



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

HUGO ROCHA PEIXOTO

MODELAGEM DA SEPARAÇÃO DE CO₂
EM PROCESSOS DE PÓS-COMBUSTÃO POR PSA

FORTALEZA

2015

HUGO ROCHA PEIXOTO

MODELAGEM DA SEPARAÇÃO DE CO₂
EM PROCESSOS DE PÓS-COMBUSTÃO POR PSA

Dissertação de Mestrado submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardonio Pereira de Lucena

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- P43m Peixoto, Hugo Rocha.
Modelagem da separação de CO₂ em processos de pós-combustão por PSA / Hugo Rocha
Peixoto. – 2015.
110 f. : il. color. enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2015.
Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardonio Pereira de Lucena.
1. Engenharia Química. 2. Adsorção. 3. Carbono ativado. I. Título.

HUGO ROCHA PEIXOTO

MODELAGEM DA SEPARAÇÃO DE CO₂
EM PROCESSOS DE PÓS-COMBUSTÃO POR PSA

Dissertação de Mestrado submetida à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

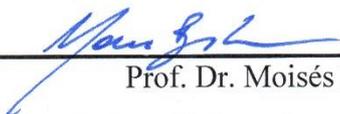
Aprovado em: 23 / 02 / 2015.

BANCA EXAMINADORA



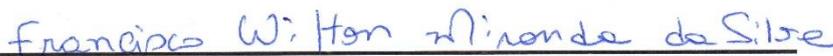
Prof. Dr. Sebastião Mardonio Pereira de Lucena (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Moisés Bastos Neto

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva

Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

À minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Francisco Peixoto e Aélia Rocha, por toda paciência dedicada ao meu desenvolvimento.

Aos meus irmãos, Laerte Neto e Thaís Peixoto, por todos os momentos juntos.

À minha afilhada, Lavínia Rocha, por seu sorriso lindo.

À minha grande companheira, Tainá Josino, por todo amor, carinho, respeito e consideração, e por me ensinar, a cada dia, a ser uma pessoa melhor.

Ao meu orientador, Mardonio Lucena, por toda dedicação e confiança, e pelo seu jeito descontraído e responsável de ensinar.

Aos professores Diana Cristina, Eurico Torres, Hosiberto Sant'Ana e Moisés Bastos Neto, que contribuíram muito para minha formação acadêmica.

Ao professor Dr. Wilton Miranda, pela pronta disponibilidade em ser membro da banca avaliadora.

Aos indispensáveis parceiros de pesquisa, Victor Aias e Rafael Rios, por todas as horas dedicadas à adsorção.

Aos amigos de pós-graduação Nathan Sombra, Adriano Lima, Caio Braga, Daniel Vasconcelos, Silvio Dantas e Pedro Felipe.

À CAPES, pelo suporte financeiro.

*“Research is what I’m doing when
I don’t know what I’m doing.”*
(Wernher von Braun)

RESUMO

Processos de adsorção envolvendo a captura e o sequestro de dióxido de carbono (CO_2) vêm sendo objetos de diferentes estudos. Um dos problemas típicos analisados é a separação do CO_2 a partir dos gases de queima emitidos em plantas energéticas com o intuito de mitigar os efeitos do aquecimento global. Recentemente, a tecnologia *Pressure Swing Adsorption* (PSA) está sendo aplicada para este tipo de separação. Entretanto, o projeto e a análise de processos de adsorção são uma tarefa difícil devido à grande quantidade de parâmetros envolvidos. Este trabalho estuda a dinâmica dessa separação nos carbonos ativados C141 e WV 1050 através do *software* comercial *Aspen Adsorption* da *AspenTech*®. Inicialmente, foi avaliada a capacidade do *software* no que diz respeito à reprodução de dados experimentais de leito fixo reportados na literatura, que consideram a mistura como sendo, em base molar, 10 % de hélio (gás de inerte), 15 % de dióxido de carbono e 75 % de nitrogênio. Os resultados obtidos apresentaram semelhança satisfatória aos da literatura para o sólido C141. A partir de um *scale-up* desse sistema analisado, foi dimensionada uma PSA a 298 K de duas colunas e quatro passos: adsorção, despressurização, purga e repressurização (ciclo *Skarstrom*). A etapa de maior pressão ocorre a 3,0 bar e a regeneração a 1,1 bar. Considerou-se que o gás de queima é composto apenas por CO_2 e N_2 , sendo a fração molar de alimentação do componente de interesse de 15%. Para C141, a corrente de produto apresentou pureza e recuperação de dióxido de carbono de aproximadamente 23 % e 60 % em base molar, respectivamente, com produtividade de $0,72 \text{ t CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Através do estudo de variáveis de projeto como diâmetro e comprimento da coluna, vazão de alimentação e de purga, composição de alimentação e tempos das etapas do ciclo, a pureza do produto ultrapassou os 30 %, a recuperação se aproximou de 75 % e a produtividade máxima foi de $1,02 \text{ t CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ para algumas configurações do processo. Os rendimentos para o adsorvente WV 1050 foram: pureza de 26,5 %, recuperação de 47 % e produtividade de $0,53 \text{ t CO}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

Palavras-chave: dióxido de carbono, CCS, adsorção, PSA, carbono ativado.

ABSTRACT

Adsorption processes involving carbon dioxide (CO₂) capture and sequestration have been objects of different studies. A typical problem is the separation of CO₂ from fuel gases emitted in power plants in order to mitigate the global warming effects. Recently, Pressure Swing Adsorption (PSA) technology is being applied to this separation. However, design and analysis of adsorption processes are a difficult task due to the large number of parameters involved. This work studies the dynamics of this separation in activated carbons C141 and WV 1050 through commercial software Aspen Adsorption (AspenTech®). First, we evaluated the ability of the software reproducing experimental fixed bed data in C141 reported on literature, considering the mixture 10% of helium (carrier gas), 15% dioxide carbon and 75% nitrogen, molar basis. The results showed satisfactory resemblance to the literature. From a scale-up of the analyzed system, it was sized a PSA apparatus at 298 K operating with two columns and four steps: adsorption, depressurization, purge and repressurization (Skarstrom cycle). High-pressure step was at 3.0 bar and regeneration at 1.1 bar. Fuel gas mixture simulated was composed only of CO₂ and N₂; the molar fraction of the first component at the feed stream was 15%. The product stream in C141 showed purity and recovery of carbon dioxide from approximately 23% and 60% on a molar basis, respectively. The productivity was 0.72 t CO₂ kg⁻¹ year⁻¹. Through the study of design variables such as column diameter and length, feed and purge flow rate, feed composition and step times, the product purity exceeded 30 % and the recovery bordered 75%, with maximum productivity of 1.02 t CO₂ kg⁻¹ year⁻¹ for some process settings. The process yields in WV 1050 were 26.5 % purity, 47 % recovery and 0.53 t CO₂ kg⁻¹ year⁻¹.

Keywords: carbon dioxide, CCS, adsorption, PSA, activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emissão de dióxido de carbono para a atmosfera desde 1990.....	20
Figura 2 - Matriz energética brasileira de 2010 e 2020.....	21
Figura 3 - Diagrama esquemático do <i>Carbon Capture and Storage</i>	22
Figura 4 - Mecanismos de transferência de massa no macroporo.....	31
Figura 5 - Esquema do histórico de concentração na saída do leito e da zona de transferência de massa.....	33
Figura 6 - Esquema com operações PSA, TSA e PTSA para um processo de adsorção.	35
Figura 7 - Fluxograma de simulação de adsorção em leito fixo no <i>Aspen Adsorption</i>	39
Figura 8 - Diagrama da ferramenta do <i>Aspen Adsorption</i> de estimativa de parâmetro de isotermas de adsorção <i>Static_Isotherm</i>	45
Figura 9 - Fluxograma de simulação do processo PSA em <i>Aspen Adsorption</i>	49
Figura 10 - Ferramenta <i>Cycle Organizer</i> do <i>Aspen Adsorption</i> para definição do ciclo de adsorção.....	50
Figura 11 - Diagrama do <i>Skarstrom Cycle</i>	54
Figura 12 - Perfil de pressão de cada coluna da PSA durante um ciclo.....	55
Figura 13 - Isotermas de adsorção monocomponentes de CO ₂ em C141 a 298, 323 e 348 K. Símbolos: experimentos; linhas: ajuste Langmuir.....	60
Figura 14 - Isotermas de adsorção monocomponentes de N ₂ em C141 a 298, 323 e 348 K. Símbolos: experimentos; linhas: ajuste Langmuir.....	61
Figura 15 – Comparação entre curvas de <i>breakthrough</i> de CO ₂ e N ₂ em C141 à 298 K e 1,505 bar simulada em <i>Aspen Adsorption</i> e experimental.....	66
Figura 16 - Comparação entre curvas de <i>breakthrough</i> de CO ₂ e N ₂ em C141 à 298 K e 1,505 bar e curva simulada em <i>Aspen Adsorption</i> e simulada por Rios <i>et al.</i> (2014).....	67
Figura 17 - Perfil de pressão ao longo do comprimento da coluna de leito fixo.....	67
Figura 18 – Perfil de composição simulado do dióxido de carbono na fase fluida durante a adsorção em leito fixo.....	68
Figura 19 – Perfil de composição simulado do nitrogênio na fase fluida durante a adsorção em leito fixo.....	69
Figura 20 – Histórico de temperatura da fase gás, da fase sólida e da parede simulados em <i>Aspen Adsorption</i>	69

Figura 21 - Comparação entre o histórico de temperatura da fase gás simulado em <i>Aspen Adsorption</i> e o simulado por Correia <i>et al.</i> (2014).	70
Figura 22 - Perfil de temperatura da fase gás ao longo do leito para diferentes tempos simulado em <i>Aspen Adsorption</i> .	71
Figura 23 - Análise de sensibilidade da curva de ruptura simulada do leito fixo em relação ao número de nós.	72
Figura 24 - Análise de sensibilidade do histórico de temperatura da fase gás simulado em relação ao número de nós.	73
Figura 25 - Análise de sensibilidade da curva de ruptura simulada em relação ao coeficiente de transferência de massa.	74
Figura 26 - Análise de sensibilidade da curva de ruptura simulada em relação à dispersão axial de massa.	75
Figura 27 - Isoterma de adsorção monocomponente de CO ₂ em C141 a 298 K. Símbolos: experimento; linhas: ajuste Langmuir.	77
Figura 28 - Isoterma de adsorção monocomponente de N ₂ em C141 a 298 K. Símbolos: experimento; linhas: ajuste Langmuir.	77
Figura 29 - Comparação curva de <i>breakthrough</i> de CO ₂ e N ₂ em C141 isotérmica à 298 K e 1,505 bar simulada em <i>Aspen Adsorption</i> e experimental.	85
Figura 30 - Curva de <i>breakthrough</i> de CO ₂ e N ₂ em C141 à 298 K e 3,0 bar simulada em <i>Aspen Adsorption</i> com coluna de 1,0 m de comprimento e 12,5 cm de diâmetro.	86
Figura 31 - Perfil de pressão de uma coluna da PSA durante um ciclo <i>Skarstrom</i> .	87
Figura 32 - Influência da vazão de alimentação na Pureza e na Recuperação de CO ₂ na corrente de produto.	90
Figura 33 - Influência da vazão de alimentação na Produtividade de CO ₂ anual e no tempo para atingir o CSS.	91
Figura 34 - Influência da vazão de purga na Pureza e na Recuperação de CO ₂ na corrente de produto.	92
Figura 35 - Influência da vazão de purga na Produtividade de CO ₂ anual e no tempo para atingir o CSS.	92
Figura 36 - Influência do comprimento da coluna na Pureza e na Recuperação de CO ₂ na corrente de produto.	93
Figura 37 - Influência do comprimento da coluna na Produtividade de CO ₂ anual e no tempo para atingir o CSS.	93

Figura 38 - Influência do diâmetro do leito na Pureza e na Recuperação de CO ₂ na corrente de produto.....	94
Figura 39 - Influência do comprimento da coluna na Produtividade de CO ₂ anual e no tempo para atingir o CSS.	95
Figura 40 - Influência da composição de alimentação na Pureza e na Recuperação de CO ₂ na corrente de produto.....	95
Figura 41 - Influência da composição de alimentação na Produtividade de CO ₂ anual e no tempo para atingir o CSS.	96
Figura 42 - Influência do tempo da etapa de adsorção e da de purga na Pureza e na Recuperação de CO ₂ na corrente de produto.....	97
Figura 43 - Influência do tempo da etapa de adsorção e da de purga na Produtividade de CO ₂ anual e no tempo para atingir o CSS.....	97
Figura 44 - Influência do tempo da etapa de <i>blowdown</i> e da de pressurização na Pureza e na Recuperação de CO ₂ na corrente de produto.....	98
Figura 45 - Influência do tempo da etapa de <i>blowdown</i> e da de pressurização na Produtividade de CO ₂ anual e no tempo para atingir o CSS.	99
Figura 46 - Isoterma de adsorção monocomponente de CO ₂ em WV 1050 a 298 K. Símbolos: experimento; linhas: ajuste Langmuir.	100
Figura 47 - Isoterma de adsorção monocomponente de N ₂ em WV 1050 a 298 K. Símbolos: experimento; linhas: ajuste Langmuir.	100
Figura 48 - Curva de <i>breakthrough</i> de CO ₂ e N ₂ em WV 1050 à 298 K e 3,0 bar simulada em <i>Aspen Adsorption</i> com coluna de 1,0 m de comprimento e 12,5 cm de diâmetro.	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Especificação da corrente de alimentação do leito fixo.	61
Tabela 2 - Condições iniciais do leito fixo.	62
Tabela 3 - Parâmetros de geometria do leito fixo e características físicas do C141.	63
Tabela 4 - Coeficientes de transferência de massa e dispersão axial de massa dos componentes da mistura de leito fixo.	63
Tabela 5 - Parâmetros de ajuste da equação de Langmuir Estendido para CO ₂ e N ₂ C141.	64
Tabela 6 - Parâmetros relacionados à transferência de energia térmica do leito fixo.	65
Tabela 7 - Especificação da corrente de alimentação da PSA.	78
Tabela 8 - Especificação da corrente de produto da PSA.	79
Tabela 9 - Especificação da corrente de efluente de adsorção da PSA.	79
Tabela 10 - Condições iniciais do tanque mistura de alimentação da PSA.	80
Tabela 11 - Condições iniciais do leito da PSA.	80
Tabela 12 - Condições iniciais do tanque mistura de produto da PSA.	81
Tabela 13 - Parâmetros de geometria da PSA e características físicas do adsorvente C141. ..	81
Tabela 14 - Coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial dos componentes da mistura da PSA.	82
Tabela 15 - Parâmetros de ajuste da equação de Langmuir 1 para CO ₂ e N ₂ em C141.	82
Tabela 16 - Tempos dos passos do ciclo da PSA.	83
Tabela 17 - Descrição da especificação de operação das válvulas.	83
Tabela 18 – Rendimentos do processo PSA simulado em C141.	87
Tabela 19 - Simulações da análise de sensibilidade da PSA simulada.	88
Tabela 20 - Análise do efeito do número de nós na Pureza, na Recuperação de CO ₂ na corrente de produto da PSA e no tempo para atingir o CSS.	90
Tabela 21 - Parâmetros de ajuste da equação de Langmuir para CO ₂ e N ₂ em WV 1050.	101
Tabela 22 - Características físicas do adsorvente WV 1050.	101
Tabela 23 - Coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial em WV 1050.	102
Tabela 24 – Rendimentos da PSA simulada em WV 1050.	103

LISTA DE ABREVIATURAS

BASF	<i>Baden Aniline and Soda Factory</i>
CA	carbono ativado
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
CSS	<i>Cyclic Steady State</i>
EUA	Estados Unidos da América
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure Applied Chemistry</i>
MEA	monoetanolamina
MOF	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
PGSA	<i>Purge Gas Stripping Adsorption</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
PTSA	<i>Pressure Thermal Swing Adsorption</i>
TSA	<i>Thermal Swing Adsorption</i>
tep	tonelada equivalente de petróleo
VSA	<i>Vacuum Swing Adsorption</i>
ZTM	Zona de Transferência de Massa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.2 Importância do Tema	17
1.2 Objetivos	18
<i>1.2.1 Objetivo Geral</i>	18
<i>1.2.2 Objetivos Específicos</i>	18
1.3 Organização dos capítulos seguintes	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Emissão de Dióxido de Carbono	20
<i>2.1.1 Carbon Capture and Storage</i>	22
<i>2.1.2 Tecnologias de Captura de CO₂</i>	23
2.2 Princípios de Adsorção	25
2.2.1 Fundamentos	25
2.2.2 Materiais Adsorventes	26
2.2.2.1 Carbonos Ativados	26
2.2.2.2 Zeólitas	27
2.2.2.3 Estruturas Metalorgânicas	27
2.2.3 Equilíbrio de Adsorção	28
2.2.3.1 Modelo de Langmuir	29
2.2.3.2 Modelo de Toth	29
2.2.3.3 Modelo de Freundlich	30
2.2.4 Cinética de Adsorção	30
2.2.4.1 Difusão Molecular	31
2.2.4.2 Difusão de Knudsen	31
2.2.4.3 Região de Transição	32
2.2.4.4 Fluxo de Poiseuille	32
2.2.4.5 Difusão no Microporo	32
2.2.5 Adsorção em Leito Fixo	33
2.3 Processos de Separação por Adsorção	34
2.4 Pressure Swing Adsorption	35
2.4.1 Indicadores de Performance da PSA	36
2.5 Introdução à Simulação de Processo de Adsorção	37

3 MODELOS E MÉTODOS	39
3.1 Adsorção em Leito Fixo	39
3.1.1 Suposições do Modelo de Adsorção em Leito Fixo	40
3.1.2 Condições Iniciais do Modelo de Adsorção em Leito Fixo	40
3.1.3 Modelo de Adsorção em Leito Fixo	41
3.1.3.1 Balanço de Massa na Fase Gás	41
3.1.3.2 Balanço de Massa na Fase Sólida	41
3.1.3.3 Balanço de Momento	42
3.1.3.4 Balanço de Energia na Fase Gás	43
3.1.3.5 Balanço de Energia na Fase Sólida	43
3.1.3.6 Balanço de Energia na Parede	44
3.1.4 Estimativa de Parâmetros da Adsorção em Leito Fixo	44
3.1.4.1 Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção	45
3.1.4.2 Coeficiente de Transferência de Massa	45
3.1.4.3 Parâmetro de Dispersão Axial de Massa	46
3.1.4.4 Coeficiente Efetivo de Condutividade Térmica da Fase Gás	47
3.1.4.5 Coeficiente de Transferência de Calor entre a Fase Gás e a Fase Sólida	47
3.1.5 Análise de Sensibilidade da Adsorção em Leito Fixo	48
3.2 Processo Pressure Swing Adsorption	48
3.2.1 Dimensionamento da PSA	51
3.2.2 Suposições do Modelo PSA	51
3.2.3 Condições Iniciais do Coluna de Adsorção do Processo PSA	51
3.2.4 Modelo da Adsorção do Processo PSA	52
3.2.4.1 Balanço de Massa na Fase Gás	52
3.2.4.2 Balanço de Massa na Fase Sólida	52
3.2.4.3 Balanço de Momento	53
3.2.5 Skarstrom Cycle	53
3.2.6 Análise de Sensibilidade do Processo PSA	55
3.3 Método de Resolução	55
3.3.1 Derivação do Método de Discretização UDS1	57
3.3.2 Avaliação do Método de Discretização UDS1	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4.1 Adsorção em Leito Fixo	59

4.1.1 Estimativa de Parâmetros	59
4.1.1.1 Coeficientes de Transferência de Energia Térmica	59
4.1.1.2 Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção.....	60
4.1.2 Especificações do Problema de Adsorção em Leito Fixo	61
4.1.2.1 Corrente de Alimentação	61
4.1.2.2 Condições Iniciais do Leito	62
4.1.2.3 Parâmetros da Coluna e do Adsorvente	63
4.1.2.4 Parâmetros de Transferência de Massa.....	63
4.1.2.5 Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção.....	64
4.1.2.6 Parâmetros de Transferência de Energia	64
4.1.3 Resultados da Simulação de Adsorção em Leito Fixo	65
4.1.3.1 Curvas de Breakthrough	66
4.1.3.2 Perfil de Pressão	67
4.1.3.3 Perfil de Composição	68
4.1.3.4 Perfil de Temperatura	69
4.1.4 Análise de Sensibilidade da Adsorção em Leito Fixo	71
4.1.4.1 Método de Discretização e Número de Nós	72
4.1.4.2 Parâmetros de Transferência de Massa.....	74
4.2 Processo Pressure Swing Adsorption	76
4.2.1 Estimativa de Parâmetros	76
4.2.1.1 Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção C141	76
4.2.2 Especificações do Problema de PSA	78
4.2.2.1 Corrente de Alimentação (F1)	78
4.2.2.2 Corrente de Produto (W1)	79
4.2.2.3 Corrente de Efluente de Adsorção (P1)	79
4.2.2.4 Condições Iniciais do Tanque TD1	79
4.2.2.5 Condições Iniciais do Leito	80
4.2.2.6 Condições Iniciais do Tanque TD2	80
4.2.2.7 Parâmetros da Coluna e do Adsorvente	81
4.2.2.8 Parâmetros de Transferência de Massa C141	81
4.2.2.9 Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção.....	82
4.2.2.10 Configuração do Ciclo	83
4.2.3 Resultados da Simulação da PSA	84

4.2.3.1	<i>Curvas de Ruptura</i>	84
4.2.3.2	<i>Perfil de Pressão do Ciclo</i>	86
4.2.3.3	<i>Pureza e Recuperação de CO₂</i>	87
4.2.4	<i>Análise de Sensibilidade do Processo PSA</i>	88
4.2.4.1	<i>Métodos de Resolução e Número de Nós</i>	89
4.2.4.2	<i>Vazão de Alimentação</i>	90
4.2.4.3	<i>Vazão de Purga</i>	91
4.2.4.3	<i>Comprimento da Coluna</i>	92
4.2.4.4	<i>Diâmetro da Coluna</i>	94
4.2.4.5	<i>Composição de Alimentação</i>	95
4.2.4.6	<i>Tempo da Etapa de Adsorção e de Purga</i>	96
4.2.4.7	<i>Tempo da Etapa de Blowdown e de Pressurização</i>	98
4.2.5	<i>Análise da Mudança de Adsorvente na PSA</i>	99
4.2.5.1	<i>Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção WV 1050</i>	99
4.2.5.2	<i>Características Físicas do WV 1050</i>	101
4.2.5.3	<i>Parâmetros de Transferência de Massa WV 1050</i>	101
4.2.5.4	<i>Curva de Ruptura com WV 1050</i>	102
4.2.5.5	<i>Rendimento da PSA com WV 1050</i>	103
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

1 INTRODUÇÃO

1.2 Importância do Tema

O dióxido de carbono tem sido apontado como um dos principais responsáveis pelo aquecimento global devido à sua presença em concentrações crescentes na atmosfera, o que vem contribuindo para o aumento do efeito estufa e com possibilidade de estar levando a mudanças climáticas desconhecidas (Cavenati *et al.*, 2006). O CO₂ é emitido principalmente a partir da queima de combustíveis fósseis, sendo gerado tanto em grandes unidades de combustão, como em pequenas plantas de geração de energia. Numa alternativa de mitigar os efeitos decorrentes da emissão de CO₂, os processos ditos *Carbon Capture and Storage* (CCS) encontram-se em desenvolvimento e são considerados como uma das principais opções para reduzir as emissões desse gás na atmosfera. Os processos CCS envolvem a captura, o transporte e o armazenamento do CO₂, geralmente em reservatórios geológicos subterrâneos (Rackley, 2010). A composição típica de um gás de pós-combustão emitido a partir de uma usina termoeletrica é de 15-20 mol% de CO₂, 5-9 mol% de O₂ e o restante de N₂ (Adeyemo *et al.*, 2010). Uma vez que oxigênio e nitrogênio apresentam quantidades adsorvidas semelhantes em condições brandas de temperatura e de pressão, o sistema binário CO₂-N₂ é capaz de representar bem os gases de pós-combustão.

A etapa de captura envolve a separação do CO₂ a partir de outros gases presentes em diversos cenários de emissão localizada e é considerada a etapa de maior custo de um processo CCS como um todo. Dessa forma, muitos estudos têm sido conduzidos para a remoção do CO₂, tais como absorção, destilação criogênica, separação por membrana e adsorção (Bae *et al.*, 2008). Entre essas diversas tecnologias, métodos baseados em adsorção vêm sendo considerados como uma tecnologia bastante promissora, especialmente, em sistemas de separação como *Pressure Swing Adsorption* (PSA). O processo PSA é operado através da modulação cíclica da pressão entre dois valores diferentes: a pressão de adsorção e a pressão de dessorção.

A fim de se obter um processo PSA eficiente para a separação de dióxido de carbono, o passo chave é selecionar um adsorvente com alta seletividade e capacidade de adsorção para o CO₂, uma vez que a eficiência desse sistema depende fortemente do desempenho do adsorvente (Bae *et al.*, 2008; Ghoufi *et al.*, 2009). Portanto, uma variedade de materiais microporosos, como carbono ativado, zeólitas e MOFs têm sido avaliados,

examinados e desenvolvidos para separar esse gás (Bae *et al.*, 2008; Belmabkhout & Sayari, 2009). Os adsorventes devem apresentar características cruciais para a aplicação em PSA, como alta seletividade, alta capacidade de adsorção, alta taxa de cinética de adsorção, facilidade de regeneração, boa resistência mecânica e baixo custo (Deng, 2004).

Projetar precisamente o processo PSA (incluindo dimensionamento das colunas envolvidas) é uma tarefa difícil, uma vez que a modelagem física é complexa e, além disso, existem diversos parâmetros operacionais que afetam esse processo. Vale ressaltar que custos de experimentos em escala piloto são dispendiosos. Diante desses problemas, a utilização de simuladores comerciais que incorporam módulo de adsorção é uma alternativa viável, sendo uma ferramenta útil para a otimização e para uma avaliação inicial de um processo PSA.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo da separação de dióxido de carbono a partir de gases de pós-combustão mediante simulação em *software* comercial *Aspen Adsorption*. Pretende-se propor uma PSA a partir de análise da dinâmica de adsorção de uma mistura em leito fixo e compreender o efeito de diferentes variáveis operacionais sobre o rendimento do processo.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Estudo da adsorção de dióxido de carbono e de nitrogênio na presença de hélio em coluna simples através da comparação dos resultados simulados no *software* com dados experimentais da literatura e da análise de sensibilidade do sistema.
- Projeto e dimensionamento de um processo PSA de duas colunas operada de acordo com o ciclo *Skarstrom* a partir de um *scale-up* do leito fixo analisado.
- Análise do efeito de diferentes parâmetros de projeto e operacionais tais como diâmetro e comprimento do leito, vazão de purga, composição de alimentação e tempos dos passos do ciclo no rendimento do processo e da mudança de material adsorvente nos rendimentos do processo.

1.3 Organização dos capítulos seguintes

O capítulo 2 descreve a fundamentação teórica relacionada com os temas abordados na dissertação. O capítulo 3 traz informações a respeito do *software* e das ferramentas utilizadas para realizar as simulações, dos modelos e das metodologias selecionadas para a realização do trabalho. O capítulo 4 apresenta os resultados do estudo juntamente com as devidas discussões, enquanto que o capítulo 5 mostra as considerações finais do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Emissão de Dióxido de Carbono

Com o rápido aumento da população mundial e da industrialização de vários países, o consumo de energia é explosivamente crescente. Atualmente, mais de 80% da demanda global de energia está ligada à queima de combustíveis fósseis. As razões são: elevada densidade energética, abundância e dependência econômica da sociedade moderna sobre a aquisição e comércio desses recursos (Li *et al.*, 2011).

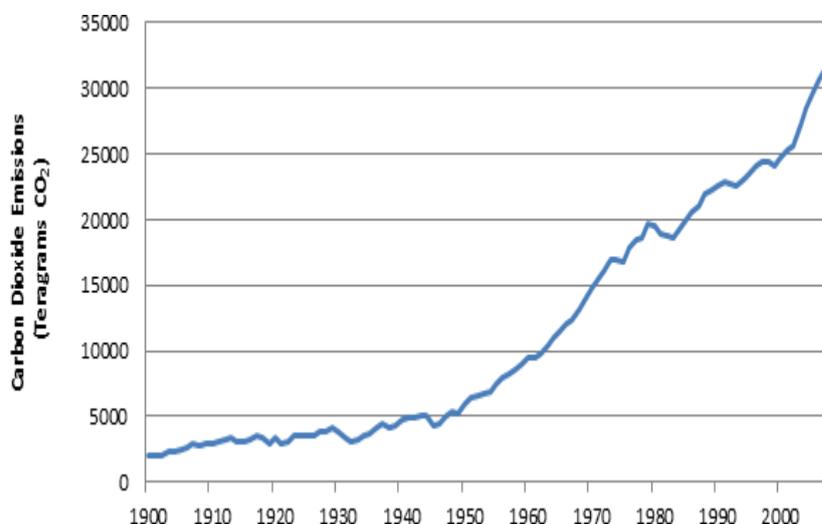


Figura 1 - Emissão de dióxido de carbono para a atmosfera desde 1900 (Fonte: <http://cdiac.ornl.gov/trends/emis>).

O ciclo natural do carbono tem sofrido perturbações em virtude do aumento da emissão antropogênica de dióxido de carbono, ligada ao consumo de combustíveis fósseis, para a atmosfera desde o início da revolução industrial. A Figura 1 mostra o aumento da emissão de CO₂ para a atmosfera desde 1900. Em 2013, a concentração de CO₂ na atmosfera atingiu 396 partes por milhão em volume (ppmv), 40% a mais que os níveis medidos nos anos de 1800, com uma média de crescimento de 2 ppmv/ano nos últimos 10 anos (IEA, 2014).

Pode demorar para que alguns impactos da elevação das concentrações dos gases de efeito estufa (metano, óxido nitroso, gases fluorados e principalmente dióxido de carbono) na atmosfera sejam aparentes, já que a estabilidade é uma característica inerente do clima interagindo com sistemas ecológicos e socioeconômicos. Mesmo após a estabilização da

por fatores como o custo em relação a outras opções, o tempo em que o dióxido de carbono poderá permanecer armazenado, a forma de transporte para os locais de armazenamento, as preocupações ambientais e a aceitação dessa abordagem (IPCC, 2011).

2.1.1 Carbon Capture and Storage

A tecnologia CCS (Figura 3) consiste de, primeiramente, coletar e concentrar o dióxido de carbono produzido em fontes industriais e de energia, transportar o gás concentrado e, por fim, armazená-lo fora da atmosfera por um longo período de tempo, implicando na possibilidade de utilização de combustíveis fósseis com baixas emissões de gases do efeito estufa (IPCC, 2011).

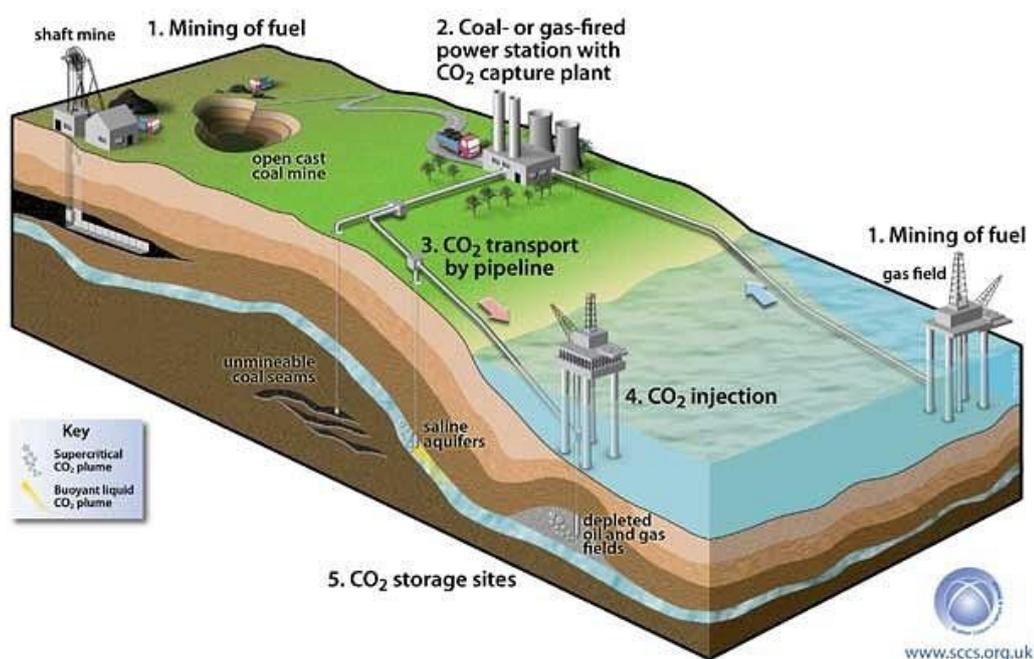


Figura 3 - Diagrama esquemático do *Carbon Capture and Storage* (Fonte: <http://sccs.org.uk>).

A primeira etapa da tecnologia CCS é a mais importante, portanto, há vários estudos avaliando técnicas existentes e propondo novas tecnologias para essa etapa. Dependendo do processo ou da planta energética em questão, há três formas de capturar o CO₂ proveniente de combustíveis fósseis primários (carvão, óleo ou gás natural), de biomassa ou de mistura desses combustíveis:

Pós-combustão: responsável pela separação do CO₂ dos gases produzidos pela queima de combustíveis primários com o ar, utilizando normalmente um solvente líquido (em

geral, monoetanolamina) para captura do dióxido de carbono em baixas concentrações (~3-15% em volume) presente em uma corrente gasosa onde o principal composto é o nitrogênio, fazendo parte da mistura também CO, O₂ e H₂O (IPCC, 2011; Moro, 2006).

Pré-combustão: o combustível é reagido com oxigênio (O₂) e/ou com vapor e ar para produzir principalmente monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂). O CO reage com vapor em um reator catalítico, produzindo CO₂ e mais H₂. O CO₂ é, então, separado e o H₂ é utilizado na geração de energia e/ou de calor (Wong & Bioletti, 2002). Esta tecnologia apresenta baixas emissões de NO_x e de SO_x, sendo o principal produto a mistura gasosa conhecida como gás de síntese, composta por CO, CO₂ e H₂ (Moro, 2006).

Combustão com oxicombustível: essa tecnologia realiza a queima do combustível primário com oxigênio (necessária pureza de 95-99%), produzindo uma mistura gasosa com vapor d'água e CO₂ como principais compostos, sendo o último produzido em alta concentração (maior do que 80% em volume). O vapor d'água pode ser removido através de resfriamento e de compressão da corrente gasosa. É necessário remover os gases não condensados da corrente gasosa antes de realizar o envio do CO₂ para o local de armazenamento (Moro, 2006; IPCC, 2011).

2.1.2 Tecnologias de Captura de CO₂

Dentre tantas tecnologias disponíveis para a captura de CO₂, a escolha da mais viável depende de ampla gama de fatores, dentre eles: a pressão parcial de CO₂ na corrente gasosa, a recuperação desejada de CO₂, a sensibilidade do processo a impurezas, o grau de pureza necessário para o dióxido de carbono, os custos envolvidos no capital e na operação do processo e outros (White *et al.* 2003).

A absorção de dióxido de carbono em soluções de monoetanolamina (MEA) consiste em colocar os gases em contato com a solução em um absorvedor. A solução de MEA é, então, reaquecida e praticamente todo o CO₂ é recuperado. As grandes desvantagens desse método são os custos envolvidos durante a regeneração da MEA, a baixa capacidade de carregamento de CO₂, degradação da amina por gases presentes nos gases de queima (SO₂, NO₂, HCl, HF e O₂) e alta taxa de corrosão dos equipamentos envolvidos na separação (Dantas, 2009; Rios, 2011). O CO₂ também pode ser absorvido fisicamente, de acordo com a lei de Henry; isso significa que há uma dependência da absorção com a temperatura e com a pressão. Este método requer uma baixa quantidade de energia, entretanto, o dióxido de carbono precisa

estar a alta pressão parcial para viabilidade da técnica. Exemplo de solventes físicos: *Selexol*, *Rectisol* e *Purisol* (Wong & Bioletti, 2002).

O processo de separação por membrana consiste na permeabilidade seletiva de certos gases em materiais poliméricos, que funcionam como finas barreiras. A concentração do CO₂ a ser separado é a força motriz do processo, portanto, em gases de exaustão, a baixa pressão parcial do dióxido de carbono leva a um consumo energético elevado durante essa separação. Portanto, a porcentagem máxima de CO₂ removido é baixa se comparado a um processo de absorção química padrão, entretanto, não é necessário um agente de separação e os sistemas são compactos, permitindo a operação multi-estágio com um baixo custo de manutenção (Dantas, 2009; IPCC, 2011). Logo, muitas pesquisas ainda são necessárias para o desenvolvimento de um processo economicamente viável de captura de CO₂ por membranas em larga escala.

A separação criogênica (destilação em baixas temperaturas) é um processo comercial comumente utilizado para liquefazer e purificar CO₂ em fontes de alta pureza (>90%) através de uma série de etapas de compressões, resfriamento e expansões (Wong & Bioletti, 2002; Yu *et al.*, 2008). Como envolve o resfriamento dos gases a temperaturas muito baixas (cerca de -185°C), a energia requerida é muito elevada (Dantas, 2009). No entanto, tem a vantagem de possibilitar a produção direta de CO₂ líquido, tornando o transporte mais econômico (Moro, 2006).

O processo de adsorção para separação de CO₂ também é considerado viável em escala industrial (Pires *et al.*, 2011). Esse é um processo seletivo em que moléculas (adsorbato) contidas em misturas líquidas ou gasosas passam por um leito contendo um sólido poroso (adsorvente), ficando retidas as moléculas que interagem de alguma forma com a superfície desse sólido. Esse processo consiste basicamente de duas etapas: adsorção e dessorção, onde a viabilidade técnica é dedicada à última etapa. Quanto maior a afinidade do adsorvente com o adsorbato, mais eficiente é a separação, entretanto, maior a energia necessária na etapa de dessorção. A maior vantagem desse processo é a simplicidade e a eficiência energética. É necessário o conhecimento bem como o desenvolvimento de uma nova geração de adsorventes específicos e de processos adsortivos para a separação do dióxido de carbono a partir dessa fonte para chegar a um estágio comercial de recuperação.

2.2 Princípios de Adsorção

Nesta seção, será apresentada uma base introdutória aos principais conceitos e definições encontrados no estudo de processos de adsorção. Grande parte das informações foram retiradas de fontes clássicas a respeito do tema (Ruthven, 1984; Yang, 1997; Do, 1998; Rouquerol *et al.*, 1999; Dabrowski, 2001). Sugere-se que os leitores recorram às fontes citadas para explicações mais detalhadas.

2.2.1 Fundamentos

Adsorção, em geral, pode ser definido como um processo onde moléculas ou átomos (puros ou em mistura) de um sistema fluido em fase líquida, gasosa ou até mesmo supercrítica tendem a se concentrar na superfície de um sólido, sob efeito de interações intermoleculares entre a fase fluida (adsorbato) e a fase sólida (adsorvente); o fluido em contato com o adsorvente é chamado de adsortivo (Khajuria, 2011). Este fenômeno depende de toda a extensão da zona interfacial, ou seja, é diretamente proporcional a área específica do sólido. As moléculas adsorvidas podem ter seu lugar na superfície do sólido e retornar para a fase gasosa, fenômeno conhecido como dessorção (Rouquerol *et al.*, 1999; Keller e Staudt, 2005).

A depender dos tipos de forças entre o fluido e o sólido envolvidas no fenômeno, podem ser caracterizados dois tipos de adsorção: adsorção física (fisissorção), envolvendo apenas forças intermoleculares relativamente fracas, como de dispersão-repulsão (van der Waals) e eletrostáticas (polarização, dipolo e quadrupolo) e adsorção química (quimissorção), que envolve, essencialmente, a transferência ou o compartilhamento de elétrons entre a(s) molécula(s) de adsorbato(s) e a superfície do adsorvente, caracterizando a formação de ligação química (Castellan, 1978). O calor de adsorção, definido como a variação de entalpia durante a adsorção, fornece uma medida direta da força de interação entre o adsorvente e o adsorbato, sendo a fisissorção caracterizada por calores de adsorção da ordem de 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação. A energia envolvida na quimissorção é geralmente muito maior (Ruthven, 1984).

A adsorção física é invariavelmente exotérmica, como pode ser demonstrado termodinamicamente. Uma vez que a molécula adsorvida tem no máximo dois graus de liberdade de translação sobre a superfície e que a liberdade rotacional das espécies adsorvidas deve sempre ser menor do que a das moléculas na fase gasosa, a variação de entropia envolvida no processo de adsorção é sempre negativa ($\Delta S < 0$). Durante a adsorção, há uma diminuição

da energia livre do sistema, sendo, portanto, um processo espontâneo, ou seja, ΔG é menor que zero. Sendo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a variação de entalpia (ΔH) é negativa. Portanto, a adsorção é um processo exotérmico (Ruthven, 1984).

2.2.2 Materiais Adsorventes

Os adsorventes podem apresentar distintas áreas superficiais, volumes e tamanhos de poros, além de diferentes distribuições de tamanhos de poros. Tais poros podem ser classificados em três categorias segundo a *International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC): microporo (diâmetro interno menor que 2nm), mesoporo (diâmetro interno entre 2nm e 50nm) e macroporo (diâmetro interno maior que 50nm).

A fim de se obter um processo de adsorção eficiente para a separação e purificação de dióxido de carbono, o passo chave é selecionar um adsorvente com alta seletividade e capacidade para o CO₂, uma vez que a eficiência desse sistema depende fortemente do desempenho do adsorvente (Bae *et al.*, 2008; Ghoufi *et al.*, 2009). Adicionalmente, o material deve apresentar alta capacidade de adsorção, alta taxa de cinética de adsorção, facilidade de regeneração, boa resistência mecânica e baixo custo (Deng, 2004). Portanto, uma variedade de materiais microporosos, como carbono ativado, zeólitas e estruturas metalorgânicas têm sido avaliados, examinados e desenvolvidos para separar esse gás (Bae *et al.*, 2008; Belmabkhout & Sayari, 2009).

2.2.2.1 Carbonos Ativados

Materiais carbonáceos são conhecidos pelas suas propriedades adsorptivas há muito tempo. A séculos atrás, foi descoberto que esse tipo de material poderia ser utilizado para remover gostos, cores e odores da água (Crittenden & Thomas, 1998). Atualmente, em torno de 60% das aplicações industriais da adsorção utilizam carbonos ativados (Dabrowski, 2001).

O carbono ativado (CA) não é encontrado naturalmente, portanto, deve ser sintetizado a partir da decomposição térmica em atmosfera inerte de diversos materiais carbonáceos, seguido de um processo de ativação. A matéria prima para a produção inclui madeira, casca de arroz, resíduo de refinaria, lignina, resinas, casca de coco etc. (Crittenden & Thomas, 1998). A primeira etapa remove a maior parte dos heteroátomos e promove um rearranjo molecular dos átomos de carbono. A ativação consiste em desenvolver a estrutura

microporosa característica do material, podendo ser química (reagentes ácidos ou alcalinos) ou física (atmosfera oxidante e elevadas temperaturas) (Silvino, 2014).

2.2.2.2 Zeólitas

As zeólitas (ou zeolitos) são aluminossilicatos cristalinos porosos compostos por conjuntos de tetraedros SiO_4 e AlO_4 unidos através da ligação entre os átomos de oxigênio (Ruthven, 1984). Em virtude da sua natureza iônica, esse material apresenta uma elevada afinidade para substâncias polares, como água e dióxido de carbono, entretanto, elevando-se a razão silício-alumínio, o material pode passar a ser hidrofóbico (Fonseca, 2011). As cavidades (ou *cages*) estão contidas dentro da estrutura de um zeolito e são ligados por canais regulares (poros), onde as moléculas de adsorbato podem penetrar. Na forma cristalina, as zeólitas diferem de outros adsorventes por não apresentarem nenhuma distribuição de tamanho de poro, uma vez que sua estrutura porosa é extremamente uniforme. É um material com volume de microporos elevado e por esta razão, os zeolitos são capazes de separar de forma eficaz componentes com base na diferença de tamanho, sendo chamadas popularmente de peneiras moleculares. Os processos de adsorção e dessorção em zeólitas são baseados também em diferenças de forma entre as moléculas e de outras propriedades, tais como a polaridade. Na adsorção física, as cavidades da zeólita são preenchidas e esvaziadas de forma reversível e o mecanismo é geralmente considerado como sendo um poro sendo preenchido. Por isso, os conceitos de área superficial apresentados por outros tipos de adsorbente não se aplicam (Crittenden & Thomas, 1998).

2.2.2.3 Estruturas Metalorgânicas

Metal-Organic Frameworks (MOFs) são materiais cristalinos porosos compostos por íon metálicos e moléculas orgânicas conhecidas como ligantes, que apresentam efeito significativo na estrutura e nas propriedades da MOF. Assim, o número de MOFs potenciais é virtualmente infinito (Xuan *et al.*, 2012; Gonçalves, 2014).

As estruturas metalorgânicas são geralmente microporosas apresentam uma série de aplicações industriais devido a dois importantes atributos: elevada área superficial e alto volume de poros em relação a outros materiais como carbonos ativados e zeólitas (Li *et al.*, 2011). A primeira característica significa que as MOFs podem ser ótimos materiais para

armazenamento de gases. Devido à sua porosidade, esse material pode ser utilizado para filtrar ou separar gases.

A MOF apresenta-se como uma provável solução para a captura de dióxido de carbono, uma vez que apresentam uma elevada capacidade de adsorção para esse componente sua utilização em processos de captura é amigável ao meio ambiente, uma vez que requer uma baixa quantidade energética para ser regenerada (Silva, 2014). Dentre as diversas possíveis estruturas, a Cu-BTC (benzeno-1,3,5-tricarboxilato) (Chui *et al.*, 1999) é um dos materiais mais estudados para a captura de CO₂ por adsorção e está disponível comercialmente.

2.2.3 Equilíbrio de Adsorção

Os dados relacionados ao equilíbrio de adsorção do(s) componente(s) interagindo com o adsorvente avaliam qual é a capacidade de adsorção desse sólido, facilitando a compreensão do processo adsorptivo. Essa avaliação é realizada geralmente a partir das isotermas de adsorção, que expressam a relação entre a quantidade adsorvida em equilíbrio e a pressão parcial (ou concentração) da fase fluida à temperatura constante. Independentemente do número de componentes do sistema, dados de equilíbrio dos componentes puros são fundamentais para avaliar a quantidade e a capacidade do adsorvente (Do, 1998).

A medição experimental de isotermas de adsorção multicomponentes consome muito tempo devido ao grande número de variáveis envolvidas. A predição do equilíbrio de adsorção multicomponente a partir de dados de componentes puros é bem discutida em Ruthven (1984), sendo apresentada nessa referência uma breve revisão dos modelos de equilíbrio monocomponente disponíveis. Apesar do sucesso de predições para algumas misturas binárias gasosas, não é razoável assumir que exista um método universal de predição de equilíbrio multicomponente (Crittenden & Thomas, 1998).

Para entender melhor o equilíbrio de adsorção, muitos esforços foram realizados na busca de relações bem definidas entre o adsorvente e o adsorbato em diferentes condições. Vários modelos foram propostos, evoluindo em uma escala de complexidade desde sistemas com componentes puros em superfícies homogêneas a sistemas multicomponentes em superfícies heterogêneas (Bastos-Neto, 2011).

2.2.3.1 Modelo de Langmuir

Esse modelo foi proposto originalmente por [Langmuir \(1918\)](#) e é baseado no princípio cinético de que a taxa de adsorção é igual a de dessorção. O modelo de Langmuir pressupõe que todos os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes, que cada sítio adsorve apenas uma molécula (formação de monocamada) e que não há interação entre as moléculas adsorvidas e em sítios vizinhos ([Do, 1998](#)).

A isoterma de Langmuir é fornecida pela Equação 1.

$$q^* = q_{m\acute{a}x} \frac{bP}{1+bP} \quad (1)$$

Na equação acima, q^* é quantidade adsorvida, $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade adsorvida máxima e b é o parâmetro de afinidade entre o adsorvente e o adsorbato ou constante de Langmuir. P é a pressão do sistema.

Em baixas pressões, $1 \gg bP$, a isoterma de Langmuir se reduz à Lei de Henry, onde a quantidade adsorvida cresce linearmente com a pressão.

Quando a pressão do sistema cresce, $1 \ll bP$, a quantidade adsorvida atinge o máximo representado por $q_{m\acute{a}x}$.

2.2.3.2 Modelo de Toth

O modelo empírico de Toth descreve o equilíbrio de adsorção em superfícies heterogêneas e tem se mostrado bastante adequado para descrever uma série de sistemas, uma vez que sua equação se ajusta bem a dados obtidos em faixas de baixas e altas pressões. Essa isoterma é dada pela Equação 2.

$$q^* = q_{m\acute{a}x} \frac{bP}{(1+(bP)^t)^{1/t}} \quad (2)$$

O parâmetro t representa a heterogeneidade do adsorvente. A equação assume a forma da equação de Langmuir quando o fator de heterogeneidade é igual a um, ou seja, quando ao adsorvente é considerado homogêneo.

2.2.3.3 Modelo de Freundlich

Esse é outro modelo empírico que descreve o equilíbrio de adsorção em superfícies heterogêneas, considerando que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida.

$$q^* = K_{eq}P^{1/m} \quad (3)$$

O parâmetro de heterogeneidade, m , na maioria dos casos, apresenta dependência com a temperatura e geralmente é maior que um (Do, 1998).

2.2.4 Cinética de Adsorção

As taxas de adsorção e de dessorção em adsorventes porosos são geralmente controladas pela transferência de massa dentro da matriz porosa e não pela cinética de sorção na superfície do sólido (Ruthven, 1984). Como a quantidade de fase gasosa (ou líquida) fluindo através dos poros é geralmente pequena, é possível considerar o transporte intraparticular como um processo difusivo, ou seja, é possível correlacionar os dados cinéticos em termo de difusividade definida de acordo com a equação da primeira Lei de Fick:

$$J = -D(c) \frac{\partial c}{\partial z} \quad (5)$$

Na equação acima, c é a concentração da fase fluida (kmol m^{-3}), D é o coeficiente de difusão ou difusividade ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), J é o fluxo difusivo ($\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) e z é a posição (m).

Desde que a verdadeira força motriz para qualquer processo de transferência de massa é o gradiente de potencial químico, ao invés do gradiente de concentração, o comportamento ideal da Lei de Fick, em que a difusividade é independente da concentração da fase fluida, só acontece em sistemas termodinamicamente ideais (Ruthven, 1984).

Difusão nos poros ocorre através de diferentes mecanismos, dependendo do tamanho dos poros, da concentração da fase fluida etc. Em poros pequenos, como os poros intracristalinos de uma zeólita, a molécula difusa nunca escapa do campo de força da superfície do adsorvente; esse processo é frequentemente chamado de difusão “microporosa”. Na transferência de massa em poros maiores, a molécula difusa escapa do campo de força do

adsorvente, sendo caracterizada uma difusão “macroporosa”. Essa distinção é útil desde que o diâmetro dos microporos intracristalinos seja bem menor que o menor macroporo intercristalino (Ruthven, 1984).

Segundo ainda o mesmo autor, na transferência de massa no macroporo ocorrem três diferentes mecanismos: difusão molecular, difusão de Knudsen e fluxo de Poiseuille (Figura 4). Pode ser observada ainda a difusão no microporo.

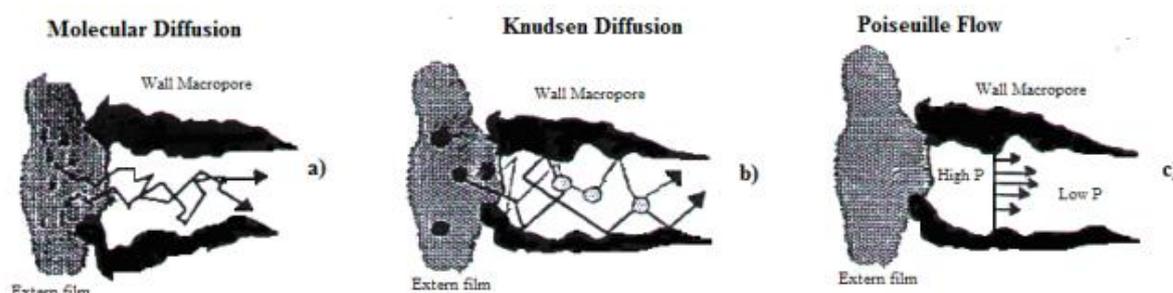


Figura 4 - Mecanismos de transferência de massa no macroporo (Santos, 2011).

2.2.4.1 Difusão Molecular

Ocorre quando a resistência à transferência de massa é resultado de colisões entre as moléculas difusas. A difusão molecular é o mecanismo dominante quando a distância média percorrida em colisões entre moléculas é menor que o diâmetro do poro (Figura 4.a). A difusividade nesse caso é calculada por uma relação entre a difusividade molecular (D_m), dada pela equação de Chapman-Enskog para misturas binárias, e a tortuosidade do sistema. As equações para o cálculo dessa difusividade serão vistas na seção de **Modelos e Métodos**.

2.2.4.2 Difusão de Knudsen

Este mecanismo de transporte ocorre quando o caminho livre médio é maior do que o diâmetro dos poros, conseqüentemente, as colisões entre as moléculas e a parede dos poros representam a principal resistência à difusão (Figura 2.b). A difusividade de Knudsen pode ser calculada a partir da Equação 6 (Aspen Adsim, 2005).

$$D_K = 97r_{poro} \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \quad (6)$$

D_K é a difusividade de Knudsen ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), r_{poro} é o raio médio do poro (m), T é a temperatura (K) e M é a massa molecular da espécie difundindo.

2.2.4.3 Região de Transição

A difusão molecular deve ser considerada quando os poros apresentam elevados diâmetros, enquanto que a de Knudsen deve ser utilizada para valores pequenos de diâmetro de poro. Entretanto há uma ampla região de condições em que os dois mecanismos devem ser levados em consideração (Ruthven, 1984). Portanto, uma difusividade efetiva deve ser calculada. De maneira simplificada, considerando uma contra-difusão equimolar de uma mistura binária à pressão constante, a difusividade efetiva (D) pode ser calculada por:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \quad (7)$$

2.2.4.4 Fluxo de Poiseuille

Esse mecanismo está presente quando há uma diferença de pressão através da partícula. Conseqüentemente, isso afeta diretamente o fluxo de adsorção através dos poros (Figura 1.c). A partir da equação de Poiseuille, a difusividade equivalente pode ser dada por:

$$D = \frac{Pr_{\text{poro}}^2}{8\mu} \quad (8)$$

D é a difusividade equivalente ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), P é a pressão do sistema (Pa) e μ é a viscosidade do fluido (N s m^{-2}).

2.2.4.5 Difusão no Microporo

A difusão do fluido dentro das partículas de adsorvente até adsorver na superfície do sólido envolve diferentes tipos de mecanismos de transferência de massa: primeiramente, o fluido se difunde através dos macroporos (três mecanismos explicados anteriormente); por fim, há a difusão dentro dos microporos antes de o fluido atingir o sítio de adsorção (Santos, 2011).

Normalmente, a difusão na superfície do microporo do adsorvente (cristais de zeólitas, por exemplo), pode ser simplificada de acordo com o modelo *Linear Driving Force*

(LDF). Esse modelo foi primeiramente proposto [Glueckauf & Coats \(1947\)](#), sendo descrito mais detalhadamente na seção de **Modelos e Métodos**.

2.2.5 Adsorção em Leito Fixo

Na adsorção em leito fixo, há variação das concentrações na fase fluida e na fase sólida com o tempo e com a posição ao longo do leito. No início da operação, a região com maior transferência de massa é a entrada do leito, onde há o contato entre a alimentação do fluido e o adsorvente fresco. Como mostra a Figura 5, ao longo do tempo, o leito é progressivamente saturado, aumentando a concentração do efluente de adsorção (fluido na saída da coluna) ([Fonseca, 2011](#)). A curva de ruptura ou curva de *breakthrough* é utilizada para demonstrar o histórico da concentração da fase fluida na saída do leito em função do tempo.

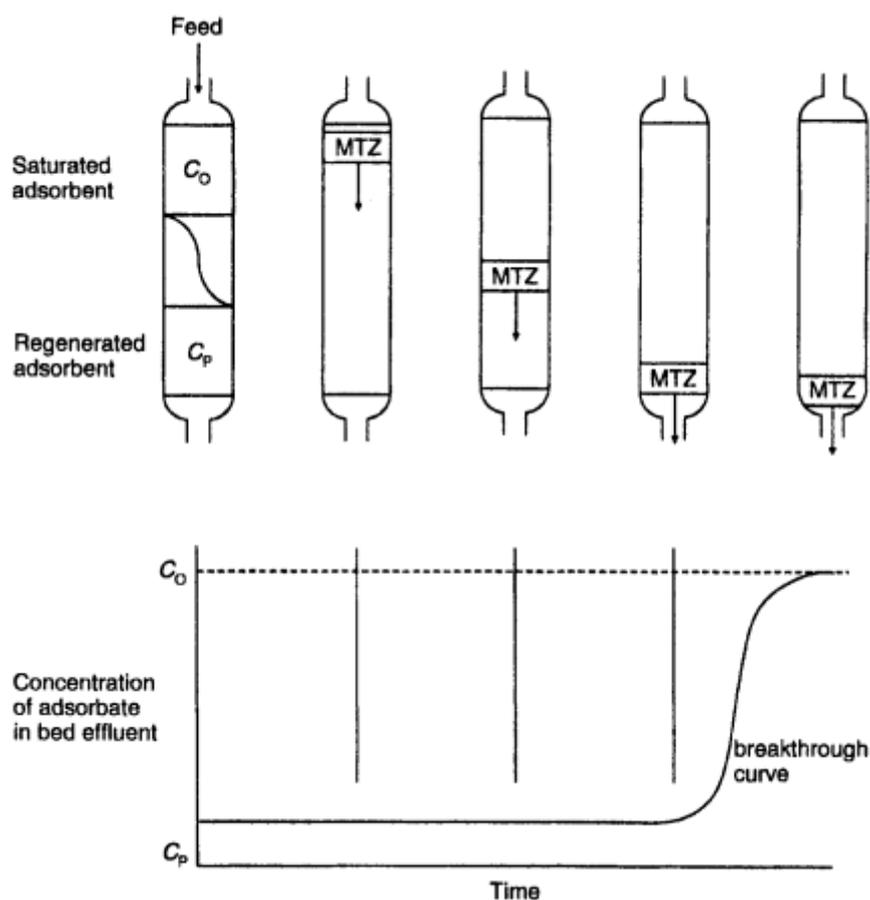


Figura 5 - Esquema do histórico de concentração na saída do leito e da zona de transferência de massa ([Crittenden & Thomas, 1998](#)).

O comportamento de um leito fixo é baseado na Zona de Transferência de Massa (ZTM), definida como a porção do leito onde está ocorrendo a adsorção, ou seja, onde as moléculas presentes na fase fluida se transferem para a fase sólida. O processo de adsorção é, geralmente, restrito a uma região limitada do leito, que, após o início do processo, flui progressivamente a uma velocidade constante. O que determina este deslocamento é a vazão de operação, a concentração da fase fluida e a capacidade máxima de adsorção do sólido adsorvente (Dantas, 2009).

Ao longo do tempo as regiões iniciais do leito vão sendo saturadas. Uma vez que a ZTM tenha migrado completamente através do leito, o sólido já não adsorve mais nenhuma molécula e a concentração da fase fluida na saída do leito torna-se constante e igual à concentração de alimentação (Figura 5)

2.3 Processos de Separação por Adsorção

De acordo com Ruthven (1984), esses processos são classificados em quatro tipos: regeneração por modulação de temperatura (TSA – *Thermal Swing Adsorption*), regeneração por arraste com purga de gás (PGSA – *Purge Gas Stripping Adsorption*), regeneração por deslocamento químico (*Displacement Desorption*) e regeneração por modulação de pressão (PSA – *Pressure Swing Adsorption*). Entretanto, combinações de dois ou mais métodos podem ser utilizadas em situações particulares (Figura 6), como por exemplo PTSA (*Pressure-Thermal Swing Adsorption*).

Os processos cíclicos de adsorção envolvem a adsorção seletiva de determinados componentes de uma mistura fluida em um sólido adsorvente micro-mesoporoso através do contato sólido-fluido em uma coluna recheada com tal adsorvente, de forma a produzir um fluxo de fluido enriquecido com o componente menos adsorvido da corrente de alimentação. Os componentes adsorvidos são, em seguida, dessorvidos do sólido por um dos mecanismos citados acima para permitir a reutilização do adsorvente.

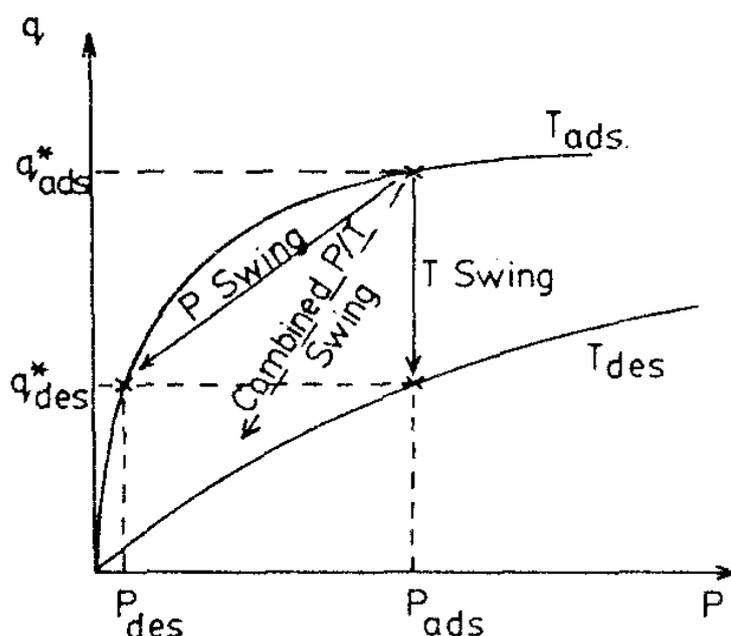


Figura 6 - Esquema com operações PSA, TSA e PTSA para um processo de adsorção (Ruthven, 1984).

1. *Thermal Swing Adsorption*: nos ciclos TSA, o leito é regenerado a partir da elevação da temperatura, normalmente com uma corrente de gás quente, a um nível no qual as espécies adsorvidas são dessorvidas e removidas do leito pela corrente gasosa que flui. Como uma pequena variação de temperatura produz grande variação de quantidade adsorvida, é ideal para processos onde há componentes fortemente adsorvidos, com produto sendo recuperado em concentração elevada. Entretanto, causa envelhecimento precoce do adsorvente e não é adequado para ciclos rápidos, uma vez que o resfriamento do leito ocorre de maneira natural.
2. *Pressure Swing Adsorption*: neste processo, a regeneração do leito é realizada pela redução da pressão total. O tempo de duração do ciclo é pequeno, da ordem de minutos ou até mesmo de segundos. É ideal pra purificação de substâncias com potencial de adsorção reduzido. Dependendo das espécies envolvidas, pode ser necessário trabalhar a uma pressão muito baixa, muitas vezes abaixo da pressão atmosférica, onde o processo pode ser chamado de *Vacuum Swing Adsorption* (VSA), a fim de aumentar a capacidade de trabalho.

2.4 Pressure Swing Adsorption

De acordo com Khajuria (2011), pesquisando por “*Pressure Swing Adsorption*” no *Chemical Abstract Services* (CAS), são encontrados em torno de 5200 artigos entre os anos dse

1966 e 2010, incluindo patentes e jornais de pesquisa. Isso mostra o grande interesse da academia e da indústria pelo processo. O sistema PSA original foi desenvolvido em 1960 por Charles Skarstrom para desidratação do ar (Skarstrom, 1960), mas atualmente tem sido aplicado para uma grande variedade de importantes processos de separação industriais, o que explica esse grande número de publicações.

Os processos de separação PSA são geralmente classificados em duas categorias: separação com base em equilíbrio e com base em cinética, dependendo do mecanismo limitante. Nas separações baseadas no equilíbrio de adsorção, o material adsorvente é projetado para ter a menor afinidade possível com o componente de interesse e a pressão durante o passo de adsorção é mantida no nível mais elevado possível, a fim de aumentar a quantidade adsorvida de impurezas, levando ao enriquecimento do produto na fase gasosa. A regeneração é efetuada à uma pressão efetivamente inferior, permitindo que as impurezas sejam retiradas do leito. As taxas de transferência de massa dos componentes envolvidos podem ser semelhantes, sem alterar o rendimento do processo. Por outro lado, na separação baseada por cinética de adsorção, as taxas de transferência de massa da fase fluida para os sítios de adsorção são exploradas através da seleção adequada dos adsorventes, a fim de atingir uma separação efetiva (Khajuria, 2011).

2.4.1 Indicadores de Performance da PSA

Diante das diferentes alternativas de processo e opções de design de sistemas PSA, é necessária a utilização de parâmetros que quantificam o desempenho do processo. O conhecimento dos custos de capital e operacionais fornecem um relato preciso da viabilidade técnico-econômica associada à instalação de uma planta desse tipo (Khajuria, 2011). Uma abordagem alternativa, que não requer informações detalhadas dos dados monetários e de produção, envolve a mediação e a análise de indicadores importantes, como recuperação, pureza e produtividade.

A pureza do produto é geralmente um requisito do processo, enquanto que a recuperação deve ser maximizada nos níveis de pureza desejados. Geralmente, em sistemas PSA, alterações de design para elevar a recuperação afetam negativamente a pureza do produto.

$$\text{Recuperação de Produto} = \frac{\text{quantidade do componente na corrente de produto}}{\text{quantidade do componente na corrente de alimentação}} \quad (9)$$

$$\text{Pureza do Produto} = \frac{\text{quantidade do componente na corrente de produto}}{\text{quantidade total da corrente de produto}} \quad (10)$$

Os dois parâmetros descritos acima possuem relação com os custos de operação do processo PSA, uma vez que suas definições incorporam informações das correntes de produto e de alimentação. Os custos de capital relacionados ao uso do sólido adsorvente podem ser significantes. Por isso, é necessário analisar a produtividade, que engloba o tempo efetivo de utilização do adsorvente em estudo (Khajuria, 2011).

$$\text{Produtividade do Adsorvente} = \frac{\text{quantidade do componente de interesse produzido por ciclo}}{(\text{quantidade adsorvente utilizado})(\text{tempo do ciclo PSA})} \quad (11)$$

2.5 Introdução à Simulação de Processo de Adsorção

Nos últimos anos, houve um aumento do interesse industrial por pacotes computacionais de modelagem e simulação de processos devido à necessidade de fatores como: integração dos processos a partir de reciclo de massa e de energia, melhores rendimentos de produção, análise de segurança e de riscos, redução das emissões de poluentes e reprodutibilidade do produto de alta qualidade (Secchi, 1995). Vale ressaltar ainda que, aumentando-se a complexidade de um processo, maior é a necessidade de técnicas de análise dos problemas relacionados ao seu projeto e à sua operação. Com a utilização de simuladores, há redução do tempo gasto e dos custos de ensaios laboratoriais e em planta piloto. Portanto, atualmente, é indispensável a utilização de *softwares* no desenvolvimento, no acompanhamento e na otimização de processos industriais.

Há diversos tipos de simuladores comerciais utilizados na indústria química, como *DWSIM*, *CHEMCAD*, *gPROMS*, *Petro-SIM*, *PETROX*, *ProSim*, *Aspen Plus*, *Aspen HYSYS* etc. A *AspenTech*® apresenta ainda o pacote *Aspen Adsorption*, voltado para dimensionamento, simulação, otimização e análise de processos industriais de adsorção envolvendo líquidos e gases, incluindo adsorção com reação, troca-iônica e processos cíclicos como *pressure-swing*, *temperature-swing* e *vacuum-swing*. O *software* é capaz ainda de selecionar o adsorvente mais rentável, otimizar os ciclos de adsorção e melhorar o funcionamento geral do processo, sendo possível também ajustar dados experimentais e de processo através de ferramentas de estimativa de parâmetros.

Com o *Aspen Adsorption*, é possível escolher a orientação da coluna (vertical e horizontal) e considerar a variação das propriedades radialmente, além da variação axial.

Efeitos de dispersão de massa podem ser considerados e há vários modelos de cinética de adsorção disponíveis na biblioteca, como o modelo *Lumped* e modelos que considerem os efeitos da difusão nos microporos e nos macroporos. Há uma ampla variedade de equações que descrevem o equilíbrio de adsorção, como Langmuir, Toth, Freundlich etc., para compostos puros e para misturas, considerando a competitividade entre as espécies presentes. O comportamento não-isotérmico do leito pode ser considerado, avaliando o efeito da dispersão de calor, da transferência de calor na parede e da troca de energia térmica com o ambiente

O *software* conta com a ferramenta *Aspen Properties*, um banco de dados de propriedades físicas muito abrangente, que contém desde compostos inorgânicos simples até compostos orgânicos complexos. Além disso, há a possibilidade de integração com outros pacotes da *AspenTech*®, ou seja, fluxogramas dinâmicos podem ser importados ou exportados para permitir a simulação de unidades mais completas e integradas.

3 MODELOS E MÉTODOS

3.1 Adsorção em Leito Fixo

Para verificar a confiabilidade do *Aspen Adsorption*, um estudo da validade das simulações do *software* deve ser implementado. A validação deve ser realizada através da comparação dos resultados obtidos pela simulação com resultados experimentais ou com dados de simulação já validados disponíveis na literatura. [Rios et al. \(2014\)](#) e [Correia et al. \(2014\)](#) têm estudado o processo de separação do dióxido de carbono a partir de gases de pós-combustão em escala de laboratório nos carbonos ativados WV 1050 (*MedWestvaco*, EUA) e C141 (*Carbomafra*, Brasil), propondo a modelagem do sistema com simulações em *gPROMS* (*Process System Enterprise*, Reino Unido), sendo seus dados ideais para a validação do modelo proposto por este trabalho para representar a adsorção em leito fixo. As literaturas citadas acima consideram que a mistura pode ser representada em base molar por 10 % de hélio (gás de inerte), 15 % de dióxido de carbono e 75 % de nitrogênio.

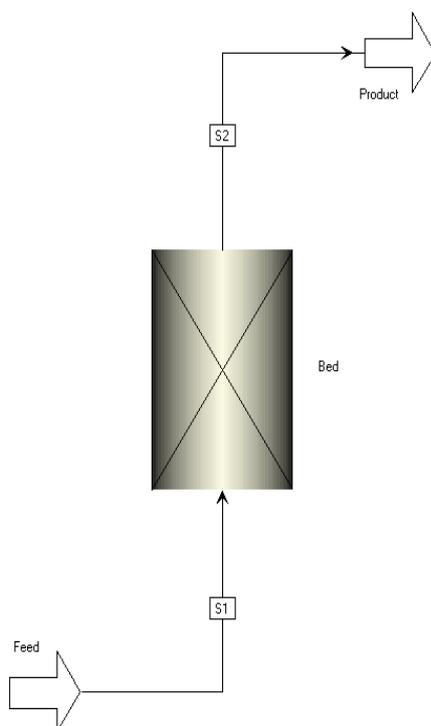


Figura 7 - Fluxograma de simulação de adsorção em leito fixo no *Aspen Adsorption*.

A adsorção em leito fixo é representada pelo diagrama mais simples do simulador, representado na Figura 7, sendo composto por uma corrente de alimentação (*Feed*), um leito (*Bed*) e uma corrente de produto (*Product*). Neste fluxograma ainda não são incluídas válvulas.

Os componentes da mistura gasosa são adicionados à simulação a partir da ferramenta *Aspen Properties*, que possui as propriedades de cada elemento como peso molecular, viscosidade, densidade etc.

3.1.1 Suposições do Modelo de Adsorção em Leito Fixo

Para a simulação do sistema, são necessárias algumas suposições e simplificações, que foram tomadas com o intuito de aproximar o sistema simulado ao sistema proposto por [Rios et al. \(2014\)](#) e [Correia et al. \(2014\)](#).

1. Comportamento ideal da fase gasosa através da coluna.
2. Coluna orientada verticalmente.
3. Ausência de transferência de massa, de calor e de momento na direção radial.
4. Fluxo empistonado com dispersão axial de massa constante ao longo do leito.
5. Porosidade do leito constante e homogênea ao longo da coluna.
6. Perda de pressão descrita pela equação de Ergun.
7. A difusão nos microporos controla a transferência de massa.
8. Transferência de massa dentro da partícula descrita de acordo com o modelo *Linear Driving Force* em relação ao filme sólido.
9. Operação não-isotérmica e não-adiabática do sistema.
10. Desprezados os efeitos das condutividades térmicas nas fases gasosa e sólida.
11. Considerado o efeito da condutividade térmica na parede da coluna.
12. Coeficientes de transferência de calor independentes da temperatura.
13. Calores de adsorção independentes da temperatura e da quantidade adsorvida.
14. Ausência de reação química.

3.1.2 Condições Iniciais do Modelo de Adsorção em Leito Fixo

Considera-se que, inicialmente, há somente gás inerte no sistema, que o leito está completamente regenerado, ou seja, não há quantidade adsorvida de nenhum componente no

sólido inicialmente e que há equilíbrio térmico entre a fase gás, a fase sólida e a parede da coluna, sendo todas iguais à temperatura de alimentação, ou seja, 298 K.

3.1.3 Modelo de Adsorção em Leito Fixo

As equações da modelagem proposta encontram-se disponíveis no *Reference Guide* (Aspen Adsim, 2005) do *software* utilizado neste trabalho.

3.1.3.1 Balanço de Massa na Fase Gás

Este balanço, representado pela Equação 12, leva em consideração o termo de dispersão axial de massa, o de convecção, o de acúmulo de massa na fase gás e a taxa de transferência de massa para a superfície do sólido.

$$-\varepsilon_B E_{zi} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial(v_g c_i)}{\partial z} + \varepsilon_T \frac{\partial c_i}{\partial t} - \rho_B \frac{\partial w_i}{\partial t} = 0 \quad (12)$$

A porosidade interparticular e a porosidade total são dadas respectivamente por ε_B e por ε_T , v_g (m s^{-1}) é a velocidade superficial da fase gás, z e t são a coordenada axial e o tempo, respectivamente, ρ_B (kg m^{-3}) é a densidade *bulk* do adsorvente, w_i (kmol kg^{-1}) é a quantidade média adsorvida do componente i e c_i (kmol m^{-3}) é a concentração molar do componente i na fase fluida. O coeficiente de dispersão axial de massa de cada componente é dado por E_{zi} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

Vale ressaltar que $\varepsilon_T = \varepsilon_B + \varepsilon_p(1 - \varepsilon_B)$, onde ε_p é a porosidade da partícula adsorvente.

3.1.3.2 Balanço de Massa na Fase Sólida

Primeiramente, o balanço de massa na partícula é representado pela Equação 13, que descreve a taxa de adsorção do gás no sólido, ou seja, é um termo de acúmulo de quantidade adsorvida. Essa taxa é representada pelo modelo *Linear Driving Force* (Glueckauf *et al.*, 1947; Glueckauf, 1955) frequentemente utilizado em estudos de processo de adsorção devido à sua simplicidade (Sircar & Hufton, 2000)

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = MTC_{si}(w_i^* - w_i) \quad (13)$$

O coeficiente de transferência de massa do componente i é dado por MTC_{si} (s^{-1}) e $(w_i^* - w_i)$ é o gradiente de concentração desse fenômeno de transporte, onde w_i^* é a quantidade adsorvida em equilíbrio com a composição do mesmo componente na fase gás, geralmente expressa por um modelo de equilíbrio de adsorção.

O balanço de massa na partícula deve ser adicionalmente descrito pela relação de equilíbrio de adsorção, que no caso deste sistema é representada através do modelo de Langmuir Estendido, neste caso, considerando o efeito da variação de temperatura na quantidade adsorvida e a presença de competitividade pelos sítios de adsorção entre os adsorbatos descrito pela Equação 14. Vale ressaltar que esse modelo corresponde a um modelo empírico disponível na biblioteca do software *Aspen Adsorption*. IP_i ($i = 1, 2, 3, 4$) são os parâmetros ajustados a partir de dados de adsorção monocomponente. P_i e P_j são as pressões parciais dos componentes i e j , respectivamente e T_s é a temperatura da fase sólida.

$$w_i^* = \frac{IP_{1i}e^{IP_{2i}/T_s P_i}}{1 + \sum_j^n (IP_{3j}e^{IP_{4j}/T_s P_j})} \quad (14)$$

3.1.3.3 Balanço de Momento

A equação de Ergun (Bird *et al.*, 2006), dada pela Equação 15 e escolhida para representar o balanço de momento, combina a equação de Blake-Kozeny, geralmente válida para fluxo laminar, com a equação de Burke-Plummer, válida para fluxos altamente turbulentos, sendo, portanto, aplicada para os dois regimes de escoamento (Bastos-Neto, 2011).

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \left(\frac{1,5 \cdot 10^{-3} (1 - \varepsilon_B)^2}{(2r_p \psi)^2 \varepsilon_B^3} \mu v_g + 1,75 \cdot 10^{-5} M \rho_g \frac{(1 - \varepsilon_B)}{2r_p \psi \varepsilon_B^3} v_g^2 \right) \quad (15)$$

P (bar) é a pressão ao longo do eixo axial, r_p (m) e ψ são, respectivamente, o raio e a esfericidade da partícula de catalisador, M é a massa molar da mistura gasosa e ρ_g (kmol m^{-3}) é a densidade molar da fase gás.

O comportamento da fase gás é considerado ideal, sendo, portanto, representado pela equação dos Gases Ideais (Equação 16)

$$P = RT_g \rho_g \quad (16)$$

A constante universal dos gases é representada por R ($\text{bar m}^3 \text{ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e a temperatura da fase gasosa por T_g (K).

3.1.3.4 Balanço de Energia na Fase Gás

Representado pela Equação 17, leva em consideração a convecção de energia térmica, o acúmulo de calor, o efeito da compressão e a transferência de energia entre o gás e o sólido e entre o gás e a parede.

$$C_{vg} v_g \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon_B C_{vg} \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + P \frac{\partial v_g}{\partial z} + HTC a_p (T_g - T_s) + \frac{4H_w}{D_B} (T_g - T_w) = 0 \quad (17)$$

C_{vg} ($\text{MJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) é o calor específico da fase gás a volume constante, HTC ($\text{MJ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) e H_w ($\text{MJ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) são, respectivamente, os coeficientes de transferência de energia térmica entre a fase gás e a fase sólida e entre a fase gás e a parede (temperatura T_w) e D_B (m) é o diâmetro interno da coluna. A área superficial específica do adsorvente é dada por $a_p = (1 - \varepsilon_B) 3/r_p$ (m^{-1}).

3.1.3.5 Balanço de Energia na Fase Sólida

O balanço, representado pela Equação 18, considera o acúmulo de calor na fase sólida, o acúmulo de entalpia na fase adsorvida, o calor de adsorção e a transferência de calor entre o sólido e o gás, expressa em termo de resistência de filme, onde a transferência de energia térmica é proporcional à área da partícula adsorvente.

$$\rho_B C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_B \sum_{k=1}^n (C_{pai} w_i) \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_B \sum_{i=1}^n \left(\Delta H_i \frac{\partial w_i}{\partial t} \right) - HTC a_p (T_g - T_s) = 0 \quad (18)$$

C_{ps} ($\text{MJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) é o calor específico da fase sólida à pressão constante, C_{pai} ($\text{MJ kmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) é o calor específico do componente i na fase adsorvida e ΔH_i (MJ kmol^{-1}) é o calor de adsorção do componente i .

3.1.3.6 Balanço de Energia na Parede

Este balanço é fornecido pela Equação 19 e utiliza o modelo rigoroso de transferência de massa na parede, considerando a condutividade axial de energia térmica, o acúmulo de calor dentro da parede e as transferências de energia térmica entre o gás e a parede e entre a parede e o ambiente.

$$-k_w \frac{\partial^2 T_w}{\partial z^2} + \rho_w c_{pw} \frac{\partial T_w}{\partial t} - H_w \frac{4D_B}{(D_B+W_T)^2 - D_B^2} (T_g - T_w) + H_{amb} \frac{4(D_B+W_T)^2}{(D_B+W_T)^2 - D_B^2} (T_w - T_{amb}) = 0 \quad (19)$$

k_w ($\text{MW m}^{-1} \text{K}^{-1}$) é a condutividade térmica da parede, ρ_w (kg m^{-3}) é a densidade da coluna, c_{pw} ($\text{MJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$) é a capacidade térmica da coluna à pressão constante, W_T (m) é a espessura da coluna e H_{amb} ($\text{MW m}^2 \text{K}^{-1}$) é o coeficiente de transferência de energia térmica entre a parede e o ambiente (temperatura T_{amb}).

3.1.4 Estimativa de Parâmetros da Adsorção em Leito Fixo

Os parâmetros do modelo proposto não relacionados ao equilíbrio de adsorção como difusividade nos microporos, densidade da parede e do leito, porosidade da partícula e da coluna, raio da partícula, calores específicos do adsorvente, dos componentes da fase adsorvida e da parede, calores de adsorção, condutividade térmica do gás e da parede, coeficiente de transferência de calor entre o gás e a parede e entre a parede e o ambiente foram retirados de [Rios et al. \(2014\)](#) e de [Correia et al. \(2014\)](#). O coeficiente de transferência de calor entre o gás e o sólido, de condutividade térmica da fase gás e os parâmetros de equilíbrio de adsorção são estimados a partir de ferramentas do *Aspen Adsorption*. Os parâmetros relacionados à transferência de massa (dispersão axial de massa e coeficiente de transferência de massa) são estimados a partir de equações disponíveis na literatura. Os outros parâmetros não citados como densidade do gás, massa molar dos componentes, viscosidade do gás etc. estão disponíveis na biblioteca do *Aspen Properties*.

3.1.4.1 Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção

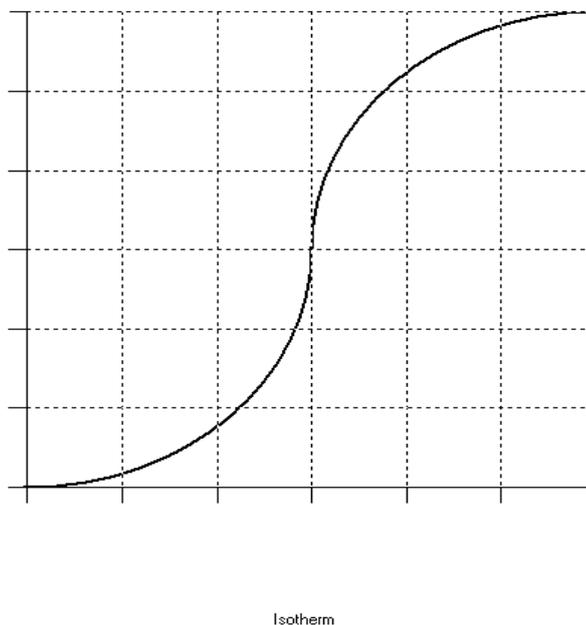


Figura 8 - Diagrama da ferramenta do *Aspen Adsorption* de estimativa de parâmetro de isotermas de adsorção *Static_Isotherm*.

O *Aspen Adsorption* possui uma utilidade capaz de ajustar parâmetros de modelos de isotermas aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção da literatura fornecidos ao software. A utilidade é chamada de *Static_Isotherm* (Figura 8), onde é escolhido o modelo da isoterma e são fornecidos valores iniciais aos parâmetros de ajuste. Com o auxílio da ferramenta *Estimation*, onde é realizada a entrada dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção obtidos das referências citadas, os parâmetros de equilíbrio são ajustados ao modelo selecionado (nesse caso, Langmuir).

3.1.4.2 Coeficiente de Transferência de Massa

O coeficiente de transferência de massa (veja Equação 20) é considerado constante para cada componente e é calculado a partir da difusividade nos microporos do adsorvente de cada espécie adsorvida ([Aspen Adsim, 2005](#)). A difusividade pode ser calculada a partir de ajuste de modelos de adsorção em leito fixo a dados experimentais de dinâmica de adsorção.

$$MTC_{si} = 15 \frac{D_{efci}}{r_c^2} \quad (20)$$

MTC_{si} (s^{-1}) é o coeficiente de transferência de massa em relação ao filme sólido do componente i , D_{efci} ($m^2 s^{-1}$) é a difusividade do componente i nos microporos e r_c é o raio dos microporos do adsorvente.

3.1.4.3 Parâmetro de Dispersão Axial de Massa

Rios *et al.* (2014) fornece o valor global desse parâmetro para a mistura, entretanto o *Aspen Adsorption* necessita do valor por componente. Portanto, a dispersão axial de massa para cada componente ao longo do leito (E_{zi}) é calculada a partir da Equação 21 (Lopes *et al.*, 2009).

$$E_{zi} = (0,45 + 0,55\varepsilon_B)D_m + r_p v_{gi} \quad (21)$$

Na equação anterior, v_{gi} ($m s^{-1}$) é a velocidade superficial de cada componente na fase gás e D_m ($m^2 s^{-1}$) é a difusividade molecular, calculada para sistemas binários pela Equação de Chapman-Enskog (Bird *et al.*, 2006):

$$D_m = D_{ij} = \frac{0,0186T^{3/2} \sqrt{1/M_i + 1/M_j}}{P\sigma_{ij}^2 \Omega_{D_{ij}}} \quad (22)$$

D_m é a difusividade molecular em ($m^2 s^{-1}$), T é a temperatura em (K), P é a pressão em (atm), M é a massa molar, $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$ e $\Omega_{D_{ij}}$ é o fator adimensional de colisão integral para difusão, representado por uma função da temperatura adimensional kT/ε_{ij} , onde k é a constante de Boltzmann e $\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i + \varepsilon_j)/2$. Em relação aos parâmetros de Lennard-Jones, σ (diâmetro de colisão) é dado em (Å) e ε_{ij} (energia máxima de interação entre uma molécula e i e uma molécula de j) dado em (K). Os valores desses parâmetros foram retirados de Bird *et al.* (2006).

Ainda de acordo com [Lopes et al. \(2009\)](#), a difusividade molecular para sistemas ternários pode ser avaliada de acordo com a equação a seguir, onde y_i é fração molar do componente i na fase gás:

$$D_m = \frac{1-y_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (23)$$

3.1.4.4 Coeficiente Efetivo de Condutividade Térmica da Fase Gás

A estimativa desse coeficiente ($\text{MW m}^{-1} \text{K}^{-1}$) leva em consideração uma analogia entre a transferência de calor e a de massa, sendo calculado pelo produto entre do calor específico da fase gasosa, o coeficiente de dispersão axial e a densidade do gás (Equação 24).

$$k_{gi} = C_{pg} \sum_i (E_{zi} y_i) \rho_g \quad (24)$$

3.1.4.5 Coeficiente de Transferência de Calor entre a Fase Gás e a Fase Sólida

Nos balanços de energia térmica na fase gás e na fase sólida (Equações 6 e 7) existe um termo que considera um modelo de resistência de filme para descrever a transferência de energia térmica entre a fase gás e a fase sólida, definida através do coeficiente de transferência de calor entre o gás e o sólido (*HTC*). Como este coeficiente não apresenta valor experimental para este sistema, é necessário realizar uma estimativa através do *software Aspen Adsorption*. A ferramenta de estimativa realiza os seguintes passos ([Aspen Adsim, 2005](#)):

1. Cálculo do número de Reynolds:

$$Re = \frac{2r_p M \rho_g v_g}{\mu} \quad (25)$$

μ (N s m^{-2}) é a viscosidade da fase gás e Re é o número de Reynolds

Se o valor calculado for inferior a $1\text{E-}10$, este valor é retornado para a variável com o objetivo de reduzir as casas decimais utilizadas nas simulações.

2. Cálculo do número de Prandtl:

$$Pr = \frac{\mu C_{pg}}{k_g M} \quad (26)$$

C_{pg} (MJ kmol⁻¹ K⁻¹) e k_g (MW m⁻¹ K⁻¹) são, respectivamente, o calor específico e a condutividade térmica da fase gás e Pr é o número de Prandtl.

Se o valor calculado for inferior a 1E-10, este valor é retornado para a variável.

3. Cálculo do fator j :

$$\text{Se } Re < 190, \text{ então } j = 1,66Re^{-0,51} \quad (27)$$

$$\text{Se não, } j = 0,983Re^{-0,41} \quad (28)$$

4. Cálculo do coeficiente de transferência de calor.

$$HTC = jC_{pg}v_g\rho_gPr^{-2/3} \quad (29)$$

Se o valor calculado for inferior a 1E-10, este valor é retornado para a variável.

3.1.5 Análise de Sensibilidade da Adsorção em Leito Fixo

Esta análise consiste, primeiramente, de estudar o efeito do método de discretização escolhido e da quantidade de nós selecionada no resultado da adsorção em leito fixo. A segunda parte consta da análise do efeito do valor do parâmetro de transferência de massa e da dispersão axial de massa no formato das curvas de *breakthrough* simuladas.

3.2 Processo Pressure Swing Adsorption

Gases exaustos de plantas de potência contêm principalmente nitrogênio e dióxido de carbono com pequenas quantidades de combustível não convertido e o excesso de oxigênio utilizado para a combustão (Gomes & Yee, 2002). Este trabalho simplifica o sistema

considerando a mistura gasosa como sendo composta por apenas dióxido de carbono e nitrogênio, sendo a fração molar de CO₂ 15 %.

O *Aspen Adsorption* é utilizado para estudar o comportamento de uma PSA para separação de dióxido de carbono a partir dessa mistura considerando o *Skarstrom Cycle*. O dimensionamento da PSA a ser estudada é realizado a partir de um *scale-up* do sistema experimental estudado por [Rios et al. \(2014\)](#).

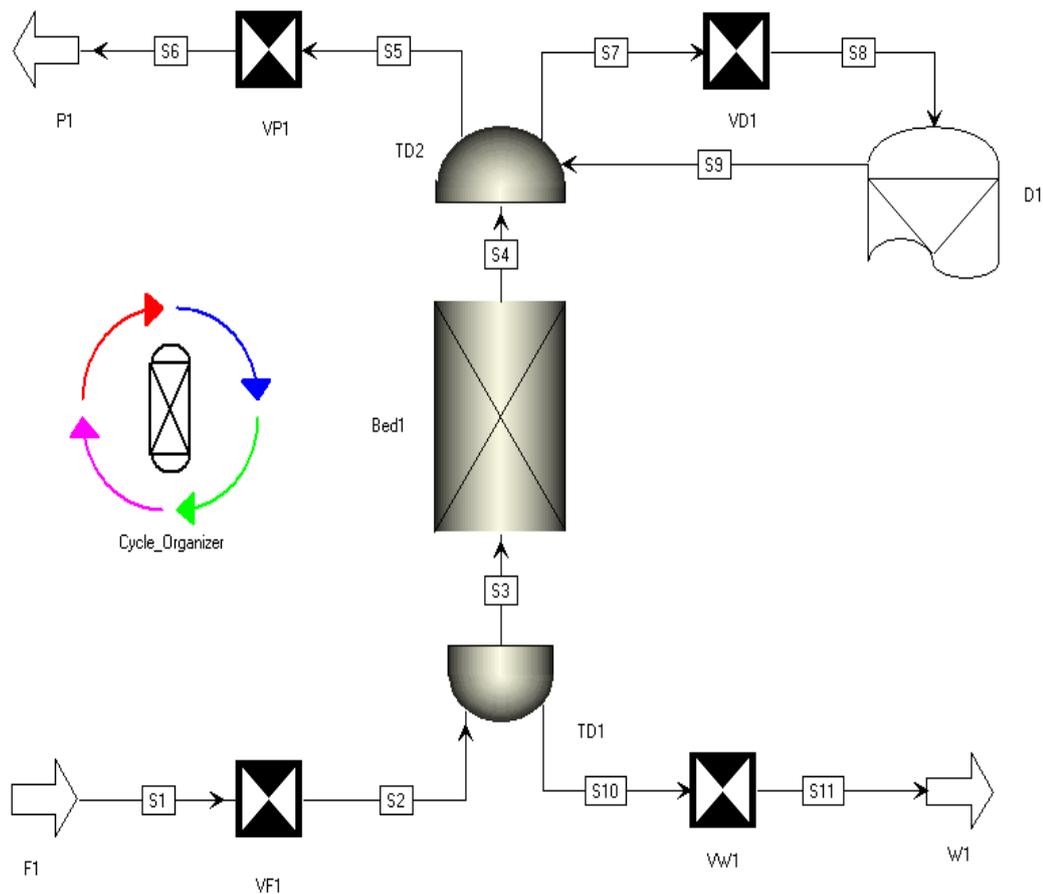


Figura 9 - Fluxograma de simulação do processo PSA em *Aspen Adsorption*.

O fluxograma da simulação é representado pela Figura 9. O esquema é composto por uma corrente de alimentação (F1), uma corrente de produto (W1), e uma de efluente de adsorção (P1). São introduzidas quatro válvulas: alimentação (VF1), produto (VW1), efluente de adsorção (P1) e interação (VD1). O sistema contém ainda dois tanques de mistura, para garantir a mistura perfeita das correntes, sendo o de alimentação (TD1) e o de saída da coluna (TD2). Há ainda a presença de uma unidade de interação, capaz de simular uma segunda coluna

idêntica à primeira. A unidade de interação é capaz de armazenar informações de vazão, composição, temperatura, pressão etc. utilizadas em passos seguintes, simulando a operação em duas colunas. A utilização dessa ferramenta traz benefícios à simulação como:

- Não apresenta prejuízo à precisão da simulação.
- Aumento da velocidade de simulação uma vez que existem poucos dados sendo transmitidos entre o cliente e o servidor.
- Apenas um leito precisa ser rigorosamente modelado.

Para a simulação da unidade PSA, é necessária a ferramenta *Cycle Organizer*, que permite a especificação do processo cíclico, controlando a sequência de eventos durante o ciclo completo de adsorção. É possível definir ações em tempos determinados (ou em eventos discretizados) para algumas variáveis a fim de garantir a operação cíclica do processo, atuando principalmente nas operações das válvulas que controlam o processo. A Figura 10 mostra a definição de um passo através da ferramenta.

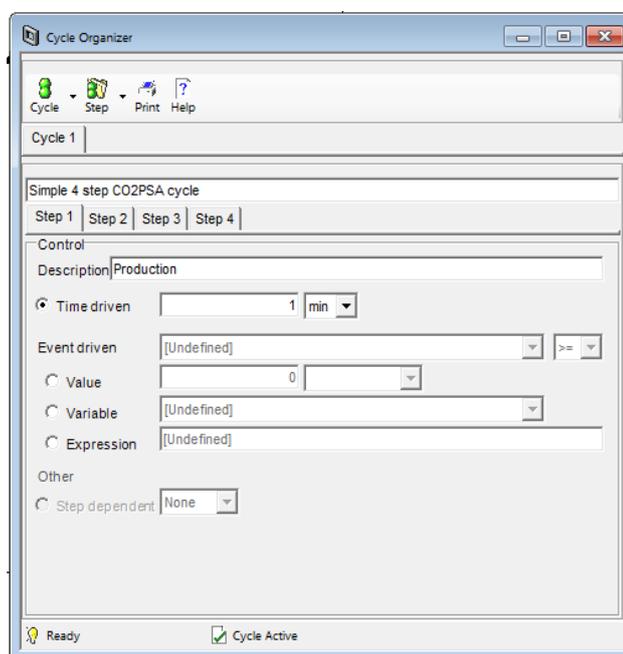


Figura 10 - Ferramenta *Cycle Organizer* do *Aspen Adsorption* para definição do ciclo de adsorção.

3.2.1 Dimensionamento da PSA

O primeiro passo para o dimensionamento da PSA é a definição do comprimento e do diâmetro dos leitos utilizados. Quando se deseja realizar o *scale-up* de uma coluna, deve-se fixar uma variável, por exemplo, o tempo espacial do sistema. Sendo assim, para definir a operação da coluna, basta calcular a vazão de alimentação que forneça este mesmo tempo espacial no volume determinado. O diâmetro foi calculado como sendo 1/8 do comprimento do leito (relação empírica). A metodologia do *scale-up* é semelhante à utilizada em [Grande et al. \(2005\)](#).

Com relação aos tempos dos passos dos ciclos, a única restrição é que o tempo da etapa de adsorção seja menor que o tempo de ruptura da coluna para o componente de interesse da mistura.

3.2.2 Suposições do Modelo PSA

1. Comportamento ideal da fase gasosa através da coluna.
2. Coluna orientada verticalmente.
3. Efeitos térmicos desprezados.¹
4. Fluxo empistonado com dispersão axial de massa.
5. Perda de pressão no leito descrita pela equação de Ergun.
6. A difusão nos microporos controla a transferência de massa.
7. Transferência de massa dentro da partícula descrita de acordo com o modelo *Linear Driving Force* em relação ao filme sólido.
8. Ausência de reação química.

¹ Os efeitos térmicos são desprezados com o objetivo de simplificar a análise da PSA.

3.2.3 Condições Iniciais do Coluna de Adsorção do Processo PSA

É considerado que, inicialmente, o leito está saturado com nitrogênio e que há equilíbrio térmico em todo o sistema, sendo sua temperatura igual a 298 K. Como há apenas

dois componentes no processo, o leito deve ser inicialmente saturado com a espécie menos adsorvida (Aspen Adsim, 2005).

3.2.4 Modelo da Adsorção do Processo PSA

As equações da modelagem proposta encontram-se disponíveis no *Reference Guide* (Aspen Adsim, 2005) do *software* utilizado neste trabalho.

Foi considerado um processo isotérmico para simplificar a modelagem proposta e tornar a resolução do sistema mais rápida.

3.2.4.1 Balanço de Massa na Fase Gás

Este balanço, representado pela Equação 30, leva em consideração o termo de dispersão axial de massa, o de convecção, o de acúmulo de massa na fase gás e a taxa de transferência de massa para a superfície do sólido.

$$-\varepsilon_B E_{zi} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial(v_g c_i)}{\partial z} + \varepsilon_T \frac{\partial c_i}{\partial t} - \rho_B \frac{\partial w_i}{\partial t} = 0 \quad (30)$$

A descrição dessa equação é análoga à do item 3.1.3.1.

3.2.4.2 Balanço de Massa na Fase Sólida

Analogamente à adsorção em leito fixo, o balanço de massa na partícula é representado por um termo de acúmulo de quantidade adsorvida, descrito pelo modelo *Linear Driving Force*.

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = MTC_{si}(w_i^* - w_i) \quad (31)$$

A descrição dessa equação é análoga à do item 3.1.3.2.

O equilíbrio de adsorção é representado pelo modelo de Langmuir Estendido, considerando a competitividade pelos sítios de adsorção entre os adsorbatos e desprezando o

efeito da variação de temperatura na quantidade adsorvida (o modelo é descrito pela Equação 32). São utilizados os parâmetros de equilíbrio de adsorção ajustados a partir de dados de adsorção monocomponente.

$$w_i^* = \frac{IP_{1i}P_i}{1 + \sum_j^n (IP_{2j}P_j)} \quad (32)$$

IP_i ($i = 1, 2$) são os parâmetros ajustados a partir de dados de adsorção monocomponente. P_i e P_j são as pressões parciais dos componentes i e j , respectivamente.

3.2.4.3 Balanço de Momento

Analogamente ao sistema de adsorção em coluna simples, a equação de Ergun foi escolhida para representar o balanço de momento (Equação 15) e o comportamento da fase gás é representado pela equação dos Gases Ideais (Equação 16).

3.2.5 Skarstrom Cycle

A primeira patente contendo aplicação de uma tecnologia PSA foi apresentada por Charles Skarstrom para o enriquecimento de oxigênio (Skarstrom, 1960), através da operação cíclica de duas colunas de adsorção descrita por quatro passos. A soma desses passos é denominada *Skarstrom Cycle*.

O processo consiste basicamente da operação de dois leitos idênticos que, alternadamente, são pressurizados e despressurizados de acordo com uma sequência programada de quatro passos. A operação em condições de baixa temperatura é desejável para maximizar a capacidade e a seletividade de adsorção, mas o resfriamento abaixo da temperatura ambiente é geralmente inviável economicamente (Ruthven, 1984).

Os quatro passos deste ciclo, que acontecem através da abertura e/ou fechamento de válvulas e mudanças na direção do fluxo, na ordem, são (i) adsorção, (ii) despressurização ou *blowdown*, (iii) regeneração ou purga em contracorrente com o efluente da etapa de adsorção e (iv) repressurização com a alimentação. A Figura 11 traz um diagrama para a visualização do ciclo completo, onde as válvulas pontilhadas estão fechadas e as contínuas abertas; as linhas em destaque representam os fluxos de gás.

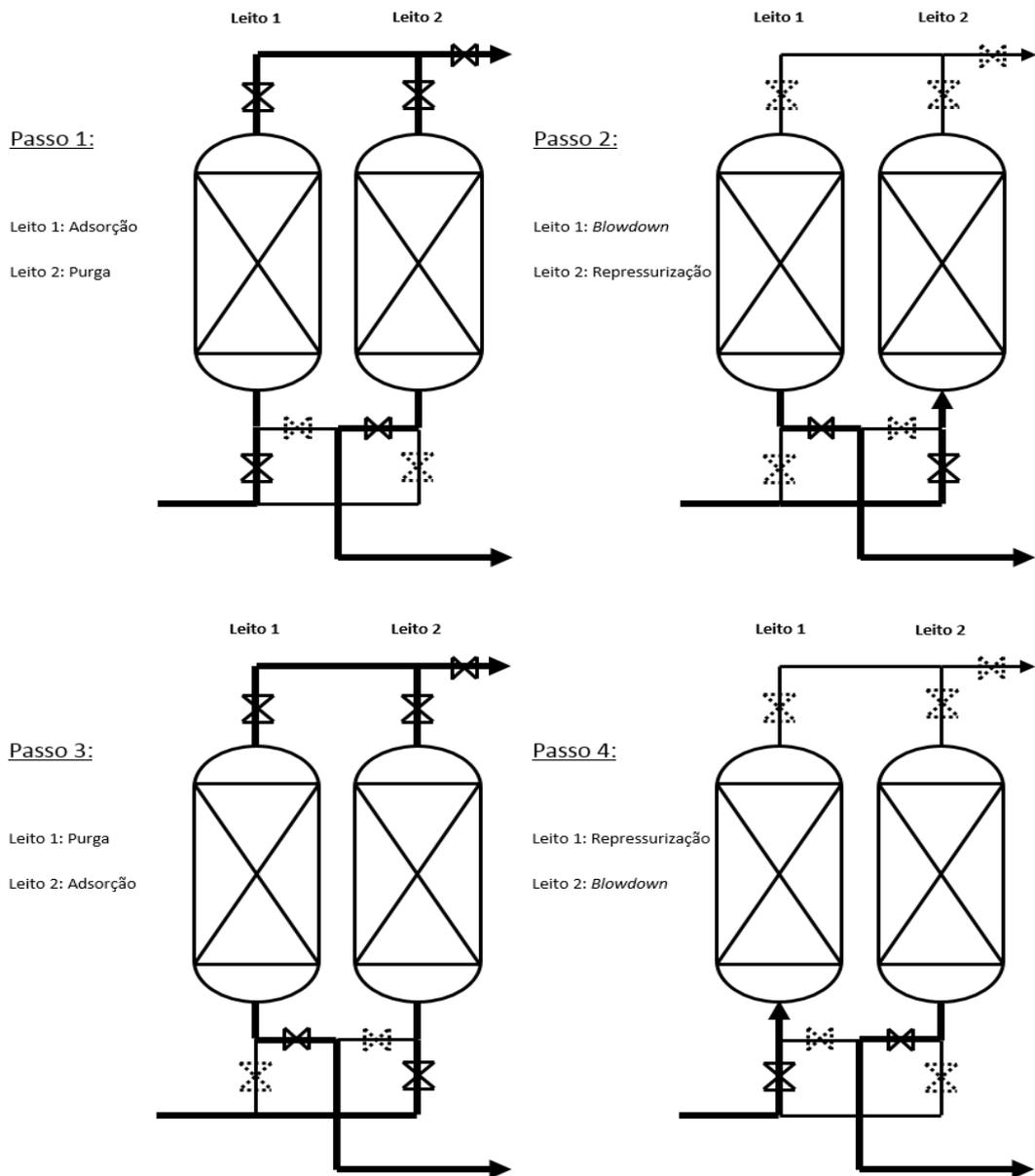


Figura 11 - Diagrama do Skarstrom Cycle (Aspen Adsim, 2005).

As duas colunas operam entre um nível de pressão alta (P_A) e um nível de pressão baixa (P_B). A Figura 12 mostra o perfil de pressão dos dois leitos durante a operação de um ciclo completo.

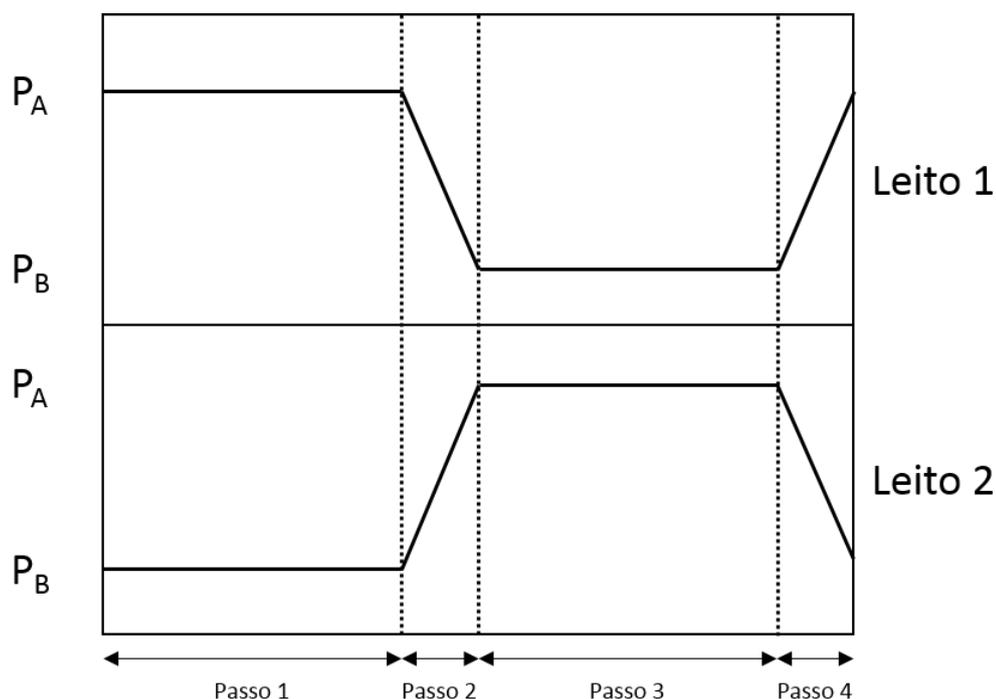


Figura 12 - Perfil de pressão de cada coluna da PSA durante um ciclo (Aspen Adsim, 2005).

3.2.6 Análise de Sensibilidade do Processo PSA

Primeiramente, é realizado o estudo do efeito da escolha do método de discretização e da quantidade de nós (a seção a seguir explica o conceito de nó) utilizada no cálculo do rendimento do processo PSA para separação de dióxido de carbono analisado. Por fim, é feita uma análise do efeito das principais variáveis de projeto do processo de adsorção, como vazão de purga, diâmetro e comprimento do leito, composição de alimentação e tempos dos passos do ciclo *Skarstrom* no rendimento do sistema estudado, mantendo outras variáveis e parâmetros constantes.

3.3 Método de Resolução

O *Aspen Adsorption* utiliza um conjunto de equações diferenciais parciais, equações diferenciais ordinárias e equações algébricas, juntamente com apropriadas condições iniciais e de contorno, para descrever completamente um processo de adsorção.

Derivadas espaciais são discretizadas utilizando aproximações algébricas, resultando em um conjunto de equações diferenciais ordinárias e de equações algébricas. O sistema resultante deve ser resolvido simultaneamente para os dois tipos de equações, utilizando aproximações algébricas definidas através de uma grade uniforme de pontos (ou nós). A técnica utilizada para solucionar esse conjunto é conhecida como Métodos das Linhas (Schuesser, 1991).

As derivadas espaciais de primeira ordem representam a maior dificuldade para o fornecimento de aproximações numericamente precisas e estáveis, particularmente, quando o sistema de equações é altamente não-linear, o que é uma ocorrência comum na simulação de processos de adsorção (Aspen Adsim, 2005). Um problema típico é a propagação de descontinuidades íngremes conhecidos como frentes ou choques. O fracasso de aproximações para representar adequadamente as derivadas de primeira ordem é manifestada por dois indesejados efeitos:

- Difusão ou dispersão numérica, o que causa uma grande imprecisão da solução.
- Oscilação numérica, levando a solução fisicamente incoerente e violação de limites físicos.

O *Aspen Adsorption* apresenta diferentes métodos de discretização em sua biblioteca, que se diferenciam por:

- Método de aproximação de derivadas espaciais.
- Precisão (incluindo qualquer tendência relacionada a comportamento oscilatório).
- Estabilidade.
- Tempo de simulação requerido.

Os métodos disponíveis no software são (entre parênteses, a sigla do método e a ordem de aproximação das derivadas espaciais):

- *Upwind Differencing Scheme 1 (UDS1, primeira ordem)*
- *Upwind Differencing Scheme 2 (UDS2, segunda ordem)*
- *Central Differencing Scheme 1 (CDS1, segunda ordem)*

- *Central Differencing Schem 2 (CDS2, quarta ordem)*
- *Leonard Differencing Scheme (LDS, terceira ordem)*
- *Quadratic Upwind Differencing Scheme (QDS, terceira ordem)*
- *Mixed Differencing Scheme (MDS, terceira ordem)*
- *Biased Upwind Differencing Scheme (BUDS, quarta ordem)*
- *Fromm's Scheme (FROMM, terceira ordem)*
- *Flux Limited Discretization Scheme (Flux Limiter)*

Quanto maior a ordem do método, mais precisa a solução, entretanto essas respostas podem apresentar instabilidades e oscilações, fugindo dos limites físicos do problema. Note que para todos os métodos as derivadas de segunda ordem são aproximadas por um esquema central de diferenças de segunda ordem preciso, estável e rápido para todos os casos de interesse ([Aspen Adsim, 2005](#)).

Dentre os métodos disponíveis no software, a opção preferida é *Upwind Differencing Scheme 1 (UDS1)*, devido às seguintes características:

- Apresenta solução independente do sistema.
- Incondicionalmente não-oscilatório e estável.
- Econômico no que diz respeito a tempo computacional.
- Precisão razoável.

A precisão pode ser aumentada através do aumento do número de nós, possivelmente por um fator de 2 a 4, levando a um aumento de mesma ordem no tempo de simulação.

3.3.1 Derivação do Método de Discretização UDS1

Este método de discretização é baseado em expansão de série de Taylor de primeira ordem ([Aspen Adsim, 2005](#)).

Termo de primeira ordem (relacionado à convecção):

$$\frac{\partial \Gamma_k}{\partial z} = \frac{\Gamma_k - \Gamma_{k-1}}{\Delta z} \quad (33)$$

Γ pode representar qualquer grande dentro da derivada, como concentração, pressão etc e k representa o passo de simulação.

O termo de segunda ordem (relacionado à dispersão) é aproximado como esquema exato central de diferenças de segunda ordem:

$$\frac{\partial^2 \Gamma_k}{\partial z^2} = \frac{\Gamma_{k+1} - 2\Gamma_k + \Gamma_{k-1}}{\Delta z^2} \quad (34)$$

3.3.2 Avaliação do Método de Discretização UDS1

São apresentadas a seguir algumas vantagens (+) e desvantagens (-) do método (Aspen Adsim, 2005):

- + Incondicionalmente estável, ou seja, não produz oscilações na solução.
- + Menor tempo de simulação quando comparado a outros métodos.
- Precisão apenas de primeira ordem.
- Fornece uma grande quantidade de difusão numérica, entretanto, esse problema pode ser contornado aumentando o número de nós.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta primeiramente os resultados obtidos das simulações de adsorção em leito fixo juntamente com as análises relacionadas a este processo de coluna simples. A segunda parte do capítulo traz o dimensionamento do sistema PSA com ciclo *Skarstrom* a partir do *scale-up* do aparato experimental proposto em [Rios et al. \(2014\)](#), juntamente com os resultados do rendimento de separação do dióxido de carbono. Por fim, é realizada uma análise do efeito da variação dos principais parâmetros de projeto do sistema PSA no rendimento do processo e a comparação entre os rendimentos de dois adsorventes (C141 e WV 1050). As simulações foram realizadas utilizando o software *Aspen Adsorption* da *AspenTech*.

4.1 Adsorção em Leito Fixo

O sistema experimental analisado foi desenvolvido por [Rios et al. \(2014\)](#) e por [Correia et al. \(2014\)](#). Os autores propuseram uma modelagem e realizaram simulações em *gPROMS*. Essa parte do trabalho realiza uma comparação entre os dados de adsorção em leito fixo da mistura N₂ 85%, CO₂ 15% e He 10% (base molar) em carbono ativado C141 disponíveis nas literaturas citadas com as simulações realizadas com o auxílio do *Aspen Adsorption*.

4.1.1 Estimativa de Parâmetros

Antes do início da simulação do sistema de leito fixo, é necessário realizar a estimativa de alguns parâmetros como os de equilíbrio de adsorção e de transferência de calor através do software *Aspen Adsorption*.

4.1.1.1 Coeficientes de Transferência de Energia Térmica

A estimativa da condutividade térmica da fase gás é realizada pelo *software* através da equação 20, de acordo com o item 3.1.4.4.

O coeficiente de transferência de calor entre a fase gás e a fase sólida é estimado pelo *software Aspen Adsorption* de acordo com a metodologia descrita no item 3.1.4.5 no início

da simulação para as condições de entrada do problema, não sendo, portanto, um parâmetro de entrada.

4.1.1.2 Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção

As isotermas de adsorção monocomponente de CO₂ e de N₂ em C141 a 298 K com intervalo de pressão de 0 a 10 bar foram retiradas de [Rios et al., 2014](#). Os dados experimentais de cada componente foram ajustados à equação de Langmuir que incorpora o efeito da variação de temperatura (Equação 35) através da ferramenta *Estimation* do software *Aspen Adsorption*.

$$W_i^* = \frac{IP_{1i}e^{IP_{2i}/T_s P_i}}{1+IP_{3i}e^{IP_{4i}/T_s P_i}} \quad (35)$$

As Figuras 13 e 14 trazem, respectivamente, as isotermas monocomponentes experimentais reportadas na literatura juntamente com o modelo de Langmuir proposto para o dióxido de carbono e para o nitrogênio em C141.

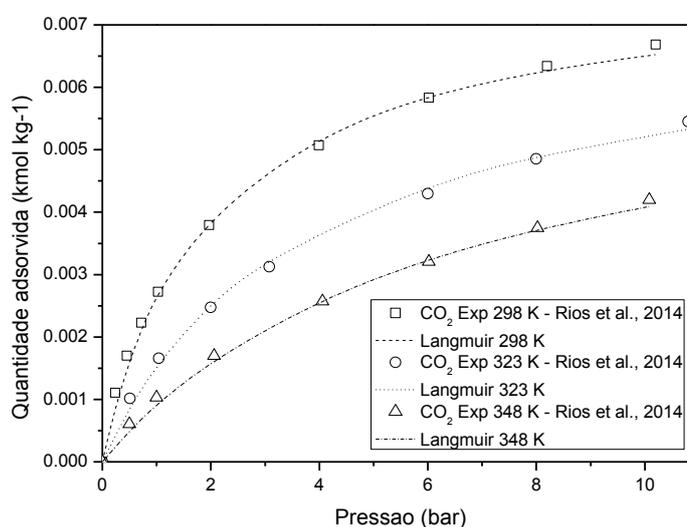


Figura 13 - Isotermas de adsorção monocomponentes de CO₂ em C141 a 298, 323 e 348 K. Símbolos: experimentos; linhas: ajuste Langmuir.

Pode-se observar que o modelo de equilíbrio de adsorção proposto apresenta bons resultados de ajuste com os dados experimentais analisados e que a ferramenta *Estimation* é capaz de realizar a estimativa de parâmetros com precisão aceitável.

Os parâmetros de ajuste do modelo estão expostos na seção a seguir.

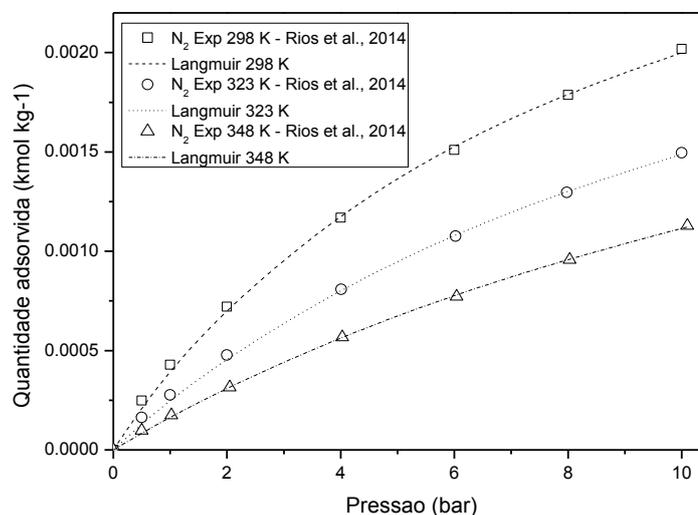


Figura 14 - Isotermas de adsorção monocomponentes de N₂ em C141 a 298, 323 e 348 K. Símbolos: experimentos; linhas: ajuste Langmuir.

4.1.2 Especificações do Problema de Adsorção em Leito Fixo

As especificações do sistema simulado estão de acordo com o sistema experimental proposto nas literaturas de referência.

4.1.2.1 Corrente de Alimentação

A composição molar da corrente de alimentação é definida por 15% de dióxido de carbono, 75% de nitrogênio e 10% de hélio (gás de arraste do cromatógrafo do sistema experimental). A pressão e a temperatura de alimentação são, respectivamente, 1,505 bar e 298,0 K. A Tabela 1 sumariza a especificação dessa corrente.

Tabela 1 - Especificação da corrente de alimentação do leito fixo.

	Valor	Unidade	Descrição
F	5,454E-8	kmol/s	Vazão de alimentação

Y(CO ₂)	0,15	kmol/kmol	Composição de alimentação
Y(He)	0,10	kmol/kmol	Composição de alimentação
Y(N ₂)	0,75	kmol/kmol	Composição de alimentação
T	298,0	K	Temperatura de alimentação
P	1,505	bar	Pressão de alimentação

4.1.2.2 Condições Iniciais do Leito

O leito é inicialmente regenerado, ou seja, não há quantidade adsorvida de nenhum componente, e há apenas hélio na fase gasosa inicial. A velocidade inicial é de $0,054 \text{ m s}^{-1}$ e antes do início da adsorção o sistema está em equilíbrio térmico. As condições iniciais do leito fixo são fornecidas pela Tabela 2.

Tabela 2 - Condições iniciais do leito fixo.

	Valor	Unidade	Descrição
Y(CO ₂)	0,0	kmol/kmol	Fração molar inicial
Y(He)	1,0	kmol/kmol	Fração molar inicial
Y(N ₂)	0,0	kmol/kmol	Fração molar inicial
V _g	0,054	m/s	Velocidade inicial da fase gás
W(CO ₂)	0,0	kmol/kg	Quantidade adsorvida inicial
W(He)	0,0	kmol/kg	Quantidade adsorvida inicial
W(N ₂)	0,0	kmol/kg	Quantidade adsorvida inicial
T _g	298,0	K	Temperatura inicial da fase gás
T _s	298,0	K	Temperatura inicial da fase sólida
T _w	298,0	K	Temperatura inicial da parede

4.1.2.3 Parâmetros da Coluna e do Adsorvente

A coluna utilizada no experimento de leito fixo possui comprimento de 0,25 m e diâmetro de 0,46 cm. A espessura da parede é de 9 mm. As características físicas do carbono ativado C141 foram retiradas da literatura utilizada e completam as informações da Tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de geometria do leito fixo e características físicas do C141.

	Valor	Unidade	Descrição
Hb	0,25	m	Comprimento da coluna
Wt	0,0009	m	Espessura da parede da coluna
Db	0,0046	m	Diâmetro interno da coluna
Ei	0,474	m ³ vazio/m ³ leito	Porosidade do leito
Ep	0,486	m ³ vazio/m ³ partícula	Porosidade da partícula
RHOs	1042,0	kg/m ³	Densidade do leito
Rp	4,0E-4	m	Raio da partícula
SFac	1,0	-	Fator de forma da partícula

4.1.2.4 Parâmetros de Transferência de Massa

Tabela 4 - Coeficientes de transferência de massa e dispersão axial de massa dos componentes da mistura de leito fixo.

	Valor	Unidade	Descrição
MTC(CO ₂)	0,9	1/s	Coeficiente de transferência de massa
MTC(N ₂)	1,05	1/s	Coeficiente de transferência de massa
Ez(CO ₂)	9,022E-6	m ² /s	Dispersão axial de massa
Ez(He)	3,312E-5	m ² /s	Dispersão axial de massa
Ez(N ₂)	1,162E-5	m ² /s	Dispersão axial de massa

Os coeficientes de transferência de massa foram retirados de [Rios *et al.* \(2014\)](#), enquanto os de dispersão axial de massa foram estimados a partir da metodologia descrita no item 3.1.4.2. Os parâmetros de transferência de massa desse sistema são fornecidos pela Tabela 4.

4.1.2.5 Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção

A Tabela 5 fornece os valores dos parâmetros da equação de Langmuir Estendido com influência da temperatura estimados pelo software *Aspen Adsorption* a partir de ajuste aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção em C141.

Tabela 5 - Parâmetros de ajuste da equação de Langmuir Estendido para CO₂ e N₂ C141.

	Valor	Unidade	Descrição
IP1(CO ₂)	3,82E-7	kmol/kg/bar	Parâmetro de isoterma
IP1(N ₂)	6,31E-7	kmol/kg/bar	Parâmetro de isoterma
IP2(CO ₂)	2763,5	K	Parâmetro de isoterma
IP2(N ₂)	1956,2	K	Parâmetro de isoterma
IP3(CO ₂)	1,53E-4	1/bar	Parâmetro de isoterma
IP3(N ₂)	5,12E-4	1/bar	Parâmetro de isoterma
IP4(CO ₂)	2426,2	K	Parâmetro de isoterma
IP4(N ₂)	1638,2	K	Parâmetro de isoterma

4.1.2.6 Parâmetros de Transferência de Energia

A temperatura ambiente considerada é igual à temperatura de alimentação, ou seja, 298,0 K. Todos os parâmetros de transferência de energia foram retirados de [Rios *et al.* \(2014\)](#) e de [Correia *et al.* \(2014\)](#), com exceção da área superficial específica do adsorvente, que é calculada automaticamente pelo *Aspen Adsorption*.

Tabela 6 - Parâmetros relacionados à transferência de energia térmica do leito fixo.

	Valor	Unidade	Descrição
Cps	0,90	kJ/kg/K	Capacidade térmica do adsorvente
Cpw	0,477	kJ/kg/K	Capacidade térmica da parede
Cpa(CO ₂)	37,24	kJ/kmol/K	Capacidade térmica da fase gás
Cpa(He)	20,79	kJ/kmol/K	Capacidade térmica da fase gás
Cpa(N ₂)	29,13	kJ/kmol/K	Capacidade térmica da fase gás
DH(CO ₂)	-25200	kJ/kmol	Calor de adsorção
DH(N ₂)	-17700	kJ/kmol	Calor de adsorção
Hamb	13,82	W/m ² /K	Coefficiente de transferência de massa entre gás e ambiente
Hw	38,21	W/m ² /K	Coefficiente de transferência de massa entre gás e parede
Kw	16,0	W/m/K	Condutividade térmica da fase gás
Rhow	7860,0	W/m/K	Condutividade térmica da parede
Tamb	298,0	K	Temperatura ambiente
ap	3945,0	1/m	Área superficial específica do adsorvente

4.1.3 Resultados da Simulação de Adsorção em Leito Fixo

Os resultados através da simulação em *Aspen Adsorption* foram comparados com os dados experimentais e com os fornecidos pela literatura, simulados em *gPROMS*, com o intuito de analisar o modelo proposto pelo atual trabalho e verificar a precisão dos métodos de resolução do *Aspen Adsorption*. O método de discretização utilizado é o *UDSI* com 50 nós e o tempo total simulado é de 2000 s.

4.1.3.1 Curvas de Breakthrough

As Figuras 15 e 16 comparam os resultados obtidos através do software *Aspen Adsorption* com, respectivamente, os dados experimentais e com os dados simulados em *gPROMS* disponíveis na literatura analisada.

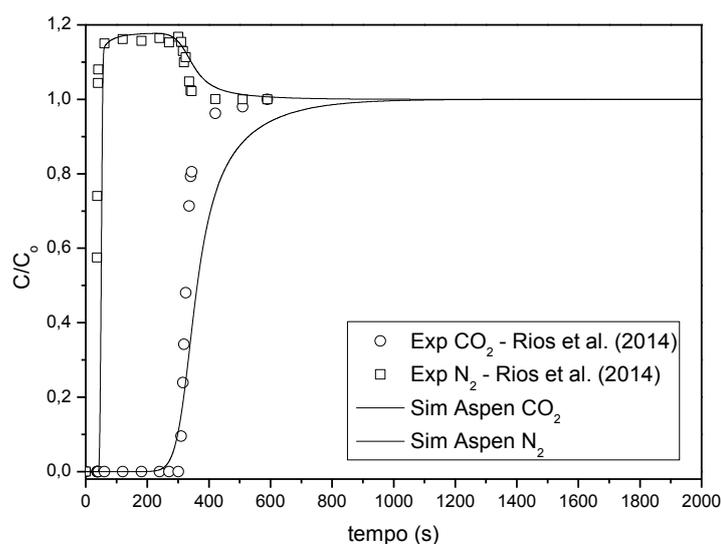


Figura 15 – Comparação entre curvas de *breakthrough* de CO₂ e N₂ em C141 à 298 K e 1,505 bar simulada em *Aspen Adsorption* e experimental.

Os resultados obtidos seguem a mesma tendência dos dados experimentais e simulados da literatura, entretanto, pode-se perceber uma dispersão acentuada nas curvas de ruptura simuladas em *Aspen Adsorption*, ou seja, uma diferença entre o formato das duas curvas, sendo a experimental mais íngreme que a simulada. É provável que essa dispersão seja causada pelo método utilizado e pela baixa quantidade de nós na resolução ([Aspen Adsim, 2005](#)). A dispersão do método fornece um erro de aproximadamente 70 s ao tempo de ruptura do dióxido de carbono, o que corresponde a um erro percentual em torno de 20%.

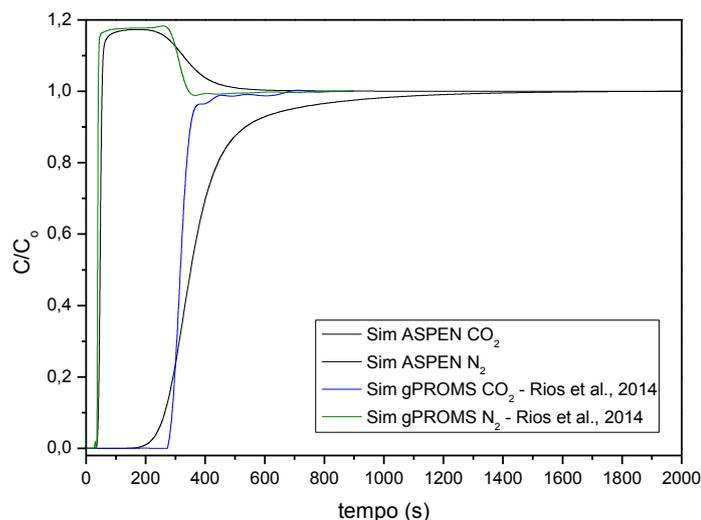


Figura 16 - Comparação entre curvas de *breakthrough* de CO_2 e N_2 em C141 à 298 K e 1,505 bar e curva simulada em *Aspen Adsorption* e simulada por Rios *et al.* (2014).

4.1.3.2 Perfil de Pressão

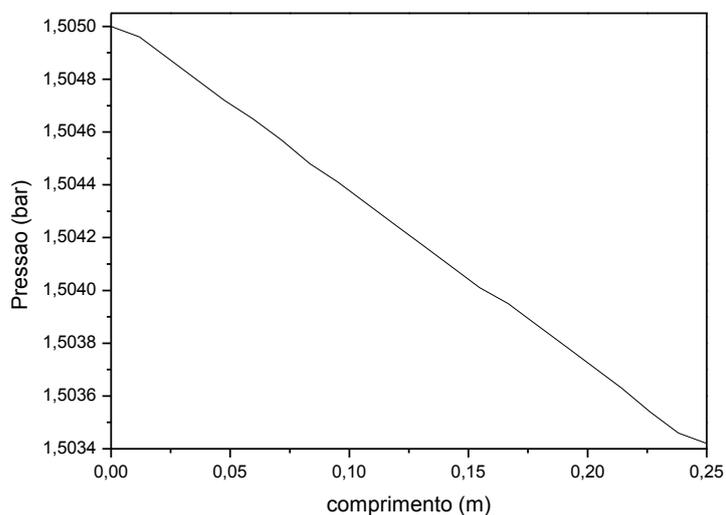


Figura 17 - Perfil de pressão ao longo do comprimento da coluna de leito fixo.

A perda de pressão ao longo do leito é fornecida pela equação de Ergun e o perfil de pressão simulado da coluna analisada no final da simulação, quando o equilíbrio térmico e

de adsorção são atingidos, é demonstrado na Figura 17. A queda de pressão é praticamente linear e apresenta um valor entre a entrada e a saída do leito de aproximadamente 1,5 mbar.

4.1.3.3 Perfil de Composição

As Figuras 18 e 19 representam os perfis de composição simulados no *software* comercial, respectivamente, do dióxido de carbono e do nitrogênio. É representada nessas figuras a variação da composição na fase fluida dos componentes ao longo do leito em diversos momentos da simulação.

O perfil de composição do dióxido de carbono mostra a frente de adsorção desse componente ao longo do tempo. Percebe-se que a partir de aproximadamente 1000 s não há mais variação de composição na fase fluida desse componente, estabilizando na composição de alimentação, ou seja, o equilíbrio da transferência de massa da adsorção foi atingido.

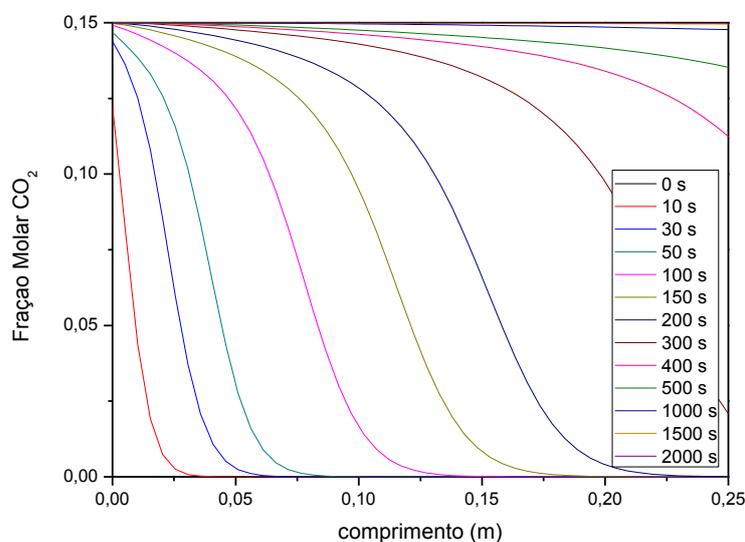


Figura 18 – Perfil de composição simulado do dióxido de carbono na fase fluida durante a adsorção em leito fixo.

Analisando o perfil do nitrogênio, percebe-se que entre 50 e 100 s o leito fica saturado desse componente, correspondendo a uma fração na fase fluida de praticamente 90% de N₂. A partir desse momento, fica evidente a competição pelos sítios de adsorção entre os

componentes da mistura, pois a fração do nitrogênio na fase fluida começa a diminuir até atingir o valor da alimentação.

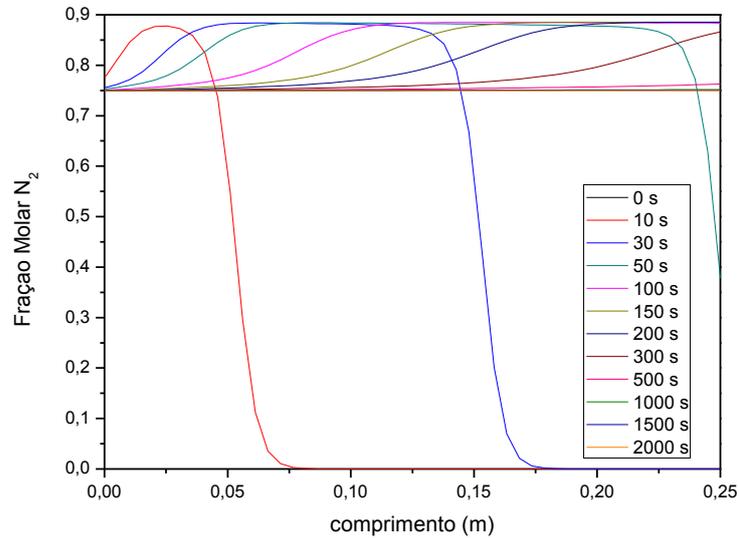


Figura 19 – Perfil de composição simulado do nitrogênio na fase fluida durante a adsorção em leito fixo.

4.1.3.4 Históricos e perfil de Temperatura

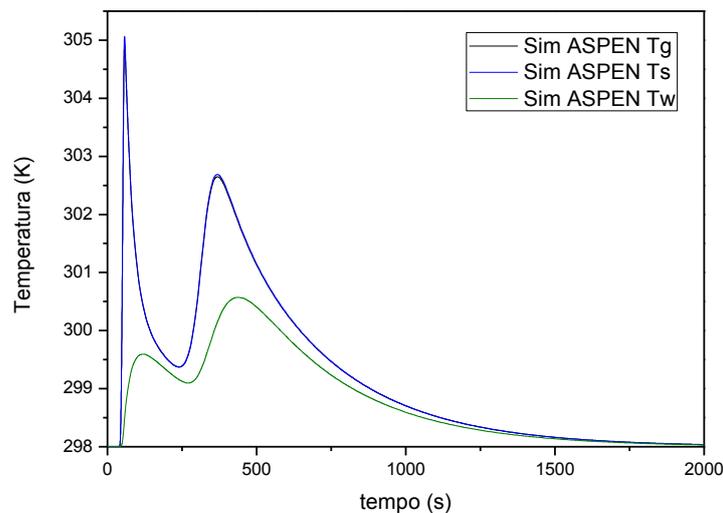


Figura 20 – Histórico de temperatura da fase gás, da fase sólida e da parede simulados em *Aspen Adsorption*.

A Figura 20 mostra o histórico de temperatura simulado em *Aspen Adsorption* da fase gás, da fase sólida e da parede da coluna ao longo do tempo. Essas temperaturas são analisadas na saída do leito. A temperatura da fase gás e da fase sólida apresentam valores semelhantes durante toda a simulação, o que demonstra que o coeficiente de transferência de energia entre as duas fases (HTC) estimado pelo *Aspen Adsorption* apresenta um elevado valor.

A Figura 21 compara o histórico de temperatura do gás na saída do leito simulado do modelo deste trabalho em *Aspen Adsorption* com os dados do modelo [Rios et al. \(2014\)](#) simulados em *gPROMS* disponível em [Correia et al. \(2014\)](#). A partir da comparação, pode-se perceber uma tendência semelhante, onde o primeiro pico representa a chegada da ZTM de nitrogênio ao final do leito. O segundo pico está relacionado com o mesmo efeito para o componente dióxido de carbono. Mais uma vez, fica evidente a dispersão adicionada pelo método de discretização selecionado, uma vez que o aumento de temperatura devido a adsorção dos gases na simulação realizada no *software* comercial demora a ser contornado pela temperatura ambiente. Vale ressaltar que o coeficiente de transferência de energia entre a parede e o ambiente (H_{amb}) é igual nos dois modelos.

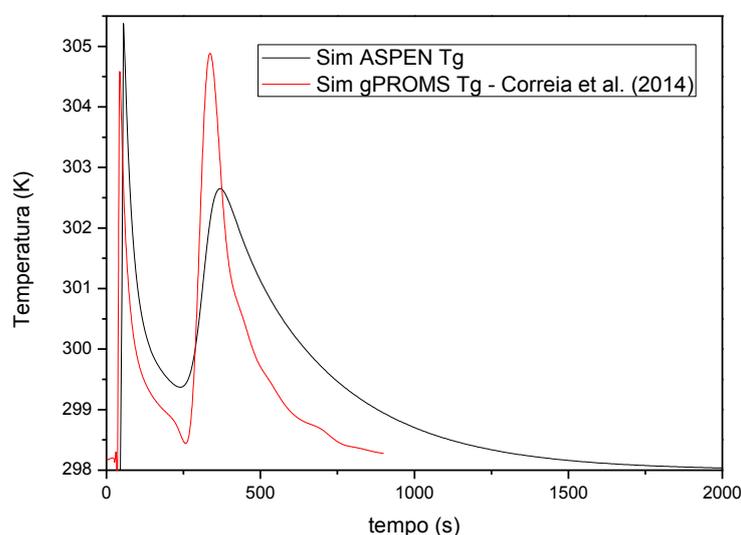


Figura 21 - Comparação entre o histórico de temperatura da fase gás simulado em *Aspen Adsorption* e o simulado por [Correia et al. \(2014\)](#).

O perfil de temperatura simulado da fase gás ao longo do leito para vários tempos diferentes é fornecido pela Figura 22. Uma vez que a adsorção é um fenômeno exotérmico, pode-se perceber que, logo no início do processo, a temperatura da porção inicial do leito já

começa a aumentar, atingindo em torno de 309 K. Essa elevação de temperatura vai se propagando até formar o primeiro pico na saída do leito (em torno de 50 s), que corresponde ao ponto de ruptura do nitrogênio. A partir de então, o leito é resfriado pela temperatura ambiente até atingir o segundo pico de temperatura na saída do leito (em torno de 300 s), correspondendo ao ponto de ruptura do dióxido de carbono. Desse momento em diante, o leito passa a ser resfriado pelo ambiente até atingir a temperatura de 298 K. O equilíbrio térmico só começa a ser atingido a partir de 1500 s de simulação.

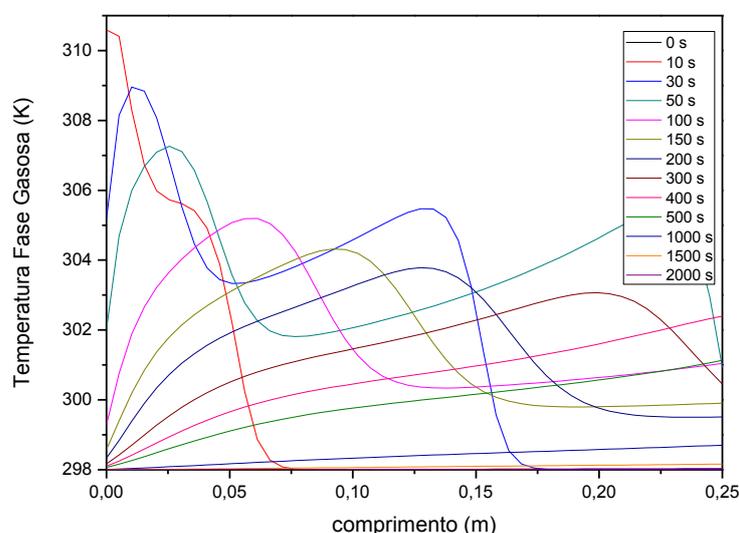


Figura 22 - Perfil de temperatura da fase gás ao longo do leito para diferentes tempos simulado em *Aspen Adsorption*.

4.1.4 Análise de Sensibilidade da Adsorção em Leito Fixo

A análise de sensibilidade é útil para analisar os motivos das diferenças encontradas entre as simulações realizadas no *software* comercial e os dados disponíveis nas literaturas analisadas. Essa análise foi dividida em duas: a primeira é relacionada à resolução sistema, ou seja, analisa os efeitos dos métodos de discretização e do número de nós utilizados, enquanto a segunda analisa os efeitos de alguns parâmetros de transferência de massa do modelo no formato da curva de ruptura e no perfil de temperatura do sistema.

Para a análise dos parâmetros de transferência de massa, vale ressaltar que o posicionamento da curva de ruptura em relação ao eixo do tempo depende do equilíbrio de

adsorção, enquanto seu formato depende principalmente dos efeitos cinéticos e térmicos (Bastos-Neto, 2011).

4.1.4.1 Método de Discretização e Número de Nós

Dos métodos disponíveis no *Aspen Adsorption*, o único que conseguiu encontrar solução para o sistema analisado foi o *UDSI*. A explicação para os outros métodos não convergirem são oscilações e instabilidades na solução, fugindo dos limites físicos do problema (Aspen Adsim, 2005).

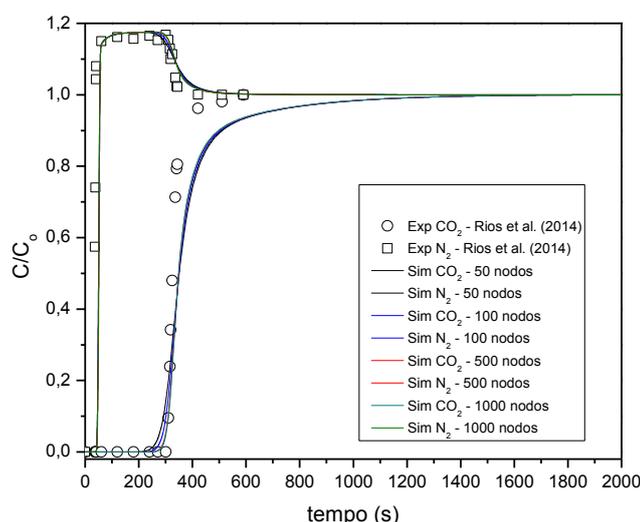


Figura 23 - Análise de sensibilidade da curva de ruptura simulada do leito fixo em relação ao número de nós.

Simulações foram realizadas aumentando o número de nós de 50 para 100, 500 e até 1000 nós. A Figura 23 deixa claro que, com o aumento do número de nós, os dados simulados conseguem reproduzir mais fielmente o experimento. O tempo de ruptura se aproxima mais do analisado experimentalmente, com erros percentuais menores que 5%, entretanto, ainda há diferença entre a curva simulada e os pontos experimentais depois do ponto de inflexão, relacionada aos efeitos térmicos do sistema (Bastos-Neto, 2011). Vale ressaltar que, para o dimensionamento de processos de adsorção, mais importante é o comportamento da curva de *breakthrough* até o início da saturação, ou seja, o tempo de ruptura. Portanto, os

erros adicionados ao formado da curva depois do ponto de inflexão pelo modelo proposto não comprometem o dimensionamento desses processos.

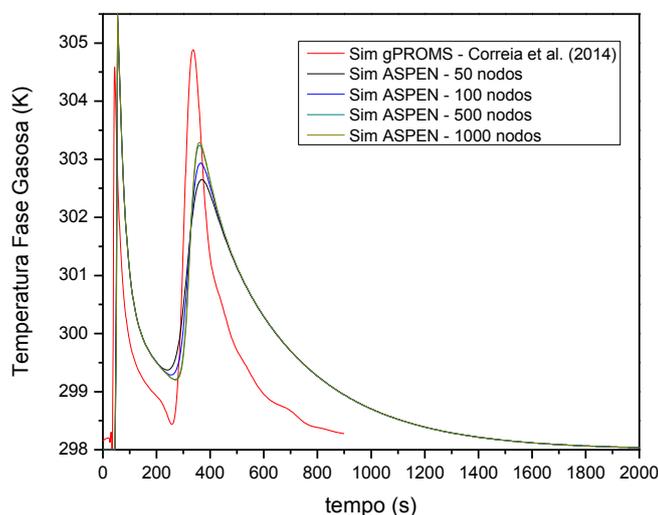


Figura 24 - Análise de sensibilidade do histórico de temperatura da fase gás simulado em relação ao número de nós.

Analisando a Figura 24, pode-se perceber que o aumento do número de nós também reproduz de forma mais exata o histórico de temperatura da fase gás de acordo com os dados reportados em [Correia et al. \(2014\)](#). No entanto, ainda é percebida uma grande dispersão de calor (evidenciada pela cauda longa do histórico de temperatura), o que pode explicar o distanciamento da curva simulada em relação aos dados experimentais na curva de ruptura depois do ponto de inflexão.

O aumento no número de nós para resolução do modelo aumenta consideravelmente o tempo computacional e, de acordo com as figuras anteriores, pode-se perceber que não há ganho de resolução significativo ao aumentar a quantidade de nós de 500 para 1000. Para um número de nós acima de 500, o tempo computacional para resolução do sistema passa a ser injustificável. Como é interessante que esse tempo seja o menor possível e já que não há tanta diferença qualitativa entre os resultados com 100 e com 500 nós, 100 nós é um número razoável, já que consegue retratar o sistema com precisão significativa num tempo aceitável. As diferenças entre os valores das temperaturas estão provavelmente relacionadas às diferenças entre as equações que descrevem a transferência de energia térmica no sistema dos dois modelos (o presente e o das literaturas analisadas), uma vez que o modelo deste trabalho assume que

variações axiais de concentração não afetam significativamente o fluxo de calor do sistema, ao contrário do modelo disponível nas duas literaturas estudadas. Outra discrepância entre os modelos diz respeito aos fatores geométricos utilizados por Rios *et al.* (2014) e por Correia *et al.* (2014), propostos por Santos (2001). O *Aspen Adsorption* não apresenta a possibilidade de mudar o cálculo desses fatores, sendo os mesmos calculados a partir da espessura da parede e do diâmetro interno da coluna como descreve a Equação 8.

4.1.4.2 Parâmetros de Transferência de Massa

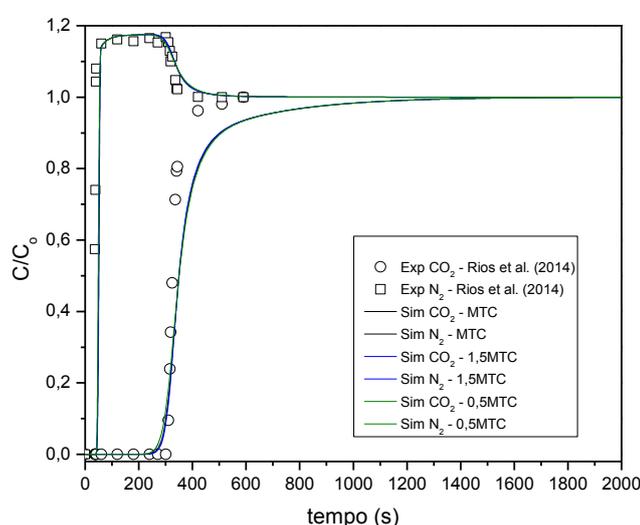


Figura 25 - Análise de sensibilidade da curva de ruptura simulada em relação ao coeficiente de transferência de massa.

Para esta análise, foi utilizada uma malha com 100 nós, de acordo com o exposto no item anterior. O aumento da dispersão axial (D_{zi}) de massa faz com que a frente de adsorção (representada pela curva de *breakthrough*) seja mais achatada, uma vez que prejudica a transferência de massa. Quanto menor o valor desse coeficiente, mais íngreme é a curva de ruptura. O mesmo comportamento é observado para o coeficiente de transferência de massa (MTC_k), uma vez que um valor alto desse coeficiente representa que as moléculas fluem mais facilmente da fase gás para dentro das partículas de adsorvente, aumentando a velocidade do processo de adsorção e, conseqüentemente, saturando o leito mais rapidamente.

A Figura 25 mostra que uma variação de $\pm 50\%$ nos coeficientes de transferência de massa não influencia muito o tempo de ruptura do sistema. Variações maiores que esses valores fazem com que o método não consiga achar solução com a modelagem proposta.

Para estudar o efeito do coeficiente de dispersão axial de massa, foi necessário definir o valor do coeficiente de transferência de calor entre a fase gás e a fase sólida (*HTC*) como sendo igual a 1, de tal forma que represente o mesmo comportamento analisado nos perfis de temperatura, ou seja, temperatura da fase gasosa aproximadamente igual à da fase sólida (Aspen Adsim, 2005). Essa definição foi utilizada para não incorporar na análise o efeito da mudança do *HTC*, uma vez que este parâmetro estava sendo estimado a partir do coeficiente de dispersão de massa.

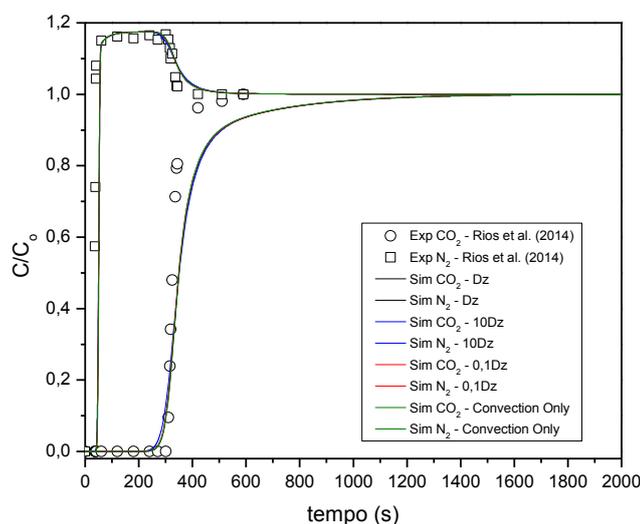


Figura 26 - Análise de sensibilidade da curva de ruptura simulada em relação à dispersão axial de massa.

Pela Figura 26, é fácil ver que variações no parâmetro de dispersão axial de massa não causam grandes mudanças no formato da curva de ruptura, mesmo quando a dispersão é desconsiderada (*Convection Only*). Esse comportamento evidencia que a dispersão observada é imposta ao sistema pelo método de discretização *UDSI* (Aspen Adsim, 2005).

4.2 Processo *Pressure Swing Adsorption*

A partir do sistema experimental desenvolvido por [Rios et al. \(2014\)](#), foi realizado um *scale-up* da coluna mantendo-se o tempo espacial constante. Com a coluna dimensionada para carbono ativado C141, foi proposta um esquema de adsorção de duas colunas baseado no ciclo *Skarstrom* para separação do dióxido de carbono a partir da mistura 15 % de CO₂ e 85% de N₂ em base molar. Tal ciclo foi escolhido devido à sua simplicidade e à disponibilidade de dados comparativos na literatura. Foram realizados estudos de sensibilidade para compreender o comportamento do sistema com relação ao rendimento de separação do componente de interesse. Por fim, para a mesma configuração da PSA, foi estudado o efeito da mudança de sólido adsorvente para o carbono ativado WV 1050.

4.2.1 Estimativa de Parâmetros

Antes do início da simulação da PSA, alguns parâmetros precisam ser estimados a partir de dados de equilíbrio experimentais para o carbono ativado C141 presentes na literatura analisada de acordo com as suposições em simplificações do modelo do processo.

4.2.1.1 Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção C141

Como o processo PSA simulado é considerado isotérmico com temperatura de alimentação 298 K, a isoterma de cada componente foi ajustada à equação de Langmuir que não incorpora o efeito da variação de temperatura (Equação 36). As isotermas experimentais de adsorção monocomponente de CO₂ e de N₂ em C141 a 298 K com intervalo de pressão de 0 a 10 bar foram retiradas de [Rios et al. \(2014\)](#). A estimativa dos parâmetros de equilíbrio de adsorção foi realizada através da ferramenta *Estimation* do software *Aspen Adsorption*.

$$w_i^* = \frac{IP_{1i}P_i}{1+IP_{2i}P_i} \quad (36)$$

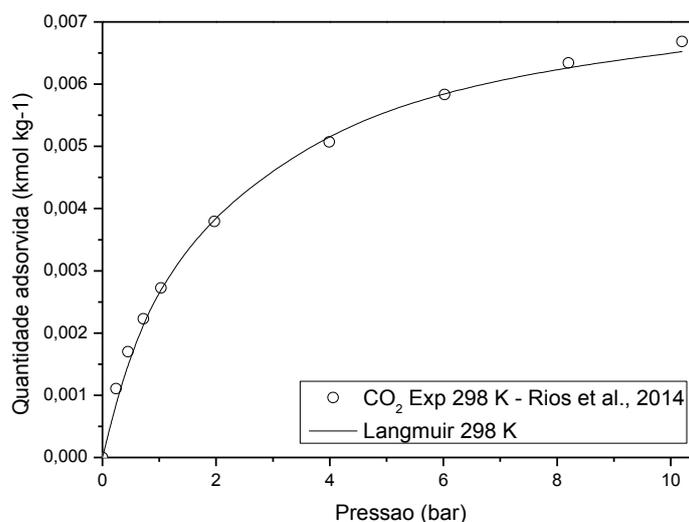


Figura 27 - Isoterma de adsorção monocomponente de CO₂ em C141 a 298 K. Símbolos: experimento; linhas: ajuste Langmuir.

As Figuras 27 e 28 trazem as isotermas monocomponentes experimentais reportadas na literatura juntamente com o modelo de Langmuir proposto, respectivamente, para o dióxido de carbono e para o nitrogênio em C141.

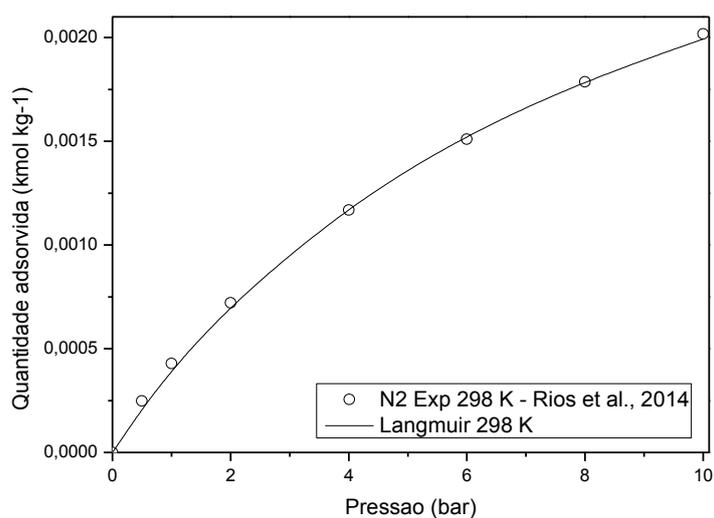


Figura 28 - Isoterma de adsorção monocomponente de N₂ em C141 a 298 K. Símbolos: experimento; linhas: ajuste Langmuir.

Pode-se observar que o modelo de equilíbrio de adsorção proposto apresenta bons resultados de ajuste com os dados experimentais analisados e que a ferramenta *Estimation* é capaz de realizar a estimativa de parâmetros com precisão aceitável para este sistema.

Os parâmetros de ajuste do modelo estão expostos na seção a seguir.

4.2.2 Especificações do Problema de PSA

As especificações do problema PSA propõem uma similaridade de escoamento e de parâmetros com os experimentos de leito fixo realizados por [Rios et al. \(2014\)](#) e por [Correia et al. \(2014\)](#) com o carbono ativado C141. Entretanto, as dimensões dos equipamentos são maiores e as suposições são mais simplificadoras para facilitar a simulação do processo.

4.2.2.1 Corrente de Alimentação (F1)

Tabela 7 - Especificação da corrente de alimentação da PSA.

	Valor	Unidade	Descrição
Y(CO ₂)	0,15	kmol/kmol	Composição de alimentação
Y(N ₂)	0,85	kmol/kmol	Composição de alimentação
T	298,0	K	Temperatura de alimentação
P	3,045	bar	Pressão de alimentação

A corrente de alimentação é composta apenas por dióxido de carbono e de nitrogênio, sem a presença de inerte. A pressão de alimentação foi elevada para aproximadamente 3,0 bar, mantendo a temperatura de alimentação em 298,0 K. A composição molar e todas as especificações da corrente de alimentação são sumarizadas na Tabela 7.

4.2.2.2 Corrente de Produto (WI)

A corrente de produto (rica no componente mais adsorvido), onde há a recuperação do dióxido de carbono é fixada em 298,0 K e 1,014 bar, pressão ambiente. A Tabela 8 traz as características dessa corrente.

Tabela 8 - Especificação da corrente de produto da PSA.

	Valor	Unidade	Descrição
T	298,0	K	Temperatura da corrente de produto
P	1,014	bar	Pressão da corrente de produto

4.2.2.3 Corrente de Efluente de Adsorção (P1)

A Tabela 9 fornece as características da corrente de efluente de adsorção, rica no componente menos adsorvido (nitrogênio). A perda de pressão da válvula correspondente a essa pressão é estimada em 5 mbar.

Tabela 9 - Especificação da corrente de efluente de adsorção da PSA.

	Valor	Unidade	Descrição
T	298,0	K	Temperatura da corrente de efluente
P	3,0	bar	Pressão da corrente de efluente

4.2.2.4 Condições Iniciais do Tanque TD1

As condições iniciais do tanque de alimentação, reportadas na Tabela 10, são semelhantes à corrente de alimentação, com exceção da pressão, que é em torno de 5 mbar menor, o que corresponde à queda de pressão imposta pela válvula de alimentação.

Tabela 10 - Condições iniciais do tanque mistura de alimentação da PSA.

	Valor	Unidade	Descrição
Y(CO ₂)	0,15	kmol/kmol	Composição de alimentação
Y(N ₂)	0,85	kmol/kmol	Composição de alimentação
T	298,0	K	Temperatura de alimentação
P	3,04	bar	Pressão de alimentação

4.2.2.5 Condições Iniciais do Leito

A Tabela 11 mostra as condições iniciais do leito de adsorção. A composição inicial é semelhante à composição de alimentação. O leito é inicialmente saturado pelo componente menos adsorvido (nitrogênio), de acordo com procedimento de simulação de PSA descrito em [Aspen Adsim \(2005\)](#).

Tabela 11 - Condições iniciais do leito da PSA.

	Valor	Unidade	Descrição
Y(CO ₂)	0,0	kmol/kmol	Fração molar inicial
Y(N ₂)	1,0	kmol/kmol	Fração molar inicial
V _g	0,216	m/s	Velocidade inicial da fase gás
W(CO ₂)	0,0	kmol/kg	Quantidade adsorvida inicial
W(N ₂)	0,0	kmol/kg	Quantidade adsorvida inicial

4.2.2.6 Condições Iniciais do Tanque TD2

O tanque TD2 é definido de forma análoga ao tanque de alimentação, com diferença apenas na pressão inicial. Analisando a Tabela 12, vê-se que a perda de pressão do no leito inicial é estimada com sendo 0,045 bar.

Tabela 12 - Condições iniciais do tanque mistura de produto da PSA.

	Valor	Unidade	Descrição
Y(CO ₂)	0,0	kmol/kmol	Composição de alimentação
Y(N ₂)	1,0	kmol/kmol	Composição de alimentação
T	298,0	K	Temperatura de alimentação
P	2,995	bar	Pressão de alimentação

4.2.2.7 Parâmetros da Coluna e do Adsorvente

As dimensões da coluna da PSA foram fixadas em 1,0 m de comprimento e 12,5 cm de diâmetros. As características do adsorvente não são alteradas, uma vez que corresponde ao mesmo sólido utilizado no experimento de leito fixo.

Tabela 13 - Parâmetros de geometria da PSA e características físicas do adsorvente C141.

	Valor	Unidade	Descrição
Hb	1,0	m	Comprimento da coluna
Db	0,125	m	Diâmetro interno da coluna
Ei	0,474	m ³ vazio/m ³ leito	Porosidade do leito
Ep	0,486	m ³ vazio/m ³ partícula	Porosidade da partícula
RHOs	1042,0	kg/m ³	Densidade do leito
Rp	4,0E-4	m	Raio da partícula
SFac	1,0	-	Fator de forma da partícula

4.2.2.8 Parâmetros de Transferência de Massa C141

Como as condições de escoamento são semelhantes na coluna dimensionada e na experimental, o valor do coeficiente de transferência de massa não foi alterado, sendo desprezada sua variação com relação à pressão de alimentação.

Tabela 14 - Coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial dos componentes da mistura da PSA.

	Valor	Unidade	Descrição
MTC(CO ₂)	0,9	1/s	Coeficiente de transferência de massa
MTC(N ₂)	1,05	1/s	Coeficiente de transferência de massa
Ez(CO ₂)	9,954E-6	m ² /s	Dispersão axial de massa
Ez(N ₂)	3,112E-5	m ² /s	Dispersão axial de massa

A dispersão axial de massa foi calculada de acordo com a metodologia descrita no item 3.1.4.2, considerando uma pressão média de operação de 2,0 bar.

4.2.2.9 Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção

A Tabela 15 fornece os valores dos parâmetros da equação de Langmuir estimados pelo software *Aspen Adsorption* a partir de ajuste aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção em C141.

Tabela 15 - Parâmetros de ajuste da equação de Langmuir 1 para CO₂ e N₂ em C141.

	Valor	Unidade	Descrição
IP1(CO ₂)	4,14E-3	kmol/kg/bar	Parâmetro de isoterma
IP1(N ₂)	4,45E-4	kmol/kg/bar	Parâmetro de isoterma
IP2(CO ₂)	0,5363	1/bar	Parâmetro de isoterma
IP2(N ₂)	0,1231	1/bar	Parâmetro de isoterma

4.2.2.10 Configuração do Ciclo

Tabela 16 - Tempos dos passos do ciclo da PSA.

Passo	Tempo	Unidade
1 - Adsorção	120	s
2 - Blowdown	60	s
3 - Purga	120	s
4 - Repressurização	60	s

Os tempos de cada passo do ciclo *Skarstrom* são definidos pela Tabela 16, totalizando 360 s de cada ciclo. De acordo com o ciclo escolhido para a PSA, os tempos dos passos 1 e 3 e dos passos 2 e 4 devem ser iguais. A ordem de grandeza dos tempos foi baseada no trabalho [Gomes & Yee \(2002\)](#), que estudaram um sistema semelhante com coluna de dimensões próximas da utilizada neste trabalho. Os tempos foram definidos de tal forma que os rendimentos do processo fossem maximizados.

As válvulas do processo PSA foram manipuladas para estabelecer a sequência do ciclo de adsorção-dessorção nas duas colunas. A operação das válvulas pode ser definida de acordo com a Tabela 17 ([Aspen Adsim, 2005](#)).

Tabela 17 - Descrição da especificação de operação das válvulas.

Especificação	Valor
Totalmente fechada	0
Totalmente aberta	1
Rampa de pressão	2
Vazão	3

Passo 1 - Adsorção:

O passo de adsorção considera que a pressão é fixada em 3,0 bar. De acordo com a metodologia de *scale-up* utilizada, a vazão de alimentação é de 1,6E-4 kmol/s. A vazão de purga é fixada em 10% da vazão de alimentação, ou seja, 1,6E-5 kmol/s.

Passo 2 - *Blowdown*:

Durante o *blowdown*, o leito é despressurizado de 3,0 bar para 1,1 bar através da corrente de produto. Todas as outras correntes operam totalmente fechadas.

Passo 3 - Purga:

A pressão do leito durante o terceiro passo é mantida em 1,1 bar durante a purga

Passo 4 - Repressurização:

A repressurização do leito é realizada com a corrente de alimentação desde a pressão de 1,1 bar até 3,0 bar.

4.2.3 Resultados da Simulação da PSA

As simulações da PSA são realizadas até atingir o *Cyclic Steady State (CSS)*, considerando uma tolerância de 1E-3. O método de discretização utilizado é o *UDSI* com 100 nós, tanto para a PSA quanto para as curvas de ruptura.

4.2.3.1 Curvas de Ruptura

Primeiramente, foi analisado se as suposições do modelo da PSA são coerentes com a realidade. Simulou-se o leito fixo reportado por [Rios et al. \(2014\)](#) desprezando-se a variação

de temperatura, ou seja, com operação isotérmica. Para tanto, foi utilizado para descrever o equilíbrio de adsorção o modelo de Langmuir Estendido sem a influência da temperatura (Equação 32), com parâmetros ajustados a partir de isotermas monocomponentes de CO₂ e de N₂ à 298K.

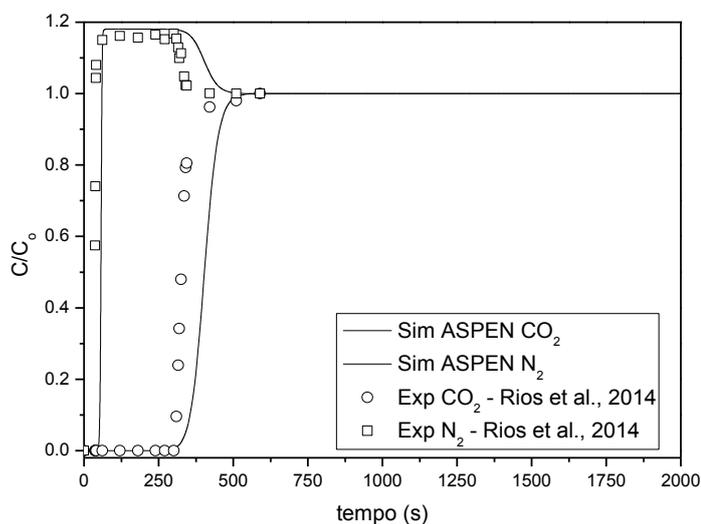


Figura 29 - Comparação curva de *breakthrough* de CO₂ e N₂ em C141 isotérmica à 298 K e 1,505 bar simulada em *Aspen Adsorption* e experimental.

Analisando a Figura 29, percebe-se que as curvas de ruptura avançaram na direção positiva do eixo temporal. Esse avanço está relacionado à quantidade adsorvida do sistema. A adsorção é um fenômeno exotérmico, portanto, a elevação da temperatura diminui a quantidade adsorvida. Ao desconsiderar a influência da temperatura no sistema, a quantidade adsorvida simulada é maior do que a observada experimentalmente, o que faz com que a curva de ruptura avance no sentido positivo do eixo do tempo. Entretanto, as simplificações conseguem reproduzir o tempo de ruptura do sistema experimental para 100 nós no método resolução, sendo, portanto, aplicáveis ao modelo PSA proposto.

Em seguida, foi estimada a curva de ruptura para a coluna utilizada na PSA, com 1,0 m de comprimento e 12,5 cm de diâmetro e pressão e temperatura de alimentação de, respectivamente, 3,0 bar e 298,0 K. A vazão de alimentação calculada a partir do *scale-up* é 1,6E-4 kmol/s, com composição de 15% de CO₂ e 85% de N₂, ambas em base molar. Inicialmente, o leito estava saturado com nitrogênio, analogamente às condições da PSA. Pela Figura 30, percebe-se que o tempo de ruptura do componente mais adsorvido, dióxido de carbono, é em torno de 700 segundos, o que mostra que o tempo de adsorção escolhido (120 s)

é razoável, uma vez que este deve ser menor ou igual ao tempo de ruptura do leito fixo escolhido. Apesar de os dois sistemas terem o mesmo tempo de residência, o tempo de ruptura desse sistema simulado é maior que o do experimental proposto por [Rios et al. \(2014\)](#), pois a pressão de alimentação desse sistema simulado é maior. Não foi realizado nenhum experimento com colunas de dimensões semelhantes para validar essa simulação.

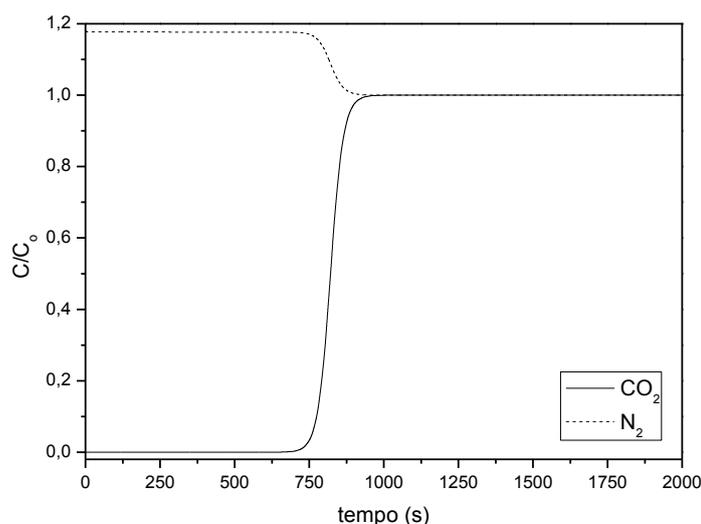


Figura 30 - Curva de *breakthrough* de CO₂ e N₂ em C141 à 298 K e 3,0 bar simulada em *Aspen Adsorption* com coluna de 1,0 m de comprimento e 12,5 cm de diâmetro.

4.2.3.2 Perfil de Pressão do Ciclo

O perfil de pressão simulado do leito ao longo de um ciclo é demonstrado pela Figura 31. No início, a pressão é fixada em 3,0 bar durante o passo de adsorção. No segundo passo do ciclo, há uma despressurização da pressão de adsorção para 1,1 bar. A purga ocorre à baixa pressão de 1,1 bar. Finalmente, o leito é repressurizado para 3,0 bar, quando começa um novo ciclo.

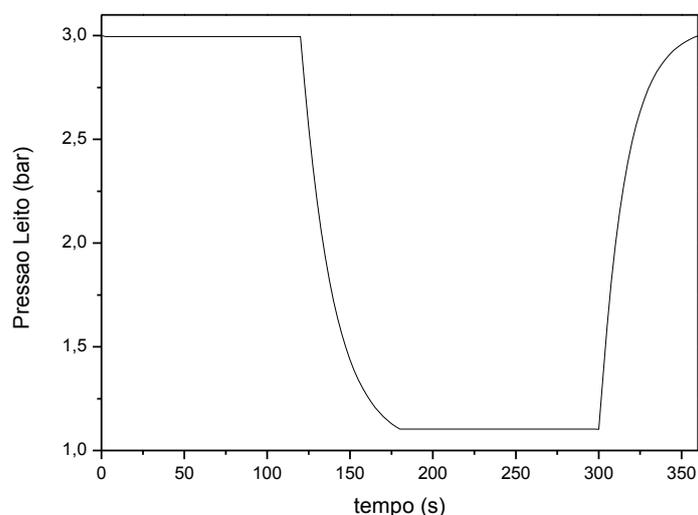


Figura 31 - Perfil de pressão de uma coluna da PSA durante um ciclo *Skarstrom*.

4.2.3.3 Rendimento da PSA com C141

A PSA proposta por este trabalho para consegue concentrar a corrente o dióxido de carbono em aproximadamente 8%, tendo uma recuperação desse componente de 59,77%. A produtividade anual de dióxido de carbono por massa de adsorvente atingiu 0,72 t. Os rendimentos do processo são sumarizados na Tabela 18. A pureza e a recuperação de CO₂ na corrente de produto são apresentadas em base molar.

Tabela 18 – Rendimentos do processo PSA simulado em C141.

Pureza CO ₂ (%)	Recuperação CO ₂ (%)	Produtividade (t CO ₂ kg ⁻¹ ano ⁻¹)	CSS (ciclos)
22,73	59,77	0,72	12

[Ko et al. \(2003\)](#) reporta a otimização de um processo PSA com composição semelhante e tamanho de coluna comparável utilizando zeólita 13X como adsorvente. A pureza do produto otimizado pelos autores é em torno de 25%, com pressão de alimentação próxima a 1,8 bar e com regeneração a 1,1 bar. Entretanto, a recuperação de produto reportada pelos autores não passa de 10%. Utilizando o mesmo adsorvente com pressão de adsorção de 1,0 bar e regeneração a 0,05 bar, [Chou & Chen \(2004\)](#) conseguiram uma pureza de produto em torno de 35% para o mesmo processo. O resultado da recuperação não foi reportado.

Esta operação pode ser utilizada num processo híbrido de captura de CO₂, que consta de uma PSA que enriquece a corrente de CO₂ para que seja a entrada de uma operação de *stripping* com amina. Tal tecnologia é reportada por [Xial et al. \(2013\)](#).

4.2.4 Análise de Sensibilidade do Processo PSA

Esta etapa do trabalho analisou a resposta no último ciclo simulado do sistema a variações nos métodos de resolução e nas variáveis de projeto. Com relação a resolução do sistema, foi avaliado o método de discretização escolhido e o número de nós na malha de resolução. A fim de verificar o efeito das variáveis de projeto, como vazão de alimentação e de purga, diâmetro e comprimento da coluna, composição de alimentação e tempos dos passos do ciclo, foram realizadas 15 simulações. A primeira simulação, tomada como base comparativa, segue as especificações fornecidas no item 3.2.2. Para cada variável analisada, foram simulados dois outros valores, um menor e um maior. Dentre as simulações realizadas, o valor mínimo de pureza e de recuperação foi de 15,26% e 50,02%, respectivamente. Para a produtividade e para o tempo simulado até atingir o CSS, os menores valores foram 0,63 t CO₂ kg⁻¹ ano⁻¹ e 0,9 h. Os maiores valores de rendimento da corrente de produto foram 30,04% para a pureza e 74,74% para a recuperação de dióxido de carbono. O maior valor de produtividade foi de 1,02 t CO₂ kg⁻¹ ano⁻¹ e o maior tempo para atingir o CSS foi de 1,6 h. A Tabela 19 fornece as alterações impostas na especificação do problema e os resultados obtidos. Essa análise é semelhante à realizada por [Fonseca \(2011\)](#) para o problema da adsorção da mistura etanol-água.

Tabela 19 - Simulações da análise de sensibilidade da PSA simulada.

Simulação	Variável	Valor	Unidade	Pureza (%)	Recuperação (%)	Produtividade (tCO ₂ kg ⁻¹ ano ⁻¹)	CSS (ciclo)	CSS (h)
1	Simulação Base			22,73	59,77	0,72	12	1,2
2	VF1.Flowrate	1,12E-04	kmol/s	21,94	73,13	0,71	19	1,9
3	VF1.Flowrate	2,08E-04	kmol/s	23,06	50,02	0,74	9	0,9
4	VD1.Flowrate	1,12E-05	kmol/s	22,4	55,12	0,68	11	1,1
5	VD1.Flowrate	2,08E-05	kmol/s	22,98	64,36	0,79	13	1,3

6	Hb	0,75	m	23,41	53,31	0,8	9	0,9
7	Hb	1,25	m	22,16	65,02	0,68	14	1,4
8	Db	10	cm	23,82	50,2	0,86	8	0,8
9	Db	15	cm	21,71	67,95	0,65	16	1,6
10	Y(CO ₂)	0,1	-	15,26	57,9	0,47	12	1,2
11	Y(CO ₂)	0,2	-	30,04	61,71	1,02	12	1,2
12	ADS, PUR	60	s	20,68	74,74	0,89	22	1,47
13	ADS, PUR	180	s	23,74	51,03	0,64	9	1,2
14	BLOW, PRESS	30	s	22,94	60,53	0,89	12	1
15	BLOW, PRESS	90	s	22,63	59,66	0,63	12	1,4

Com o objetivo de verificar as tendências do comportamento das respostas nas diferentes condições de projeto analisadas, os resultados foram representados também de forma gráfica. A partir do item 4.2.4.2, essas tendências são analisadas.

4.2.4.1 Métodos de Resolução e Número de Nós

Todos os métodos de resolução existentes na biblioteca do *Aspen Adsorption* conseguiram encontrar solução para a modelagem da PSA proposta, entretanto, não houveram mudanças significativas no rendimento do processo de acordo com o método utilizado. O método *UDSI* apresenta-se como o melhor para este tipo de problema, uma vez que é o mais simples e com menor gasto de tempo computacional e apresenta boa precisão quando comparado aos outros métodos disponíveis.

O número de nós para resolução da simulação base foi variado de 100 para 50 e para 200. Pela Tabela 20, pode-se ver que quanto maior o número de nós, maior o valor da pureza e da recuperação, devido ao aumento da precisão do método. Entretanto, os ganhos não são muito significativos, não justificando a escolha de um número maior de nós, uma vez que o tempo computacional gasto aumenta significativamente. O tempo para atingir o *CSS* foi igual

para 100 e 200 nós. Para 50 nós, foi necessário um ciclo a mais para atingir o estado estacionário cíclico. Portanto, o número de nós para as próximas simulações foi fixado em 100 nós.

Tabela 20 - Análise do efeito do número de nós na Pureza, na Recuperação de CO₂ na corrente de produto da PSA e no tempo para atingir o CSS.

Nós	Pureza CO ₂ (%)	Recuperação CO ₂ (%)	CSS (ciclos)
50	22,59	59,54	13
100	22,73	59,77	12
200	22,81	60,19	12

4.2.4.2 Vazão de Alimentação

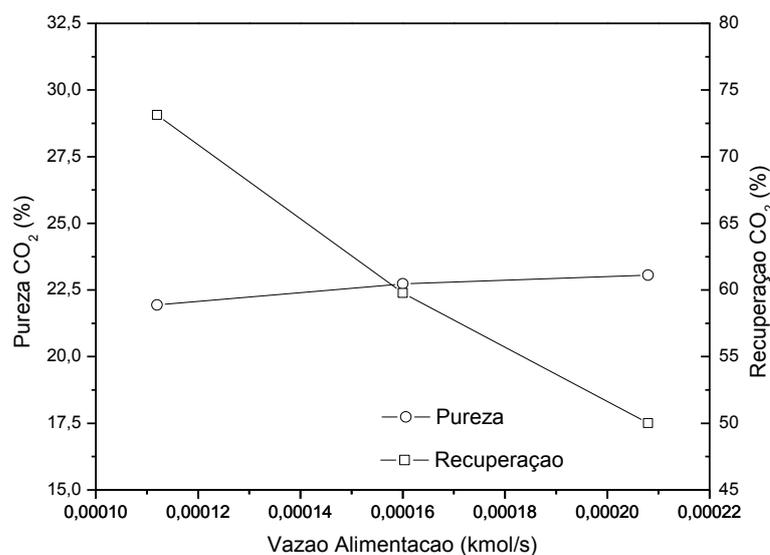


Figura 32 - Influência da vazão de alimentação na Pureza e na Recuperação de CO₂ na corrente de produto.

A vazão de alimentação da PSA foi variada entre 1,12E-4 e 2,08E-4 kmol s⁻¹ (simulações 2 e 3). Pelo gráfico da Figura 32, percebe-se que a elevação da vazão de entrada aumenta a pureza de dióxido de carbono no produto, entretanto, a recuperação desse componente é menor na mesma corrente. Isso porque, quanto maior é a vazão de alimentação, maior é a velocidade de escoamento, facilitando a transferência de massa e aumentando a

quantidade de dióxido de carbono retido no leito, aumentando a pureza do produto. Esses comportamentos são semelhantes aos reportados em [Takamura *et al.* \(2001\)](#). A Figura 33 mostra que a elevação da vazão de alimentação favorece a produtividade anual de dióxido de carbono e faz com que o equilíbrio seja atingido mais rapidamente. A diminuição do tempo para atingir o CSS com o aumento da vazão de alimentação é reportada em [Fonseca \(2011\)](#).

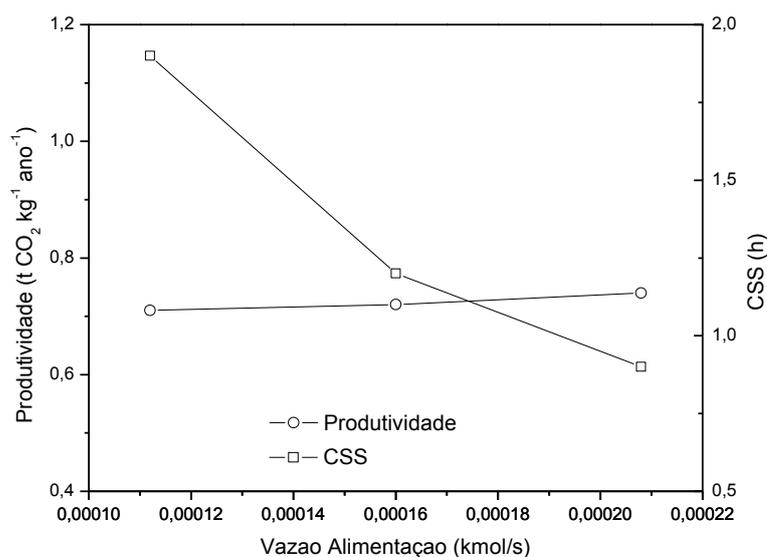


Figura 33 - Influência da vazão de alimentação na Produtividade de CO₂ anual e no tempo para atingir o CSS.

4.2.4.3 Vazão de Purga

A vazão de purga do sistema foi variada entre 1,12E-5 e 2,08E-5 kmol/s (simulações 4 e 5). Analisando a Figura 33, percebe-se a pequena influência dessa corrente na pureza do produto, pois não altera a quantidade adsorvida do sistema na etapa de adsorção. Entretanto, a recuperação diminui com o aumento dessa vazão, uma vez que, com uma vazão de purga baixa, menos CO₂ adsorvido é recuperado do leito na etapa de regeneração. Pela Figura 35, percebe-se que a elevação da vazão de purga aumenta a produtividade, ou seja, mais CO₂ na corrente de produto, entretanto, eleva o tempo para atingir o CSS.

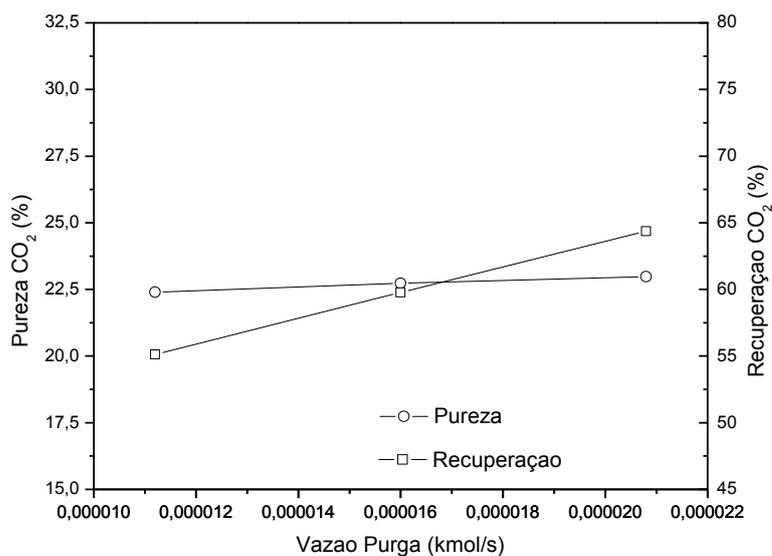


Figura 34 - Influência da vazão de purga na Pureza e na Recuperação de CO₂ na corrente de produto.

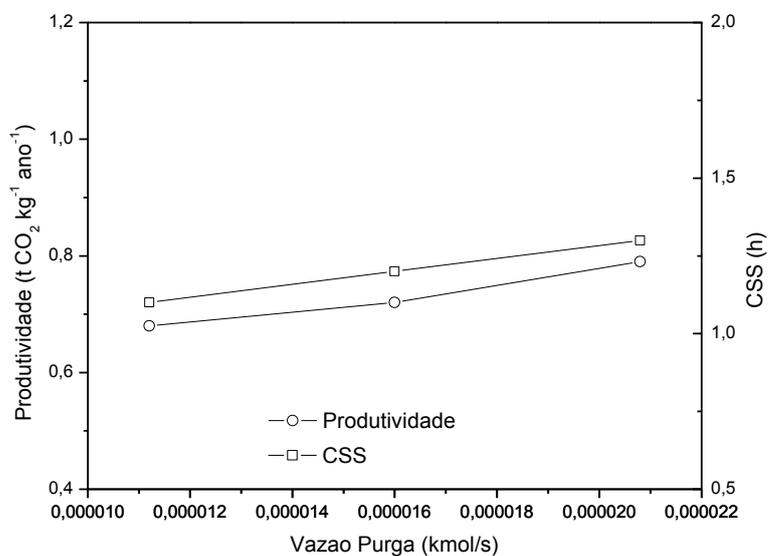


Figura 35 - Influência da vazão de purga na Produtividade de CO₂ anual e no tempo para atingir o CSS.

4.2.4.3 Comprimento da Coluna

O comprimento do leito foi variado em $\pm 25,0$ cm. A tendência de variação dessa variável de projeto é verificada pelas Figura 36 e 37. A primeira mostra que o aumento do

comprimento favorece a recuperação de dióxido de carbono, porém diminui a fração do componente de interesse na corrente de produto.

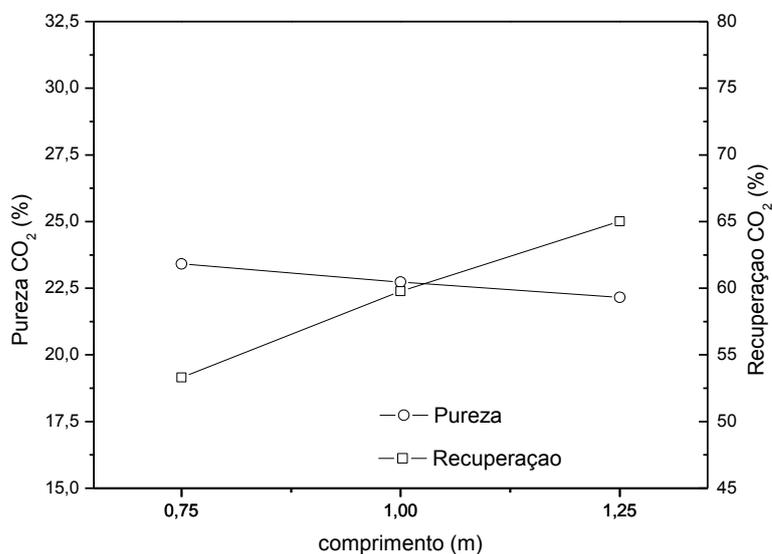


Figura 36 - Influência do comprimento da coluna na Pureza e na Recuperação de CO₂ na corrente de produto.

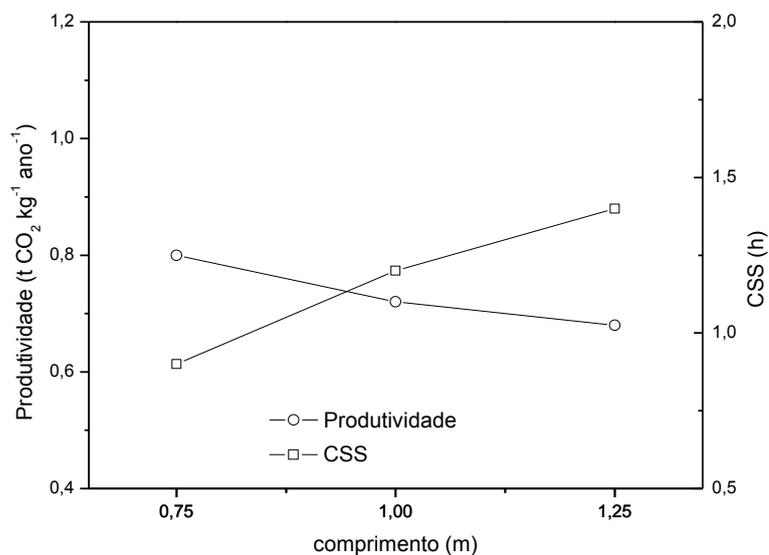


Figura 37 - Influência do comprimento da coluna na Produtividade de CO₂ anual e no tempo para atingir o CSS.

A Figura 37 mostra que a produtividade cai com o aumento do comprimento da coluna, já que há um aumento no volume do leito e, conseqüentemente da massa de adsorvente utilizado para a purificação. Vale ressaltar que massa de sólido e produtividade são inversamente proporcionais. A mesma figura mostra ainda que a elevação do comprimento aumenta o tempo simulado para atingir o CSS.

4.2.4.4 Diâmetro da Coluna

O comprimento do leito foi variado em $\pm 2,5$ cm. O aumento do diâmetro diminui a velocidade de escoamento do gás na coluna, prejudicando a transferência de massa. A consequência é uma redução da fração molar do dióxido de carbono na corrente de produto. Entretanto, como há menos gás adsorvido na coluna, a purga consegue eliminar todo o CO_2 retido no adsorvente, aumentando a recuperação do produto (Figura 38).

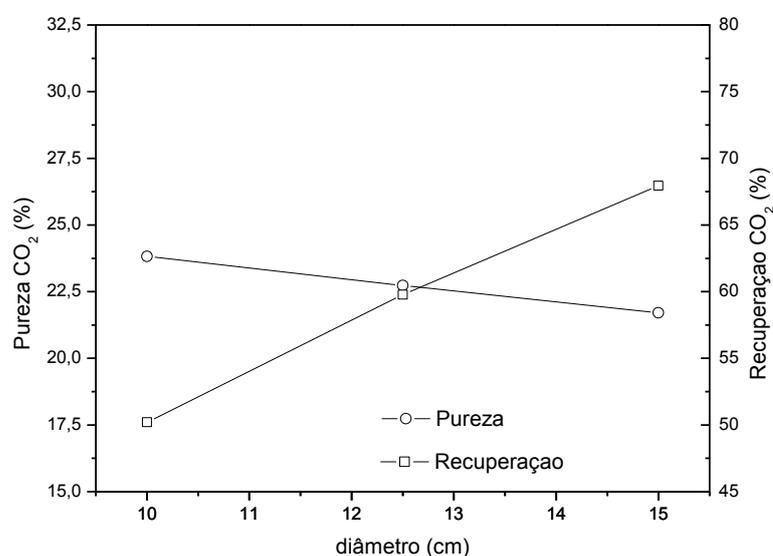


Figura 38 - Influência do diâmetro do leito na Pureza e na Recuperação de CO_2 na corrente de produto.

O aumento do comprimento da coluna (veja Figura 39) desfavorece a produtividade de dióxido de carbono e eleva o tempo simulado para atingir o estado estacionário. A explicação é semelhante à do item 4.2.4.3.

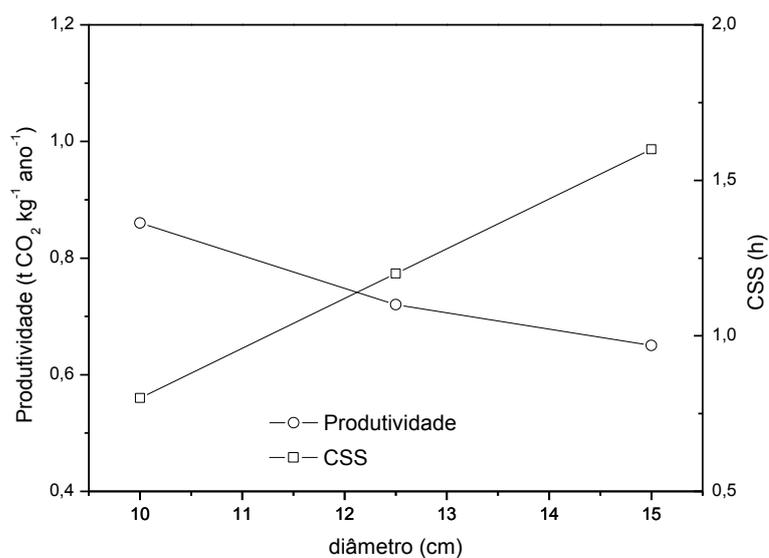


Figura 39 - Influência do comprimento da coluna na Produtividade de CO₂ anual e no tempo para atingir o CSS.

4.2.4.5 Composição de Alimentação

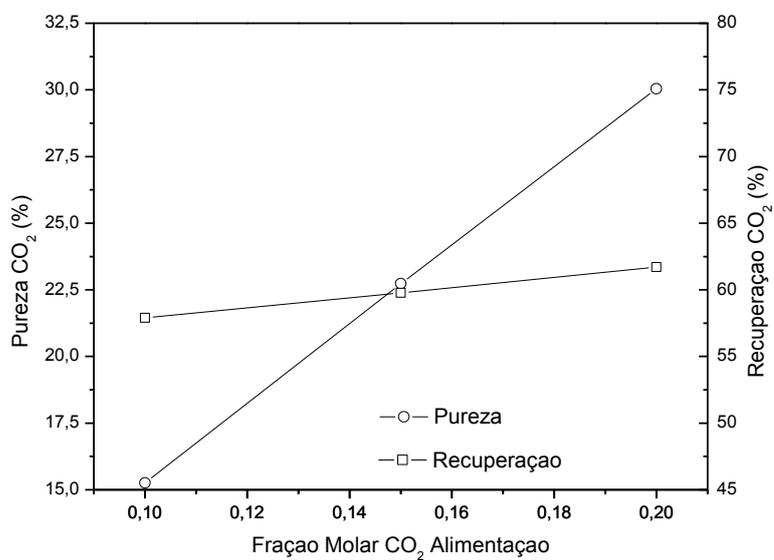


Figura 40 - Influência da composição de alimentação na Pureza e na Recuperação de CO₂ na corrente de produto.

Como a composição do gás de queima varia de acordo com a fonte, o efeito da variação da composição da corrente de alimentação foi estudado. A composição do dióxido na alimentação foi variada entre 0,10 e 0,20 em base molar. A pureza do produto aumenta com a elevação da composição de alimentação, pois mais CO₂ fica retido, aumentando a concentração desse gás na corrente de produto. A recuperação de produto também aumenta com o aumento da composição, mostrando que a purga consegue “eliminar” a maior quantidade de dióxido de carbono retirada no leito. Esse mesmo comportamento é semelhante ao observado no estudo de [Takumura *et al.* \(2001\)](#).

A Figura 41 mostra que a variação da fração molar de CO₂ na alimentação não altera o tempo para atingir o estado estacionário, entretanto, aumenta a produtividade desse mesmo componente, já que mais dióxido de carbono está sendo adicionado ao sistema.

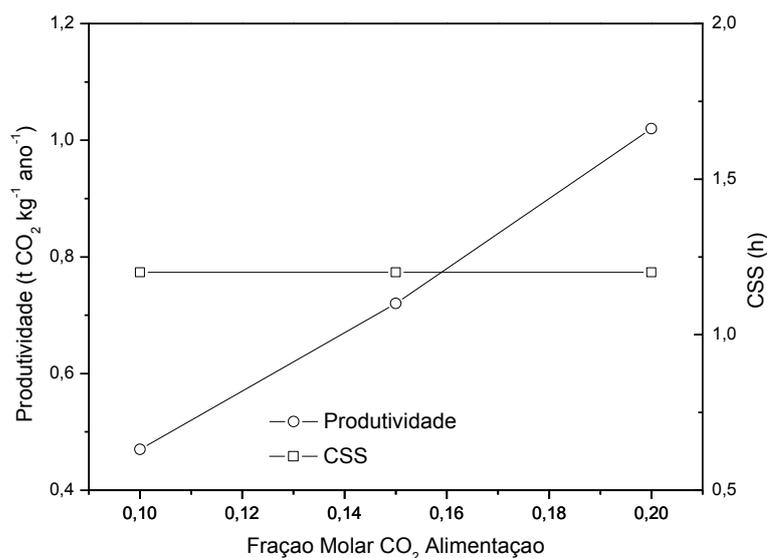


Figura 41 - Influência da composição de alimentação na Produtividade de CO₂ anual e no tempo para atingir o CSS.

4.2.4.6 Tempo da Etapa de Adsorção e de Purga

O tempo dessas duas etapas escolhido para a simulação base foi de 120 s, contudo, é interessante analisar a influência desse parâmetro nos rendimentos do processo. A Figura 42 mostra que a elevação desse tempo aumenta a pureza do produto, entretanto, compromete a recuperação, pois mais CO₂ é desperdiçado nessa etapa.

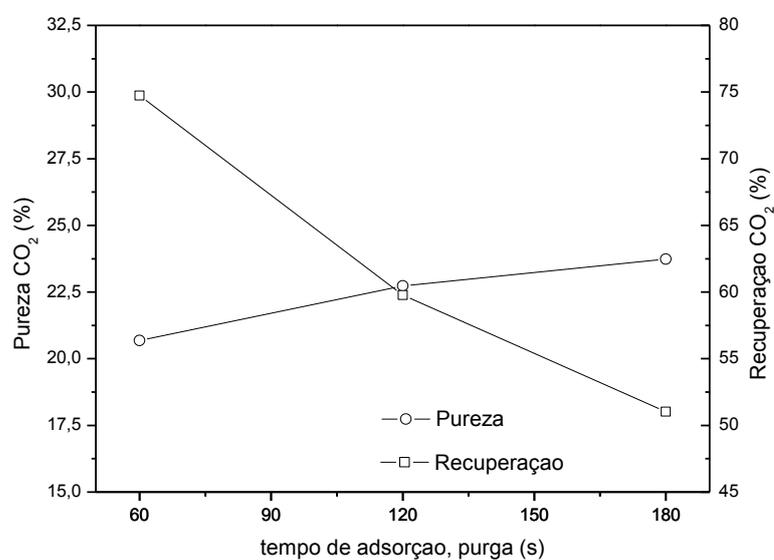


Figura 42 - Influência do tempo da etapa de adsorção e da de purga na Pureza e na Recuperação de CO₂ na corrente de produto.

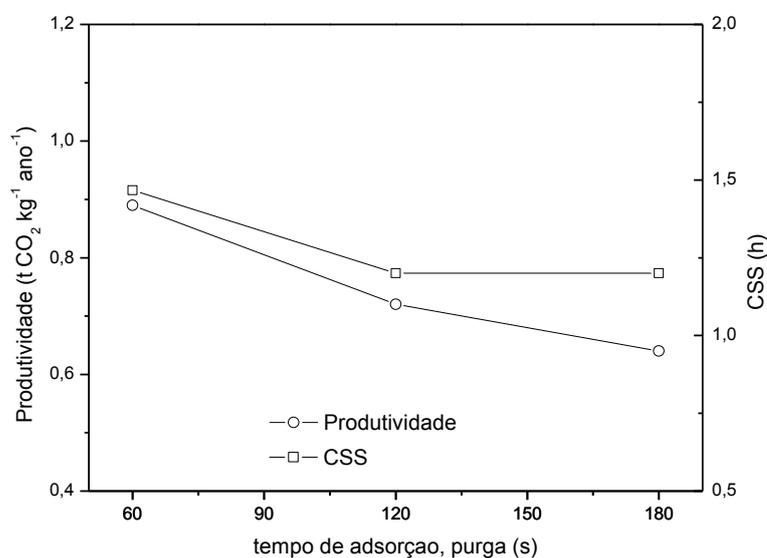


Figura 43 - Influência do tempo da etapa de adsorção e da de purga na Produtividade de CO₂ anual e no tempo para atingir o CSS.

Pela Figura 43, é possível perceber que quanto maior é o tempo, menor é a produtividade anual de dióxido de carbono, pois a produtividade é calculada baseada no tempo

de duração total do ciclo. O mesmo comportamento é observado para o tempo até atingir o CSS. Portanto, a escolha de 120 s é razoável.

4.2.4.7 Tempo da Etapa de Blowdown e de Pressurização

Realizando uma análise semelhante à do item 4.2.4.6 para o tempo da etapa de *blowdown* de pressurização, vê-se (através da Figura 44) que a influência da duração dessas etapas na pureza do produto é mínima. O mesmo comportamento é verificado para recuperação de CO₂ na corrente de produto.

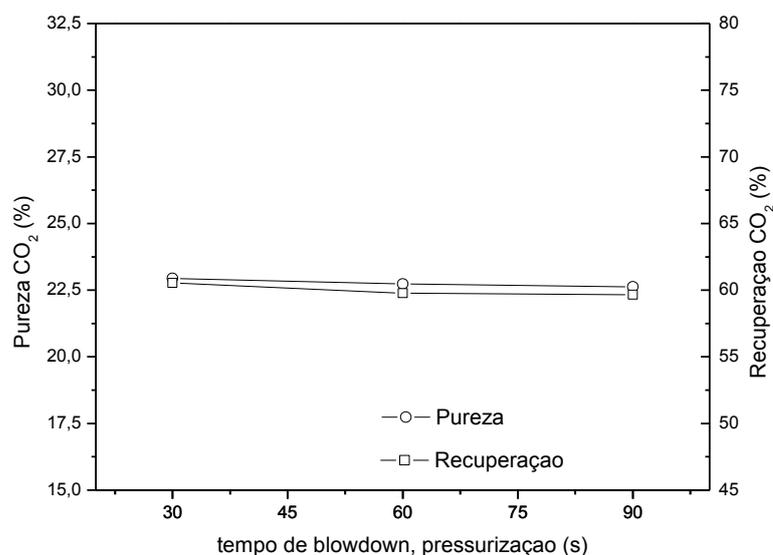


Figura 44 - Influência do tempo da etapa de *blowdown* e da de pressurização na Pureza e na Recuperação de CO₂ na corrente de produto.

Por outro lado, ao analisar a Figura 45, percebe-se que o aumento do tempo dessas etapas compromete a produtividade do componente de interesse e aumenta o tempo simulado para atingir o estado estacionário. Portanto, o tempo de 30 s para essa etapa seria a melhor escolha.

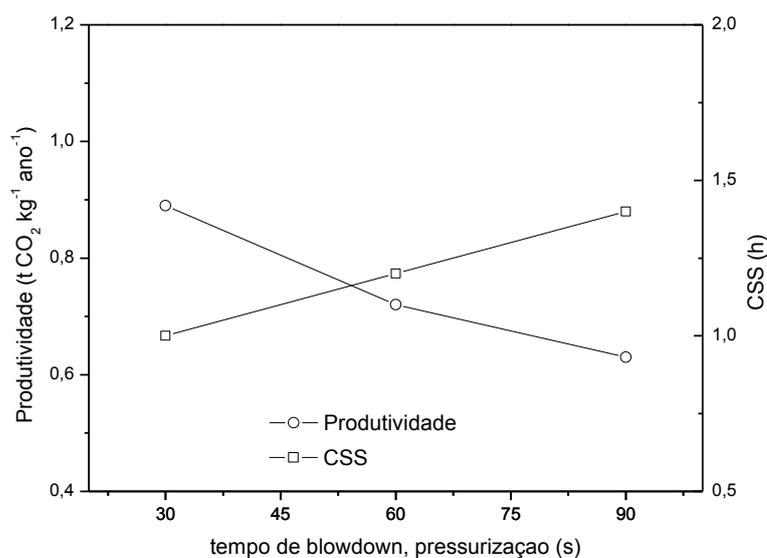


Figura 45 - Influência do tempo da etapa de *blowdown* e da de pressurização na Produtividade de CO₂ anual e no tempo para atingir o CSS.

4.2.5 Análise da Mudança de Adsorvente na PSA

Vale ressaltar que a PSA analisada anteriormente foi dimensionada para o adsorvente C141. Com o objetivo de analisar o efeito no rendimento do processo proposto, o carbono ativado WV 1050, também estudado por [Rios et al. \(2014\)](#), será utilizado na PSA com as mesmas condições de operação da simulação base com C141.

4.2.5.1 Parâmetros de Equilíbrio de Adsorção em WV 1050

As Figuras 46 e 47 trazem as isotermas monocomponentes experimentais de CO₂ e de N₂ em WV 1050 a 298 K e intervalo de pressão de 0 a 10 bar levantadas por [Rios et al. \(2014\)](#).

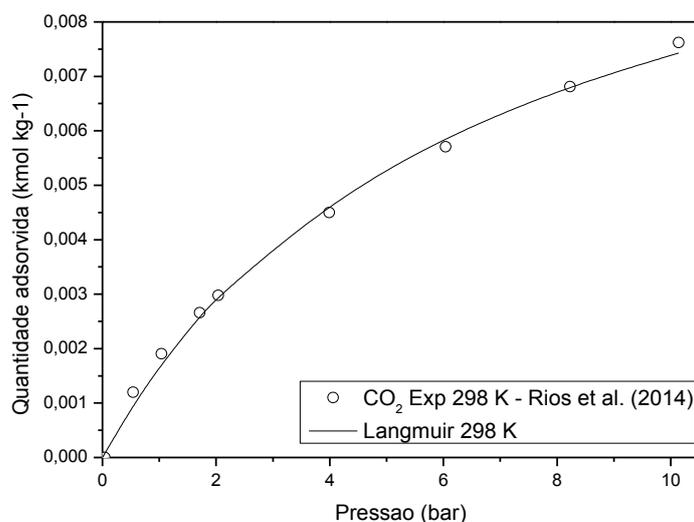


Figura 46 - Isoterma de adsorção monocomponente de CO₂ em WV 1050 a 298 K. Símbolos: experimento; linhas: ajuste Langmuir.

A isoterma experimental de cada componente foi ajustada à equação de Langmuir que não incorpora o efeito da variação de temperatura (Equação 36). A estimativa dos parâmetros de equilíbrio de adsorção foi realizada através da ferramenta *Estimation* do software *Aspen Adsorption*. A Tabela 21 apresenta os parâmetros de ajuste.

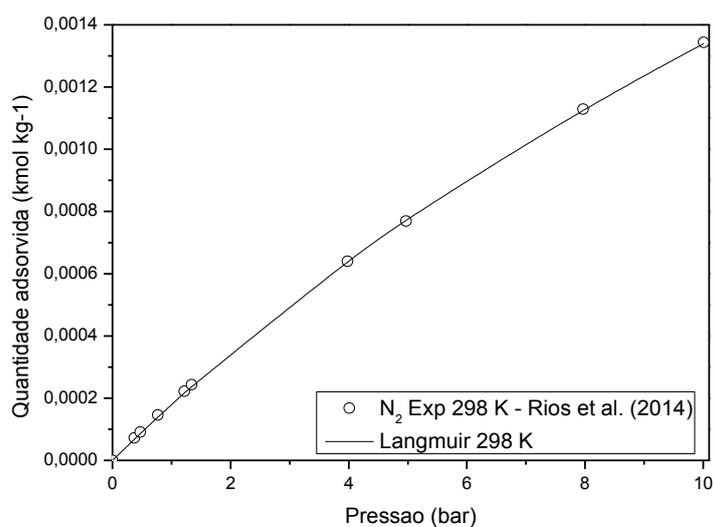


Figura 47 - Isoterma de adsorção monocomponente de N₂ em WV 1050 a 298 K. Símbolos: experimento; linhas: ajuste Langmuir.

Tabela 21 - Parâmetros de ajuste da equação de Langmuir para CO₂ e N₂ em WV 1050.

	Valor	Unidade	Descrição
IP1(CO ₂)	1,93E-3	kmol/kg/bar	Parâmetro de isoterma
IP1(N ₂)	1,87E-4	kmol/kg/bar	Parâmetro de isoterma
IP2(CO ₂)	0,1612	1/bar	Parâmetro de isoterma
IP2(N ₂)	0,0396	1/bar	Parâmetro de isoterma

4.2.5.2 Características Físicas do WV 1050

As características do adsorvente WV 1050 são reportadas em [Rios et al. \(2014\)](#).

Tabela 22 - Características físicas do adsorvente WV 1050.

	Valor	Unidade	Descrição
Ei	0,468	m ³ vazio/m ³ leito	Porosidade do leito
Ep	0,658	m ³ vazio/m ³ partícula	Porosidade da partícula
RHOs	596,0	kg/m ³	Densidade do leito
Rp	4,0E-4	m	Raio da partícula
SFac	1,0	-	Fator de forma da partícula

4.2.5.3 Parâmetros de Transferência de Massa em WV 1050

O coeficiente de transferência de massa *MTC* utilizado, foi o mesmo obtido por [Rios et al. \(2014\)](#) para o sistema experimental em leito fixo à 298 K e 1,5 bar. A dispersão axial de massa para cada componente foi calculada de acordo com o descrito no item 3.1.4.3 para uma pressão média de operação de 2,0 bar e à 298 K.

Tabela 23 - Coeficientes de transferência de massa e de dispersão axial em WV 1050.

	Valor	Unidade	Descrição
MTC(CO ₂)	0,372	1/s	Coeficiente de transferência de massa
MTC(N ₂)	0,687	1/s	Coeficiente de transferência de massa
Ez(CO ₂)	9,928E-6	m ² /s	Dispersão axial de massa
Ez(N ₂)	3,110E-5	m ² /s	Dispersão axial de massa

4.2.5.4 Curva de Ruptura com WV 1050

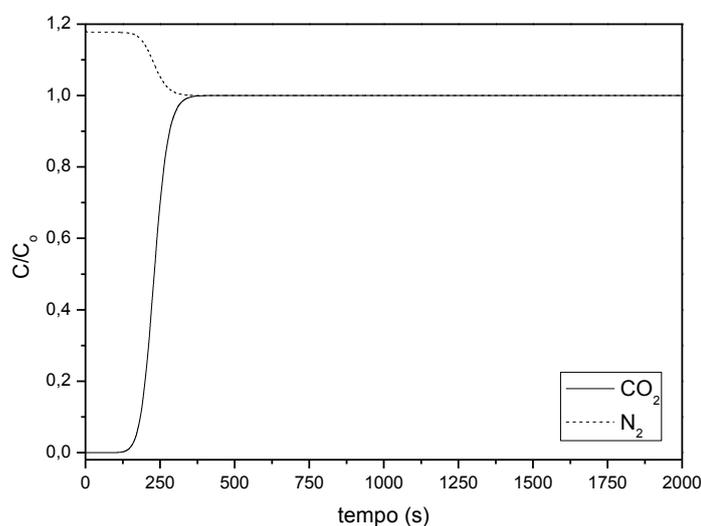


Figura 48 - Curva de *breakthrough* de CO₂ e N₂ em WV 1050 à 298 K e 3,0 bar simulada em *Aspen Adsorption* com coluna de 1,0 m de comprimento e 12,5 cm de diâmetro.

A curva de ruptura para CO₂ e N₂ em WV 1050 na coluna de 1,0 m de comprimento e 12,5 cm de diâmetro à pressão e à temperatura de alimentação de, respectivamente, 3,0 bar e 298,0 K simulada em *Aspen Adsorption* é representada pela Figura 48. Todas as especificações dessa simulação (incluindo modelagem) são semelhantes à da curva de ruptura da mesma mistura em C141 na coluna dimensionada a partir do *scale-up* do sistema experimental proposto por Rios *et al.* (2014). Percebe-se que o tempo de ruptura em WV 1050 do componente mais adsorvido, dióxido de carbono, é de 130 segundos, maior que o tempo escolhido para etapa de adsorção (120 s). Este tempo de ruptura é menor que o tempo de ruptura do C141, que foi de 700 segundos (Figura 30). A redução do tempo de ruptura para o WV 1050 foi também

verificada experimentalmente por Rios *et al.* (2014). Este resultado é particularmente importante pois demonstra a capacidade do modelo proposto por este trabalho de discriminar diferentes materiais adsorventes.

4.2.5.5 Rendimento da PSA com WV 1050

Supondo que o leito de C141 fosse trocado por WV 1050, calculamos o novo rendimento da PSA. Para esta simulação com este adsorvente, foram utilizadas as especificações descritas no item 4.2.2, com exceção dos parâmetros de equilíbrio, de transferência de massa e das características físicas do adsorvente, que foram utilizados os reportados nas Tabelas 21, 22 e 23.

A Tabela 24 mostra os rendimentos da PSA simulada com WV 1050. A pureza obtida foi em torno de 4 % maior que a obtida com o C141, enquanto que a recuperação de dióxido de carbono na corrente de produto foi aproximadamente 13 % inferior. A produtividade apresentou um decréscimo de 0,19 t CO₂ kg⁻¹ ano⁻¹. O tempo para atingir o *Cyclic Steady State* foi metade do tempo na simulação base com C141.

Tabela 24 – Rendimentos da PSA simulada em WV 1050.

Pureza CO ₂ (%)	Recuperação CO ₂ (%)	Produtividade (t CO ₂ kg ⁻¹ ano ⁻¹)	CSS (ciclos)
26,38	46,89	0,53	6

O carbono ativado WV 1050 apresenta uma seletividade (CO₂:N₂) calculada por Langmuir Estendido para a condição da etapa de adsorção (3,0 bar e 298 K) de 10,33, enquanto que, para o C141, o valor é 9,30. Essa diferença explica a maior pureza do produto obtida pelo WV 1050. A menor recuperação e a menor produtividade para o WV 1050 em relação ao C141 são explicadas partir da análise da quantidade adsorvida do componente de interesse (dióxido de carbono) na condição de adsorção (3,0 bar e 298 K) e na condição de regeneração (1,0 bar e 298 K). A diferença entre essas quantidades (capacidade de trabalho) calculadas por Langmuir Estendido é de 0,45 mol kg⁻¹ para o WV 1050 e de 0,63 mol kg⁻¹ para o C141, representando a quantidade que o leito consegue produzir (ou recuperar) desse componente.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho realizou um estudo do desempenho do simulador comercial *Aspen Adsorption* na simulação da separação de dióxido de carbono a partir de gases de queima nos carbonos ativados C141 e WV 1050. O software apresentou resultados satisfatórios para esse objetivo e para a estimativa de parâmetros relacionados ao equilíbrio de adsorção do sistema, descritos pelo modelo Langmuir.

Primeiramente, foi validado o modelo proposto para adsorção em leito fixo da mistura 10% de hélio, 15% de dióxido de carbono e 75% de nitrogênio no C141. Os resultados foram comparados com os experimentos e com as simulações realizadas por [Rios et al. \(2014\)](#) e por [Correia et al. \(2014\)](#). Os resultados das curvas de ruptura e dos perfis de temperatura, utilizando número de nós da malha de resolução a partir de 100, apresentaram comportamentos semelhantes aos reportados nas literaturas avaliadas. Pôde-se obter ainda o perfil de concentração ao longo da coluna durante a adsorção para os dois componentes adsorvidos, juntamente com o perfil de pressão da coluna.

A partir do *scale-up* do sistema com C141 analisado, foi dimensionada uma PSA com duas colunas operando com quatro passos, de acordo com o ciclo *Skarstrom* (adsorção, despressurização ou *blowdown*, purga e repressurização). As colunas da PSA proposta possuem 1,0 m de comprimento e 12,5 cm de diâmetro. A alimentação do sistema é a 298 K e 3,0 bar com composição de 15% de CO₂ e 85% de N₂ (base molar), enquanto a pressão de regeneração é de 1,1 bar. O rendimento da separação estudada em C141 para as condições de projeto chegou a aproximadamente 23% de pureza, 60% de recuperação de CO₂ na corrente de produto e produtividade de 0,72 t CO₂ kg⁻¹ ano⁻¹. O método de discretização utilizado e o número de nós da malha de resolução não afetam significativamente esses valores. Foram avaliados os efeitos da variação de algumas variáveis de projeto, como vazão de purga e de alimentação, dimensões das colunas, composição de alimentação e tempos das etapas do ciclo *Skarstrom*, obtendo as seguintes tendências:

- O aumento da vazão de alimentação favorece o aumento da pureza do produto com relação ao dióxido de carbono, entretanto, diminui a recuperação e favore a produtividade.
- A variação da vazão de purga não compromete a pureza, entretanto a elevação dessa corrente melhora os resultados da recuperação e da produtividade.
- A recuperação de CO₂ na corrente de produto é aumentada com uma variação positiva do valor do comprimento da coluna. A pureza possui comportamento contrário, bem

como a produtividade. As mesmas tendências são observadas para a elevação no valor do diâmetro do leito.

- Aumentando-se a fração molar de dióxido de carbono na corrente de alimentação, há um ganho no valor tanto da pureza quanto da recuperação e da produtividade de dióxido de carbono.
- A elevação do tempo da etapa de adsorção e, conseqüentemente, da de purga favorece a pureza de CO₂, mas compromete a recuperação e a produtividade.
- A pureza e a recuperação do dióxido de carbono na corrente de produto são minimamente alteradas variando-se o tempo das etapas de *blowdown* e de pressurização, entretanto, a produtividade diminui significativamente com aumento desse parâmetro.

Variando-se esses parâmetros analisados no adsorvente C141, a pureza obtida pode chegar a 30%, a recuperação pode atingir 75% e a produtividade ser 1,02 t CO₂ kg⁻¹ ano⁻¹. Considerando as condições originais do projeto da PSA, os resultados para o WV 1050 são: pureza de dióxido de carbono na corrente de produto em torno de 26,5 %, recuperação de 47 % e produtividade de 0,53 t CO₂ kg⁻¹ ano⁻¹. Os rendimentos obtidos com os carbonos ativados estudados para captura de dióxido de carbono estão de acordo com o reportado na literatura para este tipo de operação PSA, com duas colunas e quatro ciclos. Entretanto, esses resultados ainda não são suficientes para que o processo seja viável. É necessário, portanto, uma melhoria no processo, adicionando mais colunas e mais passos, e otimizando condições de temperatura e de pressão, principalmente, das etapas de adsorção e de regeneração.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEYEMO, A.; KUMAR, R.; LINGA, P.; RIPMEESTER, J.; ENGLEZOS, P.; "Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column", *Int. J. Green. Gas Con.*, v. 4, p. 478 (2010).
- ASPEN ADSIM; "Adsorption Reference Guide 2004.1", *Aspen Technology*, Cambridge-MA, USA (2005).
- BAE, Y.; MULFORT, K.L.; FROST, H.; RYAN, P.; PUNNATHANAM, S.; BROADBELT, L.J.; HUPP, J.T.; SNURR, R.Q.; "Separation of CO₂ from CH₄ Using Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks", *Langmuir*, 24, 8592-8598 (2008).
- BASTOS-NETO, M.; "Hydrogen Purification and Storage by Adsorption in Porous Materials". *Doctoral Thesis* - University of Leipzig, Germany (2011).
- BELMABKHOUT, Y.; SAYARI, A.; "Adsorption of CO₂ from Dry Gases on MCM-41 Silica at Ambient Temperature and High Pressure. 2: Adsorption of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ Binary Mixtures", *Chem. Eng. Sci.*, v. 64, p. 3729-3735, 2009.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N.; "Transport Phenomena, revised second edition", *Wiley International*, New York (2006).
- CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J.; "Adsorption Technology and Design", *Elsevier Science & Technology Book*, ISBN: 0750619597 (1998).
- CASTELLAN, G.W.; "Adsorção sobre Sólidos: Em Fenômenos de Superfície", Físico-Química, *Livros Técnicos e Científicos*, 3^a edição, Rio de Janeiro (1978).
- CAVENATI, S.; GRANDE, A.C.; RODRIGUES, A.E.; "Separation of CH₄/CO₂/N₂ Mixtures by Layered Pressure Swing Adsorption for Upgrade of Natural Gas", *Chemical Engineering Science*, 61, 3893-3906 (2006).
- CHOU, C. T. & CHEN, C.Y.; "Carbon dioxide recovery by vacuum swing adsorption", *Separation and Purification Technology*, 39(1-2), 51-65 (2004).
- CHUI, S.S.Y.; LO, S.M.F.; CHARMANT, J.P.H.; ORPEN, A.G.; WILLIAMS, I.D.; "A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n", *Science*, v. 283, p. 269-302 (1999).

- CORREIA, L. S.; RIOS, R. B.; MORENO, J. D.; TORRES, A. E. B.; “Efeito do calor de adsorção da mistura CO₂-N₂ na temperatura de saída de uma coluna de leito fixo”, *XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, Florianópolis – SC, Brasil (2014).
- DABROWSKI, A.; “Adsorption – from theory to practice”, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135 – 224 (2001).
- DANTAS, T.L.P.; “Separação de Dióxido de Carbono por Adsorção a partir de Misturas Sintéticas do Tipo Gás de Exaustão”, *Tese de Doutorado* – Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil (2009).
- DENG, S.G.; “Sorbent Technology”, submitted to *Encyclopedia of Chemical Processing* Ed. by S. Lee, Marcel Dekker, Inc. New York-NY (2004).
- DO, D.D.; “Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering”, *Imperial College Press*, Vol. 2, London (1998)
- FONSECA, N. A. A.; “Simulação do Processo de Adsorção PSA para Separação da Mistura Etanol-Água”, *Tese de Doutorado* – Universidade Estadual de Campinas, Brasil (2011).
- GHOUFI, A.; GABEROVA, L.; ROUQUEROL, J.; VINCENT, D.; LLEWELLYN, P.L.; MAURIN, G.; "Adsorption of CO₂, CH₄ and their Binary Mixture in Faujasite NaY: A Combination of Molecular Simulations with Gravimetry–manometry and Microcalorimetry Measurements", *Microporous and Mesoporous Materials*, 119, 117-128 (2009).
- GLUECKAUF, E., COATES, J. I.; “Theory of chromatography. Part 4 - The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatogram and on the effectiveness of separation”, *Journal of the Chemical Society*, 1315 (1947).
- GLUECKAUF, E.; “Theory of chromatography. Part 10 - Formula for diffusion into spheres and their application to chromatography”, *Trans Faraday Soc.*, 51, pp.1540 – 1551 (1955).
- GOMES, V. & YEE, K.; “Pressure swing adsorption for carbon dioxide sequestration from exhaust gases”, *Separation and Purification Technology*, 28, 161–171 (2002).
- GONÇALVES, D.V. “Simulação molecular da adsorção de gases em estruturas metalorgânicas mesoporosas”, *Dissertação de Mestrado* - Universidade Federal do Ceará, Brasil (2014).

- GRANDE, C. A.; CAVENATI, S.; RODRIGUES, A. E.; “Pressure Swing Adsorption for Carbon Dioxide Sequestration”, *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, Rio de Janeiro (2005).
- IEA (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY); “CO₂ emissions from fuel combustion – 2014 Edition Highlights”, disponível em: <http://www.iea.org/publications/freepublications>. Acessado em 25/01/2015.
- IPCC (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE); “Introduction on Climate Change 2013 – The Physical Science Basis”, *Cambridge University Press*, Cambridge, UK e Nova York, NY (2013).
- IPCC (INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE); “Special Report on Carbon Capture and Storage”, *Cambridge University Press*, Cambridge, UK (2011).
- KELLER, J.U; STAUDT, R.; “Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms”, *Springer*, Boston (2005).
- KHAJURIA, H.; “Model-based Design, Operation and Control of Pressure Swing Adsorption Systems”, *PhD Thesis – Imperial College London, United Kingdom* (2011).
- KO, D., SIRIWARDANE, R., BIEGLER, L. T.; “Optimization of a Pressure-Swing Adsorption Process Using Zeolite 13X for CO₂ Sequestration”, 339–348 (2003).
- LANGMUIR, I.; “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum”, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403 (1918).
- LI, J.-R., MA, Y., MCCARTHY, M. C., SCULLEY, J., YU, J., JEONG, H.-K., BALBUENA, P. B., Zhou, H.-C.; “Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks”, *Coordination Chemistry Reviews*, 255 (15-16), 1791–1823 (2011).
- MORO, D.B.; “Captura e Armazenamento de CO₂”, *Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil* (2006).
- PIRES, J.C.M.; MARTINS, F.G.; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; SIMÕES, M.; “Recent Developments on carbon capture and storage: an overview”, *Carbon Capture & Storage*, 89, 1446-1460 (2011).
- RACKLEY, S. A.; “Carbon Capture and Storage”, *Elsevier* (2010).

-
- RIOS, R.B.; “Estudos de Adsorção de Gás Natural: Armazenamento, Transporte e Purificação”, *Dissertação de Mestrado* – Universidade Federal do Ceará, Brasil (2011).
- RIOS, R. B.; CORREIA, L. S.; SILVA, G. B.; BASTOS-NETO, M.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE, C. L.; “Carbon dioxide-nitrogen separation through dynamic bed measurements for CCS processes”, *X Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Guarujá-SP (2014).
- RIOS, R. B.; CORREIA, L. S.; BASTOS-NETO, M.; TORRES, A. E. B.; HATIMONDI, S. A.; RIBEIRO, A. M.; RODRIGUES, A. E.; CAVALCANTE, C. L.; AZEVEDO, D. C. S.; “Evaluation of carbon dioxide-nitrogen separation through fixed bed measurements and simulations”, *Adsorption*, Vol. 20, Issue 8, pp 945-957 (2014).
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; “Adsorption by Powders & Porous Solids”, *Academic Press*, Vol.1, San Diego, CA (1999).
- RUTHVEN, D.M.; “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, *Wiley*, New York (1984).
- SANTOS, M. P. S.; “Advanced Modelling of PSA Processes for Biogas Upgrading”, *Master Thesis* – Universty of Porto, Portugal (2011).
- SECCHI, A. R.; “Modelagem e Simulação de Processos – Parte I: Introdução”, *Apostila do Curso de Modelagem e Simulação de Processos* – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (1995).
- SILVA, F. W. M.; “Estudos de Adsorção de CO₂ na Estrutura Metalorgânica Cu-BTC Impregnada com Líquidos Iônicos por Técnicas Experimentais e de Simulação Molecular”, *Tese de Doutorado* – Universidade Federal do Ceará, Brasil (2014).
- SILVINO, P. F. G.; “Uso de Modelos Virtuais para Caracterização de Carbono Ativado”, *Dissertação de Mestrado* – Universidade Federal do Ceará, Brasil (2014).
- SIRCAR, S. & HUFTON, J. R.; “Why does the Linear Driving Force model for adsorption kinetics work?”, *Adsorption - Journal of the International Adsorption Society*, 6(2): p. 137-147 (2000).
- SKARSTROM, C. W.; “Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption”, *US Patent 2944627* (1960).
-

-
- STRICKWERDA, J. C.; “Finite Difference Schemes and Partial Differential Equations”, *Chapman & Hall* (1989).
- TAKAMURA, Y.; NARITA, S.; AOKI, J.; UCHIDA, S.; “Application of High-Pressure Swing Adsorption Process for Improvement of CO₂ Recovery System from Flue Gas”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Volume 79 (2001).
- WHITE, C.M.; STRAZISER, B.R.; GRANITE, E.J.; HOFFMAN, J.S.; PENNLINE H.W.; “Separation and Capture of CO₂ from large stationary sources and sequestration in geological formations – coalbeds and deep saline aquifers”, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53, 645-715 (2003).
- WONG, S.; BIOLETTI, R.; “Carbon dioxide Separation Technologies”, *Carbon & Energy Management*, Alberta Research Council, Edmonton, Alberta, Canadá (2002).
- YANG, R.T.; “Gas Separation by Adsorption Processes”, Vol.1, *Butterworths*, Boston (1987).
- YU, H.; ZHOU, L.; CHENG, J.; HU, Q.; “Predictions of the Adsorption Equilibrium of Methane/Carbon Dioxide Binary Gas on Coals Using Langmuir and Ideal Adsorbed Solution”, *International Journal of Coal Geology*, 73, 115-129 (2008).
- XIAL, G.; WEBLEY, P, HOADLEY, A.; HO, M; WILEY, D.; “Low Cost Hybrid Capture Technology Development”, *CO₂CRC Report No: RPT13-4321* (2013).
- XUAN, W; ZHU, C; LIU, Y; CUI, Y.; “Mesoporous metal-organic framework materials”, *Chem. Soc. Rev.*, v. 41, p. 1677-1695 (2012).