

# EFEITO DO CALOR DE ADSORÇÃO DA MISTURA CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> NA TEMPERATURA DE SAÍDA DE UMA COLUNA DE LEITO FIXO

Correia, L.S.; Rios, R. B.; Moreno, J.D.; Torres, A.E.B.;  
Bastos-Neto, M; Cavalcante Jr, C.; D. C. S. Azevedo

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: celio@gpsa.ufc.br

**RESUMO** – O aumento das emissões de dióxido de carbono é considerado o principal responsável pelo aquecimento global. Tecnologias que envolvem a captura do CO<sub>2</sub>, como a PSA (*Pressure Swing Adsorption*) vêm ganhando cada vez mais espaço em pesquisa e desenvolvimento como alternativa promissora para reduzir emissões desse gás na atmosfera, uma vez que são relativamente mais simples e apresentam consumo energético reduzido. O entendimento da dinâmica de adsorção de misturas de gases contendo CO<sub>2</sub>, em materiais nanoporosos, é de grande importância para o design de uma unidade PSA. No presente trabalho serão apresentadas curvas de *breakthrough* de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> em uma amostra de carbono ativado e seu respectivo perfil de temperatura na saída da coluna de leito fixo. A variação da concentração de CO<sub>2</sub> será comparada com resultados de simulações usando um modelo matemático baseado na aproximação *Linear Driving Force* (LDF) como forma de avaliar o efeito do calor de adsorção nas condições em que foram realizados os experimentos.

## 1. INTRODUÇÃO

O aumento das emissões de dióxido de carbono é considerado o principal responsável pelo aquecimento global. De acordo com a *Energy Agency Working Party on Fossil Fuels* (2002), mais de 85% da demanda de energia do mundo é atendida por meio de combustíveis fósseis, o que representa a emissão anual de 25 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Instalações de geração de energia movidas a combustíveis fósseis são responsáveis por um terço das emissões mundiais de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. Isto resultou em esforços de pesquisa global para mitigar as emissões de gases causadores do efeito estufa e na busca por maneiras de capturar CO<sub>2</sub> diretamente de gases de combustão de usinas termoeletricas. Com isso, os processos ditos *Carbon Capture and Storage* (CCS) tem atraído muita atenção nos últimos anos por apresentarem métodos promissores para reduzir as emissões de dióxido de carbono na atmosfera. Os processos CCS envolvem a captura, o transporte e o armazenamento do CO<sub>2</sub>, geralmente em reservatórios geológicos subterrâneos. A composição típica de um gás de pós-combustão emitido a partir de uma usina termoeletrica contém 15-20 mol% de CO<sub>2</sub>, 5-9% de O<sub>2</sub> e o restante de N<sub>2</sub> (Adeyemo *et al.*, 2010). Portanto, o mais importante sistema binário para representar os gases de combustão é a mistura CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> (Belmabkhout e Sayari, 2009).

O entendimento da dinâmica de adsorção da mistura CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> em materiais nanoporosos é de grande importância para o *design* e otimização de unidades industriais de separação, tais como uma PSA. Uma ideia mais precisa dessa dinâmica de adsorção é obtido através da avaliação de dados obtidos em leito fixo com misturas multicomponentes (Grande *et al.*, 2013), associados ao estudo do equilíbrio e cinética de adsorção, assim como dos efeitos térmicos relacionados. No presente trabalho serão apresentados perfis de concentração e de temperatura na saída de uma coluna de leito fixo recheada com carbono ativado e alimentada com uma mistura gasosa (15 mol% CO<sub>2</sub>, 75 mol% N<sub>2</sub> e 10 mol% He) a 298 K. Duas situações serão analisadas por modelagem e simulação, sendo a primeira admitindo geração de calor dentro do leito e tal calor estimado a partir do calor isostérico de adsorção de cada componente da mistura e do uso de um balanço de energia na modelagem do processo. Na segunda situação será considerado que não há geração de calor durante a dinâmica de adsorção. Dessa forma, pode-se avaliar se nas condições em que os experimentos foram realizados, o calor de adsorção tem influência considerável ou não no perfil de concentração da saída da coluna.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Procedimento Experimental

Um sistema dinâmico para obtenção de curvas de *breakthrough* multicomponente foi projetado e montado e consiste de quatro controladores de vazão volumétrica, uma válvula de *back pressure*, uma válvula micrométrica, uma válvula *multi-loop*, um transdutor de pressão, um multímetro digital e dois cromatógrafos, sendo o primeiro para regeneração do leito de adsorvente e medição de curvas de *breakthrough* monocomponente e o segundo para obtenção de *breakthrough* multicomponentes.

Um cromatógrafo (Varian, EUA), modelo 450 GC, foi utilizado para regenerar uma coluna em aço inox de comprimento de 250 mm e diâmetro interno de 4,6 mm recheada com uma amostra de carbono ativado denominado C141 (Carbomafra, Brasil). O controle de temperatura no forno do 450 GC permite regenerações sob temperaturas de até 723 K e taxas de aquecimento de 1 a 100K/min. A saída da coluna foi acoplada à entrada de um detector de condutividade térmica (TCD), o que permitiu a obtenção de curvas de *breakthrough* monocomponente. Já a saída do TCD foi conectada a uma válvula *multi-loop* (Valco, EUA) com 12 *loops* de 1 mL. Cada *loop* foi utilizado para coletar alíquotas da mistura CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> em hélio em tempos pré-definidos ao longo de um experimento sob fluxo contínuo. Após a coleta e armazenamento das alíquotas da fase fluida, a composição da mistura presente em cada *loop* é analisada com o auxílio de um segundo cromatógrafo (Varian, EUA), modelo 430 GC, que consta de uma coluna modelo 60/90 Carboxen 1000 (Sigma-Aldrich, Canadá), específica para gases como CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>. Termopares e transdutores de pressão foram instalados na entrada e na saída da coluna de leito fixo. A mistura gasosa foi preparada por meio de ajuste das vazões de cada gás com auxílio de controladores de vazão mássica SideTrak 840 (Sierra Instruments, EUA) nas seguintes proporções: 15 mol% CO<sub>2</sub>, 75 mol% N<sub>2</sub> e 10 mol% He.

Foram realizados ensaios de adsorção monocomponente para CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> a 298 K utilizando uma balança de suspensão magnética e adotando o procedimento apresentado em Bastos-Neto (2005).

## 2.2. Modelo Matemático

Um modelo matemático utilizado para reproduzir essa etapa deve considerar os fenômenos que ocorrem na fase gasosa, na fase sólida, onde a adsorção e difusão ocorrem, e na parede da coluna onde a energia pode ser transferida para (ou do) ambiente (Ribeiro *et al.*, 2008). Os balanços de massa, energia e momento (Figura 1) foram aplicados para descrever o comportamento da dinâmica de adsorção multicomponente em leito fixo (Cavenati *et al.*, 2006; Ribeiro *et al.*, 2008).

As principais considerações e simplificações deste modelo são: (i) difusão nos microporos controla a resistência à transferência de massa, (ii) equilíbrio térmico é assumido entre a fase sólida (partícula) e a fase fluida (gás) e (iii) a parede da coluna troca energia com a fase gás dentro da coluna e com o ambiente externo.

### Balanço de massa da fase fluida ( $0 < z < L$ ):

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \varepsilon D_{ax} C_{g,T} \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (u C_{g,i}) - \varepsilon \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} - (1-\varepsilon) \left( \varepsilon_p \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} + \rho_{ap} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \right) = 0$$

### Balanço de massa para a partícula ( $0 \leq z \leq L$ ):

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{\Omega_c D_{c,i}}{r_c^2} (q_i^* - \bar{q}_i)$$

$$q_i^* = \frac{q_{\max,i} b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j} \text{ (Langmuir Estendido)}$$

### Balanço de momento ( $0 \leq z \leq L$ ):

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u + \frac{1.75(1-\varepsilon)\rho}{\varepsilon^3 d_p} |u| u$$

$$P = C_{g,T} RT_g$$

### Balanço de energia para a fase fluida ( $0 < z < L$ ):

$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) - u C_{g,T} C p_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon RT_g \frac{\partial C_{g,T}}{\partial t} - 4 \left( \frac{h_w}{d_i} \right) (T_g - T_w) + (1-\varepsilon) \varepsilon_p RT_g \frac{\partial C_{g,T}}{\partial t} + \rho_b \sum_{i=1}^n (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - \left[ \varepsilon C_{g,T} C v_g + (1-\varepsilon) \left( \varepsilon_p \sum_{i=1}^n (C_{g,i} C v_{g,i}) + \rho_{ap} \sum_{i=1}^n \bar{q}_i C v_{ads,i} + \rho_{ap} C p_s \right) \right] \frac{\partial T_g}{\partial t} = 0$$

### Balanço de energia para a parede ( $0 \leq z \leq L$ ):

$$\rho_w C p_w \frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w h_w (T_g - T_w) - \alpha_{wl} U_g (T_w - T_{ref})$$

Figura 1 - Balanços de massa, energia e momentum para um sistema com adsorção em leito fixo.

Condições iniciais e de contorno são apresentadas na Figura 2. O modelo matemático foi implementado no gPROMS (*Process System Enterprise, UK*) e foi solucionado numericamente usando o método de colocação ortogonal de elementos finitos (OCFEM).

O número de Nusselt,  $Nu$ , foi assumido como sendo 5,77, o que corresponde a um fluxo com perfil de velocidade e temperatura da parede constante passando por um tubo circular (Bird *et al.*, 2006). A condutividade térmica da mistura de gases,  $k_g$ , foi calculada como também apresentado em Bird *et al.* (2006) e considerando as condições de alimentação e assumido como constante essas condições ao longo da coluna. O coeficiente de dispersão axial foi calculado a partir de Lopes *et al.* (2009). Já os parâmetros geométricos e  $\alpha_w$  e  $\alpha_{w1}$  foram calculados como relatado em Santos (2001). A difusividade dos microporos foi estimada utilizando o gPROMS a partir de uma comparação dos dados experimentais com o modelo. Os valores de  $U_g$  foram estimados através da correlação de Churchill & Bernstein (Kreith & Bohn, 2003) para convecção forçada por escoamento cruzado sobre cilindro. Os calores isostéricos de adsorção foram obtidos a partir do procedimento adotado em Bastin *et al.* (2008). Todos os outros parâmetros foram obtidos a partir de Perry *et al.* (1999).

**Condições de contorno para  $z = 0$ :**

$$u^{inlet} C_{g,i}^{inlet} = u C_{g,i} \Big|_{z=0} - \varepsilon D_{ax} C_{g,T} \Big|_{z=0} \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z=0}$$

$$u^{inlet} C_{g,T}^{inlet} = u C_{g,T} \Big|_{z=0}$$

$$u^{inlet} C_{g,i}^{inlet} C_{p_g} T_g^{inlet} = u C_{g,i} C_{p_g} T_g \Big|_{z=0} - \lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z=0}$$

**Condições de contorno para  $z = L$ :**

$$\frac{\partial (y_i C_{g,T})}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; \frac{\partial u}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0; P \Big|_{z=L} = P^{outlet}; \frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0$$

**Condições iniciais para  $t = 0$ :**

$$C_{g,T} \Big|_{t=0} = C_{g,heio}^{inlet}; y_{CO2} \Big|_{t=0} = 0; y_{N2} \Big|_{t=0} = 0; q_i^* \Big|_{t=0} = 0; T_w = T_g \Big|_{t=0}$$

Figura 2 - Condições iniciais e de contorno para o modelo matemático de um sistema de adsorção em leito fixo.

Durante a resolução desse modelo matemático, foram consideradas duas situações: Caso 1: geração de calor dentro do leito a partir do uso calor isostérico de adsorção de cada componente e do uso do balanço de energia. Caso 2: nenhum calor é gerado durante a dinâmica de adsorção. Para tal foi adotando, no balanço de energia, que o calor isostérico de adsorção é igual a zero para todos os componentes da mistura.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 3 (a) mostra as curvas de *breakthrough* da mistura CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> em hélio (15 mol% de CO<sub>2</sub>, 75 mol% de N<sub>2</sub> e 10 mol% de He) a 0,1 MPa, 298 K e vazão de  $8,98 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  no carbono ativado C141, bem como a simulação do modelo matemático considerando o calor isostérico de cada componente e sem considerá-lo durante a adsorção dos componentes. Mesmo estando a uma concentração de alimentação de apenas 15 mol%, o CO<sub>2</sub> apresenta uma capacidade de adsorção superior ao do N<sub>2</sub>, a partir da análise da área sob a curva para cada gás. Isto pode ser explicado pelo fato de que o CO<sub>2</sub> apresenta temperatura crítica mais próxima à temperatura do experimento do que o nitrogênio, comportando-se, assim, mais como vapor condensável do que como gás supercrítico nesta condição, o que o torna menos volátil e facilita sua “condensação” durante a adsorção.

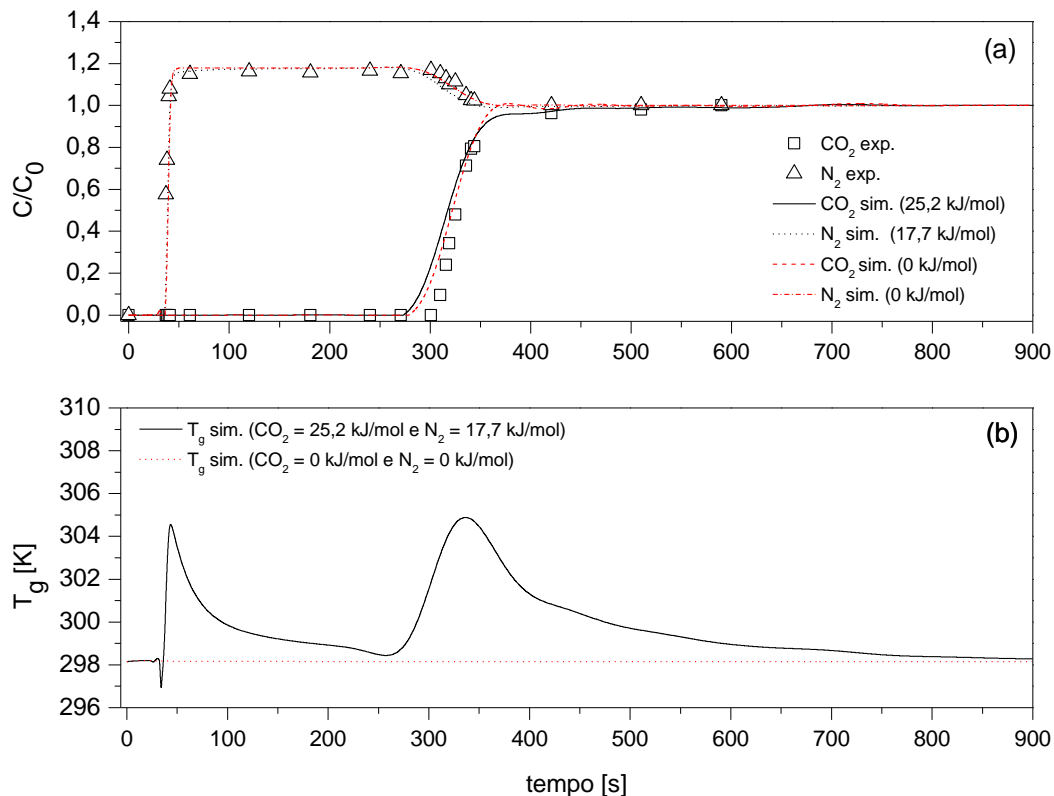


Figura 3 – (a) Curva de *breakthrough* de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> em hélio (15 mol% de CO<sub>2</sub>, 75 mol% de N<sub>2</sub> e 10 mol% de He) a 0,1 MPa, 298 K e vazão de  $8,98 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  no carbono ativado C141. (b) Perfil de temperatura do gás na saída da coluna simulado a partir do modelo matemático para as mesmas condições do experimento. Símbolos: experimentos, Linhas: simulação do modelo matemático.

Na Figura 3 (b), observa-se a presença de dois picos para o caso 1. Estes picos estão relacionados qualitativamente ao processo de adsorção, uma vez que este é exotérmico. O primeiro

pico corresponde ao aumento da temperatura do gás na saída da coluna dado, principalmente, pela frente de concentração do N<sub>2</sub>, componente menos adsorvido, que avança mais rapidamente. Já o segundo pico corresponde ao calor gerado, principalmente, pela frente de concentração do CO<sub>2</sub> que avança mais lentamente, uma vez que o CO<sub>2</sub> é o componente mais preferencialmente adsorvido.

Observa-se também que tanto o modelo que considera calor gerado no interior da coluna devido à adsorção do CO<sub>2</sub> e do N<sub>2</sub>, quanto o modelo que simula uma dinâmica de adsorção sem geração de calor, reproduziram bem os dados experimentais. A Tabela 1 apresenta os parâmetros estimados para a obtenção das curvas simuladas e do perfil de temperatura na saída da coluna. Como esperado, observa-se uma maior diferença, embora mínima, entre as curvas simuladas na região que imediatamente antecede o platô (tempo a partir de 350 s). Essa diferença se estende até aproximadamente 420 s (ver Figura 3 (a)). Para um leito com as dimensões da coluna utilizada nos experimentos e nas condições experimentais adotadas, o calor gerado durante essa etapa de adsorção na amostra C141 promoveu um aumento máximo de temperatura de apenas 6 K (ver Figura 3 (b)). Isso justifica o fato da consideração adotada no caso 2 ter pouco influenciado no comportamento da curva de *breakthrough*.

Considerando o sistema e as condições adotadas nesse trabalho, para uma situação em que se deseja conhecer o tempo da etapa de adsorção, avaliar alguns parâmetros de operação, e a tendência da curva, pode-se reduzir os esforços computacionais desconsiderando o balanço de energia, bem como evitar os esforços requeridos para se estimar ou medir os calores de adsorção para cada componente da mistura.

Tabela 1 – Parâmetros do modelo matemático usado na simulação das curvas de *breakthrough*

<i>Leito / Coluna</i>		<i>Transporte</i>	
L [m]	0,25	$D_{ax}$ [m <sup>2</sup> /s]	$2,824 \times 10^{-5}$
$d_i$ [m]	$4,6 \times 10^{-3}$	$D_c/r_c^2$ [s <sup>-1</sup> ]	CO <sub>2</sub> : $4 \times 10^{-2}$ / N <sub>2</sub> : $8 \times 10^{-2}$
$\rho_b$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1065	$h_w$ [W/m <sup>2</sup> .K]	39,21
$\rho_w$ [kg/m <sup>3</sup> ]	7860	$U_g$ [W/m <sup>2</sup> .K]	30,17
$\varepsilon$	0.474	$\lambda$ [W/m.K]	0
<i>Partícula</i>		<i>Energia</i>	
$r_p$ [m]	$4 \times 10^{-4}$	$Cp_g$ [J/mol.K]	29,51
$\rho_{ap}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	2026	$Cv_g$ [J/mol.K]	21,19
$\varepsilon_p$	0,486	$Cp_s$ [J/kg.K]	820
$k_s$	2	$Cp_w$ [J/kg.K]	477
<i>Momento</i>		<i>Adsorção</i>	
$\mu$ [Pa.s]	$1.32 \times 10^{-5}$	$q_{max}$ [mol/kg] (298 K)	7,71 (CO <sub>2</sub> ) / 3,61 (N <sub>2</sub> )
$u^{inlet}$ [m/s]	0,054	$b$ [MPa <sup>-1</sup> ] (298 K)	5,36 (CO <sub>2</sub> ) / 1,23 (N <sub>2</sub> )
$P^{inlet}$ [MPa]	0,1505	$\Delta H$ [kJ/mol]	25,22 (CO <sub>2</sub> ) / 17,68 (N <sub>2</sub> )

## 4. CONCLUSÕES

Curvas de *breakthrough* de mistura CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> em He (15 mol% CO<sub>2</sub>, 75 mol% N<sub>2</sub> e 10 mol% He)

a 0,1 MPa e 298 K foram conduzidos em uma coluna de leito fixo recheada com o carbono ativado C141. Um modelo matemático baseado na aproximação *Linear Driving Force* (LDF) foi utilizado. Os resultados de simulação desconsiderando a influência do calor de adsorção no perfil de concentração da saída da coluna foram avaliados comparando dados simulados com dados experimentais. Concluiu-se que para uma situação em que não é requerida tanta precisão na simulação da dinâmica de adsorção, o balanço de energia do modelo pode ser desconsiderado, bem como podem ser evitados os esforços de medições e estimativas do calor de adsorção de cada componente.

## 5. NOMENCLATURA

$b_i$	parâmetros de Langmuir, Pa <sup>-1</sup>	$P$	pressão da mistura gasosa na fase <i>bulk</i> , Pa
$C_{g,i}$	concentração na fase gasosa do componente $i$ , mol/m <sup>3</sup>	$P_i$	pressão parcial do componente $i$ , Pa
$C_{g,T}$	concentração total na fase gasosa, mol/m <sup>3</sup>	$q_i^*$	concentração adsorvida em equilíbrio com $C_{g,i}$ , mol/kg
$Cp_g$	calor específico molar da mistura gasosa a pressão constante, J/mol.K	$\bar{q}_i$	Concentração adsorvida média da partícula, mol/kg
$Cp_s$	calor específico da partícula a pressão constante (por unidade de massa), J/kg.K	$q_{max,i}$	capacidade máxima de adsorção da isoterma de Langmuir, mol/kg
$Cp_w$	calor específico da parede a pressão constante (por unidade de massa), J/kg.K	$R$	constante dos gases ideais, J/mol.K
$Cv_{ads,i}$	calor específico molar do componente $i$ na fase adsorvida a volume constante, J/mol.K	$r_c$	raio do microporo, m
$Cv_g$	calor específico molar da mistura gasosa a volume constante, J/mol.K	$t$	tempo, s
$Cv_{g,i}$	calor específico molar do componente $i$ a volume constante, J/mol.K	$T$	temperatura da fase <i>bulk</i> , K
$D_{ax}$	coeficiente de dispersão axial, m <sup>2</sup> /s	$T_{ref}$	temperatura ambiente, K
$D_{c,i}$	difusividade no microporo, m <sup>2</sup> /s	$T_w$	temperatura da parede, K
$d_i$	diâmetro interno do leito, m	$u$	velocidade superficial, m/s
$d_p$	diâmetro da partícula, m	$U_g$	Coefficiente global de transferência térmica, J/s.m <sup>2</sup> .K
$h_w$	coeficiente convectivo entre a mistura gasosa e a parede do leito, J/s.m <sup>2</sup> .K	$y_i$	fração molar do componente $i$ , adimensional
$\Delta H_i$	calor de adsorção do componente $i$ , J/mol	$z$	posição axial, m
$k_s$	fator geométrico (0-plano; 1-cilindro; 2-esfera), adimensional		

### Letras Gregas

$\alpha_w$	razão entre a área da superfície interna e o volume da parede da coluna, m <sup>-1</sup>	$\rho$	densidade da mistura gasosa na fase <i>bulk</i> , kg/m <sup>3</sup>
$\alpha_{wt}$	razão logarítmica entre a área da superfície interna e o volume da parede da coluna, m <sup>-1</sup>	$\rho_{ap}$	densidade aparente da partícula, kg/m <sup>3</sup>
$\varepsilon$	porosidade do leito, adimensional	$\rho_b$	densidade do leito, kg/m <sup>3</sup>

$\varepsilon_p$  porosidade da partícula, adimensional  
 $\lambda$  coeficiente de dispersão axial da parede, J/s.m.K  
 $\mu$  viscosidade da mistura gasosa na fase *bulk*, Pa.s

$\rho_w$  densidade da parede, kg/m<sup>3</sup>  
 $\Omega_c$  fator LDF [ $\Omega_c = (k_s + 1)(k_s + 3)$ ]

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEYEMO, A.; KUMAR, R.; LINGA, P.; RIPMEESTER, J.; ENGLEZOS, P. Capture of carbon dioxide from flue or fuel gas mixtures by clathrate crystallization in a silica gel column. *Int. J. Green. Gas Con.*, v. 4, p. 478, 2010.

BASTIN, L.; BÁRCIA, P.S.; HURTADO, E.J.; SILVA, J.A.C; RODRIGUES, A.E; CHEN, B. A Microporous Metal-Organic Framework for Separation of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> by Fixed-Bed Adsorption. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, p. 1575-1581, 2008.

BASTOS-NETO, M.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L. Methane adsorption storage using microporous carbons obtained from coconut shells. *Adsorption*, v. 11, p. 911-915, 2005.

BELMABKHOUT, Y.; SAYARI, A. Adsorption of CO<sub>2</sub> from Dry Gases on MCM-41 Silica at Ambient Temperature and High Pressure. 2: Adsorption of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> Binary Mixtures. *Chem. Eng. Sci.*, v. 64, p. 3729-3735, 2009.

BIRD, R.B., STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. Transport Phenomena, revised seconded., *Wiley International*, New York, 2006.

CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chem. Eng. Sci.*, v. 61, p. 3893, 2006.

GRANDE, C. A.; BLOM, R.; MÖLLER, A.; MÖLLMER, J. High-pressure separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> using activated carbon. *Chem. Eng. Sci.*, v. 89, p. 10-20, 2013.

International Energy Agency Working Party on Fossil Fuels, Solutions for the 21st century: zero emissions technologies for fossil fuels, OECD/IEA, Paris, FR, 1-50, 2002.

LOPES, F. V. S.; GRANDE, C. A.; RIBEIRO, A. M.; LOUREIRO, J. M.; EVAGGELOS, O.; NIKOLAKIS, V.; RODRÍGUES, A. E. Adsorption of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in activated carbon and zeolite for hydrogen production. *Sep. Sci. Technol.*, v. 44, p. 1045-1073, 2009.

KREITH, Frank e BOHN, Mark S.. Princípios de Transferência de Calor. 6ª Edição. São Paulo. Pioneira Thomson Learning. 2003.

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

RIBEIRO, A. M.; GRANDE, C. A.; LOPES, F. V. S.; LOUREIRO, J. M.; RODRÍGUES, A. E. A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification. *Chem. Eng. Sci.*, v. 63, p. 5258-5273, 2008.

SANTOS, M. P. S. Advanced modeling of PSA processes for biogas upgrading. Master Thesis, University of Porto, 2011.