



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

JEAN FABER ARAÚJO ALVES

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA HÍBRIDO PSA/TSA APLICÁVEL A
SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO DE PRODUTOS DA REFORMA A VAPOR**

FORTALEZA

2016

JEAN FABER ARAUJO ALVES

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA HÍBRIDO PSA/TSA APLICÁVEL A SEPARAÇÃO
DE HIDROGÊNIO DE PRODUTOS DA REFORMA A VAPOR

Dissertação apresentado ao Programa De Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Fabíola Leite Almeida.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A479d Alves, Jean Faber Araujo.
Desenvolvimento de sistema híbrido PSA/TSA aplicável à separação de hidrogênio de produtos da reforma a vapor / Jean Faber Araujo Alves. – 2016.
69 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Fortaleza, 2016.
Orientação: Profa. Dra. Ana Fabíola Leite Almeida.
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar freire.

1. Separação de hidrogênio por adsorção. 2. Gás de síntese. 3. Carbono ativado. I. Título.

CDD 620.1

JEAN FABER ARAÚJO ALVES

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA HÍBRIDO PSA/TSA APLICÁVEL À
SEPARAÇÃO DE HIDROGÊNIO DE PRODUTOS DA REFORMA A VAPOR

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica. Área de Concentração: Processos, Equipamentos e Sistemas para Energias Renováveis.

Aprovada em 30/09/2016

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dra. Ana Fabíola Leite Almeida (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Nivaldo Aguiar Freire (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. William Magalhães Barcellos
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Enrique Vilarrasa Garcia
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais e familiares, que me
acompanham e incentivam desde o início.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por seu amor, auxílio e socorro bem presente na hora da angústia, bem como sua presença constante.

Aos meus pais, Luiz Carlos e Maria Rosilene, e familiares que tem me acompanhado de perto e me incentivado para o que é bom desde o início da minha vida. Muito obrigado!

Aos professores Francisco Nivaldo Aguiar Freire, William Magalhães Barcellos e Ana Fabíola Leite Almeida do PPGEM pelo apoio e principalmente sua paciência comigo durante esse período de tempo trabalhando juntos.

Aos demais professores do PPGEM e ao Secretário Valdi Matos que mostrou profissionalismo e companheirismo durante esses anos.

Ao Prof. Moisés Bastos-Neto, Drs. Enrique Vilarassa-García, Débora Maia e ao Doutorando Rafael Siqueira, que também contribuíram bastante para a realização deste trabalho e sempre se mostraram muito solícitos, mesmo pertencendo a outro grupo de pesquisa e programa de pós-graduação.

Aos colegas do LAFFER, Francisco Marconi, Paulo Hebert, Edwalder Teixeira, Talison Melo, Igor Souza e Dayse Roberta que participaram em algumas etapas deste projeto e sempre se mostraram bastante solícitos em me prestar ajuda. Aos outros participantes do grupo, Felipe Mota, Ana Paula Silva, Raquele Freitas, Antônio Paulo, dentre outros, que conviveram comigo de forma respeitosa e alegre, mostrando preocupação com meu trabalho e oferecendo palavras de ânimo.

Ao mestre e colega de turma Welkson Carneiro e ao graduando Thiago Dantas que se dispuseram em me ajudar na montagem do equipamento e análise dos resultados experimentais.

Aos demais colegas do LPACO₂ que sempre me trataram muito bem, proporcionando também momentos edificantes e alegres.

Aos irmãos em Cristo que oraram por mim neste período de trabalho e sempre se mostraram interessados em saber como estava meu desempenho e problemas que estavam sendo enfrentados.

A minha namorada Marisa Sales Pereira, que embora tenha chegado no final desse período sempre procurou contribuir para que esse dia chegasse, de forma silenciosa, com palavras e perguntas, com orações ou compreendendo o desgaste e o tempo limitado.

A todos que de alguma forma contribuíram, meu muito obrigado.

RESUMO

O hidrogênio tem se mostrado como uma alternativa promissora no cenário energético mundial. Considerado como um combustível de queima limpa, por não produzir substâncias particuladas nem óxidos de carbono, seu uso se adequa às exigências do contexto atual que o planeta enfrenta. Uma das formas de se produzir hidrogênio é por meio de conversões termoquímicas, Reforma a Vapor de Hidrocarbonetos ou gaseificação da biomassa. Entretanto, a corrente de produto que é gerada apresenta em sua composição, além do hidrogênio, espécies causadoras de impactos ambientais potencialmente negativos. Dentre as tecnologias aplicáveis à separação de hidrogênio a partir destes produtos, estão os processos cíclicos de separação por adsorção. Por essa razão, foi desenvolvido um Sistema de Separação por Adsorção híbrido, que permitiu o estudo das etapas de um ciclo PSA/TSA, em um leito preenchido com carbono ativado WV1050 e percorrido por uma mistura equimolar de gás de síntese. O equilíbrio de adsorção foi avaliado por meio de gravimetria, obtendo-se as isotermas de adsorção, e a cinética de adsorção foi aproximada pelo modelo LDF. Simulações foram desenvolvidas para obtenção de curvas de *breakthrough* que permitissem o cálculo da capacidade teórica do leito. Foi utilizado modelo matemático clássico e as simulações foram desenvolvidas em ambiente gPROMS® (*Process System Enterprise, London, UK*). Verificou-se experimentalmente, nas condições testadas, a rápida saturação do leito quando este era pressurizado com a própria mistura de alimentação (Gás de Síntese). O equilíbrio de adsorção para ambas as espécies sobre o WV1050 pode ser descrito pelo Modelo de Langmuir e o calor de adsorção pode ser calculado a partir da equação de Van't Hoff. A capacidade teórica do leito, para a quantidade de CO adsorvida, obtida por simulação foi comparada com a quantidade adsorvida que a isoterma experimental fornecia, na mesma pressão e temperatura de 30°C. Para pressões de 3,5 e 5 bar, foi verificado que o modelo forneceu um valor ligeiramente maior que o apresentado pela isoterma.

Palavras-chave: Separação de hidrogênio por adsorção. Gás de síntese. Carbono ativado.

ABSTRACT

The hydrogen has been showed as a promising alternative in the world energetic scenario. Considered like a clean combustion fuel, for doesn't produce particulates and carbon oxides, its use fits to requirements of nowadays context that the planet faces. One of the way to produce hydrogen is by thermochemical conversions, Steam Reforming of Hydrocarbons or biomass gasification. However, the product's current that is generated presents in its composition, in addition to hydrogen, species that causes potentially negative environmental impacts. Between technologies applied to the hydrogen separation from these products are the cyclic processes of separation by adsorption. For this motive was developed a hybrid system of separation by adsorption, that permits the study of PSA/TSA cyclic steps, in a bed filled with activated carbon WV1050 and percolated by a syngas equimolar mixture. The adsorption equilibrium was evaluated by the gravimetric technique, obtaining the adsorption isotherms, and kinetic was approached by LDF model. Simulations were developed to produce breakthrough curves that permitted the determination of theoretical bed capacity. Was used a classical mathematic model and the simulations were made in gPROMS[®] environment (Process System Enterprise, London, UK). Was experimentally verified, in tested conditions, the fast bed saturation when it was pressurized with the feed mixture (Syngas). The adsorption equilibrium of booth species on WV1050 could be described by the Langmuir Model and the heat of adsorption could be calculated by the Van't Hoff equation. The theoretical bed capacity, for the CO adsorbed quantity, obtained by simulation was compared with the adsorbed quantity that the experimental isotherm showed, in the same pressure and temperature of 30°C. For pressures of 3,5 and 5 bar, was verified that the model provided a slightly higher value that the showed by the isotherm.

Keywords: Hydrogen separation by adsorption. Syngas. Activated carbon.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Vista expandida da estrutura interna de uma partícula de carbono ativado.....	31
Figura 2	– Representações gráficas do equilíbrio de adsorção: a) Isotermas b) Isobáricas e c) Isostéricas.....	33
Figura 3	– Isotermas para o equilíbrio de adsorção de metano sobre carbono ativado em cinco temperaturas distintas	33
Figura 4	– Trajetória de uma partícula de adsorbato deixando o seio da fase fluida em direção ao interior da partícula.....	34
Figura 5	– Regeneração do adsorvente por variação da temperatura e/ou pressão.....	36
Figura 6	– Ilustração do interior de uma coluna de adsorção com alguns fenômenos importantes.....	39
Figura 7	– Desenho esquemático do sistema de separação construído.....	46
Figura 8	– Fotos do sistema desenvolvido: a) Vista frontal. b) Vista lateral e c) Vista superior.....	47
Figura 9	– Microbalança convencional (à esquerda) e magnética (à direita).....	48
Figura 10	– Aquecimento do leito de adsorção, preenchido com carbono ativado (ddp = 20V).....	53
Figura 11	– Aquecimento do leito de adsorção, preenchido com carbono ativado (ddp = 30V).....	53

Figura 12	– Arrefecimento do leito preenchido após aquecimento com ddp de 30V e perfil de temperatura no tanque de água.....	54
Figura 13	– Perfil de temperatura para a base e o topo do leito de adsorção e água no interior do tanque, com sistema de refrigeração acionado....	54
Figura 14	– Curva de <i>breakthrough</i> para o monóxido de carbono na Corrida 1.....	56
Figura 15	– Curva de <i>breakthrough</i> para o monóxido de carbono na Corrida 2.....	56
Figura 16	Isotermas de equilíbrio para a adsorção H ₂ sobre carbono ativado em três temperaturas distintas.....	58
Figura 17	– Isotermas de equilíbrio para a adsorção de CO sobre carbono ativado em três temperaturas distintas.....	58
Figura 18	– Comparação entre as isotermas de CO e H ₂ sobre o VW 1050 em três temperaturas distintas.....	59
Figura 19	– Curva de <i>breakthrough</i> para simulação 1.....	62
Figura 20	– Curva de <i>breakthrough</i> para simulação 2.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Principais características de cada tipo de ligação.....	29
Tabela 2	–	Processos comerciais de adsorção e adsorventes utilizados	31
Tabela 3	–	Composição percentual molar relativa de H ₂ e CO nas Corridas 1 e 2.....	55
Tabela 4	–	Parâmetros da equação de Langmuir nas respectivas temperaturas As grandezas q _m e b estão respectivamente em mol/Kg e Pa ⁻¹	59
Tabela 5	–	Valores gerados a partir da metodologia de cálculo apresentada seção 6.3 para determinação do calor isotérico de adsorção do CO sobre WV1050. Onde: q [=] mol/Kg, P [=] bar, Inclinação [=] 10 ⁻³ K ⁻¹ e ΔH _{ads} [=] KJ/mol.....	60
Tabela 6	–	Dados de entrada importantes nas simulações desenvolvidas.....	61
Tabela 7	–	Comparação dos valores experimentais e teóricos para a quantidade adsorvida de CO sobre o WV1050.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PSA *Pressure swing adsorption*

TSA *Temperature swing adsorption*

RTM Resistência à transferência de massa

LDF *Linear driving Force*

BM Balanço de Massa

BE Balanço de Energia

ddp Diferença de potencial ou tensão aplicada

LISTA DE SÍMBOLOS

P	Pressão termodinâmica do sistema
T	Temperatura do Sistema
N_2	Nitrogênio
CO	Monóxido de Carbono
H_2	Hidrogênio
t	Medida temporal
k_{ef}	Coefficiente global ou efetivo de transferência de massa.
z	Componente de comprimento linear na direção axial
q	Concentração de adsorbato na fase adsorvida no equilíbrio
\bar{q}	Concentração instantânea de adsorbato na fase adsorvida
u	Velocidade de escoamento da fase gás
C_g	Concentração do adsorbato na fase gás
D_{ax}	Dispersão axial de massa da fase gás
ε	Porosidade do leito
ε_p	Porosidade da partícula
ρ_s	Densidade do sólido adsorvente
\tilde{c}_g	Calor específico da fase gás
\tilde{c}_s	Calor específico do sólido
T_g	Temperatura da fase gás
T_w	Temperatura da parede da coluna de adsorção
ΔH	Entalpia ou calor de adsorção
ρ_w	Densidade da parede do tubo
α_w	Razão entre a área superficial interna do leito e o volume de sua parede
h_w	Coefficiente de transferência de calor entre a fase gás e a parede da coluna
c_w	Calor específico da parede da coluna

D	Diâmetro externo da parede da coluna
L	Comprimento da coluna de adsorção
d_i	Diâmetro interno da coluna de adsorção
d_p	Diâmetro médio de partícula
r_p	Raio médio de partícula
v	vazão volumétrica da fase gás em escoamento
q_{max}	Concentração máxima de adsorbato na fase adsorvida
K_L	Constante de afinidade da equação de Langmuir
R	Constante dos gases ideais
D_m	Difusividade molecular média para sistemas binários
M_i	Massa molecular da espécie i
M_j	Massa molecular da espécie j
σ_{ij}	diâmetro molecular de colisão entre a molécula i e a molécula j
Ω_{Dij}	Função adimensional da temperatura e do campo potencial intermolecular para uma molécula da espécie i e uma molécula da espécie j
k_g	Condutividade térmica da fase gás
y_i	Fração molar da espécie i
$\tilde{c}_{g,i}$	Calor sensível da espécie i
y_j	Fração molar da espécie j
$\tilde{c}_{g,j}$	Calor sensível da espécie j
®	Marca registrada
m_{exc}	Massa de adsorbato que se encontra adsorvida
Δm	Varição de massa experimentada pelo sólido no porta amostra da balança
V_{sol}	Volume de sólido inserido no porta amostra da balança
V_b	Volume do porta amostra da balança
ρ	Densidade do fluido no interior da balança
$C_{saída}$	Concentração de adsorbato na saída da coluna de adsorção

C_{ent}	Concentração de adsorbato na entrada da coluna de adsorção
t_{st}	tempo estequiométrico
\dot{n}	Vazão molar que alimenta o leito
n_t	Número de mols de CO no interior do leito
n_g	Número de mols de CO na fase gás ao longo do leito
n_{ADS}	Número de mols de CO adsorvido no leito
P_{CO}	Pressão parcial de CO no leito
m_s	Massa total de sólidos preenchendo a coluna
q_{lei}	Capacidade do leito

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
3	REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO	20
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
4.1	Produção de hidrogênio	25
4.2	Separação por Adsorção	28
4.2.1	<i>Sólidos Adsorventes</i>	29
4.2.2	<i>Equilíbrio e Cinética de Adsorção</i>	32
4.2.3	<i>Ciclos PSA e TSA</i>	36
4.3	Modelagem do Sistema de Separação	38
4.3.1	<i>Balanço de Massa (BM)</i>	39
4.3.2	<i>Balanço de Energia (BE)</i>	40
4.3.3	<i>Parâmetros do Modelo</i>	41
5	MATERIAL E MÉTODOS	45
5.1	Materiais	45
5.2	Montagem do Sistema de Separação	45
5.3	Isotermas de Adsorção	47
5.4	Calor de Adsorção	49
5.5	Curvas de <i>Breakthrough</i>	50
5.6	Cálculo da Capacidade do Leito	51

6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
6.1	Funcionamento e Operação do Sistema	52
6.1.1	<i>Subsistema de Aquecimento</i>	52
6.1.2	<i>Subsistema de Arrefecimento e Refrigeração</i>	53
6.1.3	<i>Subsistema de Adsorção e Amostragem</i>	55
6.2	Simulação da Etapa de Adsorção em Leito Fixo	57
6.2.1	<i>Equilíbrio e Calor de Adsorção</i>	57
6.2.2	<i>Simulação em Leito Fixo</i>	60
7	CONCLUSÃO	64
	REFERÊNCIAS	65

1. INTRODUÇÃO

O hidrogênio tem se mostrado como uma alternativa promissora para o cenário energético mundial, tanto na produção de energia como no setor de transportes. Considerado um combustível de queima limpa, por não produzir substâncias tóxicas, particulados e dióxido de carbono, ele se enquadra nas atuais exigências da política de preservação do planeta no que diz respeito às emissões gasosas. Somada às características já citadas, sua elevada entalpia específica, comparada com a de outros combustíveis conhecidos, classifica-o como uma substância combustível em potencial (ATKINS & JONES, 2005).

Contudo em nosso planeta o hidrogênio não é encontrado em sua forma molecular, mas apenas associado a outras espécies, formando substâncias compostas como água, biomassa e fósseis. Daí surge a necessidade do desenvolvimento de processos para obtenção deste gás. Há diversas formas de se produzir hidrogênio, contudo quando feito por meio de conversões termoquímicas a corrente de produto que deixa o reator possui outros componentes além deste gás. Logo para sua utilização em processos que requerem hidrogênio com pureza elevada, como na produção de energia elétrica em células a combustível, tornou-se necessário também o desenvolvimento de processos de separação ou purificação da corrente de produto. Os processos de separação por adsorção têm se mostrado capazes de atender essa necessidade. Aplicações industriais para purificação do hidrogênio, obtido a partir da reforma a vapor de hidrocarbonetos, em plantas PSA (*Pressure Swing Adsorption*) têm sido utilizadas desde a década de 60 para produção de hidrogênio com pureza em torno de 99% e em altas vazões. Além disso, inúmeros trabalhos científicos têm sido publicados com respeito ao estudo e aprimoramento de processos e materiais utilizados na separação e purificação de hidrogênio por adsorção (YANG, 1987; RIBEIRO *et al.*, 2008; BASTOS-NETO, 2011).

A tecnologia PSA tem como vantagens baixas temperaturas de processo, rápidos ciclos de operação e altas vazões de produção, contudo apresenta um elevado consumo energético na compressão da mistura gasosa que alimenta o(s) leito(s) de adsorção. Uma alternativa para reduzir o custo operacional seria substituir parte da energia mecânica consumida no processo por energia térmica, controlando a temperatura no leito, como se verifica nos processos TSA (*Temperature Swing Adsorption*) (RUTHVEN, 1984).

Neste trabalho foi desenvolvido um Sistema de Separação por Adsorção em Leito Fixo, a partir de uma montagem com equipamentos relativamente simples, que fosse capaz de operar em modo PSA/TSA, separando hidrogênio dos produtos da Reforma a Vapor do Metano (RVM). O leito foi preenchido com carbono ativado WV 1050 e percorrido por uma mistura equimolar sintética de gás de síntese (CO e H₂) para realização dos experimentos. Visto que a modelagem de processos de adsorção em leito fixo é um assunto bastante abordado na literatura, com modelos que representam bem sistemas físicos reais, utilizou-se também um modelo clássico para simular o processo e obter a capacidade teórica do leito em dois valores diferentes de pressão.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo principal a montagem de um sistema experimental de adsorção em leito fixo, que avaliasse o efeito da temperatura e da pressão no interior da coluna de adsorção e permitisse a análise da composição da corrente de produto.

Dentre os objetivos específicos estão:

- Obter curvas para o aquecimento e arrefecimento do leito em função do tempo de processo.
- Determinar a composição da corrente de produto por meio do sistema de amostragem desenvolvido
- Construir as isotermas de adsorção monocomponente para o monóxido de carbono e hidrogênio sobre o carbono ativado VW1050, a fim de se obter dados representativos do equilíbrio de adsorção.
- Utilizar modelo matemático clássico de adsorção em leito fixo para simular o comportamento do sistema estudado, comparando a capacidade simulada do leito com a capacidade do adsorvente obtida a partir da isoterma de adsorção.

3. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

CEN & YANG (1986) estudaram a separação de hidrogênio e monóxido de carbono a partir de uma mistura equimolar destas espécies, através de um ciclo PSA de 5 etapas em leito de carbono ativado. As etapas do ciclo e seus respectivos tempos foram: pressurização com hidrogênio (0,5min), adsorção (4min), despressurização co-corrente (6min), blowndown (1,5min) e purga com hidrogênio (3,5min). O tempo total de 15min favoreceu a velocidade com que o sistema atingia o estado estacionário, geralmente no 5º ciclo. Na modelagem do sistema considerou-se a adsorção de ambas as espécies, utilizando-se balanços de massa e de energia, isotermas de adsorção monocomponente e para a mistura binária. Além disso, a cinética de transferência de massa foi avaliada por meio de dois modelos: o modelo de equilíbrio e o modelo LDF. Experimentos físicos também foram conduzidos a fim de validar a modelagem proposta a partir de aparato experimental, detalhadamente descrito. A performance das etapas e do ciclo como um todo foram avaliadas em função de três variáveis: concentração dos produtos nas respectivas correntes de cada etapa, recuperação dos mesmos e produtividade do adsorvente. As seguintes variáveis tiveram seu impacto testado na performance do ciclo: pressão da corrente de alimentação, razão entre os volumes utilizados para purga e alimentação, vazão de alimentação e despressurização co-corrente. A fração de leito utilizado na etapa de adsorção (II), juntamente com o tempo no qual se desenvolve a despressurização co-corrente (III) estão fortemente relacionadas com a pureza e recuperação do CO produzido na etapa do blowndown (IV). A fração de leito não utilizada em II retém boa parte do monóxido dessorvido na zona inicial do mesmo, assim concentra-se o CO na fase adsorvida e aumenta-se a pureza do hidrogênio na corrente de gás que deixa o leito durante a fase III. A razão entre volume de purga para volume de alimentação (P/F) mostrou a necessidade de otimização ($0.06 < P/F < 0.09L$) afim de se obter uma boa combinação de valores para pureza das correntes de CO e H₂ e recuperação de hidrogênio, na pressão de 14,6 atm para a etapa de adsorção. Entretanto para pressões elevadas em II (35 atm) a pureza de hidrogênio não foi muito afetada, contudo a de monóxido de carbono experimentava uma queda com o aumento da razão P/F. O aumento da vazão de alimentação, mantendo-se constante todas as outras condições, reduziu a pureza do do hidrogênio e recuperação do monóxido de carbono, pois houve saturação do leito antes que terminasse a fase de adsorção. Ambas as espécies foram obtidas com pureza acima de 90% e os modelos utilizadas ofereceram resultados razoáveis, sendo que o modelo LDF apresentou resultados com maior proximidade do valor real.

LOPES (2005) utilizou um sistema experimental a fim de purificar por adsorção o H_2 obtido a partir da reforma autotérmica do gás natural. Produzindo ao final da etapa de adsorção um gás com pureza adequada para utilização em células a combustível do tipo PEM. O sistema experimental basicamente possuía quatro módulos ou subsistemas: purificação, processamento de combustível, medição de vazão de insumos e controle e atuação. O módulo de purificação era constituído pela coluna de adsorção com câmaras internas para armazenamento do sólido adsorvente, passagem de ar quente e água de refrigeração. Além disso ela também possuía tubos menores percorrendo seu interior, para passagem de gases quentes de exaustão e água de refrigeração. Com essas características a coluna poderia ser percorrida, em contato direto, pela mistura gasosa que deixa o reator, aquecida por contato indireto com ar e gases quentes e resfriada por contato indireto com água de refrigeração. O subsistema de processamento de combustível era onde se dava a reforma autotérmica do gás natural seguida pela reação de shift, fornecendo a alimentação do módulo de purificação e fonte de calor para aquecimento do mesmo. Todos os insumos que são alimentados ao módulo de purificação passam por medidores de vazão e pressão, enquanto o sistema de controle e atuação distribui a potência necessária para a operação de todos os equipamentos que constituem o sistema experimental, podendo também ser acompanhadas variáveis importantes do processo, como temperatura. O principal objetivo deste trabalho foi caracterizar o comportamento térmico do módulo de purificação, a fim de que se pudesse projetar um ciclo de trabalho onde fosse produzido hidrogênio purificado a partir do gás de síntese que deixa o subsistema de processamento de combustível. Para isso foi estudado um ciclo TSA com 4 etapas: purificação, aquecimento, purga e arrefecimento; também foram acompanhadas duas variáveis ao longo do tempo: temperatura na coluna e composição da corrente que deixa a coluna. A temperatura do leito foi acompanhada em quatro pontos distintos, por meio de termopares. A equação diferencial parcial para condução de calor bidimensional em coordenadas cartesianas foi utilizada para modelagem do sistema e simulação da etapa de aquecimento. As simulações foram desenvolvidas a partir do software *FEHT (Finite Elements Heat Transfer)*, utilizando a técnica de elementos finitos com geometria triangular. A composição da corrente de saída do leito foi caracterizada a partir do uso de cromatógrafo gasoso. Utilizando ar quente a 400°C , água para refrigeração do sistema, H_2 ultrapuro para purga, uma coluna preenchida com zeólita 5A e a partir dos resultados obtidos projetou-se o seguinte ciclo de trabalho: 50 minutos de aquecimento, 10 minutos de arrefecimento (com purga de H_2 ultrapuro), 60 minutos de adsorção (com resfriamento ainda funcionando).

RIBEIRO *et al* (2008) estudou a produção de hidrogênio purificado a partir de uma mistura composta por cinco espécies (CO, CO₂, N₂, CH₄, H₂) através de simulações de uma planta PSA com leito unitário e múltiplos leitos (4 no total). Em ambos os arranjos, o leito era composto por uma camada inicial de carbono ativado que era seguido por uma camada de zeólitas. Foram consideradas 8 etapas em ambos os sistemas: Adsorção, 2 despressurizações co-correntes por equalização de pressão, blowdown, purga, 2 pressurizações contracorrente por equalização de pressão e pressurização contracorrente final. Nas simulações com leito unitário foram avaliados 3 diferentes tipos de modelos, já conhecidos e validados na literatura: um modelo completo e dois modelos reduzidos. O modelo completo considera que o sólido, a fase gás e as paredes da coluna não estão em equilíbrio térmico e que o processo de transferência de massa está limitado pela Resistência a Transferência de Massa (RTM) nos macro e microporos. Tal consideração aumenta o tempo e o esforço computacional envolvido nas simulações, entretanto considera fenômenos reais e que podem ter influência considerável no resultado final. Os modelos reduzidos consideram que a RTM se dá apenas nos microporos do adsorvente, diferindo entre si pelo fato de que um deles considera equilíbrio térmico entre a fase gás e a fase sólida (adsorvente), mas não com a parede do tubo, enquanto o outro considera que estas três fases estão em equilíbrio térmico. Os modelos reduzidos dão origem a balanços de energia com duas e uma equação no balanço de energia, respectivamente. Todos os parâmetros presentes nos modelos utilizados (propriedades físicas e de transporte, efeitos térmicos, equilíbrio e cinética de adsorção) foram calculados a partir de correlações, fórmulas e trabalhos anteriores disponíveis na literatura. A performance dos ciclos foi avaliada em termos de três parâmetros: pureza na corrente de saída, recuperação de hidrogênio (como produto purificado a partir do que foi alimentado) e produtividade do adsorvente (mol_{H2}/kg_{ads}/dia). Os parâmetros que tiveram sua influência testada na performance do processo foram vazão de alimentação, razão de vazão entre as correntes de purga e alimentação da fase de adsorção, comprimento do leito de carbono ativado e de zeólita em relação ao comprimento total e por fim o aumento de 10 vezes na difusividade do metano no carbono ativado. O modelo completo e o modelo reduzido com duas equações no balanço de energia (equilíbrio térmico entre fase gás e adsorvente, somente) apresentaram resultados bastante próximos para as simulações desenvolvidas em leito unitário, tal simplificação na modelagem do sistema reduziu em 20% o número de variáveis envolvidas, reduzindo o esforço computacional e assim aumentando a velocidade de cálculo. Verificou-se também que pureza e recuperação são na grande maioria das vezes inversamente proporcionais e que a recuperação é favorecida pelo aumento da vazão de alimentação, redução da razão de vazões de purga por alimentação e redução no tamanho do leito total, enquanto se verifica o

inverso para o aumento da pureza do hidrogênio. Uma difusividade média dez vezes maior para o metano no carbono ativado aumentou consideravelmente os valores obtidos para pureza do hidrogênio. Para a simulação com 4 leitos foi utilizado o modelo completo, e considerado o uso de parte da corrente de produto purificado nas etapas de pressurização e purga dos leitos, diferentemente do sistema com leito unitário que utilizava corrente de hidrogênio com maior pureza para efetuar as mesmas etapas. Contudo este fato não alterou significativamente o resultado final e continuou-se a produzir hidrogênio com 99,99+% de pureza. Contudo para vazões um pouco maiores a pureza do produto final já fica com valor abaixo do especificado na produção de hidrogênio.

BASTOS-NETO (2011) desenvolveu um estudo para purificação e estocagem de hidrogênio utilizando materiais porosos disponíveis comercialmente: zeólitas, carbono ativado e MOFs. Como não havia dados abundantes na literatura para estes tipos de processos, tendo também em vista que o hidrogênio é um importante vetor energético que para ser introduzido de fato no mercado necessita de estudos, desde a sua fase de produção até a distribuição final ao cliente, o autor desenvolveu este trabalho. Nos estudos de purificação, misturas binárias e ternárias, contendo sempre hidrogênio na composição, tiveram seu comportamento em leito fixo avaliado, por meio de simulação computacional e experimentos físicos. As espécies contidas nas misturas correspondem às que estão presentes na corrente de produto da reforma a vapor do metano: N_2 , CH_4 , CO , CO_2 e H_2 . Experimentos em balança gravimétrica foram desenvolvidos a fim de se coletar informações a respeito do equilíbrio de adsorção das moléculas de adsorbato sobre os adsorventes utilizados no leito: carbono ativado AC D55/2 C PSA e zeólita KÖSTROLITH 5ABF, além de outras duas denominadas A e B. Modelos conhecidos na literatura foram utilizados para representar a cinética e o equilíbrio de adsorção na modelagem do leito fixo, tendo suas equações resolvidas através do Método de Euler, utilizando o *Borland Delphi 3.0 (Borland Software Corporation)*. De todas as misturas que tiveram seu comportamento avaliado em leito fixo, somente a que era composta por CO e H_2 foi interessante para este trabalho, pois essa é a mistura cuja separação foi estudada. O equilíbrio de adsorção, em diferentes temperaturas, foi bem predito em todas as situações pelo modelo de Toth e a capacidade de adsorção para o CO das zeólitas se mostrou melhor que a do carbono ativado. Os testes em leito fixo foram realizados a partir da simulação de corridas experimentais em leito fixo, gerando curvas de *breakthrough* que estavam em boa concordância com a de pontos experimentais. Nas curvas simuladas para as zeólitas pode-se perceber que o tempo de *breakthrough* estava subestimado na maioria dos casos nas corridas a altas pressões e baixas

concentrações de CO. Este fato pode ser explicado pela hipótese de operação adiabática do leito, o que não é bem atendido em experimentos de bancada, logo a temperatura real será sempre inferior à simulada. Como a adsorção é favorecida em temperaturas mais baixas o leito real sempre apresentará um tempo maior para atingir sua saturação. Essa diferença na temperatura também afetou a cinética de transferência de massa, fato que pode explicar a diferença no formato das curvas simulada e experimental, principalmente na parte final. Variações nas condições operacionais no experimento físico, como na pressão de operação da coluna, também podem ter influenciado a cinética de transferência de massa. O percentual de CO nas misturas testadas não ultrapassou 20%. A boa concordância entre os valores preditos e experimentais, com a explicação plausível das diferenças encontradas, permitiu concluir que a modelagem adotada para a separação em leito fixo de CO e H₂ mostrou-se satisfatória.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Produção de Hidrogênio

A produção de hidrogênio vem sendo alvo de estudos e aperfeiçoamentos técnicos desde o século passado. Além de importante reagente nas indústrias química, petroquímica e alimentícia, este é um vantajoso combustível do ponto de vista técnico e ambiental. Possui elevada entalpia específica e queima limpa, sem emissão de particulados, substâncias tóxicas e dióxido de carbono (ATKINS & JONES, 2005). O hidrogênio não é uma fonte primária de energia, mas um vetor energético obtido a partir de transformações da matéria. Diversas são as formas para sua obtenção, havendo processos: químicos, eletrolíticos, termoquímicos, fotovoltaicos e biológicos (DA ROSA, 2009).

Geralmente em sua produção vem acompanhado de outros produtos, dependendo do processo, logo sua obtenção em pureza elevada cria a necessidade do desenvolvimento de processos de purificação e separação. Nesta subseção foi enfatizada somente a produção de hidrogênio a partir de conversões termoquímicas, pois estas dão origem à mistura que teve sua separação estudada neste trabalho.

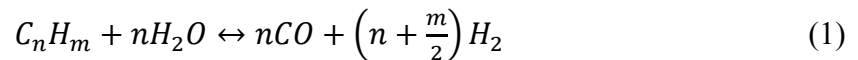
Conversões termoquímicas são processos que ocorrem em temperaturas que vão de 200 a 1400°C, geralmente com decomposição térmica e/ou oxidação dos reagentes. Esta oxidação pode ser parcial ou total, dependendo da quantidade de agente oxidante que se utiliza, sendo a água, o ar atmosférico e o oxigênio os mais utilizados. Em rotas termoquímicas os métodos mais utilizados para produção de hidrogênio são a reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica de hidrocarbonetos, desde os mais leves até os mais pesados. Outra rota é a gaseificação da biomassa, sólida ou líquida, que se desenvolve utilizando os mesmos agentes oxidantes citados anteriormente (BASU, 2013).

A seguir teremos uma breve explicação de cada um destes:

- Reforma a vapor

A reforma de um combustível, seja este sólido, líquido ou gasoso é a sua conversão em uma mistura rica em H₂. Esse tipo de reação é endotérmica, catalítica, ocorre em temperaturas

elevadas e pode se desenvolver em pressão atmosférica ou sistemas pressurizados. A reação principal segue a fórmula geral e simplificada abaixo:



Embora possa-se reformar gasolina, nafta e diesel para obtenção de hidrogênio a reforma a vapor do metano (RVM) é o processo industrialmente mais utilizado.

A RVM se desenvolve geralmente em temperaturas entre 700 e 900°C, na presença de catalisadores de níquel suportados em alumina de baixa área superficial ou aluminatos cerâmicos. Duas medidas se tornam necessárias para preservação do catalisador: excesso de vapor d'água superaquecido, a fim de se evitar o depósito de coque, e pré-tratamento para remoção de enxofre, que acabaria envenenando o mesmo (ROADS2HyCOM, 2008).

- Oxidação parcial:

Processo exotérmico, geralmente não catalítico, que se baseia em uma combustão parcial do reagente, conforme descrito simplificada na equação (3):



Comumente também é seguida pela reação de shift a fim de se maximizar a produção de hidrogênio. Comparada com a reforma a vapor, esta produz uma corrente gasosa com menor conteúdo energético, pela presença do nitrogênio proveniente do ar atmosférico utilizado na queima e menor razão H₂/CO nos produtos, como pode se verificar comparando os índices estequiométricos para essas espécies nas equações (1) e (2). Logo, pode-se concluir que para uma produção em maior escala a reforma a vapor é preferível comparada à oxidação parcial. Contudo, quando se trabalha com matéria-prima ou combustíveis líquidos com ponto de ebulição superior a 260°C, este método mostra-se mais vantajoso, pois o catalisador de níquel poderia sofrer facilmente depósito de coque (ROADS2HYCOM, 2008).

- Reforma autotérmica

É a combinação dos dois processos descritos anteriormente, num único reformador. Em um primeiro estágio tem-se a oxidação parcial dos reagentes, fornecendo a energia necessária para a ocorrência do segundo estágio, que seria a reforma a vapor. É um processo levemente exotérmico e produz uma corrente com menor conteúdo energético quando comparada a da

reforma a vapor, pela presença do nitrogênio oriundo do ar atmosférico, utilizado na etapa da oxidação parcial (**ROADS2HYCOM, 2008**).

- Gaseificação da biomassa

É a conversão da biomassa sólida ou líquida em produtos químicos de valor agregado ou em gases combustíveis, podendo o hidrogênio ser inserido nestes dois grupos. A gaseificação necessita de um meio reacional para ocorrer, dependendo do agente utilizado podemos observar no reator a ocorrência dos três processos que já foram citados: reforma a vapor, oxidação parcial ou reforma autotérmica. Em processos usuais a gaseificação da biomassa é precedida pela pirólise da mesma e pode acontecer paralelamente à combustão. Essas características contribuem para o aumento da complexidade do processo, possibilitando um maior número de reações em um sistema multifásico. Tal fato aumenta o número de produtos gerados e assim reduz a quantidade de hidrogênio que poderia ser obtido a partir da matéria-prima alimentada inicialmente (**CHESF, 1987; BASU, 2013**).

Todos estes processos geralmente têm como uma de suas etapas a reação de shift, descrita em (3), que tem como objetivo maximizar a produção de hidrogênio e reduzir o teor de monóxido de carbono na corrente de produto.



Como resultado temos uma corrente gasosa composta, que necessita passar por uma etapa de purificação a fim de obter-se hidrogênio purificado. **BASTOS-NETO (2011)**, após pesquisa bibliográfica a partir de **YANG (1997)**, **SIRCAR & GOLDEN (2000)** e **RIBEIRO et al (2008)**, apresentou a seguinte faixa de composições para o produto final da reforma a vapor do gás natural, seguida pela reação de shift: 70-80% de hidrogênio, <1% de vapor d'água, <1% de nitrogênio, 3-6% de metano, 1-3% de monóxido de carbono, 15-25% de dióxido de carbono e traços de sulfeto de hidrogênio. Essa corrente é então submetida a um processo PSA para obtenção de hidrogênio com pureza de 98-99,999%. Os gases capturados no leito de adsorção são descartados para a atmosfera, por não apresentar valor comercial nem tampouco poder calorífico, devido à elevada concentração de dióxido de carbono.

O processo de adsorção que foi estudado neste trabalho visou a separação de hidrogênio com pureza elevada a partir de uma mistura simulada equimolar de gás de síntese. Essa mistura poderia ser obtida por meio da RVM sem a ocorrência da reação de shift. Tal via de processo seria interessante, pois poderia fornecer duas correntes com valor agregado e pureza elevada:

monóxido de carbono, produto adsorvido, e hidrogênio, produto não adsorvido. Contudo este trabalho se deteve somente a obtenção de hidrogênio purificado.

4.2 Separação por Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico que ocorre espontaneamente na superfície de um sólido, quando este se encontra em contato com uma porção de moléculas fluidas, em convecção natural ou forçada. Todo sólido possui sua superfície eletricamente desbalanceada, atraindo moléculas fluidas de sua vizinhança a fim de reverter esta situação. Temos assim a formação de uma ligação entre a superfície do sólido e uma molécula que estava no seio da fase fluida. A este processo dá-se o nome de adsorção **(DO, 1998; YANG, 1997)**.

Tomando a interface fluido-sólido como sistema e a partir da relação termodinâmica de Gibbs, podemos provar analiticamente que este é um fenômeno exotérmico, onde a energia liberada por quantidade de moléculas adsorvidas recebe o nome de calor de adsorção **(DO, 1998)**.

Dependendo das características da ligação formada, a adsorção pode ser classificada como física ou química, conhecidas como fisissorção e quimissorção, respectivamente. A Tabela 1, lista as principais características de cada uma destas.

A fisissorção é bastante comum nos processos de separação e purificação de gases e líquidos por adsorção, enquanto a quimissorção está presente no contexto das reações químicas com catalisadores em estado sólido **(RUTHVEN, 1984)**. Como, neste trabalho, será avaliada a separação de duas espécies gasosas, presentes numa mistura equimolar, será dado ênfase ao estudo da fisissorção. Vale ressaltar aqui a diferença entre purificação e separação. Em processos de purificação geralmente a composição das impurezas não ultrapassa 10% p/p na mistura e se está interessado apenas em uma das correntes que será produzida. Nos processos de separação têm-se pelo menos duas correntes importantes sendo geradas a partir da mistura inicial, produto principal e secundário, e a diferença no percentual em massa destas correntes na mistura inicial não é algo discrepante **(YANG, 1997)**.

Tabela 1 – Principais características de cada tipo de ligação.

Fisissorção	Quimissorção
Significativa a baixas temperaturas.	Significativa a elevadas temperaturas.
Baixo Calor de adsorção - 2 a 3 vezes menor que o calor de adsorção da água.	Elevado calor de Adsorção - 2 a 3 vezes maior que o calor de adsorção da água.
Interação não específica com a superfície do sólido.	Interação específica com a superfície do sólido ou sítios de adsorção.
Pode formar mono ou multicamadas de moléculas que estejam adsorvidas.	Formação exclusiva de monocamada.
Processo rápido, não ativado e reversível, que ocorre sem transferência de elétrons.	Processo ativado, podendo ser lento e irreversível, com transferência de elétrons entre a molécula fluida e o sólido.

Fonte: RUTHVEN (1984).

O sólido, as moléculas da fase fluida que serão adsorvidas e a(s) camada(s) que estas formarão sobre o sólido são comumente chamadas, nesse campo de estudo, como: adsorvente, adsorbato e fase adsorvida, respectivamente. Logo esta nomenclatura também será utilizada ao longo deste texto.

4.2.1 Sólidos Adsorventes

Segundo DO (1998, v. 2, p. 1): “O sólido é o coração do processo.”. O sucesso na separação ou purificação de um dado sistema gasoso por adsorção está intimamente ligado à escolha do adsorvente ou meio poroso.

Há propriedades do sólido que são independentes da molécula com a qual ele irá interagir, são estas: área superficial específica (S_a), volume específico de poros (V) e

distribuição do tamanho de poros, sendo conhecidas como propriedades texturais. Contudo também temos propriedades importantes que dependem do par sólido-fluido, como: capacidade na fase adsorvida (q), calor de adsorção (ΔH_a) e a difusividade da molécula fluida nos poros do adsorvente. Além disso, estas últimas propriedades também podem ser influenciadas por variáveis como temperatura, pressão e a presença de outras espécies fluidas no processo.

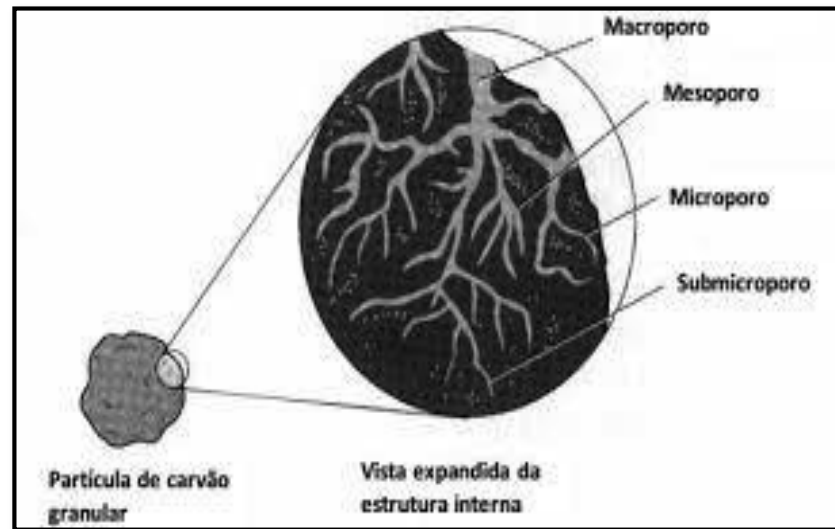
Entretanto na caracterização de um determinado sólido e sua escolha para um processo de adsorção as características texturais do mesmo são o fator preponderante, pois uma elevada área superficial, juntamente com o volume de macro e microporos, são ideais para proporcionar boa capacidade adsorptiva no equilíbrio e boa cinética de difusão das espécies, no interior do sólido, respectivamente. O entendimento desses fatos torna-se simples, pois como a adsorção é um fenômeno de superfície, quanto maior a área superficial de um sólido, maior sua capacidade adsorptiva no equilíbrio. Com relação à porosidade, que também se relaciona diretamente com o valor da área superficial, temos que para uma boa distribuição de tamanho de poros, os macroporos e/ou mesoporos podem servir como canais de escoamento para as moléculas que deixam o seio da fase fluida em direção ao interior da partícula, sendo adsorvidas ao longo dos microporos (DO, 1998; YANG, 1997). Uma técnica bastante utilizada na determinação experimental dessas propriedades é a medição da isoterma de N_2 a 77K sobre o sólido em questão. Neste experimento contabiliza-se o volume de nitrogênio que é adsorvido sobre a matriz porosa, na temperatura de 77K, numa faixa de pressão que vai de zero até o valor de saturação para a temperatura do sistema. Para estudo mais aprofundado deste procedimento consultar DO (1998) e ROUQUEROL *et al.* (2014).

A Figura 1 apresenta a vista expandida da estrutura interna de uma partícula de carbono ativado e a Tabela 2 apresenta os respectivos usos de quatro adsorventes comerciais bastante utilizados em processos de separação em fase líquida ou gasosa: alumina ativada, sílica-gel, carbono ativado e zeólitas.

O adsorvente utilizado neste trabalho será o carbono ativado WV 1050, fornecido pela companhia mineradora norte americana *MeadWestVaco*. Os carbonos possuem elevada área superficial (podendo ir de 300 – 2500 m^2/g) e distribuição heterogênea de tamanho de poros, apresentando em uma mesma partícula micro, meso e macroporos. Sua superfície é predominantemente apolar, a não ser que grupos polares tenham sido introduzidos em proporção significativa na mesma (RUTHVEN, 1984; YANG, 1997). Embora as zeólitas possuam mais afinidade pelo CO que o carbono ativado, a disponibilidade na obtenção deste

em relação às zeólitas, na quantidade que foi utilizada neste trabalho, e a menor temperatura de regeneração requerida pelo mesmo foram fatores preponderantes em sua escolha.

Figura 1 – Vista expandida da estrutura interna de uma partícula de carbono ativado.



Fonte: MACHADO (2010).

Tabela 2 – Processos comerciais de adsorção e adsorventes utilizados.

Processos Comerciais	Adsorventes Utilizados
Separação de n-parafinas e iso-parafinas	Zeólita 5A
Produção de Oxigênio a partir do ar atmosférico	Zeólita 5A
Purificação de hidrogênio	Zeólitas e Carbono ativado
Secagem de gases reagentes	Alumina ativada, Sílica-gel e Zeólita 3A
Remoção de compostos orgânicos a partir do Ar	Carbono Ativado
Remoção de compostos sulfurados a partir do gás natural	Zeólitas
Remoção de etileno e dióxido de carbono a partir do gás natural	Zeólitas
Remoção de NO _x e SO ₂ de gases de exaustão	Zeólitas e Carbono Ativado

Fonte: DO (1998).

4.2.2 Equilíbrio e Cinética de Adsorção.

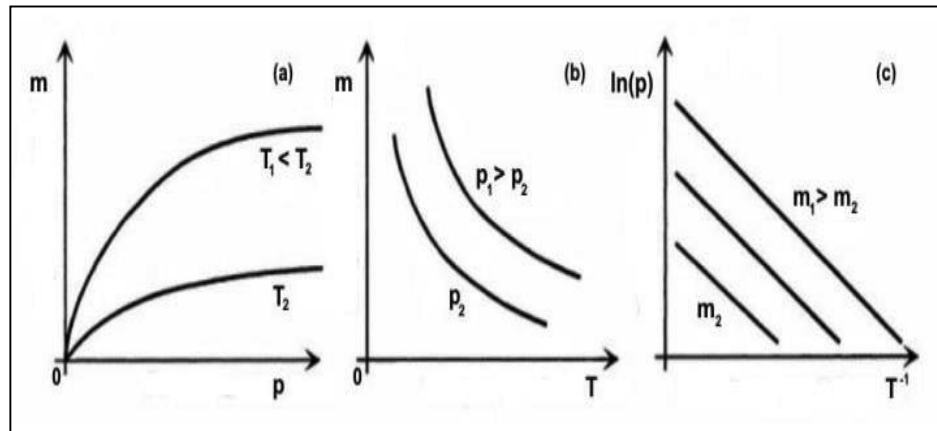
Há dois estudos fundamentais para compreendermos um processo de adsorção e aderir ou não pelo seu uso, a fim de se efetuar uma dada separação: equilíbrio e cinética de adsorção **(DO, 1998)**.

O equilíbrio de adsorção traz informações importantes, como a quantidade máxima de fluido que pode se depositar sobre a superfície interna e externa de um dado sólido, para as condições termodinâmicas do sistema (pressão e temperatura). Tais informações são úteis no projeto de processos, pois conhecendo a capacidade máxima de um leito, nas condições de operação do mesmo, podemos ter uma noção confiável acerca da eficiência de tal separação.

As informações a respeito do equilíbrio de adsorção podem ser representadas graficamente pela construção de curvas. Geralmente três tipos de curvas podem ilustrar o equilíbrio de adsorção entre um dado sólido e um fluido que esteja ao seu redor **(BASTOS-NETO, 2011)**:

- **Isotermas:**
Representam a quantidade adsorvida no equilíbrio sobre a superfície do sólido em função da pressão, a uma dada temperatura (Figura 2a).
- **Isobáricas:**
Apresentam a quantidade adsorvida no equilíbrio em função da temperatura do sistema, para uma dada pressão (Figura 2b).
- **Isostéricas:**
Relacionam o logaritmo da pressão com o inverso da temperatura no equilíbrio para determinadas quantidades adsorvidas na superfície do sólido (Figura 2c).

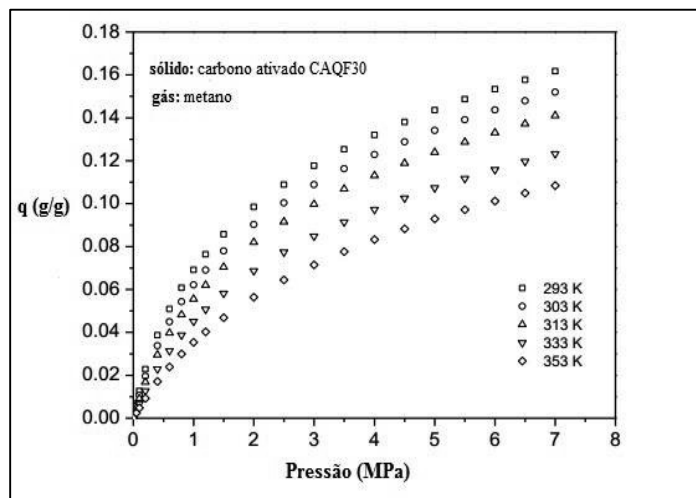
Figura 2 – Representações Gráficas do equilíbrio de adsorção: a) Isotermas, b) Isobáricas e c) Isostéricas.



Fonte: BASTOS-NETO (2011).

Contudo a forma mais comum de se apresentar informações relativas ao equilíbrio é por meio das isotermas de adsorção. Inúmeros trabalhos têm sido publicados utilizando esta forma de representação na análise do equilíbrio de adsorção (CEN & YANG, 1986; DREISBACH, LÖSCH & HARTING, 2002; BASTOS-NETO, 2011; RIOS, 2015), que inclusive será a forma adotada neste trabalho. A Figura 3 traz o exemplo de uma isoterma de adsorção gerada por balança gravimétrica (esta técnica e equipamento serão apresentadas na seção materiais e métodos).

Figura 3 – Isotermas para o equilíbrio de adsorção de metano sobre carbono ativado em 5 temperaturas distintas.

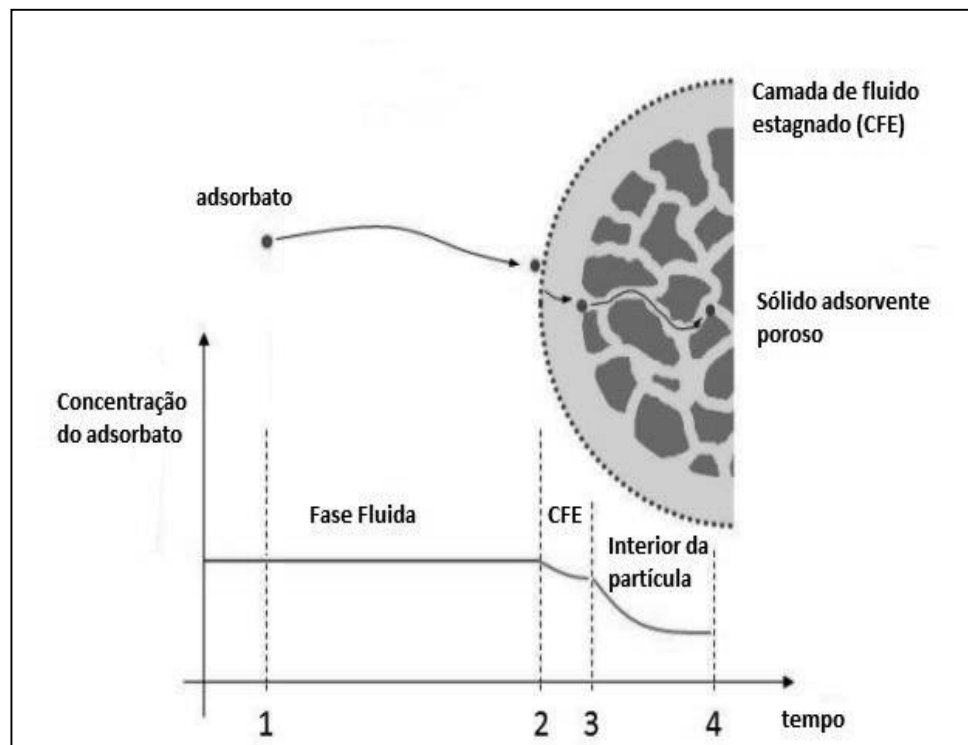


Fonte: BASTOS-NETO (2011).

Analisando-se a isoterma de adsorção para um mesmo gás sobre diferentes sólidos, podemos verificar qual destes tem maior capacidade para reter sobre sua superfície moléculas gasosas, provenientes da fase fluida. Outra informação importante que podemos obter é a adequação ou não de dado sólido para uma determinada separação, quando comparamos sua capacidade no equilíbrio para diferentes gases.

Entretanto, informações sobre o equilíbrio não são suficientes para tomar a decisão de se optar ou não pelo uso de determinado sólido em um processo de separação. Também se faz necessário o estudo da cinética de adsorção, a fim de se verificar o efeito da resistência a transferência de massa (RTM), a partir da fase fluida até o interior da partícula, onde a molécula de fluido será adsorvida. A Figura 4 ilustra o caminho percorrido pela partícula que deixa o seio da fase fluida e migra em direção aos microporos do adsorvente.

Figura 4 – Trajetória de uma partícula de adsorbato deixando o seio da fase fluida em direção ao interior da partícula.



Fonte: BASTOS-NETO (2011).

Analisando a Figura 4 encontramos três resistências a transferência de massa:

- Resistência à transferência de massa por convecção na fase fluida (RTM_{1-2}).
- Resistência à transferência de massa no filme estagnado (RTM_{2-3})
- Resistência à transferência de massa no interior da partícula (RTM_{3-4}).

RTM_{1-2} , praticamente nula, e RTM_{2-3} , um pouco mais significativa, geralmente são desprezadas na análise e simulação de processos, gerando dados que estão em boa concordância com os valores experimentais obtidos (CEN & YANG, 1986; BASTOS-NETO, 2011). RTM_{3-4} se dá durante a difusão das moléculas de adsorbato nos microporos da partícula, até o sítio de adsorção. Sua análise indicará a velocidade para a molécula que penetrou no sólido ser de fato adsorvida.

Neste trabalho o estudo sobre a RTM no leito de carbono ativado considerará que tal fenômeno só é significativo nos microporos do adsorbente. Vários autores têm adotado tal hipótese na modelagem e simulação dos sistemas estudados, alcançando resultados satisfatórios (BASTOS-NETO, 2011; RIBEIRO *et al.*, 2008; CEN & YANG, 1986). Para quantificação desse fenômeno utiliza-se o modelo LDF (“*Linear Driving Force Model*”), elaborado por GLUECKAUF (1955), onde a variação temporal de massa de adsorbato na fase adsorvida é função do gradiente entre a concentração relativa ao equilíbrio termodinâmico com a fase gasosa e a concentração média real na superfície do sólido, conforme mostra a equação 4.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k_{ef}(q - \bar{q}) \quad (4)$$

Onde:

- $\partial \bar{q} / \partial t$ corresponde ao acúmulo de adsorbato na fase adsorvida.
- k_{ef} é o coeficiente efetivo de transferência de massa.
- \bar{q} é a concentração média do adsorbato na fase adsorvida.
- q é a concentração do adsorbato na fase adsorvida correspondente ao equilíbrio termodinâmico com a fase fluida.

Esta equação é de fundamental importância na modelagem e simulação de sistemas de separação por adsorção em leito fixo.

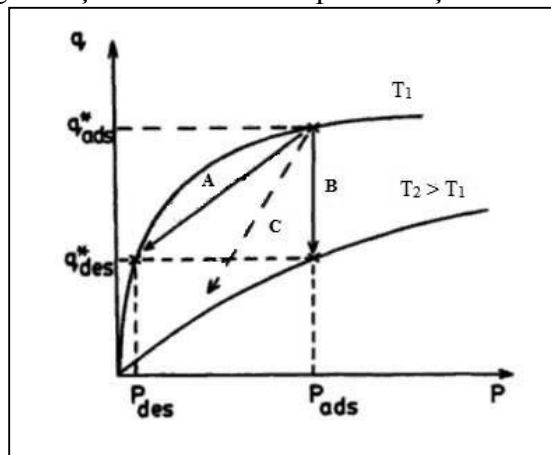
4.2.3 Ciclos PSA e TSA

Uma vez saturado o adsorvente, para que este possa ser reutilizado faz-se necessário uma etapa de regeneração. Segundo **RUTHVEN (1984)**, há pelo menos 4 formas de se regenerar o sólido ou leito utilizado:

- Variação da temperatura: é quando se aumenta a temperatura do leito, favorecendo a dessorção das espécies adsorvidas na superfície interna e externa do sólido, reduzindo a concentração de espécies na fase adsorvida.
- Variação da pressão: quando se reduz a pressão no leito, reduzindo a taxa com a qual as moléculas se chocam com a superfície e/ou migram da fase fluida para o interior do adsorvente. Esse fato desloca o sistema para um novo estado de equilíbrio, com uma menor concentração de sorbato na fase adsorvida.
- *Stripping* com gás inerte: indicado para espécies fracamente adsorvidas na superfície do sólido, utilizando eluentes que não irão interagir com o sólido, apenas contribuindo para dessorver as espécies adsorvidas.
- Dessorção por substituição: percorrer o leito com um fluido que irá substituir a espécie mais fortemente adsorvida, ocupando seu lugar e liberando a molécula de sorbato que estava adsorvida.

As regenerações por variação de temperatura e pressão são as mais comumente utilizados e foram aqui adotadas para se alcançar os objetivos deste trabalho. A Figura 5 traz duas isotermas de adsorção e ilustra a partir destas a regeneração de um adsorvente por ambas as técnicas e por uma combinação entre as mesmas.

Figura 5 – Regeneração do adsorvente por variação da temperatura e/ou pressão.



Fonte: RUTHVEN (1984).

A mudança entre dois estados de equilíbrio, representada pela seta “A”, indica um adsorvente sendo regenerado pela variação da pressão (ou *pressure swing*), enquanto a seta B indica o mesmo adsorvente sendo regenerado pela variação da temperatura (ou *temperature swing*). A seta indicada pela letra “C” representa uma regeneração feita por variação da temperatura e pressão no sistema. Nota-se como a regeneração do adsorvente pode ser melhorada pelo aumento da temperatura e simultâneo abaixamento da pressão no sistema.

Aos processos cíclicos que se desenvolvem com regeneração do adsorvente por variação de temperatura e pressão chama-se, respectivamente, ciclos ou processos TSA e PSA. Basicamente eles possuem 4 etapas: pressurização, adsorção, dessorção e purga. A diferença fundamental consiste no modo como se regenera o adsorvente. Geralmente estes processos se desenvolvem em colunas preenchidas com o sólido, percoladas pela mistura fluida que se deseja purificar ou separar em duas correntes de diferentes composições.

A seguir estão listadas as características principais de cada um destes processos.

Processos TSA, segundo THOMAS (1998):

- Foram utilizados comercialmente antes dos ciclos PSA, na purificação do ar por exemplo.
- Promovem a regeneração do adsorvente, após a fase de adsorção, por elevação da temperatura no leito.
- São mais eficientes na regeneração do sólido.

- Possuem, geralmente, horas de duração por ciclo, devido a inércia térmica do sistema.
- O tempo necessário para regeneração do leito é sempre maior que o tempo de adsorção.
- Promovem um maior desgaste do adsorvente e podem ocasionar a formação de coque em alguns casos.
- Atualmente são bem menos usados que os ciclos PSA.

Processos PSA, segundo **YANG (1997)** e **THOMAS (1998)**:

- Passaram a ocupar o cenário comercial e da pesquisa a partir dos inventos de Skarstrom e Guerin-Domine, ambos no início da década de 60.
- Promovem a adsorção e dessorção no adsorvente pela variação da pressão no interior do leito.
- Caracteriza-se pela realização de ciclos rápidos (escala de segundos a poucos minutos).
- Este tipo de ciclo proporcionou o crescimento teórico e técnico nos estudos sobre o fenômeno da adsorção e os processos que podem ser desenvolvidos com tal técnica.
- Plantas PSA com múltiplos leitos proporcionaram o desenvolvimento de novas etapas que aumentaram a viabilidade técnica e econômica desta tecnologia.

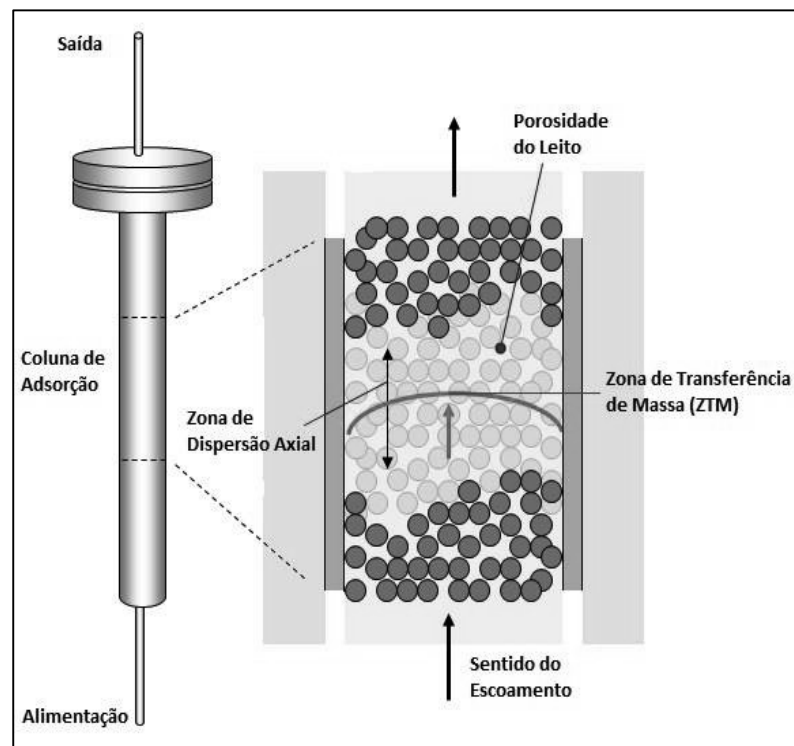
Um dos gargalos dos ciclos PSA é o elevado consumo energético nos compressores, a fim de se alimentar o leito com correntes à altas pressões. Para os processos TSA, o problema reside no tempo que o sistema leva para efetuar um ciclo, embora o gasto com energia térmica seja menor que o gasto com energia mecânica (**RUTHVEN, 1984**).

4.3 Modelagem do Sistema de Separação

Os processos de separação por adsorção geralmente acontecem em sistemas conhecidos como leito fixo ou coluna de adsorção. Um sistema físico formado por partículas sólidas porosas, confinadas geralmente dentro de um tubo. Este será percolado por uma mistura fluida, a qual terá sua composição alterada à medida que percorre o leito, enquanto o mesmo não estiver saturado. A figura 6 ilustra o interior de tais sistemas e alguns fenômenos importantes.

Sistemas de adsorção têm sua modelagem completa descrita através de três equações de conservação: massa, momentum e energia. A modelagem do sistema adotada neste trabalho tem como base os trabalhos de **CEN & YANG (1986)**, **RIBEIRO *et al.* (2008)** e **BASTOS-NETO (2011)**. Estes autores consideraram desprezível a queda de pressão ao longo do leito, por isso modelaram o sistema somente a partir dos balanços de massa (BM) e energia (BE). Tal hipótese simplifica o modelo e reduz o esforço computacional para a sua solução. Os resultados obtidos por eles foram satisfatórios nas condições adotadas.

Figura 6 – Ilustração do interior de uma coluna de adsorção com alguns fenômenos importantes.



Fonte: **BASTOS-NETO (2011)**.

4.3.1 Balanço de Massa (BM)

A elaboração desse modelo considerou as seguintes hipóteses:

- i. Fase gás apresentando comportamento ideal.
- ii. Escoamento unidirecional com dispersão na direção axial.

- iii. Ausência de gradientes de massa e velocidade na direção radial.
- iv. Resistência à Transferência de Massa somente nos microporos do adsorvente.
- v. Cinética de difusão nos microporos descrita pelo modelo LDF.
- vi. Coeficiente de transferência de massa constante.
- vii. Porosidade do leito constante ao longo de toda sua extensão.
- viii. Porosidade constante para todas as partículas que constituem o leito.

Para um volume de controle infinitesimal de espessura ∂z e aplicando-se a equação da continuidade na fase gás, com as hipóteses listadas, temos a seguinte equação:

$$\varepsilon \frac{\partial C_g}{\partial t} + \left(\frac{\partial u C_g}{\partial z} - D_{ax} \frac{\partial^2 C_g}{\partial z^2} \right) + (1 - \varepsilon) \left[\rho_s \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C_g}{\partial t} \right] = 0 \quad (5)$$

Onde:

- ε e ε_p correspondem à porosidade do leito e da partícula, respectivamente.
- u e C_g correspondem à velocidade do escoamento e a concentração de adsorbato na fase gás, respectivamente.
- ρ_s e \bar{q} correspondem à densidade da partícula e concentração de adsorbato na fase adsorvida.
- D_{ax} corresponde ao coeficiente de dispersão axial na zona de transferência de massa (ZTM - Figura 6).

Na equação (5) temos duas variáveis, C_g e \bar{q} , e com o auxílio da equação (4) o balanço de massa está fechado. Verificamos aqui a importância do conhecimento das isotermas de adsorção monocomponente, pois a partir destas podemos obter \bar{q} como uma função da pressão e temperatura do sistema, que são variáveis facilmente medidas.

4.3.2 Balanço de Energia (BE)

Como a adsorção é um fenômeno exotérmico, à medida que o processo se desenvolve e o leito vai sendo utilizado, sua temperatura também aumenta, isso implica na alteração de propriedades físicas, tanto da fase gás como da fase sólida, afetando sua capacidade de

adsorção. Logo, torna-se necessário o balanceamento energético do sistema. Além das hipóteses consideradas no BM, serão adotadas as seguintes considerações:

- ix. Ausência de gradiente de temperatura na direção radial do leito.
- x. Equilíbrio térmico entre as fases gás e sólida, além de uniformidade de temperatura nas partículas de adsorvente.
- xi. Operação adiabática.
- xii. Coeficiente de transferência de calor constante.

Considerando-se todas as hipóteses já listadas e aplicando-se a equação da continuidade no mesmo volume de controle considerado no BM, ficamos com:

$$[\varepsilon C_g \tilde{c}_g + (1 - \varepsilon) \rho_s \tilde{c}_s] \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + \frac{\partial u T_g}{\partial z} \right) - (1 - \varepsilon) \rho_s \left[(-\Delta H) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \right] + \frac{4h_w}{d_i} (T_g - T_w) = 0 \quad (6)$$

Onde:

- \tilde{c}_g e \tilde{c}_s correspondem respectivamente à capacidade calorífica do gás e do sólido.
- T_g e T_w correspondem respectivamente à temperatura da fase gás e da parede do tubo.
- d_i corresponde ao diâmetro interno do tubo.
- ΔH e h_w correspondem respectivamente ao calor liberado pela adsorção e o coeficiente de transferência de calor da fase gás para a parede do tubo.

Como em (6) temos duas variáveis, T_g e T_w , necessita-se de mais uma equação para o fechamento do BE. Como o sistema é considerado adiabático, o acúmulo de energia na parede do tubo é descrito pela seguinte equação:

$$\rho_w c_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w h_w (T_g - T_w) \quad (7)$$

Onde:

- ρ_w e c_w correspondem a densidade e capacidade térmica da parede do tubo.
- α_w é um parâmetro dependente da geometria do leito, corresponde à razão entre a área superficial interna do leito e o volume de sua parede (**BASTOS-NETO, 2011**).

4.3.3 Parâmetros do Modelo

Os parâmetros importantes no processo foram distribuídos em cinco grupos: geometria do leito, condições operacionais, equilíbrio de adsorção, transporte de massa e energia e efeitos térmicos.

- Geometria do leito:

Diâmetro externo da coluna (D), diâmetro interno da coluna (d_i), comprimento da coluna (L), porosidade do leito (ϵ); diâmetro médio de partícula (d_p), raio médio de partícula (r_p) e porosidade das partículas (ϵ_p).

- Condições Operacionais:

Vazão volumétrica (v), velocidade do escoamento (u), pressão (P) e temperatura (T) ou perfil de temperatura do sistema.

- Equilíbrio de Adsorção

Existe uma série de equações utilizadas para descrever o equilíbrio de adsorção no par sólido-fluido. Estas equações possuem parâmetros característicos, que se relacionam com propriedades físicas do sólido e/ou da interação sólido-fluido, e podem ser obtidas a partir de modelos físicos ou ajuste matemático. Os modelos mais utilizados para ajustar pontos experimentais referentes a uma isoterma de adsorção são os modelos de Langmuir, Freundlich, Toth e Nitta. Para maiores informações consultar **(DO, 1998)**. Para a faixa de pressões que foi adotada neste o trabalho o modelo de Langmuir se ajustou bem (equação 34). Este modelo de natureza cinética é o mais simples de todos. Baseia-se nas seguintes hipóteses:

- Superfície homogênea, todos os sítios de adsorção têm a mesma energia.
- Moléculas adsorvidas em sítios vizinhos não interagem entre si.
- Formação exclusiva de monocamada de espécies adsorvidas sobre a superfície do sólido.
- Considera o equilíbrio entre a taxa de moléculas adsorvidas e desorvidas em relação à superfície do sólido.

$$q = \frac{q_{max}K_L P}{1 + K_L P} \quad (8)$$

Onde:

- q corresponde à quantidade de fluido adsorvida sobre a quantidade de sólido, também chamada capacidade de adsorção do sólido.
- q_{max} corresponde à quantidade máxima que pode ser adsorvida sobre o sólido.
- P corresponde à pressão termodinâmica que a fase fluida exerce sobre o sistema.
- K_L parâmetro relacionado com a energia de adsorção e dependente da temperatura, chamado constante de afinidade.

No ajuste da equação, são determinadas as constantes K_L e q_{max} . Fazendo-se esse ajuste para diferentes temperaturas podemos encontrar a concentração no equilíbrio para uma dada região do leito fixo, conhecendo sua temperatura e pressão, e assim solucionar BM utilizando o modelo LDF. Além disso, por meio da equação que descreve o equilíbrio de adsorção também podemos obter teoricamente o calor de adsorção gerado, possibilitando a solução do BE. Essa propriedade pode ser calculada a partir da equação de Van't Hoff:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_q \quad (9)$$

Onde R é a constante dos gases ideais.

O modelo de equilíbrio utilizado influi na solução do termo no lado direito de (9). Logo quanto melhor o modelo se ajusta aos dados experimentais, também mais preciso será o valor teórico obtido para o calor isostérico de adsorção. Não serão apresentados os cálculos utilizados para solução analítica de (9) a partir do modelo de Langmuir, por ser considerado desnecessário em virtude do escopo deste trabalho, para mais detalhes consultar **DO (1998)**. Na Seção Materiais e Métodos será apresentada uma metodologia de cálculo mais simples que permitirá a solução dessa equação.

- Transporte de massa e energia:

Dois parâmetros representativos desse fenômeno no processo são o coeficiente de dispersão axial (D_{ax}) e o coeficiente global ou efetivo de transferência de massa (k_{ef}).

A dispersão axial é oriunda da natureza não ideal do escoamento, criando gradientes de concentração na ZTM que dão origem a um movimento difusivo de escala microscópica, em direção contrária ao escoamento convectivo. Este efeito pode ser quantificado pela Primeira Lei de Fick para difusão (**BIRD, STEWART & LIGHTFOOT, 2006**). O coeficiente de dispersão axial foi calculado segundo **LOPES et al. (2009)**:

$$D_{ax} = (0,45 + 0,55\varepsilon)D_m + 0,35r_p u \quad (10)$$

Onde D_m e r_p correspondem à difusividade molecular média para sistemas binários e raio da partícula.

A difusividade molecular média para sistemas binários (espécies i e j) foi calculada a partir da fórmula de Chapman-Enskog (**BIRD, STEWART & LIGHTFOOT, 2006**):

$$D_m = D_{ij} = \frac{0,0186T^{3/2}\sqrt{(1/M_i + 1/M_j)}}{P\sigma_{ij}^2\Omega_{Dij}} \quad (11)$$

Onde D_m [=] m²/s, T [=] K, P [=] atm, M_i e M_j correspondem a massa molar das espécies i e j , σ_{ij} [=] Å e Ω_{Dij} é adimensional. Também conhecidos como parâmetros de Lennard-Jones, σ_{ij} e Ω_{Dij} , não são obtidos diretamente, mas a partir de valores tabelados e fórmulas encontradas na literatura. Seu cálculo foi efetuado conforme disposto em **BIRD, STEWART & LIGHTFOOT (2006)**.

O coeficiente global ou efetivo de transferência de massa (k_{eff}) será estimado para cada curva simulada produzida, embora possa também ser obtido teoricamente (**RIBEIRO et al., 2008**). Essa estimativa afetará somente o formato da curva de breakthrough, mas não a capacidade adsortiva do leito, que é a variável a ser comparada com o valor apresentado pela isoterma de adsorção.

O coeficiente de transferência de calor da entre a fase gás e a parede do tubo será calculado a partir da seguinte equação (**PERRY, GREEN & MALONEY, 1999**):

$$h_w = \frac{5,77k_g}{d_i} \quad (12)$$

Onde k_g representa a condutividade térmica da mistura gasosa, cujo cálculo está descrito em **PERRY, GREEN & MALONEY (1999)** e **BIRD, STEWART & LIGHTFOOT (2006)**.

- Efeitos térmicos:

Para a fase sólida o calor específico e a densidade serão consideradas constantes ao longo do experimento, enquanto o calor sensível da mistura gasosa será avaliado da seguinte forma (PERRY, GREEN & MALONEY, 1999):

$$\tilde{c}_g = \tilde{c}_{g,i}y_i + \tilde{c}_{g,j}y_j \quad (13)$$

Onde:

- y_i e y_j correspondem às frações molares das espécies i e j.
- calor específico de cada espécie é avaliado a partir de uma função polinomial.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

Na realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais, juntamente com seus fornecedores:

- Carbono Ativado WV1050, fornecido pela companhia mineradora norte-americana *MeadWestvaco*.
- Monóxido de Carbono 99,5% e Hidrogênio gasoso 99,999%, ambos fornecidos pela companhia White Martins.
- Gás de Síntese 50,02% H₂ e 49,98% CO, fornecido pela White Martins.

5.2 Montagem do Sistema de Separação

O sistema desenvolvido consiste de quatro subsistemas distintos: refrigeração, aquecimento, adsorção e amostragem.

- Subsistema de refrigeração
Um tanque metálico contendo água e resfriado por meio de uma serpentina de refrigeração. Em seu interior há uma bomba para circulação de água, fazendo com que esta deixe o tanque e percorra uma serpentina de cobre que circunda a coluna de adsorção e por fim volta ao tanque.
- Subsistema de aquecimento
Consiste de um varivolt conectado a um fio resistivo que circunda a coluna de adsorção. O varivolt pode ter sua ddp ajustada manualmente até 100V, gerando uma corrente elétrica que percorrerá o fio. Este, devido sua natureza resistiva, pode aquecer consideravelmente, cedendo calor por troca indireta para o sistema de adsorção.

- Subsistema de adsorção

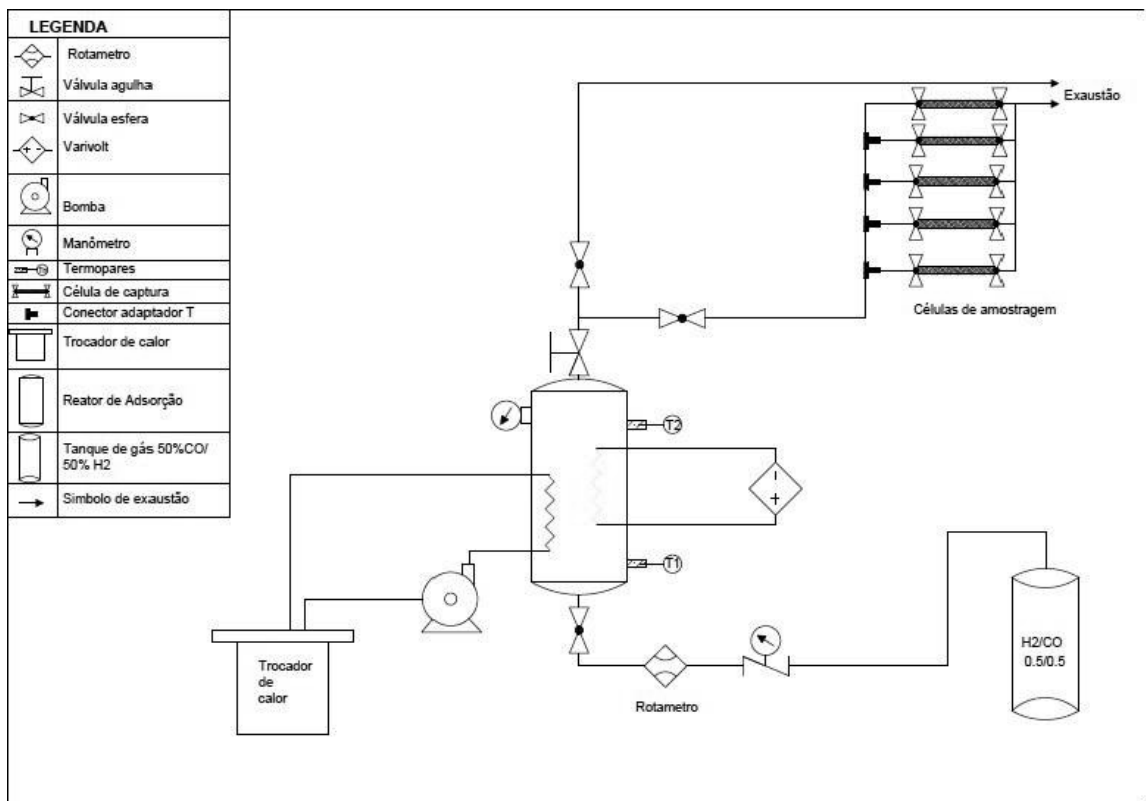
Consiste basicamente na coluna de alumínio (52,6x300mm) que foi preenchida com carbono ativado e percorrida pelo gás. A coluna contém em seu exterior ranhuras e canais semicirculares para que se possa acoplar o sistema de aquecimento e refrigeração, respectivamente. Além disso, um par de termopares, situados na entrada e na saída da coluna, a fim de se acompanhar a temperatura nestes pontos.

- Subsistema de amostragem

Consiste basicamente de 5 células de captura de gás, interconectadas entre si por meio de mangueiras termoplásticas. Cada célula é constituída por um tubo de cobre com diâmetro interno de $\frac{1}{4}$ in, com comprimento de aproximadamente 25 cm, possuindo uma válvula em cada extremidade, permitindo dessa forma tanto a passagem como o aprisionamento de gás em seu interior.

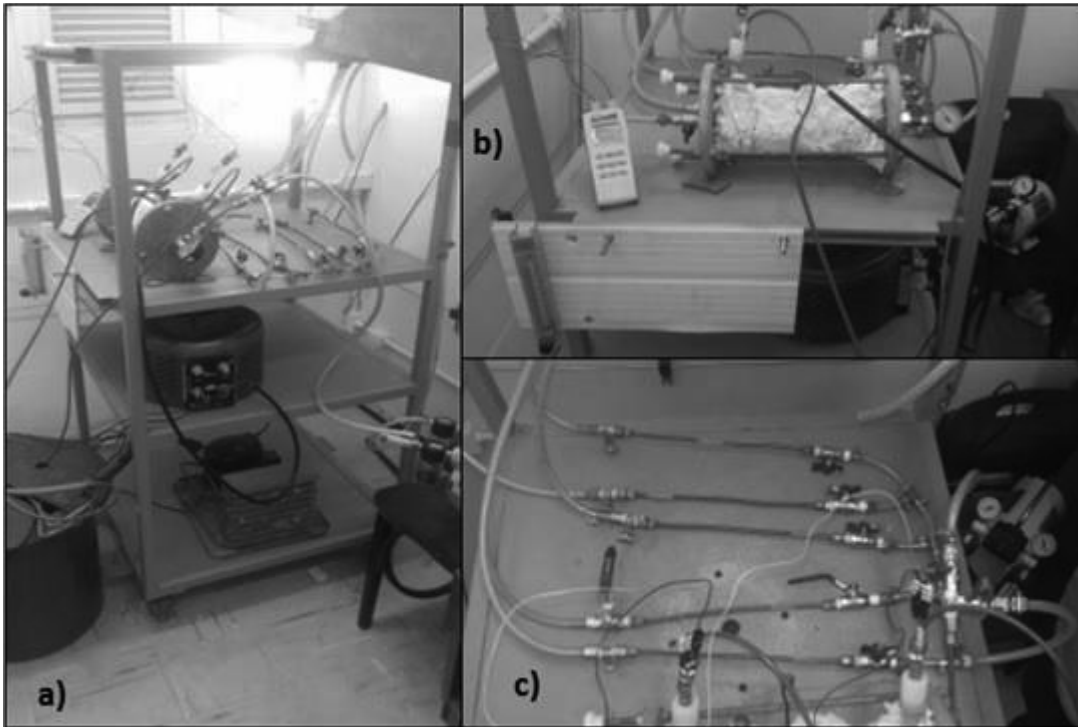
As Figuras 7 e 8 apresentam respectivamente o desenho esquemático do sistema de separação construído e fotos do sistema real.

Figura 7 – Desenho Esquemático do Sistema de Separação Construído.



Fonte: Autor.

Figura 8 – Fotos do sistema desenvolvido: a) Vista frontal. b) Vista lateral e c) Vista superior.



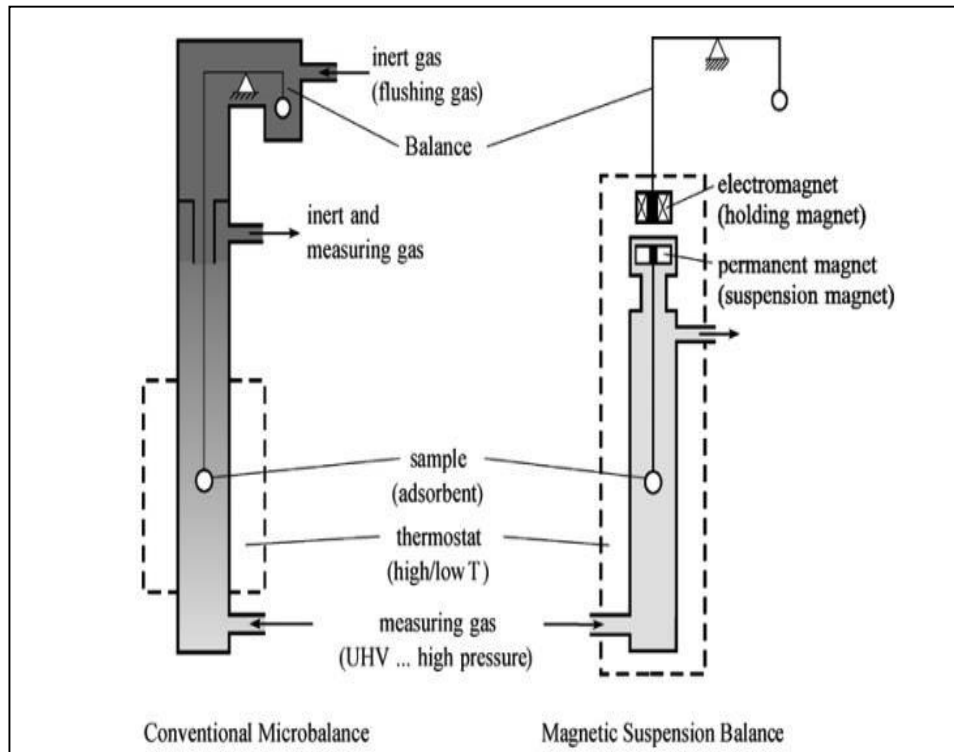
Fonte: Autor.

5.3 Isotermas de Adsorção

Para medição das isotermas de adsorção foi utilizado o método gravimétrico. Esta técnica consiste basicamente em acompanhar a variação de massa da amostra de adsorvente a partir de um ponto inicial, estando este regenerado, mantendo-se a temperatura fixa e variando gradativamente a pressão à medida que a massa do sistema se estabiliza. Estas medições foram efetuadas em uma balança magnética com micro precisão da marca RUBOTHERM[®]. Com o advento das balanças magnéticas, o método gravimétrico teve sua precisão, exatidão e reprodutibilidade dos dados bastante melhorada, garantindo confiabilidade nos resultados obtidos. Isso se dá porque nas antigas balanças não havia separação física entre a atmosfera em que estava sendo feita a medição e o sensor, que faria a leitura correspondente à variação de massa no adsorvente. Logo este sensor experimentava diferentes condições termodinâmicas ao longo das medições, o que poderia afetar os resultados. Enquanto nas balanças magnéticas o

ambiente de medição, também chamado célula de medição, pode ser separado fisicamente do mesmo sensor, conforme se vê na Figura 9.

Figura 9 – Microbalança convencional (à esquerda) e magnética (à direita).



Fonte: DREISBACH, LÖSCH & HARTING (2002).

A força que é exercida sobre o ímã, que se encontra dentro da célula de medição e preso a um pequeno recipiente (ou porta amostra) que contém o adsorvente, é sentida pelo ímã superior (Figura 9) e transmitida para um sensor que converterá o sinal em variação de massa experimentada pelo sistema. O registro nas variações de massa, sofridas na pressão e temperatura de medição, foi efetuado em sistema de aquisição de dados. Este sistema acompanha a balança e estava conectado a um computador.

Contudo os dados fornecidos pelo computador da balança, ao final do experimento, necessitam de uma correção, pois esta não contabiliza o efeito do empuxo que o gás exerce sobre o porta amostra. A seguinte equação foi utilizada para indicar a massa em excesso que se encontra adsorvida no sólido (DREISBACH, LÖSCH & HARTING, 2002):

$$m_{exc}(p, T) = \Delta m(p, T) + [V_{sol} + V_b] \cdot \rho(p, T) \quad (14)$$

Onde:

- $m_{exc}(p, T)$ é a massa que se encontra adsorvida na pressão e temperatura da medição.
- $\Delta m(p, T)$ é a variação de massa medida pela balança na pressão e temperatura do sistema.
- V_{sol} e V_b correspondem ao volume de sólido e do recipiente utilizados no experimento.
- $\rho(p, T)$ representa a densidade do fluido na pressão e temperatura do sistema.

A partir dos valores encontrados para a massa em excesso adsorvida, para cada valor de pressão medido, foi possível construir a isoterma de adsorção plotando: massa em excesso por massa de adsorvente versus a pressão da fase gás no equilíbrio. Para ajuste da equação que representou o equilíbrio de adsorção foi utilizado o *SOLVER* do *Excel*. Para cada temperatura foi gerada uma equação.

A regeneração do adsorvente após o levantamento de cada curva foi realizada dentro da própria célula de medição, mantendo o sistema a 150°C e sob vácuo, durante 6 horas (RIOS, 2015).

5.4 Calor de Adsorção

A equação (9) pode ser escrita da seguinte forma:

$$-\Delta H = R \left(\frac{\partial \ln P}{\partial 1/T} \right)_q \quad (15)$$

Como se pode ver, a derivada do lado direito da equação é calculada para uma quantidade adsorvida (q) constante. Logo foram adotados os seguintes passos:

- 1) Foram fixados valores para q .
- 2) Para cada equação ajustada, foi calculado o respectivo valor da pressão que correspondia à quantidade de massa que foi adsorvida (valores previamente fixados em 1).
- 3) Para cada valor de pressão encontrado em 2) foi calculado seu logaritmo neperiano.
- 4) Foi plotada a curva $\ln P$ vs $1/T$ (T [=] K) para q constante e calculada a inclinação da curva para cada valor fixado de q .

- 5) Cada valor encontrado em 4) foi substituído na equação (15) e assim foi encontrada a entalpia de adsorção para um valor fixo de q .
- 6) Foi calculado o valor médio a partir de todos os valores encontrados em 5).

5.5 Curvas de Breakthrough

As curvas de *breakthrough* são de fundamental importância na avaliação de modelos matemáticos desenvolvidos a fim de descrever o sistema físico, por meio delas pode-se construir isotermas de adsorção, validar o modelo e as hipóteses escolhidas para representar a cinética de adsorção, além de ajustar parâmetros importantes, como o coeficiente global de transferência de massa (**BASTOS-NETO, 2011**). Nestes gráficos constrói-se uma curva de concentração relativa para o adsorbato (C/C_0 – concentração de saída por concentração de entrada) em função do tempo de operação da fase de adsorção. Neste trabalho a espécie adsorvida foi o monóxido de carbono. A análise da composição de cada amostra foi realizada em cromatógrafo gasoso (*490 Micro GC Biogas Analyzer – Agilent Technologies*).

Para cada experimento desenvolvido no leito o mesmo era previamente regenerado, mantendo sua temperatura na base e no topo em 170 e 150°C, respectivamente, sob vácuo durante 6 horas. Este procedimento de regeneração está baseado no trabalho desenvolvido por **RIOS (2015)**, onde o autor trabalhou com este mesmo adsorvente, construindo isotermas de adsorção e curvas de breakthrough para diferentes gases sobre o carbono ativado WV 1050.

As curvas simuladas de breakthrough foram obtidas em ambiente gPROMS® (*Process System Enterprise, London, UK*), utilizando o Método de Elementos Finitos de Colocação Ortogonal para solucionar as equações do modelo utilizado.

5.6 Cálculo da Capacidade do Leito

A capacidade do leito informa a quantidade de material adsorvido no mesmo quando sua saturação é atingida. Este cálculo é realizado a partir dos dados de concentração obtidos na curva de *breakthrough* e do conceito de tempo estequiométrico (t_{st}) em leito fixo. Este seria o

tempo necessário para que o leito atingisse sua saturação em condição ideal de escoamento (YANG, 1997). Pode ser dado pela fórmula (16):

$$t_{st} = \int_0^t \left(1 - \frac{C(t)}{C_0}\right) dt \quad (16)$$

Conhecendo a vazão molar que alimentava o leito (\dot{n}), pode-se a partir de (16) encontrar o número de moles total de CO dentro do leito saturado (n_t):

$$n_t = t_{st} \cdot \dot{n} \quad (17)$$

Nem toda a quantidade de CO alimentada ao leito é adsorvida, mas parte permanece na fase gás (n_g), aprisionada no interior do leito. Logo:

$$n_{ADS} = n_t - n_g \quad (18)$$

Onde n_{ADS} corresponde à quantidade de CO adsorvida no leito. Como a fase gás está sendo considerada como ideal:

$$n_g = \frac{P_{CO} \varepsilon V}{RT} \quad (19)$$

$$\dot{n} = \frac{P_{CO} v}{RT} \quad (20)$$

P_{CO} corresponde à pressão parcial de monóxido de carbono no leito

Substituindo (17), (19) e (20) em (18):

$$n_{ADS} = \frac{P_{CO}}{RT} (t_{st} v - \varepsilon V) \quad (21)$$

Conhecendo-se a massa de adsorvente presente no leito (m_s), pode-se calcular sua respectiva capacidade (q_{lei}):

$$q_{lei} = \frac{n_{ADS}}{m_s} \quad (22)$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo foi dividido em duas partes, contendo os resultados referentes ao funcionamento e operação do sistema desenvolvido e à simulação da fase de adsorção.

6.1 Funcionamento e Operação do Sistema

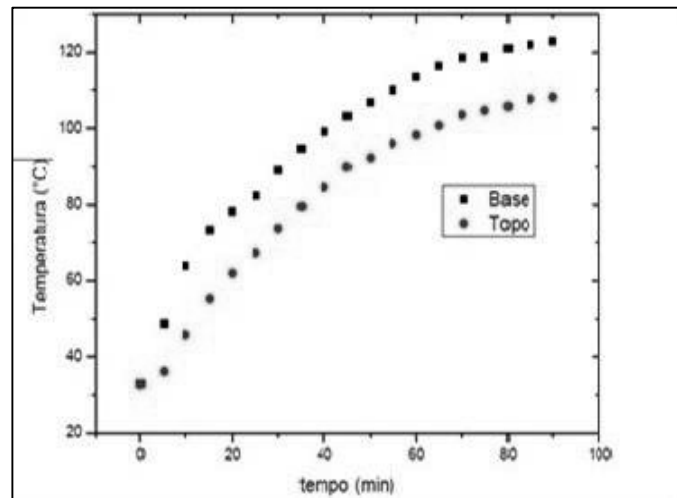
Após sua montagem, o sistema teve cada equipamento testado individualmente com relação ao seu papel dentro do processo de separação. Em todos os testes o leito estava totalmente preenchido com carbono ativado, totalizando 103g de adsorvente, com diâmetro de partícula numa faixa de 600 a 800 μ m.

6.1.1 *Subsistema de Aquecimento*

Foram realizados testes no leito utilizando diferentes voltagens, com o propósito de identificar o melhor valor para que o leito atingisse de forma rápida e segura a temperatura de 150°C. Essa é a temperatura de regeneração para o adsorvente utilizado, segundo **Rios (2015)**. As Figuras 10 e 11 apresentam os gráficos de aquecimento da coluna em dois pontos distintos, para ddp de 20 e 30V. Observou-se que para valores de ddp acima de 30V o fio resistivo se tornava incandescente, chegando a romper em um dos experimentos, logo por questões de segurança preferiu-se não ultrapassar este valor.

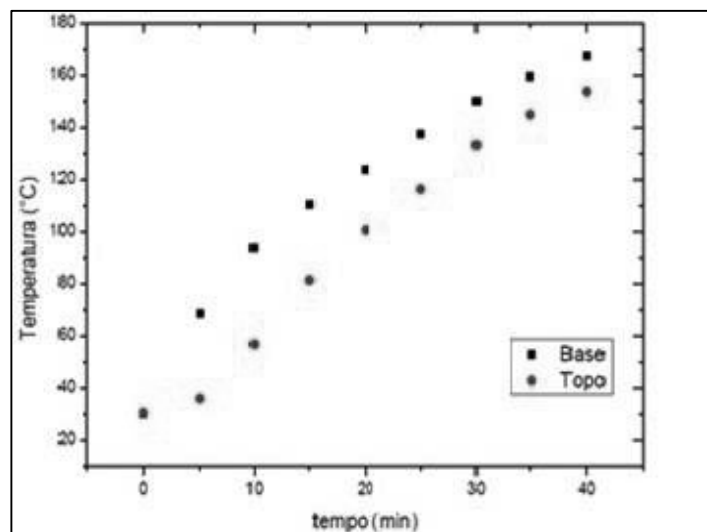
A partir dos gráficos apresentados nas Figuras 10 e 11, observamos que para a ddp de 20V, após 90 min foi atingido um patamar de temperatura na base e no topo do leito, aproximadamente 120 e 100°C respectivamente. Para ddp de 30V, no tempo de 40 min todo o leito já se encontrava em temperatura acima de 150°C. Logo, para uma etapa de dessorção do produto adsorvido ou regeneração do leito, a ddp de 30V mostrou-se mais apropriada.

Figura 10 – Aquecimento do leito de adsorção para $ddp = 20V$.



Fonte: Autor.

Figura 11 – Aquecimento do leito de adsorção para $ddp = 30V$.

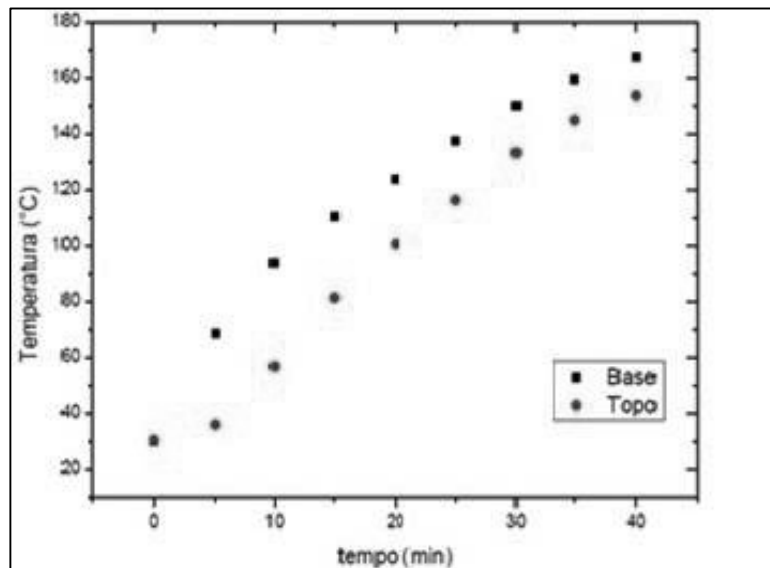


Fonte: Autor.

6.1.2 Subsistema de Arrefecimento e Refrigeração

A temperatura do leito, após aquecimento de 40 min em ddp de 30V, juntamente com a temperatura da água no interior do tanque, durante a fase de arrefecimento, estão apresentadas na Figura 12. A vazão de água utilizada foi de 0,67L/min.

Figura 12 – Histórico de temperatura para o leito e a água de resfriamento no interior do tanque.



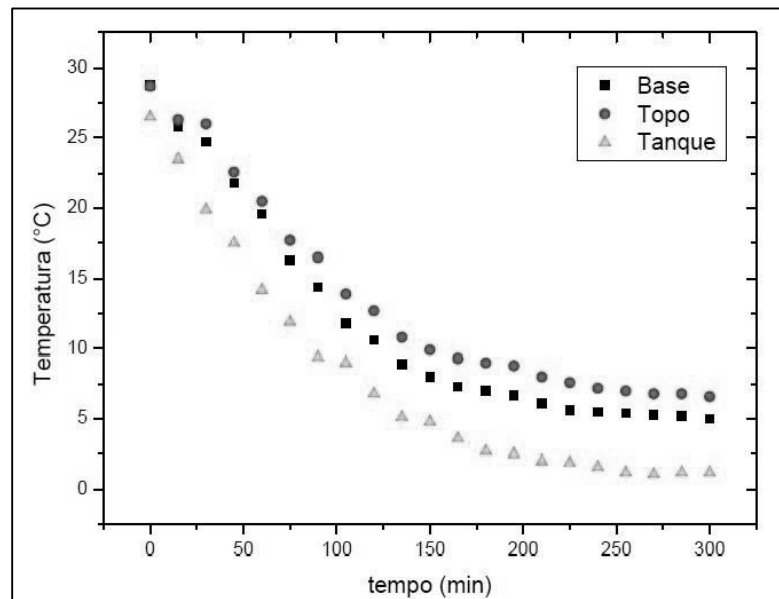
Fonte: Autor.

Como o fenômeno da adsorção é favorecido à elevadas pressões e baixas temperaturas (DO, 1998), foi acoplado ao sistema de separação um refrigerador, a fim de reduzir a temperatura da água no interior do tanque. Dessa forma pode-se operar a fase de adsorção em baixas temperaturas, acionando a bomba de circulação, e aumentar a capacidade do leito. A Figura 13 apresenta a variação de temperatura da água no interior do tanque, na base e no topo do leito, assim que o sistema de refrigeração é acionado.

Verifica-se que após o tempo de 240 min (4h), a água no interior do tanque, a base e o topo do leito atingiram um patamar de temperatura. Nessas condições o leito operaria numa faixa de temperaturas de 5 a 7,5°C, enquanto o tanque estaria aproximadamente a 2,5°C.

Devido ao tempo elevado para que o tanque de refrigeração e o leito atinjam um valor fixo de temperatura, é inviável operar a refrigeração desses dois subsistemas simultaneamente. Logo, uma solução alternativa seria manter um tanque de água sob baixa temperatura durante todo o período de funcionamento do sistema de separação. Dessa forma, no momento desejado a circulação seria acionada e a temperatura do leito reduzida, em um menor intervalo de tempo, até o valor desejado.

Figura 13 – Histórico de temperatura para a água no interior do tanque, na base e no topo do leito, com o sistema de refrigeração acionado.



Fonte: Autor.

6.1.3 Subsistema de Adsorção e Amostragem

A fim de se avaliar a eficácia do sistema de amostragem, foram realizados testes de adsorção com a captura de amostras gasosas que deixavam o leito e medição de sua composição. Como a válvula de conexão utilizada entre a célula de captura e o cromatógrafo gasoso possuía uma barreira de pressão a ser vencida (aproximadamente 2,2 bar), optou-se por trabalhar com pressões um pouco mais elevadas no interior do leito.

Foram desenvolvidos 2 experimentos, onde o leito foi pressurizado com a própria mistura alimentada durante a fase de adsorção. Estes foram denominados ao longo dessa seção como corrida 1 e corrida 2, operados a 3,5 e 5,0 bar respectivamente. A mistura era alimentada à coluna na mesma pressão da fase de adsorção, estando a temperatura ambiente e na vazão de 3,24 L/min. A Tabela 3 apresenta os dados de composição obtidos para as amostras capturadas e as Figuras 13 e 14 apresentam as respectivas curvas de *breakthrough* para cada corrida.

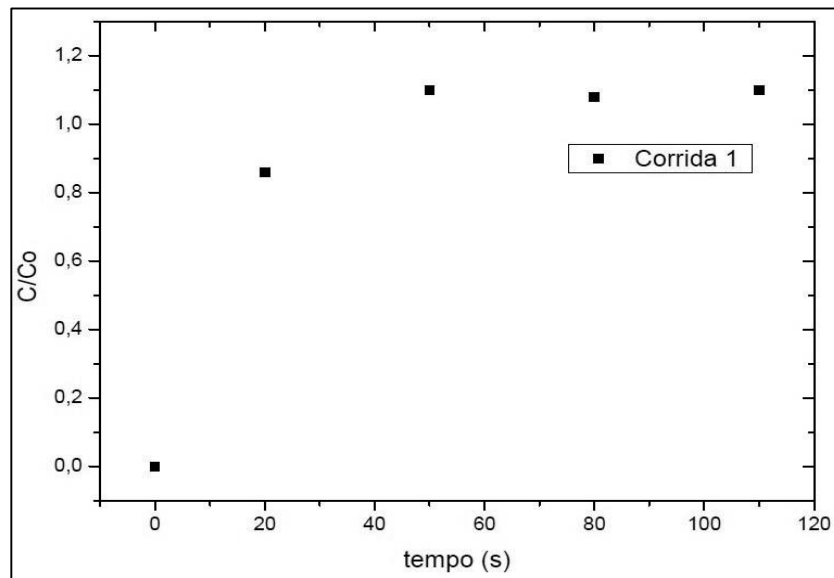
Tabela 3 – Composição percentual molar relativa de H₂ e CO nas corridas 1 e 2.

t (s)	Corrida 1		Corrida 2	
	H ₂	CO	H ₂	CO
0	0	0	0	0
20	0,57	0,43	0,65	0,35
50	0,45	0,55	0,54	0,46
80	0,46	0,54	0,53	0,47
110	0,45	0,55	0,48	0,52

Fonte: **Autor**.

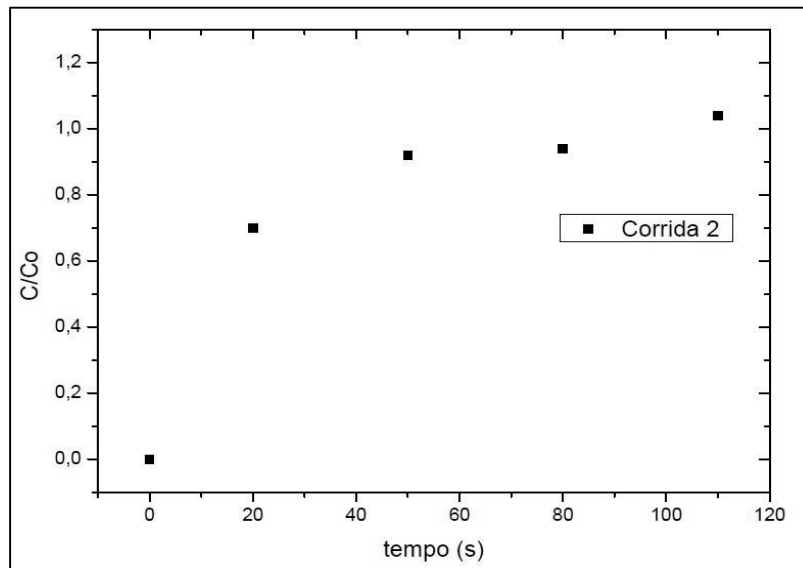
Conforme pode se ver na Tabela 3 as composições de CO e H₂ estão bem próximas e, juntamente com as curvas geradas (Figuras 14 e 15), não se conseguiu identificar um período de tempo, a partir do início da fase de adsorção, onde o leito esteja produzindo uma corrente de hidrogênio com pureza elevada. Nas condições operacionais testadas, o sistema experimentou rápida saturação e as curvas obtidas não reproduziram bem a evolução na concentração de CO na corrente de produto. Esse fato impede o estudo cinético do processo e o ajuste de parâmetros como o coeficiente global de transferência de massa (k_{ef}).

Figura 14 – Curva de Breakthrough para o monóxido de carbono na Corrida 1.



Fonte: **Autor**.

Figura 15 – Curva de Breakthrough para o monóxido de carbono na Corrida 2.



Fonte: **Autor**.

As seguintes causas podem contribuir para o que foi observado:

- a. Na fase de pressurização da coluna, utiliza-se a própria mistura a ser alimentada, começando já a haver adsorção e reduzindo a capacidade do leito.
- b. A mistura alimentada possui elevada concentração no componente a ser adsorvido, o que promove uma rápida saturação do leito.
- c. O carbono ativado não possui capacidade elevada para o monóxido de carbono.

Outro fenômeno a ser observado é que em algumas amostras o percentual de monóxido de carbono ultrapassa o de hidrogênio. A princípio espera-se que a composição de monóxido de carbono varie de 0 até o valor com que a mistura está sendo alimentada ao leito (C_0 , neste caso 0,5). Quando tal valor é atingido, tem-se o indicativo de que o leito está saturado e então cessa-se a transferência de massa. Foi verificado ao longo do experimento, pelo manômetro instalado na saída da coluna, que houve queda de pressão durante a fase de adsorção para os dois experimentos: $\Delta P = 0,5$ bar para a Corrida 1 e 1,0 bar para a Corrida 2. Como observado na Figura 5, o abaixamento da pressão provoca redução na capacidade de adsorção do sólido (**RUTHVEN, 1984**), logo quando a coluna experimental queda de pressão ao longo da corrida, temos dessorção de parte do monóxido de carbono que estava adsorvido. Considerando que o leito já esteja próximo de sua saturação e experimentando queda de pressão, pode-se ter uma composição de monóxido de carbono na saída maior que a da entrada. Comparando-se os experimentos realizados a 3,5 e 5 bar (Figuras 14 e 15), percebe-se que a pressões maiores o

leito leva mais tempo para atingir sua saturação, visto que o fenômeno da adsorção é favorecido pelo aumento da pressão (DO, 1998).

Para construção uma curva de *breakthrough* que permita o estudo cinético do processo, em virtude dos fatos observados, o mais apropriado seria pressurizar o leito com um gás pouco adsorvido ou inerte: hélio, argônio ou hidrogênio, como realizado nos experimentos desenvolvidos por CEN & YANG (1986), RIBEIRO *et al.* (2008) e BASTOS-NETO (2011).

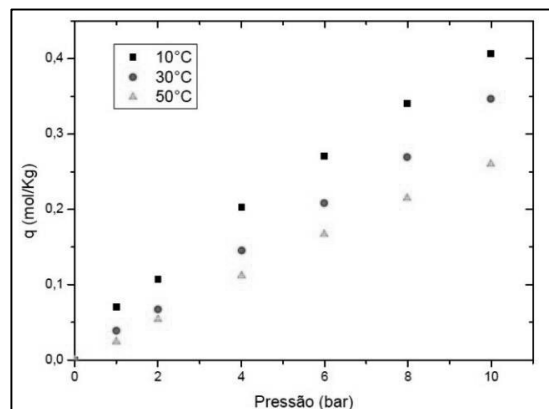
Embora as curvas de *breakthrough* não tenham conseguido retratar bem a cinética do processo, foram observados, a partir dos subsistemas de adsorção e amostragem, fenômenos que teoricamente podem ser explicados.

6.2 Simulação da Etapa de Adsorção em Leito Fixo

6.2.1 Equilíbrio e Calor de Adsorção

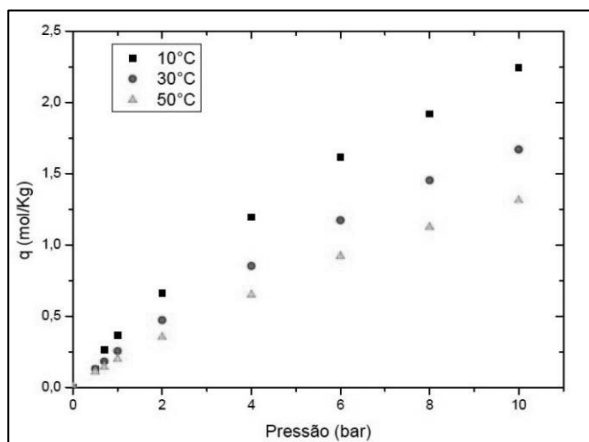
Como explicitado anteriormente o equilíbrio de adsorção entre a fase gasosa e a fase adsorvida sobre a superfície do sólido foi avaliada por meio das isotermas de adsorção, utilizando o Modelo de Langmuir para fornecer equações que representassem este fenômeno. A partir do sistema de aquisição de dados, da balança utilizada, e da metodologia apresentada na seção 5.3 foram construídas as isotermas de adsorção para o hidrogênio e o monóxido de carbono sobre o WV 1050 (Figuras 16 e 17).

Figura 16 – Isotermas de equilíbrio para a adsorção H_2 sobre carbono ativado em três temperaturas distintas.



Fonte: Autor.

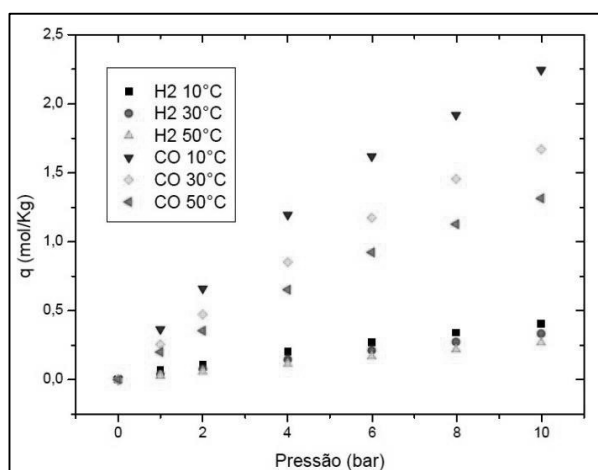
Figura 17 – Isotermas de Equilíbrio para a adsorção de CO sobre carbono ativado em três temperaturas distintas.



Fonte: **Autor**.

Como esperado, constatou-se que a capacidade do sólido é aumentada pela redução da temperatura e aumento da pressão no sistema. Plotando estas curvas em um único gráfico (Figura 18) verificou-se também quão superior é a quantidade de monóxido de carbono que adsorve sobre o sólido em relação ao hidrogênio. Tal fato justifica a consideração amplamente adotada na literatura, também adotada neste trabalho, que durante a separação de hidrogênio este não é adsorvido (**BASTOSNETO, 2011; CEN & YANG, 1986; RIBEIRO *et al.*, 2008**).

Figura 18 – Comparação entre as isotermas de CO e H₂ sobre o VW 1050 em três temperaturas distintas.



Fonte: **Autor**.

A Tabela 4 contém os parâmetros ajustados, quantidade máxima adsorvida e constante de afinidade, relativos às equações para cada isoterma:

Tabela 4 – Parâmetros da Equação de Langmuir nas respectivas temperaturas. As grandezas q_m e b estão respectivamente em mol/Kg e Pa^{-1} .

T(°C)	10			30			50		
	q_m	b	R^2	q_m	b	R^2	q_m	b	R^2
H ₂	2,541	1,99E-07	0,9975	2,541	1,51E-07	0,9973	2,541	1,18E-07	0,9972
CO	5,01	8,02E-07	0,9995	4,412	6,01E-07	0,9997	3,990	4,70E-07	0,9958

Fonte: **Autor**.

A partir dos valores da Tabela 4, pode-se encontrar o calor de adsorção para as espécies sobre o WV 1050 nas três temperaturas estudadas. Como foi considerado que o hidrogênio não é adsorvido ao longo do experimento, calculou-se somente os calores de adsorção para o monóxido de carbono.

A partir da metodologia apresentada na seção 5.3 foi gerada a Tabela 5, encontrando-se o calor de adsorção a partir da inclinação da reta na temperatura considerada.

Tabela 5 – Valores Gerados a partir da metodologia de cálculo apresentada na seção 5.3 para determinação do calor de adsorção do CO sobre o WV1050. Onde: q [=] mol/Kg, P [=] bar, Inclinação [=] 10^{-3}K^{-1} e ΔH_{ads} [=] KJ/mol.

q	283K		303K		323K		Inclinação	ΔH_{ads}
	P	LNP	P	LNP	P	LNP		
0,1	25,41	3,24	38,60	3,65	54,73	4,00	-1,755	-14,59
0,2	51,87	3,95	79,03	4,37	112,35	4,72	-1,767	-14,69
0,3	79,46	4,38	121,43	4,80	173,10	5,15	-1,780	-14,80
0,5	138,31	4,93	212,74	5,36	305,03	5,72	-1,808	-15,03
0,6	169,74	5,13	261,98	5,57	376,83	5,93	-1,823	-15,16
0,7	202,62	5,31	313,88	5,75	452,99	6,12	-1,839	-15,29
0,85	254,91	5,54	397,19	5,98	576,34	6,36	-1,865	-15,51
1	311,11	5,74	487,83	6,19	712,06	6,57	-1,893	-15,74
1,15	371,68	5,92	586,80	6,37	862,11	6,76	-1,923	-15,99

Fonte: **Autor**.

Calculando a média para os valores obtidos para a entalpia, teve-se que:

$$\overline{\Delta H}_{ads} = -15,20 \text{ KJ/mol}$$

6.2.2 Simulação em Leito Fixo

Descrito o equilíbrio de adsorção por meio do Modelo de Langmuir, partiu-se para a simulação da transferência de massa da fase gás para a fase sólida, pela corrente fluida percorrendo o leito. Como não foi possível identificar um perfil da concentração de CO na corrente de produto, foi estimado o valor do coeficiente global de transferência de massa (k_{ef}) para realização das simulações. Além disso, considerado que o leito estava pressurizado com gás inerte. A partir das curvas de *breakthrough* simuladas, utilizando a metodologia da seção 5.6, foi calculada a quantidade teórica de massa adsorvida no leito. O valor do (k_{ef}) não altera a capacidade do mesmo, mas somente a velocidade com a qual sua saturação é atingida. Dessa forma, o cálculo da capacidade do leito não é afetado pelo desconhecimento do valor exato do coeficiente de transferência de massa. Os valores obtidos por simulação foram comparados com a capacidade do adsorvente apresentada por sua isoterma para CO a 30°C.

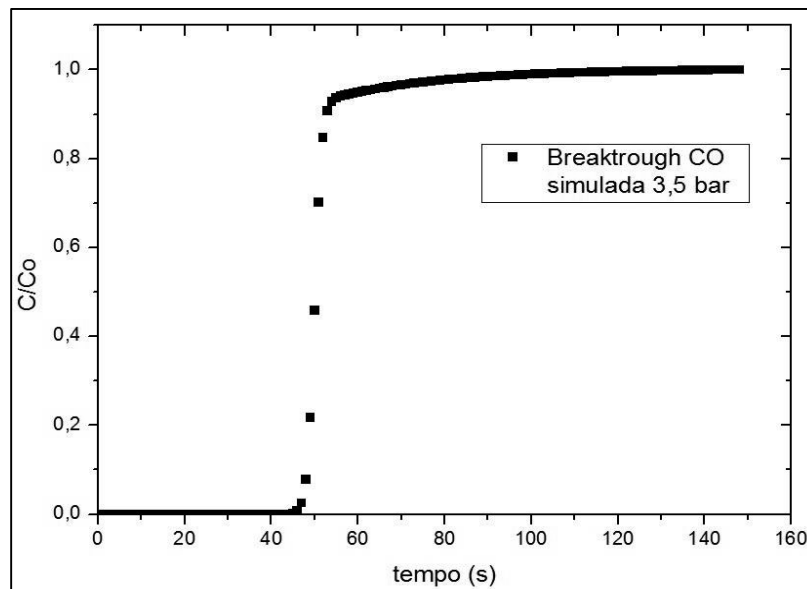
A quantidade adsorvida de CO no leito foi calculada nas pressões de 3,5 e 5 bar (simulação 1 e simulação 2 respectivamente). Os dados de entrada, considerados nas simulações, estão apresentados na Tabela 6 e as curvas obtidas nas Figuras 19 e 20. O tempo estequiométrico (t_{st}) para cada corrida, juntamente com a comparação entre os valores simulado (q_{sim}) e experimental (q_{exp}) estão na Tabela 7.

Tabela 6 – Dados de Entrada importantes nas Simulações Desenvolvidas.

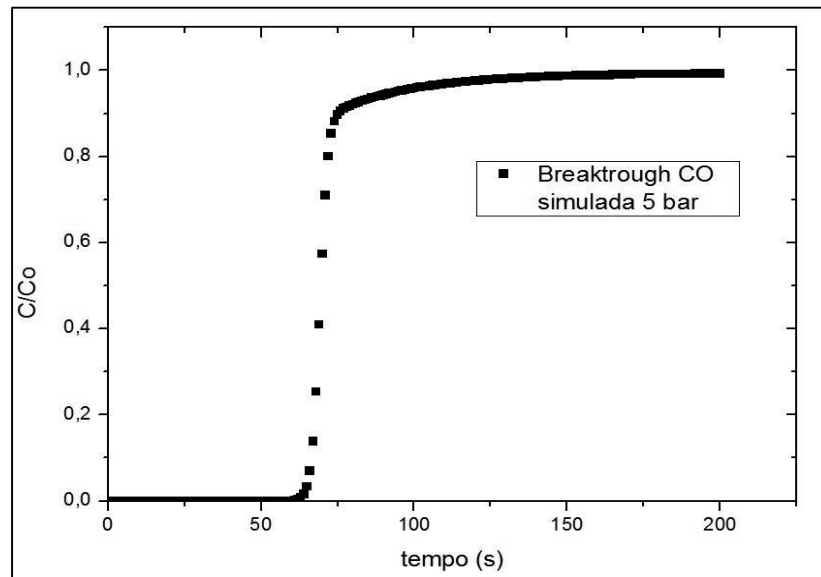
L (m)	0,3	k_{ef} (s⁻¹)	3
d_i (m)	0,040	k_g (W/m•K)	0,0205
D (m)	0,0526	ρ_w (Kg/m ³)	2600
v (L/min)	3,24	c_w (J/Kg /K)	921,8
P (bar)	3,5/5	σ_{ij} (Å)	3,253
*T_o (K)	303	Ω_{Dij}	0,8547
ϵ	0,5	m_s (g)	100
ϵ_p	0,479	ΔH_{ads} (KJ/mol)	-15,20
d_p (µm)	700	h_w (W/m ² K)	2,9629
ρ_s (Kg/m³)	1745,2	c_s (J/Kg/K)	820

Fonte: Autor.

*Temperatura da fase gás no ponto de alimentação

Figura 19 – Curva de *breakthrough* para simulação 1.

Fonte: Autor.

Figura 20 – Curva de *breakthrough* para simulação 2.

Fonte: **Autor**.

Em ambas as figuras se observou uma rápida elevação na concentração de CO, um aumento tipo degrau para a concentração de CO na corrente de produto. Esse fato é consequência do valor elevado para o coeficiente global de transferência de massa, minimizando a parcela dos efeitos de dispersão axial. Como esperado de acordo com os fundamentos de adsorção, para a simulação 2 o leito levou mais tempo para atingir sua saturação, pois operava a pressão maior que na simulação 1.

Tabela 7 – Comparação dos valores experimentais e teóricos para a quantidade adsorvida de CO sobre o WV1050.

Simulação	t_{st} (s)	q_{sim} (mol/Kg)	q_{exp} (mol/Kg)
1	51,52	0,4901	0,4197
2	71,8	0,6785	0,5761

Fonte: **Autor**.

Verifica-se a partir da Tabela 7 que o valor simulado, para a capacidade do leito, está ligeiramente acima do valor experimental e que essa diferença aumenta quando a pressão do sistema também é aumentada. Esse comportamento pode ser consequência do maior desvio da idealidade da fase gás, à medida que a pressão do sistema assume um valor maior.

7. CONCLUSÃO

O Sistema de Separação por adsorção desenvolvido mostrou-se capaz de operar etapas de um Ciclo PSA/TSA e desenvolver estudos de processo.

Ao pressurizar o sistema com Gás de Síntese não foi possível, nas condições testadas, separar hidrogênio e monóxido de carbono em correntes distintas com pureza elevada. Esse fato indicou a necessidade da pressurização do sistema com gás inerte.

O equilíbrio de adsorção monocomponente para CO e H₂ sobre o carbono ativado WV1050 pode ser descrito pelo modelo de Langmuir.

O modelo clássico para adsorção em leito fixo apresentou uma quantidade adsorvida de CO sobre o carbono ativado ligeiramente maior que o valor experimental fornecido pela isoterma monocomponente nas pressões de 3,5 e 5 bar.

REFERÊNCIAS

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 1. ed. Porto Alegre: Bookman, 2005.

BASTOS-NETO, Moises. **Hydrogen purification and storage by adsorption in porous materials**. 2011. Tese (Doctor Rerum Naturalium) - Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig, Leipzig, 2011.

BASU, Prabir. **Biomass gasification, pyrolysis and torrefaction: practical design and theory**. 2.ed. San Diego: Elsevier, 2013.

BIRD, R. B; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N.: **Transport phenomena**. 2. ed. New York: Wiley International, 2006.

CEN, Peiling; YANG, Ralph T. Bulk gas separation by pressure swing adsorption. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, v. 25, n.4, p. 758-767, 1986.

CHESF. Hidrogênio. *In*: Caracterização e potencial. 1. ed. Rio de Janeiro: Brascep Engenharia, 1987. v.1.

DA ROSA, Aldo Vieira. **Fundamentals of renewable energy processes**. 2. ed. San Diego: Elsevier, 2009.

DO, Duong D. **Adsorption analysis**. *In*: Equilibria and Kinetics. London: Imperial College Press, 1998.

DREISBACH, F.; LÖSCH, H. W.; HARTING, P. Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume. **Adsorption**, v. 8, p. 95-109, 2002.

GLUECKAUF, E.: Theory of chromatography. Part 10 - Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography. **Transactions of the Faraday Society**, v. 51, n. 11, p. 1540-1551, 1955.

LOPES, Daniel Gabriel. **Determinação dos parâmetros térmicos de um sistema de purificação de hidrogênio para aplicação em célula a combustível**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

LOPES, F. V. S.; GRANDE, C. A.; RIBEIRO, A. M.; LOUREIRO, J. M.; EVAGGELOS, O.; NIKOLAKIS, V.; RODRIGUES, A. E. Adsorption of H₂, CO₂, CH₄, CO, N₂ and H₂O in activated carbon and zeolite for hydrogen production. **Sep. Sci. Technol**, v. 44, p. 1045–1073, 2009.

MACHADO, C. R. A.; **Avaliação de Processo de Lodos Ativado combinado com Carvão Ativado em Pó no Tratamento de Efluente de Refinaria de Petróleo**. 2010. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

RIBEIRO, Ana M.; GRANDE, Carlos A.; LOPES, Filipe V. S.; LOUREIRO, José M.; RODRIGUES, Alírio E. A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 5258-5273, 2008.

RIOS, Rafael B. **Avaliação da separação CO₂-N₂ para fins de captura através de medidas em leito fixo e de simulações**. 2015. Tese (Doutorado em Eng. Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. **Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and application**. 2. ed. Oxford: Academic Press, 2014.

ROADS2HYCOM. **On-site hydrogen generators from hydrocarbons**. 2008. Disponível em:
<<https://www.ika.rwthachen.de/r2h/index.php/OnsiteHydrogenGeneratorsfromHydrocarbons.html>> Acesso em: 10 ago. 2016

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1984.

SIRCAR, S.; GOLDEN, T. C. Purification of hydrogen by pressure swing adsorption. **Sep. Sci. Technol.**, v. 35, n. 5, p. 667-687, 2000.

THOMAS, W. J. **Adsorption Technology and Design**. Oxford: Butterworth-Heineman, 1998.

YANG, R. T. **Gas Adsorption by Separation Processes**. Londres: Imperial College Press, 1997.