



PROGRAMA EQ-ANP

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



**Simulação numérica da separação do binário
CO₂/H₂ por adsorção**

Rafael David de Oliveira

Projeto de Final de Curso

Orientador

Amaro Gomes Barreto Junior, D. Sc.

Hermes Ribeiro Sant'Anna, Eng. Químico

Agosto de 2015

Simulação numérica da separação do binário CO₂/H₂ por adsorção

Rafael David de Oliveira

Projeto de Final de Curso submetido 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 Químico Industrial com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Biocombustíveis.

Aprovado por:

Carlos André Vaz Junior, D. Sc.

Carla Luciane Manske Camargo, M.Sc.

Leandro Dornelas Sampaio Andrade, Eng. Químico

Orientado por:

Amaro Gomes Barreto Junior, D. Sc.

Hermes Ribeiro Sant'Anna, Eng. Químico

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Agosto de 2015

Oliveira, Rafael David.

Simulação numérica da separação do binário CO₂/H₂ por adsorção

Rafael David de Oliveira. (Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2015. xiv, 70 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2015. Orientadores: Amaro Gomes Barreto Junior e Hermes Ribeiro Sant'Anna.

1. Dióxido de Carbono. 2. Adsorção. 3. Simulação. 4. Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Amaro Gomes Barreto Junior e Hermes Ribeiro Sant'Anna. I. Simulação numérica da separação do binário CO₂/H₂ por adsorção.

Dedicatória

À mulher mais sabia que conheci em toda minha vida, minha mãe
Maria Francisca.

“To-day, however, I propose to tell you of a real two dimensional world in which phenomena occur that are analogous to those described in ‘Flatland’. I plan to tell you of the behavior of molecules and atoms that are held at the surfaces of three-dimensional solids and liquids.”

Irving Langmuir

AGRADECIMENTOS

- À minha família que sempre acreditou em mim e fez de tudo para que eu conseguisse chegar aqui hoje.
- Ao professor Amaro pela orientação, inspiração e por me fazer compreender a importância de se tentar conhecer cada conceito a fundo.
- Ao Hermes pela orientação, amizade e ajuda em tudo que precisei neste projeto final.
- À Maíra por despertar em mim o amor pelo conhecimento e pela parceria.
- Aos integrantes do ATOMS - Rio de Janeiro: Troner, Fellipe, Renata, Marlon e Cássia, pelo “bullying infinito” e por toda a ajuda nesse projeto.
- Aos meus amigos da EQ: Andrei, Liana, Bruno, Juliana, Léo, Kamila, Fernanda, Felipe, Paulinha e Luciana, por tornarem esses cinco anos inesquecíveis.
- Aos meus amigos de Coimbra: Carolina, Mariana, Jorge, Garnica, Paty e Ilaria, pelo melhor ano da minha vida. “Coimbra é nossa e há de ser!”.
- Aos meus orientadores: João Cajaiba, Jorge Marques e Thiago Cardozo, por despertarem em mim a vontade de ser professor.
- Aos amigos da Clariant: Jonas, Irena, Camilla, Leandro e Isadora, por todas as risadas.
- 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.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Químico Industrial com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Biocombustíveis.

Simulação numérica da separação do binário CO₂/H₂ por adsorção

Rafael David de Oliveira

Julho, 2015

Orientadores: Prof. Amaro Gomes Barreto Junior, D. Sc.

Hermes Ribeiro Sant'Anna, Eng. Químico

O aumento da produção de biocombustíveis é um passo importante na redução dos chamados gases do efeito estufa, devido ao fato de os biocombustíveis serem fontes de energia renovável e apresentarem um balanço de emissões favoráveis em relação aos combustíveis fósseis. Neste cenário, a gaseificação do bagaço de cana de açúcar aparece como um processo promissor, uma vez que o Brasil apresenta uma grande produção desse resíduo agrícola. O processo de gaseificação é eficiente na produção dos biocombustíveis através do gás de síntese, no entanto, nesse processo também é gerado o gás dióxido de carbono que é um dos grandes responsáveis pelo aquecimento global. Com isso, o CO₂ precisa ser retirado da corrente por alguma técnica de separação. Diante disso, o presente trabalho teve como objetivo a simulação de uma coluna de adsorção empacotada com o adsorvente comercial Carvão Ativado AP 3-60 para a separação da mistura binária CO₂/H₂, através da construção de curvas de ruptura, e validá-las com dados experimentais presentes na literatura. Esse objetivo foi alcançado com a utilização de um modelo matemático implementado na linguagem de programação Fortran 90. Os resultados desta avaliação preliminar mostram que o modelo proposto representou bem os dados experimentais presentes na literatura para a maioria das condições estudadas, no entanto, estudos mais aprofundados devem ser considerados para o posterior ajustes da modelagem e das variáveis de processo.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Industrial Chemist with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Biofuels.

Numerical simulation of the binary CO₂ / H₂ by adsorption.

Rafael David de Oliveira

July, 2015

Supervisors: Prof. Amaro Gomes Barreto Junior, D. Sc.

Hermes Ribeiro Sant'Anna, Eng. Químico

The Increased production of biofuels is an important step in reducing greenhouse gases, due to the fact that biofuels are renewable energy sources and present a favorable emission balance compared to fossil fuels. In this context, the gasification of sugarcane bagasse appears as a promising process, since Brazil has a large production of this agricultural waste. The gasification process is very efficient in the production of biofuels through synthesis gas, however, in this process carbon dioxide gas is also generated which is largely responsible for global warming. Therefore, CO₂ must be removed from the stream by some separation technique. The present study aimed to simulate an adsorption column packed with commercial adsorbent Activated AP 3-60 for the separation of a binary mixture CO₂/H₂ by building breakthrough curves and validating them with experimental data present elsewhere in the literature. This goal was achieved with the use of a mathematical model implemented in the programming language Fortran 90. Predicted curves were compared to experimental points present elsewhere in the literature, showing good agreement between calculated and experimental data for most conditions studied, however, further studies should be considered in order to adjust modelling and process variables .

ÍNDICE

1-Introdução	1
1.1-Motivação	2
1.2-Objetivo.....	3
2-Revisão Bibliográfica	3
2.1-Separação de CO ₂ de correntes de gaseificação	3
2.2-Processos de remoção de CO ₂	4
2.3-Fundamentos de adsorção	6
2.3.1-Tipos de adsorção	6
2.3.2- Isotermas de adsorção.....	7
2.3.4-Processos cíclicos de separação de gases por adsorção.....	9
2.4-Processos do tipo PSA	10
2.5-Modelagem matemática do processo PSA.....	12
2.5.1- Balanço de Massa	13
2.5.2-Balanço de energia.....	16
2.5.3- Balanço de momento.....	17
2.5.4- Demais equações constitutivas	18
2.5.4.1- Equação de estado.....	18
2.5.4.2- Isoterma.....	18
2.6-Métodos para solução do modelo matemático.....	24
3-Metodologias	27
3.1-Modelo matemático utilizado	27
3.2-Discretização do sistema de equações	29
3.3-Experimentos de referência.....	30
3.3.1- Equilíbrio de adsorção	31
3.3.2- Curvas de ruptura.....	33

3.4-Parâmetros calculados.....	36
4-Resultados	37
4.1.1-Teste de convergência de malha	37
4.1.2-Desvio Quadrático	38
4.2-Curvas de ruptura.....	41
4.2.1- Curvas de ruptura a 25°C	42
4.2.2- Curvas de ruptura a 45°C.....	48
4.3-Ajuste da vazão	53
4.4- Tempos de ruptura	56
6 - Sugestões para trabalhos futuros.....	59
7-Referências Bibliográficas	60
Apêndice I – Aproximação LDF.....	64
Apêndice II – Variáveis admensionadas.....	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação simplificada do processo de gaseificação.....	4
Figura 2-Classificação das isotermas (Brunauer <i>et al.</i> ,1940).....	7
Figura 3-Etapas envolvidas na dinâmica de adsorção (Henner Schmidt-Traub, et al., 2005).....	9
Figura 4-ciclo de Skarstrom	11
Figura 5- Ciclo em quatro etapas.....	12
Figura 6- Representação de um leito de adsorção	13
Figura 7- Esquema de discretização de um leito de adsorção por volumes finitos.	25
Figura 8- Adsorção em excesso de CO ₂ puro em função da pressão calculado a partir da Isoterma de Langmuir. Schell et al, 2012.....	32
Figura 9- Adsorção em excesso de CO ₂ puro em função da pressão calculado a partir da Isoterma de Sips. Schell et al, 2012.....	32
Figura 10-Ilustração do aparato experimental da unidade de PSA	36
Figura 11-Perfil de composição na saída da coluna para diferentes números de volumes finitos.....	38
Figura 12-Desvio quadrático médio para o CO ₂	39
Figura 13-Desvio quadrático médio para o H ₂	39
Figura 14-Desvio quadrático para o CO ₂	40
Figura 15-Desvio quadrático para o H ₂	41
Figura 16- Curva de ruptura (25°C, 25% CO ₂ e 5 bar).....	42
Figura 17-Curva de ruptura (25°C, 25% CO ₂ e 15 bar).....	43
Figura 18-Curva de ruptura (25°C, 25% CO ₂ e 25 bar)	43
Figura 19-Curva de ruptura (25°C, 25% CO ₂ e 35 bar).....	43
Figura 20-Curva de ruptura (25°C, 50% CO ₂ e 5 bar).....	45
Figura 21-Curva de ruptura (25°C, 50% CO ₂ e 15 bar).....	45
Figura 22-Curva de ruptura (25°C, 50% CO ₂ e 25 bar).....	45

Figura 23-Curva de ruptura (25°C, 50% CO2 e 35 bar)	46
Figura 24-Curva de ruptura (25°C, 75% CO2 e 5 bar)	47
Figura 25-Curva de ruptura (25°C, 75% CO2 e 15 bar)	47
Figura 26-Curva de ruptura (25°C, 75% CO2 e 25 bar)	47
Figura 27-Curva de ruptura (45°C, 25% CO2 e 5 bar)	49
Figura 28-Curva de ruptura (45°C, 25% CO2 e 10 bar)	49
Figura 29-Curva de ruptura (45°C, 25% CO2 e 15 bar)	49
Figura 30-Curva de ruptura (45°C, 25% CO2 e 25 bar)	50
Figura 31-Curva de ruptura (45°C, 50% CO2 e 5 bar)	51
Figura 32-Curva de ruptura (45°C, 50% CO2 e 10 bar)	51
Figura 33-Curva de ruptura (45°C, 50% CO2 e 15 bar)	51
Figura 34-Curva de ruptura (45°C, 50% CO2 e 25 bar)	52
Figura 35-Curva de ruptura (45°C, 75% CO2 e 10 bar)	52
Figura 36-Curva de ruptura (45°C, 75% CO2 e 15 bar)	53
Figura 37-Erros relativos a 25°C.	55
Figura 38-Erros relativos a 45°C.	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1-Parâmetros da Isoterma de Langmuir.....	33
Tabela 2-Parâmetros usados no modelo	34
Tabela 3-Condições do sistema na simulação dos perfis de concentração para o teste de convergência.....	37
Tabela 4-Simulações realizadas.....	42
Tabela 5-Valores de vazões ajustados para 45°C	53
Tabela 6-Valores de vazões ajustados para 25°C	54
Tabela 7-Tempos de rupturas obtidos pelo modelo (azul) e por Casas et al, 2012 (vermelho) para CO ₂ e H ₂ a 25°C. Casas et al, 2012	56
Tabela 8-Tempos de rupturas obtidos pelo modelo (azul) e por Casas et al, 2012 (vermelho) para CO ₂ e H ₂ a 45°C. Casas et al, 2012.....	57

Lista de Símbolos

a_p	Área específica	m^2/m^3
c_i	Concentração na fase fluida	kg/m^3
C_s	Capacidade calorífica do sólido	$J/K m^3$
C_g	Capacidade calorífica do gás	$J/K m^3$
D_{ax}	Coefficiente de dispersão mássica axial	m^2/s
D_m	Difusão molecular	m^2/s
E_{ads}	Energia de adsorção	J/mol
ϵ_b	Porosidade do leito	-
ϵ_t	Porosidade total	-
h	Coefficiente de transferência de calor	$J/m^2 s K$
k_a	Constante de adsorção	$mol/kg s$
k_a	Constante de dessorção	$mol/kg s$
k_{CO_2}	Constante LDF CO_2	$1/s$
k_{H_2}	Constante LDF CO_2	$1/s$
K_{ax}	Coefficiente de dispersão térmica axial	m^2/s
K_i	Constante de equilíbrio	$1/Pa$
L	Comprimento da coluna	m
m_{acc}	Massa acumulada	kg
\dot{m}_{conv}	Fluxo de massa por convecção	$kg/m^2 s$
\dot{m}_{disp}	Fluxo de massa por efeitos dispersivos	$kg/m^2 s$
P	Pressão	Pa
Pe	Número de Péclet	-
q_i	Quantidade adsorvida	kg/m^3
$q_{i,max}$	Capacidade de saturação	kg/m^3
$q_i^{excesso}$	Quantidade adsorvida em excesso	mol/Kg
r	Coordenada axial	m
R	Constante dos gases ideais	$J/mol K$
R_i	Raio interno da coluna	m
R_o	Raio externo da coluna	m
t	Tempo	s

T	Temperatura no leito	K
T_w	Temperatura na parede do leito	K
v	Velocidade	m/s
x	Coordenada axial	m
y_i	Fração molar	-
Letras gregas		
$-\Delta H_{CO_2}$	Calor de adsorção CO_2	J/mol
$-\Delta H_{H_2}$	Calor de adsorção H_2	J/mol
ρ_b	Densidade do bulk	Kg/m^3
ρ_p	Densidade da partícula	Kg/m^3
ρ_{ads}	Densidade da fase adsorvida	Kg/m^3
Θ	Fração de superfície coberta	-
μ	Viscosidade dinâmica	Pa s
Subscrito		
i	Índice de componentes	
j	Passo no tempo	
ads	Adsorvido	
des	Dessorvido	
in	Interno	
out	Externo	

1-Introdução

O aproveitamento de resíduos agroindustriais vem sendo alvo de muitas pesquisas recentes (Rodrigues, 2011), isto porque além desses resíduos terem um baixo custo, eles são potenciais geradores de energia renovável, já que as plantações absorvem parte do CO₂ emitido pela combustão dos combustíveis derivados da biomassa. Em particular, o uso do bagaço de cana-de-açúcar como biomassa para processos de gaseificação vem sendo testado (Verissimo, 2014), e tem-se uma grande esperança nesse processo pela grande produção de bagaço no Brasil. A gaseificação do bagaço tem diversas finalidades (Coelho, 1996; Altoé & Rodrigues, 2014). Como por exemplo:

- Produção de energia térmica;
- Geração do gás de síntese que pode gerar combustível como a gasolina e diesel através da síntese de Fischer-Tropsch;
- Produção do hidrogênio combustível através da reação de Shift;
- Síntese de produtos como o amoníaco através da Síntese de Haber-Bosch e metanol.

A gaseificação é um processo que transforma combustíveis sólidos ou líquidos em uma mistura combustível de gases, esse gás pode ser queimado para geração de energia térmica, ou utilizado na síntese de outros compostos. A maioria dos processos de gaseificação utiliza uma quantidade de oxigênio inferior à quantidade estequiométrica, fazendo a combustão incompleta da biomassa, depois disso o gás gerado passa por uma unidade onde se adiciona vapor d'água, e depois vai para uma unidade de geração do produto final. Entretanto, entre a corrente que sai do reator de gaseificação, passa pela unidade de reforma a vapor e a unidade que dará o fim desejado pelo produtor, é necessário outra unidade para a captura do dióxido de carbono. Essa captura que é conhecida como captura pré-combustão tem duas finalidades (Yang *et al*, 2008): a diminuição da emissão de CO₂ na atmosfera e a necessidade de se cumprir as exigências da corrente com alta pureza de H₂ em alguns processos.

Ao que tange a primeira finalidade da unidade de remoção de CO₂, vem crescendo a cada ano a emissão de CO₂ em todo o mundo (Feldman *et al*, 2015) e há previsões que esta quantidade aumente com a rápida industrialização de países emergentes. O gás dióxido de carbono é um dos gases conhecidos como gases de efeito estufa (GEE). Tal

fenômeno é um processo natural da atmosfera da Terra, responsável pela retenção de calor por meio da absorção de radiação solar, sendo o mesmo essencial, pois mantém a temperatura em níveis ideais para manter a viabilidade da vida no planeta. No entanto, com o aumento da concentração desses gases na atmosfera, a retenção de calor aumenta e essa mudança pode se dar de forma mais rápida do que a capacidade de adaptação dos seres vivos.

Outro razão importante para a presença dessa unidade na planta de produção é a necessidade da retirada do dióxido de carbono para aumentar a pureza da corrente em hidrogênio. Pode-se citar como exemplo o hidrogênio combustível usado em ônibus que já circulam no Brasil, uma vez que os mesmos apresentam pureza de 99,999% (Cruz, 2010). Outro exemplo de tal aplicação é a síntese de Haber-Bosch para a produção de amoníaco também tem uma grande exigência de pureza, já que na presença de CO₂ ou CO ocorre a metanação que consome o hidrogênio produzido (Verissimo, 2014). Para além disso, existem os casos em que a retirada do CO₂ é feita apenas para o aumento do poder calorífico da corrente, como acontece por exemplo na produção de energia elétrica (Verissimo, 2014).

1.1-Motivação

A despeito da conjuntura internacional sobre o mercado de petróleo, existe uma real preocupação com o aumento da emissão de gases poluentes (Feldman et al. 2015), que alimenta um crescente interesse no estudo de rotas de geração de energia renovável.

O Brasil, como grande produtor agrícola tem nos resíduos gerados por essa produção uma fonte para se produzir energia renovável. Segundo um *roadmap* realizado pelo Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE, 2012), a tecnologia de captura de CO₂ pré-combustão está bem atrás em termos de pesquisas realizadas do que a captura pós-combustão em todo mundo. Esse cenário deve ser invertido em longo prazo, já que além das aplicações do processo pré-combustão serem mais variadas, a separação do sistema CO₂/H₂ é mais fácil do que o sistema pós-combustão CO₂/N₂, devido a grande diferença de dipolo no primeiro caso. Assim se faz necessário o estudo no assunto para se nortear a construção de futuras plantas piloto de adsorção por PSA no Brasil.

1.2-Objetivo

O presente trabalho tem como objetivo a simulação de uma coluna de adsorção empacotada com o adsorvente Carvão ativado AP 3-60 para a separação da mistura binária CO₂/H₂ por meio da construção de curvas de ruptura e validá-las com dados experimentais presentes na literatura. Esse objetivo será alcançado com a utilização de um modelo matemático implementado na linguagem de programação Fortran 90. Nesse sentido, o presente trabalho se propôs a analisar o comportamento dinâmico de uma unidade de adsorção em leito fixo, a partir da implementação numérica do modelo matemático empregado por Ruthven (1984). O comportamento do modelo matemático será verificado em relação à inclusão do balanço de massa global e à inclusão dos efeitos de competição de CO₂ e H₂ pelo adsorvente, a inclusão do balanço de energia permitirá contabilizar os possíveis efeitos térmicos envolvidos no processo.

2-Revisão Bibliográfica

2.1-Separação de CO₂ de correntes de gaseificação

Um novo conceito de captura de CO₂ vem surgindo no mercado mundial, o Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC). Tal conceito vem sendo descrito na literatura (D'Alessandro D et al, 2010) como uma das melhores opções para o aumento da eficiência de usinas e, ao mesmo tempo, da redução das emissões de dióxido de carbono. Em tal processo, a etapa de captura e estocagem de CO₂ ocorre logo após a etapa da formação do hidrogênio. A figura 1 exemplifica tal tipo de unidade, na qual o bagaço de cana-de-açúcar é primeiro gaseificado, o que geralmente se dá em um reator do tipo leito fluidizado, ocorrendo reações de pirólise, combustão e gaseificação. Fatores como temperatura do leito, razão estequiométrica e tipo de agente gaseificante irão influenciar na composição da carga que sairá do gaseificador. Entretanto, a composição típica da corrente que sai do gaseificador é H₂O, CO e em menor quantidade H₂ e CO₂. Como se visa a maior concentração de H₂ possível, seja para a produção de gás de síntese (H₂ e CO) ou na produção de hidrogênio combustível, a corrente passa em uma unidade onde será adicionado vapor d'água quente para que ocorra a reação de Shift:



Essa reação tem como finalidade a elevação da concentração de hidrogênio na corrente. Inevitavelmente ao se fazer isso, se aumenta também a quantidade de CO₂ sendo tal componente inconveniente para o processo, pois, além de diminuir o poder calorífico do gás para a futura combustão, ele também é um contaminante para outros processos de interesse. Se podem citar como processos afetados pela presença de tal contaminante a síntese de Fisher-Tropsch e a produção de hidrogênio combustível que estão representados na Figura 1, bem como em outros processos como, por exemplo, a Síntese de Haber-Bosch para a produção de amoníaco. Com isso fica evidente a imprescindibilidade da construção de uma unidade de captura de CO₂ na planta industrial. Estudos mostram que a aplicação dessa unidade logo após a reforma a vapor, ou seja, captura pré-combustão, é mais eficiente e mais adequada para a maioria dos processos (CGEE, 2012).

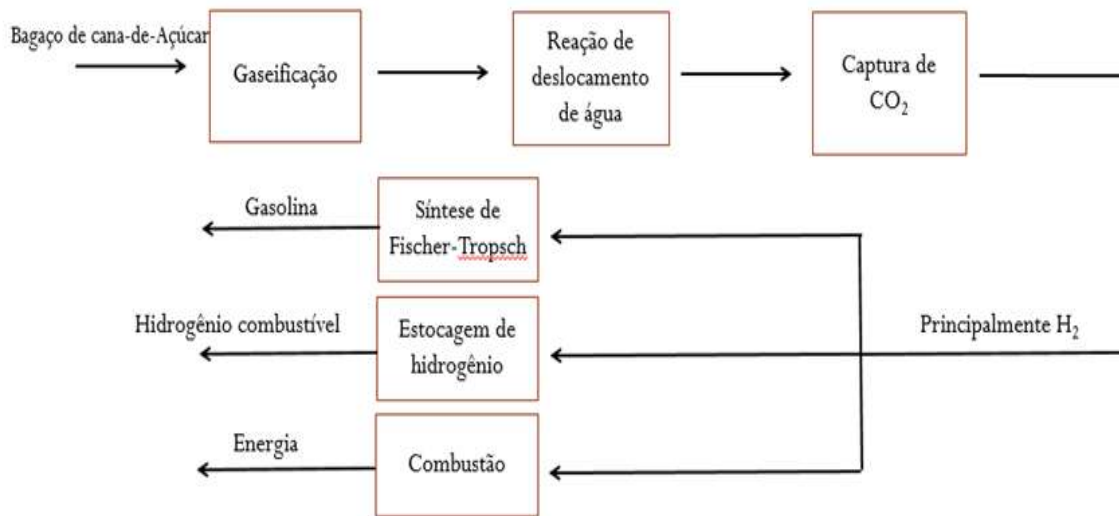


Figura 1 - Representação simplificada do processo de gaseificação

2.2-Processos de remoção de CO₂

A captura de CO₂ pode ser feita através de duas formas, a captura indireta e direta. Na captura indireta, se captura o gás que já está na atmosfera. Já na captura direta, a adsorção ocorre antes que ele seja lançado na atmosfera. Apesar de ainda ser

considerada uma solução de alto custo, o método direto é o mais eficiente. Nela, o CO₂ é separado dos demais componentes, transportado e armazenado. Existem diversas técnicas de remoção de CO₂, enquadradas em basicamente quatro diferentes grupos, sendo sua escolha dependente do tipo da fonte emissora. Os grupos são: correntes de processos industriais, oxícombustão, précombustão e póscombustão (DANTAS, 2009). No caso específico da gaseificação, a captura é pré-combustão existindo três técnicas amplamente utilizadas para se remover CO₂ de uma corrente, são elas: separação por membrana, por adsorção em um sólido ou a mais usada, absorção em aminas.

O processo de absorção usando soluções de amina, como por exemplo MEA (Mono Etanolamina), é uma técnica comercial usada na indústria de gás natural por mais de 60 anos. A recuperação de CO₂ no processo é em torno de 98% (Yamasaki, 2003). O funcionamento do processo de absorção com MEA ocorre da seguinte maneira: a solução de MEA entra em contato com uma corrente de gás contendo CO₂, que é então absorvido pela solução de MEA. Posteriormente o MEA reage com o CO₂ formando carbamato de MEA. A solução de MEA rica em CO₂ é então enviada para um esgotador onde é reaquecido para liberar uma corrente de CO₂ quase puro. Finalmente a solução, é reciclada para o absorvedor (Stewart e Hessami, 2005). Este processo geralmente tem alto custo, pois requer grande tamanho do equipamento e um grande gasto de energia. As desvantagens do processo MEA incluem ainda: Baixa capacidade de absorção de dióxido de carbono em altas pressões; Equipamentos submetidos a alta taxa de corrosão; Degradação por amina SO₂, NO₂, HCl, HF, e O₂ e elevado consumo de energia durante regeneração em alta temperatura. Processos de absorção com amônia e soluções alcalinas também são citadas na literatura (Yang, H. et al).

Já no que tange aos processos com membranas, são materiais especialmente produzidos para que se tenha uma permeação seletiva do gás por ela. A seletividade da membrana para com os diferentes gases está relacionada com a natureza do material, no entanto, o fluxo de gás pela membrana tem como força motriz a diferença de pressão através da mesma. Assim, sistemas com altas pressões são preferidos para separação por membrana. Há diferentes tipos de materiais membranosos (polimérico, metálico e cerâmico), que podem encontrar aplicação para a separação de CO₂, preferencialmente separando H₂ de uma corrente de gaseificação ou de uma gama de fluxos de diferentes processos. O grande problema atual das membranas está no seu “trade off” seletividade e produtividade. Membranas com alta produtividade apresentam baixa produtividade,

por isto, essa unidade de operação de separação é dedicada para a remoção preliminar do contaminante. Um grande esforço em P&D no mundo está em andamento visando à fabricação de materiais de membranas mais adequadas para a captura de CO₂ em grande escala.

Finalmente, processos por adsorção apresentam-se como uma alternativa potencialmente viável para a captura em grande escala no cenário da gaseificação da biomassa. Esta técnica é controlada por duas etapas, a etapa de adsorção, que define a viabilidade técnica, na qual se deseja uma forte afinidade entre adsorvente e adsorbato, e a etapa de dessorção, a qual define a viabilidade econômica, já que exige um consumo de energia (Dantas,2009). A vantagem dessa técnica sobre o processo de absorção é a eficiente operação energética e regeneração atingida apenas com mudanças de pressão e/ou temperatura (Wong & Bioleti, 2002)

2.3-Fundamentos de adsorção

2.3.1-Tipos de adsorção

O processo de adsorção é baseado no princípio de que moléculas presentes em uma fase fluida, quando estão sob um dado estado termodinâmico, são atraídas por superfícies sólidas (ou adsorventes) de forma diferenciada. Este fenômeno está ligado à tensão interfacial do sistema heterogêneo e depende da temperatura, pressão, natureza e concentração da substância adsorvida. Depende também da natureza e estado de agregação do sólido adsorvente (Dantas, 2009; Ruthven, 1984).

A adsorção pode ser de dois tipos: química ou física (Castellan, 1978). A adsorção química, ou quimiossorção, é geralmente irreversível e envolve ligações químicas entre adsorvente e adsorbato. Já a adsorção física, ou fisissorção, é aquela em que as moléculas do adsorvente e adsorbato interagem por forças moleculares de Van der Waals e eletrostáticas, não causando, portanto, nenhuma alteração na natureza das espécies (Ruthven, 1984).

A adsorção é um processo espontâneo, causando uma diminuição da energia livre de Gibbs, sendo estritamente exotérmico quando o fluido se encontra em estado gasoso. Já o processo de dessorção, processo oposto à adsorção onde o adsorbato se desvencilha do adsorvente, é endotérmico (Ruthven,1984).

Assim, para se projetar uma unidade de separação por adsorção, é fundamental conhecer as isotermas de equilíbrio dos componentes.

2.3.2- Isotermas de adsorção

O processo adsorptivo é regulado muitas vezes pelo equilíbrio termodinâmico de fases. As isotermas de equilíbrio são relações entre a quantidade de gás adsorvido e a fugacidade de cada componente presente no sistema, a temperatura constante. Em baixas pressões a fugacidade de cada componente pode ser substituída pela pressão parcial de cada componente.

Em 1940, Brunauer, Deming, Emmett e Teller (BET) classificaram as isotermas de adsorção para equilíbrio gás-sólido em cinco tipos, ilustrados na Figura 2.

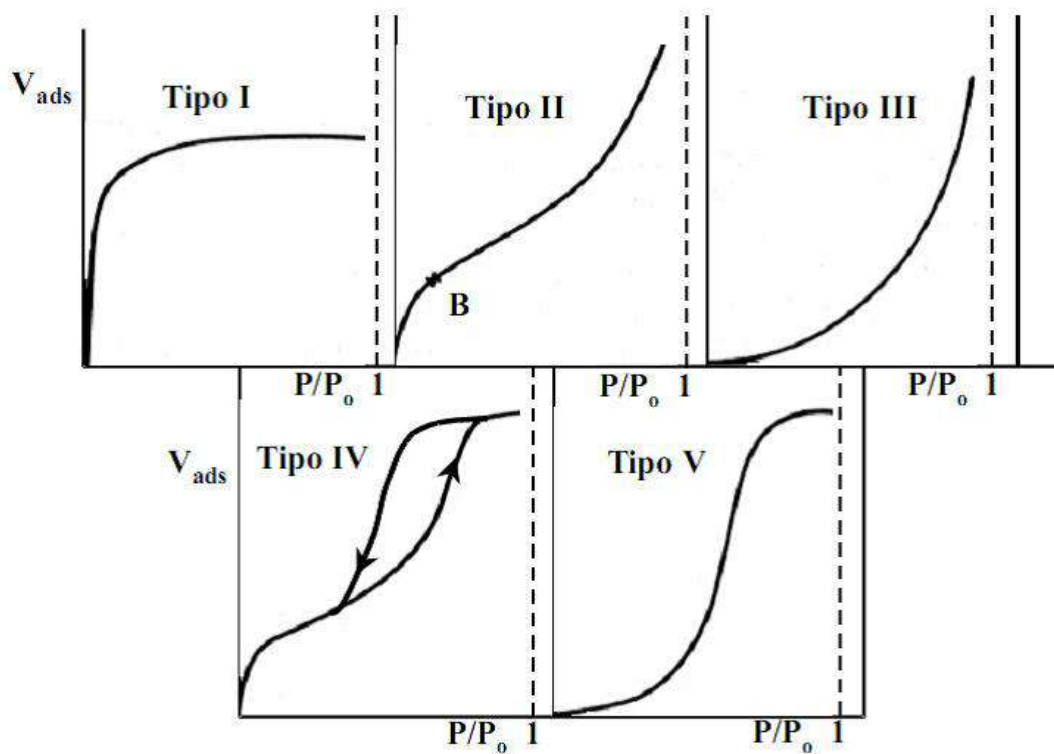


Figura 2- Classificação das isotermas (Brunauer *et al.*, 1940).

A isoterma do tipo I é característica dos adsorventes microporosos. Como uma única molécula do adsorvato pode preencher totalmente o poro, há um limite de saturação neste tipo de isoterma. Nas do tipo II e IV, os adsorventes possuem variados tamanhos

de poros, com isso, há a adsorção em monocamada até multicamada, seguida da condensação capilar. O ponto B da isoterma II na Figura 2 corresponde à completa formação da monocamada. Já o tipo IV caracteriza a formação de duas camadas superficiais adsorvidas: uma sobre as superfícies plana e outra nas paredes do poro. Porém, possui uma área externa pequena em relação à área total comparando-se com a do tipo II. As isotermas do tipo III e V aparecem quando as forças que originam monocamadas são fracas e possuem rara ocorrência (Duong D. Do, 1998).

2.3.3- Etapas da dinâmica de adsorção em um adsorvente poroso

A dinâmica de adsorção é definida em geral por quatro etapas, ilustradas na Figura 3. Os mecanismos de transporte de massa dentro do adsorvente são controlados pelas resistências associadas à difusão no ambiente poroso (Dantas, 2009).

A etapa 1 é o transporte do adsorvato do seio da solução fluida (bulk) até o filme que envolve a partícula.

A etapa 2 equivale à difusão externa, onde ocorre o transporte por difusão através do filme estagnado até a entrada dos poros do adsorvente, onde tem início a fase 3, a difusão interna, que é o transporte do adsorvato através dos poros da partícula.

Finalmente, na etapa 4 ocorre a adsorção propriamente dita, onde o adsorvato se liga a um sítio disponível do adsorvente.

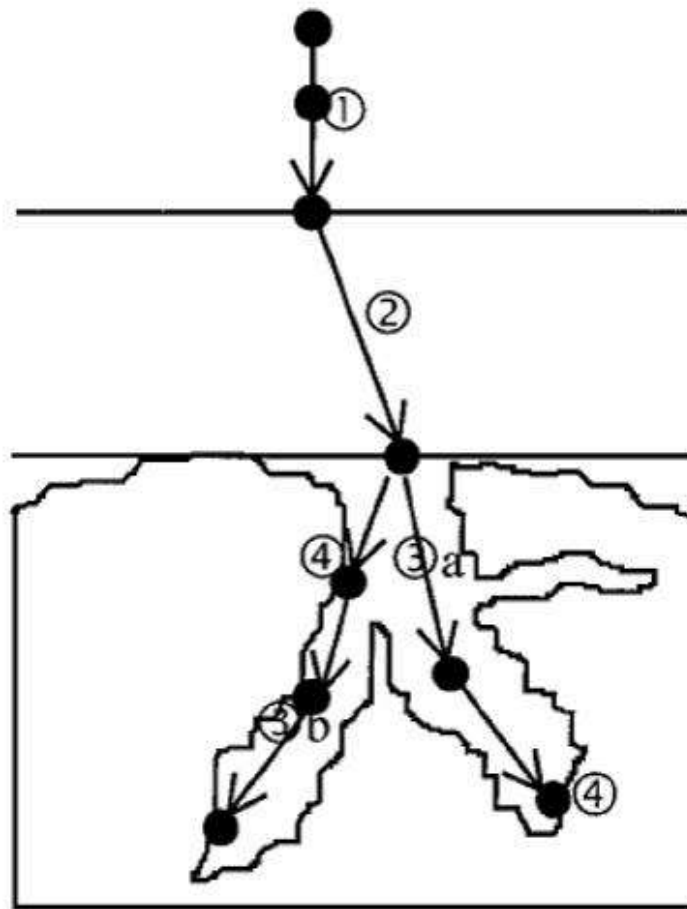


Figura 3-Etapas envolvidas na dinâmica de adsorção (Henner Schmidt-Traub, et al., 2005).

A resistência externa à transferência de massa é ocasionada pelo filme formado ao redor da partícula devido ao contatado comportamento hidrodinâmico do fluido que escoia em torno da partícula. Além da transferência de massa no filme, as moléculas de adsorvato se difundem para dentro da partícula porosa por difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão superficial e fluxo viscoso (Ruthven, 1984).

2.3.4-Processos cíclicos de separação de gases por adsorção

Até o início da década de 50, a utilização dos fenômenos de adsorção em processos industriais se restringia à secagem do ar e purificação dos gases de exaustão. Porém,

com o desenvolvimento de novos adsorventes, como as zeólitas sintéticas, e de novos processos, como os ciclos PSA, a adsorção passou a ser vista como um processo estratégico na separação de gases nas indústrias químicas e correlatas (Duong, 1998).

Atualmente, os processos cíclicos de adsorção têm sido bastante estudados e basicamente diferem no modo de regeneração do adsorvente (Dantas, 2009). Os dois principais processos são regeneração por modulação de temperatura (TSA) e regeneração por modulação de pressão (PSA).

O processo TSA (*Thermal Swing Adsorption*) é o mais antigo ciclo utilizado baseado no fenômeno de adsorção. Cada ciclo opera entre duas isotermas: a etapa de adsorção opera a baixas temperaturas e a de dessorção a altas temperaturas. É geralmente utilizado em processos de purificação, especialmente dessulfurização de gases e líquidos. Pode ser vantajoso quando aplicado a espécies fortemente adsorvidas, mas possui desvantagens como envelhecimento precoce do adsorvente e baixa eficiência energética (Dantas, 2009).

2.4-Processos do tipo PSA

Pressure Swing Adsorption (PSA) é o nome dado à técnica de separação de misturas gasosas que utilizam leitos empacotados com adsorventes em etapas alternativas de produção em altas pressões e regeneração do leito em baixas pressões. Consideraremos por exemplo um gás composto por dois componentes, concepção que pode ser facilmente expandida para misturas multicomponentes.

No conjunto de etapas correspondentes à produção, a mistura gasosa percola a coluna, onde os dois componentes irão interagir com a superfície sólida, a espécie que tiver uma maior afinidade com a fase sólida ficará adsorvida, enquanto a espécie menos adsorvida é cada vez mais enriquecida à medida do avanço da frente do escoamento. Isto ocorre até que a fase sólida entre em completo equilíbrio com a gasosa, não permitindo a adsorção de mais moléculas no sólido. No entanto, antes que ocorra o equilíbrio completo, a etapa de produção é interrompida, dando início à etapa de regeneração do leito. Para tal fim, diversas etapas à baixa pressão podem ser utilizadas para regeneração do leito. O tipo de separação aqui descrita corresponde à separação por teoria do equilíbrio, onde conforme se avança para o equilíbrio, uma espécie é preferencialmente

adsorvida em relação à outra. Outro tipo de separação é a por cinética de adsorção, no qual a adsorção de uma espécie é favorecida em relação à outra pela velocidade com que ela difunde no sólido e adsorve. A separação por equilíbrio é mais comum e é o caso envolvido na separação do dióxido de carbono do hidrogênio.

Um dos ciclos mais simples de serem operados é o ciclo de Skarstrom (Figura 4), onde a separação ocorre em quatro etapas:

- I. Produção: Gás percola o leito empacotado na maior pressão do sistema.
- II. Descompressão (Blowdown): A corrente de entrada é interrompida e a pressão do leito é reduzida.
- III. Purga: Parte do gás de produto é desviada para a coluna de baixa pressão, reduzindo a pressão parcial do componente mais adsorvido e promovendo uma extensão de sua remoção.
- IV. Pressurização: o gás de alimentação é permitido entrar na coluna com a saída fechada, elevando a pressão do leito e preparando-o para uma nova etapa de produção.

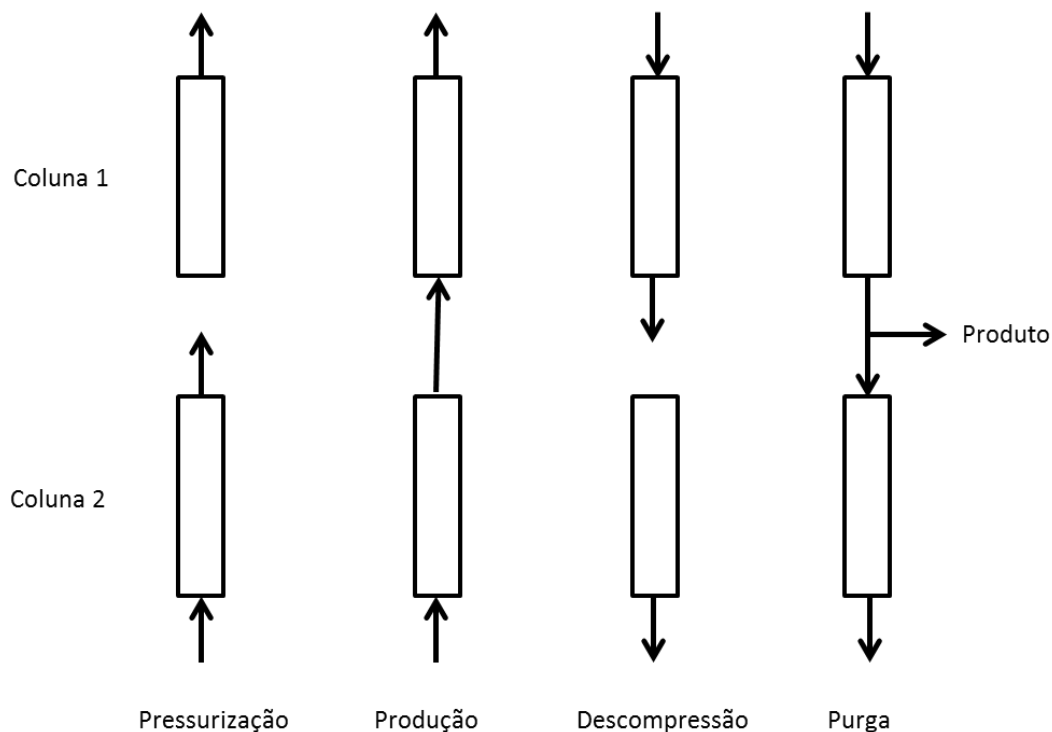


Figura 4-ciclo de Skarstrom

No entanto, para a separação de misturas onde o componente de maior afinidade com o sólido está em menor proporção, recomenda-se a utilização de um ciclo diferente. Neste, substitui-se a etapa de purga por uma de evacuação pelo posterior abaixamento da pressão do leito, recuperando uma corrente rica no componente mais retido (Ruthven et al. 1986, Haghpanah et al. 2013). Tal ciclo se encontra apresentado na Figura 5.

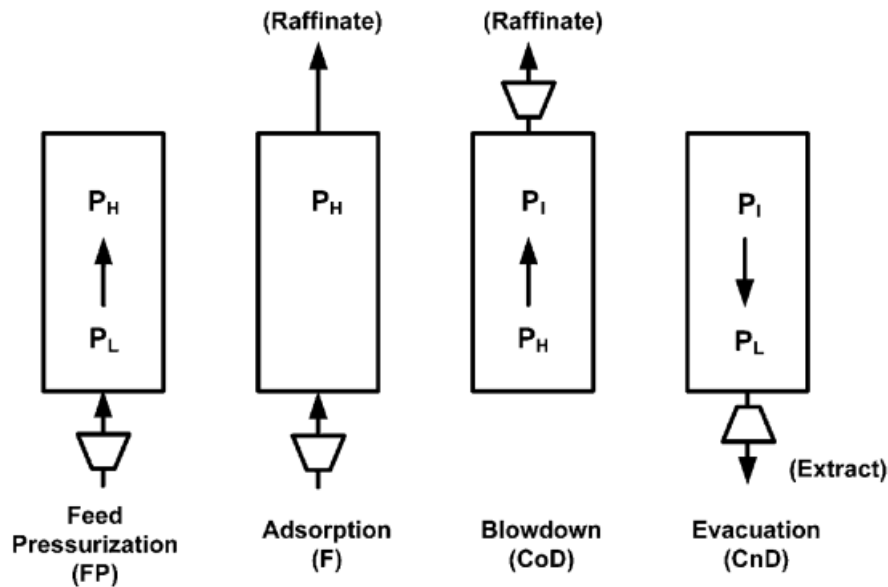


Figura 5- Ciclo em quatro etapas

2.5-Modelagem matemática do processo PSA

Uma grande variedade de modelos matemáticos para a descrição de processos PSA foi proposta, dos mais simples aos mais complexos. Entre esses, dois se destacam, o modelo de Teoria de Equilíbrio, e o Modelo Dinâmico (Ruthven, 1984). Quanto ao modelo de Teoria de Equilíbrio, ele se baseia em assumir equilíbrio local. Esse tipo de modelo contabiliza principalmente a conservação de massa, e ignora fenômenos de transporte. Esse tipo de abordagem tem as vantagens de ser simples e poder ser resolvido analiticamente, com isso o modelo fornece uma boa abordagem inicial sobre o problema. No entanto, o aspecto quantitativo dessa abordagem é restrito a sistemas em que a seletividade da adsorção é baseada no equilíbrio, e não há efeitos significativos de dispersão axial no leito ou resistência a transferência de massa no interior das partículas.

No que tange ao modelo dinâmico, modelo que foi adotado no presente trabalho, ele apresenta a desvantagem de não ter solução analítica na maioria dos casos, e assim, ao se utilizar métodos numéricos, há uma desvantagem computacional. No entanto, ele provém uma descrição mais realística do processo ao incluir os termos que o Modelo de Equilíbrio negligencia, ao contabilizar equilíbrio de adsorção não linear, perda de carga e efeitos térmicos. Apresentaram-se aqui os balanços de massa, energia e momento, bem como as equações constitutivas utilizadas nesse trabalho.

2.5.1- Balanço de Massa

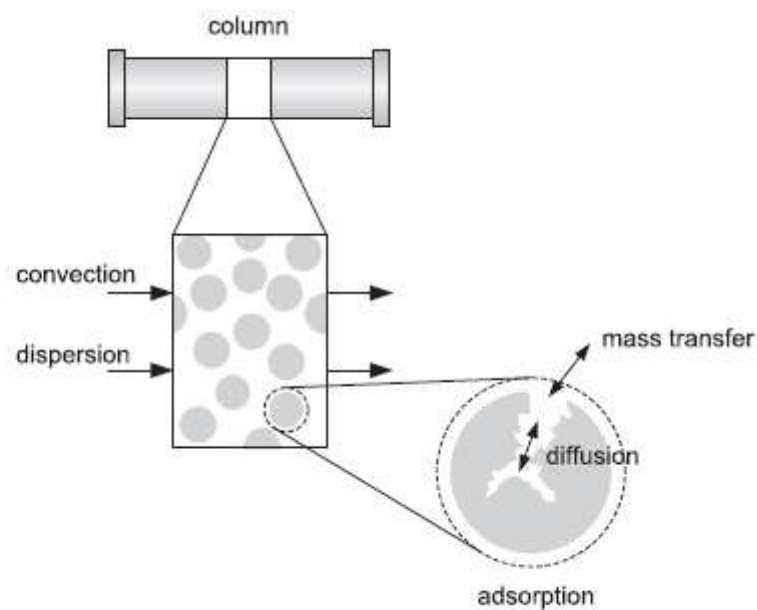


Figura 6- Representação de um leito de adsorção

O balanço de massa na coluna é descrito na Figura 6. Nessa ilustração é representada uma coluna unidimensional onde, em um volume diferencial, temos a fase fluida e as partículas porosas de adsorventes. Pode-se ainda, visualizar os fenômenos de transferência de massa que ocorrem na coluna, convecção e dispersão, bem como os fenômenos que ocorrem dentro da partícula porosa, transferência de massa externa, difusão interna e adsorção. Os efeitos contabilizados nesse trabalho foram:

- Advecção no leito;
- Dispersão na coordenada axial do leito;

- Transferência de massa para dentro da partícula através do filme líquido que envolve a partícula;
- Difusão para dentro do poro;
- Equilíbrio de adsorção.

As seguintes suposições foram feitas:

- Escoamento em plug flow com dispersão axial
- Gas ideal
- Cinética de adsorção descrita pelo modelo Linear Driving Force (LDF)
- Equilíbrio térmico instantâneo entre a fase gasosa e a fase sólida
- Ausência de gradientes de concentração, pressão e temperatura nas direções radiais
- Troca de calor entre o leito e a parede da coluna
- Propriedades do adsorvente constantes ao longo da coluna

É importante ressaltar que, o fluido dentro da partícula é considerado estacionário e não é influenciado pelo movimento da fase móvel, e assim não há necessidade da inclusão da convecção para dentro da partícula.

O balanço de massa é primeiro aplicado a fase móvel do leito, segundo Henner Schmidt-Traub 2005, o balanço na fase fluida é descrito por:

$$\frac{\partial [m_{acc,i}(x, t)]}{\partial t} = \dot{m}_{conv,i}^x(x, t) - \dot{m}_{conv,i}^{x+dx}(x, t) + \dot{m}_{disp,i}^x(x, t) - \dot{m}_{disp,i}^{x+dx}(x, t) - \dot{m}_{mt,i}(x, t) \quad (2.1)$$

$m_{acc,i}(x, t)$ é a massa acumulada na fase fluida, $\dot{m}_{conv,i}^x(x, t)$ e $\dot{m}_{conv,i}^{x+dx}(x, t)$ são o fluxo de massa que entra e sai por convecção no volume finito, $\dot{m}_{disp,i}^x(x, t)$ e $\dot{m}_{disp,i}^{x+dx}(x, t)$ são os termos que contabilizam os fluxos de massa por efeito de dispersão, e por fim, $\dot{m}_{mt,i}(x, t)$ é o fluxo de transferência de massa da fase

fluida para a fase s3lida. O balanço inclui a massa que entra e sai pelo volume de controle por efeitos difusivos e dispersivos, bem como a massa que 3 transferida para a fase s3lida. Usando uma aproximação da s3rie de Taylor de primeira ordem para fluxo de sa3da, temos:

$$\dot{m}^{x+dx} \approx \dot{m}^x + \frac{\partial \dot{m}^x}{\partial x} dx \quad (2.2)$$

Assim, a equação fica:

$$\frac{\partial m_{acc,i}}{\partial t} = - \frac{\partial (\dot{m}_{conv,i}^x + \dot{m}_{disp,i}^x)}{\partial x} dx - \dot{m}_{mt,i} \quad (2.3)$$

Fazendo as seguintes substituiç3es:

$$\frac{\partial m_{acc,i}}{\partial t} = \varepsilon_b \frac{\partial c_i}{\partial t} \quad (2.4)$$

$$\dot{m}_{conv,i}^x = \varepsilon_b v c_i \quad (2.5)$$

$$\dot{m}_{disp,i}^x = -\varepsilon_b D_{ax} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2.6)$$

Onde, ε_b 3 a porosidade no leito, e ε_p a porosidade na part3cula. E considerando:

$$\dot{m}_{mt,i} = \frac{\partial \bar{m}_{acc,ads,i}}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q_i}{\partial t} \quad (2.7)$$

Juntando as equações (2.4), (2.5), (2.6) , (2.6) e fazendo algumas pequenas modificações, teremos o balanço de massa para a fase móvel proposto por Ruthven, 1984:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial v c_i}{\partial x} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \left[\varepsilon_p \frac{\partial c_i}{\partial t} + (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \right] = D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (2.8)$$

A transferência de massa para dentro da partícula foi descrita pelo modelo LDF (Linear Driving Force), tal fenômeno é descrito como uma função linear da diferença de concentração em equilíbrio com a fase fluida e a concentração média na partícula.

$$\frac{\partial \bar{q}_i(r, t)}{\partial t} = k_l (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (2.9)$$

Onde, q_i^* é a concentração adsorvida em equilíbrio com a fase fluida e k_l é a constante LDF, essa constante é relacionada com o coeficiente no poro, através da relação abaixo, detalhes dessa relação são dados no apêndice I.

$$k_l = 15 \frac{D_h}{R_p^2} \quad (2.10)$$

O coeficiente de difusão no poro é representado por D_p e R_p representa o raio da partícula de adsorvente.

2.5.2-Balanço de energia

Como a adsorção gasosa é um fenômeno de natureza exotérmica, há sempre uma variação de temperatura no leito do sistema PSA. Essa variação de temperatura, dependendo de sua magnitude, pode reduzir significativamente a eficiência do processo

(Ruthven, 1984). Sendo assim, se faz necessária a introdução de um balanço de energia para contabilizar os efeitos térmicos. As hipóteses aqui feitas foram:

- Gradientes radiais de temperatura desprezíveis.
- Equilíbrio térmico instantâneo entre o fluido e as partículas adsorventes.
- Não há condutividade axial na coluna.
- Temperatura da parede constante.

O balanço então fica:

$$-K_{ax} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + C_g \frac{\partial(vT)}{\partial z} + \left(C_g + \frac{1-\epsilon}{\epsilon} C_s \right) \frac{\partial T}{\partial t} - \sum_i (-\Delta H_i) \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} + \frac{2h}{\epsilon r_{in}} (T - T_W) = 0 \quad (2.11)$$

Nesta equação, K_{ax} é o coeficiente de dispersão axial térmico, T a temperatura do sólido e do fluido, C_g o calor específico do gás, C_s o calor específico do adsorvente, ΔH_i a entalpia de adsorção do componente i , h o coeficiente de transferência de calor entre o gás e a parede, r_{in} o raio interno da coluna e T_W a temperatura da parede da coluna. O primeiro termo do balanço contabiliza a difusão térmica na coordenada axial, o segundo a advecção térmica na fase gasosa, o terceiro o acúmulo de energia na fase sólida e fluida, o quarto é o termo de geração de energia por conta da adsorção, e por fim, o quinto e último termo contabiliza o fluxo de calor através da parede.

2.5.3- Balanço de momento

A velocidade superficial foi relacionada com o gradiente de pressão segundo a equação de Ergun:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \frac{150L\mu(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3 d_p^2} u \quad (2.12)$$

Onde μ é a viscosidade dinâmica, L é o comprimento do leito e P a pressão no leito.

2.5.4- Demais equações constitutivas

2.5.4.1- Equação de estado

No presente trabalho, a lei do gás ideal foi usada para descrever a comportamento da fase fluida.

$$c_i = \frac{y_i p}{RT} \quad (2.13)$$

R é a constante dos gases ideais e y_i é a fração do componente i na fase fluida. A consideração de gás ideal é razoável aqui, já que o fator de compressibilidade calculado usando-se a EOS Peng-Robinson está entre 0.9 e 1 para todos os sistemas estudados aqui (Casas et al, 2012).

2.5.4.2- Isoterma

Para relacionar a quantidade adsorvida em equilíbrio com a concentração das espécies na fase fluida, devemos utilizar uma isoterma de equilíbrio. Essa isoterma, assume um equilíbrio químico entre as partes, no caso de um equilíbrio dinâmico isto significa que a velocidade com que as moléculas da fase fluida se adsorvem no catalisador é igual a velocidade com que elas desorvem do mesmo. Langmuir propôs uma isoterma simples que vem sendo usada com sucesso em muitos casos até hoje (Ruthven 1984). Nela a quantidade de gás adsorvido por um sólido é função da pressão de equilíbrio, suas hipóteses foram:

- Entidades são adsorvidas em locais fixos (sem mobilidade).
- Cada sítio ativo acomoda somente uma espécie.
- A adsorção é energeticamente idêntica, mesmo calor de adsorção para todos os sítios.

Tendo então as seguintes variáveis:

n^a = quantidade adsorvida

n_m^a = quantidade máxima adsorvida (monocamada)

P = Pressão de equilíbrio

θ = fração da superfície ocupada

$$\theta = \frac{n^a}{n_m^a} \quad (2.14)$$

Assim, podemos definir a velocidade de adsorção como:

$$v_{ads} \propto \frac{\text{n}^\circ \text{ de espécies que colidem}}{\text{unidade de área e tempo}} \quad (2.15)$$

$$v_{ads} \propto P (1 - \theta) \quad (2.16)$$

Para se tornar uma igualdade, devemos inserir uma constante:

$$v_{ads} = k_a P (1 - \theta) \quad (2.17)$$

Sendo essa constante função da temperatura, essa relação é descrita pela equação de Arrhenius:

$$k_a = f(T) \quad (2.18)$$

Assim, podemos definir a velocidade de adsorção como:

$$v_{ads} \propto \frac{n^\circ \text{ de espécies que colidem}}{\text{Unidade de área e tempo}} \quad (2.19)$$

$$v_{ads} \propto P (1 - \theta) \quad (2.20)$$

Para se tornar uma igualdade, devemos inserir uma constante:

$$v_{ads} = k_a P (1 - \theta) \quad (2.21)$$

Sendo essa constante função da temperatura, essa relação é descrita pela equação de Arrhenius:

$$k_a = f(T) \quad (2.22)$$

$$k_a = k_0 \exp\left(\frac{-E_{ads}}{RT}\right) \quad (2.23)$$

Onde, k_a é a constante de adsorção, k_0 é uma constante de proporcionalidade, E_{ads} a energia de ativação da adsorção, R a constante dos gases ideais e T a temperatura. Fazendo uma dedução análoga para a dessorção temos:

$$v_{des} \propto \theta \quad (2.24)$$

$$v_{des} = k_d \theta \quad (2.25)$$

Como já tido anteriormente, no equilíbrio $v_{ads} = v_{des}$ e então, igualando as equações:

$$k_a P (1 - \theta) = k_d \theta \quad (2.26)$$

Então:

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{k_a}{k_d} P \quad (2.27)$$

Definimos então a razão entre as constantes de adsorção e dessorção, como a constante de equilíbrio de adsorção:

$$K = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.28)$$

E assim, após um simples algebrismo, temos a Isoterma de Langmuir:

$$\theta = \frac{n^a}{n_m^a} = \frac{KP}{(1 + KP)} \quad (2.29)$$

Basta um olhar um pouco mais atento na equação acima e o leitor perceberá que, para sistemas em baixas pressões ou altas temperaturas (alto K), a expressão acima se resume a:

$$\theta = \frac{n^a}{n_m^a} = KP \quad (2.30)$$

Onde a quantidade adsorvida é uma função linear da pressão parcial da espécie, essa equação é conhecida como lei de Henry. É fácil observar também que no caso oposto, altas pressões e baixas temperaturas a fração coberta tende para um. Até o momento deduzimos todas as equações para sistema de apenas um componente. Expandindo-se para dois componentes gasosos, A e B, adsorvidos simultaneamente sem dissociação teremos:

θ_V = fração de superfície não ocupada

$$\theta_V = 1 - \theta_A - \theta_B \quad (2.31)$$

$$k_{adsA}P_A (1 - \theta_A - \theta_B) = k_{desA}\theta_A \quad (2.32)$$

$$k_{adsB}P_B (1 - \theta_A - \theta_B) = k_{desB}\theta_B + \quad (2.33)$$

Igualando as duas últimas equações teremos:

$$\frac{\theta_A}{\theta_B} = \frac{K_A P_A}{K_B P_B} \quad (2.34)$$

Separando as equações, teremos a expressão para a isoterma de Langmuir com competição:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{K_B P_B + K_A P_A} \quad (2.35)$$

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_B P_B + K_A P_A} \quad (2.36)$$

Generalizando para mais de dois componentes:

$$\theta_i = \frac{K_i P_i}{(1 + \sum_{j=1}^n K_j P_j)} \quad (2.37)$$

Onde n é o número de componentes. Substituindo a fração ocupada e colocando a isoterma em termos de concentração temos por fim:

$$q_i^* = \frac{q_{i,\max} K_i P_i}{(1 + \sum_{j=1}^n K_j P_j)} \quad (2.38)$$

Outra isoterma bastante utilizada para descrever a adsorção de CO₂ é a Isoterma de Sips, ela é similar à Isoterma de Langmuir com a diferença que o produto da constante de atividade pela pressão parcial é elevado a um expoente que varia de 0 a 1 e representa a homogeneidade do adsorvente. Quando esse parâmetro é igual a 1 o adsorvente é considerado homogêneo e a Isoterma de Sips fica idêntica a de Langmuir.

$$q_i = \frac{q_{i,\max} (K_i P_i)^{s_i}}{(1 + \sum_1^i (K_i P_i)^{s_i})} \quad (2.39)$$

2.6-Métodos para solução do modelo matemático

Para simular rigorosamente um processo de adsorção usando modelos que descrevam detalhadamente os fenômenos, se faz necessário a utilização de técnicas robustas de simulação numérica. É essencial que se utilize métodos rápidos e robustos o suficiente para se solucionar problemas complexos, enquanto se captura a dinâmica do processo. É da própria natureza das equações de conservação, frentes abruptas de concentração e temperatura se propagando ao longo da coluna de adsorção. Garantir acurácia e estabilidade do programa de simulação nessas situações é desafiador, especialmente quando se lida com isotermas altamente não lineares. Diversos métodos foram usados para a simulação de processos de adsorção, como diferenças finitas (Carter,1983), colocação ortogonal (Raghavan; Ruthven, 1983), elementos finitos (Kikkinides & Yan, 1993) e volumes finitos (Cruz, 2005). Literatura recente tem mostrado que o método de volumes finitos oferece estabilidade e robustez para ampla gama de sistemas (Haghpanah,, 2013). Nessa técnica se resolve a forma integral das equações no lugar da forma diferencial, o que permite um fechamento melhor dos balanços de massa, energia e momento. Para os casos que em que há a propagação de descontinuidades abruptas no sistema, os métodos Total Variation Diminishing (TVD) e Weighted Essentially nonoscillatory (WENO) têm sido aplicados com sucesso para a redução de oscilações não físicas em torno de descontinuidades. A diferença básica entre os diversos esquemas de volumes finitos residem na maneira em que relacionam os valores nas fronteiras com os valores nodais dos volumes finitos. Os métodos TVD atingem um alto desempenho através da utilização dos limitadores de fluxo. Desta forma, ele combina a acurácia de métodos de alta ordem com a estabilidade de métodos de baixa ordem. Já o WENO é um método não linear adaptativo que escolhe automaticamente o método mais suave, dependendo da região, para evitar oscilações não físicas próximas a descontinuidades. Abaixo temos uma representação esquemática da discretização por volumes finitos em um leito fixo.

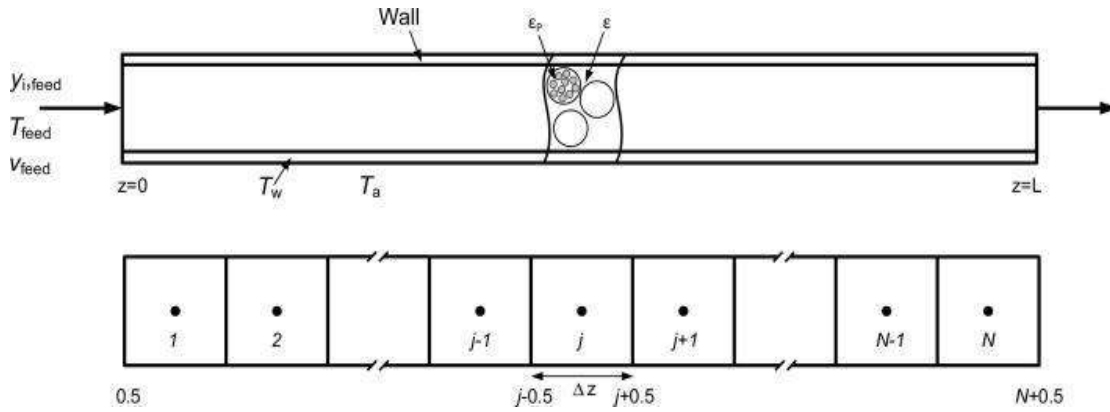


Figura 7- Esquema de discretização de um leito de adsorção por volumes finitos.

Para a discretização do sistema no espaço, o leito é dividido em N células, cada uma com um volume ΔV , conforme a Figura 7. Qualquer quantidade conservada f é aproximada por uma média na célula dada pela Equação 2.40. As derivadas espaciais nas equações de transporte são obtidas através da integração em cada célula j entre as fronteiras $j - 0,5$ e $j + 0,5$.

$$f_j(t) = \frac{1}{\Delta V} \int_{V_j} f(t) dV \quad j = 1, \dots, N \quad (2.40)$$

Os diversos esquemas de volumes finitos diferem na maneira em que se relacionam os valores nas fronteiras com os valores nodais. No método mais simples aqui analisado, o UDS (upwind differentiation scheme), os valores são relacionados por:

$$f_{j+0,5} = f_j \quad (2.41)$$

Dada esta igualdade, pode-se inferir que o esquema de volumes finitos fica reduzido a uma aproximação de diferenças finitas. Portanto, enquanto tal esquema é não oscilatório e relativamente simples de implementar, ele causa dispersão numérica, levando à uma baixa acurácia dos resultados calculados.

Já os esquemas TVD aqui apresentados, van Leer e Superbee, correlacionam os valores na parede com os nodais por:

$$f_{j+0,5} = f_j + 1/2\phi(r_{j+0,5})(f_{j+1} - f_j) \quad (2.42)$$

Onde:

$$r_{j+0,5} = \frac{f_j - f_{j-1} + \delta}{f_{j+1} - f_j + \delta} \quad (2.43)$$

$r_{j+0,5}$ é a razão de inclinação sucessiva, que é utilizada para medir o quão suave é a solução, e a constante δ é um número muito pequeno, tipicamente 10^{-10} . A diferença entre os dois métodos TVD citados repousa nas funções limitadoras de fluxo ϕ . Elas são usadas em esquemas de alta resolução, para evitar as oscilações falsas que poderiam ocorrer com esquemas de alta ordem discretizados devido a descontinuidades ou mudanças bruscas no domínio solução. O uso de limitadores de fluxo, juntamente com um regime de alta resolução apropriada, faz as soluções totais diminuírem a variação. A ideia principal por trás da construção de esquemas limitadores de fluxo é limitar as derivadas espaciais para valores realistas. Para problemas científicos e de engenharia isso geralmente corresponde a valores fisicamente realizáveis e significativos. Eles são usados em esquemas de alta resolução para resolver os problemas descritos por equações diferenciais parciais e só entram em operação quando frentes de onda íngrimes estão presentes. Sendo a função limitadora de fluxo para o Van Leer:

$$\phi(r_{j+0,5}) = \frac{r_{j+0,5} + |r_{j+0,5}|}{1 + |r_{j+0,5}|} \quad (2.44)$$

E Superbee:

$$\phi(r_{j+0,5}) = \max[0, \min(2r_{j+0,5}, 1), \min(r_{j+0,5}, 2)] \quad (2.45)$$

Para o esquema WENO, a relação é dada por:

$$f_{j+0,5} = \frac{\alpha_{0,j}}{\alpha_{0,j} + \alpha_{1,j}} \left[\frac{1}{2} (f_j + f_{j+1}) \right] + \frac{\alpha_{1,j}}{\alpha_{0,j} + \alpha_{1,j}} \left[\frac{3}{2} f_j - \frac{1}{2} f_{j-1} \right] \quad (2.46)$$

Onde:

$$\alpha_{0,j} = \frac{\frac{2}{3}}{(f_{j+1} - f_j + \delta)^4} \quad \alpha_{1,j} = \frac{\frac{1}{3}}{(f_j - f_{j-1} + \delta)^4} \quad (2.47)$$

Note que, o cálculo dos limitadores de fluxo exige o valor das variáveis de estado em $j, j - 1$ e $j + 1$. Para os valores em $j = 2, \dots, N - 1$, a implementação é direta. No entanto, a célula $j = 1$ exige os valores em $j = 0, 1$ e 2 , sendo o valor em $j = 0$ desconhecido. Portanto, duas abordagens podem ser tomadas para esse problema. A primeira é a criação de uma célula fantasma nas extremidades do leito. Outra possibilidade é a aproximação de meia célula, aproximação usada no presente trabalho, onde se considera que a mudança entre f_0 e $f_{0,5}$ é idêntica à mudança entre $f_{0,5}$ e f_1 , obtendo dessa forma:

$$f_1 - f_0 = 2(f_1 - f_{0,5}) \quad (2.48)$$

3-Metodologias

3.1-Modelo matemático utilizado

O sistema de equações, em sua forma dimensionada, resolvido no presente trabalho corresponde a:

- Balanço de massa por componente

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial v c_i}{\partial x} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (3.1)$$

- Balanço de massa global

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial vc}{\partial x} + \frac{(1 - \varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \sum_i^n \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0 \quad (3.2)$$

- Balanço de massa na partícula com aproximação do tipo LDF

$$\frac{\partial \bar{q}_i(r, t)}{\partial t} = k_l(q_i^* - \bar{q}_i) \quad (3.3)$$

- Balanço de energia

$$\begin{aligned} -K_{ax} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + C_g \frac{\partial(vT)}{\partial x} + \left(C_g + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} C_s \right) \frac{\partial T}{\partial t} - \sum_i (-\Delta H_i) \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial q_i}{\partial t} \\ + \frac{2h}{\varepsilon r_{in}} (T - T_W) = 0 \end{aligned} \quad (3.4)$$

- Balanço de momento

$$\frac{\partial P}{\partial x} = - \frac{150L\mu(1 - \varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3 d_p^2} v \quad (3.5)$$

- Isoterma de adsorção

$$q_i = \frac{q_{i,max} K_i P_i}{(1 + \sum_1^i K_i P_i)} \quad (3.6)$$

Tal que a constant de associação K_i é dependente da temperatura de acordo com a equação (3.7)

$$K_i = K_{i,0} \exp\left(-\frac{\Delta H_i}{RT}\right) \quad (3.7)$$

- Equação de estado

$$c_i = \frac{y_i P}{RT} \quad (3.8)$$

3.2-Discretização do sistema de equações

A discretização das equações, pelo método de volumes finitos, acima mencionadas já na forma adimensionadas dá origem a um sistema de equações diferenciais ordinárias descrito pelas equações (3.9) até (3.12). As variáveis adimensionadas e os parâmetros de adimensionalização podem ser consultados no Apêndice II.

- Balanço de massa por componente

$$0 = \frac{1}{Pe} \frac{1}{\Delta z} \left(\frac{P}{T} \Big|_{j+0,5} \frac{y_{i,j+1} - y_{i,j}}{\Delta z} - \frac{P}{T} \Big|_{j-0,5} \frac{y_{i,j} - y_{i,j-1}}{\Delta z} \right) \quad (3.9)$$

$$- \frac{1}{\Delta z} \left(\frac{y_i P}{T} v \Big|_{j+0,5} - \frac{y_i P}{T} v \Big|_{j-0,5} \right) - \psi \frac{\partial x_{i,j}}{\partial t} - \frac{y_{i,j}}{T_j} \frac{\partial P_j}{\partial t}$$

$$+ \frac{P_j y_{i,j}}{T_j^2} \frac{\partial T_j}{\partial t} - \frac{P_j}{T_j} \frac{\partial y_{i,j}}{\partial t}$$

- Balanço de massa global

$$0 = - \frac{1}{\Delta z} \left(\frac{P}{T} v \Big|_{j+0,5} - \frac{P}{T} v \Big|_{j-0,5} \right) - \psi \sum_{i=1}^{n_{comp}} \frac{\partial x_{i,j}}{\partial t} + \frac{P_j}{T_j^2} \frac{\partial T_j}{\partial t} - \frac{1}{T_j} \frac{\partial P_j}{\partial t} \quad (3.10)$$

- Equação da cinética LDF

$$\frac{\partial x_{i,j}}{\partial t} = \alpha_l (x_{i,j}^* - x_{i,j}) \quad (3.11)$$

- Balanço de energia

$$0 = \Omega_{1,j} \frac{1}{\Delta z} \left(\frac{T_{j+1} - T_j}{\Delta z} - \frac{T_j - T_{j-1}}{\Delta z} \right) - \Omega_{2,j} \frac{1}{\Delta z} (vP|_{j+0,5} - vP|_{j-0,5}) \quad (3.12)$$

$$- \Omega_{3,j} T_j \sum_{i=1}^{n_{comp}} \frac{\partial x_{i,j}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{n_{comp}} (\sigma_{i,j} \frac{\partial x_{i,j}}{\partial t}) - \Omega_{4,j} (T_j - T_{W,j}) - \Omega_{2,j} \frac{\partial P_j}{\partial t} - \frac{\partial T_j}{\partial t}$$

- Nas paredes das células, a velocidade é computada por:

$$v_{j+0,5} = - \frac{1}{\Delta z} \frac{4}{150} \left(\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \right)^2 r_p^2 \frac{P_0}{\mu v_0 L} (P_{j+1} - P_j) \quad (3.13)$$

Onde, Pe é o número de Péclet $\frac{Lv}{D_{ax}}$, $x_{i,j}$ é a quantidade adsorvida adimensionada, Δz é o tamanho do volume finito, P é uma pressão de referência, T uma temperatura de referência. ψ , $\Omega_{i,j}$, $\sigma_{i,j}$ são um parâmetros de adimensionalização.

3.3-Experimentos de referência

Os dados experimentais usados no presente trabalho foram retirados da literatura, e correspondem aos dados das isotermas de adsorção (Schell et al 2011), e as curvas de ruptura (Casas et al, 2012). É descrito abaixo, sucintamente o funcionamento dos experimentos para a determinação das isotermas, e depois é descrito com mais detalhes o funcionamento do experimento, com o qual se tentou modelar neste trabalho.

3.3.1- Equilíbrio de adsorção

Os experimentos foram conduzidos com um adsorvente comercial, Carvão ativado comercial “AP 3-60 “da empresa Chemviron Carbon (Alemanha), aglutinado na forma de *pellets* cilíndricos com um diâmetro de 3 mm. As isotermas de componentes puros foram mensuradas gravimetricamente usando uma balança de suspensão magnética da empresa Rubotherm. Schell et al, 2012 estimou os parâmetros presentes na Tabela 1, a partir os dados experimentais. As isotermas geradas e os pontos experimentais para o CO₂ podem ser visualizadas nas Figuras 8 e 9.

A quantidade adsorvida em excesso é calculada para descontar o efeito do empuxo gerado pela massa de gás. E pode ser relacionada com a adsorção absoluta (Isoterma) da seguinte forma (Schell et al, 2012):

$$q_i^{excesso} = \frac{q_{i,max}K_iP_i}{(1 + \sum_1^i K_iP_i)} \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_{ads}}\right) \quad (3.14)$$

Onde, $q_i^{excesso}$ é a quantidade adsorvida em excesso, ρ_b é a densidade da fase bulk e ρ_{ads} é a densidade da fase adsorvida. Os gráficos para H₂ não puderam ser gerados porque o autor não forneceu dados da densidade da fase adsorvida.

O ajuste da Isoterma de Langmuir aos dados experimentais em baixas pressões e baixas temperaturas mostrou-se qualitativamente pior do que o ajuste feito para a Isoterma de Sips. Segundo Schell et al, 2012 está pequena diferença pode causar discrepância na previsão das curvas de ruptura.

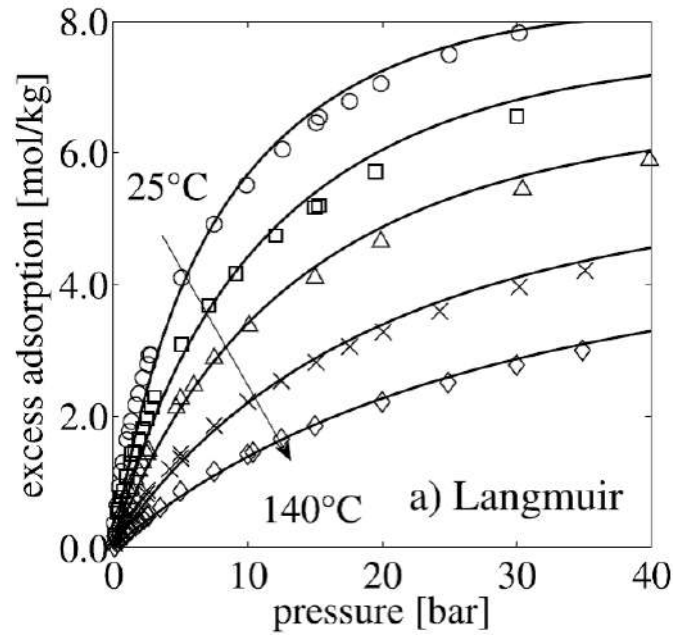


Figura 8- Adsorção em excesso de CO₂ puro em função da pressão calculado a partir da Isoterma de Langmuir. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, e a linhas ao ajuste da isoterma para diferentes temperaturas: 25°C círculos, 45°C quadrados, 65°C triângulos, 100°C cruces e 140°C losangos. Schell et al, 2012

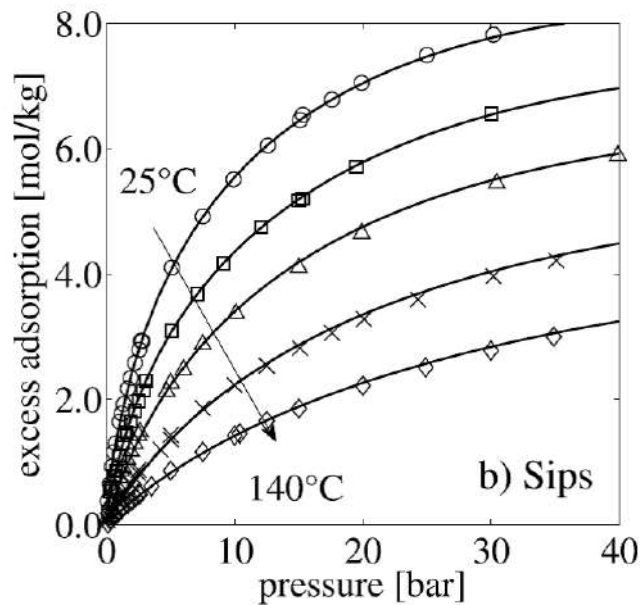


Figura 9- Adsorção em excesso de CO₂ puro em função da pressão calculado a partir da Isoterma de Sips. Os símbolos correspondem aos dados experimentais, e a linhas ao ajuste da isoterma para diferentes temperaturas: 25°C círculos, 45°C quadrados, 65°C triângulos, 100°C cruces e 140°C losangos. Schell et al, 2012

Tabela 1-Parâmetros da Isoterma de Langmuir

Langmuir	CO ₂	H ₂
$q_{i,max}$ [mol/Kg]	5657,17	2712,45
K_i [1/Pa]	$1,12 \times 10^{-6}$	$5,32 \times 10^{-8}$

3.3.2- Curvas de ruptura

Todos os experimentos foram conduzidos em uma coluna de adsorção montada como na representado na Figura 10, onde todas as etapas básicas do PSA podem ser efetuadas (Pressurização, Adsorção, Blowdown e Purga). A coluna, de aço inoxidável, tem comprimento de 1,2 m e um diâmetro interno de 2.5 cm. É equipada com um aquecimento elétrico controlado usando-se um termopar montado na parte exterior da parede da coluna. Para garantir uma distribuição uniforme do calor na parede exterior da coluna, um fio de aquecimento é embutido em duas conchas de metal, segundo a qual a parte interna é feita de cobre e a parte exterior de latão. Toda a coluna é isolada, para permitir experiências em diferentes temperaturas e para minimizar as perdas de calor a temperatura elevada. Cinco termopares adicionais foram posicionados igualmente espaçados no interior da coluna, ou seja, a 10 , 35 60 , 85 e 110 cm, em relação à entrada da coluna, a temperatura do gás que entra e que sai da coluna também foi monitorada.

Um controlador de vazão mássica (MFC) foi posicionado na corrente de alimentação. A sua precisão é referida como sendo superior a 2,5%. No entanto, segundo Casas et al, 2012, o desvio pode ser maior nas proximidades da vazão mínima de funcionamento do MFC.

A pressão do sistema é mantida por um regulador de pressão por retorno (BPR-back pressure regulator), montado a jusante da coluna. Além disso, a queda de pressão no leito foi medida com dois transdutores de pressão instalados na entrada e na saída da coluna. Uma combinação de válvulas operadas de forma automática e manual permitiu uma escolha flexível da rota de alimentação. A operação foi controlada por meio do

software desenvolvido no próprio laboratório em LabVIEW, reforçado pelo uso de instrumentos virtuais (VIs), que foram desenvolvidos especificamente para esta configuração. Por fim, a análise da composição do gás de saída foi feita usando um espectrômetro de massa (MS).

O procedimento experimental utiliza na operação do equipamento consistiu em antes de cada experiência, a MS foi calibrado usando misturas de CO₂ / H₂ padronizadas. A coluna foi então primeiro aquecida para a temperatura do experimento e em seguida pressurizada na pressão desejada usando hélio (inerte). Uma vez que a pressão desejada foi alcançada, a alimentação foi trocada para a mistura de CO₂/ H₂ escolhida e a sua vazão mássica mantida pelo MFC em um valor de 10 cm³/s. Note que embora todas as experiências tenham sido realizadas na mesma velocidade de alimentação, o fluxo molar sofreu alterações a depender da composição do gás, pressão e temperatura. O adsorvente foi regenerado antes de cada experiência por aplicação de vácuo durante 45 minutos. Após uma série de no máximo quatro experiências, a coluna foi regenerada sob condições mais drásticas, isto é, mantendo-o a 150 °C sob vácuo durante 1 h 30 min.

Os dados utilizados no presente trabalho foram obtidos por Casas et al 2012, e se encontram na Tabela 2. As correlações usadas para os parâmetros calculados são apresentadas na próxima seção.

Tabela 2-Parâmetros usados no modelo

Parâmetro	Símbolo	Origem	Valor
Comprimento da coluna	L	Equipamento	1,20 [m]
Raio interno da coluna	R _i	Equipamento	0,0125[m]
Raio externo da coluna	R _o	Equipamento	0,02[m]
Porosidade do leito	ε _b	Medido	0,403
Porosidade total	ε _t	Calculado	0,742
Densidade do bulk	ρ _b	Medido	507[kg/m ³]

Densidade da partícula	ρ_p	Especificado	850[kg/m ³]
Área específica	a_p	Especificado	8,5 x 10 ⁸ [m ² /m ³]
Capacidade calorífica do sólido	C_s	Especificado	1000[J/K m ³]
Capacidade calorífica do gás	C_g	Especificado	[J/K m ³]
Difusão molecular	D_m	Calculado	4,3 x 10 ⁻⁶ [m ² /s]
Calor de adsorção CO₂	$-\Delta H_{CO_2}$	Clausius-Clapeyron	-26000 [J/mol]
Calor de adsorção H₂	$-\Delta H_{H_2}$	Clausius-Clapeyron	-26000 [J/mol]
Constante LDF CO₂	k_{CO_2}	Estimado	0.15[1/s]
Constante LDF H₂	k_{H_2}	Estimado	1.0[1/s]
Coefficiente de dispersão mássica axial	D_{ax}	Calculado	7,88 x 10 ⁻⁵ [m ² /s]
Coefficiente de dispersão térmica axial	K_{ax}	Calculado	2,848 x 10 ⁻⁶ [m ² /s]
Coefficiente de transferência de calor	h	Estimado	5 [J/m ² s K]

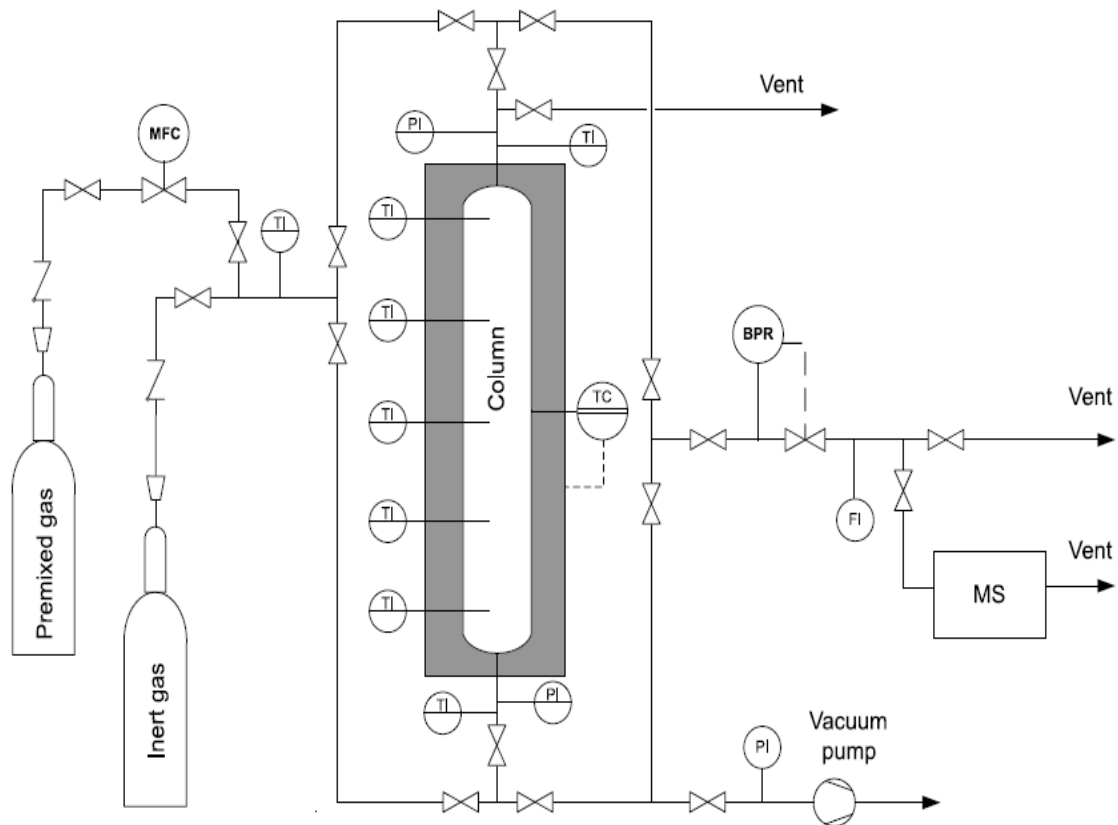


Figura 10-Ilustração do aparato experimental da unidade de PSA

3.4-Parâmetros calculados

Os coeficientes de dispersão axial mássica e térmica foram calculados através de correlações. O coeficiente mássico de dispersão axial foi calculado contabilizando os efeitos de difusão molecular e turbulência através da seguinte equação (Ruthven, 1984).

$$D_{ax} = \lambda_1 D_m + \lambda_2 d_p u / \varepsilon \quad (3.15)$$

Os fatores λ_1 e λ_2 dependem da estrutura interna do adsorvente e do comportamento hidrodinâmico da fase fluida, respectivamente. E d_p é o diâmetro da partícula de adsorvente. Foram usados valores típicos desses parâmetros para os cálculos, que são iguais a 0,7 e 0,5 (Ruthven, 1984). A dispersão térmica axial foi definida em função da dispersão mássica da seguinte maneira (Ruthven, 1984).

$$K_{ax} = D_{ax} C_g \quad (3.16)$$

Onde C_g é a capacidade calorífica da fase gasosa, e K_{ax} é o coeficiente de dispersão axial.

4-Resultados

4.1.1-Teste de convergência de malha

A obtenção de uma solução analítica para o sistema de equações apresentado no Capítulo 3 é inviável, equações 3.9 a 3.13. Deste modo, o leito foi subdividido em n volumes de controle, para a obtenção de soluções aproximadas das variáveis constitutivas do sistema em cada célula, através dos esquemas de volumes finitos aqui apresentados. Devido à própria natureza das soluções numéricas, à medida que se aumenta o número de volumes, menor tende a ser o erro de aproximação. De modo a se realizar um teste de convergência, visando analisar o número de células capazes de apresentar uma solução com erros aceitáveis simularam-se, com as condições descritas na Tabela 3, os perfis de concentração de CO_2 e H_2 na saída da coluna de adsorção para diferentes valores de n (número de volumes). Essas condições foram escolhidas por serem consideradas condições de maior dificuldade para a simulação, como alta pressão e alta concentração da espécie mais fortemente adsorvida na entrada.

Tabela 3-Condições do sistema na simulação dos perfis de concentração para o teste de convergência

Condições de operação	Valor
Pressão na etapa de adsorção	25 bar
Temperatura do sistema	25°C
Fração molar de CO_2	0,75
Vazão	$7,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$

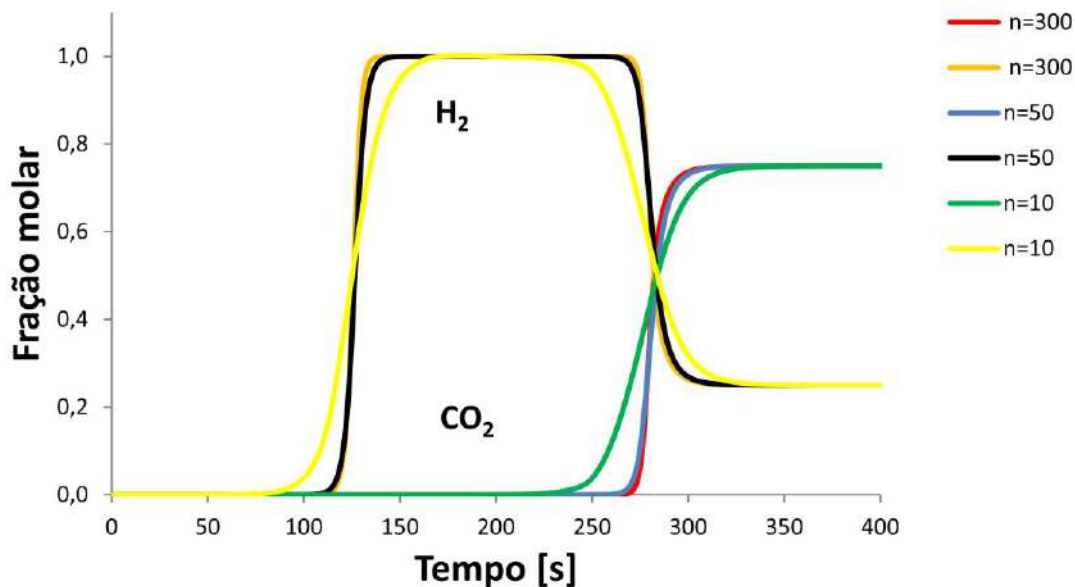


Figura 11-Perfil de composição na saída da coluna para diferentes números de volumes finitos

É possível observar na Figura 11 que a diferença entre os perfis de ruptura obtidos com 300 e com 50 volumes finitos não é apreciável. Além disto, variação da solução utilizando 50 volumes finitos comparada com a utilização de 10 volumes finitos é considerável. Portanto, foi escolhido $n = 50$ como base de comparação para a análise da solução com números de volumes inferiores. Sendo assim, se fez necessária a definição de um parâmetro quantitativo para a escolha do número ideal de volumes finitos.

4.1.2-Desvio Quadrático

O desvio quadrático foi definido como o quadrado da diferença da fração molar de um componente i em um passo no tempo j e a fração molar no tempo correspondente da curva de referência, analisado na saída do leito.

$$DQ_{i,j} = (y_{i,j} - y_{i,j}^{ref})^2 \quad (4.1)$$

Também foi definido o desvio quadrático médio σ^2 , como sendo o somatório dos desvios quadráticos em todos os instantes de tempo dividido pelo número total de passos no tempo.

$$\sigma_i^2 = \sum_j^{\text{passos no tempo}} \frac{(y_{i,j} - y_{i,j}^{\text{ref}})^2}{\text{número total de passos no tempo}} \quad (4.2)$$

Foi escolhida como curva de referência, o perfil de ruptura para $n=50$, e foi calculado o desvio quadrático e o desvio quadrático médio para $n=40, 30, 20$ e 10 , nas condições da estabelecidas na Tabela 3. Os desvios quadráticos médios são mostrados nas Figuras 12 e 13.

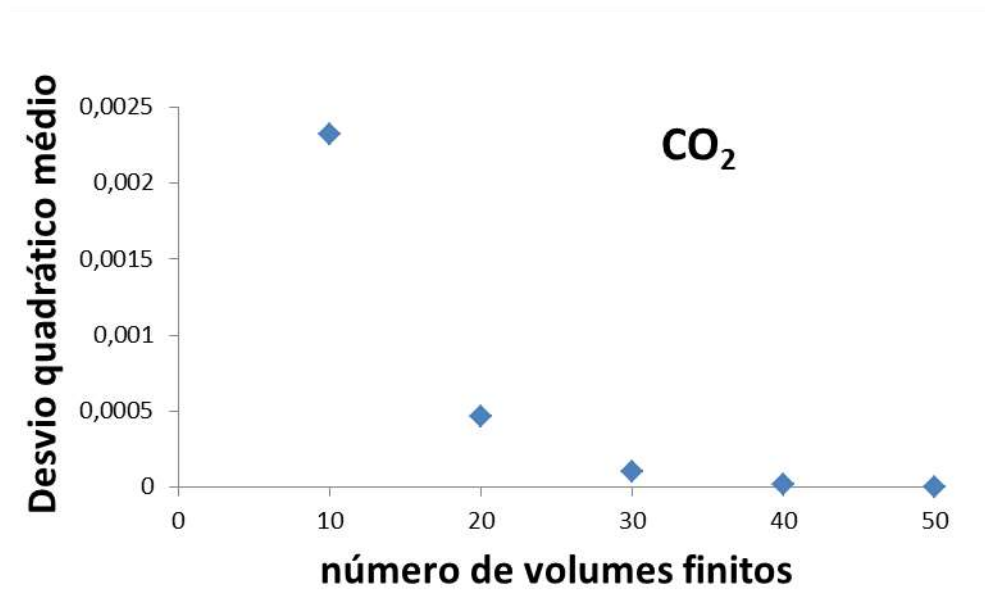


Figura 12-Desvio quadrático médio para o CO₂

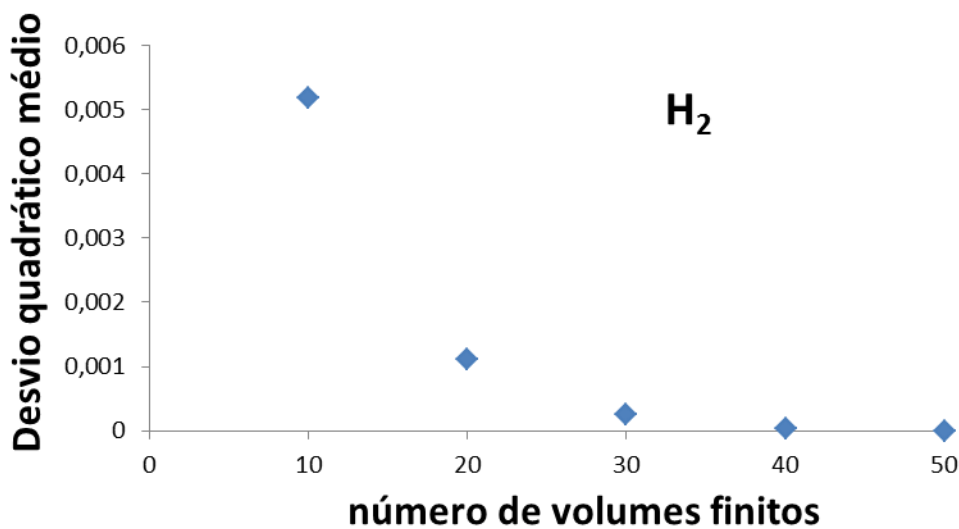


Figura 13-Desvio quadrático médio para o H₂

A partir dos pontos apresentados nas Figuras 12 e 13 se pode verificar que, utilizando $n = 50$ como parâmetro de comparação, para um número de volumes finitos igual a 10, o desvio quadrático médio é aproximadamente 5 vezes maior quando comparado com $n = 20$, que por sua vez é em torno de 10 vezes maior que o desvio para 30 volumes finitos. Essas diferenças refletem em perfis de concentração na saída da coluna com apreciável discrepância em relação à base de comparação. Percebe-se ainda que para $n=30$ houve uma diferença em torno de 80% a menos, e que o resultado para $n=40$ foi igual ao de $n = 50$.

O parâmetro σ^2 nos dá uma boa ideia de como, na média, uma determinada quantidade de volumes finitos é adequada ou não para a simulação realizada. No entanto, por se tratar de uma média, ele não nos informa em quais momentos os erros são maiores e se esses valores máximos são aceitáveis. Por isso é necessário à visualização do desvio quadrático ao longo do tempo conforme apresentado nas Figuras 14 e 15.

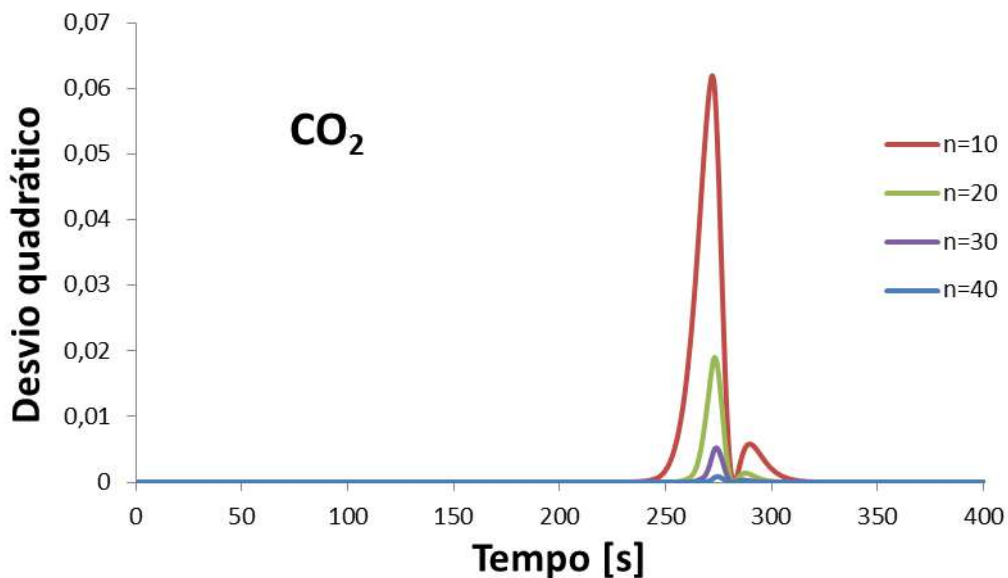


Figura 14-Desvio quadrático para o CO₂

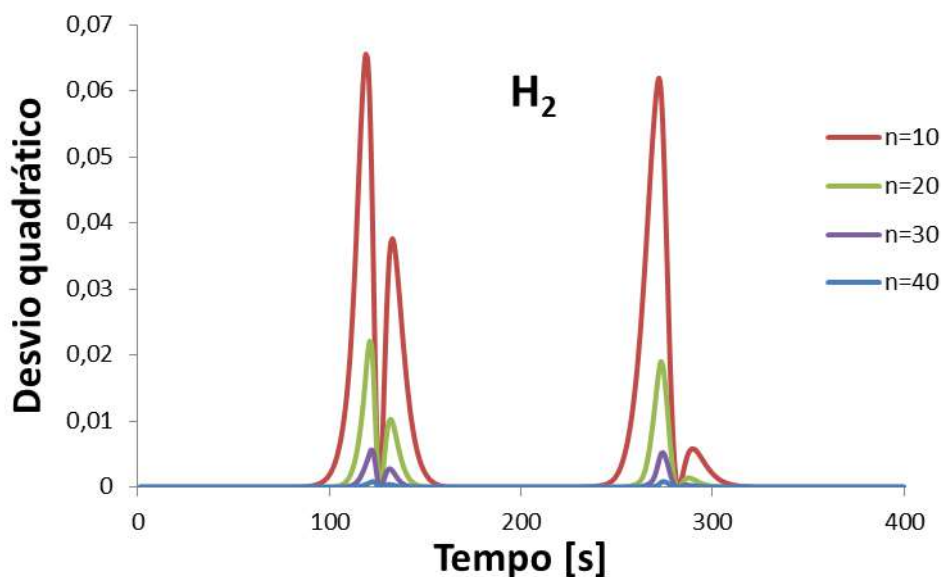


Figura 15-Desvio quadrático para o H₂

Esperara-se, a partir de uma comparação entre a Figura 11 com as Figuras 14 e 15, que os maiores desvios ocorram nos tempos de ruptura do H₂, por volta de 100 s, e do CO₂, por volta de 250 s. Esses erros são esperados, pois é justamente quando há uma variação grande nas frações molares dos componentes da mistura, logo há indícios de que o método tenha uma dificuldade maior para convergir nesses instantes. O gráfico para o hidrogênio tem dois picos e não um como no do dióxido de carbono, isso ocorre porque a fração molar do H₂ varia bruscamente duas vezes, uma quando ele começa a sair pela coluna (ruptura), e a outra quando o mesmo é deslocado da superfície do adsorvente pela frente de massa de CO₂. É possível se ratificar as informações contidas nos gráficos do desvio quadrático médio, já que as maiores variações ao longo do tempo nos perfis de ruptura ocorreram para n= 30 e 40. De acordo com o que foi exposto acima, é possível concluir que 40 volumes finitos é uma quantidade razoável para se obterem bons resultados em um tempo de cálculo curto. Doravante, as simulações terão o número de volumes finitos igual a 40.

4.2-Curvas de ruptura

Após se ter definido o tamanho da malha para os cálculos, tentou-se reproduzir os resultados experimentais produzidos por Casas et al, 2012, a fim de se validar o modelo implementado. Foram realizadas simulações em duas temperaturas diferentes (25°C e 45°C), cinco pressões (5, 10, 25 e 35) e três composições de CO₂ na alimentação (25%,

50% e 75%). As vazões foram ajustadas para que as curvas consentissem com os pontos experimentais, todos os detalhes desse ajuste serão dados na seção 4.3.

Na tabela abaixo pode se visualizar as condições de operação empregadas na simulação do comportamento transiente do leito de adsorção.

Tabela 4-Simulações realizadas

CO ₂ /H ₂	25/75					50/50					75/25				
P [bar]	5	10	15	25	35	5	10	15	25	35	5	10	15	25	35
T [°C]															
25	x	-	x	x	x	x	-	x	x	x	x	-	x	x	-
45	x	x	x	x	-	x	x	x	x	-	-	x	x	-	-

4.2.1- Curvas de ruptura a 25°C

As simulações foram iniciadas pelas condições mais brandas, temperatura mais baixa e a menor fração molar da espécie que será mais fortemente adsorvida. Nas Figuras 16, 17, 18 e 19 são apresentadas, as curvas de ruptura para 25% de CO₂ na entrada e com a pressão variando de 5 a 35 bar.

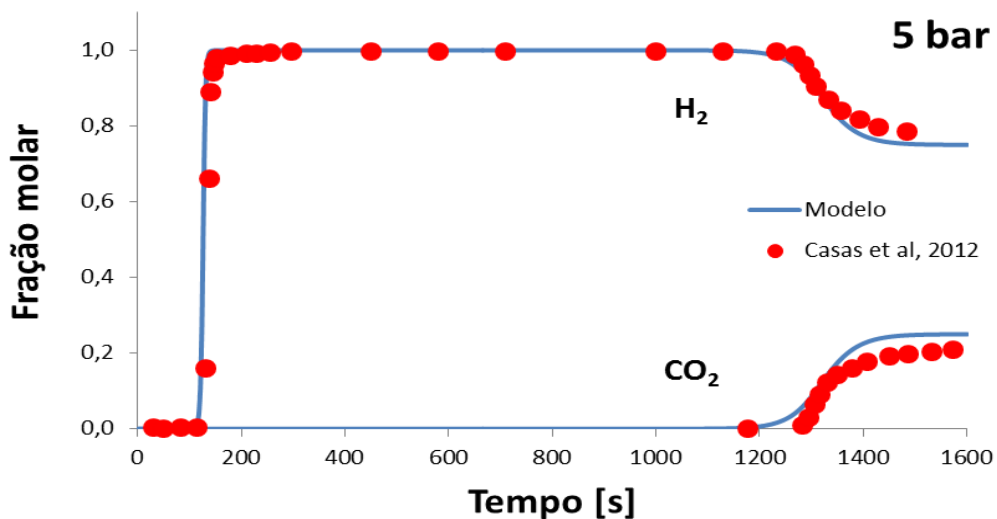


Figura 16- Curva de ruptura (25°C, 25% CO₂ e 5 bar)

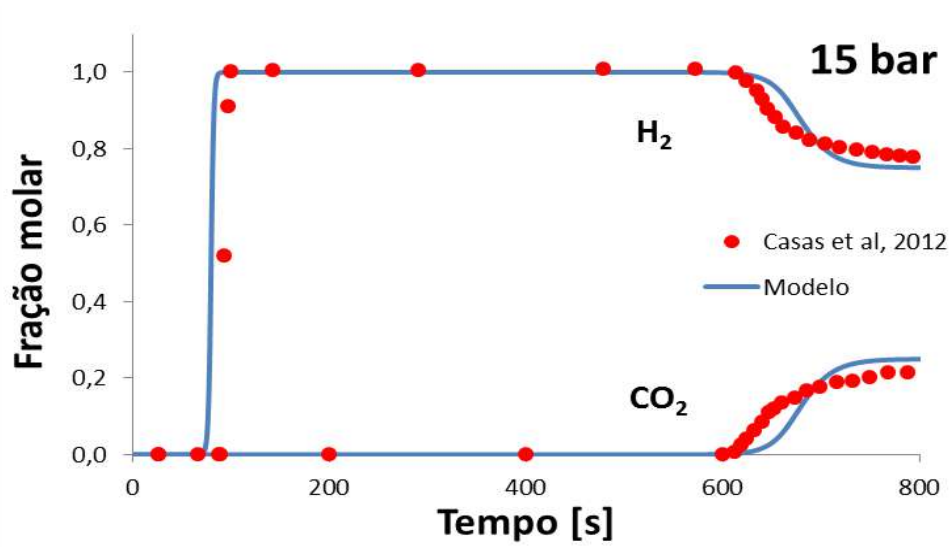


Figura 17-Curva de ruptura (25°C, 25% CO₂ e 15 bar)

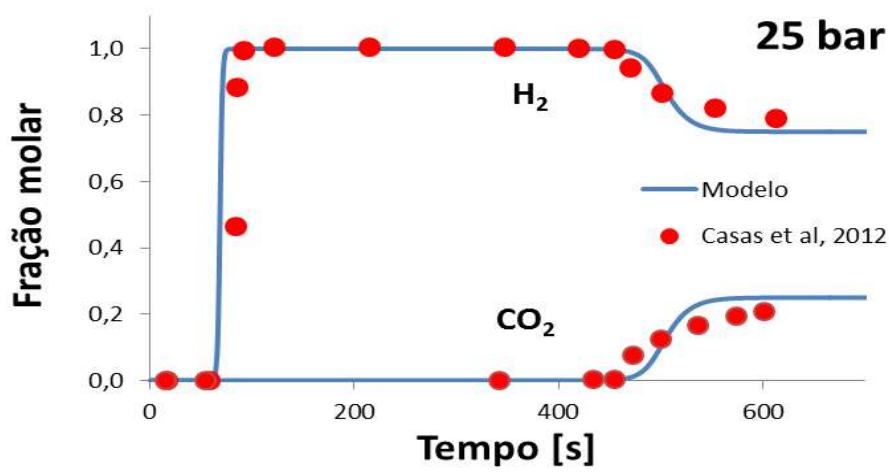


Figura 18-Curva de ruptura (25°C, 25% CO₂ e 25 bar)

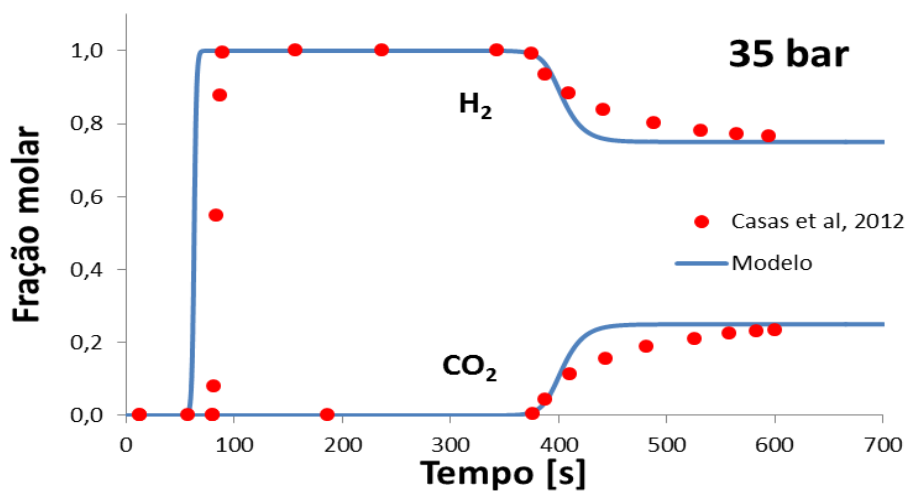


Figura 19-Curva de ruptura (25°C, 25% CO₂ e 35 bar)

O modelo reproduziu bem os quatro experimentos, tendo uma ligeira variação na ruptura do H₂ para 35 bar. Esse aumento na dificuldade para reproduzir experimentos a pressões maiores já é esperado, uma vez que a adsorção é um processo altamente dependente da pressão, como pode ser visto nas equações de isothermas. Esta dependência irá influenciar diretamente os perfis de composição de cada componente na saída da coluna e os perfis de quantidades adsorvidas, e por consequência, as variáveis de desempenho do processo, ou seja, pureza, recuperação e produtividade. Por isso, é de extrema importância avaliar o efeito da pressão durante o estudo do equilíbrio de adsorção em um sistema multicomponente. Estudos em altas pressões são raros, normalmente vão somente até 10 bar (Casas et al, 2012; Shafeeyan et al, 2014). Esses estudos são importantes, pois correntes que saem de gaseificadores e passam pela reforma a vapor costumam ter altas pressões, em torno de 35 bar (Casas et al, 2012).

Percebe-se pelos gráficos que ao se aumentar a pressão, o tempo de ruptura diminui, isso se deve ao fato de que como a vazão é fixa, à medida que aumenta-se pressão, aumenta-se também a quantidade de massa adicionada, e com isso a coluna atinge a saturação mais rapidamente. Como a curva de H₂ também apresenta uma leve mudança, pode se concluir que ocorre também a adsorção de algumas moléculas de H₂, havendo o efeito de competição pelos sítios de adsorção. Nota-se ainda que ao se variar a pressão, a curva de ruptura do dióxido de carbono é muito mais afetada do que a curva de hidrogênio, esse fato é atribuído a maior afinidade das moléculas de CO₂ pelo adsorvente. Nas Figuras 20 a 23 são apresentadas curvas de ruptura para 50% CO₂ na entrada e variando-se a pressão.

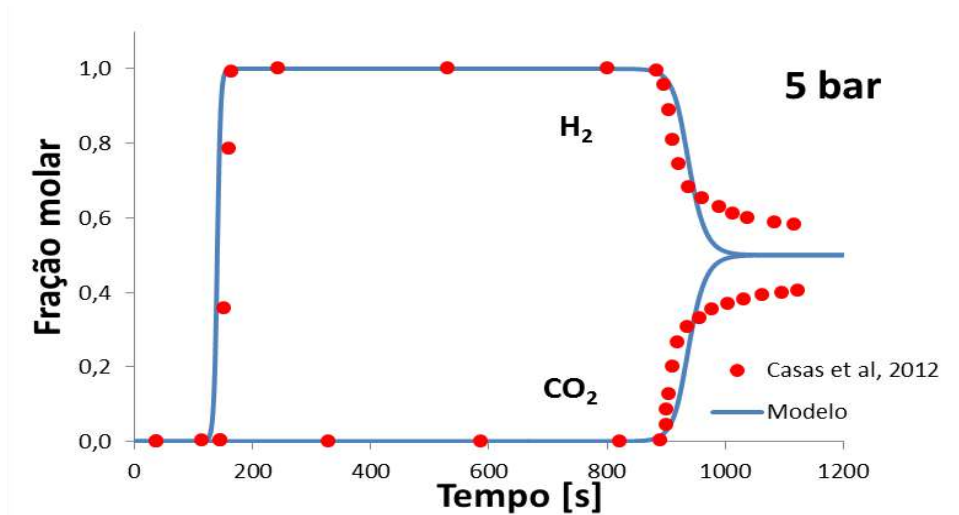


Figura 20-Curva de ruptura (25°C, 50% CO₂ e 5 bar)

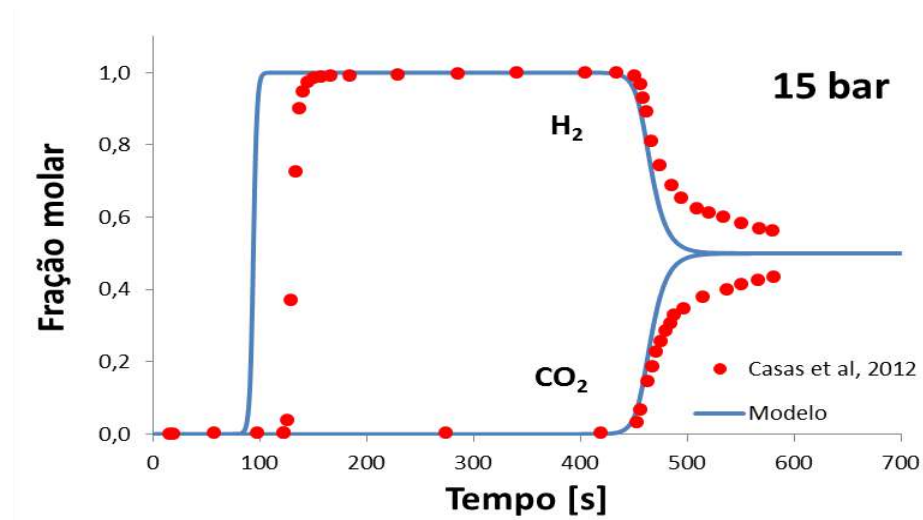


Figura 21-Curva de ruptura (25°C, 50% CO₂ e 15 bar)

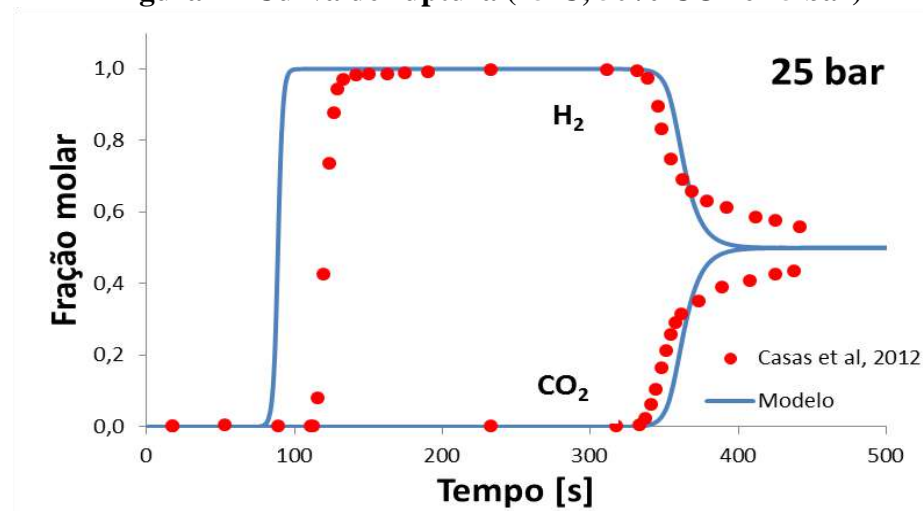


Figura 22-Curva de ruptura (25°C, 50% CO₂ e 25 bar)

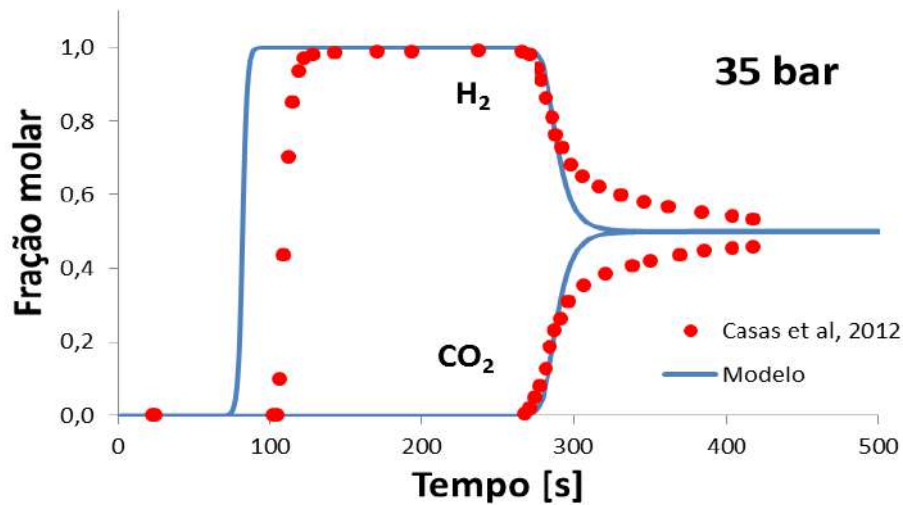


Figura 23-Curva de ruptura (25°C, 50% CO₂ e 35 bar)

É notório que a descrição do modelo para as correntes com 50% de CO₂ não é tão precisa quanto os resultados para correntes com 25% de CO₂, está claro, portanto que o aumento de CO₂ na entrada dificulta a simulação. Quando se aumenta a quantidade de CO₂ na corrente, a diferença entre as duas curvas de ruptura tende a diminuir, já que o equilíbrio é alcançado mais rapidamente. Outro fator que pode afetar os perfis de concentração é a variação local de temperatura. Como há grande concentração de uma espécie que se adsorve fortemente, e gera calor, ondas de calor podem ser geradas, localmente no interior das partículas adsorventes (Shafeeyan et al, 2014).

O efeito do aumento da concentração de dióxido de carbono nas curvas de ruptura é similar ao efeito do aumento de pressão. Ambos diminuem os tempos de ruptura, essa similaridade é esperada, pois em ambos os casos ocorre a elevação da pressão parcial de CO₂.

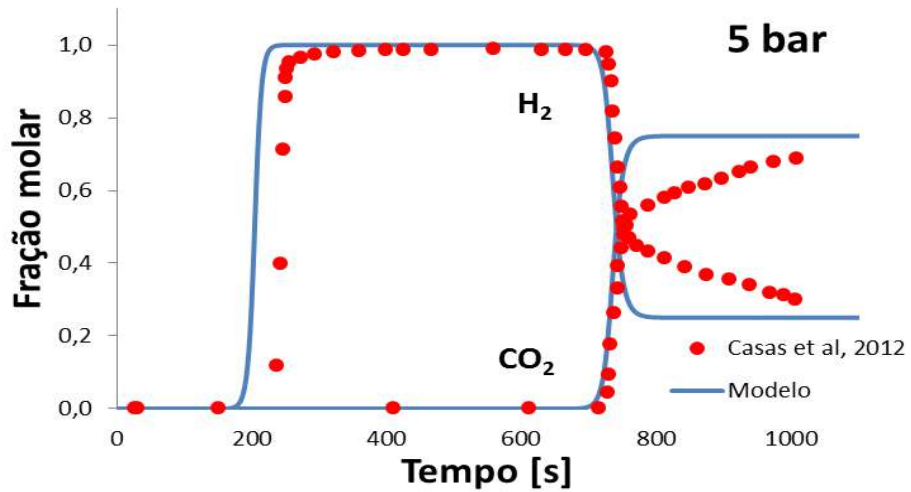


Figura 24-Curva de ruptura (25°C, 75% CO2 e 5 bar)

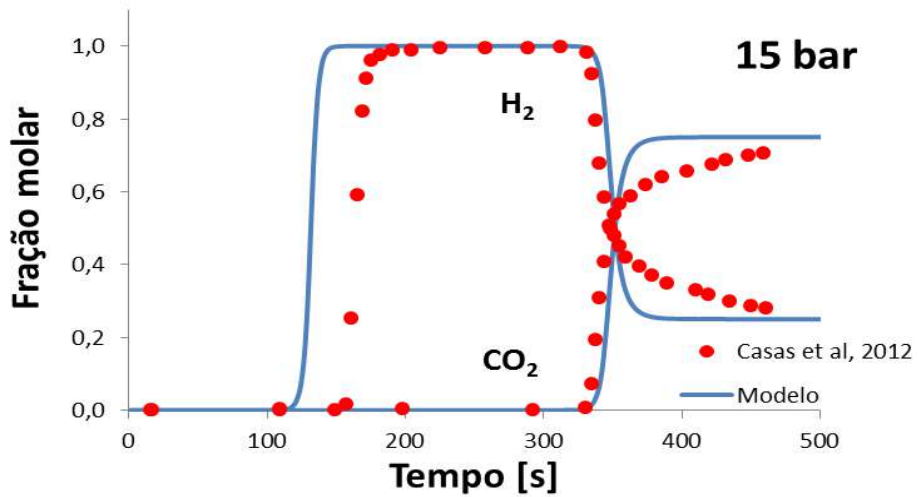


Figura 25-Curva de ruptura (25°C, 75% CO2 e 15 bar)

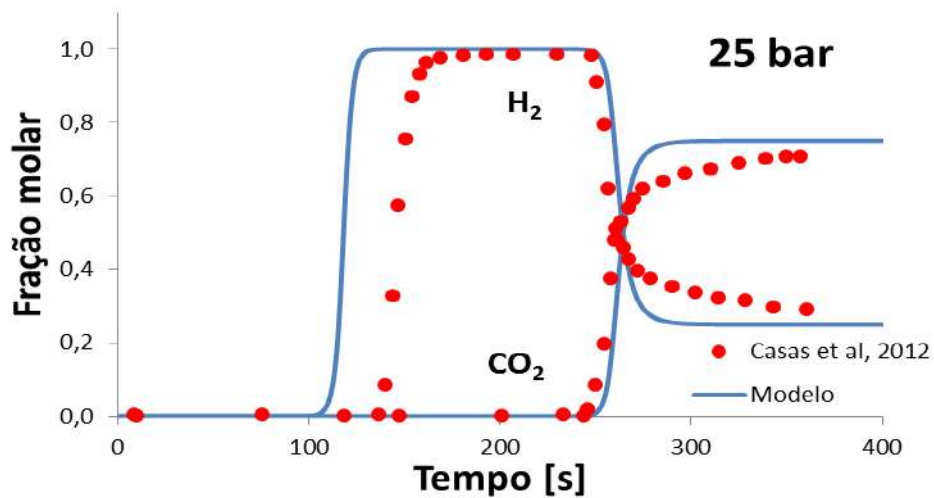


Figura 26-Curva de ruptura (25°C, 75% CO2 e 25 bar)

As simulações para correntes com 75% de CO₂ também foram geradas, e podem ser observadas nas figuras 24, 25 e 26, o que se vê é uma continuação da tendência observada nos gráficos anteriores, a descrição do modelo piora e as curvas de ruptura são mais curtas. Para além disso, nota-se ainda que a dispersão da curva de H₂ tem um leve aumento, notada pela ligeira inclinação da curva.

Um comentário deve ser feito a respeito dos resultados experimentais para as correntes com 75% de CO₂, especialmente os a baixa pressão. Casas et al, 2012 relataram em seu artigo que o regulador de pressão teve algumas dificuldades em controlar a pressão em sistemas onde o fluxo de saída era muito menor comparado com o usado durante a etapa inicial de pressurização com hélio (gás inerte utilizado para realização dos experimentos). Segundo Casas et al, 2012 ainda, essa situação aparece quando se tem um ou mais componentes com uma alta capacidade de adsorção e um fluxo baixo, portanto esse problema aparece quando temos grande concentração de CO₂ na corrente e baixas pressões. De um ponto de vista prático, instabilidades na pressão podem influenciar no perfil de adsorção dentro da coluna e na mudança da composição da fase fluida.

4.2.2- Curvas de ruptura a 45°C

A influência do aumento da temperatura também foi estudada nesse trabalho, os gráficos obtidos para simulações a 45°C, 25% de CO₂ e variando-se a pressão, podem ser encontrados nas Figuras 27, 28 e 29.

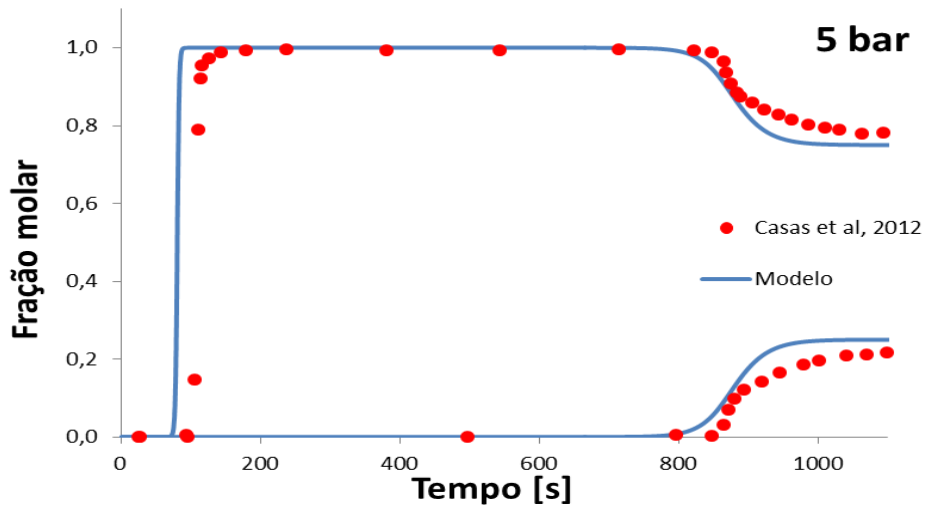


Figura 27-Curva de ruptura (45°C, 25% CO2 e 5 bar)

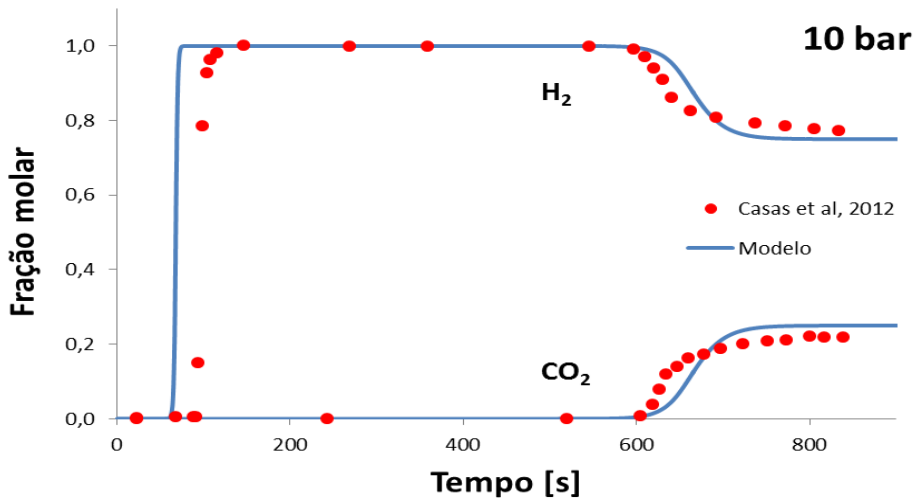


Figura 28-Curva de ruptura (45°C, 25% CO2 e 10 bar)

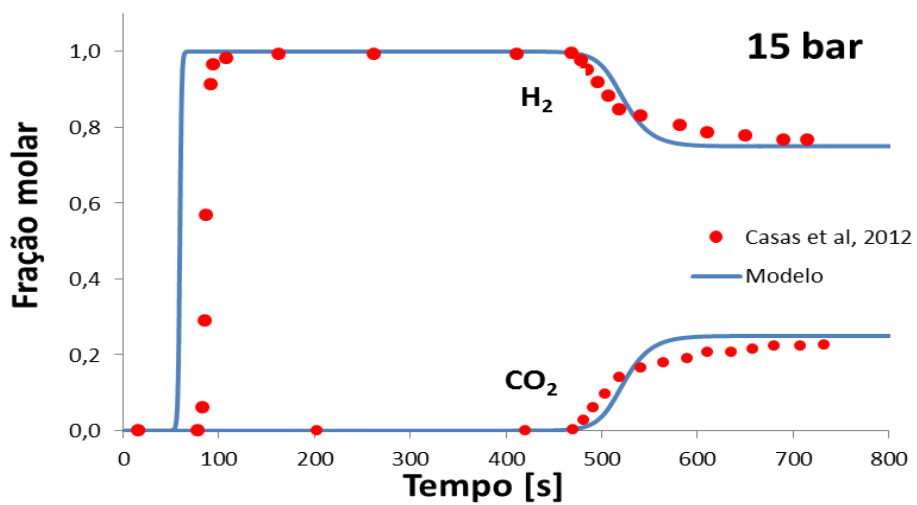


Figura 29-Curva de ruptura (45°C, 25% CO2 e 15 bar)

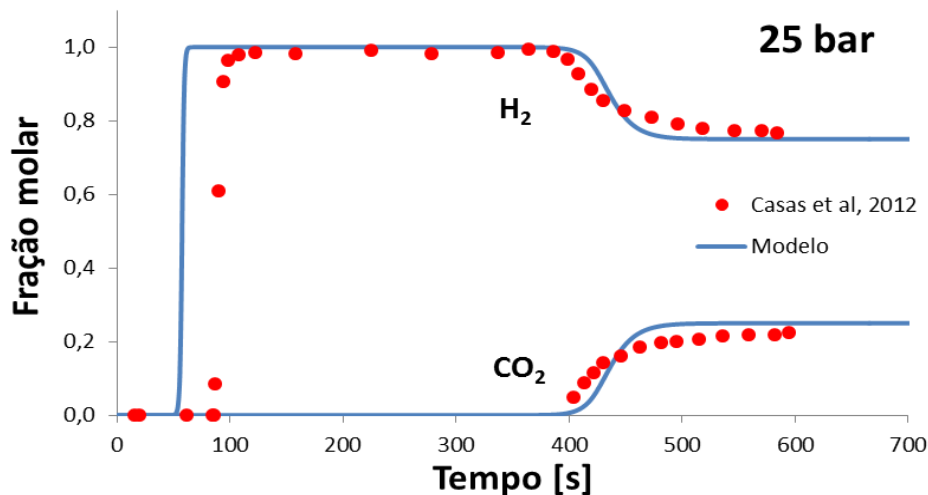


Figura 30-Curva de ruptura (45°C, 25% CO₂ e 25 bar)

Observando os resultados para a temperatura de 45°C, percebe-se que o modelo também teve uma leve dificuldade de reproduzir os experimentos se comparado aos resultados a 25°C, porém ainda. Esse comportamento do modelo provavelmente está associado com parâmetros cujos valores não foram bem ajustados, como por exemplo, os parâmetros da isoterma de Langmuir e que têm um papel importante na variação da adsorção com a temperatura. Casas et al, 2012 relatou que em suas simulações utilizou a Isoterma de Sips, por não conseguir estimar parâmetros para a Isoterma de Langmuir que descrevessem perfeitamente os dados experimentais.

O efeito da temperatura nas curvas de ruptura é o de diminuição da quantidade adsorvida, isso porque como a adsorção é um processo exotérmico, e como espécies mais fortemente adsorvidas têm um calor de adsorção maior, um grande decréscimo na concentração da fase adsorvida em equilíbrio com a fase fluida é esperado. Esse fato pode ser visualizado se compararmos, por exemplo, as Figuras 16 e 27, onde todas as condições são iguais exceto a temperatura, que aumenta de 25°C para 45°C. O tempo de ruptura do CO₂ para o processo a 45°C é em torno de 2/3 menor que a 25°C. Esse efeito parece ser exclusivo de baixas pressões, se compararmos as Figuras 18 e 30, onde a temperatura do processo foi 25°C, a diminuição no tempo de ruptura do CO₂ é muito menor.

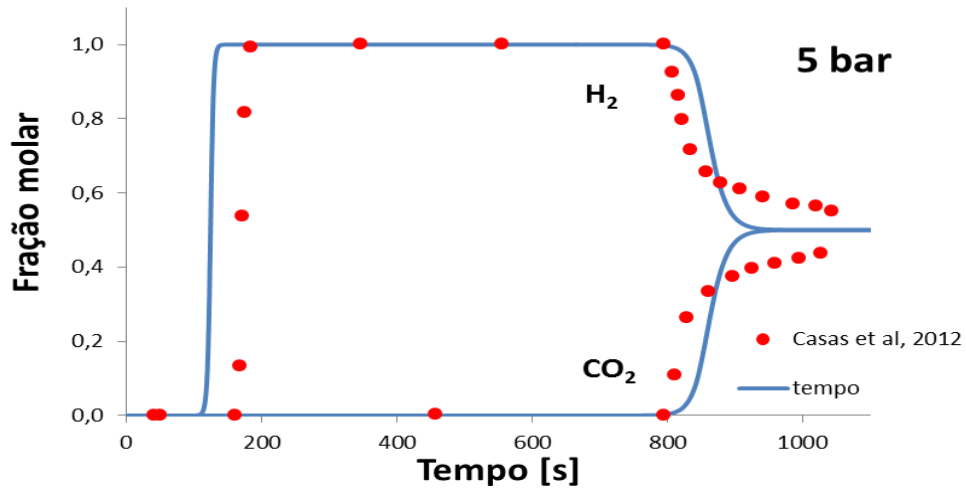


Figura 31-Curva de ruptura (45°C, 50% CO2 e 5 bar)

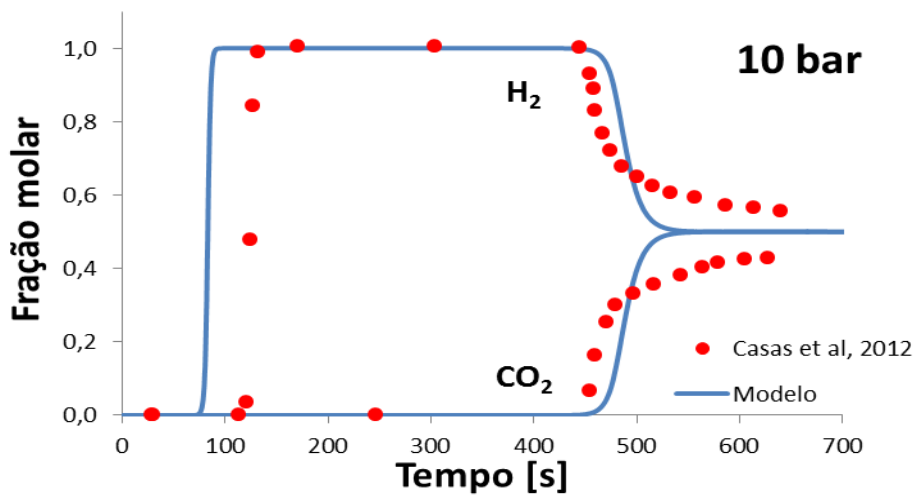


Figura 32-Curva de ruptura (45°C, 50% CO2 e 10 bar)

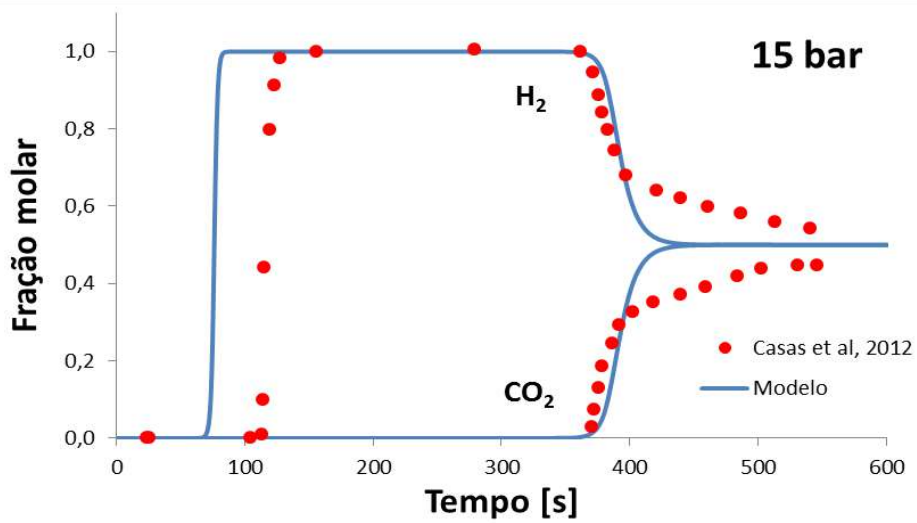


Figura 33-Curva de ruptura (45°C, 50% CO2 e 15 bar)

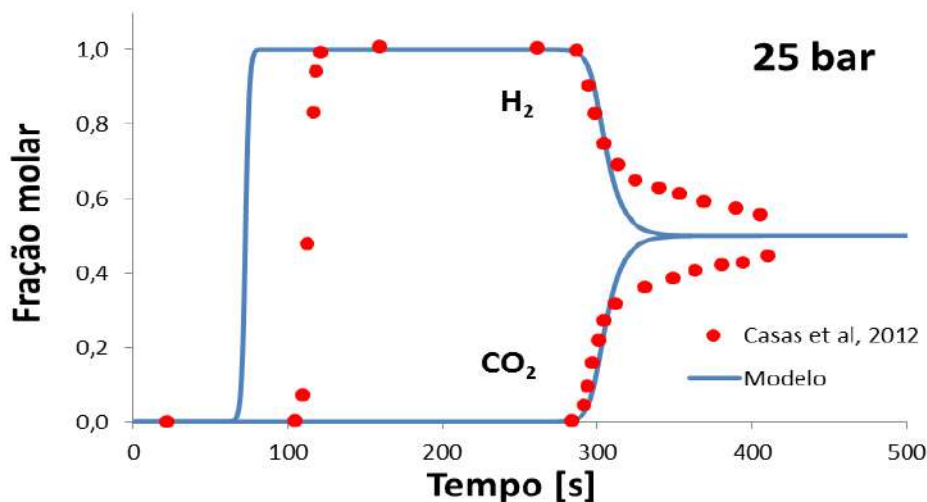


Figura 34-Curva de ruptura (45°C, 50% CO2 e 25 bar)

Os resultados para 50% de CO₂, a 45°C estão nas Figuras 31, 32, 33 e 34. O que se pode perceber é que ao se juntar os dois fatores, o aumento de dióxido de carbono na corrente e aumento da temperatura, o modelo tem maiores dificuldades de reproduzir os resultados experimentais para as curvas de ruptura do H₂ e do CO₂. Constatam-se ainda, que os perfis de ruptura parecem ser mais sensíveis a mudanças de pressão e quantidade de CO₂ do que a aumentos de temperatura.

Por fim, foram simulados os casos onde se tivesse 75% de CO₂ a 45°C e para 10 e 15 bar, Figuras 35 e 36. Como esperado, esses resultados tiveram o maior desvio em relação aos dados experimentais, devido a grande quantidade de CO₂ na corrente, e a uma temperatura mais alta.

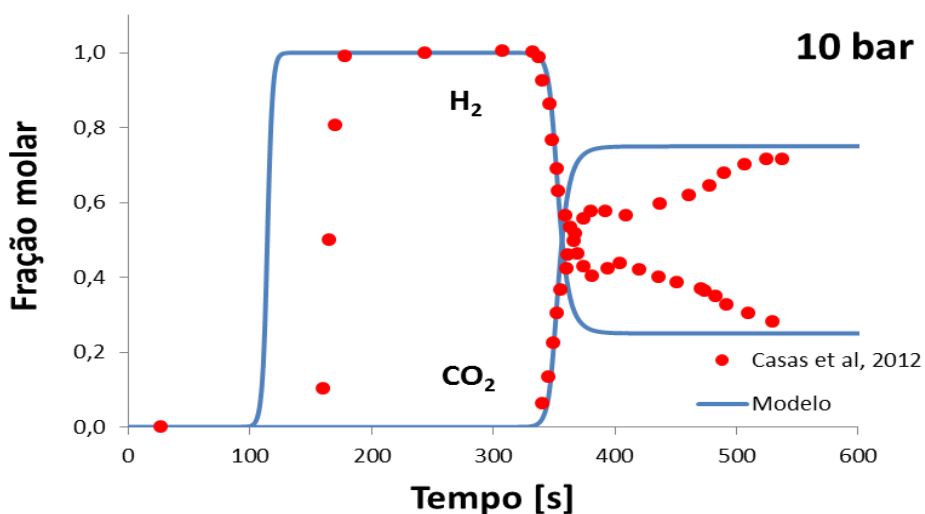


Figura 35-Curva de ruptura (45°C, 75% CO2 e 10 bar)

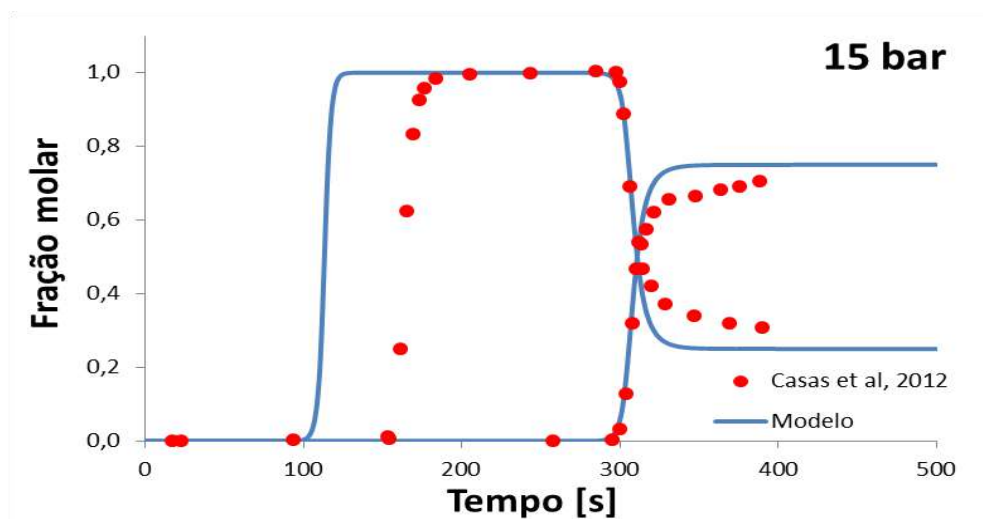


Figura 36-Curva de ruptura (45°C, 75% CO₂ e 15 bar)

4.3-Ajuste da vazão

Como citado anteriormente, a vazão para cada caso citado anteriormente foi ajustada para que o perfil de concentração coincidissem com os pontos experimentais. As vazões usadas em cada caso podem ser visualizadas nas Tabelas 5 e 6.

Tabela 5-Valores de vazões ajustados para 45°C

45°C		Vazões (10 ⁻⁵ m ³ /s)		
Pressão [bar]	25% CO ₂	50% CO ₂	75% CO ₂	
5	0,6	0,55		
10	0,7	0,8	0,95	
15	0,8	0,85	0,9	
25	0,8	0,85		

Tabela 6-Valores de vazões ajustados para 25°C

25°C	Vazões (10 ⁻⁵ m ³ /s)		
	25% CO ₂	50% CO ₂	75% CO ₂
Pressão [bar]			
5	0,375	0,475	0,55
15	0,58	0,675	0,75
25	0,65	0,675	0,75
35	0,7	0,7	

Casas et al, 2012 também relataram esse ajuste na vazão em suas simulações, ele atribuiu esse erro a problemas experimentais, que provavelmente vieram da dificuldade do controlador de vazão mássica, já que estava atuando em condições de temperatura e pressão diferentes das quais foi calibrado. Casas et al, 2012 introduz um parâmetro para verificar se o erro pode ser considerado sistemático, esse parâmetro é o erro relativo, e pode ser definido como:

$$\text{Erro relativo} = \frac{(\text{Vazão}_{\text{exp}} - \text{Vazão}_{\text{modelo}})}{\text{Vazão}_{\text{exp}}} \quad (4.3)$$

A vazão experimental foi de 1×10^{-5} m³/s. Um valor positivo do erro relativo indica uma vazão usada menor que a experimental, e valores negativos, vazões superiores a experimental. A comparação entre os erros relativos de Casas et al, 2012 e do modelo usado no presente trabalho se encontram nas Figuras 37 e 38.

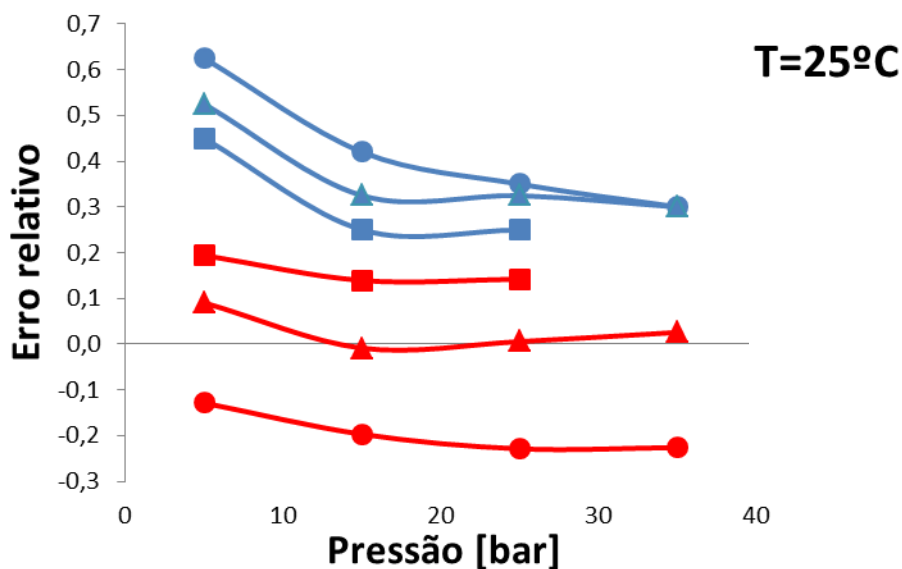


Figura 37- Erros relativos a 25°C ; Os pontos em vermelho correspondem ao erros obtidos por Casas et al, 2012, e os em azul pelo modelo. Os símbolo indicam a quantidade de CO₂ na corrente: 25% (círculos), 50% (triângulos) e 75% (quadrados).

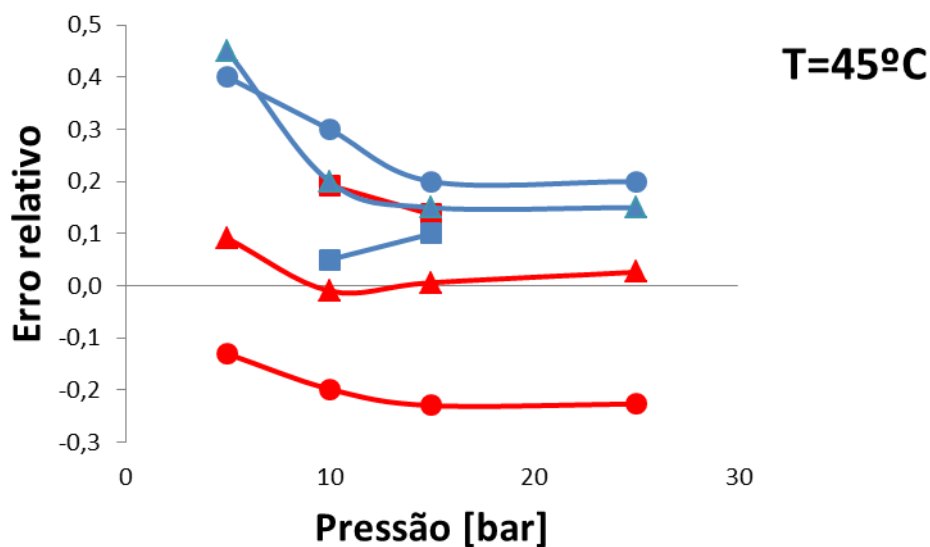


Figura 38- Erros relativos a 45°C ; Os pontos em vermelho correspondem ao erros obtidos por Casas et al, 2012, e os em azul pelo modelo. Os símbolo indicam a quantidade de CO₂ na corrente: 25% (círculos), 50% (triângulos) e 75% (quadrados).

Percebe-se que em ambos os gráficos, há um viés positivo dos erros relativos do modelo em relação aos erros de Casas et al, 2012, esse fato possivelmente vem da diferença dos modelos, no modelo proposto por Casas et al, 2012, há uma modelagem

da linha que leva a corrente que sai da coluna de adsorção até o espectrômetro de massas que analisará a composição da corrente. No modelo proposto aqui, essa modelagem não foi incluída, assim é esperado que as curvas de rupturas obtidas estejam deslocadas para a esquerda, para se compensar esse fato, é necessário aumentar a vazão artificialmente. Nota-se ainda que apesar das curvas de erro da literatura e do modelo terem o mesmo perfil, a ordem que as três curvas aparecem nos gráficos é invertida, por exemplo, as curvas com 25% de CO₂ aparecem com maiores erros relativos, seguida pelas curvas de 50% e 75% de CO₂ em ambas as temperaturas. Essa inversão parece implicar que quanto maior a quantidade de CO₂ na corrente, menos a vazão tem que ser subestimada para que os perfis de ruptura se alinhem. Essa implicação é ratificada pelo fato de que quando se aumenta a temperatura ou pressão do sistema, o erro tende a diminuir, ou seja, a vazão passa a ser menos subestimada, isso é esperado já que esses dois efeitos são similares a aumentar a concentração de CO₂ na corrente.

4.4- Tempos de ruptura

O tempo de ruptura foi definido como sendo o tempo no qual a fração molar da espécie analisada se torna maior que 0,002. É ilustrada nas Tabelas 7 e 8 a comparação entre os tempos de ruptura para CO₂ e H₂ gerados pelo modelo e por dados da literatura.

Tabela7-Tempos de rupturas obtidos pelo modelo (azul) e por Casas et al, 2012 (vermelho) para CO₂ e H₂ a 25°C. Casas et al, 2012

25°C	Pressão [bar]	H ₂ modelo [s]	H ₂ [s]	CO ₂ modelo [s]	CO ₂ [s]
	5	171	175	693	700
75% CO ₂	15	114	130	328	320
	25	102	120	246	240
	35				
	5	121	125	865	875
50% CO ₂	15	82	105	430	440
	25	78	100	336	325
	35	72	95	267	260
	5	109	105	1166	1270
25% CO ₂	15	70	80	609	610
	25	61	75	455	460
	35	55	75	364	370

Tabela 8-Tempos de rupturas obtidos pelo modelo (azul) e por Casas et al, 2012 (vermelho) para CO₂ e H₂ a 45°C. Casas et al, 2012

45°C	Pressão [bar]	H ₂ modelo [s]	H ₂ [s]	CO ₂ modelo [s]	CO ₂ [s]
75% CO ₂	10	100	125	331	330
	15	99	125	289	285
	5	108	130	795	775
50% CO ₂	10	73	95	449	435
	15	67	90	360	355
	25	64	90	281	275
	5	71	80	769	835
25% CO ₂	10	61	75	589	590
	15	52	70	464	465
	25	51	70	390	380

Os tempos de ruptura do modelo e do artigo de referência têm uma boa concordância, na maioria dos casos os tempos de ruptura do modelo são um pouco menores, o que é esperado pelas discussões sobre a necessidade de subestimação da vazão na seção anterior.

Algumas tendências podem ser observadas nesses dados:

- Em composições constantes, o tempo de ruptura do CO₂ diminui com o aumento da pressão, enquanto que a curva de H₂ é pouco afetada.
- À pressão constante, quando se aumenta a quantidade de CO₂ na corrente de entrada, o tempo de ruptura do CO₂ decresce, enquanto que o tempo de ruptura de H₂ aumenta levemente.
- À pressão e composição constantes, o tempo de ruptura de CO₂ decresce com o aumento da temperatura do processo, enquanto que o tempo de ruptura do H₂ decresce levemente.

Essas observações podem ser explicadas pelo fato de que as curvas de ruptura dependem principalmente do equilíbrio de adsorção nas condições dadas e na quantidade de cada espécie na corrente. O último se torna maior em pressões maiores, pois a vazão é mantida constante. Portanto, a diferença entre os tempos de ruptura do CO_2 e H_2 se tornam menores quando a quantidade de CO_2 adsorvida aumenta em altas pressões.

5-Conclusão

Este trabalho abordou o estudo da separação CO_2/H_2 por adsorção de uma corrente representativa daquelas provenientes da gaseificação do bagaço de cana, uma vez que a utilização desse rejeito possui grande potencial de emissões de gases do efeito estufa e geração e combustíveis com menor impacto ambiental.

Utilizando rotinas de cálculo implementada em Fortran 90, calcularam-se curvas de ruptura variando-se pressão, temperatura e quantidade de dióxido de carbono na entrada do leito. Tais curvas foram comparadas com dados presentes na literatura para um sistema idêntico. A vazão simulada necessitou ser ajustada para que os perfis de ruptura se ajustassem aos dados, esse ajuste foi avaliado através de um parâmetro de erro. Além disso, estudou-se os tempos de rupturas para as diferentes condições, avaliando-se a influência dessas condições no processo de adsorção.

Dos resultados obtidos para essas simulações, podem-se inferir as seguintes conclusões gerais.

- Nas condições propostas durante o teste de convergência deste trabalho, o número de volumes finitos igual a 40 foi considerado adequado, pois os perfis de ruptura não variam consideravelmente com o aumento desse valor.
- O modelo representou bem os dados experimentais presentes na literatura para a maioria das condições estudadas. O modelo teve desvios consideráveis com o aumento da quantidade de CO_2 na entrada, fosse pelo aumento da sua fração molar, ou pelo aumento da temperatura ou pressão do processo de adsorção.

- Os erros na estimação da vazão apresentaram um viés em relação aos erros da literatura, essa diferença vem dos diferentes modelos propostos em cada caso.
- Os tempos de ruptura para CO₂ e H₂ calculados com o modelo presente nesse trabalho reproduziram aceitavelmente os dados presentes na literatura.
- De acordo com os tempos de ruptura calculados, o aumento da pressão do sistema influencia fortemente a adsorção do CO₂, fazendo com que ele atinja a composição de alimentação na saída da coluna mais rapidamente, enquanto que não apresentou influências significativas no tempo de saída do H₂.
-
- Ainda de acordo com os dados de ruptura gerados, o aumento da quantidade de CO₂ na entrada e o aumento de temperatura tiveram resultados similares ao do aumento da pressão, sendo que os tempos se mostraram mais sensíveis ao aumento da fração molar de CO₂.

6 - Sugestões para trabalhos futuros

- Re-estimar os parâmetros do balanço de massa e do balanço de energia, a fim de que o modelo possa reproduzir melhor os dados experimentais.
- Fazer simulações utilizando diferentes adsorventes a fim de se detectar o mais indicado do a este processo.
- Avaliar por simulação o comportamento de toda unidade PSA, e fazer uma otimização do processo.
- Fazer uma avaliação econômica do processo a fim de se avaliar a sua viabilidade.
- Realizar a análise de otimização do PSA para a produção de CO₂ para fins de sequestro.

7-Referências Bibliográficas

Carter, J. W.; Wyszynski, M. L. **The pressure swing adsorption drying of compressed air.** Chem. Eng. Sci. 1983, 38, 1093–1099.

Casas et al, **Fixed bed adsorption of CO₂/H₂ mixtures on activated carbon: experiments and modeling.** Adsorption (2012) 18:143–161

Castellan, G.W. Adsorção sobre sólidos: Físico química. Livros técnicos e científicos, 1978.

CGEE, Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, **Roadmap tecnológico para produção, uso limpo e eficiente do carvão mineral nacional: 2012 a 2035**, novembro 2012 - nº 14.

Coelho S. T, **Avaliação da cogeração de eletricidade a partir de bagaço de cana em sistemas de gaseificador/turbina a gás.** Mestrado, USP, 1996.

Cruz, P.; Santos, J. C.; Magalhães, F. D.; Mendes, A. **Simulation of separation processes using finite volume method.** Comput. Chem. Eng. 2005, 30, 83–98.

Cruz F. E., **Produção de Hidrogênio em Refinarias de Petróleo: Avaliação Exergética e custo de Produção.** Dissertação de Mestrado submetida ao curso de pós-graduação em Engenharia Mecânica da Universidade de para obtenção de grau de Mestre. São Paulo, SP, 2010.

D'Alessandro D. M. et al, **Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials**,
Angew. Chem. Int. Ed. 2010, 49, 6058 – 6082.

Dantas, T. L. P. **Separação de dióxido de carbono por adsorção a partir de misturas sintéticas do tipo gás de exaustão**. Tese de Doutorado submetida ao curso de pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção de grau de Doutor em Engenharia Química. Florianópolis, SC, 2009.

Duong D. Do, **Adsorption Analysis: Equilibria And Kinetics**; Imperial College Press, 1998.

Feldman, D. R. et al, **Observational determination of surface radiative forcing by CO₂ from 2000 to 2010**, 0 0 m o n t h 2 0 1 5, vol 0 0 0, n a t u r e 1.
doi:10.1038/nature14240

Haghpanah, R. et al. **Multiobjective Optimization of a Four-Step Adsorption Process for Postcombustion CO₂ Capture Via Finite Volume Simulation**. Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 4249–4265.

Henner Schmidt-Traub, et al. **Preparative Chromatography**, Dortmund: VCH, 2005.

Kikkinides, E.; Yang, R. **Effects of bed pressure drop on isothermal and adiabatic adsorber dynamics**. Chem. Eng. Sci. 1993, 48, 1545–1555.

McDonald T. M. et al, **Capture of Carbon Dioxide from Air and Flue Gas in the Alkylamine-Appended Metal–Organic Framework mmen-Mg**, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 7056–7065.

Raghavan, N. S.; Ruthven, D. M. **Numerical simulation of a fixed-bed adsorption column by the method of orthogonal collocation**. AIChE J. 1983, 29, 922–925.

Rodrigues, J. A. R., **Do Engenho À Biorrefinaria. A Usina De Açúcar Como Empreendimento Industrial Para A Geração De Produtos Bioquímicos E Biocombustíveis**, Quim. Nova, Vol. 34, No. 7, 1242-1254, 2011.

Ruthven, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. New York : John Wiley & Sons, New York, 1984.

Ruthven, D. M. et al. **Pressure Swing Adsorption**. New York : VCH, 1994.

Schell et al, **Pure and binary adsorption of CO₂, H₂, and N₂ on activated Carbono**. Adsorption (2012) 18:49–65.

Shafeeyan et al, **A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption**, chemical engineering research and design 9 2 (2 0 1 4) 961–988.

Stewart C, Hessami M, 2005. **A study of methods of carbon dioxide capture and sequestration—the Sustainability of a photosynthetic bioreactor approach**. Energy Conversion and Management, 46: 403–420.

Verissimo G. L., **Estudo Computacional Da Gaseificação De Bagaço De Cana-De-Açúcar Em Um Reator De Leito Fluidizado**, tese mestrado, COPPE-UFRJ, 2014.

Verissimo G. L., 2014; Altoé K. Y. O., Rodrigues F. A., 2014, **Simulação E Análise Técnico-Econômica De Uma Unidade De Produção De Metanol A Partir Da Gaseificação De Biomassa**, Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014.

Wong, S; Bioletti, R. **Carbon dioxide Separation Technologies**. Carbon & Energy Management, Alberta Research Council, Edmonton, Alberta, Canada, 2002.

Yamasaki A, 2003. **An overview of CO₂ mitigation options for global warming – Emphasizing CO₂ sequestration options**. Journal of Chemical Engineering of Japan, 36(4): 361–375.

Yang, H. et al, **Progress in carbon dioxide separation and capture: A review**, Journal of Environmental Sciences 20(2008) 14–27.

Apêndice I – Aproximação LDF

A aproximação LDF foi originalmente proposta por Glueckauf (1955), em uma série de artigos sobre cromatografia, e desde então é usada em balanços de massa para descrever a transferência de massa no interior de partículas adsorventes, esse modelo descreve a taxa de transferência como uma função linear da diferença de concentração na fase móvel e na superfície do adsorvente. Pelo fato do LDF ter uma formulação simples, ela é bastante usada em inúmeras simulações de processos, principalmente em processos de adsorção, com isso, pretende-se nessa nota apresentar sua formulação teórica, bem como as aproximações que são feitas ao longo de sua formulação, para assim esclarecer possíveis equívocos em sua utilização.

A forma do LDF para uma partícula homogênea é bem simples e pode ser descrita na forma:

$$\frac{d\bar{q}_i(t)}{dt} = k_l(q_i^* - \bar{q}_i) \quad (\text{A.1})$$

Onde, \bar{q}_i é a quantidade média adsorvida na partícula, q_i^* é a quantidade adsorvida em equilíbrio com a fase líquida na superfície externa da partícula, ou seja, $q_i^* = q_i(r = Rp)$, onde Rp é o raio da partícula e ainda k_l é a constante LDF. A derivada do lado esquerdo da equação (A.1) é a taxa de adsorção, e a parte direita representa a força motriz para a adsorção. Como foi admitido que $q_i^* = q_i(r = Rp)$, não há um filme de líquido recobrindo a partícula, e assim, não há resistência a transferência de massa no exterior da partícula.

Para se compreender o significado físico da constante LDF, é preciso avaliar um balanço diferencial de massa na partícula, considerando-se a partícula homogênea, como descrito pela Equação A.2:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_h \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{A.2})$$

D_h é o coeficiente de difusão no interior da partícula. Avaliando-se a média no interior da partícula:

$$\bar{q} = \frac{\int_0^{R_p} q(r) r^2 dr}{\int_0^{R_p} r^2 dr} \quad (\text{A.3})$$

Avaliando-se a diferencial da Equação A.3 em relação ao tempo:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{\int_0^{R_p} \frac{\partial q}{\partial t} r^2 dr}{\int_0^{R_p} r^2 dr} \quad (\text{A.4})$$

Usando-se a relação (A.2), temos que:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{D_h \int_0^{R_p} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial q}{\partial r}) dr}{\int_0^{R_p} r^2 dr} \quad (\text{A.5})$$

Resolvendo as integrais:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{3 \cdot D_h}{R_p} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} \Big|_{r=R_p} \quad (\text{A.6})$$

Liaw et al. 1979, aproximaram o perfil de concentração dentro da partícula como uma parábola:

$$q(r) = a + br^2 \quad (\text{A.7})$$

O termo linear da função foi deixado de lado devido à simetria esférica do perfil. É simples perceber que, da equação (A.7) tiramos:

$$\frac{\partial q}{\partial t} \Big|_{r=R_p} = 2bR_p \quad (\text{A.8})$$

E ainda:

$$q_i^*(R_p) = a + bR_p^2 \quad (\text{A.9})$$

Para encontrar o perfil de concentração médio na partícula, devemos integrar em todo o espaço:

$$\bar{q} = \frac{\int_0^{R_p} (a + br^2) r^2 dr}{\int_0^{R_p} r^2 dr} \quad (\text{A.10})$$

O que nos dá:

$$\bar{q} = a + \frac{3}{5} bR_p^2 \quad (\text{A.11})$$

Voltando para a equação do LDF:

$$\frac{d\bar{q}_l}{dt} = k_l(q_i^* - \bar{q}_l) = k_l(a + bR_p^2 - a - \frac{3}{5} bR_p^2) \quad (\text{A.12})$$

E logo temos:

$$\frac{d\bar{q}_l}{dt} = k_l \frac{2}{5} bR_p^2 \quad (\text{A.13})$$

Combinando as equações (A.3), (A.4) e (A.5) temos:

$$k_l = 15 \frac{D_h}{R_p^2} \quad (\text{A.14})$$

E a equação do LDF fica:

$$\frac{d\bar{q}_l}{dt} = 15 \frac{D_h}{R_p^2} (q_i^* - \bar{q}_l) \quad (\text{A.15})$$

Podemos assim relacionar o coeficiente de difusão com a constante LDF. Outros perfis para a concentração adsorvida na partícula foram propostos, S. Sircar and J. Hufton, 2000, apresentam uma relação geral para se relacionar a constante LDF eo coeficiente de difusão na partícula para outros perfis similares ao proposto aqui. Para além disso, Glueckauf (1955) também propõe outras formulações para o LDF, onde a concentração adsorvida na partícula aparece com termos quadráticos.

Até o presente momento, lidou-se apenas com partícula homogênea, mas o que mudaria se a partícula passasse a ser tratada como porosa? no balanço apresentado aqui, a mudança seria pequena e tomaria a forma:

$$(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \quad (\text{A.16})$$

Onde ε_p é a porosidade da partícula. Deve ter ficado evidente que a equação acima é análoga à equação (A.2) descrita para o caso da partícula homogênea, é importante notar também que na equação (A.2) o coeficiente de difusão faz referência à difusão na fase homogênea idealizada, enquanto que na equação (A.16), o D_p é um coeficiente de difusão na fase líquida presente no poro, assim, é considerado que a difusão no poro é dominante no processo. Assim, ao fazermos a aproximação LDF obteremos:

$$(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial \bar{C}_p}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{15D_p}{R_p^2} (C_p|_{r=R_p} - \bar{C}_p) \quad (\text{A.17})$$

$C_p|_{r=R_p}$ é a concentração na superfície da partícula, normalmente esse termo é aproximado como a aproximação no bulk:

$$C_p|_{r=R_p} = C_b \quad (\text{A.18})$$

Uma última abordagem que podemos fazer, é a de partícula pseudohomogênea, nela partimos da equação (A.7) e usamos uma isoterma para remover os termos que contém a concentração no poro.

$$q = f(C_p) \quad (\text{A.19})$$

Se utilizarmos uma isoterma linear $q = HC_p$ em (A.7), a equação assume a forma:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p}{(1 - \varepsilon_p)H + \varepsilon_p} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (\text{A.20})$$

É notório observar que, se fizermos a substituição:

$$D_h = \frac{D_p}{\frac{(1 - \varepsilon_p)}{\varepsilon_p} H + 1} \quad (\text{A.21})$$

Teremos exatamente a equação (A.2), e podemos seguir igualmente. Entretanto, tem-se que atentar para o fato de que o coeficiente de difusão efetivo D_h só é constante quando utilizamos uma isoterma linear para fazer a aproximação de partícula pseudo-homogênea, caso contrário, esse coeficiente dependerá da variação da concentração localmente no interior da partícula.

Apêndice II – Variáveis adimensionadas

Variáveis adimensionadas:

$$\bar{P} = \frac{P}{P_0} \quad (\text{A.1})$$

$$\bar{T} = \frac{T}{T_0} \quad (\text{A.2})$$

$$x_i = \frac{q_i}{q_{s,0}} \quad (\text{A.3})$$

$$\bar{v} = \frac{v}{v_0} \quad (\text{A.4})$$

$$Z = \frac{z}{L} \quad (\text{A.5})$$

$$\tau = t \frac{v_0}{L} \quad (\text{A.6})$$

$$\alpha_i = \frac{k_i L}{v_0} \quad (\text{A2.7})$$

Onde \bar{P} , \bar{T} , x_i , \bar{v} , Z , τ e α_i são respectivamente a pressão, temperatura, quantidade adsorvida, velocidade, coordenada axial, tempo e constante LDF adimensionados. E P_0 , T_0 , $q_{s,0}$ e v_0 são respectivamente a pressão, temperatura, quantidade adsorvida e velocidade de referência.

Parâmetros de adimensionalização:

$$P_e = \frac{v_0 L}{D_L} \quad (\text{A2.8})$$

$$\psi = \frac{RT_0 q_{s,0} (1 - \varepsilon)}{P_H \varepsilon} \quad (\text{A2.9})$$

$$\Omega_1 = \frac{\frac{K_z}{v_0 L \varepsilon}}{\frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} (\rho_s C_{ps} + q_{s,0} C_{ps} \sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i)} \quad (\text{A2.10})$$

$$\Omega_2 = \frac{\frac{C_{pg} P_0}{R T_0}}{\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} (\rho_s C_{ps} + q_{s,0} C_{ps} \sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i)} \quad (\text{A2.11})$$

$$\Omega_3 = \frac{C_{pa} q_{s,0}}{\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} (\rho_s C_{ps} + q_{s,0} C_{ps} \sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i)} \quad (\text{A2.12})$$

$$\Omega_4 = \frac{\frac{2h_{in} L}{r_{in} v_0}}{\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} (\rho_s C_{ps} + q_{s,0} C_{ps} \sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i)} \quad (\text{A2.13})$$

$$\sigma_i = \frac{\frac{q_{s,0}}{T_0} (-\Delta H_i)}{\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} (\rho_s C_{ps} + q_{s,0} C_{ps} \sum_{i=1}^{n_{comp}} x_i)} \quad (\text{A2.14})$$