx	Tamanho do passo na discretização por diferenças finitas	-

Capítulo I - Introdução

I.1 Gás Natural

O gás natural é uma fração do petróleo, é uma mistura que permanece em fase gasosa nas condições ambiente, composta majoritariamente por metano, etano e propano. É um combustível fóssil, extraído de reservas em rochas porosas no subsolo terrestre ou marítimo, podendo ser encontrado associado ao óleo ou não. O gás natural é chamado de gás associado se tem contato com quantidades significativas de óleo no reservatório; é chamado de gás não associado se é encontrado em fase gasosa, porém em contato com quantidades significativas de óleo no reservatório, e é chamado de gás dissolvido se é encontrado dissolvido no óleo do reservatório, e separado durante o processamento (VALLE, 2007). O metano, que é seu principal componente, pode também ser obtido em aterros sanitários ou usinas de biogás, a partir da decomposição anaeróbia recente de matéria orgânica, e está presente na atmosfera de minas de carvão, sendo liberado durante as atividades regulares da mineração. A Figura (I.1) ilustra a diferença entre gás natural associado e não associado.

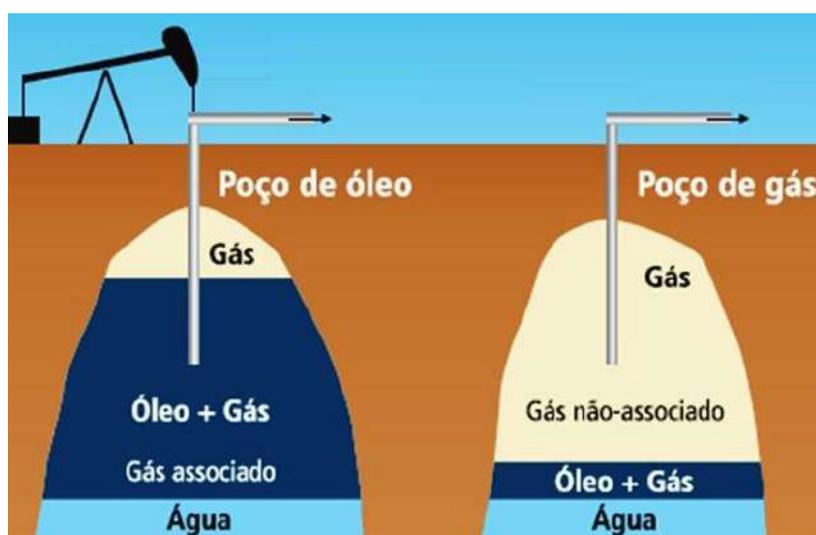


Figura I.1, Gás natural associado e não associado (Bahias, apud Silvano Silva, 2011, adaptado)

Metano e etano correspondem a pelo menos 95% do volume de hidrocarbonetos do gás natural processado. Já o GLP, gás liquefeito de petróleo, é uma das frações mais leves do petróleo, composta por 99% de propano, propeno, butano e buteno.

A Tabela (I.1) mostra, como exemplo, valores de composição e algumas propriedades do gás natural produzido em alguns estados brasileiros. Poder calorífico superior (PCS) é dado pela soma da energia liberada na forma de calor e a energia gasta na vaporização da água que se forma numa reação de oxidação. Riqueza é dada pelo teor de componentes mais pesados que o propano.

Tabela I.1, Composição do gás natural produzido

Estado:	CE/RN	SE/AL	BA	ES	RJ	SP	AM
Composição (% vol.)							
Metano	74,53	81,32	81,14	88,16	79,69	87,98	68,88
Etano	10,40	8,94	11,15	4,80	9,89	6,27	12,20
Propano	5,43	3,26	3,06	2,75	5,90	2,86	5,19
Butano	2,81	1,84	1,39	1,55	2,13	1,16	1,80
Pentano	1,30	0,74	0,72	0,44	0,77	0,27	0,43
Hexano e mais pesados	1,40	0,42	0,30	0,44	0,44	0,07	0,18
N ₂	1,39	1,51	1,63	1,64	0,80	1,16	11,12
CO ₂	2,74	1,97	0,81	0,24	0,50	0,20	0,20
H₂S (mg/m³)	1,5	7,5	7,6	7,5	6,7	Traços	-
PCS (kcal/m³)	12500	10300	10600	10250	10930	9849	9902
Densidade relativa ao ar	0,83	0,80	0,71	0,66	0,73	0,64	0,75
Riqueza (%)	10,94	6,26	5,47	5,18	9,24	4,36	7,6

(Petrobras, 2006, apud, Santos, 2008)

O gás natural possui três aplicações básicas: residencial, veicular e industrial. No contexto residencial, sua queima proporciona aquecimento de linha de água, aquecimento de ambiente e acendimento de chama para cozinha; veicular, sendo queimado em motores de combustão interna gerando força motora para o automóvel; e industrial, onde pode similarmente ser queimado para geração de calor para aquecimento de processos, possivelmente conversão de vapor pressurizado em força motora, e ainda possivelmente conversão dessa força em energia elétrica para consumo na planta ou distribuição, ou também, ser utilizado como matéria prima em processos como, por exemplo, na produção de gás de síntese, através de oxidação parcial e reforma a vapor, principalmente para a produção de ureia e metanol. A utilização do gás natural apresenta como vantagem em relação à utilização de frações do petróleo, a produção reduzida de resíduos e poluentes. Segundo estimativa de 2008 (IEA, 2010, apud, BISPO, 2011), 33,2% da demanda energética mundial corresponde a petróleo, e 21,1% a gás natural. A Figura (I.2) mostra a divisão de aplicações do gás natural no Brasil segundo estimativas de 2002.

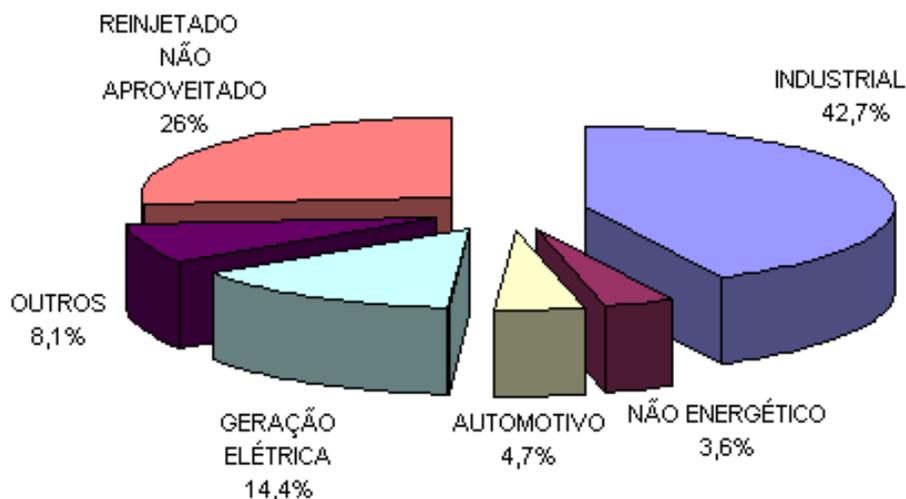


Figura I.2, Aplicações do gás natural
(Economia e Energia - ecen.com, 2003)

O gás natural recém produzido é chamado de *raw gas*, esse gás é processado em unidades de processamento de gás natural (UPGN) para recuperação de propano e componentes mais pesados, sua fração de maior valor agregado. A corrente leve pode ser consumida na geração de energia para a própria instalação de produção, reinjetada no campo (para aumento da pressão do poço e do fator de recuperação), comercializada, caso haja viabilidade para seu transporte, ou ser queimado no *flare*, havendo motivo emergencial ou de segurança (BISPO, 2011).

Ao ser extraído pode vir misturado à água, gás carbônico, monóxido de carbono, gás nitrogênio, compostos de enxofre e até mercúrio; esses são usualmente chamados de contaminantes e devem ser separados, pois podem trazer problemas operacionais ou de processos, como envenenamento de catalisador, corrosão ou geração de compostos poluentes.

A Tabela (I.2), mostra como exemplo valores máximos ou mínimos de composição e de algumas propriedades de acordo com a legislação brasileira, dividida por regiões. O número de metano é calculado por um equação definida pela International Organization for Standardization (ISO), em função da composição do gás. O índice de *Wobbe* é a razão entre o poder calorífico superior em base seca e a raiz quadrada da densidade do gás relativa ao ar.

Tabela I.2, Composição do gás natural comercializável

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Poder calorífico superior	MJ/ m ³	34,0 a 38,0		35,0 a 43,0
Índice de <i>Wobbe</i>	MJ/m ³	40,5 a 45,0		46,5 a 53,5
Número de metano, mín.	-	-		65
Metano, mín.	% mol.	68,0		85,0
Etano, máx.	% mol.	12,0		12,0
Propano, máx.	% mol.	3,0		6,0
Butanos e mais pesados, máx.	% mol.	1,5		3,0
Oxigênio, máx.	% mol.	0,8		0,5
Inertes (N ₂ +CO ₂), máx.	% mol.	18,0	8,0	6,0
CO ₂ , máx.	% mol.			3,0
Enxofre Total, máx.	mg/m ³			70
Gás Sulfidrico (H ₂ S), máx.	mg/m ³	10	13	10
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	°C	-39	-39	-45
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx.	°C	15	15	0

(RESOLUÇÃO ANP 16, 2008)

A presença de quantidades elevadas de gás nitrogênio misturada ao gás natural é prejudicial, pois o nitrogênio atua como diluente do gás, requerendo unidades de processamento de dimensões maiores, e proporcionando reduzido calor de combustão por massa de mistura e portanto, menor valor comercial. O teor máximo de inertes tolerável é de 6% (em base molar). O gás é considerado de baixa qualidade se apresenta poder calorífico menor que 35 MJ/m³ (RESOLUÇÃO ANP 16, 2008). Além de diluente, o nitrogênio pode ser transformado em óxidos de nitrogênio, poluentes ambientais legislados. O gás carbônico pode, da mesma forma, atuar como inerte, ou ainda, formar solução ácida na presença de água livre, tornando a corrente corrosiva. A presença de água na corrente de gás natural pode ocasionar a formação de hidratos em linhas pressurizadas e a baixas temperaturas, o que causa entupimento.

Tendo em vista tais problemas, o gás natural produzido precisa passar por processos de remoção de contaminantes ou, em alguns casos, ser misturado a correntes de gás não contaminadas de origem diferente.

I.2 Remoção de nitrogênio

Para a remoção do nitrogênio, é necessário um processo capaz de fornecer uma corrente rica em metano, atendendo às especificações de venda do gás natural, correspondendo a um máximo de 6% de nitrogênio; e uma corrente rica em nitrogênio, que atenda às

restrições ambientais de emissão de metano.

Os principais processos para remoção de nitrogênio de gás natural são baseados em destilação criogênica, adsorção, absorção ou permeação por membranas. A destilação criogênica apresenta elevado custo referente à manutenção da baixa temperatura em que a separação é realizada. A separação por adsorção e por membranas encontram dificuldades na seleção do material adequado. (SANTOS, 2008, ROSA e FREITAS, 2010). São conhecidas algumas zeólitas e peneiras moleculares de carbono seletivas a metano. Um adsorvente seletivo a nitrogênio é preferível pois assim a corrente rica em metano pode ser obtida aproximadamente à pressão de alimentação, próximo à pressão necessária para comercialização. São conhecidas algumas peneiras moleculares de carbono, zeólitas do tipo clinoptilolita, e titanossilicatos da variedade *Engelhard Titanosilicate 4* (ETS-4) com características adequadas.

I.3 Caso Motivador

A Bacia Sedimentar do Solimões estende-se por cerca de 600.000 Km² no Estado do Amazonas, dos quais aproximadamente 450.000 Km² são prospectáveis. Nessa bacia se localiza a província petrolífera de Urucu, a 650 Km a sudoeste de Manaus, que engloba os campos produtores de Rio Urucu (RUC), Leste do Urucu (LUC) e Sudoeste do Urucu (SUC), Carapanaúba (CRP) e Cupiúba (CUP) (SILVA, 2005, apud, BISPO, 2011). A Figura (I.3) mostra a posição relativa da província petrolífera de Urucu em relação a Manaus sobre o mapa do estado do Amazonas.

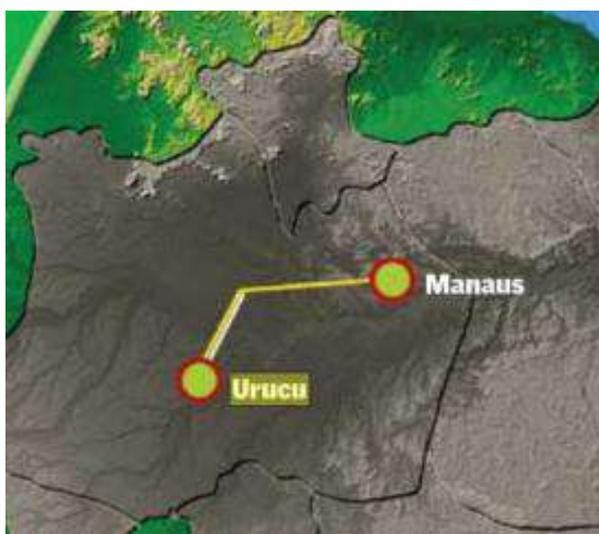


Figura I.3, Localização da província petrolífera de Urucu em relação a Manaus (PETROBRAS 2009, apud, ROSA e FREITAS, 2010)

A província de Urucu é responsável pela terceira maior produção nacional de gás e óleo. O campo produz óleo como produto principal, porém com alta razão gás associado/óleo. Possui produção média de 54 mil barris de óleo e condensado, e 11 MMNm³/dia de gás

natural (PETROBRAS, 2011). Esse gás natural não é totalmente aproveitado, pois é de baixa qualidade devido à presença de aproximadamente 15% de N_2 . Não há mercado suficiente para o consumo nessa região e não há interligação entre os gasodutos da região norte e a rede sudeste/sul/centro-oeste/nordeste. Dessa forma, cerca de 80% do gás produzido no campo é reinjetado no próprio poço (BISPO, 2011; TAVARES, 2013). O gás natural produzido na região, apesar da baixa eficiência em termos de energia por volume de gás, pode ser utilizado como combustível veicular em carros adaptados à alta proporção de nitrogênio, para adequação das emissões as especificações do conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). (RESOLUÇÃO ANP 9, 2008)

I.4 Objetivos

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo de tecnologias de remoção de nitrogênio existentes, com enfoque em processos de adsorção e, mais especificamente, estudar adsorventes seletivos a nitrogênio.

Foi realizada uma revisão da literatura sobre adsorventes seletivos, visando identificar a tecnologia mais eficaz e a mais promissora em desenvolvimento.

Foi realizado um estudo preliminar da adsorção de metano em estrutura de titanossilicato nanoporoso por simulação molecular, para obter esclarecimento sobre a natureza do processo de adsorção em escala molecular.

Foi desenvolvido um estudo de simulação de processo dinâmico utilizando parâmetros termodinâmicos do adsorvente, de modo a compreender o comportamento de um leito de adsorção, utilizado para compor uma unidade de separação por adsorção.

Foi realizada a estimativa de parâmetros de transferência de massa a partir de dados experimentais da literatura, com o intuito de verificar a hipótese de que a diferença entre propriedades de adsorção de metano e nitrogênio no titanossilicato de poros contraídos poder ser explicada pela diferença nos coeficientes de transferência de massa desses componentes.

Capítulo II - Revisão da literatura

II.1 Processos de remoção de nitrogênio

O processo mais utilizado atualmente é a destilação criogênica, capaz de atingir recuperação de mais de 99% do metano. Porém apresenta custo energético elevado associado à manutenção de baixa temperatura, necessária ao processo de separação: inferior a -150°C a 400psia. O processo é considerado não competitivo para vazões inferiores a $0,7 \text{ MMNm}^3/\text{dia}$ (KUO et al., 2012). A unidade de destilação criogênica pode ser projetada para recuperação integrada de hélio presente na corrente, como um coproduto de alto valor agregado, amparando a viabilidade econômica da operação. A Figura (II.1) mostra um exemplo de fluxograma para processo de destilação criogênica. Uma característica importante desse processo é a integração energética realizada por meio de troca térmica entre a corrente de alimentação e as correntes de saída da coluna para o pré-condicionamento da primeira.

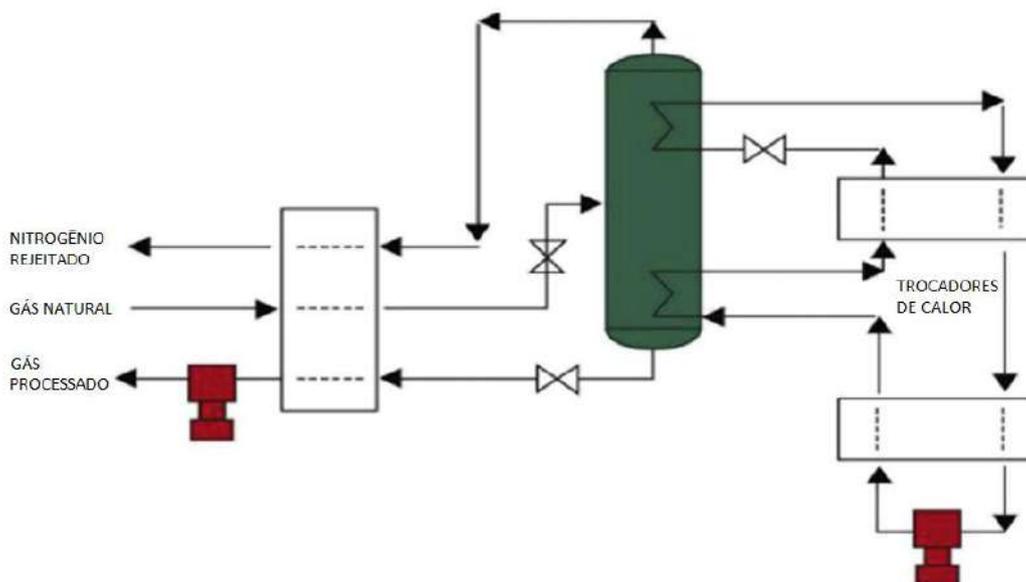


Figura II.1, Fluxograma exemplo de processo de destilação criogênica de gás natural (ELLIOT et al., 2008, apud KUO et al., 2012)

Previamente à destilação criogênica, é necessário que o gás passe por pré-tratamentos para remoção de água e CO_2 , que poderiam solidificar no interior da unidade. A água é, em geral, removida utilizando TEG e dessecante sólido do tipo peneira molecular. O CO_2 é removido via tratamento com amônia. São removidos também H_2S e Mercúrio para prevenção de corrosão das unidades subsequentes.

A separação de nitrogênio e metano via adsorção é limitada pela baixa seletividade observada para a maioria dos adsorventes conhecidos, devido à semelhança em tamanho e polaridade das substâncias. Dessa maneira, a eficiência de separação é baixa, obtendo-

se produto não suficientemente concentrado e havendo baixa recuperação. Em geral, o metano adsorve preferencialmente, devido a sua maior polarizabilidade.

Uma das principais contribuições para o custo do processo de remoção de nitrogênio é a compressão das correntes de entrada e saída de gás natural. A separação por adsorventes seletivos ao metano não é utilizada em processos de larga escala pois, ficando metano retido, é necessária uma etapa de recompressão após a dessorção para que possa ser transportado e vendido. A tecnologia *Nitrogen Sponge* da empresa IACX Energy, que consiste em uma unidade de *pressure swing adsorption* (PSA) com partículas de carvão ativado seletiva a metano, é comercializada para aplicações em escala reduzida, de até 0,15 MMNm³/dia (IACX). Adsorção seletiva a metano é especialmente importante sendo aplicada a remoção de metano de correntes ricas em nitrogênio, como uma corrente de exaustão da planta, e não diretamente na purificação de uma corrente de gás natural, que é primariamente rica em metano e contaminada por nitrogênio.

Ficando o nitrogênio retido, a corrente rica em metano é obtida na etapa de alta pressão, reduzindo gastos com recompressão dessa corrente. Existem aplicações de processos de separação por adsorção, utilizando adsorventes seletivos a nitrogênio através de mecanismo cinético, de uma variedade denominada ETS-4, desenvolvidos em 1989 pela Engelhard e comercializados pela BASF. O adsorvente é tratado termicamente para redução dos diâmetros dos poros, o que afeta mais a resistência à transferência de massa do metano que a do nitrogênio. Isso possibilita a separação utilizando processo de PSA, processando uma corrente com até 18% de nitrogênio para uma concentração final de menos de 5% de nitrogênio e mais de 90% de recuperação do metano (KUZNICKI et al, 2001), esse processo faz a remoção de CO₂ juntamente com a remoção do N₂.

Existem aplicações de separação por membranas pela empresa MTR (*Membrane Technology and Research*). São utilizadas membranas permeáveis a hidrocarbonetos, produzindo uma corrente com até 4% N₂ e uma corrente com 50% N₂ a ser utilizada como combustível para a planta. Esses processos atingem recuperação de até 90%, mas possuem perda de carga elevada entre os módulos, exigindo gastos com recompressão. A Figura (II.2) mostra um exemplo de fluxograma para o processo de remoção de N₂ por tecnologia de membranas. No processo descrito por esse fluxograma é gerada uma corrente contendo 50% de N₂, a qual deve ser queimada em um sistema de combustão adequado, para aproveitamento de seu conteúdo energético e para geração de um efluente que possa ser emitido na atmosfera.

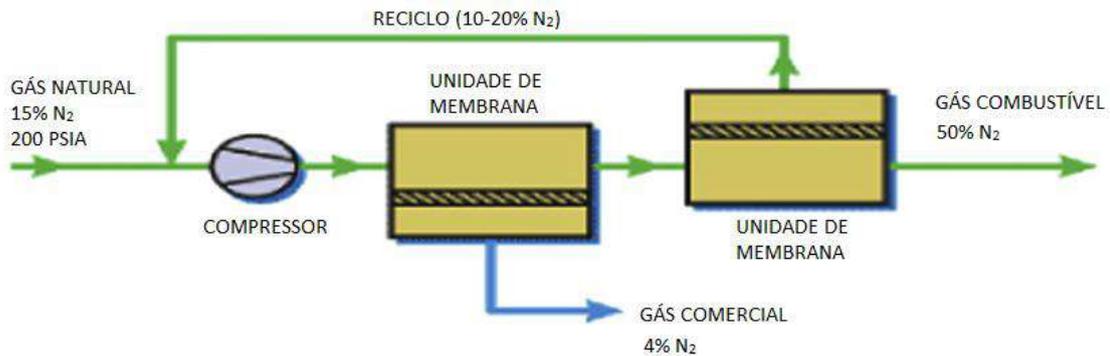


Figura II.2, Fluxograma exemplo de processo de remoção de nitrogênio de gás natural com tecnologia de membranas (MEMBRANE TECHNOLOGY AND RESEARCH, 1999, apud KUO et al., 2012)

Há processos de separação por absorção da fração de hidrocarbonetos do gás com solvente, proposto pela empresa AET (*Advanced Extraction Technologies*). Esses processos podem alcançar mais de 99% de recuperação em correntes de até 0,4 MMNm³/dia (KUO et al., 2012).

Outros processos em estudo na literatura são absorção criogênica do metano em óleo empobrecido, absorção em solvente com agente quelante (KUO et al., 2012), e separação por formação controlada de hidratos (RUFFORD et al., 2012).

II.2 Adsorventes aplicados ao sistema N₂/CH₄.

Para adequação de um material adsorvente em um processo de separação, é necessário que esse material apresente seletividade elevada na adsorção de um dos componentes em relação aos demais. Dessa forma os materiais encontrados foram classificados em seletivos a metano ou seletivos a nitrogênio, sendo o segundo grupo desmembrado em função dos materiais utilizados, em peneiras moleculares de carbono, clinoptilolita, boro sólido e titanossilicatos da variedade ETS-4.

II.2.1 Adsorção de metano

São conhecidos diversos adsorventes seletivos a metano, dentre eles zeólitas, silicatos e materiais a base de carbono.

Zeólitas são aluminossilicatos microporosos. Existem diversos tipos de zeólitas naturais e sintéticas com diferentes estruturas cristalinas e presença de diferentes cátions. São materiais hidratados, com estrutura tridimensional formada por tetraedros de [SiO₄]⁴⁻ e [AlO₄]⁵⁻ conectados pelo compartilhamento de átomos de oxigênio, formando cavidades e túneis intracristalinos regulares (ROCHA e ANDERSON, 2000). Adsorção de metano em zeólitas da variedade 4A foram estudadas por HABGOOD (1958), porém o processo foi restrito a temperaturas entre 0 e -79°C. Adsorção em zeólitas da variedade 13X foi

estudada por CAVENATI et al. (2004), sendo observada adsorção de CO₂, CH₄ e N₂, nessa ordem de afinidade preferencial, se mostrando promissor na separação de misturas de CH₄/CO₂ mas não de misturas N₂/CH₄. Experimentos de equilíbrio e dinâmica de adsorção de N₂, CH₄ e CO₂ em peneiras moleculares de aluminofosfato (ALPO₄-11) mostraram que a mobilidade das moléculas nessa estrutura é determinada pela afinidade adsorbato-adsorvente, e não por seus tamanhos moleculares, apresentando seletividade superior para separação CH₄/CO₂, mas não satisfatória para N₂/CH₄ (DELGADO et al., 2013). Os autores RUTHVEN (1976) e HAQ e RUTHVEN, (1986a, 1986b), estudaram adsorção de CO₂, CH₄, O₂ e N₂ em zeólitas 4A e 5A, e TEZEL e APOLONATOS (1993) estudaram adsorção e difusão de CO, CH₄ e N₂ em várias zeólitas sintéticas.

Silicalitas são silicatos hidrofóbicos contendo alta razão silício/alumínio. Adsorção de metano em silicalitas foi estudada experimentalmente e associada a simulação computacional de processo por DELGADO et al. (2006a, 2011). Os autores ressaltam como vantagem o fato de o adsorvente ser hidrofóbico, logo, não tendo sua eficiência comprometida pela presença de água; e também ao fato de hidrocarbonetos maiores adsorverem e serem recuperados junto ao metano.

Carvão ativado é um material a base de carbono tratado termicamente para obtenção de uma grande quantidade de microporos, conferindo ao material alta área superficial e, conseqüentemente, alta capacidade de adsorção. Adsorção de metano e nitrogênio em carvão ativado foi estudada por HIMENO et al. (2005) e RUFFORD et al. (2013); os resultados mostram cinética semelhante para as duas substâncias, mas alta seletividade de equilíbrio para o metano.

Foi estudada adsorção em carbono mesoporoso ordenado (OMC) por BIN YUAN et al. (2013) com seletividade de equilíbrio para metano satisfatória. MULGUNDMATH et al., (2011) estudaram adsorção de metano e nitrogênio em silicalitas, zeólita 13X e alumina ativada com enfoque em recuperação de metano de aterro sanitário.

II.2.2 Peneiras moleculares de carbono (CMS) seletivas a nitrogênio

Peneiras moleculares de carbono são estruturas porosas de carbono obtidas como esqueleto de pirólise de matrizes poliméricas precursoras. São projetadas para ter capacidade total ou parcial de peneiramento molecular, ou seja impedindo ou reduzindo a difusividade de maiores moléculas para o interior de seus poros. São aplicadas com sucesso na separação de N₂ e O₂ do ar. Aplicações desse tipo de material na separação de N₂ e CH₄ foram estudadas por ACKLEY e YANG (1990), FATEHI et al. (1995), LOUGHLIN et al. (1993), CAVENATI (2005a, 2005b, 2006) e GRANDE et al. (2005). O mecanismo de separação se baseia na seletividade cinética ao N₂, porém a seletividade

observada foi baixa produzindo resultados pouco satisfatórios.

II.2.3 Clinoptilolitas

Clinoptilolitas são um tipo de zeólita natural. Seu uso é restringido pela variabilidade de sua composição na mina de extração. Possuem estrutura composta por camadas densas e canais interconectados, parcialmente bloqueados em função dos cátions contrabalanceadores de cargas na estrutura. A manipulação do tamanho efetivo de poros a partir de substituição catiônica confere a esse material potencial para separação de moléculas de diâmetros pouco diferentes por mecanismo de seletividade cinética, sendo necessária sua prévia desidratação para permitir a adsorção de moléculas de interesse (ACKLEY e YANG, 1992).

Clinoptilolitas foram estudadas na purificação de gás natural por diversos autores (MUMPTON, 1978; FLANIGEN e MUMPTON, 1977, VAUGHAN, 1978; e JAYARAMAN, 2004). O uso de clinoptilolitas para adsorção seletiva de nitrogênio foi estudado por FRANKIEWICZ (1983), que mostrou que o fator de separação depende da composição e tipo de cátions contrabalanceadores; e por CHIEN-CHUNG CHAO (1989), resultando em uma patente tratando da aplicação de uma variedade de clinoptilolita contendo magnésio em processo PSA. Outros trabalhos (ACKLEY e YANG, 1991, 1992, ARCOYA et al., 1996, JAYARAMAN e YANG, 2004, 2005, 2010, KOUVELOU et al., 2007) incluem estudos sobre efeitos de diferentes cátions, suas capacidades de polarização dos adsorbatos e bloqueio de poros sobre as propriedades adsorptivas e seletividade do material com resultados promissores.

II.2.4 Boro sólido

Pesquisas recentes descobriram propriedades físico-químicas em cristais e aglomerados de boro sólido que motivaram avaliação desse material na separação de misturas de nitrogênio e metano gasosos. Um estudo teórico de QIAO SUN et al. (2013), via simulação molecular em cristais de boro icosaédrico de geometria B12, e superfícies de cristais de geometria alfa-B-12 e gama-B-28 mostrou energias de adsorção nas cavidades dos cristais superiores para molécula de nitrogênio que para molécula de metano, indicando adsorção seletiva do nitrogênio, e com baixa barreira energética. Os resultados de simulação molecular motivam trabalhos experimentais futuros no sentido de confirmar a seletividade observada.

II.2.5 *Engelhard Titanosilicate 4, Molecular Gate*

Titanosilicatos são materiais semelhantes as zeólitas, porém sua estrutura é formada por átomos de titânio e silício, apresentando com isso, rede microporosa mista tetraédrica e

octaédrica.

Foi desenvolvida por KUZNICKI (1987), uma nova variedade de peneiras moleculares, com estrutura cristalina estável de titanossilicato com poros largos (de aproximadamente 8 Å), apresentando a seguinte composição em proporção molar de óxidos.



Esse material foi registrado em patente pertencente a empresa Engelhard Corporation, atualmente parte da BASF, e denominado ETS (*Engelhard Titanosilicate*). A variedade ETS-4 foi apresentada posteriormente como uma variedade de titanossilicatos, contendo poros pequenos (3 a 4 Å) (KUZNICKI, 1989).

Para possibilitar a utilização do material como adsorvente, é necessária a remoção da água presente em seus poros. Porém na forma em que é sintetizado, utilizando Na⁺ como contra-íon da estrutura cristalina, o adsorvente apresenta baixa estabilidade térmica, perdendo características estruturais e porosidade próximo à temperatura de desidratação (200°C). Essa estabilidade térmica pode ser aumentada realizando-se substituição do cátion por meio de procedimentos de troca iônica já conhecidos na literatura de zeólitas (KUZNICKI et al., 1997).

É verificada variação na taxa de adsorção de moléculas em função da temperatura de desidratação. Os tratamentos a maiores temperaturas causam maiores contrações dos poros, o que restringe o acesso das moléculas maiores através de efeito de peneira molecular. Explorando esse efeito, é apresentado o material CTS-1 (*contracted titanosilicates*), que é uma modificação do ETS-4, por substituição catiônica com Ca²⁺ e/ou Sr²⁺ e tratamento térmico a de 200 °C a 450 °C com subsequente resfriamento para fixação do tamanho de poro desejado. (KUZNICKI et al., 1998)

Na presença de umidade, a estrutura do CTS-1 pode ser revertida à do ETS-4, como previamente ao tratamento térmico; assim, o material é referido como metaestável. É dito que o tempo necessário para a re-dilatação da estrutura na presença de umidade é relacionado inversamente com a proporção de metal alcalino presente na estrutura. O material é referido como estável se sua estrutura não se reverte por períodos superiores a um mês, o que é obtido com amostras de contra-íons predominantemente bivalentes, em particular Ca²⁺, Zn²⁺ e, especialmente, Sr²⁺; e contra-íons trivalentes Y³⁺ e La³⁺. Ressalta-se a utilização de matérias resistentes, como argila, para conferir resistência ao material, e reduzir a formação de pó durante o manuseio e operação das unidades de adsorção. (KUZNICKI et al., 1998)

O termo *molecular gate* é utilizado para se referir à capacidade de manipular o diâmetro efetivo de poro de modo a possibilitar a separação de moléculas de tamanhos próximos. A Figura (II.3) apresenta uma ilustração da tecnologia *molecular gate* pela empresa licenciadora, comparando o diâmetro do poro contraído aos diâmetros moleculares dos gases presentes no sistema a ser separado.

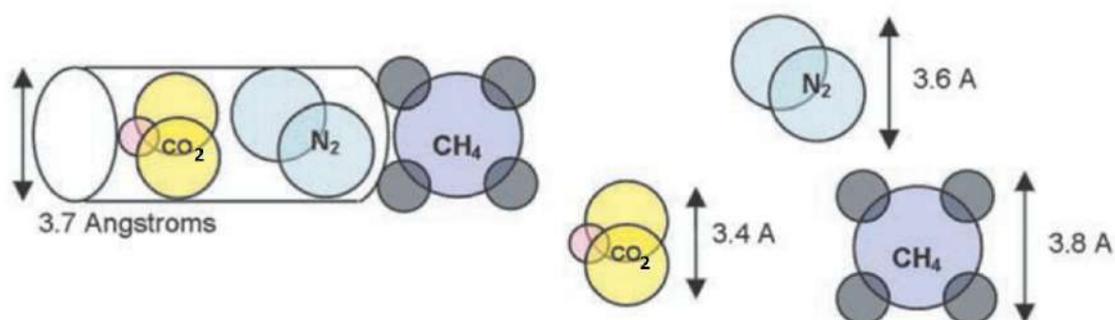


Figura II.3, Representação ilustrativa de comparação entre diâmetros moleculares e tamanho de poro do adsorvente (MOLECULAR GATE)

Estrutura

A estrutura cristalina e posicionamento de cátions foram estudados por diversos autores (PHILIPPOU e ANDERSON, 1996, CRUCIANI et al., 1998, BRAUNBARTH et al., 2000, NAIR et al., 2001a, 2001b, KUZNICKI et al., 2001, NIKOLOVA et al., 2013, RIVOICHEV, 2012). A estrutura possui falhas nas direções cristalográficas [100] e [001], de forma que o anel de 12 átomos (12MR) se encontra bloqueado, impedindo o acesso ao interior da estrutura pelo canais formados por esses poros, assim o anel de 8 átomos (8MR) é o único acesso a difusão de moléculas. (MAJUMDAR et al., 2011). Os íons Na^+ e Sr^{2+} são cátions de balanceamento, presos fracamente aos sítios de deficiência de cátion, não fazem parte da malha estrutural. Assim na substituição catiônica são trocados dois íons Na^+ por um íon Sr^{2+} sem modificação dessa malha (MARATHE, 2004a).

A Figura (II.4) apresenta a representação estrutural de uma camada do material ETS-4 em vistas ortogonais de modelo de ligações interatômicas. É possível observar no plano cristalográfico a.b três poros de 12 membros, estando dois deles bloqueados e, no plano a.c, o poro de 8 membros.

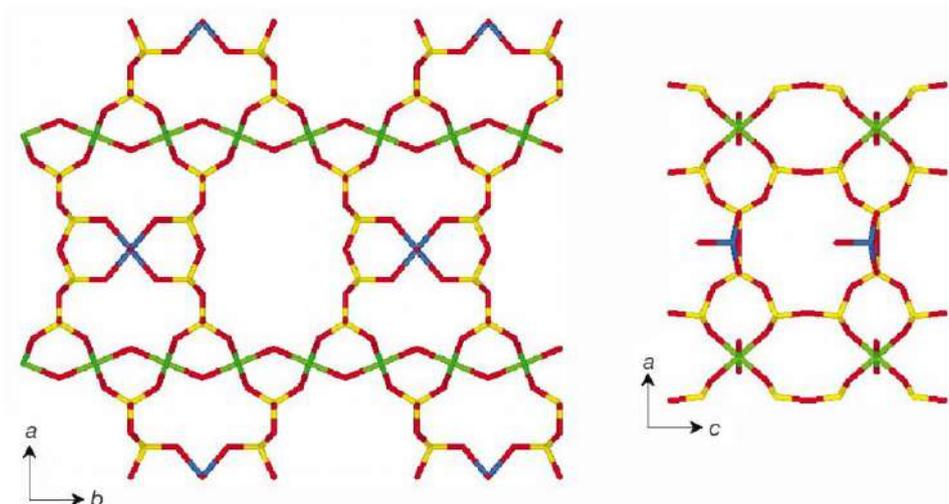


Figura II.4, Vista dos planos cristalográficos ortogonais a.b e a.c da estrutura do material ETS-4 em modelo de ligações interatômicas (KUZNICKI et al., 2001)

Na Figura (II.5) é possível observar a estrutura em uma visualização de sobreposição, de modo que não se tem caminhos contínuos por poros de 12 membros devido ao bloqueio do poro em posições alternadas em camadas adjacentes. Nessa figura também se pode observar posições médias para moléculas de água e cátions contrabalanceadores.

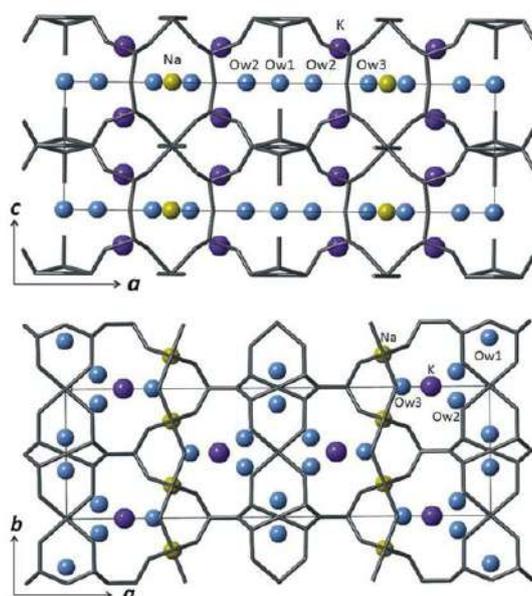


Figura II.5, Vista dos planos cristalográficos ortogonais a.b e a.c da estrutura do material ETS-4 em modelo de ligações interatômicas, incluindo posições de moléculas de água e cátions contrabalanceadores. (NIKOLOVA et al., 2013)

Na Figura (II.6) são exibidas vistas dos planos cristalográficos ortogonais a.b e a.c de uma camada estrutura do material ETS-4 em modelo de polígonos. Tal modelo de visualização permite uma identificação visual mais fácil dos poros e espaços interatômicos presentes na estrutura. Nessa imagem também estão presentes posições

médias de alguns cátions contrabalanceadores.

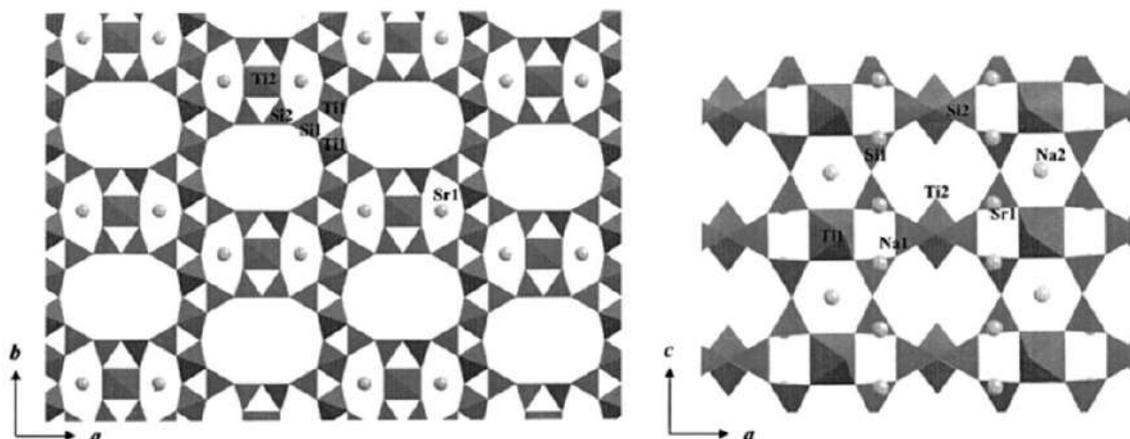


Figura II.6, Vistas dos planos cristalográficos ortogonais a.b e a.c da estrutura do material ETS-4 em modelo de polígonos (NAIR et al., 2001b)

A contração dos poros está associada a perda de moléculas de água coordenadas aos cátions não pertencentes a estrutura cristalina. Esses cátions possuem efeito significativo na faixa de temperatura em que a contração dos poros ocorre (KUZNICKI et al., 2001). A Figura (II.7) identifica as dimensões características (D_1 , D_2 e D_3) em que a contração é avaliada e os valores das distâncias medidas para temperatura ambiente (RT) e diferentes temperaturas de tratamento.

	RT	150°C	200°C	250°C	300°C
D_1 (Å)	6.97 (4.27)	6.67 (3.97)	6.65 (3.95)	6.64 (3.94)	6.60 (3.90)
D_2 (Å)	7.13 (4.43)	6.72 (4.02)	6.79 (4.09)	7.27 (4.57)	7.27 (4.57)
D_3 (Å)	6.31 (3.61)	5.98 (3.28)	5.99 (3.29)	5.97 (3.27)	5.47 (2.77)

Figura II.7, Contração de poro avaliada por dimensões entre átomos de oxigênio no anel de 8 átomos de silícios (KUZNICKI et al., 2001)

É observada redução da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura de desidratação. Esse comportamento é explicado como devido em parte à perda de cristalinidade do material, que acompanha o processo de contração dos poros e ao encolhimento da malha estrutural (KUZNICKI et al., 2001).

No trabalho de TSAPATSI (2002), isotermas de N₂ e CH₄ em ETS-4 contendo Estrôncio (Sr-ETS-4), e desidratado a diferentes temperaturas mostram redução da capacidade de adsorção dos componentes, a qual é relacionada à contração da malha cristalina, redução nas aberturas dos poros e reposicionamento dos cátions devido a desidratação a alta temperatura.

Variedades de formulações estudadas

O material ETS-4 foi sintetizado por diversos autores, variando-se o cátion de substituição e temperatura de tratamento térmico, visando estudo de suas propriedades de adsorção (KUZNICKI et al., 2001, JAYARAMAN et al., 2004, MARATHE et al., 2004a, 2004b, MARATHE, 2006, BHADRA et al., 2007, PILLAI et al., 2008, DELGADO et al., 2008, CAVENATI et al., 2009, MAJUMDAR et al., 2011).

Em experimentos de dinâmica de adsorção foi observada maior taxa de adsorção para o N₂. Foi observado um aumento na taxa de adsorção de N₂ na amostra substituída com Sr²⁺ em relação a de Na⁺ (produto direto da síntese, sem procedimento de troca catiônica), ou seja, mostrando maior seletividade cinética a essa variante. Foi observado que aumento na temperatura de desidratação causa redução na capacidade de adsorção, e que também reduz a cinética de adsorção (MARATHE et al., 2004a).

É observado aumento na capacidade de adsorção do Sr-ETS-4 em relação ao Na-ETS-4, e redução da capacidade com o aumento da temperatura de desidratação, ambos efeitos observados foram mais significativos para o metano (MARATHE, 2005a).

É observada maior capacidade para CH₄ que para N₂ em Na-ETS-4, mas maior capacidade para N₂ que para CH₄ em Sr-ETS-4 (DELGADO et al., 2008). Foi observado que a capacidade de adsorção para o adsorvente contendo Ca²⁺ é superior a do adsorvente contendo Na⁺ mas inferior à do adsorvente contendo Sr²⁺. A capacidade baixa poderia representar baixa produtividade da unidade de PSA (CAVENATI et al., 2009).

Foi observada seletividade de equilíbrio ao N₂, que se assume ser devido a contração dos poros suficiente para impedir totalmente a difusão do metano para alguns dos sítios de adsorção (BENIGNO, 2009).

Em relação ao procedimento de substituição catiônica, foram relatados resultados de

amostras parcialmente substituídas, em torno de 75% de substituição, e amostras com substituição total. É relatado que os melhores resultados são obtidos realizando substituição catiônica total (MAJUMDAR et al., 2011).

Através de análises de TGA (Análise termogravimétrica) e XRD (Difração de raios-X), foi observado que há perda de água com o aumento da temperatura, sendo observada redução na intensidade, sem alteração da posição de picos de XRD, sugerindo que o encolhimento dos poros seja consequência da perda de água fortemente ligada a estrutura do cristal (MARATHE et al., 2004a).

Silicato de sódio, sílica amorfa, e sílica coloidal podem ser utilizados como fonte de silício; e $TiCl_3$, $TiCl_4$, TiF_4 , $Ti(SO_4)_2$, e $TiOSO_4$ podem ser usados como fonte de titânio na síntese de ETS4. É mostrado por LI-YING LIU, et al. (2012), possibilidade de realizar a síntese do ETS-4 a partir de dióxido de titânio na forma mineral anatase como fonte de titânio, usando também sementes de ETS-4.

Variações no procedimento de síntese foram estudados também por YILMAZ et al. (2004) e COUTINHO et al. (2006). Em seu trabalho, YILMAZ et al. (2004) obtiveram cristais de dimensões de 10·200·20 micra, maiores que os obtidos até então, utilizando íons de K^+ na mistura de síntese. No trabalho de COUTINHO et al. (2006), o material é sintetizado na forma de filme sobre *pellets* de alumínio. É realizada síntese utilizando aquecimento por microondas em vez de aquecimento convencional, produzindo com isso, ETS-4 pura em 1h, sendo que o menor tempo de reação conhecido previamente havia sido de 8h. Além disso o material obtido apresentou alta cristalinidade (de até 90%) e baixa proporção de fases não desejadas. Técnicas de aquecimento por microondas são indicadas para acelerar a síntese de materiais nanoporosos em meio aquoso, produzindo superaquecimento e gerando altas taxas de nucleação e crescimento, minimizando o aparecimento de fases indesejadas.

No trabalho de MAJUMDAR et al. (2011), é mostrado, dentre experimentos com amostras contendo Sr^{2+} , que apesar da melhor seletividade cinética ideal (baseada em coeficientes de difusão nos microporos para as substâncias puras, tempo de contato curto, e isoterma linear) ter sido calculada para os Sr-ETS-4-270°C, a melhor seletividade efetiva teórica (baseada nas quantidades adsorvidas efetivamente calculadas, em função do tempo) foi calculada para o Sr-ETS-4-190°C. Nesse mesmo trabalho é observada, para amostra Ba-ETS-4-400°C, seletividade cinética ideal de 205, e seletividade efetiva de 30 em experimento com esse adsorvente.

PILLAI et al., (2008) observaram exclusão por tamanho em uma amostra de Na-ETS-4 com tratamento térmico a 150 C. A isoterma de adsorção de N_2 e O_2 quase não se

modificou, enquanto praticamente não foi observada adsorção de CH₄ e Ar, gerando seletividade de equilíbrio praticamente infinita, além disso foi observada adsorção irreversível para CO₂ nesse material.

Por meio de microscopia eletrônica são observados, por MARATHE et al. (2004a), cristais com morfologia de agregados de placas e agulhas, como mostrado na Figura (II.8). Esses resultados estão em concordância com outras referências da literatura citadas em seu trabalho.

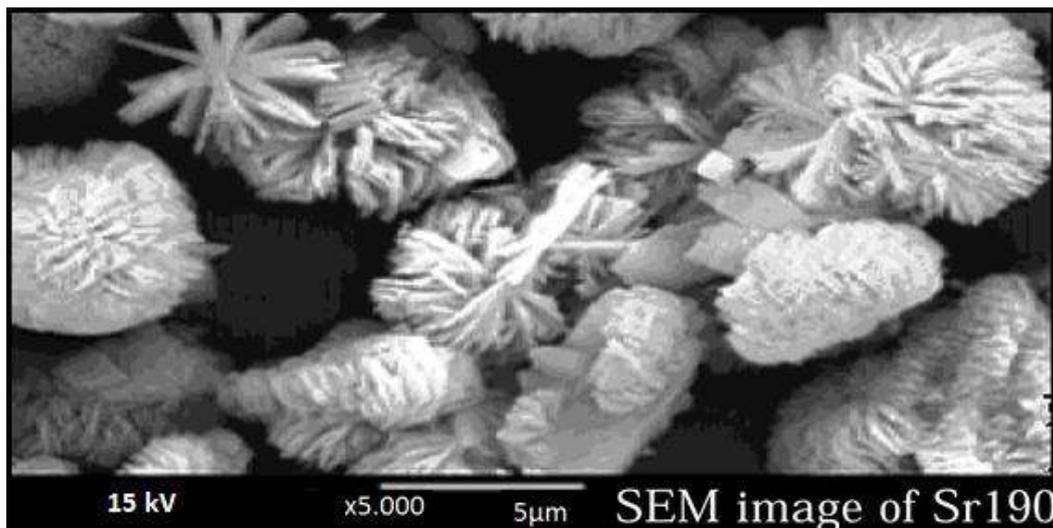


Figura II.8, Imagem de microscopia eletrônica de cristais de ETS-4 globulares (MARATHE et al., 2004a)

Por outro lado, outros autores como CAVENATI et al. (2009) encontraram cristais retangulares, como pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica na Figura (II.9).

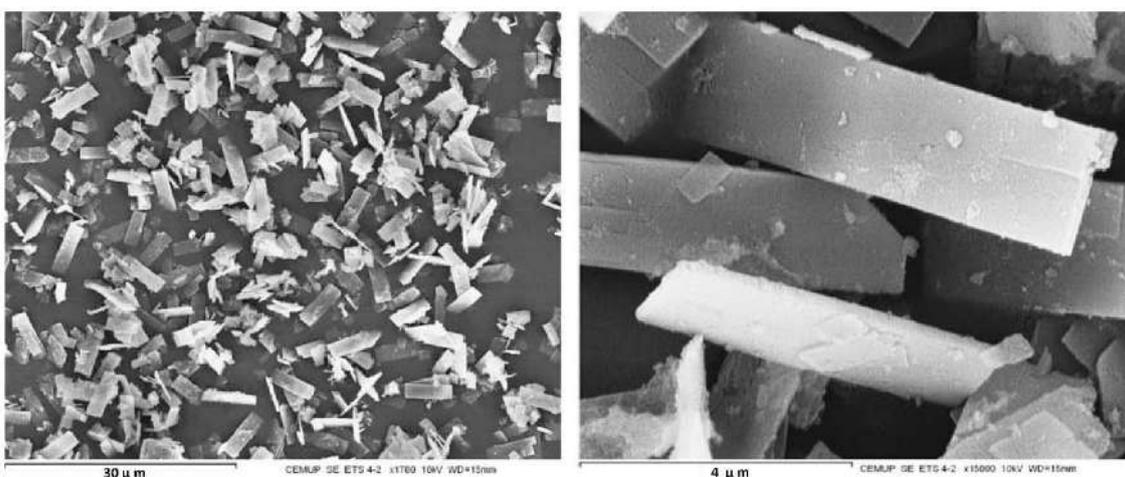


Figura II.9, Imagem de microscopia eletrônica de cristais de ETS-4 retangulares (CAVENATI et al., 2009)

Os efeitos da proporção Si:Ti na heterogeneidade energética da adsorção de O₂ e N₂ em

ETS-4 foram investigados por MARATHE (2004b). Foram calculadas energia de adsorção, variação dessa energia com o grau de cobertura da superfície e entropia. Foi observada maior decréscimo na energia de adsorção da amostra com menor proporção Si:Ti, indicando que a menor proporção de Si:Ti gera maior heterogeneidade energética. É observada redução da entropia durante a adsorção, porém inferior a prevista por modelo de filme bidimensional móvel, em que a molécula adsorvida apresenta graus de liberdade em relação a translação paralela à interface. A diferença entre a entropia calculada e a prevista pode estar associada a vibração normal à interface. É observada ainda maior redução de entropia na amostra com menor proporção Si:Ti, indicando que a maior heterogeneidade gere maior restrição ao movimento das moléculas adsorvidas. É observada baixa heterogeneidade energética no Na-ETS-4 e maior heterogeneidade energética no Sr-ETS-4-463K. É observada para as três moléculas sonda utilizadas (metano, nitrogênio e oxigênio), tanto em Na-ETS-4 quanto em Sr-ETS-4, que a entropia de adsorção é inferior à prevista para filme móvel, resultado atribuído a vibração das moléculas. No Sr-ETS-4-463K, as moléculas apresentam menor liberdade de movimento devido a maior heterogeneidade. O Sr-ETS-4-583K é praticamente homogêneo em relação a adsorção do metano pois os sítios de alta energia estão inacessíveis. (MARATHE, 2005a)

Foi reportado por KUZNICKI et al. (1997) que após troca iônica com Ba^{2+} , tendo sido substituídos mais de 95% dos cátions Na^+ presentes inicialmente. É conferida ao material resistência térmica suficiente para que seja feita sua desidratação a temperaturas até 450°C.

Aplicações

No trabalho de KUZNICKI et al. (1997) é reportado que o adsorvente, na forma substituída com Ba^{2+} , pode ser aplicado na separação de N_2 e CH_4 , tendo sido observada taxa de adsorção de 5 a 50 vezes maior para o N_2 que para o CH_4 , a 1atm e 25°C.

É apresentado, em patente, um fluxograma para remoção de N_2 de uma corrente de gás natural. A patente combina uma unidade de PSA cineticamente seletiva a N_2 , utilizando alguma variedade CTS-1 ou Ba-ETS-4; e uma unidade de PSA seletiva em equilíbrio ao metano utilizando adsorvente cristalino (zeólita 13X ou XE) ou amorfo (sílica gel ou carbono). Os adsorventes são utilizados em conjunto com argilas para conferir resistência ao material. A unidade seletiva a N_2 é capaz de purificar uma corrente de CH_4 com até 30% de N_2 para 4% em mol, gerando uma corrente combustível atendendo a especificação necessária. A unidade seletiva a metano trata a corrente secundária da primeira unidade, com até 12% CH_4 , inadequada tanto para combustão quanto para emissão atmosférica, para 95% de N_2 , gerando uma corrente a ser recirculada, com aproximadamente 75%

CH₄, correspondente a 18% da vazão da corrente de entrada do processo. A Figura (II.10) mostra o fluxograma apresentado nas patentes de BUTWELL et al. (1999, 2000). Destaca-se a utilização combinada de duas unidades de adsorção, uma seletiva a N₂, para produzir uma corrente purificada de CH₄, e uma seletiva a CH₄ para produzir um efluente de N₂ com baixa emissão de CH₄.

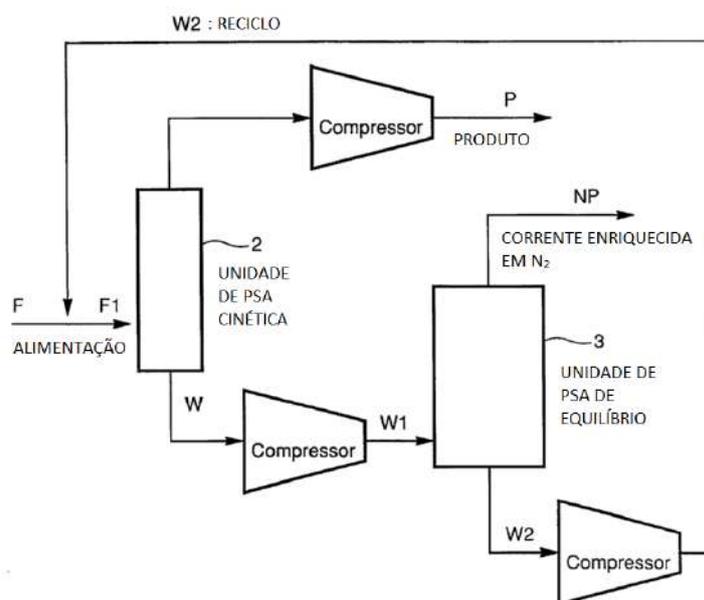


Figura II.10, Fluxograma de processo de remoção de nitrogênio de gás natural com tecnologia combinada de adsorção em unidade termodinamicamente seletiva a metano e unidade cineticamente seletiva a nitrogênio.
(BUTWELL et al., 2000)

A Tabela (II.1) apresenta parâmetros de operação e balanço de massa para a separação da corrente binária N₂/CH₄ na unidade apresentada na Figura (II.10).

Tabela II.1, Balanço de massa de referência para o processo de remoção de nitrogênio com tecnologia combinada de adsorção.

	F	P	W	NP	W2
Vazão [MMSCFD]	1	0,625	0,375	0,189474	0,185526
Pressão [psia]	400	400	5	50	5
Temperatura [°F]	80	90	60	85	60
Fração molar (CH ₄)	75,00%	96,00%	40,00%	5,00%	75,74%
Fração molar (N ₂)	25,00%	4,00%	60,00%	95,00%	24,26%
Recuperação de CH ₄	-	80,0%	20,0%	6,3%	93,7%
Recuperação global de CH ₄					98,74%

(BUTWELL et al., 2000)

Foi demonstrado em campo que, explorando o fenômeno *molecular gate*, foi possível reduzir a proporção de N₂ de gás natural (contendo de 80 a 150 ppm de água) a pressão de saída do poço, de 18% para menos de 5%, com recuperação de pelo menos 90% do

metano (KUZNICKI et al., 2001).

A tecnologia descrita foi desenvolvida pela empresa *Engelhard*, posteriormente absorvida pela BASF, e o licenciamento de unidades é realizado pela *Guild Associates*. É indicada para campos de 0,5 MMSCFD a 30 MMSCFD, sendo projetada para inicialização fácil (*push of a button*) e operação dispensando supervisão constante, sendo adequada a diferentes composições de alimentação e realizando a entrega do produto purificado dentro de minutos após o início da operação. Junto à corrente de N_2 são retidos também moléculas menores, como O_2 , CO_2 , H_2O , e H_2S . A Figura (II.11) mostra um exemplo de instalação de unidade de remoção de nitrogênio “molecular gate”, para fornecer uma noção de tamanho e espaço requerido pela unidade.



Figura II.11, Instalação de uma unidade de remoção de nitrogênio *molecular gate* (MITARITEN, 2009)

Faz-se, assim, desnecessária uma unidade extra para separação do CO_2 , porém a H_2O é, em geral, removida previamente. O H_2S é parcialmente removido na corrente de baixa pressão, a qual pode requerer tratamento posterior, ou a corrente de alimentação pode ser tratada para remoção do H_2S previamente. O He, apesar de ser uma molécula pequena o suficiente para penetrar nos poros do adsorvente, possui baixa atração pela superfície, logo, é obtido junto a corrente de CH_4 de alta pressão. Pode ser acoplada uma unidade posterior para recuperação de He por membranas ou PSA, caso seja significativa a quantidade presente na corrente.

A separação é conduzida com a corrente a cerca de 100psig e temperatura ambiente. A tecnologia foi utilizada no processamento de correntes com até 40% de N_2 e em correntes com até 38% CO_2 . São utilizados tanques de equalização (*buffer*) para lidar com flutuações nas vazões.

O fluxograma apresentado por MITARITEN (2009) considera a geração de uma corrente

não recirculada representando uma fração de hidrocarbonetos não recuperada, de forma semelhante ao processo de separação por membranas apresentado anteriormente, sendo recomendado o redirecionamento dessa corrente para uma unidade de queima adequada ao teor de nitrogênio presente para aproveitamento do gás.

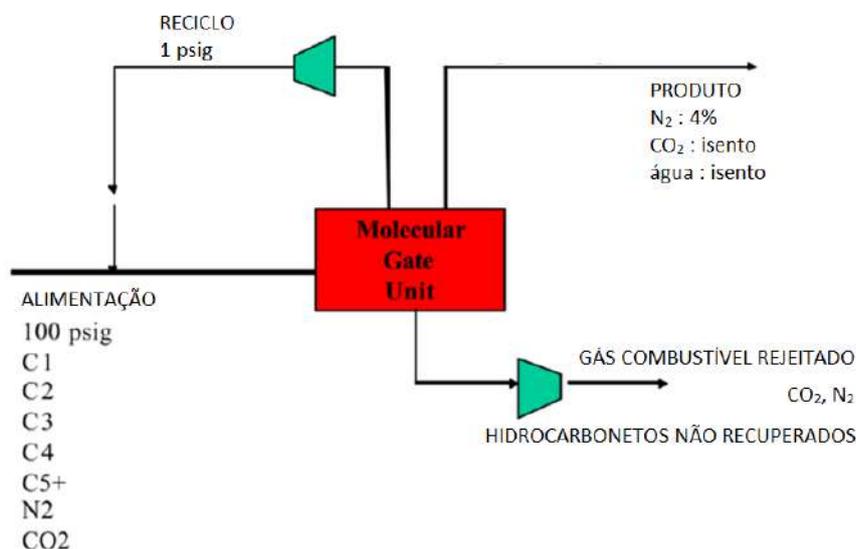


Figura II.12, Fluxograma para o processo de remoção de nitrogênio *molecular gate* (MITARITEN, 2009)

A máxima capacidade apresentada para uma unidade (*single train*) é de 50 MMSCFD. Quanto a economia de escala do processo, o custo por MCF processado decresce conforme a unidade aumenta de tamanho de 0.5 MMSCFD até a capacidade máxima de 50 MMSCFD, e cresce em degraus uniformes a partir de então, devido à natureza modular do processo.

Segundo MITARITEN (2009) existiam em 2008, 30 unidades industriais em operação, utilizando a tecnologia *molecular gate*.

Simulação molecular

Cálculos de simulação molecular do material ETS-4 já foram realizados por MITCHELL et al. (2004) e por KRISHNA et al. (2008).

No trabalho de MITCHELL et al. (2004), foi realizada simulação de Monte Carlo em *ensemble* grande canônico. Os átomos da estrutura foram considerados fixos em suas posições cristalográficas. Foram utilizados potenciais de Lennard-Jones para interações entre os átomos do sistema, aplicando-se regras de combinação de Lorenz-Berthelot para as interações cruzadas. As simulações foram feitas utilizando raio de corte igual a 9 Å. A molécula de metano foi modelada como um pseudoátomo esférico; alternativamente poderia se considerar explicitamente 5 sítios de interação referentes a cada átomo da

molécula. A estrutura cristalina foi considerada composta apenas por átomos de O, Si e Ti, não foram incluídas água nem cátions contrabalanceadores (H^+ , Na^+ , Sr^+ , K^+) na simulação. Foram utilizados dados cristalográficos de NAIR et al. (2001a) para montar a estrutura. Foram observadas quantidade adsorvida média em função do potencial químico, e o conjunto de simulações em potenciais químicos diferentes foi utilizado para gerar isotermas de adsorção para 500°C. O tamanho do sistema utilizado foi de duas células unitárias em uma coordenada e três nas outras duas, todas utilizando condição de contorno periódica. Cada passo da simulação consiste em uma tentativa de uma das três ações a seguir, com iguais probabilidades: movimentação de uma molécula adsorvida, adição de uma molécula, ou remoção de uma molécula. As posições iniciais para os adsorbatos foram determinadas aleatoriamente, porém, com cuidados para não gerar sobreposição significativa. Para cada simulação de potencial químico fixo, as configurações iniciais foram equilibradas por 10^6 ciclos, antes da coleta de dados estatísticos por mais 10^6 ciclos. A pressão correspondente ao potencial químico utilizado em cada simulação é calculada utilizando a equação de estado de Lennard-Jones.

No trabalho de KRISHNA et al. (2008) foi realizada simulação de Monte Carlo em *Ensemble* grande canônico. Foi utilizado um sistema com pelo menos 24 Å em cada dimensão, e condição de contorno periódica. As moléculas de metano são modeladas como um pseudoátomo esférico, e as de nitrogênio como molécula composta por dois átomos com ligação interatômica rígida. Nas simulações, a interação dos pseudoátomos com os átomos de oxigênio da estrutura foi considerada dominante, sendo utilizada o mesmo parâmetro de campo de força usado para zeólitas em geral. Foram utilizados dados cristalográficos de KUZNICKI et al. (2001) para montar a estrutura. Foram geradas isotermas e comparadas com experimentos de MARATHE et al. (2004a) e PILLAI et al. (2008), sendo observada boa concordância entre dados experimentais e resultados da simulação.

II.3 Termodinâmica de adsorção

Adsorção é um fenômeno de superfície caracterizado pelo equilíbrio químico entre um componente em uma fase fluida e em uma interface, estabilizado por interações eletrostáticas, efeitos entrópicos, ou ligações químicas efetivas. A adsorção de gases ocorre quando a interação atrativa entre um sólido e uma espécie é forte o suficiente para superar o efeito de desordem do movimento térmico aleatório dessa espécie em fase líquida ou gasosa. Desta forma, a adsorção de gases é um processo exotérmico relacionado à formação de uma interação atrativa. Se for caracterizado por interações de van der Waals é chamada fisissorção, enquanto a quimissorção é caracterizado pela formação de uma ligação química efetiva entre o adsorbato e o adsorvente. (SCHROEDER et al., 2002)

Em geral a análise do fenômeno envolve dois parâmetros de energia. Energia de adsorção é uma grandeza termodinâmica e se refere a diferença entre a energia associada à espécie livre e à espécie adsorvida. Já a energia de ativação é uma grandeza associada a modelagem cinética e se refere a quantidade de energia necessária para possibilitar uma mudança de estado. À adsorção química (quimissorção) estão associadas energias de ativação e energias de adsorção significativamente maiores que as associadas à adsorção física (fisissorção). A energia de ligação é tipicamente de até 50 KJ/mol para fisissorção e de até 400 KJ/mol para quimissorção; enquanto a energia de ativação é de até 4 KJ/mol, sendo em geral considerada desprezível para fisissorção, e de 8 a 80 KJ/mol para quimissorção (AKSU et al., 2008, BUTT et al., 2003, SCHROEDER et al., 2002). Em adsorventes com estrutura iônica, como zeólitas, o efeito eletrostático pode ser bastante forte, gerando energias de adsorção de até 120 KJ/mol (RUTHVEN, 1984).

Isotermas de adsorção relacionam a concentração do adsorbato na fase fluida e a quantidade adsorvida por massa ou área de adsorvente. Isotermas de fisissorção são classificadas em cinco classes (BRUNAUER et al., 1940, apud RUTHVEN, 1984). O tipo 1 representa o comportamento típico para sólidos microporosos em que o tamanho do poro não é muito maior que a molécula, sendo observada saturação correspondente ao preenchimento total das cavidades dos microporos. Os tipos 2 e 3 sugerem a existência de uma grande variedade de tamanhos de poros, em que a adsorção progride continuamente da formação de monocamada para multicamadas e, no caso de adsorção de gases, condensação capilar. O tipo 4 mostra a formação de duas camadas bem definidas, em uma superfície plana ou em parede de poros suficientemente largos. Caso existam interações intermoleculares atrativas significativas entre adsorbatos, moléculas já adsorvidas aumentam a afinidade da superfície a adsorção de novas moléculas, e assim é obtido um comportamento côncavo na faixa inicial de recobrimento da isoterma, gerando uma isoterma do tipo 5. A Figura (II.13) mostra graficamente o comportamento da quantidade adsorvida em função da pressão para as 5 classificações de isotermas de Brunauer.

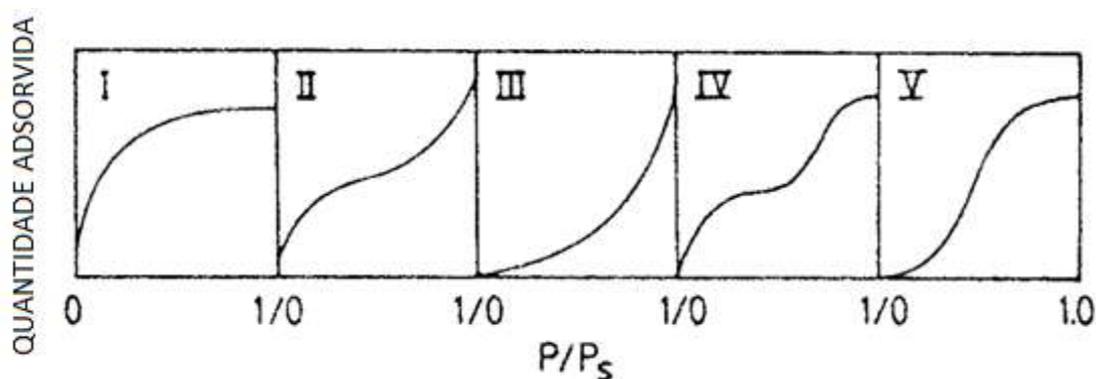


Figura II.13, Classificação de isotermas de Brunauer (RUTHVEN, 1984)

Com o preenchimento de macroporos, há mudança na curvatura da interface entre a fase condensada e a fase vapor, o que gera uma diferença de pressão entre as fases e com isso, estabilização da fase condensada. Observa-se, assim, histerese de adsorção, um comportamento diferenciado entre isotermas de adsorção obtidas em sentido crescente ou decrescente de pressão. A Figura (II.14) mostra o comportamento de um adsorbato em poros de um sistema em que ocorre histerese e uma isoterma típica representando esse fenômeno.

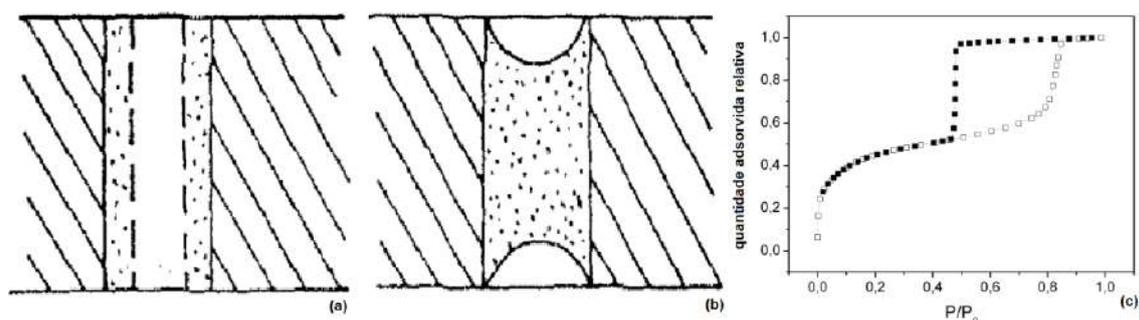


Figura II.14, Histerese de adsorção

(a) preenchimento radial dos poros, (b) evaporação a partir dos poros preenchidos com menisco esférico durante dessorção, (c) isoterma típica representando histerese de adsorção, símbolos vazios representam pontos medidos durante adsorção e símbolos preenchidos representam pontos medidos durante dessorção (adaptado de RUTHVEN, 1984 e NAUMOV, 2009).

O modelo teórico mais simples para adsorção em monocamada é o modelo de Langmuir, característico de sistemas envolvendo quimissorção. As hipóteses básicas desse modelo são de que as moléculas são adsorvidas em sítios bem definidos, energeticamente equivalentes, ocupando apenas um sitio por vez e não interagindo com outras moléculas adsorvidas. Zeólitas com estrutura de jaulas interconectadas por pequenas janelas são, em geral, bem representadas pelo modelo de isoterma de Langmuir, pois possuem poros regulares, capazes de abrigar uma única molécula por vez, e permitindo desprezar interações entre moléculas adsorvidas em jaulas diferentes. Por esta razão, resultados advindos de adsorção em zeólitas são frequentemente bem representados usando as hipóteses do modelo de Langmuir (RUTHVEN, 1984). A expressão para a isoterma de Langmuir pode ser deduzida a partir de hipóteses cinéticas, termodinâmica clássica ou termodinâmica estatística. Para tratar misturas é necessária a adoção de mais uma hipótese, sendo esta relacionada a condição termodinâmica da fase adsorvida, que pode ser considerada uma mistura ideal, ou considerada como uma mistura regular de adsorbato e sítios vagos (RUTHVEN, 1984).

A entalpia de adsorção é, em geral, tratada como independente da temperatura (CAO e SIRCAR, 2001). Há sistemas em que a fase adsorvida se comporta como um gás bidimensional, o caso é chamado de *mobile adsorption*, em que a força de adsorção é tão alta que a vibração de quase todas as moléculas se encontra no estado fundamental. Há

sistemas em que a força de adsorção é menor, o poço de energia potencial é raso e o movimento translacional normal do gás é substituído por uma vibração de baixa frequência, é chamado *supermobile adsorption*. Se o poço de energia potencial é maior que a energia térmica das moléculas, a molécula adsorvida é considerada localizada (KEMBALL, 1950, apud MARATHE, 2005a). Esse tipo de informação é obtido a partir de cálculos de variação de entropia de adsorção, e seu estudo visa auxiliar a escolha de modelos cinéticos e termodinâmicos mais adequados (MARATHE, 2004b).

II.4 Termodinâmica estatística e simulação molecular

Propriedades de fluidos confinados são bem descritas por teorias analíticas nos caso de mesoporos, porém para reprodução de propriedades de adsorção em microporos, como os de zeólitas, é necessária consideração explícita dos átomos da estrutura. Técnicas de química quântica “ab initio” são utilizadas para problemas envolvendo quimissorção, enquanto técnicas de simulação molecular Monte Carlo ou dinâmica molecular são utilizadas para estudos de fisissorção e transporte em poros de zeólitas. Nessas simulações são geradas diversas configurações, a partir das quais é possível obter médias de propriedades em conjuntos estatísticos, as quais são relacionadas a propriedades termodinâmicas. Enquanto cálculos quânticos não puderem ser aplicados aos sistemas de interesse, por limitação computacional em função do tamanho do sistema, são necessários potenciais intermoleculares semi-empíricos para obtenção de campos de força (FUCHS e CHEETHAM, 2001).

Simulações de Monte Carlo são convenientes para cálculo de propriedades de equilíbrio, como quantidade média adsorvida, entalpia de adsorção e constante de equilíbrio. São realizadas simulações em *ensemble* grande canônico com potencial químico de cada componente fixo em diferentes valores, o qual é relacionado com a pressão da fase volumar a partir de uma equação de estado. Vale ressaltar que na simulação molecular é obtido um número médio absoluto de moléculas adsorvidas, enquanto no procedimento experimental, a quantidade adsorvida medida por uma microbalança equivale a quantidade adsorvida em excesso, a qual difere da quantidade adsorvida absoluta por um termo referente ao empuxo exercido pela fase gasosa sobre a fase adsorvida (CAVENATI et al., 2004); a correção necessária é desprezível em microporos sob condições de baixas pressões (FUCHS e CHEETHAM, 2001).

Em uma simulação de Monte Carlo são realizados passos de movimentação ou perturbação em um grau de liberdade interno de uma molécula, adição ou remoção de uma molécula do sistema ou, ainda, troca de posição entre duas moléculas do sistema. O movimento de troca é considerado especialmente importante em problemas envolvendo mistura. Esses movimentos podem ser gerenciados pelo método de amostragem de

Metropolis. As interações mais importantes são entre adsorbato e adsorvente, mas também deve-se atentar para a influência das interações entre adsorbatos, especialmente para condições de elevada quantidade adsorvida. Em geral a zeólita é considerada rígida, e é utilizado um campo potencial de Kiselev: interação de Lennard-Jones entre o oxigênio da estrutura e os adsorbatos, e um potencial eletrostático entre todos os átomos da estrutura e os adsorbatos, caso possuam componente polar importante. Para as interações eletrostáticas são utilizadas cargas formais clássicas ou cargas parciais obtidas por cálculos quânticos. Os potenciais de interação entre átomos da estrutura são derivados de simulações de fase volumar, e as interações cruzadas são tratadas pela regra de combinação de Lorenz Berthelot. Pode ser utilizada a função de potencial de Pellenqand Nicholson (PN) que adiciona mais termos ao potencial de Kiselev, porém sem adicionar novos parâmetros ajustáveis. Para a dedução de campos de força transferíveis para adsorção é sugerida a estratégia de campos de força transferíveis para adsorção em zeólitas (*Transferable for Adsorption in Zeolites* - TrAZ), consistindo em usar o campo PN para as interações entre estrutura e adsorbato com algumas simplificações, associado a campos entre adsorbatos obtidos por simulações de fase volumar e cálculos quânticos (FUCHS e CHEETHAM, 2001).

A simulação molecular de estruturas cristalinas pode ser feita considerando-se a estrutura como rígida ou flexível. A flexibilidade pode ser importante na simulação dinâmica, pois a movimentação das barreiras de energia pode ter efeito significativo na difusividade de moléculas nos poros, porém tais barreiras correspondem a posições de alta energia, de pouca contribuição para as propriedades de equilíbrio. Ao se considerar a estrutura rígida, o potencial em qualquer posição pode ser calculado previamente, então o cálculo é feito para uma malha e os valores associados a posições requisitados durante a simulação podem ser obtidos por interpolação, o que propicia grande economia computacional. Por outro lado, ao se fixar a estrutura não serão observados também efeitos como alterações estruturais induzidas pela adsorção de moléculas (SMIT, 1995).

II.4.1 Método de Monte Carlo

O valor de uma propriedade média $\langle A \rangle$ é definido a partir de uma integral, representada na Equação (II.1), de acordo com a distribuição de probabilidades de estados do sistema. Tal integral não pode ser calculada analiticamente exceto nos casos mais simples, e técnicas determinísticas de integração numérica baseadas em malhas são computacionalmente impossíveis.

$$\langle A \rangle = \frac{\int A e^{-\beta H} dpdr}{\int e^{-\beta H} dpdr} \quad (\text{II.1})$$

Sendo β igual a $1/(K_b \cdot T)$, K_b a constante de Boltzmann, T a temperatura, e H é o Hamiltoniano do sistema, em função de p e r , os vetores de momento linear e posição, respectivamente, de todas as partícula no sistema.

Deve-se observar que não é necessário calcular ambos numerador e denominador da Equação (II.1), mas apenas a razão entre eles. Técnicas estocásticas podem ser utilizadas para tal objetivo, se associadas a uma metodologia seletiva para tornar a amostragem mais eficiente, visto que o argumento da integral é aproximadamente nulo em uma grande região do espaço de fases. O esquema de amostragem de Metropolis consiste em avaliar a possibilidade de realizar uma nova amostra em uma região próxima a última região amostrada, pois assim há maior chance da amostra ser relevante. Em contrapartida, pode-se gerar configurações correlacionadas.

A matriz de probabilidades de se encontrar o sistema em determinado estado caracteriza uma matriz markowiana. A distribuição limite da matriz markowiana é convergente e, a partir dela, é definida a relação de balanço. Essa relação pode ser satisfeita, entre outras regras, pela regra de Metropolis:

$$P_{o \rightarrow n} = \min\left(1; e^{-\beta(U_n - U_o)}\right) \quad (\text{II.2})$$

Em que $P_{o \rightarrow n}$ representa a probabilidade de aceitação de um movimento do estado antigo o para o novo estado n , e $U_n - U_o$ é a diferença de energia potencial entre o estado n e o estado o .

Ao conduzir uma simulação a partir de uma configuração inicial aleatória, de acordo com a regra de Metropolis, a matriz markowiana converge, e então é possível iniciar a obtenção de amostras representativas do sistema em condição de equilíbrio.

No *ensemble* grande canônico são incluídas também inserções e remoções de moléculas, e a regra de aceitação é definida a partir da distribuição do ensemble grande canônico, sendo dada pelas Equações II.3 e II.4.

$$P_{N \rightarrow N+1} = \min\left[1; \frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} e^{(\beta(\mu - U(N+1) + U(N)))}\right] \quad (\text{II.3})$$

$$P_{N \rightarrow N-1} = \min\left[1; \frac{\Lambda^3 (N+1)}{V} e^{(-\beta(\mu - U(N) + U(N-1)))}\right] \quad (\text{II.4})$$

Em que $P_{N \rightarrow N+1}$ representa a probabilidade de aceitação de um movimento de inserção de uma partícula no sistema, Λ é o comprimento de onda de *de Broglie*, μ é o potencial químico (FRENKEL, SMIT, 1996).

A Figura (II.15) apresenta um diagrama de blocos para simulação de Monte Carlo em *ensemble* grande canônico com partícula monoatômica. A notação RND.UNI(0;1) significa geração de um número real aleatório uniformemente distribuído entre 0 e 1.

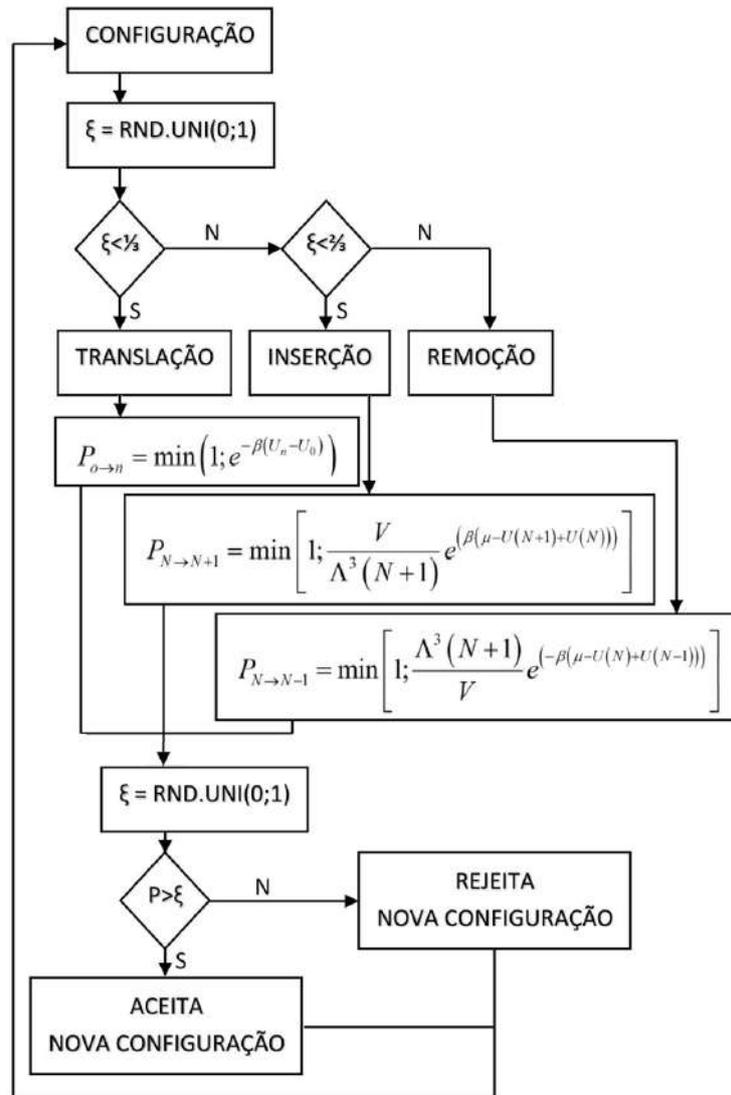


Figura II.15, Diagrama de blocos para simulação de Monte Carlo em *ensemble* grande canônico com partícula monoatômica

A condução de cálculos de simulação molecular nessas condições permitirá o cálculo da quantidade de moléculas em equilíbrio em uma estrutura porosa, a partir do número médio de moléculas presente no sistema. E a partir de simulações a diferentes valores fixos de potencial químico podem ser obtidas isotermas, registrando valor médio de moléculas adsorvidas em função da pressão média calculada em cada simulação.

II.5 Transferência de Massa

O fenômeno de transferência de massa está sempre presente em experimentos e processos,

porém se as resistências características forem suficientemente baixas sua modelagem explícita pode ser desprezada, assumindo-se equilíbrio ou resposta dinâmica instantâneos. Essa necessidade de modelagem depende da escala de tempo relevante ao estudo do processo ou experimento, da geometria e velocidade de escoamento ou agitação do sistema, de propriedades como viscosidade e difusividade, e variáveis termodinâmicas que influem sobre essas, isto é, temperatura e pressão.

Um experimento dinâmico utilizado para avaliação de cromatografia ou adsorção de uma forma geral é a injeção de soluto e solvente em um leito poroso para obtenção de uma curva de ruptura. A curva de ruptura (*breakthrough*) é a curva que representa a evolução da concentração de uma substância na corrente de saída de um leito poroso em função do tempo, a partir da injeção de uma solução dessa substância no início do leito. Esse tipo de sistema é caracterizado por um tempo morto e uma suavização. O tempo morto é associado ao preenchimento dos poros pela solução injetada, deslocando a solução que ocupa o leito inicialmente e associado à captura da substância por mecanismo de adsorção. A suavização é associada a um mecanismo dispersivo, que engloba difusão e mistura macroscópica, antecipando a saída das primeiras moléculas e retardando a saída das últimas.

Dentre as informações sobre transferência de massa nos sistemas de interesse encontrados na literatura destacam-se:

Em alguns estudos, os cristais sintetizados são prensados para formação de partículas, sem utilização de material ligante. Devido a esse preparo, as partículas geradas são caracterizadas por uma estrutura bidispersa: microporos intracristalinos de poucos Angstroms, e meso ou macroporos intercristalinos. A quantidade de matéria presente nos macroporos é dada então pela quantidade em solução nesses macroporos somada a quantidade de matéria adsorvida nos microporos.

A seguir são apresentadas as equações de balanço de massa e equilíbrio para adsorção de um componente. As concentrações na macropartícula e cristais se relacionam da seguinte maneira:

$$q_p = \varepsilon_p C_p + (1 - \varepsilon_p) q_c \quad (\text{II.5})$$

Sendo C_p a concentração em solução no interior dos macroporos, q_p a concentração de componente por volume de macropartícula, q_c a concentração de componente (adsorvido) por volume de cristal, e ε_p a porosidade da macropartícula (MARATHE et al., 2004a).

O balanço de massa para o leito, de uma forma geral segue a seguinte forma

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} + \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \frac{\partial q_p}{\partial t} + \frac{v_s}{\varepsilon_b} \frac{\partial C_b}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C_b}{\partial x^2} \quad (\text{II.6})$$

Sendo C_b a concentração em solução no leito, x a coordenada axial do leito, ε_b a porosidade do leito, D_x a dispersão axial no leito, e t a variável tempo.

Tal equacionamento considera o termo de acúmulo na fase fluida, o termo de acúmulo nas partículas, englobando poros intraparticulares e cristais, o termo de convecção no leito, e o termo de dispersão no leito, o qual engloba os efeitos de difusão e de mistura macroscópica em um único coeficiente.

A dinâmica do sistema deve obedecer a balanços de massa para a macropartícula e para o cristal.

Para um cristal esférico, tem-se:

$$\frac{\partial q_c}{\partial t} = \frac{3}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_c \frac{\partial q_c}{\partial r} \right) \right) \quad (\text{II.7})$$

Considerando apenas acúmulo e difusão do material em fase adsorvida nos cristais, e sendo q_c a concentração adsorvida por volume de cristal, D_c a difusividade no cristal, e r a coordenada espacial radial de um cristal esférico.

Utilizando condições de contorno adequadas:

O perfil de concentração adsorvida deve ser simétrico em relação ao centro da partícula, ou seja, em $r = 0$.

$$\left. \frac{\partial q_c}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (\text{II.8})$$

A taxa de variação da concentração média adsorvida é dada pelo fluxo na entrada do cristal, dividido pelo volume do cristal. Sendo r_c o raio do cristal esférico.

$$\frac{\partial \bar{q}_c}{\partial t} = \frac{3}{r_c} D_c \left. \frac{\partial q_c}{\partial r} \right|_{r=r_c} \quad (\text{II.9})$$

A quantidade adsorvida na superfície do cristal está em equilíbrio com a concentração em solução nos poros da partícula, sendo dada por uma relação de isoterma.

$$q_c \Big|_{r=r_c} = f(C_p) \quad (\text{II.10})$$

Sendo C_p a concentração em solução nos poros de uma partícula.

Para uma macropartícula esférica, tem-se:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} + \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) \frac{\partial \bar{q}_c}{\partial t} = \frac{1}{R^2} \left(\frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 D_p \frac{\partial C_p}{\partial R} \right) \right) \quad (\text{II.11})$$

Sendo R a coordenada radial da partícula esférica, e D_p a difusividade na partícula.

Considerando acúmulo e difusão do material em solução nos poros das partículas e transferência para fase adsorvida nos cristais, e sendo R a coordenada espacial radial de uma partícula esférica.

Utilizando condições de contorno adequadas:

Simetria radial do perfil de concentração em solução nos poros de uma partícula,

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial R} \right|_{R=0} = 0 \quad (\text{II.12})$$

A concentração na superfície da partícula é igual à concentração da fase fluida no leito,

$$C_p \Big|_{R=R_p} = C_b \quad (\text{II.13})$$

São utilizados dois coeficientes de difusão: um para a fase em solução nos macroporos D_p e um para a fase adsorvida nos microporos D_c , sendo que D_p é calculado a partir da hipótese de difusão molecular que pode ser calculada pela equação de Chapman e Enskog; restando D_c a ser estimado a partir de dados experimentais (MARATHE et al., 2005b).

A Figura (II.16) ilustra a natureza bidispersa das partículas, evidenciando graficamente a relação entre microporos intracristalinos, cristais, que moldados sob pressão formam as partículas que compõem o leito, e macroporos intercristalinos no interior das partículas. Podem ser observados também os espaços interparticulares que caracterizam a porosidade do leito. Por fim é considerada uma subdivisão matemática do leito para resolução numérica do modelo.

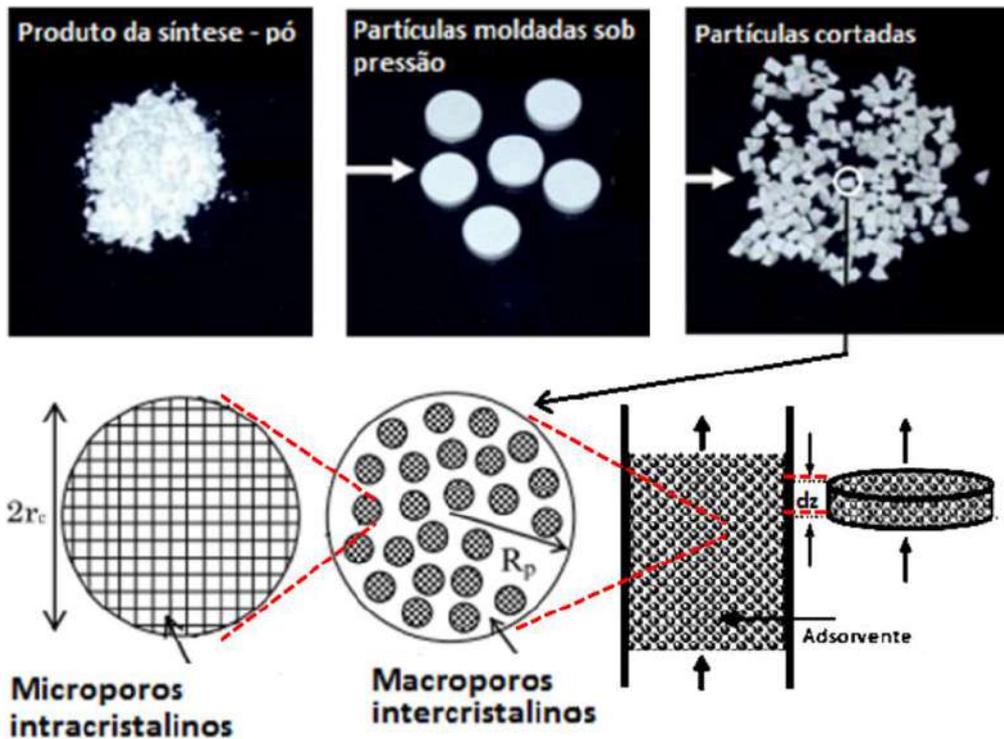


Figura II.16, Representação das três escalas envolvidas na modelagem da transferência de massa para um sistema de coluna de adsorção com material bidisperso (MARATHE, 2006, adaptado)

Foi demonstrado na literatura (KARGER e RUTHVEN 1992, apud MARATHE et al., 2005), que a dependência da difusividade do gás em microporos de zeólitas com a concentração obedece a equação de Darken, derivada a partir do gradiente de potencial químico como força motriz para difusão. Em que D_c é a difusividade no cristal em função da concentração, e D_{c0} é a difusividade limitante, obtida quando a quantidade adsorvida tende a zero.

$$\frac{D_c}{D_{c0}} = \frac{d \ln(C_p)}{d \ln(q_c)} \quad (\text{II.14})$$

Experimentos a diferentes temperaturas permitiram a MARATHE, et al. (2005b) calcular a energia de ativação da difusividade em microporos, segundo modelo de Eyring.

$$\left(\frac{D_{c0}}{r_c^2} \right) = \left(\frac{D_{c0}'}{r_c^2} \right) e^{\left(\frac{-E_a}{RT} \right)} \quad (\text{II.15})$$

Sendo o termo (D_{c0}/r_c^2) chamado constante de tempo difusional, D_{c0}' a difusividade limite para temperatura zero, e E_a a energia de ativação de Eyring.

No trabalho de DELGADO (2006b), a modelagem utilizada considera resistência a transferência de massa usando apenas um termo (*lumped resistance*), por simplificação,

apesar dos experimentos terem sido realizados com pellets. É considerado um parâmetro de transferência de massa obtido através das correlações de FAROOQ e RUTHVEN (1990), e DWIVEDI e UPADHYAY (1977) em conjunto.

A dispersão axial no leito D_x pode ser estimada com a correlação de WAKAO (1978):

$$D_x = \frac{D_m}{\varepsilon_b} \left(E_0 + \frac{1}{2} Sc Re \right) \quad (\text{II.16})$$

Em que D_m é a difusividade molecular e E_0 é a contribuição de estagnação. Sc e Re são os números adimensionais de Schmidt e Reynolds (DELGADO, 2006b).

Os cristais são, geralmente, considerados esféricos, porém, em alguns trabalhos, como o de CAVENATI et al. (2009), foi observada morfologia retangular e, por isso, foi considerado balanço de massa em placa infinita para os cristais.

Segundo BHADRA e FAROOQ (2011), os mecanismos de transporte em CMS e ETS-4 são diferentes, apesar de ambos apresentarem estrutura porosa bidispersa e difusão molecular nos macroporos. Em ETS-4 a transferência de massa é controlada por resistência difusional distribuída no interior do poro, com força motriz derivada de gradiente de potencial químico. Em CMS, a transferência de massa é controlada por resistência na entrada do poro, agindo em série com resistência difusional distribuída no interior do poro, com força motriz derivada de gradiente de potencial químico. O coeficiente corrigido termodinamicamente apresentou forte dependência com a concentração, devido a distribuição de tamanhos de microporos. No apêndice de BHADRA e FAROOQ, (2011) são detalhadas as equações e hipóteses necessárias à simulação de leito preparado com ETS4 ou com CMS.

II.6 Resolução numérica de equações diferenciais parciais

Em alguns sistemas de equações diferenciais parciais (EDPs), soluções analíticas são difíceis ou impossíveis de se obter, sendo então necessário o uso de técnicas numéricas para o cálculo da resposta dinâmica desses sistemas. As técnicas de resolução de sistemas de EDPs mais utilizadas são baseadas no método das linhas que exige a discretização das equações nas coordenadas espaciais e integração no domínio do tempo, isto é, a substituição de cada equação diferencial parcial em relação às coordenadas espaciais por um número inteiro de equações algébricas e diferenciais de no máximo primeira ordem em relação a variável tempo. Exemplos de técnicas de discretização são: diferenças finitas, resíduos ponderados, elementos finitos e volumes finitos.

A técnica de diferenças finitas se baseia em aproximações pontuais, na substituição do

operador diferencial por uma expressão algébrica, obtida a partir da expansão da função em série de Taylor truncada no termo linear. Métodos de múltiplos pontos procuram aumentar a ordem da aproximação, por meio de informações obtidas em pontos anteriores, acrescentando esforço computacional. A resolução numérica de uma equação diferencial parcial pode ser desenvolvida substituindo as derivadas espaciais por aproximações discretas, gerando um problema de valor inicial.

O método dos resíduos ponderados, por outro lado, tem um caráter global e não utiliza uma subdivisão do domínio. Consiste na aproximação da solução por uma função arbitrária, composta por funções de base, cujos coeficientes são determinados a partir da minimização de uma função resíduo. Define-se como resíduo a função obtida quando se substitui a aproximação proposta na equação que se quer resolver. Diferentes técnicas de ponderação são utilizadas para minimizar o resíduo e, assim, obter uma melhor função para representar a solução do problema. Técnicas de colocação propõem que o resíduo seja anulado em alguns pontos específicos do intervalo de definição do problema, chamados pontos de colocação, o que dá origem a discretização da equação diferencial em equações algébricas.

O método de elementos finitos combina características dos dois métodos anteriores. Esse método consiste em dividir o sistema em subdomínios e aproximar a função resposta por uma função simples em cada subdomínio de modo a compor um função resposta aproximada para o domínio completo (PINTO e LAGE, 2001).

A acurácia da solução obtida tende a aumentar com o número de pontos ou elementos de discretização, juntamente com tempo computacional necessário para o seu cálculo. Em geral a solução é considerada adequada quando não se puder mais observar a influência do aumento do número de pontos ou de elementos de discretização na solução. Erros comuns introduzidos por tais métodos numéricos, se utilizadas malhas insuficientemente finas, são difusão numérica, que é uma suavização artificial da solução resposta, ou o aparecimento de oscilações artificiais (SCHMIDT-TRAUB, 2005). A Figura (II.17) ilustra a discretização temporal e espacial de um sistema dinâmico de parâmetros distribuídos unidimensionalmente. A figura identifica pontos discretos, elementos finitos, passos de tempo e tamanho dos elementos finitos e, também, os pontos em que as condições de contorno e condições iniciais para o problema atuam.

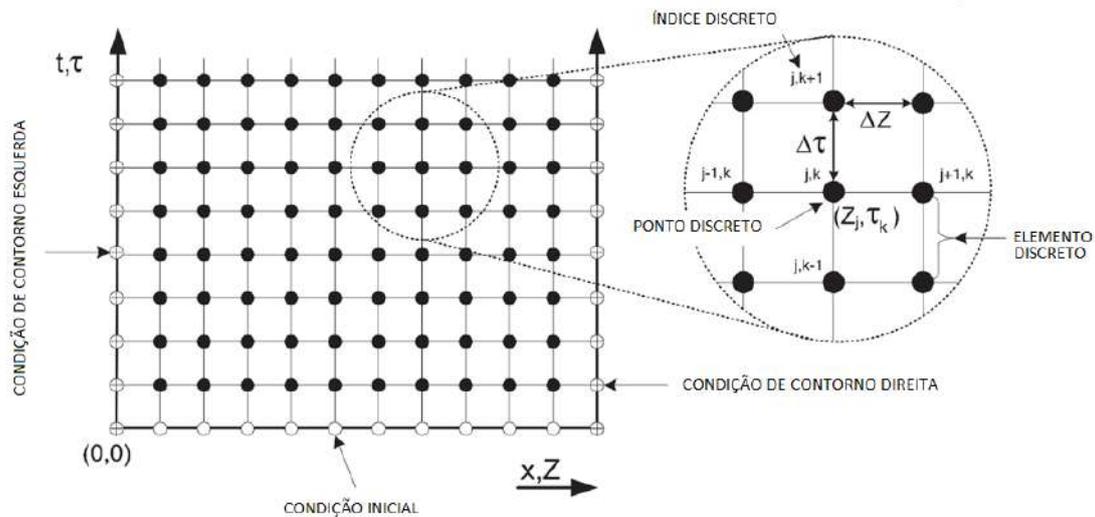


Figura II.17, Esquema de discretização espacial e temporal (SCHMIDT-TRAUB, 2005)

II.7 Estimação de parâmetros

O conhecimento científico é construído a partir de observações experimentais e da modelagem de sistemas e processos. Nesse contexto, técnicas de estimação de parâmetros constituem ferramentas básicas para o estabelecimento e interpretação da relação entre variáveis de um problema.

Estimar parâmetros consiste em inferir valores a grandezas que não podem ser medidas diretamente. Essa inferência é realizada a partir da comparação entre medidas experimentais e um modelo de referência utilizando determinada métrica. Toda medida experimental está sujeita a imprecisões e tais imprecisões são relevantes no processo de estimação, tanto no valor ótimo estimado para cada parâmetro quanto na definição de região de confiança de predição do modelo.

Para a estimação do valor dos parâmetros é necessária definição de uma métrica que correlacione valores dos parâmetros a graus de adequação do modelo aos dados experimentais. A principal métrica utilizada é a maximização de uma função de verossimilhança, que dadas hipóteses extras se resume a minimização de resíduos quadráticos ponderados, ou seja, medição de distâncias entre pontos experimentais e a curva do modelo, ponderadas pela variâncias experimentais a fim de conferir maior peso aos pontos experimentais que possuem maior precisão.

Modelos lineares podem ser tratados analiticamente com facilidade, enquanto modelos não lineares requerem a utilização de métodos numéricos. Para evitar o uso de procedimentos iterativos, alguns modelos podem ser manipulados matematicamente para gerar uma forma linear em um novo conjunto de variáveis dependentes e independentes; porém tais transformações modificam as distribuições de erros das variáveis dependentes

e independentes, invalidando hipóteses implícitas do procedimento de estimação, o que compromete a interpretação da significância estatística dos resultados.

Alguns métodos numéricos existentes estimam regiões de confiança através de um procedimento de otimização estocástico. São geradas regiões de confiança referentes a região de valores de parâmetros que resultam em valores da função objetivo inferiores a determinada tolerância, calculada a partir de um teste de Fisher sobre o valor final da função objetivo e um grau de confiança arbitrário. São gerados, também, intervalos de confiança necessariamente simétricos para cada parâmetro a partir da variância obtida pela aproximação quadrática em torno do ponto ótimo, realizando teste t-Student, o qual é aplicado nesse contexto de forma aproximada; esse teste é justificado no caso da função objetivo de mínimos quadrados em modelos lineares sem erro nas variáveis de entrada, pois a função objetivo é vista como uma operação de média amostral (SCHWAAB e PINTO, 2007). Na prática, a distribuição, ou seja, a função densidade de probabilidade de obtenção de valores para dada medição, nunca será conhecida, mas poderá ser inferida em alguns casos a partir de um número elevado de experimentos, ou suposta como igual à inferida a partir de um grande número de “experimentos brancos” ou calibrações.

A modelagem de processos de adsorção consiste principalmente em correlacionar a concentração do adsorbato na fase fluida e a quantidade adsorvida por massa de adsorvente utilizada.

Foi demonstrado por OSMARI et al. (2013) que existe influência de técnicas de linearização do modelo no resultado da estimação. A linearização muda a distribuição de erros das variáveis e, em alguns casos, ao utilizar a mesma variável medida na definição da variável dependente e independente do modelo linear, o método aumenta artificialmente a correlação da regressão. Dentre as diferentes linearizações avaliadas, foram obtidos por duas delas parâmetros com valores estatisticamente diferentes dos obtidos pela forma não linear; e em alguns casos variâncias estatisticamente diferentes umas das outras. Foi demonstrado, também, a influência de procedimentos sequenciais ou simultâneos para estimação de parâmetros: o procedimento de estimação de parâmetros de isoterma a diferentes temperaturas fixas, com posterior determinação de parâmetros termodinâmicos a partir desses, foi comparado com o procedimento de estimação simultânea de todos os parâmetros envolvidos. A estimação independente de parâmetros de Langmuir (capacidade máxima: q_{\max} e constante de afinidade: k) para isotermas a diferentes temperaturas gera um valor de q_{\max} para cada série de experimentos. E a partir dos valores de k estimados podem ser estimados os valores de parâmetros de variação de entalpia ΔH e entropia ΔS de adsorção. Já a estimação de

ΔH e ΔS a partir do conjunto completo de experimentos de isotermas a diferentes temperaturas gera um único valor para capacidade máxima (q_{\max}) do adsorvente, em consistência com as hipóteses do modelo de Langmuir sobre adsorção de uma molécula por sítio e em sítios bem definidos. E por meio do procedimento simultâneo, foram obtidas estimativas para ΔH e ΔS com variâncias maiores que pela estimativa sequencial, pois parte da carga de erro estava sendo transferida para a estimativa dos três parâmetros q_{\max} diferentes.

Foi discutida por SEVERO JR. (2011) a discriminação entre variáveis dependentes e variáveis independentes no problema de avaliação de isotermas de adsorção por método de banho finito. São comumente tratadas como dependentes a concentração mássica adsorvida, (q_{eq}), e como independentes a concentração de equilíbrio (C_{eq}), porém o que é medido de fato como entrada são outras variáveis como massa de adsorvente, volume de sistema, pressão ou concentração da solução de adsorbato; e como saída, a concentração de equilíbrio. As variáveis medidas estão relacionadas por um balanço de massa no experimento e pela relação de isoterma a ter seus parâmetros estimados. Por exemplo:

Balanço de massa para um experimento de banho finito em relação a um volume de solução

$$q_{eq} = \frac{V_{sol}(C_0 - C_{eq})}{m} \quad (\text{II.17})$$

Em que V_{sol} é o volume da solução, C_0 é a concentração inicial de soluto, e m é a massa de adsorvente.

Relação de equilíbrio (isoterma de Langmuir):

$$q_{eq} = \frac{q_{\max} k C_{eq}}{1 + k C_{eq}} \quad (\text{II.18})$$

Modelo implícito resultante

$$\frac{V_{sol}(C_0 - C_{eq})}{m} = \frac{q_{\max} k C_{eq}}{1 + k C_{eq}} \quad (\text{II.19})$$

Pode-se pensar em realizar o procedimento de estimativa utilizando q_{eq} como variável de saída e C_{eq} como variável de entrada, desde que caracterizados os erros de ambas variáveis, para estimativa com reconciliação de variáveis de entrada; porém devido ao q_{eq} ter sido calculado a partir de réplicas de C_{eq} , apresentará alta correlação. Nesse caso a correlação seria igual a -1, pois a equação que relaciona as duas variáveis é linear, e em

cada conjunto de réplicas só varia o valor medido de C_{eq} . Logo o problema não poderá ser tratado pela função de mínimos quadrados ponderados, que será apresentada, pois geraria valores de função objetivo com interpretação estatística comprometida, e forneceria previsão de diferentes valores de C_{eq} para réplicas, como foi observado por CASSOL et al. (2013).

II.7.1 Máxima verossimilhança

A função de máxima verossimilhança é a função de densidade de probabilidade de se obter experimentalmente os valores que foram de fato obtidos (v^{exp}), dado que os valores reais para as variáveis de saída são os valores calculados pelo modelo supostamente perfeito (v^{modelo}). Logo, maximizá-la em relação aos parâmetros significa encontrar os parâmetros que geram as variáveis de saída, para quais a densidade de probabilidade de se encontrar os valores experimentais que foram de fato encontrados seja máxima.

Supondo-se que as variáveis medidas sejam provenientes de uma distribuição multinormal com variância (σ_v^2) em torno de seus valores “reais”; e supondo que os experimentos e medidas sejam independentes, chega-se ao estimador de mínimos quadrados ponderados pelas variâncias experimentais. Caso haja apenas uma variável de saída, e supondo que a variância dessa variável é constante obtém-se o estimador de mínimos quadrados. Em geral, os erros das variáveis de entrada do modelo são desprezados, o procedimento de estimação que leva em consideração a variância da medição dessas é conhecido como reconciliação. Basicamente as variáveis de entrada são tratadas como parâmetros, de modo que o valor “real” delas, a ser utilizado no modelo, é um valor estimado, e não o valor medido; e o valor estimado é tratado como variável de saída, sendo comparado com o valor medido da mesma forma que o resíduo das variáveis de saída na função objetivo.

A função de verossimilhança de mínimos quadrados ponderados a ser maximizada fica da seguinte forma:

$$\mathcal{L}(v^{\text{exp}}; v^{\text{modelo}}; \sigma_v^2) = \prod_i^{N^{\text{exp}}} \prod_j^{N^{\text{var}}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_{ij}^2}} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{(v_{i,j}^{\text{exp}} - v_{i,j}^{\text{modelo}})^2}{\sigma_{ij}^2} \right) \right\} \quad (\text{II.20})$$

Assim, a função objetivo a ser minimizada, em forma matricial, é:

$$f(v^{\text{exp}}; v^{\text{modelo}}; V_v) = \sum_v \left\{ (v^{\text{exp}} - v^{\text{modelo}})^T V_v^{-1} (v^{\text{exp}} - v^{\text{modelo}}) \right\} \quad (\text{II.21})$$

Em que v^{exp} são as variáveis medidas, v^{modelo} são as variáveis calculadas, e V_v e a matriz das covariâncias $\sigma^2_{i,j}$ das variáveis.

II.7.2 Enxame de partículas

O método do enxame de partículas (*particle swarm optimization*) é um algoritmo de otimização heurístico que consiste na troca de informações entre partículas que se movem no espaço de busca com velocidade variável. Esse método não requer uma estimativa inicial para os valores dos parâmetros, mas apenas a definição de um domínio finito para a busca. As posições (P), ou seja, as estimativas de valores para os parâmetros, e as velocidades, ou tamanho de passo, (V) do enxame inicial são geradas aleatoriamente dentro do domínio de busca definido pelos intervalos inferior (L_i) e superior (L_s) para os parâmetros. Em cada passo as partículas se deslocam sob influência de sua inércia, da melhor posição encontrada pela partícula (P_p), e da melhor posição encontrada pelo enxame (P_e). O fator de inércia (w) é reduzido a cada passo, de modo a inicialmente favorecer a exploração da região de busca e, posteriormente, favorecer a convergência das partículas ao ponto ótimo.

Para cada partícula e cada parâmetro, a posição inicial é dada por:

$$P = L_i + Rnd \cdot (L_s - L_i) \quad (\text{II.22})$$

Em que Rnd indica um valor aleatório uniformemente distribuído entre 0 e 1.

A velocidade máxima, ou tamanho de passo máximo, é definida como metade da região de busca:

$$Vp_{\text{max}} = \frac{(L_s - L_i)}{2} \quad (\text{II.23})$$

A velocidade inicial é dada por:

$$Vp = Vp_{\text{max}} (2 \cdot Rnd - 1) \quad (\text{II.24})$$

Em cada passo, a velocidade é atualizada por

$$Vp = w \cdot Vp + c1 \cdot Rnd \cdot (P_p - P) + c2 \cdot Rnd \cdot (P_e - P) \quad (\text{II.25})$$

E a posição é atualizada por

$$P = P + Vp \quad (\text{II.26})$$

São realizados um número definido de passos ou até que as partículas tenham convergido

para uma mesma posição.

II.7.3 Método de Gauss Newton

O método de Newton consiste em aproximar a função objetivo por uma série de Taylor, truncada no termo quadrático. Tal qual seria a forma natural para o caso de um modelo linear nos parâmetros, com flutuações normais nas variáveis dependentes e ausência de erro nas variáveis independentes.

De maneira geral, a aproximação fica da seguinte forma

$$f(\alpha) \approx f(\alpha_0) + (\alpha - \alpha_0) \nabla f|_{\alpha_0} + \frac{1}{2} (\alpha - \alpha_0)^T H|_{\alpha_0} (\alpha - \alpha_0) \quad (\text{II.27})$$

Sendo o gradiente ∇f e a Hessiana H definidos por:

$$\nabla f = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial \alpha_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial f}{\partial \alpha_N} \end{bmatrix} \quad (\text{II.28})$$

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial \alpha_1^2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial \alpha_1 \partial \alpha_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial \alpha_N \partial \alpha_1} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial \alpha_N^2} \end{bmatrix} \quad (\text{II.29})$$

Considerando a função objetivo na forma apresentada na Equação (II.21)

O gradiente pode ser calculado a partir das derivadas do modelo, as quais são calculadas numericamente a partir de sucessivas perturbações nos parâmetros e resoluções do modelo.

$$\nabla f_{obj} = -2 \sum_i^{N_{exp}} \left\{ \left(\frac{\partial v_i^{modelo}}{\partial \alpha} \right)^T V_i^{-1} (v_i^{exp} - v_i^{modelo}) \right\} \quad (\text{II.30})$$

Analogamente, a Hessiana seria calculada por:

$$H_{jk} = 2 \sum_i^{N_{exp}} \left\{ \left(\frac{\partial v_i^{modelo}}{\partial \alpha_j} \right)^T V_i^{-1} \left(\frac{\partial v_i^{modelo}}{\partial \alpha_k} \right) - \left(\frac{\partial^2 v_i^{modelo}}{\partial \alpha_j \partial \alpha_k} \right)^T V_i^{-1} (v_i^{exp} - v_i^{modelo}) \right\} \quad (\text{II.31})$$

Contudo, a Hessiana pode ser calculada a partir de uma simplificação para redução de esforço computacional, desprezando o segundo termo em relação ao primeiro, a partir da hipótese de que os erros são pequenos.

Como condição necessária para otimização, o gradiente da função objetivo na posição ótima é zero. Assim, derivando a Equação (II.27) e igualando a zero obtém-se:

$$\nabla f|_{\alpha_0} + H|_{\alpha_0} (\alpha - \alpha_0) = 0 \quad (\text{II.32})$$

E dessa forma o vetor dos parâmetros pode ser explicitado. A solução é exata quando a função é realmente quadrática. Sendo essa uma aproximação, o procedimento pode ser executado iterativamente, de maneira que o parâmetro determinado é usado como ponto para nova expansão e novo cálculo numérico das derivadas. Determinando um novo vetor de parâmetros até que seja observada convergência.

$$\alpha_{k+1} = \alpha_k - H|_{\alpha_k}^{-1} \nabla f|_{\alpha_k} \quad (\text{II.33})$$

É utilizado um parâmetro regulador do tamanho de passo para evitar que o passo ultrapasse o ponto ótimo, caso a aproximação quadrática não seja tão boa, e um controle de sinal da derivada, para evitar que o método seja atraído por um ponto de máximo, o qual também satisfaria a condição de primeira derivada nula.

II.7.4 Análise Estatística dos resultados

Para analisar a qualidade do ajuste, é realizado teste estatístico sobre a função objetivo, que é uma comparação entre variância experimental e de predição.

Se a hipótese de distribuição normal dos erros experimentais for válida, a função objetivo deve seguir uma distribuição χ^2 com $NE \cdot NY - NP$ graus de liberdade, sendo NE o número de experimentos, NY o número de variáveis de saída, e NP o número de parâmetros.

Dado um grau de confiança arbitrário, sendo aqui utilizado o grau de confiança de 95%, é definido um χ^2_{\max} e um χ^2_{\min} . Se a função objetivo obtida for maior que o valor de χ^2_{\max} , (ou em outras palavras, a probabilidade de uma variável aleatória com a distribuição de teste assumir valor maior ou igual à função objetivo for menor que 2.5%), então conclui-se que ou o modelo é considerado inadequado, pois a variância dos resíduos é significativamente superior a variância experimental, ou que a variância experimental foi subestimada. Por outro lado, se a função objetivo obtida for menor que o valor de χ^2_{\min} , então a função prevê os dados experimentais com precisão maior do que seria esperado, dadas as variâncias experimentais, e conclui-se que o modelo está superparametrizado, e logo está ajustando ruído experimental.

A qualidade da predição do modelo pode ser analisada, então, pela correlação entre valores medidos e calculados das variáveis de saída.

É importante ter em mente, ao analisar os resultados do procedimento de estimação, que os valores determinados não são absolutos, mas sim uma faixa de valores, pois provém de uma conjunto de variáveis aleatórias e, logo, devem seguir alguma distribuição estatística.

II.7.5 Matriz de Covariância dos parâmetros estimados

Dado um conjunto de experimentos y_e são estimados os parâmetros α que minimizam a função objetivo, ou seja, $\nabla_{\alpha} F$ no ponto ótimo é igual a zero.

Supondo desvio em relação ao valor “real” do parâmetro suficientemente pequeno, uma expansão do $\nabla_{\alpha} F$ pode ser escrita em torno do conjunto experimental teórico dos valores “reais”.

$$\nabla_{\alpha} F |_{\alpha; y_e} = \nabla_{\alpha} F |_{\alpha_0; y_0} + \frac{\partial \nabla_{\alpha} F}{\partial \alpha} |_{\alpha_0} \Delta \alpha + \frac{\partial \nabla_{\alpha} F}{\partial y_e} |_{y_e} \varepsilon \quad (\text{II.34})$$

Sendo os dois termos de gradiente na equação iguais a zero devido ao procedimento de minimização em ambos cenários, $\Delta \alpha$ o desvio do parâmetro estimado em relação ao real, e ε o erro experimental.

Dessa forma, a matriz de covariâncias pode ser inferida a partir do valor quadrático médio para os desvios $\Delta \alpha$.

$$V_{\alpha} = H_{\alpha}^{-1} G_y V_{y_e}^{-1} G_y^T H_{\alpha}^{-1} \quad (\text{II.35})$$

Sendo G_y a matriz definida por:

$$G_y = \frac{\partial \nabla_{\alpha} F}{\partial y_e} \quad (\text{II.36})$$

Considerando a função objetivo apresentada na Equação (II.21), e incluindo a aproximação de Gauss-Newton, tem-se:

$$V_{\alpha} = 2H_{\alpha}^{-1} \quad (\text{II.37})$$

A partir dessa matriz de covariâncias, supondo que os parâmetros estimados $\hat{\alpha}$ sigam distribuição normal, é possível calcular um intervalo de confiança para o parâmetro a partir do teste t-Student, sendo utilizado o número de graus de liberdade da estimação (NE*NY-NP).

$$\alpha = \hat{\alpha} \pm t_{2,5\%} \sigma_{\alpha} \quad (\text{II.38})$$

Da mesma forma, a matriz de covariância de previsão do valor “real” pelo modelo é dada por

$$V_{\hat{y}} = B^T V_{\alpha} B \quad (\text{II.39})$$

E a matriz de covariância de predição do valor a ser obtido por um experimento futuro em relação ao previsto pelo modelo é essa $V_{\hat{y}}$, acrescida de uma variância experimental associada a condição de experimentação a ser utilizada.

$$V_{\hat{y}_e} = V_{\hat{y}} + V_{y_e} \quad (\text{II.40})$$

Sendo B a matriz de sensibilidades do modelo em relação aos parâmetros

$$B = \frac{\partial y^m}{\partial \alpha} \quad (\text{II.41})$$

Escrevendo a função objetivo de uma iteração arbitrária como expansão da função objetivo ótima com dois termos, tem-se:

$$F|_{\alpha} - F|_{\hat{\alpha}} = \nabla_{\alpha} F|_{\hat{\alpha}} (\alpha - \hat{\alpha}) + \frac{1}{2} (\alpha - \hat{\alpha})^T H_{\alpha}|_{\hat{\alpha}} (\alpha - \hat{\alpha}) \quad (\text{II.42})$$

Analisando o segundo termo, se α segue distribuição normal, o termo segue Chi² com NP graus de liberdade. Com isso, obtém-se a equação que descreve uma elipse de confiança dos parâmetros no espaço multidimensional.

$$(\alpha - \hat{\alpha})^T V_{\alpha}^{-1} (\alpha - \hat{\alpha}) \leq \chi^2 \quad (\text{II.43})$$

Caso os desvios experimentais não sejam pequenos o suficiente para sustentar as aproximações anteriores, a região de confiança dos parâmetros pode apresentar forma assimétrica, ou até descontínua. Os dados gerados pelo procedimento estocástico de minimização podem ser aproveitados para estimar essa região.

Dividindo o primeiro termo por $F|_{\hat{\alpha}}$ e dividindo o numerador e denominador pelos respectivos graus de liberdade, obtém-se uma estatística de Fisher com NP e NE*NY-NP graus de liberdade

Com o grau de confiança convencional, define-se um valor máximo para o teste de Fisher e com isso se obtém um valor máximo aceitável para a função objetivo. A região de iterações que gerou valores de função objetivo aceitáveis contém então os pares de parâmetros que geram resíduos estatisticamente não diferentes dos resíduos gerados pelo

parâmetro ótimo segundo esse teste.

$$F_{\max} = F_{\text{otimo}} \left(1 + \frac{NP}{NE * NY - NP} \right) Fisher_{95\%} \quad (\text{II.44})$$

Schwaab et al. (2008), apresenta diversos resultados desse tipo de análise em diferentes sistemas, incluindo regiões de confiança “abertas” em que o domínio de valores estatisticamente significativos que determinado parâmetro poderia assumir é infinito, e regiões descontínuas, em que assumir que o valor real do parâmetro está em uma ou outra região poderia trazer conclusões físicas diferentes.

Capítulo III - Metodologia

III.1 Simulação molecular

A estrutura avaliada foi a de Sr-ETS-4 desidratado a 250°C. Foram utilizados dados cristalográficos de KUZNICKI et al. (2001), disponíveis no material complementar da publicação. Os dados foram transcritos para formato ‘.amc’ e interpretados nos softwares livres XtalDraw e VESTA. Foi gerada uma unidade básica equivalente a 4 células unitárias (1a;2b;2c), cujas coordenadas foram exportadas para o formato ‘.xyz’. Foram removidas dessa unidade básica os átomos posicionados nas fronteiras, para que, ao ser aplicada a condição de contorno periódica, não houvesse superposição desses átomos. Também foram removidos os cátions contrabalanceadores e as moléculas de água para simplificação da simulação. E também foram removidos alguns dos átomos de espécies com ocupância inferior a 1, pois a estrutura havia sido gerada contendo todos os átomos de um modelo de superposição. Com isso foi gerada uma unidade básica correspondente a um dos polimorfos possíveis. Foram utilizados algoritmos em Fortran para conversão entre padrão ‘.xyz’ e ‘.mol’ (para o código de simulação) e ‘.xtl’ (para o XtalDraw, único ambiente em que foi possível gerar imagens da estrutura em representação de polígono). Foram geradas visualizações a partir dos arquivos ‘.xyz’ utilizando o software VMD.

A simulação molecular foi realizada pela metodologia de Monte Carlo em *ensemble* grande canônico, utilizando os códigos do software MuSic 4.0 (GUPTA et al., 2003). O código foi desenvolvido em Fortran 90, utilizando recursos de orientação a objeto, que facilitam a incorporação de novos tipos de movimentos e campos de força por diferentes programadores, assim como a mescla entre algoritmos de Monte Carlo e algoritmos de dinâmica para simulação híbrida. Apesar de não apresentar todas as características usualmente associadas a programação orientada a objetos, o Fortran 90 apresenta funcionalidade suficiente para programação nesse estilo, e em testes comparativos, segundo GUPTA et al., 2003, Fortran 90 se mostrou mais rápido que C++. Novos tipos de movimento são desenvolvidos com o objetivo de acelerar a simulação, acelerando a equilibrção ou amostrando o espaço de fases com mais eficiência durante a fase de produção. São gerados os mapas de potencial para cada molécula sonda e cada campo de força, os quais serão usados pelo algoritmo de simulação para obtenção de valores de energia potencial por interpolação de valores no mapa durante a simulação.

III.2 Modelagem dinâmica de leito

Na primeira etapa deste trabalho, foram simulados processos dinâmicos no software Aspen Adsorption, e também, em Fortran 95, utilizando modelo de adsorção linear com equilíbrio instantâneo e dispersão axial constante. A solução analítica desse modelo

simplificado (GUIOCHON e LIN, 2003, pp.88) foi utilizada para geração de gráfico de curva de ruptura em Mathcad 14 para comparação. Tais simulações foram utilizadas para seleção de método numérico, dentre as opções disponíveis no software Aspen Adsorption, conciliando tempo de simulação e acurácia dos resultados. Na segunda etapa deste trabalho, foram simulados processos dinâmicos para obtenção de pontos pseudo-experimentais, e consecutivamente foi realizada a avaliação do estimador de parâmetros com esses dados. Na terceira etapa deste trabalho, foram feitas estimações de parâmetros para o sistema descrito na literatura (CAVENATI et al., 2009) utilizando os dados experimentais publicados para o adsorvente de titanossilicato identificado como Ca-ETS4-543K e Ca-ETS4-483K, uma amostra de ETS-4 contendo íons de Ca^{2+} e tratada termicamente a 543K e 483K. Tais amostras foram escolhidas para o estudo por serem as duas amostras mais promissoras do artigo selecionado, o qual foi escolhido por apresentar tanto isotermas quanto curvas de ruptura em diversas formulações do material de interesse.

O fluxograma montado no software *Aspen Adsorption v7.3* (versão 7.3) para simulação de curvas de ruptura em um leito poroso é exibido na Figura (III.1), nela constam um bloco representando o leito de adsorção, B1, um bloco representando a alimentação, B2, conectado ao leito pela corrente S1, e um bloco representando a produção, B3, conectado ao leito por uma corrente de saída, S2.

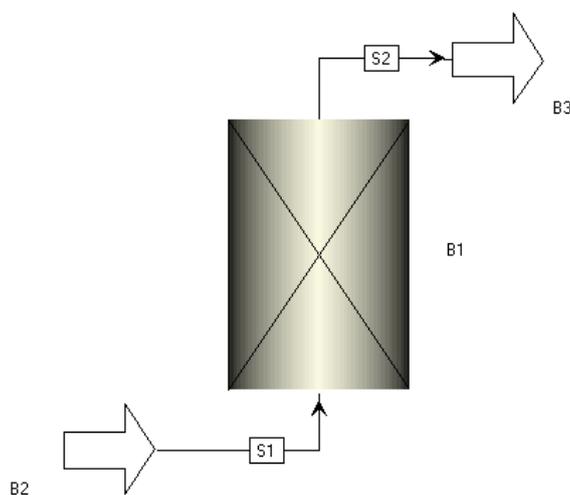


Figura III.1, Fluxograma do processo simulado no software Aspen Adsorption

Foram especificadas as variáveis apresentadas na Tabela (III.1). Os valores foram especificados de acordo com as condições experimentais publicadas por CAVENATI, et al. (2009), sendo necessário, em alguns casos, a especificação de variáveis equivalentes, como a razão massa de adsorvente por volume do leito, em vez da massa de adsorvente medida, devido à estrutura da interface de entrada de informações do software. Sendo

utilizada a abordagem de *lumped mass transfer coefficient*, a porosidade intra partícula foi definida como zero, de modo que o valor associado a porosidade inter partícula será equivalente a porosidade total do leito, e a força motriz para adsorção será função apenas da concentração média adsorvida nos cristais, não considerando a possibilidade de fase fluida dentro da partícula em concentração diferente da concentração da solução no leito.

Tabela III.1, Variáveis especificadas

Variável	Valor especificado	Unidade	Símbolo
Comprimento do leito	3,017	cm	Hb
Diâmetro interno do leito	0,710	cm	Db
Porosidade inter partícula	Estimada	$m^3_{\text{vazios}}/m^3_{\text{leito}}$	ϵ_b
Porosidade intra partícula	0,0	$m^3_{\text{vazios}}/m^3_{\text{partícula}}$	ϵ_p
Razão massa de adsorvente por volume do leito	522,800	kg/m^3	RHO
Coefficiente de transferência de massa	estimada	s^{-1}	MTC
Coefficiente de dispersão axial	estimada	m^2/s	D_x
Parâmetro de isoterma 1	-	$kmol, Kg^{-1}, bar^{-1}$	IP(1)
Parâmetro de isoterma 2	-	bar^{-1}	IP(2)
Vazão	$8,71 \times 10^{-9}$	$kmol/s$	F
Fração molar de alimentação de He	0,995	$kmol/kmol$	Y_Fwd
Fração molar de alimentação de N ₂ ou CH ₄	0,005	$kmol/kmol$	Y_Fwd
Temperatura da alimentação	298,15	K	T_Fwd
Pressão na corrente de alimentação	1	bar	P1
Pressão na corrente de saída	1	bar	P2

Na Tabela (III.2) são apresentados os valores dos parâmetros de isoterma de Langmuir para as amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela III.2, Parâmetros de isoterma

Amostra	Capacidade de adsorção IP(1)/IP(2) $mol.Kg^{-1}$	Constante de Henry IP(1) $kmol.Kg^{-1}.bar^{-1}$	Constante de afinidade IP(2) bar^{-1}
Ca-ETS-4-543K (CH ₄)	1,67	$2,154 \times 10^{-4}$	0,129
Ca-ETS-4-543K (N ₂)	2,01	$2,714 \times 10^{-4}$	0,135
Ca-ETS-4-483K (CH ₄)	5,59	$2,884 \times 10^{-4}$	0,052
Ca-ETS-4-483K (N ₂)	4,70	$3,464 \times 10^{-4}$	0,074

III.2.1 Primeira etapa da simulação de leito

Hipóteses do modelo

O modelo utilizado nas simulações da primeira etapa apresenta as seguintes hipóteses e justificativas para o sistema idealizado.

- A relação de equilíbrio é dada por uma isoterma de adsorção linear
 - Sistema com soluto diluído
- O balanço de massa na fase fluida considera dispersão axial constantes
 - As propriedades do fluido não variam ao longo do leito
 - A concentração varia pouco
- O fluido escoia a velocidade constante
 - A adsorção do soluto representa uma pequena variação na vazão total
- Não apresenta resistência a difusão do componente da fase fluida para dentro das partículas e não apresenta resistência a difusão do componente em solução dentro dos poros das partículas
 - Transferência de massa controlada pela resistência nos cristais
- O equilíbrio entre a fase adsorvida e a solução na interface é instantâneo
 - Simplificação para uma avaliação inicial do comportamento do modelo, a ser substituída por uma mais consistente na próxima etapa.

Considerando tais hipóteses, o balanço de massa diferencial no leito consiste em um termo de acúmulo de soluto na fase fluida, um termo de acúmulo de soluto adsorvido, um termo convectivo e um termo dispersivo.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{(1-\varepsilon_t)}{\varepsilon_t} \frac{\partial \bar{q}_v}{\partial t} + \frac{u_s}{\varepsilon_t} \frac{\partial C}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III.1})$$

Sendo ε_t a porosidade total, u_s a velocidade superficial, e D_x o coeficiente de dispersão axial.

Sendo C a concentração de soluto em solução, igual tanto na fase fluida quanto nos poros das partículas, e \bar{q}_v a concentração média adsorvida em relação de massa por volume nos cristais.

A porosidade total se relaciona com a porosidade do leito e a porosidade das partículas pela seguinte relação:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_b + (1-\varepsilon_b) \varepsilon_p \quad (\text{III.2})$$

A relação de equilíbrio consiste em uma isoterma de adsorção linear, em que a é a constante de Henry e P_i é a pressão parcial do soluto.

$$q_{eqv} = a \cdot P_i \quad (\text{III.3})$$

As condições de contorno utilizadas na dedução da solução analítica representam difusão em meio semi-infinito, inicialmente isento da substância.

- Concentração inicial em todo o leito igual a zero
- Concentração no início do leito muda abruptamente para C_0 em $t > 0$ (degrau)
- Concentração tendendo a zero em coordenada axial tendendo a infinito.

A solução analítica do sistema formado pelas Equações III.1 e III.3 é dada a seguir:

$$C(x,t) = \frac{C_0}{2} + \frac{C_0}{2} \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{u_R^2 t}{4D_R}} - \sqrt{\frac{x^2}{4D_R t}} \right) + \frac{C_0}{2} e^{\frac{u_R x}{D_R}} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{u_R^2 t}{4D_R}} + \sqrt{\frac{x^2}{4D_R t}} \right) \quad (\text{III.4})$$

Sendo u_R , D_R , velocidade da frente de massa do componente e coeficiente de dispersão reescritos e C_0 a concentração da corrente de alimentação

$$u_R = \frac{u_s / \varepsilon_t}{\left(1 + \frac{(1-\varepsilon_t)}{\varepsilon_t} a \right)} \quad (\text{III.5})$$

$$D_R = \frac{D_x}{\left(1 + \frac{(1-\varepsilon_t)}{\varepsilon_t} a \right)} \quad (\text{III.6})$$

É conveniente realizar adimensionamento, principalmente para métodos de solução numérica, definindo o número de Peclet, posição e tempo adimensionais, como a seguir:

$$Pe = \frac{u_R L}{D_R} \quad (\text{III.7})$$

$$z = \frac{x}{L} \quad (\text{III.8})$$

$$\tau = \frac{u_R t}{L} \quad (\text{III.9})$$

A solução analítica adimensionada fica então:

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{Pe \cdot \tau}{4}} - \sqrt{\frac{z^2}{4Pe \cdot \tau}} \right) + \frac{1}{2} e^{Pe \cdot z} \operatorname{erfc} \left(\sqrt{\frac{Pe \cdot \tau}{4}} + \sqrt{\frac{z^2}{4Pe \cdot \tau}} \right) \quad (\text{III.10})$$

Vale ressaltar que no software utilizado, *Aspen Adsorption v7.3*, o modelo está reescrito da seguinte forma, em função de parâmetros diferentes.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon_i} \frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} + \frac{F_{mol}}{\rho_g \varepsilon_i} \frac{\partial C}{\partial x} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III.11})$$

Sendo, \bar{q}_m a concentração média adsorvida em relação de massa por massa nos cristais, ρ_b a razão de massa de adsorvente por volume de leite, F_{mol} a vazão molar do gás, e ρ_g a densidade do gás calculada internamente a partir das condições de pressão e temperatura de operação. Dessa forma, ao se reescrever alguns parâmetros do modelo não linear, pode-se alterar a sensibilidade de outros, como será visto na seção de resultados.

III.2.2 Segunda etapa da simulação de leite

Hipóteses do modelo

O modelo utilizado nas simulações e estimação de parâmetros da segunda etapa, semelhante ao apresentado na literatura (SCHMIDT-TRAUB, 2005, pp.234) como *Transport Dispersive Model*, é caracterizado pelo mesmo balanço de massa e relação de equilíbrio, e apresenta as mesmas hipóteses anteriormente citadas, com exceção da última, que foi substituída pela seguinte:

A transferência de massa do componente da solução para a fase adsorvida é governada por força motriz linear (LDF), modelada em analogia a um modelo de filme na fase sólida.

$$\frac{\partial \bar{q}_m}{\partial t} = MTC(q_{eqm} - \bar{q}_m) \quad (\text{III.12})$$

Em que MTC é um coeficiente de transferência de massa do tipo *lumped*, englobando efeitos de resistência a transferência de massa dentro e fora dos cristais, de maneira indistinguível.

$$q_{eqm} = a \cdot P_i \quad (\text{III.13})$$

As condições de contorno utilizadas nas simulações são as seguintes:

- Concentração inicial em todo o leito igual a zero
- Concentração no início e final do leito obtida através de balanço de massa, considerando dentro do leito, convecção e dispersão; e fora, apenas convecção: (DANCKWERTS, 1953)

$$u_i C_f = \left(u_i C - D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (\text{III.14})$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x=L} = 0 \quad (\text{III.15})$$

III.2.3 Terceira etapa da simulação de leito

Na terceira etapa foi realizada primeiramente, com o objetivo de avaliar o procedimento de estimação de parâmetros pelo software *Aspen Adsorption v7.3* no sistema, uma estimação de parâmetros e reconciliação de variáveis de entrada com base em resultados de simulações geradas no próprio programa.

Após essa análise, foi realizada estimação de parâmetros de transferência de massa MTC, dispersão axial D_x e porosidade interpartícula ε_b com base em dados da literatura (CAVENATI et al., 2009). Foram utilizados os parâmetros de isoterma IP(1) e IP(2) apresentados na Tabela (III.2), para o modelo de Langmuir, como obtidos no artigo de referência.

$$q_{eq\ m} = \frac{IP(1) \cdot P_i}{1 + IP(2) \cdot P_i} \quad (III.16)$$

A estimação de parâmetros foi realizada utilizando as ferramentas disponíveis no software *Aspen Adsorption v7.3*. Assim, o estimador utilizado foi pela função objetivo de mínimos quadrados. A otimização da função objetivo foi realizada deterministicamente, sendo os valores das derivadas em relação aos parâmetros calculados numericamente.

III.2.4 Resolução numérica do modelo

A resolução do modelo foi realizada numericamente utilizando o programa *Aspen Adsorption v7.3*. O programa conta com diversos métodos para discretização da equação diferencial parcial no espaço e alguns integradores para resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias resultante.

Cada método de discretização apresenta vantagens e desvantagens em relação a estabilidade, geração de oscilações artificiais, difusão numérica e tempo de simulação (Aspen Technology, 2004). Juntamente com o simulador *Aspen Adsorption*, também foi utilizado para comparação o programa desenvolvido por BARRETO JR. (2002) em Fortran 95. O código utiliza o método de discretização em elementos finitos com aproximações parabólicas e o integrador DASSL. O método de elementos finitos com aproximações parabólicas consiste em dividir o domínio espacial em $2N$ segmentos, e aproximar a função desconhecida por uma função polinomial parabólica em cada elemento formado por dois segmentos. Aplica-se condições de continuidade às funções nas fronteiras entre os elementos e resolve-se o sistema algébrico diferencial gerado. Esse método é explicado, em detalhes, no trabalho de SEVERO JR. (2011).

Capítulo IV - Resultados e Discussão

IV.1 Simulação molecular

A estrutura do adsorvente foi representada na simulação por uma pseudo-molécula, formada pelos átomos de Si, Ti e O, com posições fixas, de acordo com os dados cristalográficos utilizados. A molécula de metano foi representada por um pseudo-átomo, englobando o átomo de carbono e os átomos de hidrogênio. Foram utilizados dois campos de força obtidos na literatura, ambos baseados apenas em potencial do tipo Lennard-Jones, apresentado na Equação (IV.1). Os valores dos parâmetros de tamanho *soft-core* σ e poço de potencial ε são apresentados na Tabela (IV.1).

$$U(r) = 4k_b\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{IV.1})$$

Tabela IV.1, Dados de campo de força utilizados

Campo de força	Interação		σ [Angstrom]	ε [K ⁻¹]
Campo de força 1 (MITCHEL et al., 2004)	CH ₄	CH ₄	3,822	137,0
	CH ₄	Ti	2,4775	5147,5
	CH ₄	Si	2,336	482,2
	CH ₄	O	3,265	151,7
Campo de força 2 (KRISHNA et al., 2008)	CH ₄	CH ₄	3,72	158,5
	CH ₄	Oz	3,47	115,0

É possível observar na Figuras (IV.1) e (IV.2) os poços de energia previstos pelos campos de força utilizados. O poço previsto para a interação CH₄-Ti é significativamente mais atrativo que os demais, devido ao alto valor do parâmetro de energia utilizado, porém isso é compensado em parte pelo pequeno valor do parâmetro de tamanho, e a geometria da estrutura, que torna os átomos de titânio e silício pouco acessíveis, devido aos átomos de oxigênio coordenados. Tal organização estrutural justifica o uso do segundo campo de força apresentado, que considera apenas um par de parâmetros de interação efetiva com os oxigênios da estrutura.

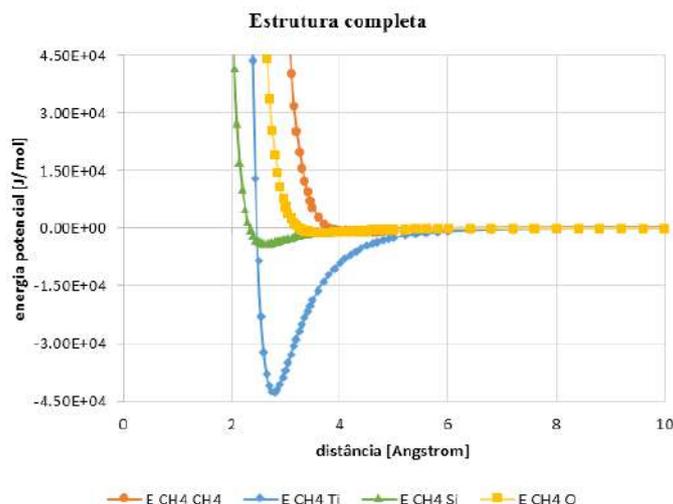


Figura IV.1, Potencial de Lennard-Jones para estrutura completa

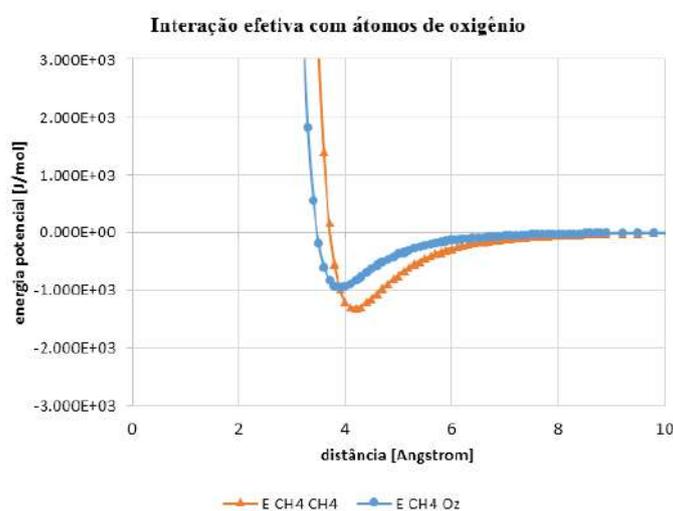


Figura IV.2, Potencial de Lennard-Jones para interação efetiva com átomos de oxigênio

Foram geradas a partir dos arquivos de coordenadas, imagens de estrutura em modelo de ligações, apresentadas na Figura (IV.3), as quais puderam ser comparadas com imagens disponíveis na literatura (KUZNICKI et al., 2001). Foram geradas também visualizações da estrutura em modelo de polígonos, exibidas na Figura (IV.4), comparáveis a outras imagens reportadas na literatura (BRAUNBARTH et al., 2000). Em ambas as visualizações é possível observar os poros de 12 átomos, que se encontram ora bloqueados ora livres. São visualizados também os poros de 8 átomos, que se dispõem em canais livres e canais parcialmente bloqueados e são considerados responsáveis pelo acesso dos adsorbatos ao interior da estrutura, e pela seletividade por tamanho.

Utilizando uma molécula de metano como molécula sonda, foram gerados os mapas de potencial para interação entre a estrutura e uma molécula de metano para cada campo de força, considerando uma distância de corte de 11 Å. Esse mapa de potencial é utilizado

pelo programa para cálculo de potencial durante a simulação por interpolação, visando redução de esforço computacional. Foi então gerada visualização desse mapa na Figura (IV.3); essa visualização foi gerada na forma de nuvem de pontos na parte superior da imagem, sobreposta à visualização da estrutura, na forma de bastões ligados. É possível observar que a visualização do mapa de potencial identificou os poros como região de menor repulsão.

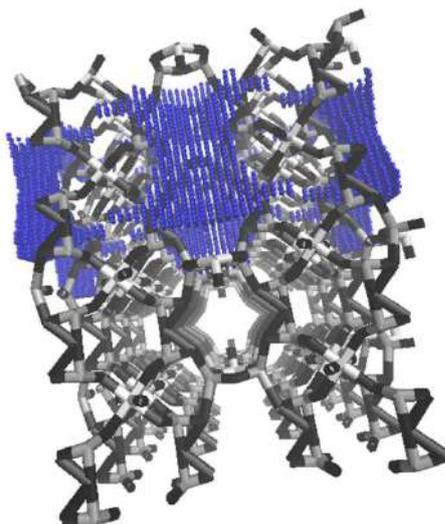


Figura IV.3, Representação da estrutura em modelo de ligações e mapa de potencial

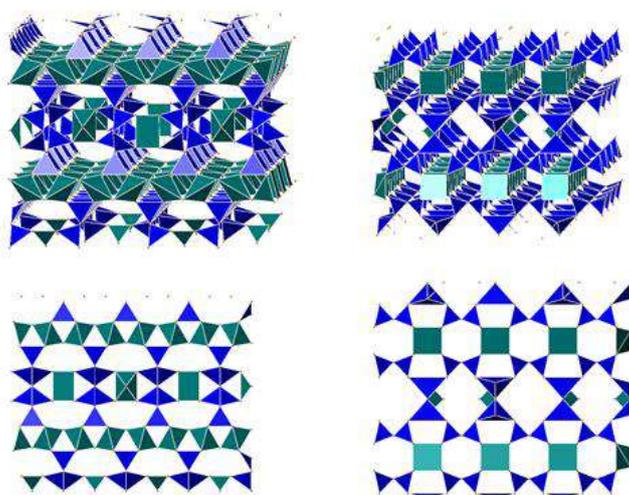


Figura IV.4, Representação da estrutura em modelo de polígonos

A simulação de Monte Carlo em *ensemble* grande canônico foi conduzida para diferentes valores de fugacidade, e ao fim são calculados as quantidades adsorvidas médias em cada condição de fugacidade e temperatura especificada. Foram realizadas simulações com 10^6 passos, em uma caixa contendo 4 unidades básicas. Foram descartados os 40% valores iniciais amostrados, para não incluir ciclos de equilíbrio na análise estatística, e os demais valores amostrados foram divididos em 20 blocos sobre os quais foram calculados

valores médios que originaram as isotermas. Foram observadas taxas de aceitação na condição de 1kPa, de cerca de 12% dos movimentos de inserção, 99% dos movimentos de remoção, e 50% dos movimentos de translação propostos; e na condição de 50kPa de cerca 72% dos movimentos de inserção ou remoção, e novamente 50% dos movimentos de remoção propostos. Foi possível observar convergência da taxa de aceitação de movimentos em menos de 10^5 passos, como mostrado na Figura (IV.5).

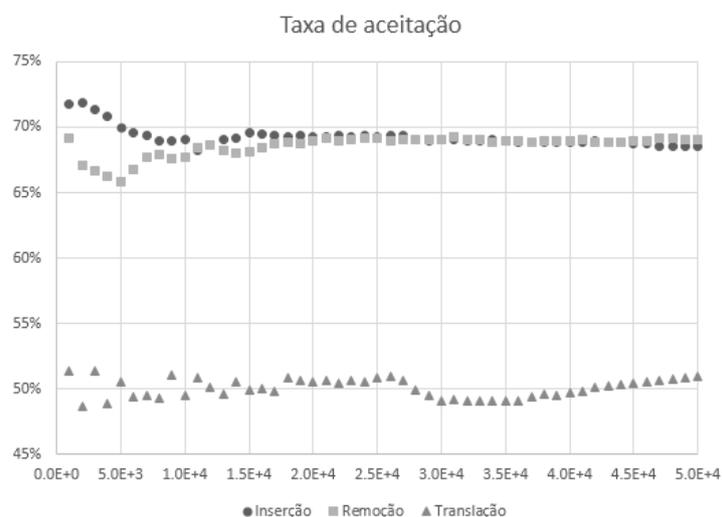


Figura IV.5, Taxa de aceitação de movimentos na simulação de monte carlo

Foram geradas visualizações das caixas após a simulação, em condição de alta quantidade adsorvida. É possível observar na Figura (IV.6) que as moléculas de metano ocupam preferencialmente os poros da estrutura.

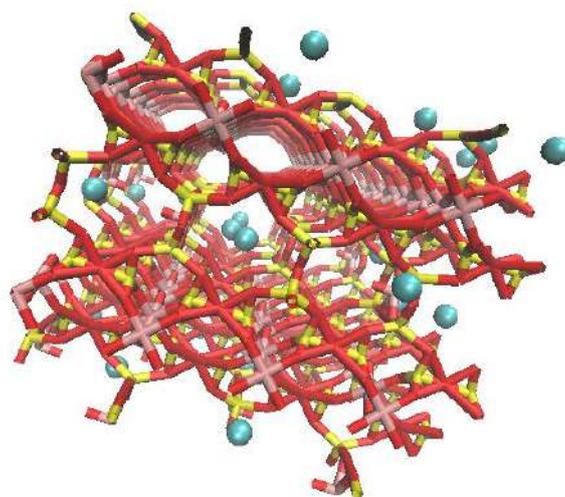


Figura IV.6, Configuração final da simulação

A Figura (IV.7) mostra isotermas simuladas, apresentando as quantidades médias de moléculas de metano no sistema, em função da fugacidade a temperatura constante. Não

foi possível detectar capacidade de saturação do adsorvente em nenhuma das simulações. As isotermas geradas de acordo com cada campo de força e nas temperaturas utilizadas nos respectivos artigos apresentaram resultados próximos entre si, porém ao tentar utilizar o campo de força 1, à mesma temperatura em que o campo de força 2 foi utilizado, foram obtidos resultados muito diferentes do esperado. Os valores obtidos com o campo de força 2 se mostraram mais coerentes, sendo comparáveis a dados experimentais a mesma temperatura, como mostrado na Figura (IV.8).

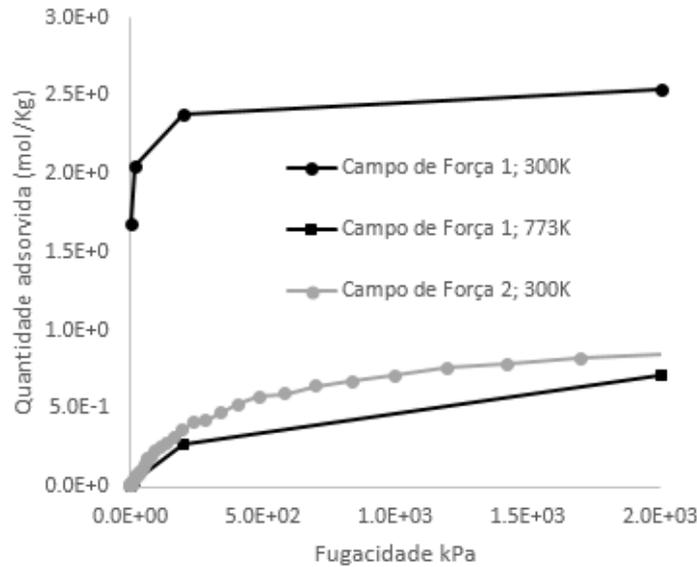


Figura IV.7, Comparação entre isotermas geradas por simulação molecular geradas neste trabalho para diferentes campos de força e temperaturas.

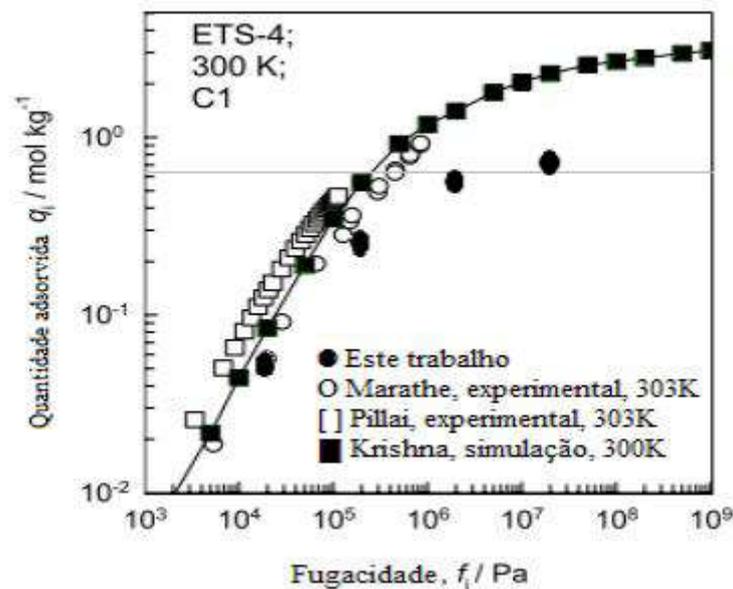


Figura IV.8, Comparação entre isotermas geradas por simulação molecular e experimentais

Foram testadas simulações com o dobro de passos, e com o dobro do tamanho da caixa. Foram observadas diferenças de até 2% na quantidade média adsorvida para dada fugacidade, diferença nessa escala também foi observada ao se repetir uma simulação utilizando semente diferente no algoritmo gerador de números aleatórios.

IV.2 Simulação do modelo dinâmico de leito

A simulação do modelo apresentado na metodologia deste trabalho gera como resposta um perfil de concentração de soluto, variando ao longo do leito e também ao longo do tempo. A Figura (IV.9) apresenta o perfil de concentração de soluto ao longo do leito de adsorvente para quatro instantes. O eixo horizontal representa o domínio espacial do leito, dividido em 100 elementos, e o eixo vertical representa a concentração de soluto no fluido em cada posição e instante de tempo. É possível observar que, inicialmente, o leito se encontra isento de soluto. Em seguida, a concentração de soluto nas porções iniciais do leito aumenta em pouco tempo, e se propaga, devido aos efeitos de difusão e convecção, para o restante do leito, e ao final da simulação, o fluido no leito se encontra praticamente na mesma concentração da alimentação.

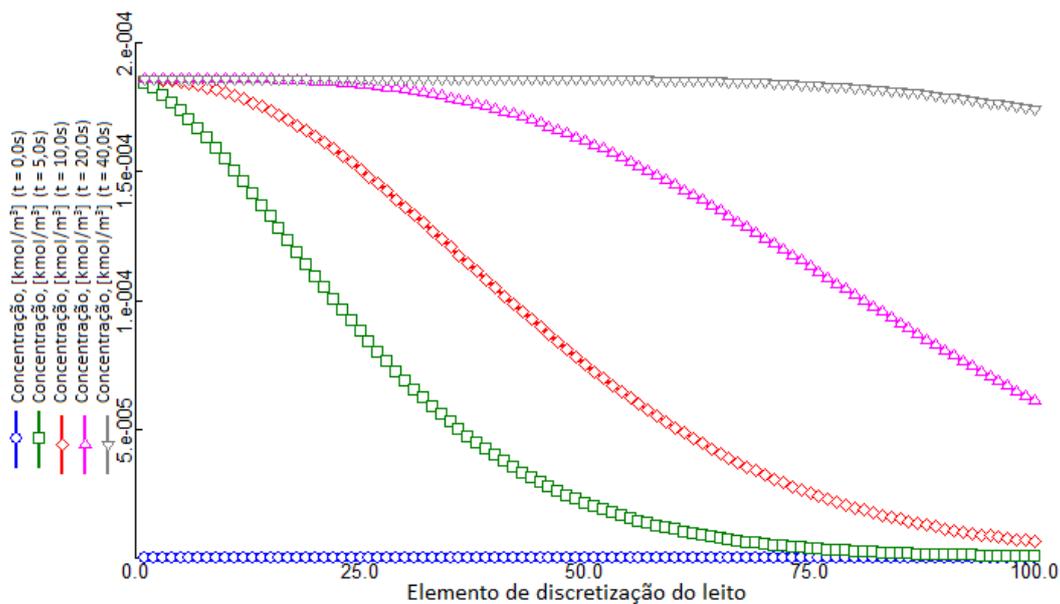


Figura IV.9, Perfis de concentração de soluto no fluido em ao longo do leito.

A partir de uma série de simulações, foram obtidos os gráficos de ruptura apresentados na Figura (IV.10), que representam a concentração de soluto detectado a saída do leito em função do tempo. Esse gráficos apresentam uma comparação entre os métodos de discretização disponíveis no simulador, fixando-se o número de elementos em 100, e utilizando um dos integradores temporais disponíveis no simulador, denominado “Gear” e passo de integração de 0,05s. O tempo de simulação foi de 7 a 8 segundos para todos os casos, exceto para o método de discretização denominado “van Leer Flux Limiter”, que

foi de 37 segundos. A Figura (IV.10) apresenta curvas de ruptura obtidas utilizando a solução analítica apresentada na seção de metodologia, identificada aqui como “*Guiochon*”, o método de elementos finitos com aproximações parabólicas em Fortran, identificado como “EP”, e dez métodos de discretização disponíveis no simulador. A Figura (IV.11) apresenta os resíduos quadráticos dos cinco melhores métodos em relação à solução analítica em função do tempo. Acompanhando a legenda da Figura (IV.10), são apresentados os valores de soma dos resíduos quadráticos no intervalo de 0 a 75 segundos de simulação, com realce verde, para os menores resíduos, a vermelho, para o maior resíduo obtido.

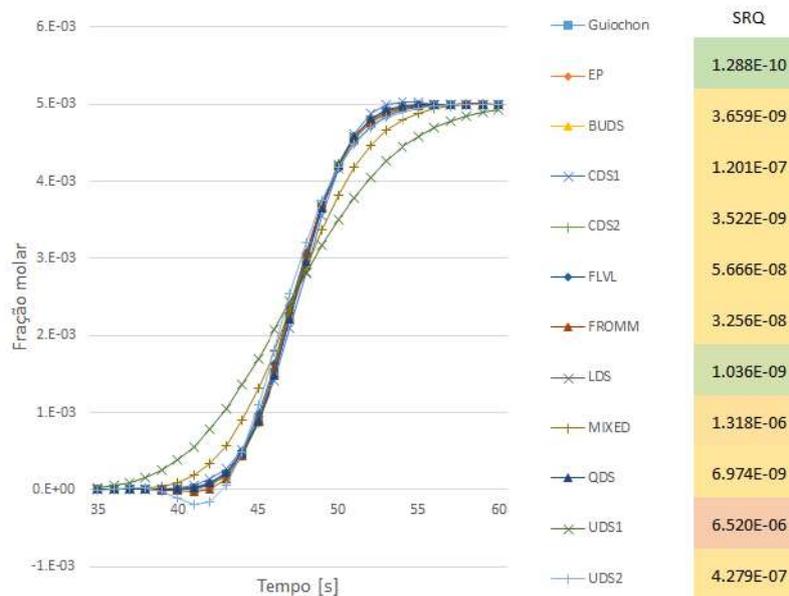


Figura IV.10, Comparação entre métodos de discretização: Curvas de ruptura

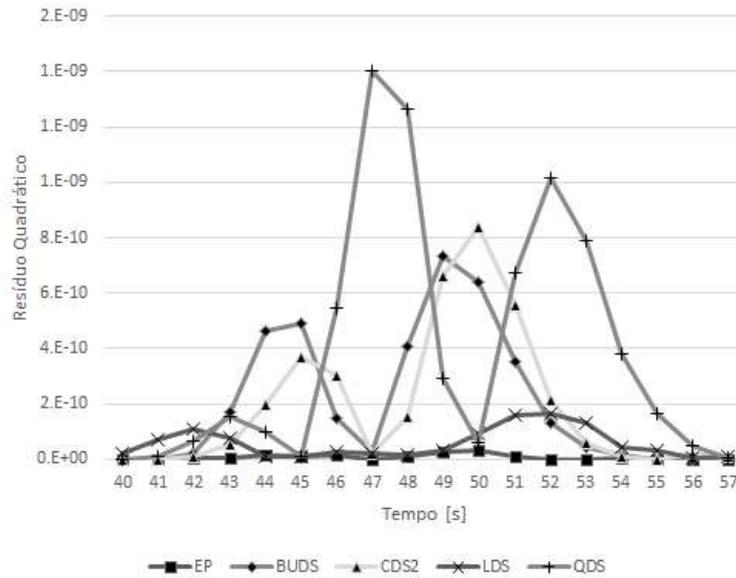


Figura IV.11, Comparação entre métodos de discretização: Resíduos Quadráticos em relação a solução analítica

Foi observado que o método de discretização que ofereceu o menor desvio da solução analítica foi o método EP, implementado em Fortran; e dentre os métodos do simulador, foi o *Leonard Differencing Scheme* (LDS). O método LDS é um método de diferenças finitas representado pelas seguintes aproximações para primeira e segunda derivadas, respectivamente (Aspen Technology, 2004).

$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial x} = \frac{2\Gamma_{i+1} + 3\Gamma_i - 6\Gamma_{i-1} + \Gamma_{i-2}}{6\Delta x} \quad (\text{IV.2})$$

$$\frac{\partial^2 \Gamma_i}{\partial x^2} = \frac{\Gamma_{i+1} - 2\Gamma_i + \Gamma_{i-1}}{\Delta x^2} \quad (\text{IV.3})$$

A Figura (IV.12) mostra a comparação dos resultados de simulações, utilizando o método EP, com a solução analítica para diferentes valores de Pe. Foi observado que todas as simulações apresentaram curvas (identificadas por **X**) com desvio sistemático para tempos superiores à solução analítica (identificadas por **O**), e que esse desvio aumenta com a redução do Pe. Essa defasagem é significativa apenas para valores pequenos de Pe, sendo imperceptível na escala utilizada na Figura (IV.12) para valores de Pe maiores que 100, que na prática não são observados em meios porosos.

As diferenças se devem à diferença entre as condições de contorno dos equacionamentos que foram usados nas soluções analítica e numérica. No limite, quando Pe tende a zero, a partir da condição de contorno de Danckwerts, o leito se comporta como um tanque de mistura perfeita, enquanto a partir da condição de degrau na concentração, que foi utilizada na obtenção da solução analítica, a concentração da alimentação se propaga

instantaneamente através de todo o leito até a saída.

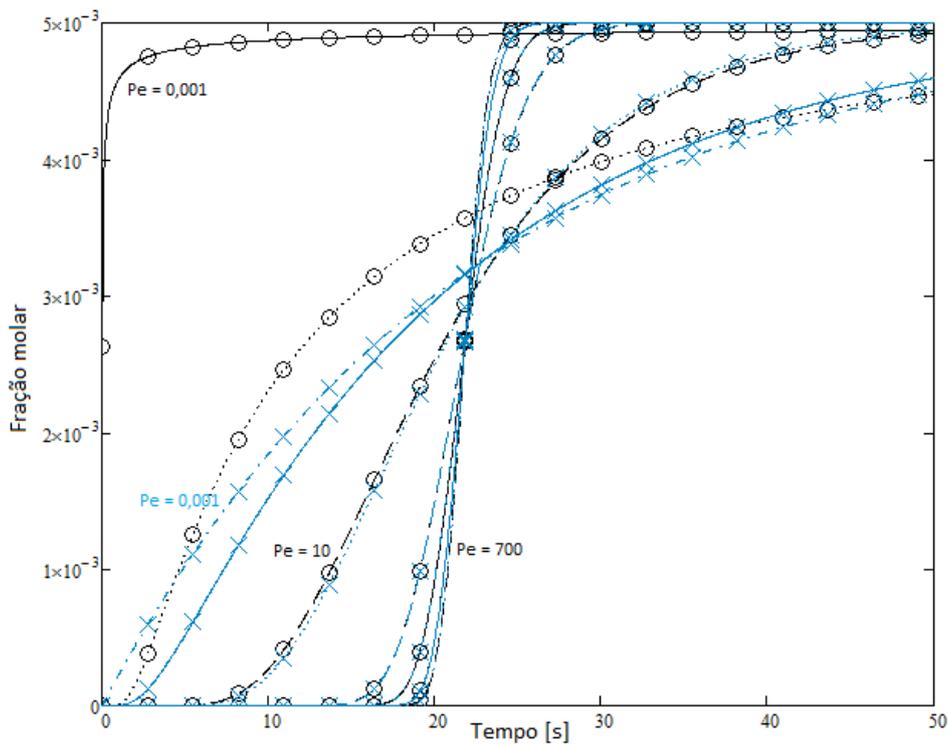


Figura IV.12, Efeito da dispersão axial na curva de ruptura
Solução analítica, degrau na concentração (O)
Solução numérica, degrau no fluxo (Danckwerts) (X)

O comportamento do modelo foi avaliado em relação ao parâmetro de transferência de massa MTC. A Figura (IV.13) apresenta perfis de ruptura para diferentes valores de MTC. O resultado quando MTC é igual a zero equivale ao da ruptura de um traçador, que não penetra na estrutura e por isso não é adsorvido; e para valores elevados equivale ao modelo de equilíbrio instantâneo. É possível observar, para valores intermediários, que o soluto é detectado no tempo de ruptura equivalente ao traçador, porém com uma concentração inferior a de alimentação, e tendendo a essa com o passar do tempo de observação.

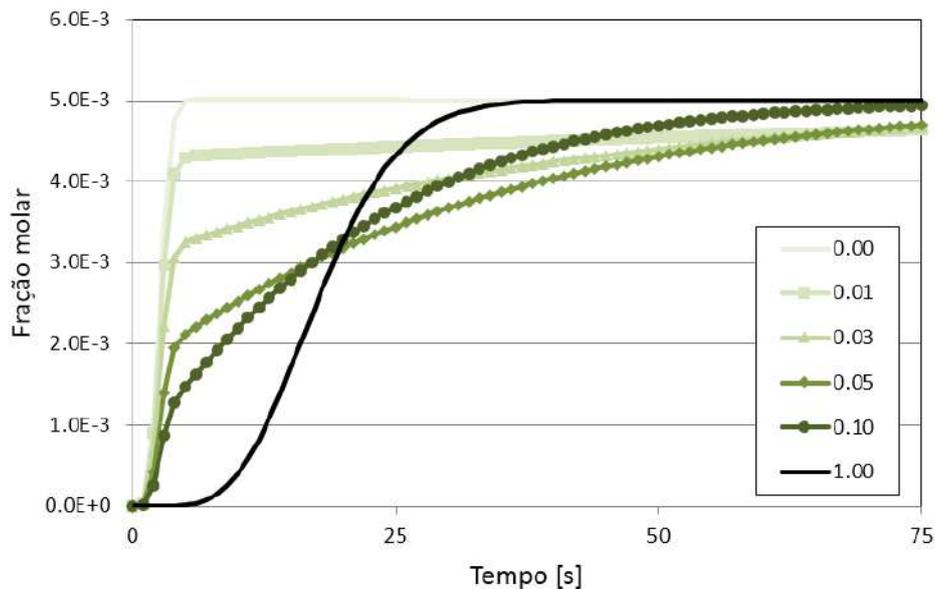


Figura IV.13, Efeito do parâmetro MTC na curva de ruptura

Também foi avaliado o comportamento da curva de ruptura prevista pelo modelo em função dos parâmetros de isoterma, os resultados são apresentados a seguir.

A Figura (IV.14) mostra os resultados da comparação para valores altos de MTC. Tanto o parâmetro IP(1) quanto o parâmetro porosidade apresentam efeito no deslocamento horizontal do perfil da curva de ruptura, mudando o tempo de retenção do soluto no leito, calculado a partir do comprimento do leito e da velocidade reescrita (L/u_R). Utilizando a curva com círculos como simulação base para a comparação, as curvas com triângulos apontam perturbações no parâmetro IP(1) equivalentes a +50% e -50% do valor central da simulação base. A região entre a curva com quadrados e a curva com círculos marca o domínio de respostas das simulações para variável porosidade total entre os valores de 0,1 e 0,9, tendo em mente que esta está restrita ao intervalo de 0,0 a 1,0. A curva com losangos mostra a resposta do modelo ao se desprezar o parâmetro IP(2), não se observam alterações pois esse parâmetro só ganha importância na equação da isoterma em condições de pressão mais alta. Desprezar o parâmetro IP(2) apenas geraria uma influência equivalente a uma perturbação de 1% em IP(1), caso a pressão parcial do componente fosse superior a 0,078 bar, e no sistema em análise essa é de 0,005 bar.

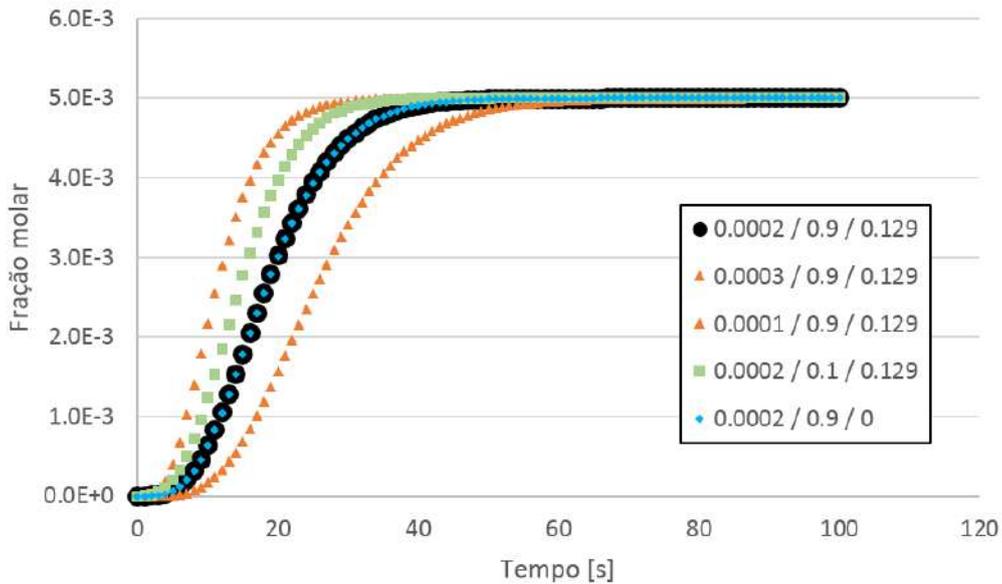


Figura IV.14, Efeito dos parâmetros de isoterma de adsorção e porosidade total ($IP(1) / \varepsilon_t / IP(2)$) na curva de ruptura para um valor alto de MTC (0.7).

A Figura (IV.15) mostra os resultados de uma comparação semelhante, porém para valores de MTC baixos. Observa-se nesse caso que o instante em que ocorre um aumento súbito na concentração de soluto na saída não é mais marcado pelo tempo de retenção calculado anteriormente, mas apenas pelo tempo de preenchimento dos interstícios do leito (L/u_i). O parâmetro $IP(1)$ influencia a força motriz para adsorção e, com isso, a inclinação da curva que sucede o aumento súbito inicial de soluto na saída do leito. Em ambos os casos o modelo não mostra sensibilidade ao parâmetro $IP(2)$ devido à baixa pressão do sistema.

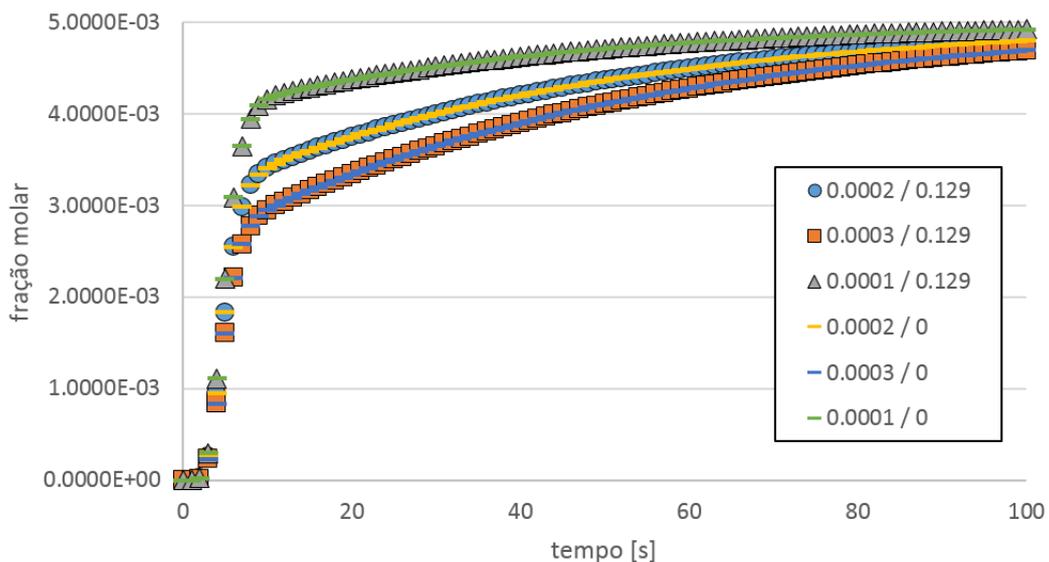


Figura IV.15, Efeito dos parâmetros de isoterma de adsorção ($IP(1) / IP(2)$) na curva de ruptura para um valor baixo de MTC (0.03).

IV.3 Estimação de parâmetros

Para avaliação do procedimento de estimação do software *Aspen Adsorption v7.3*, foram realizadas simulações seguindo um planejamento fatorial de três níveis e dois fatores, apresentado na Figura (IV.16), gerando 9 conjuntos de dados pseudo-experimentais. Os resultados dessas simulações são apresentados na Figura (IV.17). A partir da comparação entre esses dois gráficos é possível identificar nitidamente o efeito de cada uma das variáveis do planejamento na curva resultante. A concentração da alimentação é a concentração para a qual tende a saída após a ruptura, e a vazão da alimentação está diretamente relacionada ao tempo de retenção, afetando o tempo necessário para a saída atingir a concentração de alimentação.

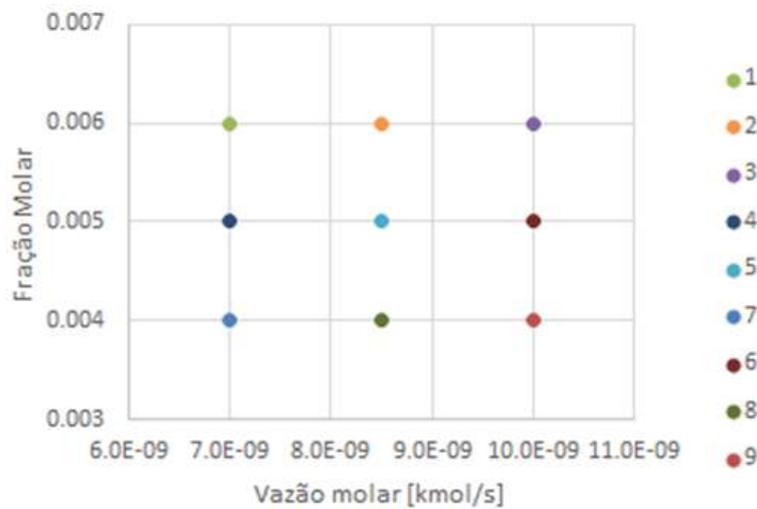


Figura IV.16, Planejamento de pseudo-experimentos

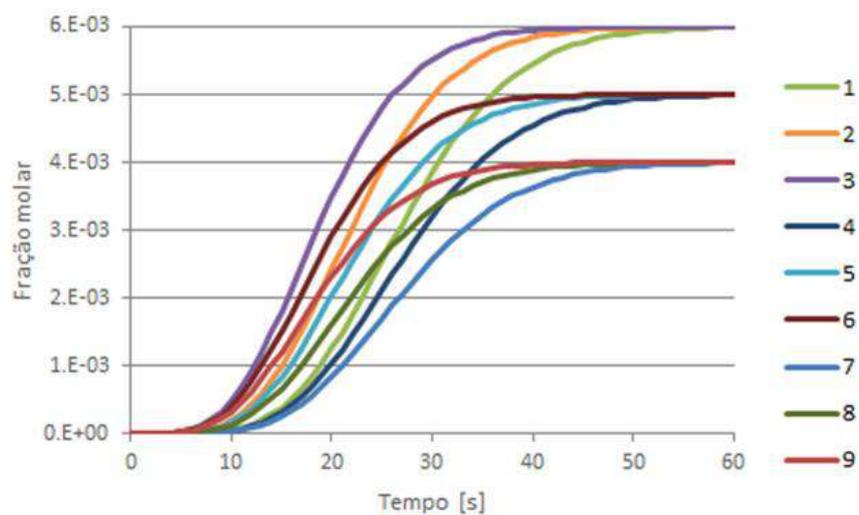


Figura IV.17, Simulações de pseudo-experimentos - curvas de ruptura

Os resultados da estimação de parâmetros a partir desses dados gerados são mostrados

nas Tabelas (IV.2-IV.5). Os valores estimados para os parâmetros estão com desvios inferiores a 0,5% dos valores utilizados nas simulações. É observado que o erro padrão calculado é de pelo menos duas ordens de grandeza inferior ao valor estimado. Porém a correlação entre os parâmetros foi bastante elevada, chegando a -0,9998 com o par ε_b e IP(1), pois ambas variáveis possuem, nessa modelagem, o mesmo efeito de deslocar o tempo de retenção para mais ou para menos, evidenciando a necessidade de se utilizar, no caso de estimação de um sistema real, um experimento com um traçador para desconcorrelacionar a porosidade do leito do parâmetro de adsorção de outras substâncias.

Foi realizado um procedimento de reconciliação das variáveis vazão F e fração molar Y no ponto central do planejamento, mantendo fixos os valores dos parâmetros usados na geração dos dados, para fins de comparação da correlação entre as variáveis estimadas e reconciliadas. A diferença entre os efeitos de cada uma dessas variáveis no modelo é nítida, como pode-se observar na Figura (IV.17), e conseqüentemente a correlação encontrada entre os parâmetros foi pequena, de -0,35.

Tabela IV.2, Resultados da estimação

Variável	Valor simulado	Valor estimado	Erro padrão
Porosidade interpartícula	0,500	0,500	$3,10 \times 10^{-3}$
Coefficiente de dispersão axial [m^2/s]	$1,43 \times 10^{-6}$	$1,39 \times 10^{-6}$	$1,22 \times 10^{-8}$
Coefficiente de transferência de massa [s^{-1}]	$8,00 \times 10^{-1}$	$7,99 \times 10^{-1}$	$7,78 \times 10^{-4}$
Coefficiente de Henry [$kmol.Kg^{-1}.Pa^{-1}$]	$2,17 \times 10^{-4}$	$2,17 \times 10^{-4}$	

Tabela IV.3, Correlações calculadas para os parâmetros estimados

Variável	Porosidade interpartícula	Coefficiente de dispersão axial	Coefficiente de transferência de massa	Coefficiente de Henry
Porosidade interpartícula	1,00	-	-	-
Coefficiente de dispersão axial	-0,76	1,00	-	-
Coefficiente de transferência de massa	0,80	0,97	1,00	-
Coefficiente de Henry	-1,00	0,76	0,86	1,00

Tabela IV.4, Resultados do teste de reconciliação

Variável	Valor simulado	Valor estimado	Erro padrão
Vazão [$kmol/s$]	$8,50 \times 10^{-9}$	$8,50 \times 10^{-9}$	$8,2 \times 10^{-14}$
Fração molar	$5,00 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-3}$	$2,41 \times 10^{-8}$

Tabela IV.5, Correlação calculada para as variáveis do teste de reconciliação

Variável	Vazão	Fração molar
Vazão	1,00	-
Fração molar	-0,35	1,00

As estimações de MTC do sistema descrito na literatura (CAVENATI et al., 2009) foram realizadas utilizando parâmetros de isoterma de experimentos estáticos disponíveis no mesmo artigo. Não foi encontrado valor para porosidade do leito, sendo necessária sua incorporação como parâmetro de estimação. Os resultados são apresentados na Tabela (IV.6), e Figuras (IV.18 e IV.19).

A partir dos dados experimentais da amostra Ca-ETS-4-543K, o valor estimado para MTC de N₂ foi de 0,89 com erro padrão igual a 5,4, uma ordem de grandeza acima. Isso se deu pois o modelo não é linear, e acima de valores de MTC de aproximadamente 0,7, a sensibilidade do modelo ao parâmetro MTC é muito pequena, apresentando resultado igual ao perfil limite para MTC infinito. Essa sensibilidade foi avaliada a partir de simulações utilizando valores de parâmetros nas proximidades dos valores ótimos, e como mostrado por alguns valores selecionados apresentados na Figura (IV.13). O resultado para o MTC de CH₄ foi de 0,019 com erro padrão de 0,0012, uma ordem de grandeza a menos, indicando que o parâmetro é significativo, e logo, a transferência de massa tem efeito importante no comportamento desse soluto no sistema.

Com base nas análises de comportamento da resposta do modelo e sensibilidade aos parâmetros, e familiaridade com análise estatística baseada em teste de Fisher e avaliações estocásticas, como descrito na seção de otimização por enxame de partículas e análise estatística dos resultados, pode-se imaginar que uma análise desse tipo geraria uma região de confiança aberta para o parâmetro MTC, semelhante ao apresentado por SCHWAAB et al. (2008), não rejeitando valores desde próximo ao valor ótimo obtido nesse estudo até valores infinitamente altos. Dessa forma o resultado estaria corroborando com a conclusão de parâmetro não significativo. Porém, sustentando também a hipótese de que o parâmetro é diferente de zero, o que não é indicado pelo intervalo de confiança simétrico.

A partir dos dados experimentais da amostra Ca-ETS-4-543K, a porosidade estimada, dada uma massa de adsorvente fixa, foi igual a 1,0, que é o limite superior da variável. O erro padrão do parâmetro estimado foi de apenas 0,025, apesar disso o valor estimado não é físico, pois sendo fixa a massa de sólidos dentro do leito, o empacotamento não poderia assumir tal valor, pois implicaria em anular o volume ocupado pelos sólidos.

A forma como o modelo está escrito no software *Aspen Adsorption v7.3* artificializa a

influência da porosidade, ao considerar como variáveis de entrada, essa em conjunto com a densidade aparente do leito. Dessa forma, variar a porosidade tendo a densidade aparente do leito como constante, e logo, a massa de adsorvente constante, significa variar a densidade da partícula, a qual é uma propriedade do material e não uma variável de condição do sistema. E essa variação ocorre de tal forma que valores de porosidade dentro da faixa de significado físico, i.e., entre 0,0 e 1,0, correspondem a valores de densidade aparente irrealis, tendendo a infinito para valores de porosidade tendendo a 1,0. Seria então mais coerente fixar como variáveis de entrada do modelo a porosidade em conjunto com a densidade das partículas, de modo que a variação da porosidade representaria, de fato, uma variação na relação entre quantidade de partículas de adsorvente e vazios no leito. Alternativamente, do ponto de vista de especificação das variáveis com menor incerteza experimental, seriam variáveis de entrada a massa de adsorvente e a densidade das partículas, a partir das quais a porosidade poderia ser calculada dentro do programa.

Contudo, na forma como o modelo está equacionado no software *Aspen Adsorption v7.3*, a variável porosidade apresenta pouca influência na resposta do modelo, frente as outras variáveis independentes. Como é possível observar na Figura (IV.20), perturbações na variável porosidade estão sendo responsáveis basicamente por deslocamentos horizontais do perfil de ruptura, sem modificação do comportamento da parte superior do gráfico, o qual se deve a variável MTC. Por isso, apesar do resultado não significativo para a estimação da porosidade, é possível concluir qualitativamente que o parâmetro de transferência de massa MTC é responsável pela diferença de comportamento entre as curvas de ruptura do CH₄ e N₂.

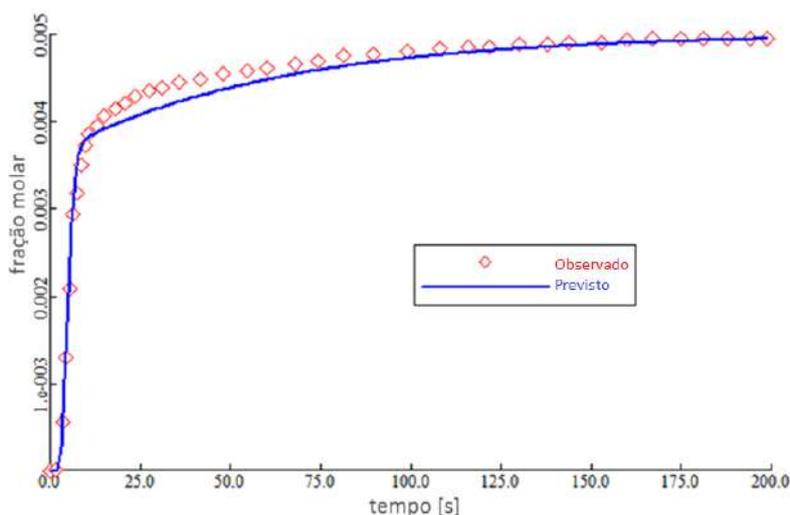


Figura IV.18, Comparação entre valores previstos e valores experimentais para curva de ruptura de metano em leito de titanossilicato (Ca-ETS-4-543K).

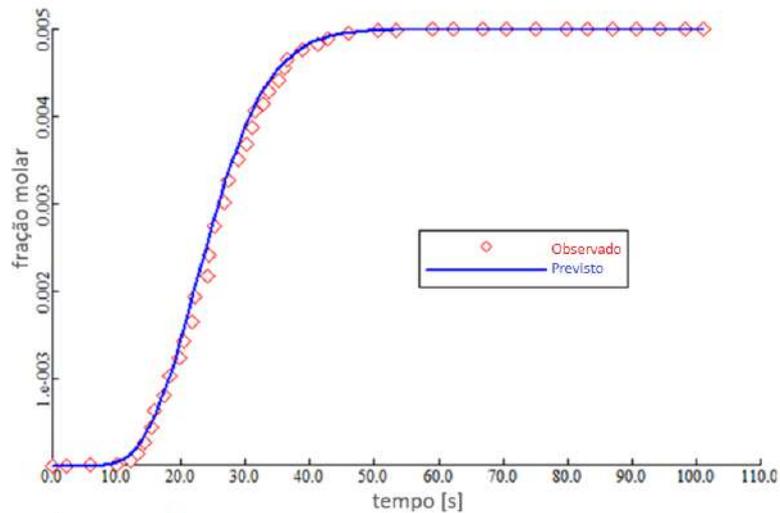


Figura IV.19, Comparação entre valores previstos e valores experimentais para curva de ruptura de nitrogênio em leito de titanossilicato (Ca-ETS-4-543K).

Tabela IV.6, Resultados da estimação, Ca-ETS-4-543K, CH₄

Variável	Valor ótimo	Unidade	Erro padrão
Porosidade interpartícula ε_b	1,00x10 ⁰		2,52x10 ⁻²
Coefficiente de dispersão axial D_x	7,86x10 ⁻⁶	m ² /s	1,96x10 ⁻⁶
Coefficiente de Transferência de massa MTC	1,92x10 ⁻²	s ⁻¹	1,24x10 ⁻³
Correlação	ε_b	D_x	MTC
ε_b	1	-	-
D_x	0,52	1	-
MTC	-0,59	-0,39	1

Tabela IV.7, Resultados da estimação, Ca-ETS-4-543K, N₂

Variável	Valor ótimo	Unidade	Erro padrão
Porosidade interpartícula ε_b	1,00x10 ⁰		2,46x10 ⁻²
Coefficiente de dispersão axial D_x	1,73x10 ⁻⁶	m ² /s	3,97x10 ⁻⁵
Coefficiente de Transferência de massa MTC	8,89x10 ⁻¹	s ⁻¹	5,36 x10 ⁰
Correlação	ε_b	D_x	MTC
ε_b	1	-	-
D_x	-0,07	1	-
MTC	-0,07	1,00	1

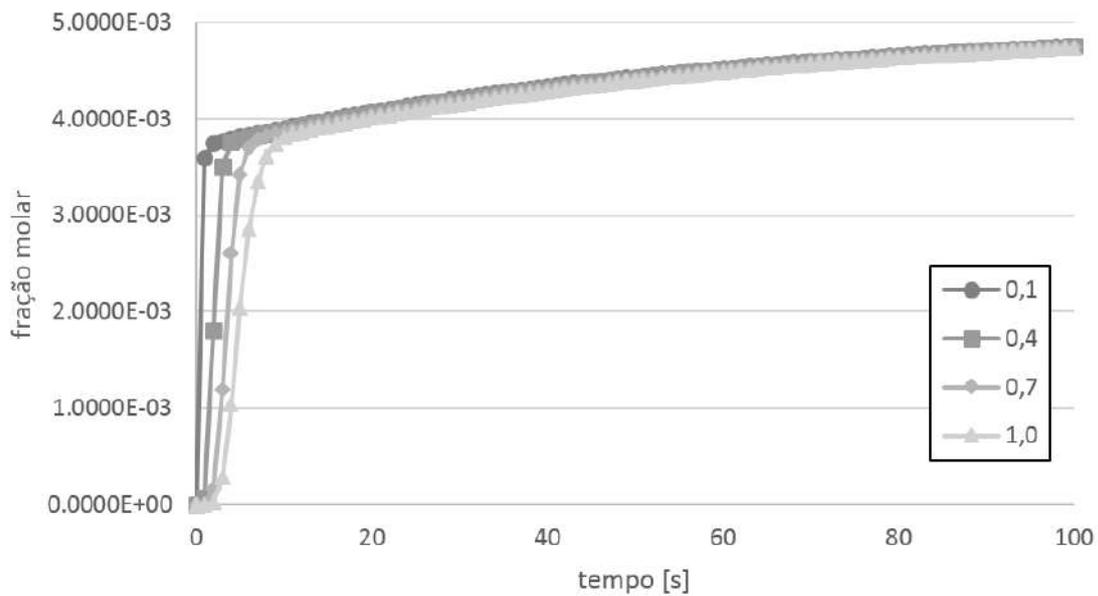


Figura IV.20, Comportamento da curva de ruptura ótima resultante da estimação para o sistema metano em Ca-ETS-4-543K, diante de perturbações na variável porosidade.

De forma semelhante ao observado nos resultados para a amostra anterior, a partir dos dados experimentais da amostra Ca-ETS4-483K, a porosidade estimada foi igual a zero, também com pequeno erro padrão (0,058), porém tal valor não condiz com a realidade, pois implicaria em um leito completamente preenchido pelas partículas, o que se fosse verdade impossibilitaria o escoamento.

Nas amostras de Ca-ETS4-483K, foi observado coeficiente de transferência de massa com erro padrão em ordem de grandeza superior ao valor estimado tanto para o N_2 quanto para o CH_4 , indicando que nessa amostra do material o processo não é controlado por resistência a transferência de massa para nenhum dos dois componentes. Em ambos os casos a estimação do coeficiente de dispersão axial também não foi bem sucedida devido a incapacidade do simulador de representar perfis mais íngremes que os observados experimentalmente, ao testar valores de parâmetros de dispersão inferiores aos reais.

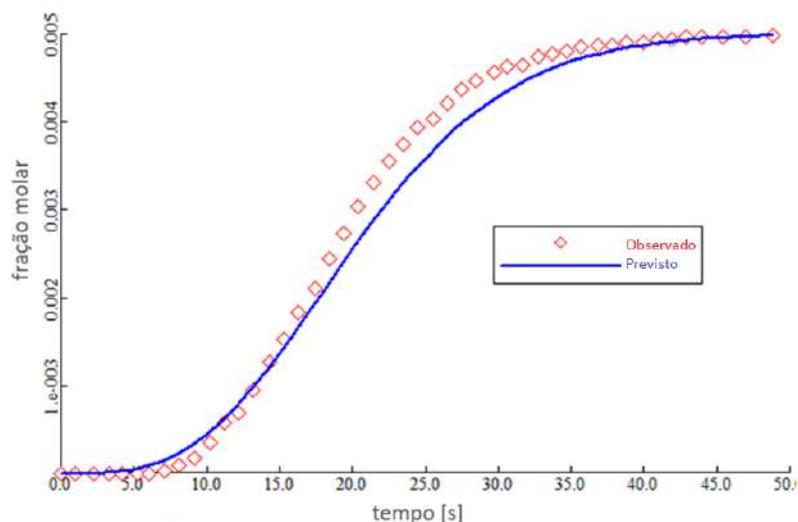


Figura IV.21, Comparação entre valores previstos e valores experimentais para curva de ruptura de metano em leito de titanossilicato (Ca-ETS-4-483K).

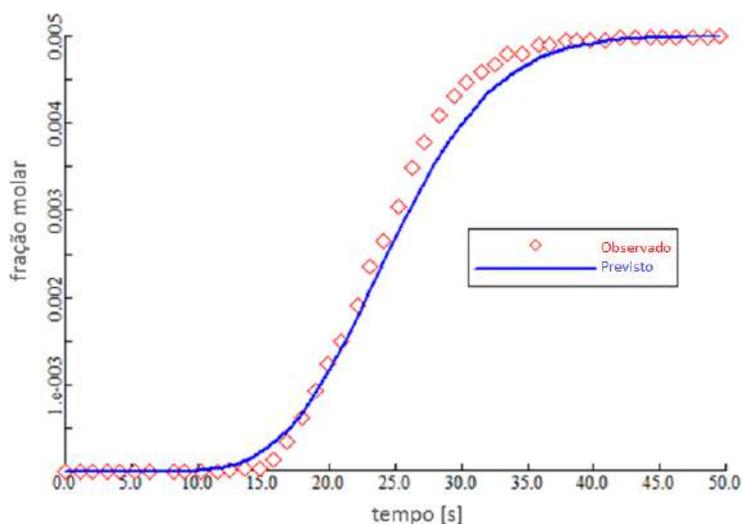


Figura IV.22, Comparação entre valores previstos e valores experimentais para curva de ruptura de nitrogênio em leito de titanossilicato (Ca-ETS-4-483K).

Tabela IV.8, Resultados da estimação, Ca-ETS-4-483K, CH₄

Variável	Valor ótimo	Unidade	Erro padrão
Porosidade interpartícula ε_b	$7,32 \times 10^{-12}$		$5,768 \times 10^{-2}$
Coefficiente de dispersão axial D_x	$9,83 \times 10^{-8}$	m ² /s	$7,29 \times 10^7$
Coefficiente de Transferência de massa MTC	$1,00 \times 10^0$	s ⁻¹	$1,97 \times 10^{+1}$
Correlação	ε_b	D_x	MTC
ε_b	1	-	-
D_x	-0,52	1	-
MTC	-0,52	1,00	1

Tabela IV.9, Resultados da estimação, Ca-ETS-4-483K, N₂

Variável	Valor ótimo	Unidade	Erro padrão
Porosidade interpartícula ε_b	$3,05 \times 10^{-11}$		$4,05 \times 10^{-2}$
Coefficiente de dispersão axial D_x	$1,00 \times 10^{-20}$	m ² /s	$4,53 \times 10^{+6}$
Coefficiente de Transferência de massa MTC	$1,28 \times 10^0$	s ⁻¹	$3,14 \times 10^{+1}$
Correlação	ε_b	D_x	MTC
ε_b	1	-	-
D_x	-0,40	1	-
MTC	-0,40	1,00	1

Capítulo V - Conclusão

A partir da revisão da literatura realizada, foi possível identificar diferentes tecnologias para remoção do nitrogênio, com destaque para destilação criogênica e adsorção. A tecnologia de adsorção, com potencial econômico mais interessante, e por isso, foco de mais pesquisas recentes, é a adsorção em materiais seletivos a nitrogênio, por permitir economia em compressão para a corrente de metano. Tal processo já vem sendo aplicado comercialmente, em campos com produções relativamente pequenas, com a vantagem de possibilitar operação bastante automatizada.

As pesquisas recentes, nesse contexto, tem se focado na síntese e avaliação de propriedades adsorptivas de novas formulações, a partir de avaliações de isotermas de equilíbrio, curvas de taxa de adsorção ou de ruptura em leito poroso de substâncias puras. Incluindo-se, em alguns casos, ensaios experimentais ou computacionais para avaliação da capacidade efetiva de separação dos componentes. O material encontrado na revisão que apresentou o melhor seletividade cinética foi uma amostra de ETS-4 substituída com Ba^{2+} e desidratada a 400°C (BHADRA, 2007, MAJUMDAR et al., 2011); uma amostra de ETS-4 em sua forma com Na^+ sintetizada por PILLAI et al., (2008) mostrou seletividade de equilíbrio praticamente infinita para N_2 em relação a CH_4 .

Uma crítica que pode ser feita é a ausência de informações sobre réplicas, incertezas experimentais e regiões de confiança para parâmetros estimados na maioria dos trabalhos encontrados. Tais informações são indispensáveis para a comparação entre formulações ou processos diferentes para identificação das condições ótimas.

Na etapa de simulação molecular realizada neste trabalho, foi possível reproduzir, em programas de visualização, a estrutura do adsorvente ETS4 reportada por meio de dados cristalográficos, e adaptá-la para o programa de simulação molecular. Conseguiu-se, também, realizar simulações do tipo Monte Carlo em ensemble grande canônico e, com isso, reproduzir isotermas de adsorção de metano na estrutura de Sr-ETS-4, de dois trabalhos da literatura utilizando os campos de força apresentados nos respectivos trabalhos. Dessa forma, foi observado a representação computacional da natureza do processo de adsorção do sistema em estudo, em que moléculas pequenas são adsorvidas em poros pouco maiores que elas, devido a interações intermoleculares com os átomos da cavidade.

Pode-se ressaltar, como perspectivas futuras de aplicação de estudos de simulação molecular no contexto de processos de adsorção, a simulação de matrizes de diferentes formulações, para cálculo de propriedades adsorptivas, de modo a fazer uma pré-seleção de sistemas mais promissores para testes experimentais posteriores. Uma pesquisa

encontrada na revisão, de autoria de QIAO SUN et al. (2013), inserida no paradigma de estudo pré-experimental com amparo em simulações moleculares, sugere a possibilidade de se realizar a adsorção seletiva de nitrogênio em cristais de boro sólido.

Nas simulações de leito realizadas nesse trabalho, a partir de estudos de dinâmica de adsorção de N_2 e CH_4 em leitos fixos, observa-se que alguns dos métodos de discretização analisados se mostraram numericamente inadequados. Foi possível selecionar o método mais acurado dentre as opções do software como sendo o LDS. Foi constatada melhor acurácia, dado o mesmo tempo de simulação, para o método EP implementado em Fortran 95. Foi possível identificar a influência dos parâmetros de dispersão axial e transferência de massa no modelo, a partir de simulações em sistemas idealizados, de modo a dar embasamento para a interpretação dos resultados obtidos em sistemas reais.

Com isso, foi possível, também, simular o sistema e realizar estimação de parâmetros utilizando o software *Aspen Adsorption v7.3*. Com a inclusão do parâmetro de transferência de massa, o modelo foi capaz de representar a diferença de comportamento seletivo de adsorção de N_2 e CH_4 , diluídos em He, na amostra Ca-ETS4-543 K. O erro padrão elevado para o parâmetro MTC na curva do N_2 , assim como em ambas as curvas para a amostra Ca-ETS4-483K, se deve à baixa sensibilidade do modelo em relação ao parâmetro em torno do valor estimado, tornando esse parâmetro não significativo estatisticamente. Assim, seria recomendado outro modelo a ser utilizado no sistema, nesse caso o modelo que considera equilíbrio instantâneo. A porosidade estimada neste estudo não foi realista, para nenhuma das séries de dados de experimentais, podendo estar influenciando os valores e intervalos de confiança obtidos para os outros parâmetros, em especial os que apresentarem alta correlação com essa. Apesar disso, esse resultado não impede avaliações qualitativas dos outros parâmetros, pois foi mostrado que, da forma como o modelo está escrito no programa *Aspen Adsorption v7.3*, a porosidade apresenta influência pouco expressiva, e distinguível da influência dos outros parâmetros estimados na curva de ruptura calculada. Um valor confiável para a porosidade deve ser obtido a partir de estimação baseada em um experimento usando traçador, ou do cálculo direto a partir da massa total de adsorvente no leito e da densidade aparente das partículas de adsorvente.

Esse trabalho procurou reunir conhecimentos teóricos e experimentais da literatura para avaliar o processo de adsorção de gases em matrizes microporosas. Com isso, procurou destacar a importância de estudos envolvendo escalas distintas, desde estudos moleculares atomísticos a simulações dinâmicas em elementos finitos, evidenciando potencial para integração de tais escalas. Em resumo pode-se destacar como forma de integração possível o uso de simulações moleculares como metodologia de pré-seleção

de adsorventes, avaliação experimental em ensaios de bancada dos materiais mais promissores para determinação do ótimo, mediante análise estatística dos erros experimentais. Em seguida, dá-se lugar a simulações em escala de processo permitindo projeto e otimização de processos, em que deve-se atentar para a propagação das incertezas experimentais nas respostas das simulações. Como última etapa do desenvolvimento se encontram estudos experimentais em escala piloto e aplicação industrial.

Referências

- ACKLEY, M.W., GIESE, R.F., YANG, R.T., **Clinoptilolites: Untapped Potential for Kinetic Gas Separations**, *Zeolites*, 12 (7), 780-787, 1992.
- ACKLEY, M.W., YANG, R.T., **Diffusion in Ion-Exchanged Clinoptilolites**, *AIChE J.*, 37 (11), 1645-1656, 1991.
- ACKLEY, M.W., YANG, R. T., **Kinetic Separation by Pressure Swing Adsorption: Method of Characteristics**, *AIChE J.*, 36 (8), 1229-1238, 1990.
- AKSU Z., TATH A.Í., TUNÇ Ö., **A comparative adsorption/biosorption of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters**, *Chem. Eng. Journal*, v. 142, p. 23-39, 2008.
- ANP, **Resolução ANP nº 16**, de 17.6.2008, DOU 18.6.2008.
- ANP, **Resolução ANP nº 9**, de 1.4.2008, DOU 2.4.2008.
- ARCOYA, A., GONZALEZ, J. A., LLABRE, G., SEOANE, X. L., TRAVIESO, N., **Role of the counterions on the molecular sieve properties of a clinoptilolite**, *Microporous Materials*, 7, 1-13, 1996.
- ASPEN TECHNOLOGY, INC., **Aspen Adsim: Adsorption Reference Guide**, 2004.1. 307 p.
- BARRETO JR., A. G., **Modelagem e simulação da adsorção de lapachol em resina trocadora de íons**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.
- BENIGNO, T. M. S., **Separação de N₂ e CH₄ por adsorção em peneiros moleculares ETS-4**, Tese de mestrado, Universidad Computense de Madrid / Universidade do Porto, 2009.
- BHADRA S. J., FAROOQ, S., **Separation of Methane/Nitrogen Mixture by Pressure Swing Adsorption for Natural Gas Upgrading**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 14030-14045, 2011.
- BHADRA, S. J., **Methane-nitrogen separation by pressure swing adsorption**, PhD Thesis, National University of Singapore, 2007.
- BIN YUAN, Xiaofei Wu, Yingxi Chen, Jianhan Huang, Hongmei Luo, Shuguang Deng, **Adsorption of CO₂, CH₄, and N₂ on Ordered Mesoporous Carbon: Approach for Greenhouse Gases Capture and Biogas Upgrading**, *Environmental science and technology*, 47, 5474-5480, 2013.
- BISPO, L. H. O., **Análise Composicional, Poder Calorífico Superior e Metodologia de Cálculo de Royalties do Gás Natural Produzido no Campo de Rio Urucu no Amazonas**, Dissertação de Mestrado, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.
- BRAUNBARTH, C., HILLHOUSE, H. W., NAIR, S., TASPATSIS, M., 2000, **Structure of Strontium Ion-Exchanged ETS-4 Microporous Molecular Sieves**, *Chem. Mater.*, 12, 1857-1865, 2000.
- BUTT, GRAF, KAPPL, **Physics and Chemistry of Interfaces**, WILEY-VCH, 2003
- BUTWELL, K. F., DOLAN, W. B., KUZNICKI, S. M., **Selective removal of nitrogen from natural gas by pressure swing adsorption**, Patent US6197092B1, 1999.
- BUTWELL, K. F., DOLAN, W. B., KUZNICKI, S. M., **Selective removal of nitrogen from natural gas by pressure swing adsorption**, Patent US6315817B1, 2000.
- CAO, D.V., SIRCAR, S., **Temperature Dependence of the Isothermic Heat of Adsorption**, *Adsorp. Sci. Technol.*, 19 (10), 887-894, 2001.
- CASSOL, O. G., GALLON, R., SCHWAAB, M., BARBOSA-COUTINHO, E., SEVERO Jr., J. B., PINTO, J. C., **Statistical Evaluation of Nonlinear Parameter Estimation Procedures for Adsorption Equilibrium Models**, (submitted), 2013.
- CAVENATI, S. et al, **Adsorption of small molecules on alkali-earth modified titanosilicates**, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.121, pp.114-120, 2009.
- CAVENATI, S., GRANDE, C. A., RODRIGUES, A. E., **Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures**, *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1095-1101, 2004.
- CAVENATI, S., GRANDE, C. A., RODRIGUES, A. E., **Layered Pressure Swing Adsorption for Methane Recovery from CH₄/CO₂/N₂ Streams**, *Adsorption*, 11, 549-554, 2005b.

- CAVENATI, S., GRANDE, C. A., RODRIGUES, A. E., **Separation of CH₄/CO₂/N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption**, *Chemical Engineering Science*, 61, 3893-3906, 2006.
- CAVENATI, S., GRANDE, C. A., RODRIGUES, A. E., **Separation of Methane and Nitrogen by Adsorption on Carbon Molecular Sieve**, *Separation Science and Technology*, 40,(13), 2721-2743, 2005a.
- CHIEN-CHUNG CHAO, **Selective adsorption on magnesium-containing clinoptilolites**, Patent 4,964,889, 1989.
- COUTINHO, D., LOSILLA, J. A., BALKUS JR, K. J., **Microwave synthesis of ETS-4 and ETS-4 thin films**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 90, 229-236, 2006.
- CRUCIANI G., DE LUCA, P., NASTRO, A., PATTISON, P., **Rietveld refinement of the zorite structure of ETS-4 molecular sieves**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 21, 143-153, 1998
- DANCKWERTS, P. V., **Continuous flow systems, Distribution of residence times**, *Chem. Eng. Sci.*, v.2 (1), pp.1-13, 1953.
- DDASSL, **Differential Algebraic System Solver**, disponível em <<http://www.netlib.org/ode/ddassl.f>>
- DELGADO, J. A., AGUEDA, V. I., UGUINA, M. A., SOTELO, J. L., PAZ FERNANDEZ, **Adsorption and diffusion of nitrogen, methane and carbon dioxide in aluminophosphate molecular sieve AIPO 4 -11**, *Adsorption*, 2013.
- DELGADO, J. A., UGUINA, M. A., AGUEDA, V. I., GARCIA-SANZ, A., **Adsorption and Diffusion Parameters of Methane and Nitrogen on Microwave-Synthesized ETS-4**, *Langmuir*, 24, 6107 - 6115, 2008.
- DELGADO, J. A., UGUINA, M. A., AGUEDA, V. I., GOMEZ, P., **Numerical simulation of a three-bed PSA cycle for the methane/nitrogen separation with silicalite**, *Separation and Purification Technology* 77, 7-17, 2011.
- DELGADO, J. A., UGUINA, M. A., SOTELO, J. L., RUIZ, B., **Modelling of the fixed-bed adsorption of methane nitrogen mixtures on silicalite pellets**, *Separation and Purification Technology*, 50, 192-203, 2006a.
- DELGADO, J. A., UGUINA, M. A., SOTELO, J. S., RUIZ, B., GOMEZ, J. M., **Fixed-bed adsorption of carbon dioxide/methane mixtures on silicalite pellets**, *Adsorption*, 12, 5-18, 2006b.
- DWIVEDI, P.N., UPADHYAY, S.N., **Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized Beds**, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16, 157-165, 1977.
- ECONOMIA E ENERGIA, Brasil, **Energia em 2002: Principais Indicadores**, 2003, disponível em: <http://ecen.com/eee39/brasil_energia_em_2002.htm>, acessado em 01.10.2013.
- FAROOQ, S., RUTHVEN, D. M., **Heat Effects in Adsorption Column Dynamics. 1. Comparison of One- and Two-Dimensional Models**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1076-1084, 1990.
- FATEHI, A. I., LOUGHLIN, K. F., HASSAN, M. M., **Separation of methane-nitrogen mixtures by pressure swing adsorption using a carbon molecular sieve**, *Gas. Sep. Purif*, 9(3), 199-204, 1995.
- FLANIGEN, E. M., MUMPTON, F. A., **Commercial properties of natural zeolites**, *Mineralogy and Geology of Natural Zeolites*, v 4, 1977.
- FRANKIEWICZ, T.C., DONNELLY, R.G., **Methane/Nitrogen Gas Separation over the Zeolite Clinoptilolite by Selective Adsorption of Nitrogen**, *Industrial Gas Separation*, 11, 213, 1983.
- FRENKEL, D., SMIT, B., **Understanding Molecular Simulation**; Academic Press: London, 1996.
- FUCHS, A. H., CHEETHAM, A. K., **Adsorption of Guest Molecules in Zeolitic Materials: Computational Aspects**, *American Chemical Society*, volume 105, number 31, august 9, 2001.
- GRANDE, C. A., CAVENATI, S., DA SILVA, F. A., RODRIGUES, A. E., **Carbon Molecular Sieves for Hydrocarbon Separations by Adsorption**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 7218-7227, 2005.
- GUILD ASSOCIATES INC, **Molecular Gate™ Systems: Product brochure**, disponível em: <<http://www.moleculargate.com/molecular%20gate%20brochure.pdf>>, acessado em 13/08/2013.

- GUIOCHON, G.; LIN, B., **Modeling for preparative chromatography**, California: Elsevier Science, 2003. 354p.
- GUPTA, A., CHEMPATH, S., SANBORN, M. J., CLARK, L.A., SNURR, R.Q., **Object-oriented programming paradigms for molecular modeling**, *Molecular Simulation* 29, 29-46, 2003.
- HABGOOD, H.W. **The Kinetics of Molecular Sieve Action Sorption of Nitrogen-Methane Mixtures by Linde Molecular Sieve 4A**, *Can. J. Chem.*, 36, 1384-1392, 1958.
- HAQ, N., RUTHVEN, D. M., J., **A Chromatographic Study of Sorption and Diffusion in 5A Zeolite**, *Colloid Interf. Sci.* 112 164, 1986b.
- HAQ, N., RUTHVEN, D. M., J., **Chromatographic Study of Sorption and Diffusion in 4A Zeolite**, *Colloid Interf. Sci.* 112 154, 1986a.
- HIMENO, S.; KOMATSU, T.; FUJITA, S. **High-pressure adsorption equilibria of methane and carbon dioxide on several activated carbons**. *J. Chem. Eng. Data*, 50, 369–376, 2005.
- IACX, **Nitrogen removal: how it Works**, disponível em: <<http://iacx.com/nitrogen-removal/how-it-works/>>, acessado em 21.10.2013.
- JAYARAMAN A., YANG, R. T., **Diffusion of Nitrogen and Methane in Clinoptilolites - Tailored for N₂/CH₄ Separation**, *Micromeritics*, 17 (1), 3-5, 2010.
- JAYARAMAN A., YANG, R. T., **Tailored Clinoptilolites for Nitrogen/Methane Separation**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 5184-5192, 2005.
- JAYARAMAN, A., HERNANDEZ-MALDONADO, A. J., YANG, R. T., CHINN, D., MUNSON, C. L., MOHR, D. H., **Clinoptilolites for nitrogen/methane separation**, *Chemical Engineering Science*, 59, 2407-2417, 2004.
- KÄRGER, J.; RUTHVEN, D. M. **Diffusion in zeolites and other microporous solids**; New York: John Wiley & Sons, 1992.
- KEMBALL C., **Entropy of Adsorption**, *Adv. Catal.*, 2, 233, 1950.
- KOUVELOU, E., KESORE, K., STEROTIS, T., GRIGOROPOULOU, H., BOULOUBASI, D., THEOPHILOU, N., TZINTZOS, S., KANELOPOULOS, N., **High pressure N₂/CH₄ adsorption measurements in clinoptilolites**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 99, 106-111, 2007.
- KRISHNA, R., VAN BATEN, J. M., **Onsager coefficients for binary mixture diffusion in nanopores**, *Chemical Engineering Science* 63, 3120-3140, 2008.
- KUO, J., WANG, K., CHEN, C., **Pros and cons of different Nitrogen Removal Unit (NRU) technology**, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v.7, pp.52-59, 2012.
- KUZNICKI, S. M., BELL, V. A., NAIR, S., HILLHOUSE, H. W., JACUBINAS, R. M., BRAUNBARTH, C. M., TOBY, B. H., TSAPATIS, M., **A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules**, *Nature*, v.412(6848),pp.720. 2001.
- KUZNICKI, S. M., BELL, V. A., PETROVIC, I., BLOSSER, P. W., **Separation of nitrogen from mixtures thereof with methane utilizing barium exchanged ETS-4**, Patent US5989316, 1997.
- KUZNICKI, S. M., BELL, V. A., PETROVIC, I., DESAI, B. T., **Small-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites and their use in gas separation processes**, Patent US6068682, 1998.
- KUZNICKI, S. M., **Large pored crystalline titanium molecular sieve zeolites**, Patent US4853202, 1987.
- KUZNICKI, S. M., **Preparation of small-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites**, Patent US4938939A, 1989.
- LI-YING LIU, WEN-JUN TAN, PENNY XIAO, YU-CHUN ZHAI, **A novel synthesis process of ETS-4 titanosilicate using commercial anatase in the absence of fluoride ions**, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 19 (8), 675-678, 2012.
- LOUGHLIN, K.F., HASSAN, M.M., FATEHI, A.I., ZAHUR, M., **Rate and equilibrium sorption parameters for nitrogen and methane on carbon molecular sieve**, *Gas Sep Purif*, 7, 264-273, 1993.

- MAJUMDAR, B., BHADRA, S. J., MARATHE, R. P., FAROOQ, S., **Adsorption and Diffusion of Methane and Nitrogen in Barium Exchanged ETS-4**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011, 50, 3021-3034, 2011.
- MARATHE R. P., **Investigating entropy changes during gas adsorption in ETS-4**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 290, 69-75, 2005a.
- MARATHE, R. P., **Adsorption and diffusion of gases in ETS-4**, PhD Thesis, National University of Singapore, 2006.
- MARATHE, R. P., FAROOQ, S., SRINIVASAN, M. P., **Modeling Gas Adsorption and Transport in Small-Pore Titanium Silicates**, *Langmuir*, 21, 4532-4546, 2005b.
- MARATHE, R. P., SRINIVASAN, M. P., FAROOQ, S., **Effect of Si:Ti ratio on energetic heterogeneity in ETS-4**, *Chemical Engineering Science*, 59, 6021-6025, 2004b.
- MARATHE, R. P., MANTRI, K., SRINIVASAN M. P., FAROOQ, S., **Effect of Ion Exchange and Dehydration Temperature on the adsorption and Diffusion of Gases in ETS-4**, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 5281-5290, 2004a.
- MITARITEN, M., **Economic N₂ removal**, *Hydrocarbon Engineering Magazine*, 2004, atualizado em 2009.
- MITCHELL, M. C., GALLO, M., NENOFF, T. M., **Computer simulations of adsorption and diffusion for binary mixtures of methane and hydrogen in titanosilicates**, *J. Chem. Phys.* 121, 1910, 2004.
- MULGUNDMATH, V. P., TEZEL, F. H., HOU, F., GOLDEN, T. C., **Binary adsorption behaviour of methane and nitrogen gases**, *Journal of porous materials*, 19, 455-464, 2011.
- MUMPTON, F. A., **Natural zeolites: a new industrial mineral commodity**, *Natural Zeolites*, 1978
- NAIR, S., HAE-KWON JEONG, CHANDRASEKARAN, A., **Synthesis and Structure Determination of ETS-4 Single Crystals**, *Chem. Mater.*, 13, 4247-4254, 2001a.
- NAIR, S., TSAPATSIS, M., TOBY, B. H., KUZNICKI, S. M., **A Study of Heat-Treatment Induced Framework Contraction in Strontium-ETS-4 by Powder Neutron Diffraction and Vibrational Spectroscopy**, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12781-12790, 2001b.
- NAUMOV, S., **Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials**, dissertação apresentada a Universität Leipzig, 2009.
- NIKOLOVA, R. P., SHIVACHEV, B. L., FERDOV, S., **Crystal structures of Mg²⁺, Ba²⁺ and Cs⁺ exchanged K-Na-ETS-4**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 165, 121-126, 2013
- OSMARI, T. A., GALLON, R., SCHWAAB, M., BARBOSA-COUTINHO, E., SEVERO Jr., J. B., PINTO, J. C., **Statistical analysis of linear and non-linear regression for the estimation of adsorption isotherm parameters**, (submitted), 2013.
- PETROBRAS, **25 anos de Petrobras na Amazônia: Produção, Fatos e Dados**, 2011, disponível em: <<http://fatosedados.blogspot.com.br/2011/10/24/25-anos-de-petrobras-na-amazonia-producao/>>, acessado em 20.09.2013.
- PHILIPPOU, A., ANDERSON, M. W., **Structural investigation of ETS-4, Zeolites**, 16, 98-107, 1996.
- PILLAI, R. S., PETER, S. A., JASRA, R. V., **Adsorption of carbon dioxide, methane, nitrogen, oxygen and argon in NaETS-4**, *Microporous and Mesoporous Materials* 113, 268-276, 2008.
- PINTO, J. C., LAGE, P. L., **Métodos Numéricos Em Problemas de Engenharia Química**, Rio de Janeiro: e-papers, 2001.
- QIAO SUN, MENG WANG, ZHEN LI, PING LI, WEIHUA WANG, XIAOJUN TAN, AIJUN DU, **Nitrogen removal from natural gas using solid boron: A first-principles computational study**, *Fuel* 109, 575-81, 2013.
- RIVOICHEV, S. V., **Minerals as Advanced Materials II**, (pp. 187), 2012.
- ROCHA, J., e ANDERSON, M. W., **Microporous Titanosilicates and other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides**, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 801-818, 2000.
- ROSA, A. C. S., FREITAS, E. S., **Remoção de Nitrogênio do Gás Natural**, Projeto Final em Engenharia Química, UFRJ, 2010.

- RUFFORD, T. E., WATSON G. C. Y., SALEMAN T. L., HOFMAN, P. S., **Adsorption Equilibria and Kinetics of Methane + Nitrogen Mixtures on the Activated Carbon Norit RB3**, Industrial Engineering and chemistry research, 52, 14270-14281, 2013.
- RUFFORD, T.E., SMART, S., WATSON, G. C. Y., GRAHAM, B. F., BOXALL, J., da COSTA J. C. D., MAY, E. F., **The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies**, Journal of Petroleum Science and Engineering, 2012.
- RUTHVEN D. M., **Principles of adsorption and adsorption processes**, John Wiley & Sons, 1984.
- RUTHVEN, D.M., **Sorption of Oxygen, Nitrogen, Carbon Monoxide, Methane, and Binary Mixtures of these Gases in 5A Molecular Sieve**, AIChE J. 22, 753., 1976.
- SANTOS, A. V. G., **Remoção de nitrogênio de gás natural: mapeamento tecnológico**. Monografia em Engenharia Química, UFRJ, 2008.
- SCHMIDT-TRAUB, H, **Preparative Chromatography of Fine Chemicals and Pharmaceutical Agents**, Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 484 p.
- SCHROEDER L. M. S., GOTTFRIED M., **Temperature-Programmed Desorption (TPD)**, 2002, disponível em: <<http://www.chemie.fu-berlin.de/~pcprakt/tds.pdf>>, acessado em 19/11/2012.
- SCHWAAB, M., BISCAIA JR., E, C., MONTEIRO, J. L., PINTO, J. C., **Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization**, Chemical Engineering Science 63, 1542-1552, 2008.
- SCHWAAB, M., PINTO, J. C., **Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros**, Rio de Janeiro: e papers, 2007, 461 p.
- SEVERO JR., J. B., **Avaliação de Técnicas de Planejamento de Experimentos no Reconhecimento do Equilíbrio de Adsorção em Sistemas Cromatográficos**, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2011.
- SILVANO SILVA, **Bahiagás planeja fornecimento de gás natural à cidade de Caetité por gasoduto virtual**, 2011, disponível em: <<http://silvanosilvass.blogspot.com.br/2011/04/bahiagas-planeja-fornecer-gas-natural.html>>, acessado em 11.10.2013.
- SMIT, B., **Simulating the Adsorption Isotherms of Methane, Ethane, and Propane in the Zeolite Silicalite**, J. Phys. Chem., 99, 5597-5603, 1995.
- TAVARES, M., **Os Desafios do Mercado Brasileiro de Gás Natural**, Revista interesse nacional, ano 6, num 22, pp 4, 2013. Disponível em: <<http://interessenacional.uol.com.br/index.php/edicoes-revista/os-desafios-do-mercado-brasileiro-de-gas-natural/4/>>, acessado em 25/10/2013.
- TEZEL, F. H., APOLONATOS, G., **Chromatographic study of adsorption for N₂, CO and CH₄ in molecular sieve zeolites**, Gas Sep. Purif., 7, 11, 1993.
- TSAPATSI, M., **Molecular Sieves in the Nanotechnology Era**, AIChE Journal, 48 (4), 654-660, 2002.
- VALLE, M. L. M., **Produtos do setor de combustíveis e de lubrificantes**, Rio de Janeiro, Publit soluções editoriais, 2007, 316 p.
- VAUGHAN, D. E. W., **Properties of natural zeolites**, Natural Zeolites, 1978.
- VESTA, **3D visualization program for structural models**, disponível em <<http://jp-minerals.org/vesta/en/>>
- VMD, **Visual molecular dynamics**, disponível em <<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>>
- WAKAO, N., KAGUEI, S., NAGAI, H., **Effective Diffusion Coefficients for Fluid Species Reacting with First Order Kinetics in Packed Bed Reactors and Discussion on Evaluation of Catalyst Effectiveness Factors**, Chem. Engng. Sci., 33, 183-187, 1978.
- XTALDRAW, **Software for displaying, manipulating and analyzing crystal and molecular structures**, disponível em: <http://rruff.info/about/about_download.php>
- YLMAZ, B., WARZYWODA, J., SACCO JR, A., **Synthesis of large ETS-4 crystals in the Na and Na/K systems: the effects of alkali metal ion and synthesis mixture alkalinity**, Journal of Crystal Growth 271, 325-331, 2004.