



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

THALLES SENNA DIÓGENES

CAPTURE DE CO₂ EM ZEÓLITA NATURAL POR ADSORÇÃO

FORTALEZA/CE

2016

THALLES SENNA DIOGENES

CAPTURA DE CO₂ EM ZEÓLITA NATURAL POR ADSORÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Coorientadora: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

FORTALEZA/CE

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)

D622c Diogenes, Thalles Senna.

Captura de co₂ em zeolita natural por adsorção / Thalles Senna Diogenes. – 2016.
121 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2016.

Orientação: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto.

Coorientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.

1. CCS. 2. Clinoptilolita. 3. Adsorção. 4. Modelagem. 5. IAST. I. Título.

CDD 660

THALLES SENNA DIÓGENES

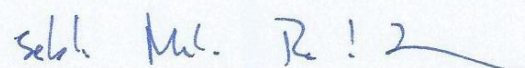
CAPTURA DE CO₂ EM ZEÓLITA NATURAL POR ADSORÇÃO


Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.


Dissertação aprovada em 7 de julho de 2016.

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Moisés Bastos Neto (UFC)


Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (UFC)


Dr. Enrique Vilarrasa-García (UFC)


Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios (UFERSA)

A Deus

Aos meus queridos pais, minhas irmãs e amigos.

AGRADECIMENTOS

À FUNCAP, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

Ao professor-orientador Dr. Moisés Bastos Neto, pelas paciência, dedicação e pelos ensinamentos que farão parte da minha conduta como pesquisador.

A professora coorientadora Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo, pela experiência compartilhada, pelos ensinamentos e incentivos que ocorreram ao longo do mestrado.

Aos professores Ms. Eurico Torres, Dr. Rafael Rios, Dr. Sebastião Mardônio e a Dra. Débora Soares, pelos ensinamentos, pelo rigor científico aplicado aos experimentos e à escrita.

A minha família, em nome dos meus pais, Ananias Alci Diógenes e Joana Izabel de Sena Lima Diógenes, e das minhas irmãs, Sâmia Senna Diógenes e Thaysa Senna Diógenes, por sempre terem se preocupado comigo e me apoiado em tudo o que eu faço. Apesar da distância nunca perderam a fé em mim. Vocês são o meu porto seguro.

A Luísa Moraes Azevedo e sua família, por compartilharem vários momentos de alegria, aprendizado, carinho e apoio.

A minha amiga Karine Oliveira Moura, por sempre se mostrar incansável e me ajudar da melhor forma possível, pela motivação e por compartilhar sua experiência profissional.

Ao meu amigo Pedro Augusto Silva de Moura, por compartilhar vários momentos de descontração, companheirismo, conversas, estudos e ensinamentos.

Aos meus amigos Enrique Vilarrasa Garcia, Rômulo Batista Vieira e Melina Castrillon, pelas conversas, brincadeiras; pelos companheirismo e compartilhamento de experiências profissional e pessoal.

Ao grupo mais animado do LPA Rafael Siqueira, Randreanne Lybinne, Rafaelle Santiago, Juliana Coelho e Suliene Nascimento, por compartilharem vários momentos de brincadeira, companheirismo, pelas dúvidas sanadas e saídas.

Aos meus amigos Tiago Renovato e Adriano Almeida, por sempre me motivarem e torcerem pelo meu sucesso.

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização desse projeto de mestrado.

“O único homem que está isento de erros, é aquele que não arrisca acertar.”
(Albert Einstein, 1879-1955)

RESUMO

A presença de CO₂ em misturas gasosas gera impactos negativos que vêm estimulando o desenvolvimento de processos de captura e separação. O dióxido de carbono quando presente no gás natural, causa a redução do poder calorífico do CH₄, além de corrosão nos equipamentos que contém a mistura. Já em cenários de pós-combustão, o CO₂ emitido na atmosfera contribui para o agravamento do efeito estufa. Nesse contexto, o emprego de peneiras moleculares para capturar CO₂ por adsorção tem ganhado destaque por se apresentar como uma tecnologia relativamente limpa e economicamente atrativa. O objetivo deste trabalho foi avaliar o emprego da zeólita clinoptilolita para captura de CO₂. A caracterização do material foi realizada através de DRX, adsorção de N₂ a -196 °C e CO₂ a 9 °C; e TGA. As isothermas de adsorção mono (CO₂, N₂ e CH₄) e binárias (CO₂/CH₄ e CO₂/N₂) foram obtidas por manometria e gravimetria. Os cenários de pré e pós-combustão foram adaptados às simulações para unidades de leito fixo e de PSA. O resultado da TGA demonstrou estabilidade estrutural até 600 °C. O difratograma identificou as seguintes fases: a zeólita clinoptilolita, cristobalita e óxido de silício. A adsorção de CO₂ demonstrou que a clinoptilolita é microporosa contrariando trabalhos da literatura que também apontam mesoporosidade. As propriedades texturais, a área superficial (192 m² g⁻¹) e o volume total de poros (0,0953 cm³ g⁻¹), são no entanto desfavoráveis, quando comparado com adsorventes comerciais. As capacidades de adsorção de CO₂, N₂ e CH₄ a 25 °C e 1 bar foram 1,75, 0,43 e 0,78 mmol g⁻¹, respectivamente. As isothermas de adsorção também revelaram uma capacidade de adsorção inferior a adsorventes comerciais (ex. zeólita 13X e carbonos ativados). Para 1 bar e 25 °C, a seletividade foi de 2,70 e 4,10 para CO₂ em CO₂/CH₄ (45 %/55 %) e em CO₂/N₂ (15 %/85 %), respectivamente. Os resultados de simulação mostraram que embora o material seja seletivo para CO₂, seu uso em processos como o PSA não é adequado sob as condições estudadas principalmente devido à baixa capacidade de trabalho apresentada pelo material.

Palavras-chave: CCS. Clinoptilolita. Adsorção. Modelagem. IAST.

ABSTRACT

The development of separation processes for CO₂ capture has been encouraged by the negative impact of the presence of CO₂ on gaseous mixture. The presence of CO₂ in natural gas decreases the calorific value and tends to promote corrosion of equipments. Also, after combustion, carbon dioxide emissions to the atmosphere are believed to intensify the greenhouse effect. In this context, the use of porous materials such as molecular sieves to remove CO₂ by adsorption-based processes has gained relevance as a clean and economically attractive technology. The aim of this work was to evaluate the use of clinoptilolite to capture CO₂ under different scenarios. The characterization was carried out by XRD, Adsorption of N₂ at -196 °C and CO₂ at 9 °C, and TGA. Single component (CO₂, N₂ e CH₄) and binary (CO₂/CH₄ e CO₂/N₂) isotherms were obtained by manometry and gravimetry. A mathematical model using the LDF approach was applied to simulate column dynamics and PSA processes. Results have shown that clinoptilolite is a microporous material, contradicting some literature also reports pointing out mesoporosity. TGA results demonstrated structural stability up to 600 °C. The diffractogram identified the following phases: clinoptilolite, cristobalite and silicon dioxide. Compared to commercial adsorbents, the textural properties of clinoptilolite, as surface area (192 m² g⁻¹) and total pore volume (0.0953 cm³ g⁻¹), seem to be unfavorable for CO₂ capture. The adsorption capacities of CO₂, N₂ and CH₄ at 25 °C and 1 bar were 1.75, 0.43 and 0.78 mmol g⁻¹, respectively. The equilibrium isotherms also revealed low adsorption capacity when compared to commercial adsorbents (ex. zeolite 13X and activated carbons). For 1 bar and 25 °C, the selectivities were 2.70 and 4.10 to CO₂ in CO₂/CH₄ (45 %–55 %) and CO₂/N₂ (15 %–85 %), respectively. Simulation results have shown that although the material is selective for CO₂, its use in processes such as PSA is not indicated under the studied conditions mainly due to its low working capacity.

Keywords: CSS. Clinoptilolite. Adsorption. Modeling. IAST.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 -	Curvas de <i>Breakthrough</i> de dois componentes.....	11
Figura 02 -	Representação do sistema gravimétrico.....	15
Figura 03 -	Representação do sistema manométrico.....	16
Figura 04 -	Imagem do aparato manométrico dentro de um tanque com fluido refrigerante.....	17
Figura 05 -	Etapa de regeneração.....	17
Figura 06 -	Representação das zonas e válvulas do aparato manométrico.....	20
Figura 07 -	Ilustração da transferência de momento ao longo do leito.....	27
Figura 08 -	Ilustração da transferência de massa na partícula.....	30
Figura 09 -	Ilustração da transferência de calor entre as fases sólida, fluida e a parede.....	32
Figura 10 -	Análise termogravimétrica da zeólita clinoptilolita.....	43
Figura 11 -	Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a - 196 °C.....	45
Figura 12 -	Estrutura das cavidades da zeólita clinoptilolita.....	46
Figura 13 -	Distribuição do tamanho de poros.....	47
Figura 14 -	Isotermas de adsorção e dessorção de CO ₂ a 9 °C.....	48
Figura 15 -	Distribuição do tamanho de poros.....	49
Figura 16 -	As fases identificadas na análise de DRX.....	50
Figura 17 -	Isotermas de adsorção de CO ₂ , N ₂ e CH ₄ obtidas por manometria.....	51
Figura 18 -	Isotermas de adsorção de CO ₂ , N ₂ e CH ₄ obtidas por gravimetria.....	52
Figura 19 -	Resultados das isotermas de adsorção obtidas pelos métodos gravimétrico e manométrico.....	55
Figura 20 -	Comparativo de isotermas de adsorção do CO ₂ em clinoptilolitas.....	56
Figura 21 -	Isoterma binária de CO ₂ /CH ₄ (biogás) predita pelo modelo IAST.....	57
Figura 22 -	Isoterma de adsorção CO ₂ /N ₂ (gás de exaustão) predita pelo modelo de IAST.....	58
Figura 23 -	Curva de <i>Breakthrough</i> simulada do CO ₂	62

Figura 24 -	Dados de equilíbrio de adsorção e quantidade adsorvida simulada de CO ₂	63
Figura 25 -	Curva de <i>Breakthrough</i> simulada do CH ₄	64
Figura 26 -	Dados de equilíbrio e quantidade adsorvida simulada de CH ₄	65
Figura 27 -	Curvas de <i>Breakthrough</i> simuladas para o cenário pré-combustão.....	66
Figura 28 -	Comparação entre as isothermas de adsorção (monocomponentes e binárias) e quantidades adsorvida simulada.....	67
Figura 29 -	Curva de <i>Breakthrough</i> CO ₂ simulada para a composição dos gases de exaustão.....	68
Figura 30 -	O erro da comparação dos dados experimentais e simulados.....	69
Figura 31 -	Curva de <i>Breakthrough</i> N ₂ simulada para a composição de gases de exaustão.....	70
Figura 32 -	Comparação entre os dados de equilíbrio e a quantidade simulada de N ₂	70
Figura 33 -	Curvas de <i>Breakthrough</i> CO ₂ -N ₂ simuladas para o cenário de gases de exaustão.....	71
Figura 34 -	Comparação dos dados de equilíbrio monocomponentes e binária com os dados simulados para a mistura CO ₂ -N ₂	72
Figura 35 -	Perfil de pressão de um ciclo da unidade PSA para o cenário de pré-combustão.....	73
Figura 36 -	Perfil de pressão de um ciclo da unidade PSA para o cenário de pós-combustão.....	74
Figura 37 -	Pureza de N ₂ ao longo dos ciclos da unidade PSA.....	75
Figura 38 -	Pureza de CH ₄ ao longo dos ciclos.....	75
Figura 39 -	Curvas de <i>Breakthrough</i> experimentais e simuladas.....	91
Figura 40 -	Perfis de temperatura experimental e simulado na saída do leito.....	92
Figura 41 -	Comparação dos perfis de pressão experimental e simulado.....	93
Figura 42 -	Comparação das purezas experimental e simulada para uma unidade PSA.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 -	Tecnologias de separação de CO ₂	5
Tabela 02 -	Os principais componentes da zeólita natural.....	13
Tabela 03 -	Gases sintéticos utilizados nos experimentos.....	14
Tabela 04 -	Tempo de cada etapa da unidade PSA.....	37
Tabela 05 -	Parâmetros dos modelos do leito fixo e da unidade PSA.....	41
Tabela 06 -	Parâmetros específicos de cada gás.....	42
Tabela 07 -	Perda de massa total em análise TGA/DTA para clinoptilolita.....	44
Tabela 08 -	Propriedades texturais de zeólitas naturais.....	47
Tabela 09 -	Parâmetros de equilíbrio dos dados experimentais obtidos por manometria.....	53
Tabela 10 -	Parâmetros de equilíbrio dos dados experimentais obtidos por gravimetria.....	53
Tabela 11 -	Comparação das capacidades de adsorção de cada gás com a literatura.....	54
Tabela 12 -	Parâmetros de equilíbrio para biogás preditos com IAST.....	58
Tabela 13 -	Parâmetros de equilíbrio para gás de exaustão preditos com IAST.....	59
Tabela 14 -	Seletividades teóricas para misturas de pré e pós-combustão.....	60
Tabela 15 -	Seletividades estimadas a partir da predição dos modelos IAST combinados.....	61
Tabela 16 -	Parâmetros utilizados nos modelos.....	87
Tabela 17 -	Parâmetros referentes ao artigo de Pour <i>et al.</i> (2015).....	88
Tabela 18 -	Parâmetros referentes a unidade PSA.....	88
Tabela I -	Dados de calibração da zona 01.....	94
Tabela II -	Dados da calibração da zona Medição 01.....	95
Tabela III -	Dados da calibração da zona de Medição 02.....	95
Tabela IV -	Dados da calibração da Zona 02.....	96
Tabela V -	Dados da calibração da zona de Adsorção com adsorvente.....	96

Tabela VI -	Dados da calibração da zona de Adsorção sem adsorvente.....	97
Tabela VII -	Valores de concentração adsorvida e pressão de equilíbrio das isothermas obtidas pela manometria.....	97
Tabela VIII -	Dados das isothermas de equilíbrio para monocomponentes pela gravimetria.....	98
Tabela IX -	Composições da fase fluida e adsorvida para cálculo da seletividade a partir do modelo IAST-Langmuir para o cenário de pré-combustão.....	99
Tabela X -	Composições da fase fluida e adsorvida para cálculo da seletividade a partir do modelo IAST-Toth para o cenário de pré-combustão.....	99
Tabela XI -	Composições da fase fluida e adsorvida para cálculo da seletividade a partir do modelo IAST-Sips para o cenário de pré-combustão.....	99
Tabela XII -	Composições da fase fluida e adsorvida para cálculo da seletividade a partir do modelo IAST-Langmuir para o cenário de pós-combustão.....	100
Tabela XIII -	Composições da fase fluida e adsorvida para cálculo da seletividade a partir do modelo IAST-Toth para o cenário de pós-combustão.....	100
Tabela XIV -	Composições da fase fluida e adsorvida para cálculo da seletividade a partir do modelo IAST-Sips para o cenário de pós-combustão.....	101

LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

IAST -	<i>Ideal Adsorbed Solution Theory</i>
PSA -	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
XRD -	<i>X Rayon Diffraction</i>
TGA -	<i>Termogravimetric Analysis</i>
gPROMS -	<i>General Process Modelling System</i>
MOF -	<i>Metal Organic Framework</i>
MFC -	<i>Mass Flow Controller</i>
LDF -	<i>Linear Driving Force</i>
OCFEM -	<i>Orthogonal Collocations Finite Elements Method</i>
DTG -	<i>Derivative Thermogravimetric</i>
MEA -	<i>Monoethanolamina</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

π	Pressão de Espalhamento	Pa
Δ	Delta	-
ρ	Densidade	kg m^{-3}
μ	Viscosidade	Pa.s
ε	Porosidade	-
ϕ	Parâmetro adimensional da Condutividade térmica	-
σ	Parâmetros de Lennard-Jones	-
Ω	Fator LDF adimensional	-
λ	Coefficiente de Dispersão Axial de Calor	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Relevância.....	1
1.2	Objetivos do trabalho.....	2
1.3	Descrição da dissertação.....	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Cenários de emissão de CO₂.....	3
2.1.1	<i>Cenário de Pré-combustão.....</i>	<i>3</i>
2.1.2	<i>Cenário de Pós-combustão.....</i>	<i>4</i>
2.2	Tecnologias de captura e estocagem de CO₂.....	4
2.3	Adsorventes para processos de separação e captura de CO₂.....	6
2.4	Métodos de aquisição de dados experimentais.....	7
2.4.1	<i>Manometria.....</i>	<i>7</i>
2.4.2	<i>Gravimetria.....</i>	<i>7</i>
2.5	Modelos de adsorção.....	7
2.5.1	<i>Modelos de Langmuir e Langmuir Estendido.....</i>	<i>7</i>
2.5.2	<i>Modelos de Toth e Toth Estendido.....</i>	<i>8</i>
2.5.3	<i>Modelos de Sips e Sips generalizado.....</i>	<i>8</i>
2.5.4	<i>Modelo IAST.....</i>	<i>9</i>
2.6	Simulação.....	10
2.6.1	<i>Adsorção em Leito Fixo.....</i>	<i>10</i>
2.6.2	<i>Processo cíclicos de separação.....</i>	<i>12</i>

3	MATERIAIS, MÉTODOS E MODELO.....	13
3.1	Materiais.....	13
3.2	Equipamentos.....	14
3.2.1	<i>Balança de suspensão magnética.....</i>	14
3.2.2	<i>Sistema manométrico.....</i>	15
3.3	Métodos.....	18
3.3.1	<i>Procedimento experimental do sistema gravimétrico.....</i>	18
3.3.1.1	<i>Volume dos componentes suspensos da balança (V_b).....</i>	18
3.3.1.2	<i>Etapa de regeneração da amostra.....</i>	18
3.3.1.3	<i>Volume de sólidos.....</i>	18
3.3.1.4	<i>Etapa de adsorção para gases puros.....</i>	19
3.3.1.5	<i>Etapa de adsorção binária.....</i>	19
3.3.2	<i>Procedimento experimental do sistema manométrico.....</i>	20
3.3.2.1	<i>Etapa de calibração do aparato.....</i>	20
3.3.2.2	<i>Etapa de regeneração do adsorvente.....</i>	21
3.3.2.3	<i>Etapa de adsorção monocomponente.....</i>	22
3.3.3	<i>Métodos de caracterização do adsorvente.....</i>	24
3.3.3.1	<i>Análise termogravimétrica (TGA).....</i>	24
3.3.3.2	<i>Adsorção de nitrogênio a - 196 °C.....</i>	24
3.3.3.3	<i>Adsorção de CO₂ a 9°C.....</i>	25
3.3.3.4	<i>Difração de raio X (DRX).....</i>	25
3.4	Modelagem.....	25

3.4.1	<i>Descrição do modelo de adsorção em leito fixo</i>	26
3.4.2	<i>Balanço do Momento</i>	26
3.4.3	<i>Balanço de Massa</i>	28
3.4.3.1	<i>Balanço de massa para a fase fluida</i>	28
3.4.3.2	<i>Balanço de massa para a partícula</i>	29
3.4.4	<i>Balanço de Energia</i>	31
3.4.4.1	<i>Balanço de energia para a fase fluida</i>	31
3.4.4.2	<i>Balanço de energia para a parede do leito</i>	33
3.4.5	<i>Modelo de Adsorção</i>	34
3.4.6	<i>Condições iniciais</i>	35
3.4.7	<i>Condições de Contorno</i>	36
3.4.7.1	<i>Condições de contorno na entrada do leito</i>	36
3.4.7.2	<i>Condições de contorno na saída do leito</i>	36
3.4.8	<i>Considerações do modelo da unidade PSA</i>	37
3.4.9	<i>Estimação de parâmetros</i>	37
3.4.9.1	<i>Porosidades do leito e da partícula</i>	38
3.4.9.2	<i>Difusividade molecular</i>	38
3.4.9.3	<i>Condutividade térmica da fase fluida (k_G)</i>	38
3.4.9.4	<i>Densidade aparente do adsorvente</i>	39
3.4.9.5	<i>Estimação de parâmetros de equilíbrio</i>	39
3.4.9.6	<i>Seletividade teórica e do modelo IAST</i>	40
3.4.9.7	<i>Valores dos parâmetros utilizados nos modelos</i>	40

3.4.10	<i>Método numérico dos modelos</i>	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	Caracterização do adsorvente	43
4.1.1	<i>Análise termogravimétrica</i>	43
4.1.2	<i>Adsorção de nitrogênio a -196 °C</i>	44
4.1.3	<i>Adsorção de CO₂ a 9 °C</i>	48
4.1.4	<i>Difração de Raio X</i>	50
4.2	Isotermas de adsorção	51
4.2.1	<i>Isotermas monocomponentes</i>	51
4.2.2	<i>Isotermas binárias</i>	56
4.2.2.1	<i>Cenário de pré-combustão</i>	56
4.2.2.2	<i>Cenário de pós-combustão</i>	58
4.2.3	<i>Seletividades teórica e estimada</i>	59
4.3	Modelagem e simulação de processos	61
4.3.1	<i>Validação do modelo</i>	61
4.3.2	<i>Implementação do modelo leito fixo para os cenários de pré e pós-combustão</i>	61
4.3.2.1	<i>Simulação de leito fixo para as misturas gasosas CO₂-He (40 %- 60 %) e CH₄-He (50 %- 50%)</i>	62
4.3.2.2	<i>Simulação de leito fixo para a mistura gasosa CO₂-CH₄-He (40 %-50 %- 10%)</i>	65
4.3.2.3	<i>Leito fixo para as misturas sintéticas de CO₂-He (15 %-85 %) e de N₂-He (75 %-25 %)</i>	67
4.3.2.4	<i>Simulação de leito fixo para mistura de CO₂-N₂-He (15 %-75 %-10 %)</i>	70
4.3.3	<i>Implementação de um modelo PSA para separações dos gases presentes</i>	72

	<i>nos cenários de pré e pós-combustão.....</i>	
5	CONCLUSÃO.....	76
6	REFERÊNCIAS.....	77
7	ANEXO.....	87
7.1	Parâmetros utilizados na validação dos modelos.....	87
7.2	Condições de contorno das etapas da unidade PSA.....	88
7.2.1	<i>Etapa de Pressurização.....</i>	88
7.2.2	<i>Etapa de Alimentação.....</i>	89
7.2.3	<i>Etapa de Despressurização.....</i>	89
7.2.4	<i>Etapa de Purga</i>	90
7.3	Resultados da validação	90
7.3.1	<i>Modelo de um leito fixo.....</i>	90
7.3.2	<i>Modelo de uma unidade PSA.....</i>	92
7.4	Tabelas referenciadas nos capítulos anteriores.....	94

1. INTRODUÇÃO

1.1 Relevância

O desenvolvimento de processos de captura de CO₂ é estimulado pelo impacto causado em cenários de pré-combustão e pós-combustão, como descritos logo abaixo. Os gases provenientes do cenário de pré-combustão, por exemplo, o biogás, surgem como uma fonte alternativa de matriz energética sem impacto ambiental e sua formação ocorre a partir da digestão anaeróbica de matérias orgânicas presentes principalmente em aterros sanitários (THEMELIS e ULLOA, 2007). A presença de CO₂ no cenário de pré-combustão causa a redução do poder calorífico do biogás, além da corrosão de equipamentos. Já em gases de pós-combustão, o dióxido de carbono é emitido a partir da utilização da matriz energética fóssil, principalmente pela indústria e, apesar de não ser o gás mais nocivo, é apontado como um dos principais vilões devido à maior proporção com a qual é emitido (LOU e NAIR, 2009).

As tecnologias de captura e estocagem de gás carbônico (CCS) devem exercer um papel muito importante no controle da concentração de CO₂ presente na atmosfera. Os processos de separação compreendidos nas tecnologias CCS são representados pela destilação criogênica, pela absorção utilizando aminas, por membranas e pela adsorção (STAUFFER *et al.* 2011; BAUER *et al.*, 2013).

Processos de separação por adsorção são estudados com grande ênfase por se apresentarem como uma alternativa promissora quando comparada a processos tradicionais (METZ *et al.*, 2005). Os processos de separação por adsorção, principalmente PSA (*Pressure Swing Adsorption*), têm obtido espaço nesta conjuntura por apresentarem baixo investimento, controle simplificado e alta eficiência energética (METZ *et al.*, 2005).

Nesse contexto, o emprego de materiais porosos tem ganhado destaque nestes cenários por se apresentar como uma tecnologia atrativa em processos de separação por adsorção. As zeólitas naturais, como a clinoptilolita, têm grande potencial neste campo, uma vez que se tratam de materiais relativamente abundantes e relativo baixo custo (US\$/t 250,00) em comparação com adsorventes comerciais.

O presente trabalho visa estudar as propriedades adsorptivas através das isotermas de adsorção monocomponentes e binárias dos gases CO_2 , N_2 e CH_4 com intuito de averiguar a viabilidade do uso da zeólita clinoptilolita em processos de captura e separação de CO_2 para os cenários de pré-combustão (55 % mol CH_4 e 45 % mol CO_2) e pós-combustão (15 % mol CO_2 e 85 % mol N_2) frente aos adsorventes comerciais conhecidos. Em seguida, implementar modelos a partir da literatura e simulá-los através do *software gPROMS*, de uma unidade leito fixo, para compreender a dinâmica de adsorção dos cenários estudados e de uma unidade PSA (*Pressure Swing Adsorption*), para avaliar o emprego da zeólita clinoptilolite sob condições abordadas na literatura.

1.2 Objetivos do trabalho

- Levantar dados de equilíbrio monocomponentes (CO_2 , N_2 e CH_4) e binárias (CO_2/N_2 e CH_4/CO_2) através dos métodos manométrico e gravimétrico;
- Validar modelos de leito fixo e de unidade PSA para separação de biogás (CO_2/CH_4) e gás de exaustão (CO_2/N_2) com os dados obtidos da literatura;
- Implementar os modelos de leito fixo e de unidade PSA aos cenários estudados e estudar a capacidade de adsorção e seletividade da zeólita natural clinoptilolita em comparação a adsorventes comerciais, por exemplo zeólita 13X e carbonos ativados.

1.3 Descrição da dissertação

Este capítulo tem a finalidade de introduzir o conteúdo abordado nesta dissertação. O capítulo 2 demonstra a revisão bibliográfica. O capítulo 3 apresenta a metodologia, os métodos de caracterização e levantamento das isotermas de adsorção e a modelagem implementada. O capítulo 4 apresenta os resultados e suas discussões. Os capítulos 5 e 6 são referentes a conclusão da dissertação e as referências, respectivamente. E, finalmente, o capítulo 7 apresenta o anexo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cenários de emissão de CO₂

A emissão de dióxido de carbono originada da atividade humana é tema de diversos estudos (HOLTSMARK, 2013; MATTHEWS *et al.*, 2009) relacionados ao aquecimento global. O CO₂ é produzido a partir da utilização da matriz energética fóssil, principalmente pela indústria, e, apesar de não ser o gás mais nocivo, é apontado como um dos principais vilões (LOU e NAIR, 2009) devido à maior proporção com o qual é emitido e sua capacidade em absorver e emitir a energia solar. Segundo Leung *et al.* (2014), esses gases podem ser formados a partir de três tipos de processos: pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão.

2.1.1 Cenário de Pré-combustão

O cenário de pré-combustão é apresentado por misturas gasosas que contém em sua maior proporção o gás metano. A variação da composição encontrada de misturas gasosas com CH₄ pode definir o cenário de pré-combustão em biogás, biometano e gás natural. O biogás tem ganhando destaque no contexto de energias limpas e sustentáveis por apresentar poder calorífico similar ao gás natural, quando tratamento adequadamente, e por ser obtido sem causar impacto ambiental.

Uma das formas dessa mistura gasosa ser obtida é através da digestão anaeróbica de biomassa presente em aterros sanitário, efluentes agrícolas, dentre outras fontes (CVETKOVIC *et al.*, 2014).

Segundo Walls (2013) e Bond e Templeton (2011), o biogás pode ser encontrado com a seguinte composição (base molar): gás metano (55 a 75 %), gás carbônico (25 a 45 %), nitrogênio (0 a 3 %), hidrogênio (0 a 2 %), sulfeto de hidrogênio (0 a 1 %) e vapor d'água (0 a 3 %).

Ainda de acordo com Murphy *et al.* (2004), a conversão dos gases oriundo de aterros (biogás) para CO₂ através da combustão direta reduz significativamente a produção dos gases do efeito estufa quando comparado com a emissão direta dos gases de aterros à atmosfera.

O metano enriquecido a partir do biogás pode ser empregado para cogeração de energia elétrica, produção de calor através do uso direto em caldeiras e de biometano por processos de separação com a tecnologia *Pressure Swing Adsorption* (MURPHY *et al.*, 2004; WALLS, 2013; SURENDRA *et al.*, 2014).

2.1.2 Cenário de Pós-combustão

A captura de CO₂ dos gases de exaustão se dá após o processo de combustão de um combustível para a produção de energia. Existem indústrias que possuem estruturas apropriadas para a captura e estocagem de CO₂ (tecnologia CCS) após a etapa de combustão para minimizar sua emissão para a atmosfera (CHOI *et al.*, 2009).

O nível de concentração de CO₂ é tão alarmante que, conforme estimativas, em algumas décadas a mudança climática ocasionará grande impacto ambiental (METZ *et al.*, 2005). Segundo Kunreuther *et al.* (2014), simulações indicam que a concentração de CO₂ na atmosfera será igual ou superior a 430 ppm até 2100.

2.2 Tecnologias de captura e estocagem de CO₂

Nas últimas décadas, processos de separação gasosa com ênfase em captura de CO₂ vem sendo desenvolvidas e aplicadas a nível industrial. Essa tecnologia é conhecida como *Carbon Capture and Storage* (CCS) que tem por objetivo o sequestro do CO₂ oriundo de processos industriais e do meio ambiente, e bem como a estocagem em reservatórios subterrâneos.

As tecnologias de CCS são usualmente classificadas em 4 tipos de processos: a destilação criogênica, a absorção por aminas, as membranas de permeação e a adsorção (STONE *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2011). A Tabela 01 demonstra as tecnologias empregadas para a separação de CO₂.

Tabela 01 - Tecnologias de separação de CO₂.

Materiais	Tecnologia	Referências
Membrana de estrutura orgânica	Membrana de permeação	[A]
Solução MEA	Absorção	[B]
Coluna de Destilação	Destilação criogênica	[C]
Estrutura metalorgânica (MOF)	Adsorção	[D]

[A] GAO *et al.*, 2014; [B] LIN *et al.*, 2011; [C] XU *et al.*, 2014; [D] LIU *et al.*, 2012;

Fonte: Autoria própria.

Dentre os processos de sequestro de CO₂ existentes, a adsorção (fisissorção e quimissorção) surge como uma alternativa sustentável e complementar às tecnologias tradicionais. Os materiais porosos utilizados em processos de separação por adsorção apresentam características interessantes como afinidade pelo CO₂, altas capacidades de adsorção e de trabalho e relativo baixo custo quando comparado com processos tradicionais (STAUFFER *et al.*, 2011).

Processos de separação por Adsorção

A adsorção é um fenômeno espontâneo que leva à concentração de espécies químicas (moléculas) sobre a superfície de um sólido. A natureza das interações molécula-sólido podem ser de natureza física (interações de van der Waals) ou química, através de ligações covalentes (RUTHVEN, 1984). No primeiro caso, chamado de fisissorção, as ligações são mais fracas e a entalpia envolvida no processo é frequentemente bem mais baixa que a entalpia de condensação. Já no segundo, a quimissorção, temos interações mais fortes e específicas, associadas a entalpias relativamente maiores.

Segundo Ruthven (1984), durante um processo de adsorção gasosa dois fatos são determinantes para uma consistência termodinâmica desse fenômeno, que são: a espontaneidade ($\Delta G < 0$) deste fenômeno devido a interação adsorbato/adsorvente e as moléculas adsorvidas à superfície do adsorvente que se encontram em grau de desordem menor do que seu estado anterior ($\Delta S < 0$). Para a condição de espontaneidade de Gibbs,

Equação 01, ser satisfeita é necessário que a entalpia de adsorção seja negativa, demonstrando que a adsorção é um fenômeno exotérmico (RUTHVEN, 1984).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (01)$$

2.3 Adsorventes para processos de separação e captura de CO₂

Os adsorventes mais conhecidos na literatura para aplicação em processos de adsorção para captura de CO₂ são carbonos ativados, zeólitas, sílicas mesoporosas e as estruturas metalorgânicas (YAN *et al.*, 2011; MELLO *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2011; SCHELL *et al.*, 2013; CASAS *et al.*, 2013; MARING e WEBLEY, 2013; SEVILLA *et al.*, 2013; NHUNG *et al.*, 2014).

A variedade das zeólitas ocorre devido a diferentes tipos de arranjos unidos à estrutura tetraédrica (ROUQUEROL, 2014). As zeólitas são conhecidas pela sua afinidade pelo dióxido de carbono e dentre elas, as que se destacam por suas características adsorptivas são as zeólitas naturais, 4A, 5A, 13X e Y estudadas conforme a literatura (TRIEBE e TEZEL, 1995; RUFFORD *et al.*, 2012; MOFARAHI e GHOLIPOUR, 2014).

A zeólita clinoptilolita faz parte da família Heulandita. A principal característica dessa família é uma estrutura cristalina monoclinica (GOTTARDI e GALLI, 1985). Segundo Lam *et al.* (1998) e Koyama e Takéuchi (1977), a zeólita clinoptilolita apresenta em sua estrutura duas cavidades em paralelo com 8 e 10 anéis com tamanhos entre 4 x 5,5 Å e 4,4 x 7,2 Å. A zeólita clinoptilolita apresenta tamanho de cavidade similar às zeólitas 4A.

Por definição, as zeólitas naturais normalmente apresentam como características principais: uma estrutura composta por aluminossilicatos, presença de cátions de compensação, afinidade por vapor d'água, estabilidade térmica, baixa área superficial e presença de impurezas (JOHNSON *et al.*, 1991).

A relação Si/Al demonstra a natureza ácida dos sítios e os cátions de compensação contribuem significativamente para o balanço de cargas na superfície do adsorvente. As cargas resultantes desse balanço favorecem a capacidade de adsorção uma vez que o adsorvente e os adsorbatos atuam como ácido-base de Lewis (KARGE e WEITKAMP, 2008; RIVERA *et al.*, 2011).

2.4 Métodos de aquisição de dados de equilíbrio de adsorção

2.4.1 Manometria

A manometria é um método estático de levantamento de isotermas que é considerado relativamente simples (KELLER, 2005). A manometria é uma metodologia interessante por apresentar as seguintes características: a simplicidade operacional, facilmente automatizada – pode operar por dias sem supervisão permanente – e uma técnica de medição relativamente simples (KELLER, 2005). Basicamente, na expansão da fase fluida para uma região onde se encontra um adsorvente regenerado a diferença de pressão entre os estados inicial (antes da adsorção) e final (após a adsorção) permite determinar a quantidade adsorvida de um determinado gás.

2.4.2 Gravimetria

A gravimetria é uma antiga técnica de aferição da adsorção de gases em materiais porosos. Ao longo das décadas, foram desenvolvidas balanças para diferentes finalidades, como exemplos: a determinação da área superficial, acompanhamento da quimissorção, a adsorção de vapor d'água e a estimação da densidade da fase fluida (KELLER, 2005). Esta metodologia apresenta como vantagens: a alta precisão, sensibilidade, reprodutibilidade, pouca quantidade de adsorvente, acompanhamento do equilíbrio, opera numa larga faixa de pressão, entre outros (ROUQUEROL, 2014).

2.5 Modelos de adsorção

2.5.1 Modelos de Langmuir e Langmuir Estendido

Um dos modelos de adsorção mais conhecidos no meio científico foi proposto por Langmuir em 1918, Equação 02. Esse modelo pressupõe que durante a adsorção, as moléculas adsorvidas formam uma única camada e não interagem entre si (RUTHVEN, 1984; SUZUKI, 1990). O modelo estendido, Equação 03, é baseado na contribuição de cada gás da mistura e a estimação é em função da pressão parcial. De um modo geral, os dados experimentais são ajustados através do modelo Langmuir e os parâmetros de

equilíbrio são utilizados para prever o comportamento para misturas gasosas através do modelo Langmuir Estendido, Equação 03.

$$q = \frac{q_{max}BP}{(1 + BP)} \quad (02)$$

$$q = \frac{q_{max,i}B_iP_i}{(1 + \sum_{i=1}^j B_iP_i)} \quad (03)$$

O parâmetro B (bar^{-1}) representa a afinidade do gás com o adsorvente. Já q_{max} (mol kg^{-1}) é a quantidade máxima adsorvida de adsorbato que o material poroso suporta.

2.5.2 Modelos de Toth e Toth estendido

O modelo de Toth foi proposto em 1971, Equação 04, e é uma generalização do modelo de Langmuir por apresentar um parâmetro que representa a heterogeneidade energética da superfície do adsorvente (KELLER, 2005). Quando esse parâmetro é igual a 1, o modelo de Toth se reduz ao modelo de Langmuir (KELLER, 2005; DO, 1998). O modelo de Toth estendido não apresenta uma expansão direta para prever o comportamento de adsorção multicomponente como explicado para o modelo Langmuir estendido (MALEK e FAROOQ, 1996).

$$q = \frac{q_{max}BP}{(1 + (BP)^n)^{1/n}} \quad (04)$$

O parâmetro n (adimensional) representa a heterogeneidade energética da superfície do adsorvente.

2.5.3 Modelos de Sips e Sips generalizado

O modelo de Sips (Freundlich-Langmuir) foi proposto (SIPS, 1948) para resolver um problema do aumento contínuo da capacidade de adsorção com o aumento da pressão do modelo de Freundlich (DO, 1998). O modelo prevê o comportamento

heterogêneo da energia na superfície do adsorvente, representada pelo parâmetro n . Quando a superfície do adsorvente é considerada ideal, o modelo de Sips se reduz a Langmuir (DO, 1998). As Equações 05 e 06 demonstram o modelo de Sips e sua versão generalizada, respectivamente.

$$q = \frac{q_{max} (BP)^{1/n}}{1 + (BP)^{1/n}} \quad (05)$$

$$q = \frac{q_{max,i} \left(\frac{b_i}{\eta_i} \right)^{1/n_i} P_i}{1 + \sum_{j=1}^N \left(\frac{b_j}{\eta_j} \right)^{1/n_j} P_j} \quad (06)$$

η_i representa a interação entre as moléculas do mesmo tipo e n_i apresenta os efeitos da heterogeneidade energética.

2.5.4 Modelo IAST

O modelo IAST proposto por (MYERS e PRAUSNITZ, 1965) tem consistência termodinâmica e o sucesso do ajuste aos dados experimentais binários depende da precisão dos ajustes aos dados monocomponentes (DO, 1998). O modelo IAST considera que a fase adsorvida apresenta comportamento similar ao de uma solução ideal e está em equilíbrio com a fase fluida. A equação de equilíbrio, Equação 07, é análoga a lei de Raoult que descrever o equilíbrio líquido-vapor (ROUQUEROL, 2014).

$$P \cdot y_j = x_j P_j^0(\pi) \quad (07)$$

Onde $P_j^0(\pi)$ é a pressão teórica do componente puro que é igual a pressão de espalhamento na superfície. As composições das fases fluida e adsorvidas são representadas por y_j e x_j , respectivamente.

A pressão de espalhamento reduzida de cada componente pode ser estimada a partir da integração da isoterma de adsorção de Gibbs, conforme demonstrado pela Equação 08.

$$\pi_L = \int_0^P \frac{q}{P} dP \quad (08)$$

Nessa dissertação foi utilizada três correlações entre o modelo IAST e modelos conhecidos da literatura, IAST-Langmuir (Equação 09), IAST-Toth (Equação 10) e IAST-Sips (Equação 11).

$$\pi_L = q_m \ln(1 + BP^0) \quad (09)$$

$$\pi_T = q_m \left[\left(-\frac{1}{t} - 1 \right) \theta - \frac{\theta^{1/t} \ln(1 - \theta)}{t} - \left(\frac{1}{t} - 1 \right) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\theta^{(1+kt)}}{(1+k)(1+kt)} \right] \quad (10)$$

$$\pi_S = n q_{max} \ln[1 + (bP^0)] \quad (11)$$

Onde θ representa a relação entre a quantidade adsorvida (mol kg^{-1}) no equilíbrio e a quantidade máxima de adsorção (mol kg^{-1}).

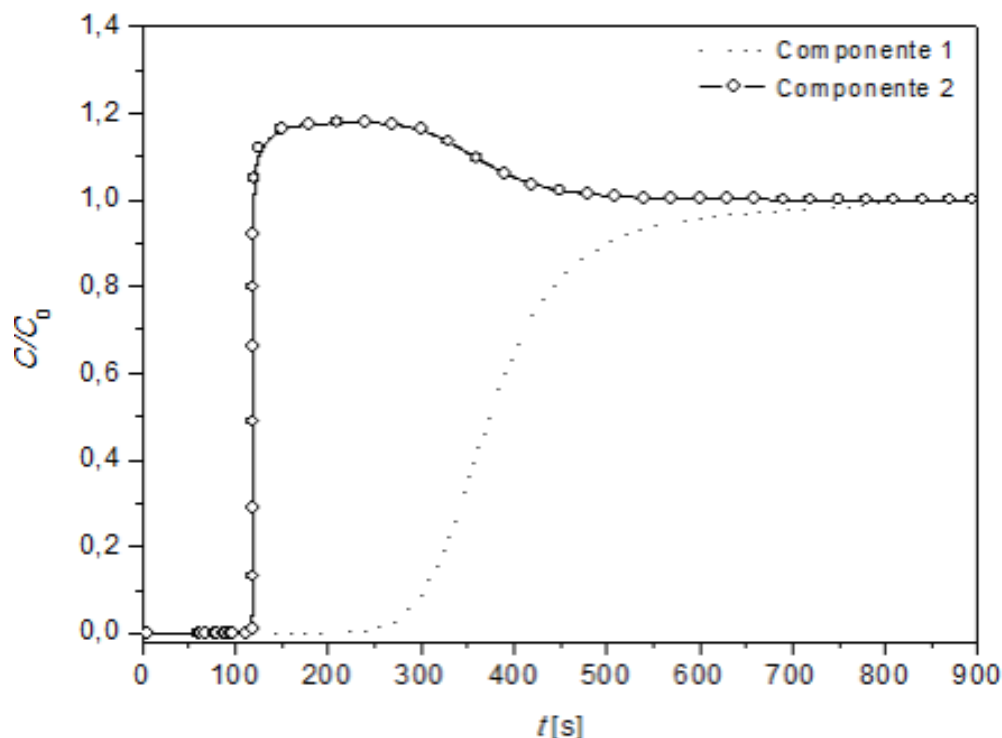
2.6 Simulação

2.6.1 Adsorção em Leito Fixo

A dinâmica de adsorção em um leito fixo tem sido estudada ao longo dos anos, conforme demonstrado pela literatura (MOATE e LEVAN, 2009; CASAS *et al.*, 2012; SHAFEEYAN *et al.*, 2014). Ao alimentar uma mistura gasosa num leito fixo pode ocorrer uma dispersão axial devido ao mal empacotamento e gerar caminhos preferenciais. Tal comportamento gera uma curva de *Breakthrough* mais alongada. Por outro lado, o super empacotamento de um adsorvente com baixa granulometria pode compactar bem a amostra e ocasionar grande perda de carga. A Figura 01 demonstra duas curvas de *Breakthrough* que refletem a coadsorção de dois componentes (1 e 2) com seus respectivos formatos

característicos; onde o componente 1 é o mais preferencialmente adsorvido frente ao componente 2 (BASTOS-NETO, 2011).

Figura 01 - Curvas de *Breakthrough* de dois componentes.



Fonte: RIOS *et al.* (2014).

Essa compreensão dos eventos que podem ocorrer durante a adsorção é fundamental para a definição do fator de separação de um processo e sua ampliação à escala industrial (RUTHVEN, 1984). Segundo Kaczmarek *et al.* (1997), o desenvolvimento de uma modelagem que represente o comportamento dinâmico de adsorção dentro do leito fixo não é uma tarefa fácil devido a complexidade matemática do modelo. A concepção da dinâmica de adsorção em diferentes escalas (micro e macro) é requisitada, uma vez que a interação gás-sólido apresenta as transferências de massa, momento e energia. Por exemplo, no deslocamento de moléculas da fase fluida em direção ao adsorvente por difusões (molecular, Knudsen, etc), a variação da temperatura do sistema associada as ondas de calor geradas pela adsorção, a dispersão axial da fase fluida, dentre outros eventos (RUTHVEN, 1984). Portanto, a complexidade do modelo está associado ao detalhamento criterioso dos balanços de massa, energia e momento; da equação de

equilíbrio; das resistências difusionais consideradas; e do claro entendimento das condições de contorno e iniciais.

2.6.2 Processos cíclicos de separação

Os processos cíclicos de separação por adsorção tem ganhado destaque no cenário de captura e estocagem de CO₂ por apresentarem uma relativa melhor eficiência energética, controle simplificado de processo e relativo baixo capital de investimento (METZ *et al.*, 2005). Os processos cíclicos podem ser classificados de acordo com a necessidade operacional do processo. Por exemplo, uma unidade de modulação de pressão (*Pressure Swing Adsorption*) é empregada em processos de separação para adsorventes que tenham boa capacidade de trabalho para um intervalo de pressão amplo (RUTHVEN, 1984). Já para materiais porosos que apresentam uma forte interação adsorbato-adsorvente, que necessitam de uma regeneração intensa, podem ser empregados uma unidade de modulação de pressão (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*) para condições ambientes ou uma unidade de modulação de temperatura (*Temperature Swing Adsorption*) (RUTHVEN, 1984; KERNASARI *et al.*, 2013; YANG *et al.*, 2014).

3. MATERIAIS, MÉTODOS E MODELO

3.1 Materiais

O adsorvente utilizado para determinação das isotermas de adsorção foi a Zeólita Natural Clinoptilolita (*ROTA ZEOLITE MINING CORPORATION*, Turquia). Os experimentos foram realizados com amostras com granulometria entre 0,7 e 1,6 milímetros (*ROTA ZEOLITE MINING CORPORATION*, 2014). Esta zeólita apresenta fórmula química $(Ca, K_2, Na_2, Mg)_4Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24H_2O$ e sua composição é demonstrada conforme a Tabela 02.

Tabela 02 - Os principais componentes da zeólita natural.

Composição	Percentual (%)
SiO ₂	65 – 72
Al ₂ O ₃	10 – 12
CaO	2,4 – 3,7
K ₂ O	2,5 – 3,8
Fe ₂ O ₃	0,7 – 1,9
MgO	0,9 – 1,2
Na ₂ O	0,1 – 0,5
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5,4 – 7,2

Fonte: *ROTA ZEOLITE MINING CORPORATION* (2014).

Vários tipos de zeólitas naturais podem ser encontradas pelo mundo e suas principais diferenças são a presença de diferentes compostos e a variação de sua composição que, conseqüentemente, afeta suas propriedades físico-químicas.

Os experimentos foram realizados com gases sintéticos de alta pureza. Os gases metano, hélio, nitrogênio e gás carbônico foram fornecidos pela *White Martins* e apresentaram o grau de pureza conforme demonstrado na Tabela 03.

Tabela 03 - Gases sintéticos utilizados nos experimentos.

Gás Sintético	Grau de Pureza (%)
CH ₄ 2.5	99,5
CO ₂ 2.8	99,8
He 5.0	99,999
N ₂ 5.0	99,999

Fonte: *WHITE MARTINS* (2014).

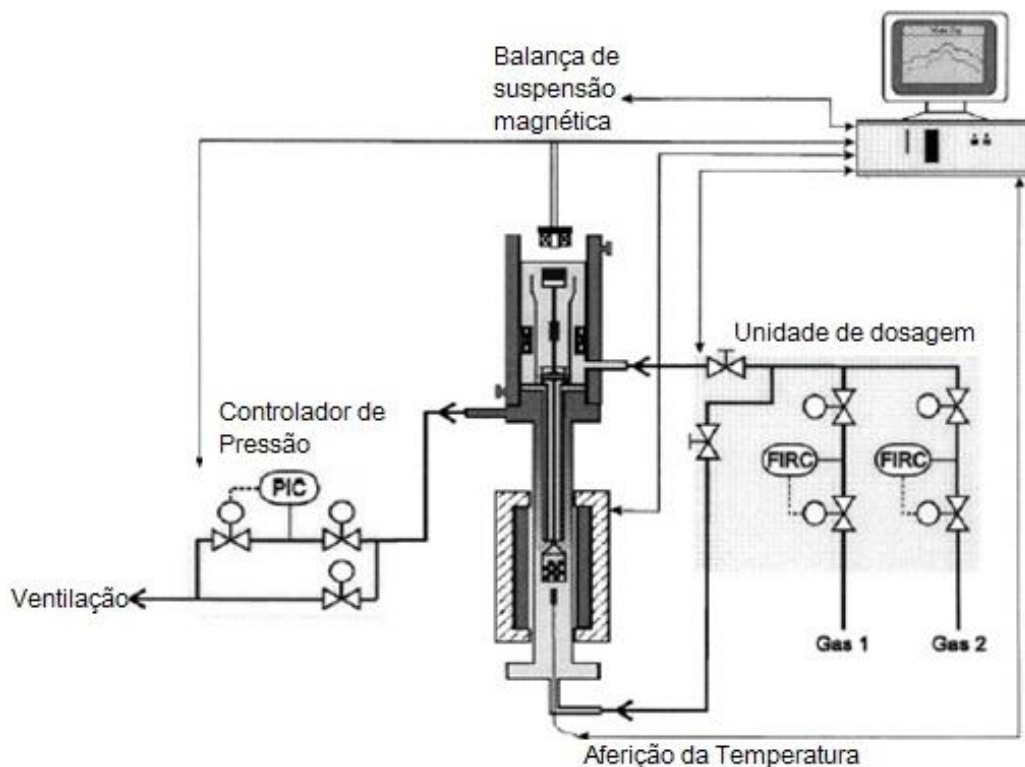
3.2 Equipamentos

3.2.1 Balança de suspensão magnética

O sistema gravimétrico foi constituído por uma balança de suspensão magnética (*RUBOTHERM*, Alemanha) onde o levantamento dos dados de equilíbrio foi acompanhado continuamente até a construção da isoterma de adsorção; uma bomba de vácuo modelo 50395 (*VARIAN*, EUA) foi utilizada durante a etapa de regeneração para auxiliar a desgaseificação do adsorvente.

A temperatura do sistema foi controlada através de um banho termostático MQBTC 99-20 (*MICROQUÍMICA EQUIPAMENTOS LTDA*, Brasil), e um computador fez a interface com a balança com intuito de editar as configurações da balança e armazenar os resultados dos experimentos. A configuração esquemática do sistema gravimétrico é demonstrada pela Figura 02.

Figura 02 - Representação do sistema gravimétrico.

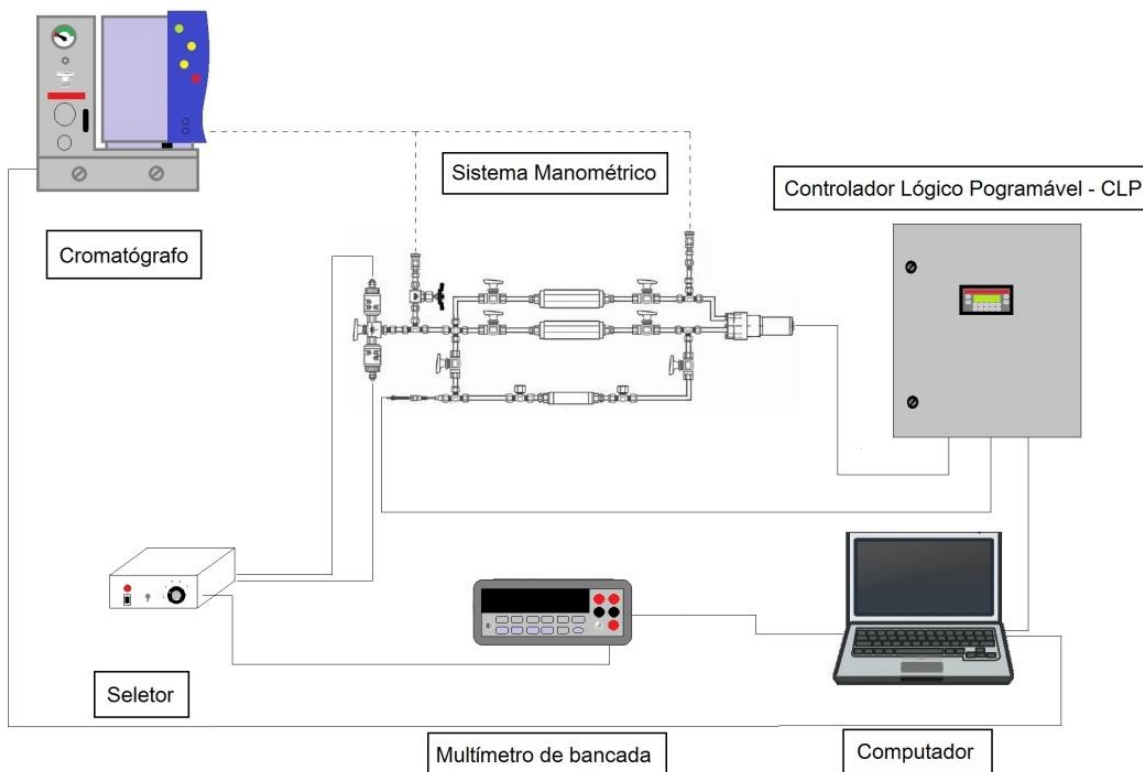


Fonte: Adaptado de KELLER (2005).

3.2.2 Sistema manométrico

Conforme demonstrado pela Figura 03, os componentes do sistema manométrico são definidos por um aparato manométrico onde há as zonas de dosagem e de adsorção; um controlador lógico programável (CLP) que atuou no monitoramento da temperatura durante a adsorção; um multímetro de bancada 34401A (*AGILENT HP*, EUA) associado aos transdutores de pressão demonstrou a leitura da pressão relativa (ou pressão interna); uma caixa seletora que possibilitou a alternância entre os transdutores de alta e baixa pressão; um banho termostático modelo F12 (*JULABO*, Alemanha) para controle da temperatura do sistema manométrico; e uma bomba à vácuo modelo 1.5 (*EDWARDS*, Reino Unido) que permitiu remover os gases presentes nas linhas de alimentação e durante a etapa de regeneração.

Figura 03 - Representação do sistema manométrico.

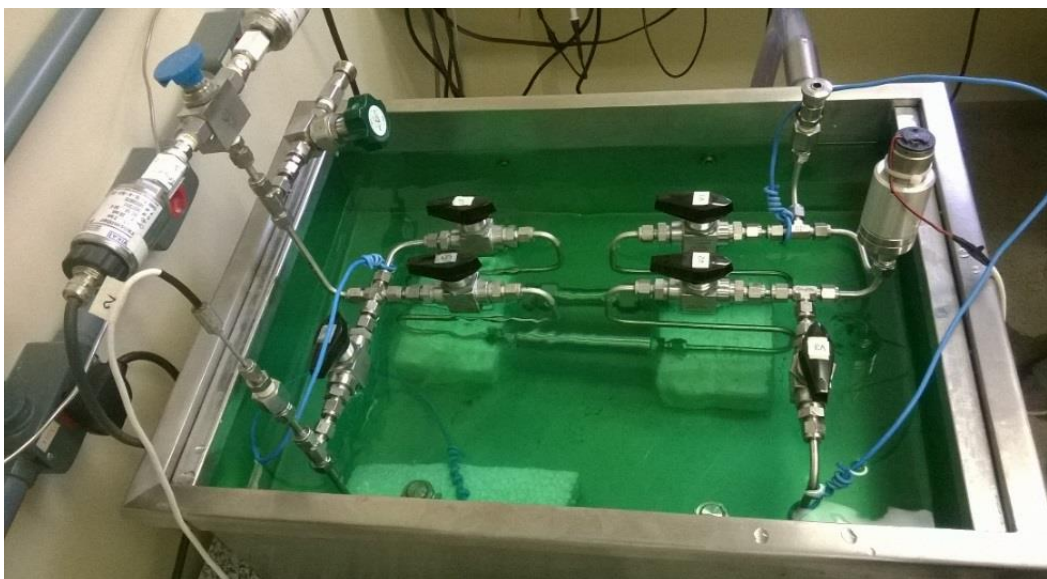


Fonte: Adaptado de RIOS *et al.* (2013).

Para realizar o levantamento de isotermas binárias é possível utilizado um cromatógrafo portátil CP4900 (VARIAN, EUA) com finalidade de determinar a composição da fase fluida antes e após a adsorção. A disposição dos componentes que constituem o sistema manométrico é ilustrado pela Figura 03.

Por sua vez, o aparato manométrico foi constituído por dois transdutores de pressão relativa (alta pressão – 0 a 40 bar e baixa pressão – 0 a 2 bar) modelo P-10 (WIKA, Alemanha) que indicaram a pressão relativa do sistema; um sensor de platina (ECIL e IOPE, Brasil) que realizou a leitura da temperatura; e uma bomba de circulação modelo GK-M 24/02 (THOMAS, Alemanha) utilizada para homogeneizar a fase fluida em experimentos de adsorção binária. O aparato manométrico é apresentado durante um experimento, conforme a Figura 04.

Figura 04 - Imagem do aparato manométrico dentro de um tanque com fluido refrigerante.



Fonte: Autoria própria.

A etapa de regeneração do adsorvente foi realizada com finalidade de remover os gases presentes na Clinoptilolita. O cilindro do adsorvente foi envolvido por uma fita de aquecimento modelo 5 (*FISATOM*, Brasil), uma camada de papel laminado e duas camadas de manta térmica para minimizar a troca de calor com o meio ambiente; conforme demonstrado na Figura 05.

Figura 05 - Etapa de regeneração.



Fonte: Autoria própria.

3.3 Métodos

3.3.1 Procedimento experimental do sistema gravimétrico

3.3.1.1 Volume dos componentes suspensos da balança (V_b)

Antes de iniciar os ensaios experimentais foi necessário determinar o volume dos componentes da balança (V_b). Esta etapa é fundamental tendo em vista que estar diretamente associada à determinação do volume de sólidos do adsorvente. Então, a balança foi montada e foram feitas expansões com o gás Hélio entre 0,05 e 20 bar para construir uma reta de calibração (BASTOS-NETO *et al.*, 2005). Os dados obtidos desta etapa não desviaram de um comportamento retilíneo e foram considerados confiáveis para a estimativa do volume dos componentes.

3.3.1.2 Etapa de regeneração da amostra

A etapa de regeneração foi imprescindível para a determinação correta dos dados de adsorção. Previamente foi medido em uma balança analítica aproximadamente 1 grama de adsorvente. A balança foi montada e iniciou-se a regeneração com taxa de aquecimento de 1 °C por minuto e configurada para uma isoterma de 300 °C durante 10 horas. Vale ressaltar que durante a realização desta etapa foi utilizado uma bomba de vácuo para remoção dos gases desprendidos durante todo o procedimento.

3.3.1.3 Volume de sólidos (V_s)

A metodologia que define a etapa de determinação do volume de sólidos é bastante difundida na literatura portanto é desnecessário o detalhamento dessa etapa. Mais informações sobre a determinação do volume de sólidos é encontrada em RIOS *et al.* (2014) e BASTOS-NETO *et al.* (2005).

3.3.1.4 Etapa de adsorção para gases puros

Após o término da etapa de regeneração e resfriamento do sistema, iniciou-se os experimentos de adsorção. Em seguida, foi ligado o banho termostático para manter a temperatura desejada (25 °C) durante todo o experimento. O gás objeto de estudo (CO₂, N₂ e CH₄) foi adicionado ao sistema gravimétrico após o equilíbrio termodinâmico (em média 90 minutos) de cada ponto experimental até concluir o levantamento da isoterma com intervalo de pressão de 0,05 a 10 bar.

O cálculo para determinar a quantidade adsorvida de gás para cada ponto de equilíbrio, levando-se em consideração o efeito do empuxo, é representado pela Equação 12 (DREISBACH *et al.*, 2002).

$$\Delta m(P, T) = m_{exc}(P, T) - (V_s + V_b) \cdot \rho(P, T) \quad (12)$$

onde Δm é a variação de massa, m_{exc} é a massa adsorvida em excesso e ρ é a densidade do gás estimada a partir da equação de estado de Virial. É importante salientar que os termos da equação acima são normalizados por quantidade de adsorvente.

3.3.1.5 Etapa de adsorção binária

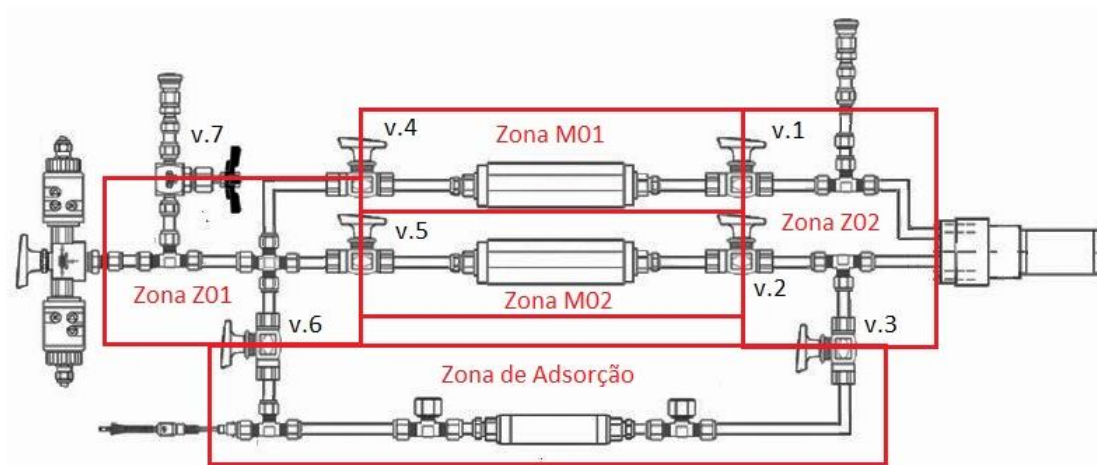
As isotermas binárias foram obtidas a partir de uma balança de suspensão magnética (*RUBOTHERM*, Alemanha) com unidade de mistura. As isotermas binárias (CO₂/CH₄ e CO₂/N₂) foram obtidas nas mesmas condições de pressão e temperatura das monocomponentes e com composição da fase fluida em volume de 45 %-55 % (CO₂/CH₄) e 15 %-85 % (CO₂/N₂). Estes experimentos consistiram na alimentação de um fluxo contínuo, da mistura gasosa, controlado por um controlador de vazão (MFC), para cada linha de alimentação. Isso permitiu manter a fase fluida com a mesma composição durante a etapa de adsorção. O levantamento das isotermas de adsorção binárias foram efetuadas no intervalo de pressão entre 1,7 e 10 bar com temperatura constante de 25 °C. O tempo aguardado para coletar cada ponto de equilíbrio da isoterma foi de 3 horas.

3.3.2 Procedimento experimental do sistema manométrico

3.3.2.1 Etapa de calibração do aparato

As zonas do aparato manométrico, conforme ilustrado pela Figura 06, foram calibradas através de expansões com o gás Hélio. As expansões com o gás Hélio foram realizadas com o aparato mergulhado num tanque interligado com banho termostático para manter a temperatura constante (25 °C).

Figura 06 - Representação das zonas e válvulas do aparato manométrico.



Fonte: Adaptado de RIOS (2011).

Os testes foram realizados com 3 cilindros de calibração com volumes 10, 25 e 50 mL (um por vez) conectados ao engate rápido próximo à válvula v.7. Em seguida, foi efetuado vácuo em todas as zonas e adicionado 1 bar de gás Hélio pelo engate rápido próximo à válvula v.1. Como a pressão introduzida foi baixa, considerou-se o comportamento de gás ideal sem a necessidade de mais ajustes. Após introduzir o gás Hélio no sistema, a válvula v.7 foi fechada, confinando o gás Hélio no cilindro de calibração. Novamente foi feito vácuo no sistema. Segundo Rouquerol (2014), a calibração indireta utiliza um volume de calibração externo e é imprescindível o uso de um cilindro com volume de calibração similar ao volume do aparato para que a calibração seja precisa. Foi adotada a equação de gases ideais, Equação 13, para determinar o volume de cada zona do aparato.

$$P_0 * V_{calibração} = n_0 * R * T \quad (13)$$

onde P_0 é a pressão inicial dentro do cilindro de calibração, $V_{calibração}$ é o volume do cilindro que é conhecido, n_0 é o número de mol de gás Hélio, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura do sistema.

Após a expansão do gás Hélio presente no volume de calibração para uma nova zona (V_1), foram coletados novos valores para pressão, Equação 14. Partindo-se da premissa de que houve conservação de massa, Equação 15, pode-se chegar a relação representada pela Equação 16 para determinação do novo volume (V_1).

$$P_1 * V_1 = n_1 * R * T \quad (14)$$

$$n_0 = n_1 \quad (15)$$

$$\frac{P_0}{V_1} = \frac{P_1}{V_0} \quad (16)$$

P_1 representa a pressão onde o gás ocupa o volume de calibração mais uma zona do aparato. Esta etapa foi repetida 10 vezes para cada zona, a baixas pressões, com o intuito de se obter uma amostragem confiável. Com os dados coletados foram calculados o desvio-padrão, a média e a variância.

3.3.2.2 Etapa de regeneração do adsorvente

Posteriormente à etapa de calibração, foi aferida uma quantidade de adsorvente necessário para preencher todo o volume do leito. A massa medida apresentou aproximadamente 9,6 gramas e foi armazenada dentro de um cilindro localizado na zona de adsorção.

A regeneração foi realizada com o aumento de temperatura até 300 °C, uma taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹ e sob vácuo. Estas condições proporcionaram remoção de impurezas previamente adsorvidas sem comprometer a estabilidade estrutural do adsorvente. Estes parâmetros foram definidos a partir de análises termogravimétricas realizadas nessa dissertação e encontradas na literatura (KORKUNA *et al.*, 2006).

3.3.2.3 Etapa de adsorção monocomponente

Antes de iniciar a etapa de adsorção foram garantidas algumas condições:

- Todo o aparato estava sob vácuo;
- O adsorvente foi regenerado corretamente;
- As linhas de alimentação estavam somente com o gás de estudo;
- O controlador programável lógico foi ligado 30 minutos antes do experimento;
- A temperatura do banho estava a 25 °C;
- As válvulas v.1, v.4, v.3 e v.6 estavam fechadas;

Então, foi adicionado o gás (CH₄ ou N₂ ou CO₂) no cilindro da zona M02 na quantidade desejada. As informações relativas a pressão e temperatura foram registradas, e em seguida as válvulas v.2 e v.5 foram fechadas para isolar o gás da zona M02. Em seguida, foi feito vácuo para remover o gás presente nas outras zonas. Após terminar o passo anterior, o gás foi liberado para as zonas Z01 e Z02 e permaneceu durante 15 minutos na zona de dosagem para que a temperatura da fase fluida atingisse o equilíbrio térmico.

Antes de iniciar a etapa de adsorção, a bomba de circulação foi acionada e após 15 minutos, a pressão relativa e a pressão ambiente foram registradas, e então o gás foi expandido para a zona de adsorção com a abertura das válvulas v.3 e v.6. Portanto, iniciou-se o primeiro ponto de adsorção da isoterma e o equilíbrio termodinâmico foi alcançado em aproximadamente 90 minutos. Com as fases fluida e sólida em equilíbrio, foram registrados os valores das pressões relativa e ambiente para determinação da quantidade adsorvida (q_{eq}).

A equação de gases ideais ajustada pelo fator de compressibilidade (z) é representada pela Equação 17 (SMITH, 2007). O fator de compressibilidade foi determinado a partir da equação de estado não-cúbica de Bender, Equação 18 (GHAZOUANI *et al.*, 2005; CIBULKA *et al.*, 2001).

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \cdot z \quad (17)$$

$$Z = \frac{P \cdot MM}{R \cdot T \cdot \rho_m} = B \cdot \rho_m^2 + c \cdot \rho_m^3 + d \cdot \rho_m^4 + e \cdot \rho_m^5 + f \cdot \rho_m^6 + (g + h \cdot \rho_m^2) \cdot \rho_m^3 \cdot \exp(-a_{20} \cdot \rho_m^2) \quad (18)$$

B, C, D, E, F, G, H são parâmetros específico de cada gás; a_{20} é um parâmetro não-linear; e ρ_m é a densidade do fluido. A equação de gases reais foi aplicada para todo o intervalo de pressão.

Dessa forma, foi determinado o número de mol antes e depois da adsorção, Equações 19 e 20, e com a massa regenerada foi calculada a quantidade adsorvida no equilíbrio, Equação 21.

$$n_i^0 = \frac{P_0 \cdot V_0}{R \cdot T \cdot z_0} \quad (19)$$

$$n_i^F = \frac{P_1 \cdot V_1}{R \cdot T \cdot z_1} \quad (20)$$

$$q_{eq} = \frac{\Delta n}{m_{ads}} = \frac{n_i^0 - n_i^F}{m_{ads}} \quad (21)$$

Ao final do primeiro ponto de equilíbrio, as válvulas v.3 e v.6 foram fechadas e foi adicionado mais gás (n_i^{ad}) na zona de dosagem para realização do segundo ponto de adsorção. Aguardou-se 15 minutos para a fase fluida entrar em equilíbrio térmico novamente. A determinação do número inicial de moles do segundo ponto foi diferente quando comparado com o primeiro ponto devido ao fato de neste momento haver uma

quantidade de gás remanescente (n_i^*) na fase fluida da zona de adsorção, Equação 22. E o número de mol final foi determinado a partir da Equação 23.

$$n_i^0 = n_i^* + n_i^{ad} \quad (22)$$

$$n_i^F = \frac{P_F \cdot V_F}{R \cdot T \cdot z_F} \quad (23)$$

De forma geral, a quantidade adsorvida (q_{eq}^1) foi calculada através da Equação 24. No primeiro ponto de equilíbrio foi considerado n_i^{ad} igual a zero e nos demais pontos foi considerado a contribuição do gás remanescente no aparato manométrico.

$$q_{eq}^1 = \frac{\Delta n}{m_{ads}} = \frac{(n_i^* + n_i^{ad}) - n_i^F}{m_{ads}} \quad (24)$$

3.3.3 Métodos de caracterização do adsorvente

A caracterização do adsorvente foi realizada com o intuito de fundamentar e justificar os resultados obtidos através dos métodos de adsorção.

3.3.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

O comportamento estrutural da zeólita natural com a temperatura foi estudado através da análise termogravimétrica. O experimento foi realizado num SDT Q600 (TA INSTRUMENTS, EUA) com módulo DSC-TGA “standard”. A análise consistiu em aquecer 7,23 mg de adsorvente até 950 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. O experimento foi executado sob atmosfera controlada de nitrogênio com fluxo de 25 mL min⁻¹.

3.3.3.2 Adsorção de nitrogênio a -196 °C

A determinação das propriedades texturais foi realizada através da adsorção de nitrogênio a -196 °C (77 K) num Autosorb1-MP (QUANTACHROME, EUA). A área

superficial específica e o volume total de poros foram determinados pelo método BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) (KELLER, 2005).

O método BJH é aplicado para adsorventes que apresentam poros na região dos mesoporos (ROUQUEROL, 2014). Foi estimado o diâmetro médio de poros, volume total de poros e distribuição do tamanho de poros. A etapa de pré-tratamento da Zeólita Clinoptilolita foi executada sob alto vácuo e uma isoterma de 300 °C durante 10 horas. A distribuição do tamanho de poros foi determinada através do modelo BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*) (BARRETT *et al.*, 1951).

3.3.3.3 Adsorção de CO₂ a 9 °C

A determinação do volume de microporos e a distribuição do tamanho de poros foi realizado através da adsorção de CO₂ a 9 °C no Autosorb 1-MP (*QUANTACHROME*, EUA). A determinação da distribuição do tamanho de poros foi realizada pelo método Saito-Foley (SAITO e FOLEY, 1991), desenvolvido a partir da teoria de distribuição do tamanho de poros para materiais microporosos de Horvath-Kawazoe (HORVATH e KAWAZOE, 1983) para tratamento de dados obtidos para materiais com poros cilíndricos (REGE e YANG, 2000).

3.3.3.4 Difração de raio X (DRX)

A análise de raio X é uma análise qualitativa que teve a finalidade de determinar as fases coexistentes no adsorvente. Esta foi conduzida num difratômetro X'pert Pro (*PANALYTICAL*, Holanda) com detector X'Celerator e passo 0,06°.

3.4 Modelagem

Nesta seção será apresentada o modelo implementado para descrever a dinâmica de adsorção dentro de um leito fixo alimentado por misturas gasosas. O fenômeno de adsorção foi descrito por balanços (massa, momento e energia) com equações diferenciais parciais distribuídas ao longo do tempo e do eixo axial.

Os parâmetros fundamentais foram estimados a partir de números adimensionais, correlações da literatura e parâmetros de equilíbrio. Serão apresentadas as hipóteses admitidas objetivando à simplificação do modelo e sua resolução. Serão também apresentadas, portanto, as condições iniciais e de contorno, bem como o método numérico utilizado para a resolução das equações diferenciais.

3.4.1 Descrição do modelo de adsorção em leito fixo

Inicialmente, são demonstradas as equações e os balanços pertinentes ao modelo. A validação dos modelos de unidade leito fixo e de unidade PSA é detalhada no capítulo 7 (Anexo). Foi empregado a mesma metodologia para os modelos da validação e da implementação dos processos, unidades leito fixo e PSA, para os cenários de pré e pós-combustão.

As considerações feitas para o desenvolvimento do modelo e simplificação das equações e balanços foram as seguintes:

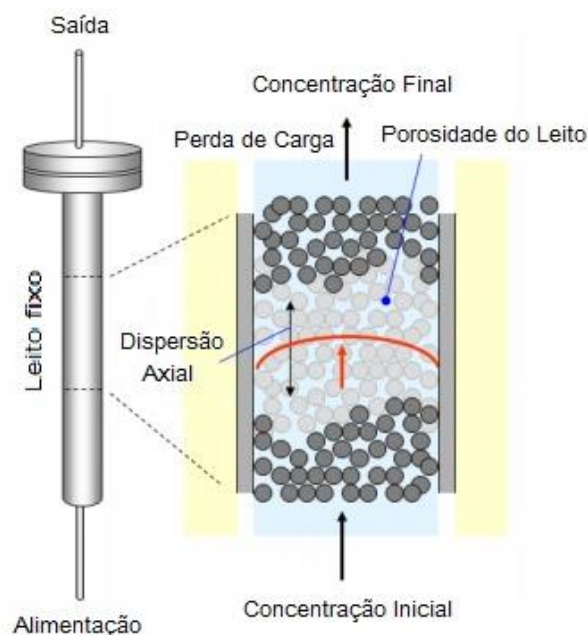
- 1) As transferências de massa, momento e energia foram desprezadas no eixo radial;
- 2) Sem resistências na transferência de massa no filme;
- 3) A resistência que controla a transferência de massa está localizada nos macroporos;
- 4) Não há gradiente de temperatura entre a fase fluida e a fase adsorvida;
- 5) O adsorvente está distribuído uniformemente ao longo do leito, ou seja, a porosidade é constante e não há caminho preferencial para os gases;
- 6) A fase fluida se comporta como gás ideal;
- 7) A transferência de massa foi regida pelo modelo LDF (*Linear Driving Force*);
- 8) As fases sólida e fluida estão em equilíbrio térmico;
- 9) Há troca de calor entre a fase fluida, a parede e a vizinhança.

3.4.2 Balanço do Momento

A equação para predição do comportamento do fluido com enfoque na transferência de momento foi proposta por Ergun (ERGUN e ORNING, 1949) e teve como propósito acompanhar o comportamento das variáveis pressão e velocidade superficial do

fluido. Estudos mais detalhados sobre o emprego da equação proposta por Ergun em leito fixo é reportado na literatura (SERENO e RODRIGUES, 1993, LU *et al.*, 1993; TODD e WEBLEY, 2005). A Figura 07 demonstra a dinâmica de adsorção de um leito fixo com ênfase na transferência de momento da fase fluida.

Figura 07 - Ilustração da transferência de momento ao longo do leito.



Fonte: Adaptado de BASTOS-NETO (2011).

A equação de perda de carga aplicada para descrever o comportamento da pressão e da velocidade ao longo do leito é representada conforme a Equação 25 (ERGUN e ORNING, 1949; BIRD, 2002).

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = 150 \frac{\mu_g (1 - \varepsilon_B)^2}{\varepsilon_B^3 d_p^2} u + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B^3 d_p} \rho_g |u|u \quad (25)$$

onde a variável u é a velocidade superficial da fase fluida (m s^{-1}), μ_g é a viscosidade da mistura gasosa, d_p é o diâmetro da partícula (m), ε_B é a porosidade do leito e ρ_g é a densidade da fase gasosa (kg m^{-3}).

A estimação da viscosidade de misturas gasosas foi baseada na Equação de Chapman-Enskog (DO, 1998; BIRD, 2002), conforme a equação 26 e suas complementares Equações 27 e 28.

$$\mu = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (26)$$

$$\mu_i = 2,6693 \times 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_\mu} \quad (27)$$

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2 \quad (28)$$

3.4.3 Balanço de Massa

3.4.3.1 Balanço de massa para a fase fluida

O balanço de massa geral para a fase fluida é composto pelo termos de dispersão de massa, convectivo de massa, acúmulo e de transferência de massa; conforme demonstrado pela Equação 29.

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon_B D_{ax} C_{G,T} \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial (u C_{G,I})}{\partial z} - \varepsilon_B \frac{\partial C_{G,I}}{\partial t} - (1 - \varepsilon_L) \left(\rho \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_P \frac{\partial C_{G,I}}{\partial t} \right) = 0 \quad (29)$$

onde o coeficiente de dispersão axial mássico é representado por D_{ax} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), a porosidade do leito é ε_B , a densidade da partícula é ρ (kg m^{-3}), a velocidade da fase fluida é u (m s^{-1}).

A concentração da fase fluida foi calculada a partir da reorganização da equação de gases ideias (SMITH, 2007), conforme a Equação 30.

$$C_{G,I} = \frac{y_i P}{RT_G} \quad (30)$$

A composição da fase fluida é representada por y_i , a concentração do componente da mistura é dada pela variável $C_{G,I}$ (mol m^{-3}), R é a constante universal dos gases ($\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e a temperatura da fase fluida é dada por T_G (K).

O coeficiente de dispersão axial de massa (D_{ax}) foi determinado pela correlação proposta por Wakao e Funazkri (1978), conforme a Equação 31.

$$\frac{\varepsilon D_{ax}}{D_m} = \varepsilon_0 + 0,5 ScRe \quad (31)$$

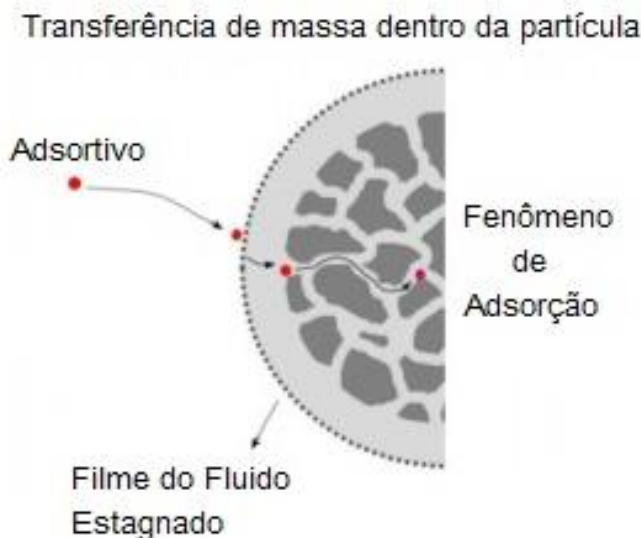
A porosidade é representada por ε ; a difusividade molecular é calculada pela equação de Chapman-Enskog (DO, 1998; BIRD, 2002) e apresentada como D_m ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$); ε_0 é o termo correspondente a contribuição estagnante a dispersão axial; e os números adimensionais de *Reynolds* e *Schmidt* (ÇENGEL, 2009).

Segundo Suzuki (1990), para regiões diferentes de regime (laminar ou turbulento), a dispersão axial impactará na dinâmica do leito em intensidades diferentes, por exemplo, para regime turbulento o fluido ocupa todos os espaços vazios e apresenta uma fase homogênea. Nesse trabalho foi considerado a contribuição estagnante 20 conforme a literatura (CAVENATI *et al.*, 2006).

3.4.3.2 Balanço de massa para a partícula

O balanço de massa engloba as fases fluida (fase gasosa) e a fase sólida (adsorvente). A transferência de massa entre as fases fluida e sólida decorre da difusão do adsorvito através do filme estagnado da fase fluida em torno da partícula. Após superar a resistência no filme, o adsorvito se difunde para dentro dos poros da partícula onde encontrará as resistências nos macro e microporos. As resistências à transferência de massa definem o formato da curva de *Breakthrough* (BASTOS-NETO, 2011). A difusão do adsorvito é ilustrada conforme a Figura 08.

Figura 08 - Ilustração da transferência de massa na partícula.



Fonte: Adaptado de BASTOS-NETO (2011).

O balanço de massa para a partícula foi fundamentada pela lei de *Fick* (ÇENGEL, 2009) sobre a difusividade em meios porosos. As resistências difusionais foram abordadas a partir do modelo LDF (*Linear Driving Force*) (GLUECKAUF e COATES, 1947) que tem uma relação diretamente proporcional com a transferência de massa, conforme demonstrada pela Equação 32.

O termo de acúmulo da quantidade adsorvida é controlado pelas resistências difusionais encontradas pelo adsorativo. O termo $(\dot{q} - \bar{q})$ representa a força motriz que governa a transferência de massa, conforme apresentado pela equação 32.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = K_{LDF}(\dot{q} - \bar{q}) \quad (32)$$

O parâmetro K_{LDF} pode englobar três resistências à transferência de massa: no filme da fase fluida estagnada, nos macroporos e nos microporos (DANTAS *et al.*, 2011; HSUEN, 2000), Equação 33. Devido a inviabilidade de determinação de alguns parâmetros, por exemplo as difusividades nos poros e microporos; o coeficiente K_{LDF} foi estimado baseado na ordem de grandeza encontrada na literatura (AL-MARRI *et al.*, 2015; BOLLINI *et al.*, 2012).

$$K_{LDF} = \frac{3k_f C_0}{r_p q_0} + \Omega \frac{\varepsilon_p D_{p,i} C_0}{r_p^2 q_0} + \Omega \frac{D_c}{r_c^2} \quad (33)$$

A resistência no filme apresenta os seguintes coeficientes e variáveis: coeficiente de transferência de massa no filme (k_f), raio da partícula (r_p), concentração adsorvida na fase sólida (q_0), é a concentração na fase fluida no equilíbrio (C_0). Já a resistência nos macroporos é constituída pela porosidade da partícula (ε_p) e difusividade nos macroporos ($D_{p,i}$). E a resistência nos microporos é formada por um fator LDF adimensional (Ω), difusividade nos microporos (D_c) e o raio de micropartículas (r_c).

A tortuosidade da partícula (k_s) é um parâmetro que indica a forma da partícula. Os tipos de formato das partículas podem ser classificados em plano ($k_s = 1$), esférico ($k_s = 2$) e cilíndrico ($k_s = 3$). Nesse caso de estudo foi considerado que a partícula tinha forma esférica e apresentou fator LDF igual 15. O fator LDF adimensional é representado pela Equação 34.

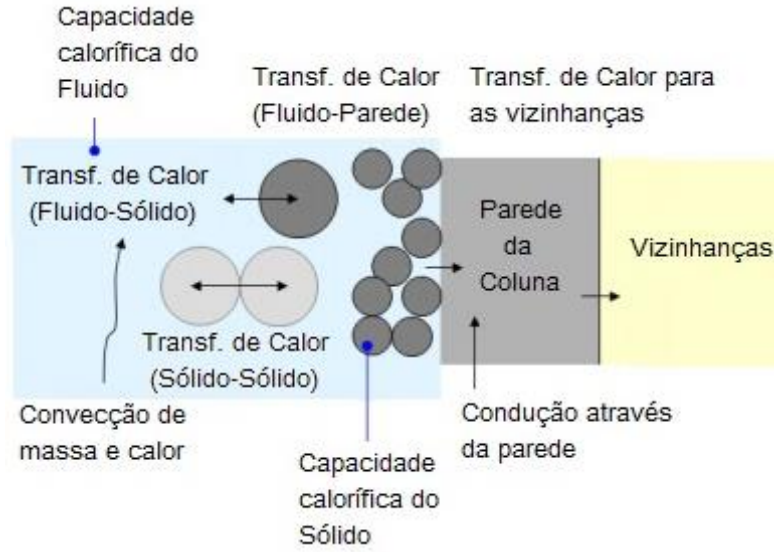
$$\Omega = (1 + k_s)(3 + k_s) \quad (34)$$

3.4.4 Balanço de Energia

3.4.4.1 Balanço de energia para a fase fluida

Durante o fenômeno de adsorção há liberação de calor e é necessário descrever como ocorre a dissipação do calor ao longo da coluna. O calor é gerado durante a adsorção e transferido até a parede por convecção; na parede, o calor é transferido por condução e convecção para as vizinhanças (BASTOS-NETO, 2011), conforme ilustrado pela Figura 09.

Figura 09 - Ilustração da transferência de calor entre as fases sólida, fluida e a parede.



Fonte: Adaptado de BASTOS-NETO (2011).

A equação 35 representa o balanço de energia para a fase fluida após as deduções a partir da equação da continuidade (BASTOS-NETO *et al.*, 2011). As propriedades físico-químicas da fase fluida foram obtidas na literatura (BIRD, 2002). Foi considerado que as temperaturas das fases sólida e fluida são iguais e as concentrações de gás dentro da partícula e na fase fluida são iguais conforme foi considerado pela Equação 35.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T_G}{\partial z} \right) + \varepsilon_B \hat{c}_{P,G} \left(C_{G,T} T_G \frac{\partial u}{\partial z} + u C_{G,T} \frac{\partial T_G}{\partial z} \right) - 4 \frac{h_w}{d_i} (T_G - T_w) \\ - [\varepsilon_B C_{G,T} \hat{c}_{P,G} + (1 - \varepsilon_B) \rho_P \hat{c}_{P,S}] \frac{\partial T_G}{\partial t} + (1 - \varepsilon_B) \rho_S (-\Delta H) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \end{aligned} \quad (35)$$

λ é o coeficiente de dispersão axial de calor ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$), $\hat{c}_{P,G}$ é a calor específico da fase fluida a pressão constante ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), h_w coeficiente de transferência de calor por convecção ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$), d_i é o diâmetro interno do leito (m), $\hat{c}_{P,S}$ é o calor específico da fase sólida a pressão constante ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e ρ_s é a densidade da partícula do adsorvente (kg m^{-3}).

O coeficiente de transferência de calor por convecção no filme (h_w) foi estimado pela correlação proposta por Wakao e Funazki (1978), Equação 36.

$$\frac{h_w d_{int}}{k_G} = 12,5 + 0,048 Re \quad (36)$$

onde o diâmetro interno é representado por d_{int} (m) e k_g é a condutividade térmica da fase gasosa ($W m^{-1} K^{-1}$).

O coeficiente de dispersão axial de calor (λ) foi calculado a partir da correlação proposta por De Wasch e Froment (1972), conforme a Equação 37, que se fundamentou na interpretação de parâmetros de transferência de calor em função de correlações com a taxa de fluxo, o tamanho do tubo, o diâmetro da partícula e os números adimensionais.

$$\frac{\lambda}{k_G} = 7 + 0,5 Pr Re \quad (37)$$

3.4.4.2 Balanço de energia para a parede do leito

O balanço de energia para a parede considerou duas trocas de calor, a primeira troca entre a fase fluida e a parede; na segunda, entre a parede e o meio ambiente (CAVENATI, 2006), conforme a Equação 38. O coeficiente α_w é a relação entre a área interna da coluna e o volume da parede da coluna (m^{-1}), Equação 39. E $\alpha_{w,L}$ é a relação logarítmica entre a área interna da coluna e o volume da parede (m^{-1}), Equação 40. O calor específico da parede é representado por $\hat{c}_{p,w}$ ($J Kg^{-1} K^{-1}$) e a espessura por e (m).

$$\rho_w \hat{c}_{p,w} \frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w h_w (T_G - T_w) - \alpha_{w,L} U (T_w - T_\infty) \quad (38)$$

$$\alpha_w = \frac{d_i}{e(d_i + e)} \quad (39)$$

$$\alpha_{w,L} = \frac{2}{(d_i + e) \ln \left(\frac{d_i + 2e}{d_i} \right)} \quad (40)$$

O coeficiente global de transferência de calor (U) foi estimado através da Equação 41 (INCROPERA, 2002) que considera três tipos de contribuições: a transferência de calor interno dada pelo coeficiente (h_w), as contribuições da condução de calor na parede (λ_w) e do coeficiente convectivo externo (h_{ex}).

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_w} + \frac{e d_{ln}}{\lambda_w d_{ln}} + \frac{d_{ln}}{d_{ex} h_{ex}} \quad (41)$$

O parâmetro adimensional d_{ln} foi calculado conforme a Equação 42.

$$d_{ln} = \frac{(d_{ex} - d_{in})}{\ln\left(\frac{d_{ex}}{d_{in}}\right)} \quad (42)$$

O coeficiente convectivo de calor externo (h_{ex}) foi estimado a partir da correlação de Churchill e Chu (INCROPERA, 2002), conforme ilustrado pela Equação 43. As propriedades físico-químicas do ar foram encontradas na literatura (PERRY, 1999).

$$\frac{h_{ex} L}{k_{g,ex}} = 0,68 + \frac{0,670 Ra^{1/4}}{\left[1 + \left(\frac{0,492}{Pr}\right)^{9/16}\right]^{4/9}} \quad (43)$$

Onde L é o comprimento da coluna, $k_{g,ex}$ é a condutividade térmica do ar, Ra é o número adimensional de Rayleigh ($Ra = Gr \times Pr$), Gr é o número de Grashof e Pr o número adimensional de Prandtl.

3.4.5 Modelo de Adsorção

O modelo de adsorção aplicado na simulação foi Langmuir estendido (YANG, 2003), conforme demonstrado pela Equação 44.

$$\frac{q_i}{q_{max,i}} = \frac{B_i y_i P}{(1 + \sum_j^\infty B_j y_j P)} \quad (44)$$

$q_{\max,i}$ é a capacidade máxima adsorvida (mol kg^{-1}); y_i é a composição da fase *bulk*; P é a pressão total do sistema (Pa). Como o parâmetro B_i é dependente da temperatura, aplicou-se a equação Clausius-Clapeyron (DO, 1998) para melhor estimar este parâmetro, Equação 45.

$$B_i = B_{0,i} e^{\frac{Q_i}{RT}} \quad (45)$$

onde $B_{0,i}$ é o parâmetro de afinidade do componente i quando T tende a infinito (Pa^{-1}); Q_i é o calor de adsorção do componente i (J mol^{-1}).

A quantidade adsorvida simulada (q_i) na unidade de leito fixo foi estimada através da Equação 46; e o tempo estequiométrico (t_{st}) foi calculado pela integração da curva de fluxo molar.

$$q_i = \frac{1}{\rho_p} \left[\frac{C_{FI} Q_F t_{st}}{(V - \varepsilon V)} - \frac{C_{FI} \varepsilon}{(1 - \varepsilon)} \right] \quad (46)$$

Onde Q_F é o fluxo volumétrico de alimentação ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$), t_{st} é o tempo estequiométrico (s), ε é a porosidade do leito (adimensional), V é o volume do leito (m^3) e ρ_p é a densidade da partícula (kg m^{-3}).

3.4.6 Condições iniciais

As condições iniciais estabelecidas para o leito fixo foram: a concentração da fase fluida é dada pela equação de gás ideal reordenada, Equação 47; o preenchimento do leito com gás Hélio, Equações 48, 49 e 50; o equilíbrio térmico estabelecido entre as fases, Equação 51; e a quantidade adsorvida igual zero, Equação 52.

$$C_{G,T}(z) = \frac{P_0}{R_G T} \quad (47)$$

$$y(\text{CO}_2, z) = 0 \quad (48)$$

$$y(\text{N}_2, z) = 0 \quad (49)$$

$$y(He, z) = 1 \quad (50)$$

$$T_G(z) = T_w(z) = T_0 \quad (51)$$

$$q(z) = 0 \quad (52)$$

3.4.7 Condições de Contorno

As condições de contorno são equações que fecham o grau de liberdade do sistema e são fundamentais para a resolução das equações diferenciais parciais. Cada balanço apresenta duas condições de contorno, uma na entrada e outra na saída do leito. Inicialmente, serão apresentadas todas as condições de contorno para a entrada do leito.

3.4.7.1 Condições de contorno na entrada do leito

$$u_0 \sum_{i=1}^n (Ce(i)) = u(0) C_{G,T}(0) \quad (53)$$

$$u_0 Ce(i) = u(0) y(i, 0) C_{G,T}(0) - \varepsilon_B D_{ax} \frac{\partial (y(i, 0) C_{G,T}(0))}{\partial z} \quad (54)$$

$$\lambda \frac{\partial T_g(0)}{\partial z} = u(0) C_g T(0) C_{pg} T_g(0) - u_0 \left(\sum_i^j Ce(i) \right) c_{pg} T_0 \quad (55)$$

3.4.7.2 Condições de contorno na saída do leito

$$P(L) = P_L \quad (56)$$

$$\frac{\partial (y(i, L) C_{G,T}(L))}{\partial z} = 0 \quad (57)$$

$$\frac{\partial T_G(L)}{\partial z} = 0 \quad (58)$$

3.4.8 Considerações do modelo da unidade PSA

O modelo da unidade PSA com uma coluna foi implementado considerando um ciclo com 4 etapas (pressurização, alimentação, despressurização e purga). As condições de contorno foram adaptadas da literatura (JAYARAMAN *et al.*, 2004; BRADHA *et al.*, 2011; DANTAS *et al.*, 2011) e são apresentadas no capítulo 7 (Anexo). A ordem de grandeza dos tempos de cada etapa foram baseados em informações experimentais e na literatura (RIBEIRO *et al.*, 2008). A Tabela 04 apresenta os valores do tempo de cada etapa da unidade PSA simulada.

Tabela 04 - Tempo de cada etapa da unidade PSA.

Tempo das etapas (s)				
Cenários	Pressurização	Alimentação	Despressurização	Purga
Pré-combustão	100	260	100	200
Pós-combustão	250	570	250	450

Fonte: Autoria própria.

A simulação considerou que inicialmente o leito estava preenchido com gás Hélio, e posteriormente foi adicionado a mistura de biogás (45 % mol CO₂-55 % mol CH₄) ou de gases de exaustão (15 % mol CO₂-85 % mol N₂). As propriedades da fase fluida foram determinadas de acordo como foi definido para o leito fixo. As condições de contorno foram ajustadas a cada cenário de acordo com a literatura. Mais informações podem ser encontradas em SANTOS *et al.* (2013); CASAS *et al.* (2012); SCHELL *et al.* (2013).

3.4.9 Estimação de parâmetros

Os parâmetros pertinentes à validação dos modelos de leito fixo e de PSA podem ser encontrados no capítulo 7 (Anexo). A estimação de parâmetros para os cenários estudados serão demonstrados logo a seguir.

3.4.9.1 Porosidades do leito e da partícula

As porosidades do leito (ε_L) e da partícula (ε_P) foram estimadas através das Equações 59 e 60, respectivamente.

$$\varepsilon_L = 1 - (V_p + V_s) * \rho_L \quad (59)$$

$$\varepsilon_P = 1 - \frac{V_s}{(V_p + V_s)} \quad (60)$$

Onde V_p representa o volume total de poros, V_s é o volume de sólidos e ρ_L é a densidade do leito.

3.4.9.2 Difusividade molecular

A difusividade molecular da mistura gasosa (D_m) foi estimada através da equação de Chapman-Enskog (BIRD, 2002), Equação 61.

$$D_m = D_{12} = \frac{0,0186T^{3/2} \sqrt{(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2})}}{P(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2})^2 \Omega} \quad (61)$$

Onde T é a temperatura, M_i representa a massa molar, P é a pressão, σ é um parâmetro de Lennard-Jones, Ω é o parâmetro integral de colisão.

3.4.9.3 Condutividade térmica da fase fluida (k_G)

A condutividade térmica foi estimada a partir de um método semi-empírico desenvolvido por Eucken e posteriormente, o método foi estendido para uma versão mais precisa pelo método de Hirschfelder, Equação 62 (MASON e SAXENA, 1957; BIRD, 2002).

$$k_G = \sum_{i=1}^n \frac{y_i k_{G,i}}{\sum_{j=1}^n y_j \Phi_{ij}} \quad (62)$$

Onde y_i representa a composição do componente i , $k_{G,i}$ é a condutividade térmica do componente i e Φ_{ij} é um parâmetro adimensional.

3.4.9.4 Densidade aparente do adsorvente

A densidade aparente da zeólita clinoptilolita foi determinada experimentalmente, aproximadamente 700 kg m^{-3} ; e o valor obtido é da mesma ordem de grandeza encontrado da literatura (JAYARAMAN *et al.*, 2004).

3.4.9.5 Estimação de parâmetros de equilíbrio

Os dados experimentais monocomponentes foram ajustados através dos modelos Langmuir, Toth e Sips; conforme ilustrados pelas Equações 63, 64 e 65 (DO, 1999).

$$\frac{q_{eq}}{q_{max}} = \frac{BP}{(1 + BP)} \quad (63)$$

$$\frac{q_{eq}}{q_{max}} = \frac{BP}{(1 + (BP)^n)^{1/n}} \quad (64)$$

$$\frac{q_{eq}}{q_{max}} = \frac{(BP)^{1/n}}{1 + (BP)^{1/n}} \quad (65)$$

Já os dados experimentais binários foram preditos pelo modelo IAST combinado com Langmuir, Toth e Sips, conforme demonstrado pelas Equações 66, 67 e 68 (DO, 1999).

$$\pi_L = q_m \ln(1 + BP^0) \quad (66)$$

$$\pi_T = q_m \left[\left(-\frac{1}{t} - 1 \right) \theta - \frac{\theta^{1/t} \ln(1 - \theta)}{t} - \left(\frac{1}{t} - 1 \right) \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\theta^{(1+kt)}}{(1+k)(1+kt)} \right] \quad (67)$$

$$\pi_S = n q_{max} \ln[1 + (bP^0)] \quad (68)$$

3.4.9.6 Seletividade teórica e do modelo IAST

A seletividade teórica foi calculada através dados experimentais monocomponentes para a mesma pressão de equilíbrio, conforme ilustrado pela Equação 69. Não foi possível estimar a seletividade a partir das isotermas binárias devido à limitação do equipamento em determinar a composição da fase fluida. A seletividade obtida a partir da predição do modelo IAST foi estimada através das composições das fase sólida e fluida, conforme demonstrado pela Equação 70 (KELLER, 2005).

$$S_{IJ} = \frac{q_I}{q_J} \quad (69)$$

$$S_{IJ} = \frac{x_I y_J}{y_I x_J} \quad (70)$$

Onde x_i e x_j são as composições da fase adsorvida; e y_i e y_j são as composições da fase fluida.

3.4.9.7 Valores dos parâmetros utilizados nos modelos

Os parâmetros utilizados na modelagem do leito fixo e da unidade PSA são demonstrados nas Tabelas 05 e 06. Os parâmetros foram obtidos a partir de correlações citadas anteriormente e valores obtidos na literatura (PERRY, 1999; BIRD, 2002; WELTY, 2008).

Tabela 05 - Parâmetros dos modelos do leito fixo e da unidade PSA.

Cenários	Pré-combustão	Pós-combustão
Comprimento (m)	0,543	0,543
Diâmetro (m)	0,029	0,029
Espessura (m)	$2,760 \times 10^{-3}$	$2,760 \times 10^{-3}$
Vazão ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	$6,822 \times 10^{-6}$	$6,822 \times 10^{-6}$
Pressão de Entrada (bar) – Leito Fixo	8,1	8,1
Pressão de Saída (bar) – Leito Fixo	8,0	8,0
Pressão de Despressurização (bar) – PSA	1,0	1,0
Pressão de Purga (bar) – PSA	1,0	1,0
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	25,0	25,0
Volume T. de Poros ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	$0,095 \times 10^{-3}$	$0,095 \times 10^{-3}$
Volume de Sólidos ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	$0,417 \times 10^{-3}$	$0,417 \times 10^{-3}$
Densidade aparente (kg m^{-3})	700	700
Raio da Partícula (m)	$3,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$
Viscosidade (Pa.s)	$2,01 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-5}$
Difusidade molecular ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	$2,97 \times 10^{-6}$	$3,28 \times 10^{-6}$
Composição de alimentação	45 % CO_2 -55 % CH_4	15 % CO_2 -85 % N_2
Calor Esp. Mistura P constante ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	34,817	29,513
Calor Esp. Partícula ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	820,0	820,0
Calor Esp. Parede ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	477,0	477,0
Calor Esp. Mistura V constante ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	26,296	21,098
Densidade da Parede (kg m^{-3})	7860	7860

Fonte: Autoria própria

Tabela 06 - Parâmetros específicos de cada gás.

Parâmetros	CO ₂	N ₂	CH ₄
Calor Esp. Componente (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	28,561	20,748	27,237
Calor Isostérico de Adsorção (J mol ⁻¹)	-21030	-10000	-11620
Coeficiente K _{LDF} (s ⁻¹)	0,05	0,30	0,10

Fonte: Autoria própria.

3.4.10 Método numérico dos modelos

A resolução das equações diferenciais parciais foi realizada através do método matemático OCFEM (*Orthogonal Centred Finite Elements Method*). Este método faz parte do pacote computacional do *software gPROMS (Process Systems Enterprises Limited, Reino Unido)*. A resolução do modelo resultou no método OCFEM de ordem 3 e 30 intervalos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

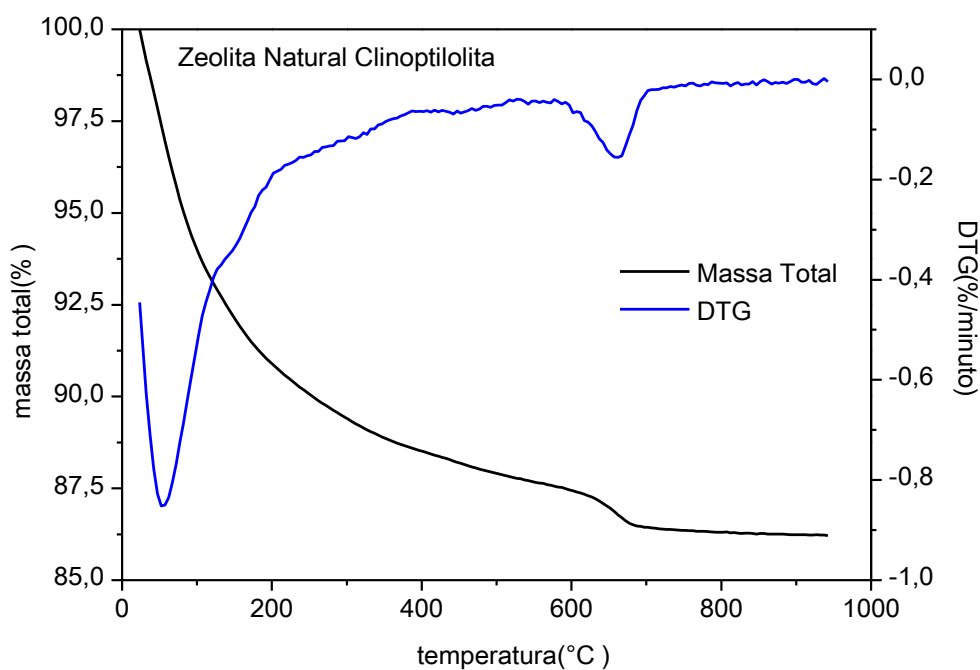
4.1 Caracterização do adsorvente

4.1.1 Análise termogravimétrica

A amostra de adsorvente teve uma perda de massa total em torno de 13,8 % decorrente do aquecimento e apresentou dois eventos energéticos. O primeiro evento representa a perda de massa devido a eliminação da água fisicamente adsorvida à superfície do adsorvente no intervalo de 80 a 100 °C. Enquanto o segundo evento indicou o início da degradação estrutural do adsorvente demonstrado no intervalo de 600 a 700 °C.

A estabilidade estrutural da amostra foi verificada até 600 °C, como pode ser visto na Figura 10. A termogravimetria derivada (DTG) corresponde a primeira derivada da curva TG e ratificou a estabilidade estrutural até 600 °C. Tal comportamento foi reportado na literatura (MANSOURI *et al.*, 2013; SPRYNSKY *et al.*, 2010; KORKUNA *et al.*, 2006).

Figura 10 - Análise termogravimétrica da zeólita clinoptilolita.



Fonte: Autoria própria.

Segundo o trabalho de Cruciani (2006), a zeólita clinoptilolita apresenta estabilidade térmica superior dentre as demais zeólitas naturais. Resultados similares para clinoptilolitas de fontes distintas são reportados na literatura e apresentados na Tabela 07.

Tabela 07 - Perda de massa total em análise TGA/DTA para clinoptilolita.

Origem	Perda de massa (%)	Referência
Görces	9,5	[E]
Bigadiç	10,5	[E]
Vranje	14,0	[F]
Alborz Mountains	8,5	[G]
Görces	10,8	[E]
Sokyrnytsya	10,9	[H]
Thrace	13,9	[I]
Manisa	13,8	Este trabalho

[E] ALVER *et al.* (2010); [F] VUJAKOVIC *et al.* (2001); [G] MANSOURI *et al.* (2013);

[H] SPRYNSKYI *et al.* (2010); [I] PERRAKI e ORFANOUDAKI (2004);

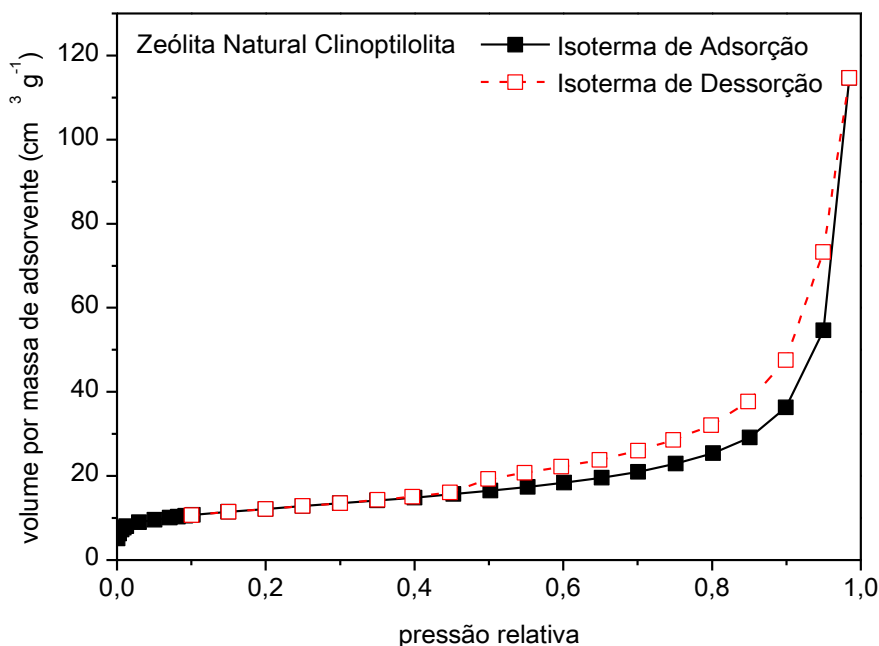
Fonte: Autoria própria.

Tomando-se como base esses resultados, a etapa de regeneração foi realizada dentro do intervalo de estabilidade térmica (300 °C) do adsorvente, de forma a garantir a eliminação das impurezas sem trazer danos à estrutura do material.

4.1.2 Adsorção de nitrogênio a -196 °C

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C (77 K) são apresentadas na Figura 11. Percebe-se um comportamento estranho na isoterma com altos valores de volume para quase 1 de pressão relativa.

Figura 11 - Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$.



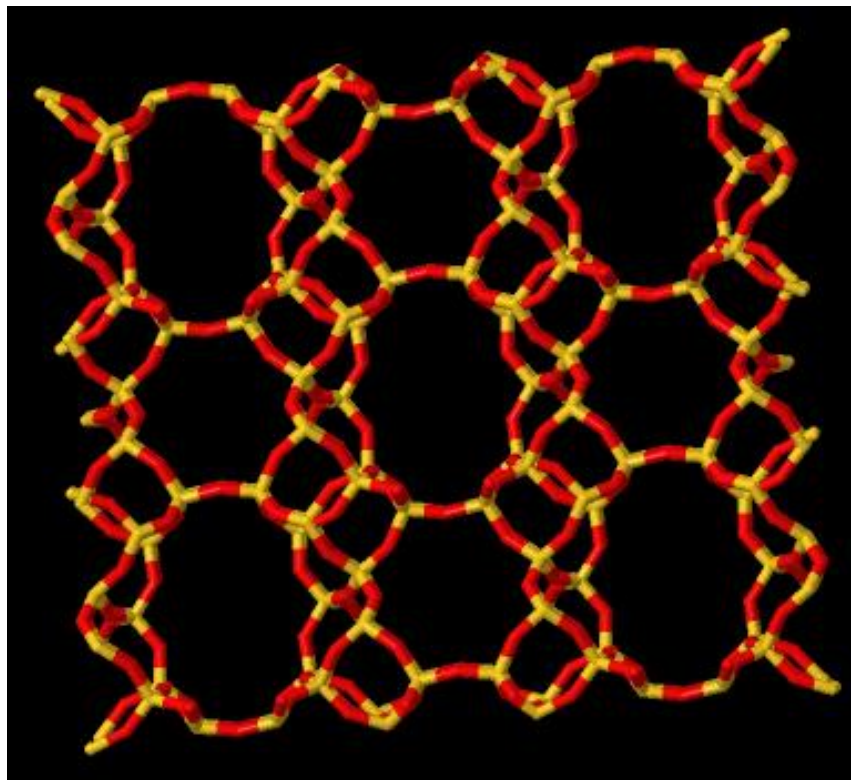
Fonte: Autoria própria.

Segundo Marsh e Wynne-Jones (1964), as moléculas de nitrogênio apresentam uma baixa difusão em peneiras moleculares, e.g. zeólitas 4A. Isso implica que é necessário um tempo demasiadamente grande para que moléculas de N_2 adentrem as cavidades do material.

A resistência difusional é atribuída principalmente às dimensões das cavidades em paralelo (canais bidimensionais) da zeólita clinoptilolita, sendo uma com 8 anéis ($4,7 \times 2,8 \text{ \AA}$) e outra com 10 anéis ($7,5 \times 3,1 \text{ \AA}$) (MARSH e WYNNE-JONES, 1964; ALBERTI, 1972; MERKLE e SLAUGHTER, 1967; KOYAMA e TAKÉUCHI, 1977). Também contribui com a resistência difusional o possível posicionamento de cátions de compensação na entrada das cavidades, reduzindo o espaço para a difusão do N_2 .

A Figura 12 demonstra a estrutura dos canais bidimensionais da zeólita clinoptilolita obtido no site *International Zeolite Association*.

Figura 12 - Estrutura das cavidades da zeólita clinoptilolita.



Fonte: Adaptado de IAZ-SC (izasc-mirror.la.asu.edu).

Apesar dos valores estimados para a área superficial específica e para o volume total de poros serem da mesma ordem de grandeza (Tabela 08), a presença de dados semelhantes na literatura sem qualquer análise criteriosa sobre o comportamento da isoterma demonstra a falta de questionamento dos dados levantados.

Os valores encontrados para zeólitas naturais são similares, porém quando comparado com outros adsorventes comerciais (e.g. carbono ativado), a área superficial e o volume de poros são bastante inferiores.

A Tabela 08 apresenta as principais propriedades texturais avaliadas a partir da isoterma de N₂ a -196 °C para diferentes amostras.

Tabela 08 - Propriedades texturais de zeólitas naturais.

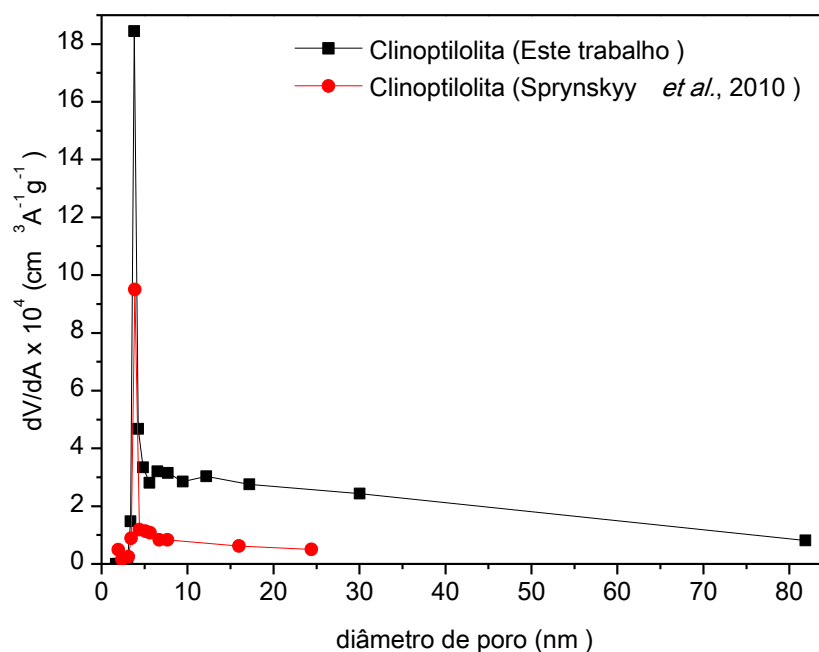
Origem	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	d _p (nm)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	Referência
<i>Pentalofos</i> (Grécia)	38	18,5	0,136	[J]
<i>Sokyrnytsa</i> (Ucrânia)	63	7,6	0,040	[K]
Aftar (Irã)	24	10,1	0,060	[L]
Manisa (Túrcia)	45	17,0	0,177	Este trabalho

[J] PERRAKI e ORFANOUDAKI (2004); [K] KORKUNA *et al.* (2006); [L] MANSOURI *et al.* (2013);

Fonte: Autoria própria.

Os trabalhos de Sprynskyy *et al.* (2010) e Hernández *et al.* (2005) indicam que a clinoptilolita apresenta mesoporosidade com uma ampla faixa de distribuição do tamanho de poros. A Figura 13 demonstra a distribuição do tamanho de poros da zeólita clinoptilolita deste estudo comparada com a reportada por SPRYNSKYY *et al.* (2010).

Figura 13 - Distribuição do tamanho de poros.



Fonte: Autoria própria.

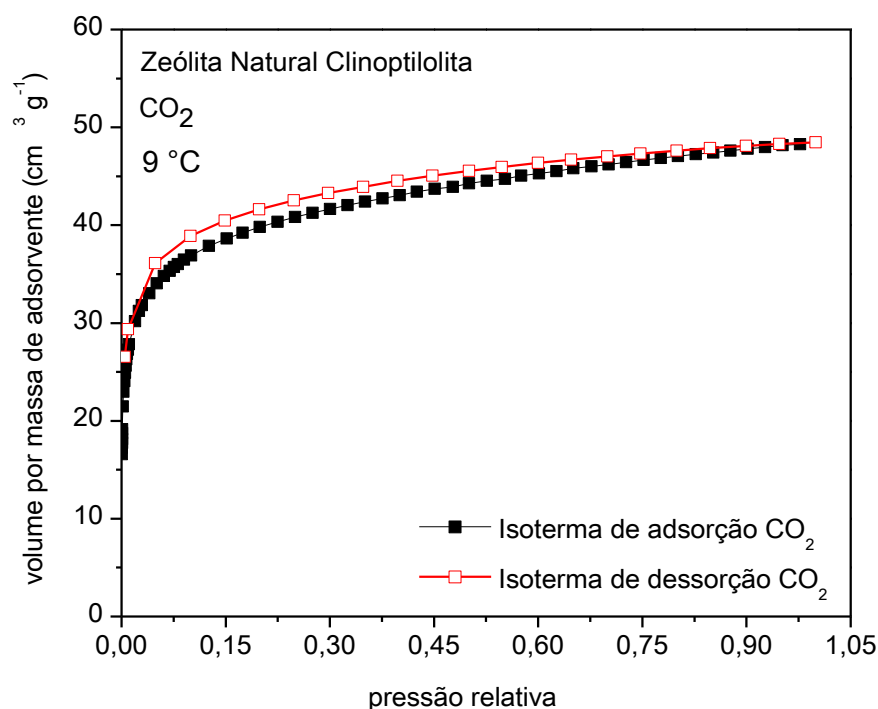
No entanto, essa informação não é representativa uma vez que a cavidade do adsorvente pode apresentar cátions de compensação que reduzem o espaço que dá acesso ao interior dos poros.

Uma vez que a molécula de CO_2 é menor que a de N_2 , e com isso teria maior facilidade de se difundir através dos poros da clinoptilolita, foram realizados experimentos de adsorção de CO_2 a 9°C para determinar as propriedades texturais apresentadas no Tópico 4.1.3.

4.1.3 Adsorção de CO_2 a 9°C

A isoterma de adsorção/dessorção de CO_2 a 9°C (Figura 14) demonstrou comportamento similar à isoterma do tipo Ia, que é característica de sólidos microporos com relativa baixa área superficial (THOMMES *et al.*, 2015).

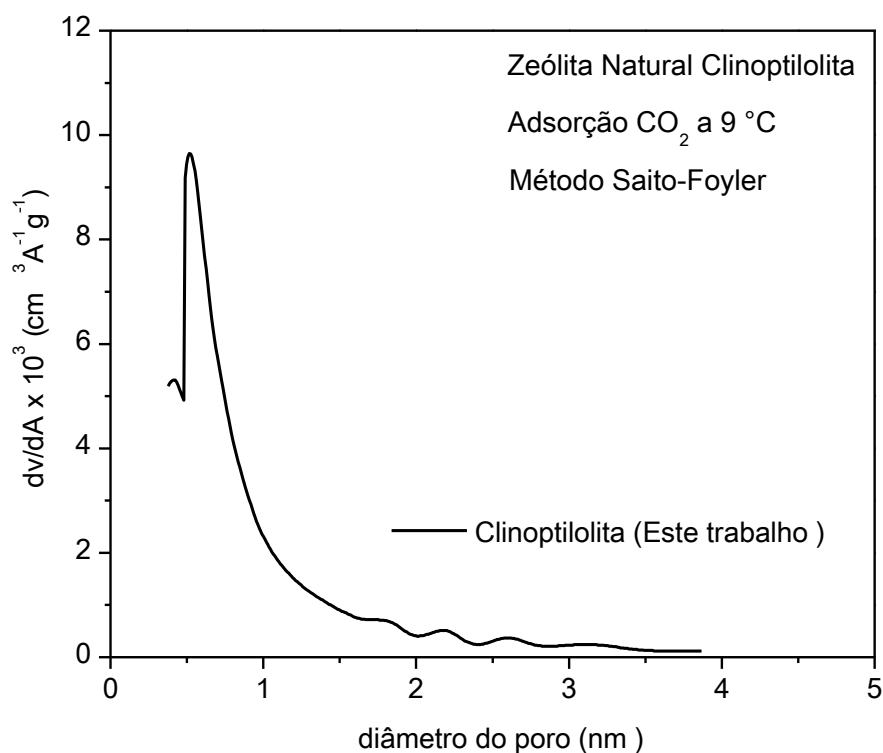
Figura 14 - Isotermas de adsorção e dessorção de CO_2 a 9°C .



Fonte: Autoria própria.

Os valores estimados para área superficial e volume total de poros a partir deste ensaio foram $192 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $0,095 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Já a distribuição de tamanhos de poros resultou num pico em $0,516 \text{ nm}$, conforme demonstrado na Figura 15, coincidindo com o valor esperado para a estrutura do material (MARSH e WYNNE-JONES, 1964; KOYAMA e TAKÉUCHI, 1977).

Figura 15 - Distribuição do tamanho de poros.



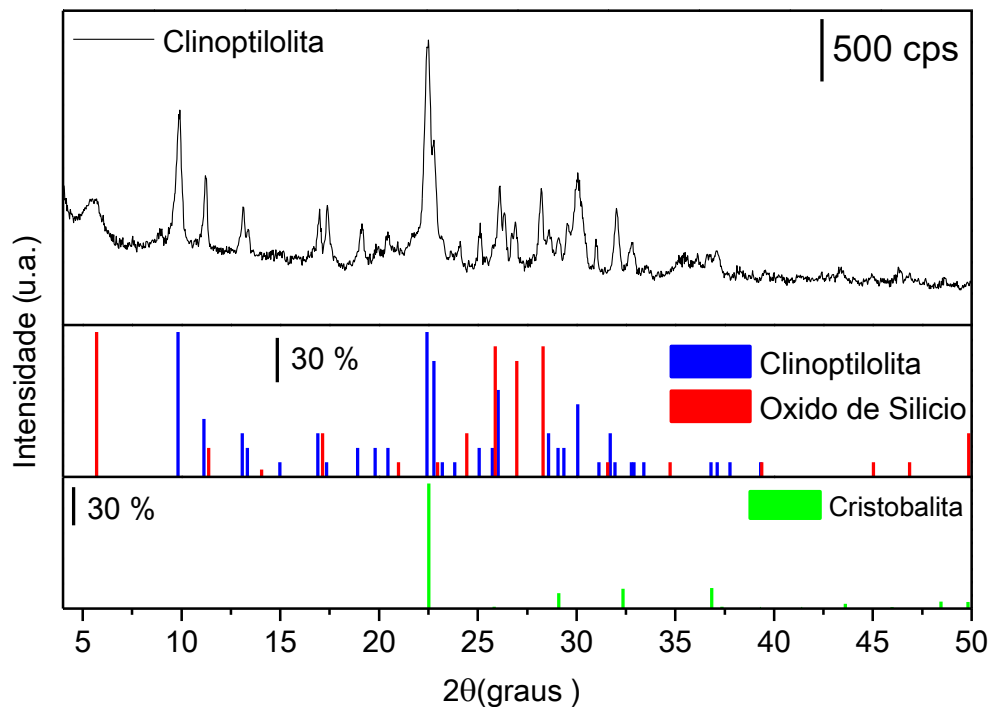
Fonte: Autoria própria.

Este resultado demonstra que o ensaio com N_2 não é representativo e ainda apontou mesoporosidade conforme também é reportado erroneamente na literatura (SPRYNSKYY et al., 2010; HERNANDEZ et al., 2005; AKGÜL, 2014), porém a molécula sonda CO_2 teve acesso efetivo ao interior das cavidades do adsorvente, desta forma, a zeólita clinoptilolita se demonstrou um material essencialmente microporoso como também é reportado na literatura (ALVER e SAKIZCI, 2015).

4.1.4 Difração de Raio X

O resultado obtido a partir da análise de difração de raio-x pode ser visualizado na Figura 16. O tratamento do difratograma identificou 3 fases presentes: Clinoptilolita (00-013-0304), Óxido de Silício (00-031-1233) e Cristobalita (01-082-1235).

Figura 16 - As fases identificadas na análise de DRX.



Fonte: Autoria própria.

A fase contaminante é a Cristobalita e a presença da fase Óxido de Silício indica que esta fase foi utilizada como ligante para formar grãos do adsorvente. Resultados similares de difração de raio-x da zeólita natural clinoptilolita são reportados nos seguintes trabalhos por NARIN *et al.* (2011), MANSOURI *et al.* (2013) e CHMIELEWSKÁ *et al.* (2002).

Segundo Alver *et al.* (2010), a definição da fase zeólita clinoptilolita é acompanhada dos picos característicos nos ângulos de difração (2θ): $9,83^\circ$, $22,36^\circ$, $26,00^\circ$ e $31,94^\circ$.

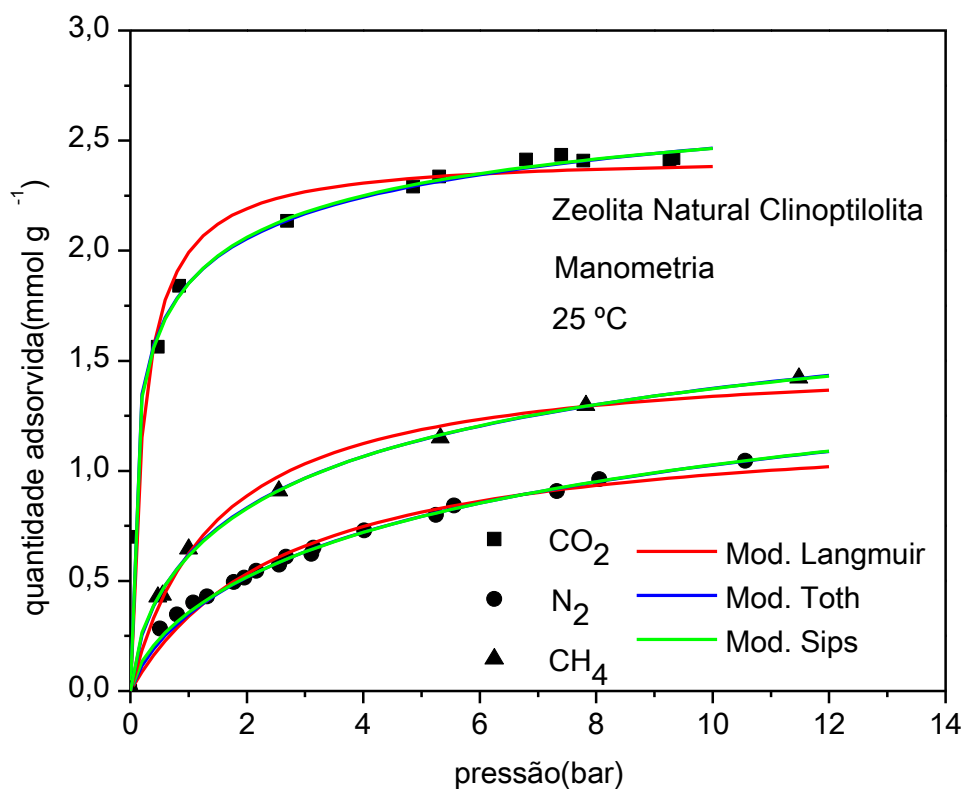
4.2 Isotermas de adsorção

As capacidades de adsorção de dióxido de carbono, metano e nitrogênio da clinoptilolita foram avaliadas através do levantamento de isotermas de adsorção através dos métodos gravimétrico e manométrico.

4.2.1 Isotermas monocomponentes

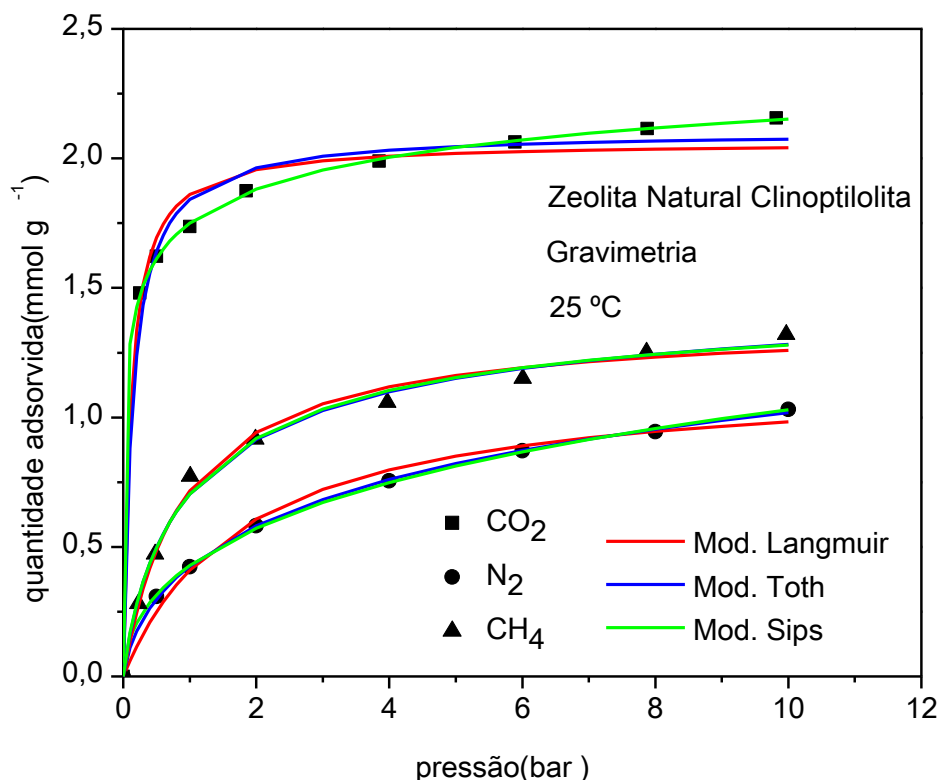
As Figuras 17 e 18 demonstram que a clinoptilolita apresenta elevada capacidade de adsorção de CO_2 em comparação ao CH_4 e ao N_2 em toda a faixa de pressão estudada.

Figura 17 - Isotermas de adsorção de CO_2 , N_2 e CH_4 obtidas por manometria.



Fonte: Autoria própria.

Figura 18 - Isotermas de adsorção de CO₂, N₂ e CH₄ obtidas por gravimetria.



Fonte: Autoria própria.

A isoterma de adsorção do CO₂ apresenta forma retangular, indicando alto preenchimento de poros a baixa pressão. Esta característica é típica de materiais zeolíticos e pode não ser tão interessante para processos de captura por ser necessário uma etapa regeneração por aquecimento, uma vez que os custos energéticos associados ao aquecimento do adsorvente podem inviabilizar a sustentabilidade do processo. Em processos cíclicos (isto é, que envolvem a regeneração do material em uso contínuo) deve-se avaliar criteriosamente os eventuais custos envolvidos com o aquecimento ou uso de vácuo, por exemplo.

As capacidades de adsorção medidas para a amostra analisada são comparáveis aos resultados reportados na literatura (ERTAN, 2004; SIRIWARDANE *et al.*, 2003; BOBONICH, 1995; KALLO *et al.*, 1980).

A maior capacidade de adsorção dióxido de carbono se atribui ao fato deste gás apresentar uma maior temperatura crítica quando comparado com CH₄ e N₂. Em outras palavras, o dióxido de carbono comporta-se mais como um vapor condensável do que como

um gás supercrítico, sendo assim, menos volátil e facilmente adsorvido em comparação ao CH_4 e ao N_2 (RIOS, 2015). Esta característica seletiva é de fundamental importância para processos de separação.

Os modelos Langmuir, Toth e Sips foram ajustados aos dados de equilíbrio, apresentando os respectivos parâmetros de ajuste conforme é exibido nas Tabelas 09 e 10 para os métodos manométrico e gravimétrico, respectivamente.

Tabela 09 - Parâmetros de equilíbrio dos dados experimentais obtidos por manometria.

	Modelo Langmuir			Modelo Toth			Modelo Sips		
	CO_2	N_2	CH_4	CO_2	N_2	CH_4	CO_2	N_2	CH_4
Gas									
q_{\max} (mmol g ⁻¹)	2,432	1,246	1,533	3,450	2,340	2,530	3,080	2,000	2,125
B_i (bar ⁻¹)	4,519	0,374	0,687	3,110	0,410	1,350	2,620	0,110	0,252
n_i (-)	-	-	-	0,290	0,490	0,450	2,370	1,450	1,534
R^2	0,953	0,978	0,985	0,989	0,999	0,999	0,990	0,999	0,998

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 - Parâmetros de equilíbrio dos dados experimentais obtidos por gravimetria.

	Modelo Langmuir			Modelo Toth			Modelo Sips		
	CO_2	N_2	CH_4	CO_2	N_2	CH_4	CO_2	N_2	CH_4
Gas									
q_{\max} (mmol g ⁻¹)	2,064	1,162	1,374	2,105	2,547	1,535	2,830	2,796	1,478
B_i (bar ⁻¹)	9,155	0,548	1,093	7,297	1,246	1,409	5,262	0,035	0,896
n_i (-)	-	-	-	0,988	0,365	0,737	3,434	1,968	1,180
R^2	0,951	0,991	0,987	0,954	0,999	0,990	0,999	0,999	0,989

Fonte: Autoria própria.

Em geral, os modelos de Sips e Toth se ajustaram aos dados experimentais com maior precisão ($R^2 > 0,98$), o que se atribui ao fato da presença de um terceiro parâmetro de ajuste, que em ambos os casos leva em consideração a heterogeneidade energética e permite um melhor ajuste aos dados experimentais.

Para as condições 1 bar e 25 °C, as capacidades de adsorção dos gases CO₂, N₂ e CH₄ foram comparadas com as da literatura, conforme apresentado na Tabela 11.

Tabela 11 - Comparação das capacidades de adsorção de cada gás a 1 bar e 25 °C.

Capacidade de adsorção (mmol g ⁻¹)				
Adsorventes	CO ₂	N ₂	CH ₄	Referência
Clinoptilolita	1,750	0,430	0,780	Este trabalho
Grafeno	2,700	-	-	[M]
Carbano Ativado	2,250	0,300	1,050	[N]
Clinoptilolita	-	0,630	0,710	[O]

[M] KEMP *et al.* (2013); [N] WU *et al.* (2015); [O] JAYARAMAN *et al.* (2004);

Fonte: Autoria própria.

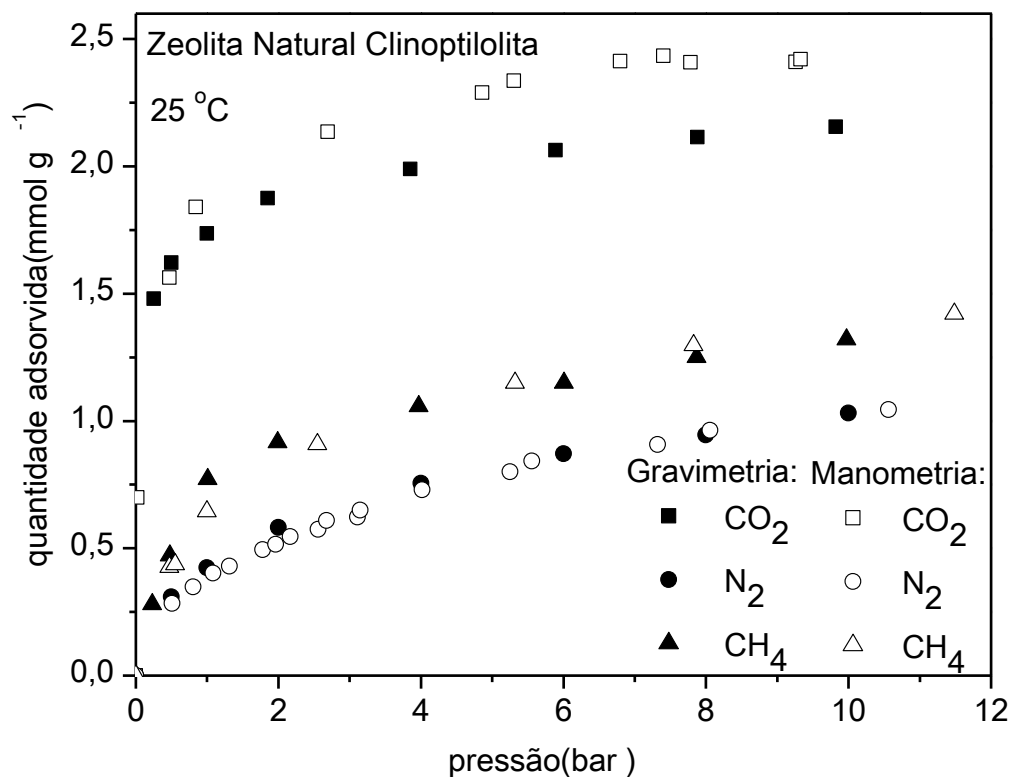
Em comparação com os adsorventes comerciais usados em separação de gases, a clinoptilolita exibe propriedades texturais menos favoráveis. Em outras palavras, a baixa área superficial e o baixo volume de poros normalmente estão associados a uma baixa capacidade de adsorção.

De acordo com a Figura 19, observa-se que para os gases menos adsorvidos, há uma concordância satisfatória entre os métodos usados. Para o CO₂, no entanto, percebe-se claras discrepâncias para pressões acima de 1 bar, que são atribuídas basicamente ao uso de massa de adsorvente na manometria quase 10 vezes maior que na gravimetria.

Isto implica em variações não detectadas na temperatura durante o experimento e consequentes efeitos na determinação do equilíbrio. Além disso, na manometria, a determinação da massa de amostra regenerada é feita de forma indireta, ou seja, a determinação do volume do adsorvente foi realizada através de expansões com o gás Hélio e o cálculo da massa foi determinado a partir do volume específico do adsorvente.

Diante das isothermas de equilíbrio para CO_2 , N_2 e CH_4 que foram obtidas pelos métodos manométrico e gravimétrico, foi realizado uma análise comparativa, conforme demonstrado pela Figura 19.

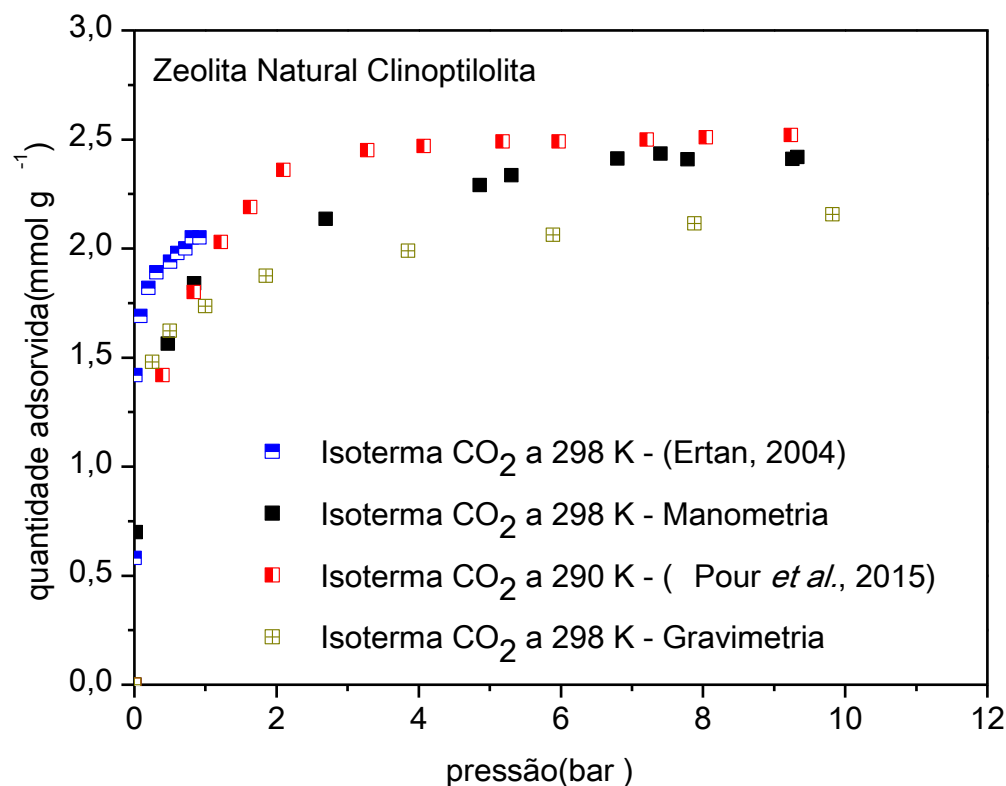
Figura 19 - Resultados das isothermas de adsorção obtidas pelos métodos gravimétrico e manométrico.



Fonte: Autoria própria.

Apesar das discrepâncias nos métodos, comportamento similar e de mesma grandeza para a adsorção de CO₂ em Zeólita Clinoptilolita foi reportado por POUR *et al.* (2015) e ERTAN (2004), conforme demonstrado na Figura 20.

Figura 20 - Comparativo de isotermas de adsorção do CO₂ em clinoptilolitas.



Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Isotermas binárias

As isotermas binárias das misturas de biogás (45 % mol de CO₂ e 55 % mol de CH₄) e de gases de exaustão (15 % mol de CO₂ e 85 % mol de N₂) foram obtidas somente através do método gravimétrico devido à limitação operacional do sistema manométrico.

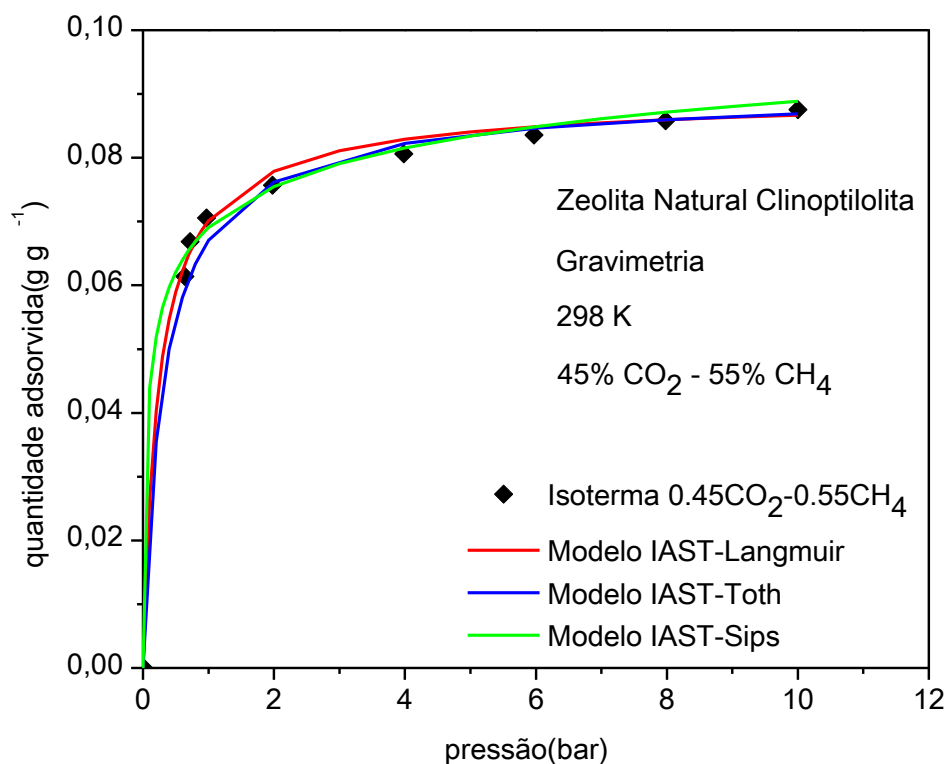
4.2.2.1 Cenário de pré-combustão

Conforme foi apresentado nas isotermas de equilíbrio monocomponentes, o modelo Sips demonstrou-se um melhor ajuste aos dados experimentais. No entanto, mesmo

os modelos Langmuir e Toth não apresentarem ajustes similares aos de Sips, quando combinados com IAST apresentaram uma boa predição do comportamento dos dados experimentais da mistura pré-combustão, uma vez que o bom ajuste dos modelos aos dados experimentais é essencial para uma predição bem representativa do comportamento de isotermas multicomponentes.

A isoterma binária da mistura com 45 % mol de CO_2 e 55 % mol de CH_4 , simulando composição típica de biogás é demonstrada pela Figura 21.

Figura 21 - Isotherma binária de CO_2 - CH_4 (biogás) predita pelo modelo IAST.



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros de ajuste dos modelos de adsorção (Tabela 12) foram usados para prever o comportamento dos dados experimentais binários. Foi necessário converter as unidades de mmol g^{-1} para g g^{-1} , como é apresentado na Tabela 12.

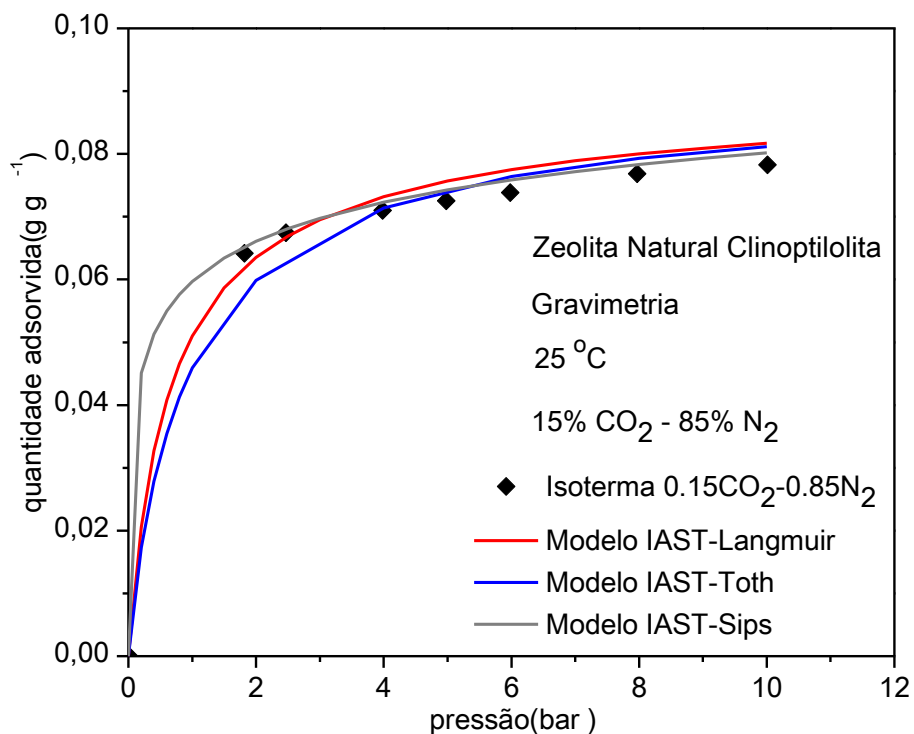
Tabela 12 - Parâmetros de equilíbrio para CO₂-CH₄ (biogás) preditos com IAST.

Modelos	IAST-Langmuir		IAST-Toth		IAST-Sips	
	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄
q_{\max} (g g ⁻¹)	0,091	0,022	0,093	0,024	0,125	0,024
B_i (bar ⁻¹)	9,155	1,093	7,297	1,410	5,262	0,896
n_i (-)	-	-	0,988	0,738	3,434	1,180

Fonte: Autoria própria.

4.2.2.2 Cenário de pós-combustão

De forma similar, os modelos IAST combinados foram aplicados aos dados experimentais da mistura e o modelo IAST-Sips apresentou a melhor predição do comportamento dos dados experimentais para o cenário de pós-combustão, conforme demonstrado pela Figura 22.

Figura 22 - Isoterma de adsorção CO₂-N₂ (gás de exaustão) predita pelo modelo IAST.

Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros de equilíbrio utilizados para ajustar os modelos são demonstrados na Tabela 13.

Tabela 13 - Parâmetros de equilíbrio para CO₂-N₂ (gás de exaustão) preditos com IAST.

Modelos	IAST-Langmuir		IAST-Toth		IAST-Sips	
Gás	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂	CO ₂	N ₂
q_{max} (g g ⁻¹)	0,091	0,033	0,093	0,071	0,125	0,078
B_i (bar ⁻¹)	9,155	0,548	7,297	1,246	5,262	0,035
n_i (-)	-	-	0,988	0,365	3,434	1,969

Fonte: Autoria própria.

Com base no cálculo da média dos erros estimados entre os pontos experimentais (erro < 1,94 %), como constatado anteriormente através dos ajustes dos dados de equilíbrio monocomponentes e da predição do comportamento dos dados de adsorção binários, o modelo IAST-Sips apresentou melhor predição do comportamento de adsorção para ambos os cenários estudados e sobrepõe os dados experimentais a partir do primeiro ponto de equilíbrio, enquanto IAST-Langmuir e IAST-Toth superestimam ou subestimam para baixas pressões. Não foi possível fazer o levantamento de pontos de equilíbrio para pressões abaixo de 1,7 bar devido limitação do equipamento.

4.2.3 Seletividades teórica e estimada

A seletividade teórica foi calculada tomando-se como base quantidades adsorvidas monocomponentes de cada um dos gases para a mesma pressão de equilíbrio (1 bar) e temperatura (25 °C). Já as seletividades estimadas a partir do modelo IAST foram calculadas baseadas nas composições das fases sólida e gasosa através da predição com o modelo IAST (KELLER, 2005).

A seletividade teórica para os cenários de pré e pós-combustão foi estimada para as seguintes condições: 25 °C e 1 bar. A seletividade teórica é demonstrada na Tabela 14.

Tabela 14 - Seletividades teóricas para misturas de pré e pós-combustão.

Seletividade Teórica	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	Referência
Zeólita Clinoptilolita	2,70	4,10	Este trabalho
Carbano Ativado	2,24	7,83	[P]
Zeólita LiX	2,38	3,55	[Q]
Zeólita 13X	7,41	-	[R]
Carbano ativado BPL	2,27	7,21	[S]
Zeólita 13X	4,22	9,61	[S]

[P] WU *et al.* (2015); [Q] PARK *et al.* (2014); [R] PETER *et al.* (2013); [S] MCEWEN *et al.* (2013);

Fonte: Autoria própria.

As seletividades teóricas estimadas para os dois cenários (pré e pós-combustão) em estudo demonstrou-se dentro da ordem de grandeza de adsorventes comerciais conhecidos da literatura, como zeólita LiX e carbono ativado. Conforme ilustrado na Tabela 14, quando aplicada ao cenário pré-combustão, a zeólita clinoptilolita apresenta propriedades de adsorção seletiva similar aos demais adsorventes, com exceção da zeólita 13X, o que é um indício de aplicação para a separação CO₂/CH₄. Já para o cenário pós-combustão, a zeólita apresenta seletividade inferior aos demais adsorventes, demonstrando indícios de não ser um adsorvente de igual potencial aos adsorventes comerciais para a captura de CO₂ em cenário pós-combustão.

As composições (x_i e y_i) das fases sólida (interface adsorbato-adsorvente) e fluida estão nas Tabelas IX a XIV do capítulo 7 (Anexo).

A seletividade estimada a partir do modelo IAST em conjunto com as equações de Langmuir, Toth e Sips é superior a seletividade teórica devido a zeólita clinoptilolita

apresentar mais afinidade pelo CO_2 em relação ao CH_4 e N_2 , além de considerar a competitividade entre os adsorvitos (CO_2 , N_2 , CH_4) pelos sítios de adsorção.

Para 4 bar e 25 °C, a seletividade foi estimada através dos modelos IAST combinados com Langmuir, Toth e Sips conforme demonstrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Seletividades estimadas a partir da predição do modelo IAST combinado para misturas de CO_2 - CH_4 e CO_2 - N_2 .

Seletividade	CO_2 - CH_4	CO_2 - N_2
IAST-Langmuir	36,97	84,28
IAST-Toth	25,94	47,29
IAST-Sips	202,48	189,74

Fonte: Autoria própria.

4.3 Modelagem e simulação de processos

4.3.1 Validação do modelo

Os resultados da validação dos modelos para uma unidade de leito fixo e para uma unidade PSA estão detalhados no capítulo 7 (Anexo).

4.3.2 Implementação do modelo de leito fixo para os cenários de pré e pós-combustão

O modelo do leito fixo foi implementado para compreender o comportamento dos gases durante a adsorção dos cenários de pré-combustão e pós-combustão. Como um exercício de estudo para compreensão e avaliação do comportamento da dinâmica de adsorção do leito fixo, as composições adotadas para reproduzir a mistura de gases do cenário de pré-combustão foram CO_2 -He (40 %-60 %), CH_4 -He (50 %-50 %) e CO_2 - CH_4 -He (40 %-50 %-10 %), em base molar. Já para o cenário de pós-combustão N_2 -He (75 %-25 %), CO_2 -He (15 %-85 %) e CO_2 - N_2 -He (15 %-75 %-10 %), em base molar. Características similares (tamanho de poro, volume de poro e distribuição do tamanho de

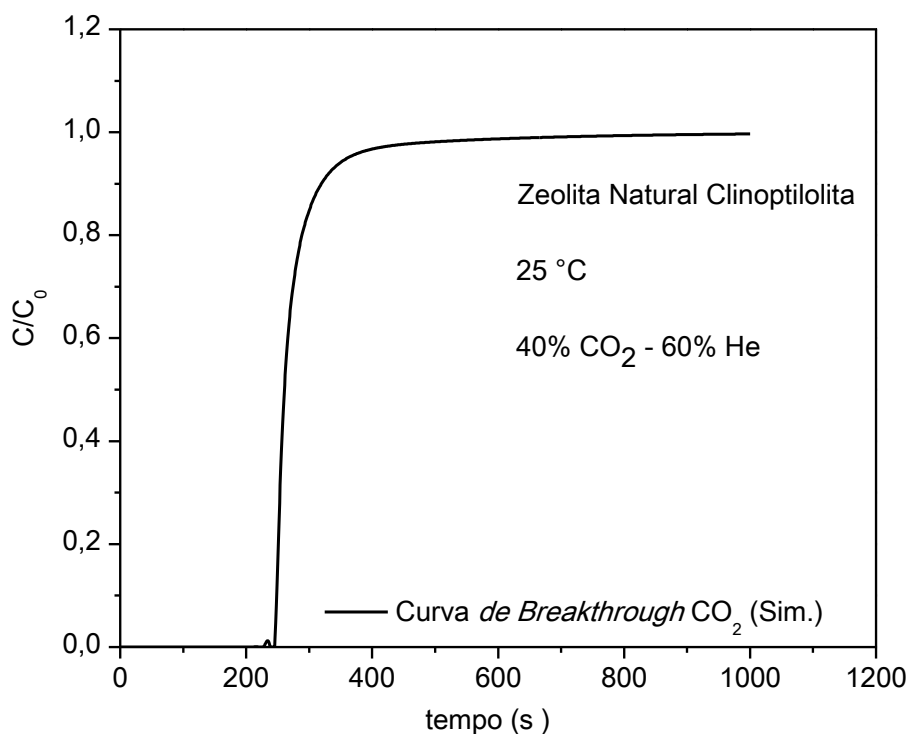
poros) de adsorventes são reportados na literatura (SERNA-GUERRERO e SAYARI, 2010). Devido a limitações operacionais não foi possível obter dados experimentais de leito-fixo para a zeolita clinoptilolita nos cenários de pré e pós-combustão.

4.3.2.1 Simulação de leito fixo para as misturas gasosas CO_2 -He (40 %-60 %) e CH_4 -He (50 %-50 %)

Inicialmente foi modelado um leito-fixo, sob as condições 25 °C e 1 bar, com um fluxo de CO_2 diluído com gás Hélio com finalidade de compreender o comportamento da adsorção de CO_2 , já que o gás Hélio é inerte. O parâmetro de resistência à transferência de massa (K_{LDF}) foi utilizado como parâmetro de ajuste e apresentou valor de $0,05 \text{ s}^{-1}$ para o dióxido de carbono.

A curva de *Breakthrough* de CO_2 simulada apresentou uma leve curvatura após o ponto de ruptura, conforme demonstrado pela Figura 23. O tempo estequiométrico simulado de CO_2 foi 280,87 segundos.

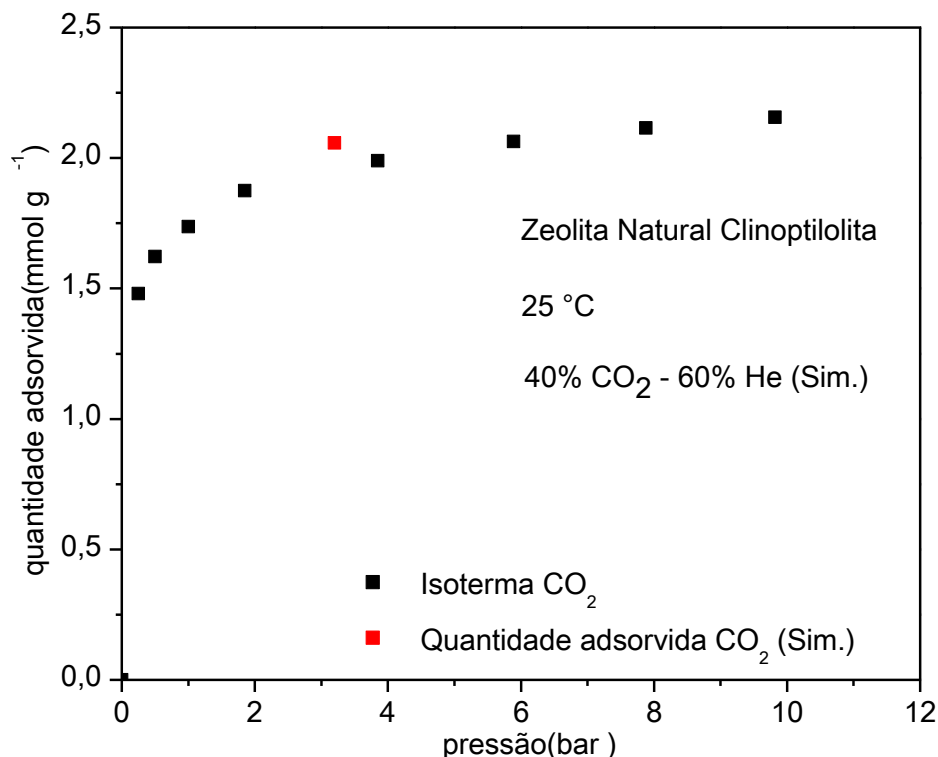
Figura 23 - Curva de *Breakthrough* simulada do CO_2 .



Fonte: Autoria própria.

Com base no cálculo do erro entre os pontos experimental e simulado, a simulação concordou com os dados experimentais da isoterma de CO_2 , uma vez que o erro estimado da comparação foi 4,8 %, como observado na Figura 24.

Figura 24 - Dados de equilíbrio de adsorção e quantidade adsorvida simulada para CO_2 .



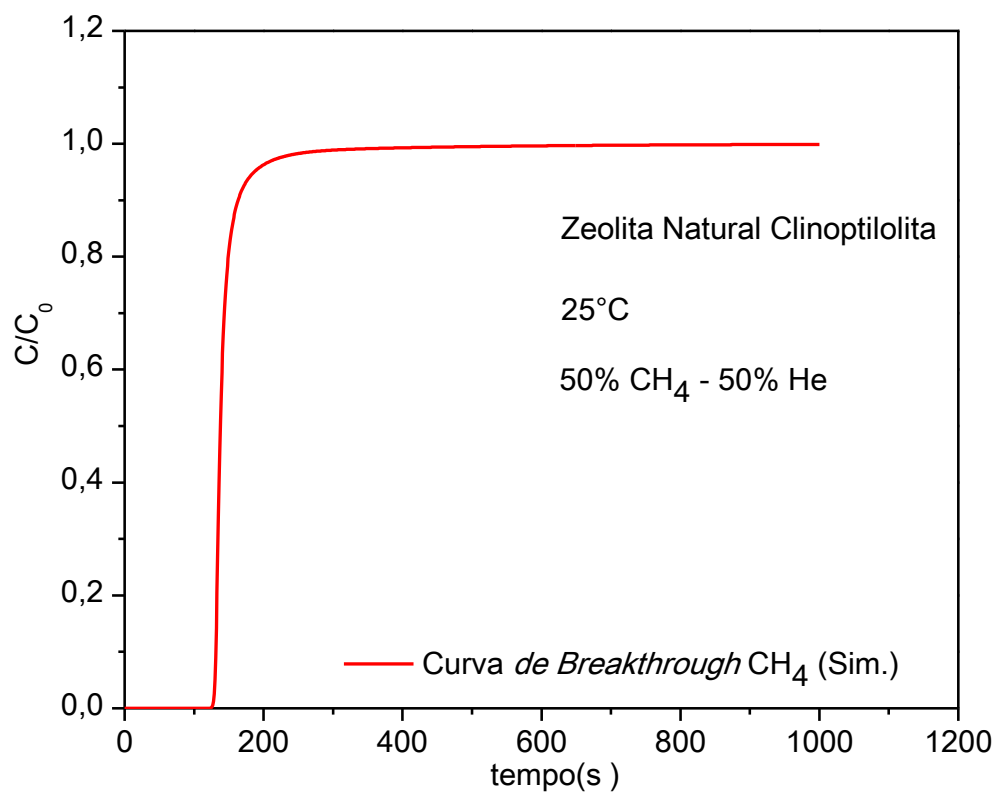
Fonte: Autoria própria.

Da mesma forma foi aplicado as considerações para a mistura binária de CH_4 -He com finalidade de representar o comportamento de adsorção do CH_4 .

O parâmetro de resistência à transferência de massa (K_{LDF}) do CH_4 apresentou valor $0,1 \text{ s}^{-1}$. A comparação entre as quantidades adsorvidas de CH_4 simulada e experimental apresentou uma discordância de 8 % sendo considerado satisfatório.

A curva de *Breakthrough* de CH_4 apresentou o tempo estequiométrico de 148,08 segundos, conforme demonstrado pela Figura 25.

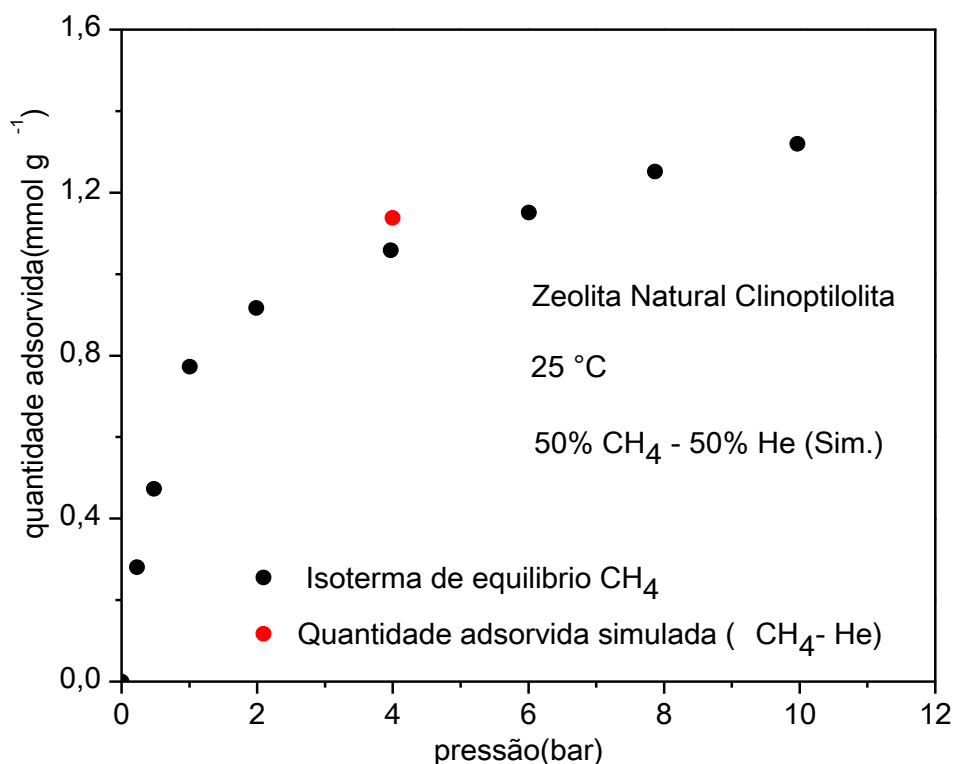
Figura 25 - Curva de *Breakthrough* simulada do CH_4 .



Fonte: Autoria própria.

A comparação entre a quantidade adsorvida simulada para o metano e a isoterma de equilíbrio para as mesmas condições experimentais é demonstrada pela Figura 26.

Figura 26 - Dados de equilíbrio e quantidade adsorvida calculada a partir da simulação para CH_4 .



Fonte: Autoria própria.

4.3.2.2 Simulação de leito fixo para a mistura gasosa CO_2 - CH_4 -He (40 %-50 %-10 %)

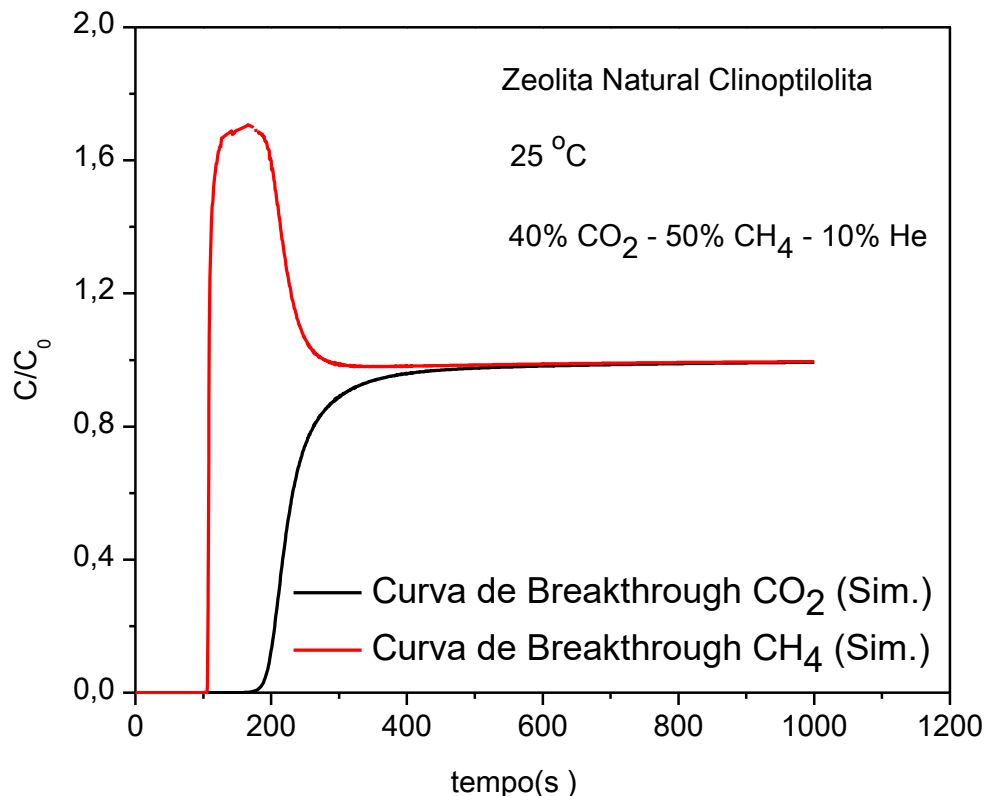
Após a simulação das monocomponentes de CO_2 e CH_4 para leito-fixado foi simulado uma mistura (40 % mol CO_2 , 50 % mol CH_4 e 10 % mol He) com objetivo de compreender a dinâmica de coadsorção para CO_2/CH_4 .

Os tempos de *Breakthrough* para CO_2 e CH_4 não apresentaram valores tão discrepantes de forma a evidenciar que as condições físico-químicas simuladas da zeólita clinoptilolita não apresentou uma larga seletividade de CO_2 em detrimento ao CH_4 . Esse

resultado concordou com o valor da seletividade teórica de CO_2/CH_4 demonstrada no Tópico 4.2.3.

O comportamento das curvas de *Breakthrough* da mistura binária CO_2 e CH_4 é apresentada na Figura 27.

Figura 27 - Curvas de *Breakthrough* simuladas para o cenário pré-combustão.



Fonte: Autoria própria.

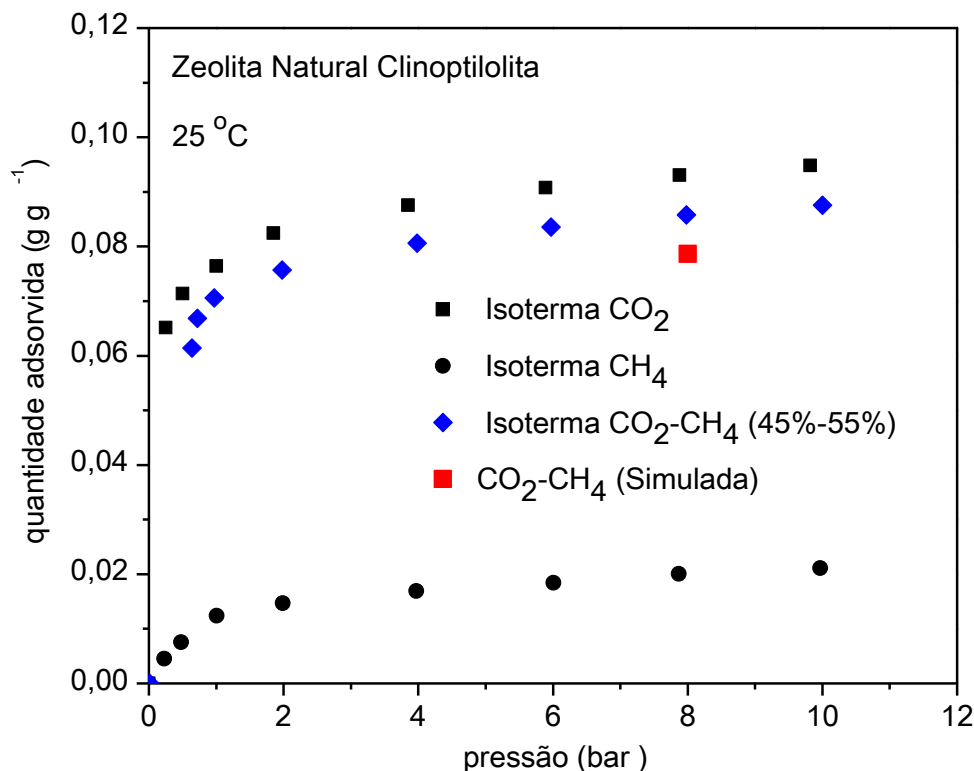
A adsorção binária simulada entre CO_2 e CH_4 afetou a capacidade de adsorção do CO_2 , uma vez que a zeólita clinoptilolita apresentou considerável afinidade pelo CH_4 como demonstrado pelas isotermas de adsorção.

Devido a quantidade razoável adsorvida de metano em relação ao gás carbônico, os efeitos térmicos são mais pronunciados afetando a capacidade de adsorção do gás carbônico, uma vez que o calor liberado pela adsorção de metano é um fator desfavorável para a adsorção de CO_2 .

Tais resultados demonstram que a zeólita clinoptilolita não se revelou um adsorvente para processo de purificação de CH_4 , entretanto, é encorajado estudos no seguimento de armazenamento de gás natural e biogás em zeólita clinoptilolita devido seu relativo baixo custo.

A quantidade adsorvida calculada a partir da simulação das curvas de *Breakthrough* CO_2/CH_4 concordou com a isoterma binária experimental o que ratificou a representabilidade do modelo, conforme a Figura 28.

Figura 28 - Comparação entre isotermas de adsorção (monocomponentes e binárias) e quantidade adsorvida simulada.



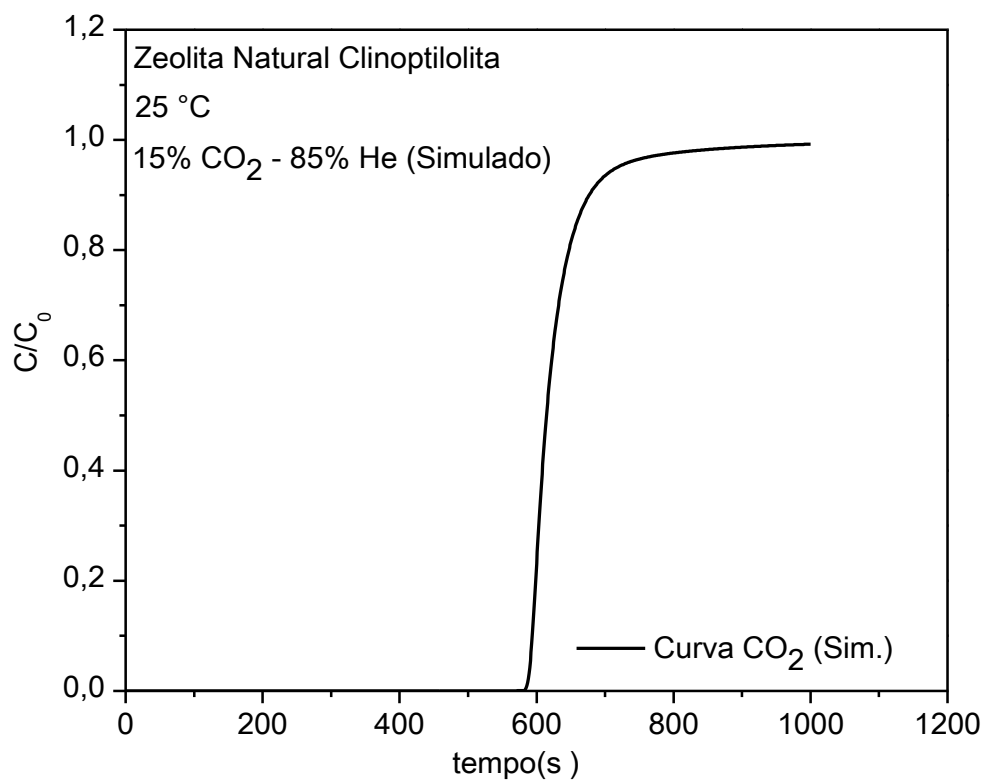
Fonte: Autoria própria.

4.3.2.3 Leito fixo para as misturas sintéticas de $\text{CO}_2\text{-He}$ (15 %-85 %) e de $\text{N}_2\text{-He}$ (75 %-25 %)

O tempo estequiométrico foi estimado em 630,87 segundos e o parâmetro K_{LDF} (CO_2) foi ajustado em $0,5 \text{ s}^{-1}$. É possível visualizar que a mistura gasosa levou um longo

tempo tendo em vista sua baixa concentração na corrente de alimentação. A curva de *Breakthrough* do CO₂ simulada é demonstrada pela Figura 29.

Figura 29 - Curva de *Breakthrough* de CO₂ simulada para a composição dos gases de exaustão.

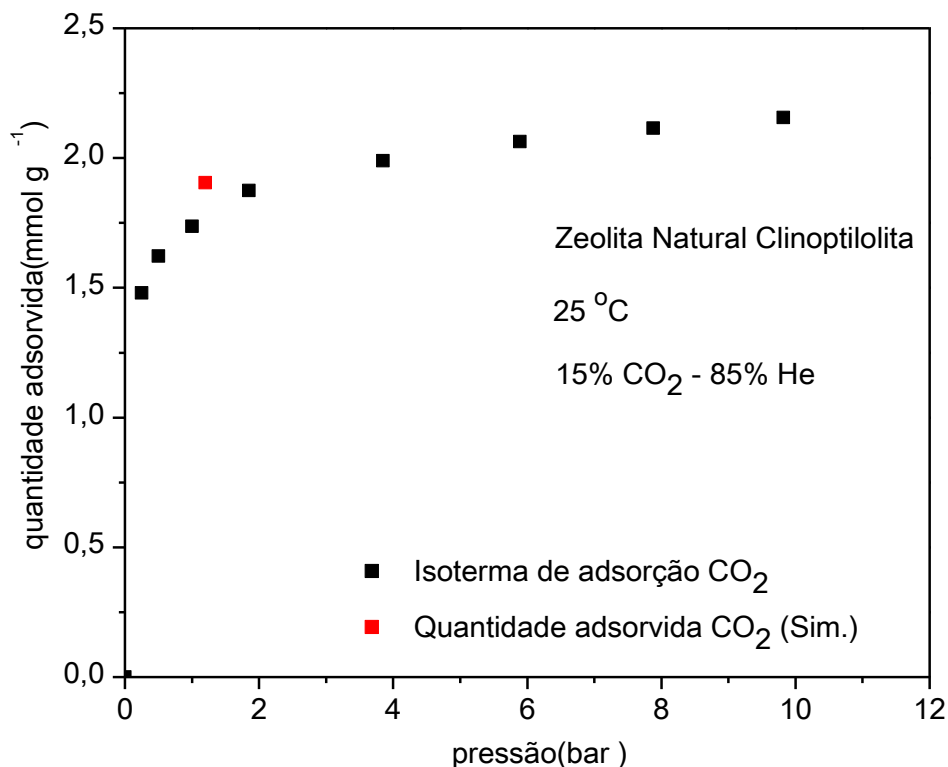


Fonte: Autoria própria.

Já o erro da comparação dos dados experimentais e simulados foi 6,5 % o que é considerado aceitável.

A comparação entre a quantidade adsorvida simulada de CO₂ e a isoterma de equilíbrio é demonstrada pela Figura 30.

Figura 30 - O erro da comparação dos dados experimentais e simulados.



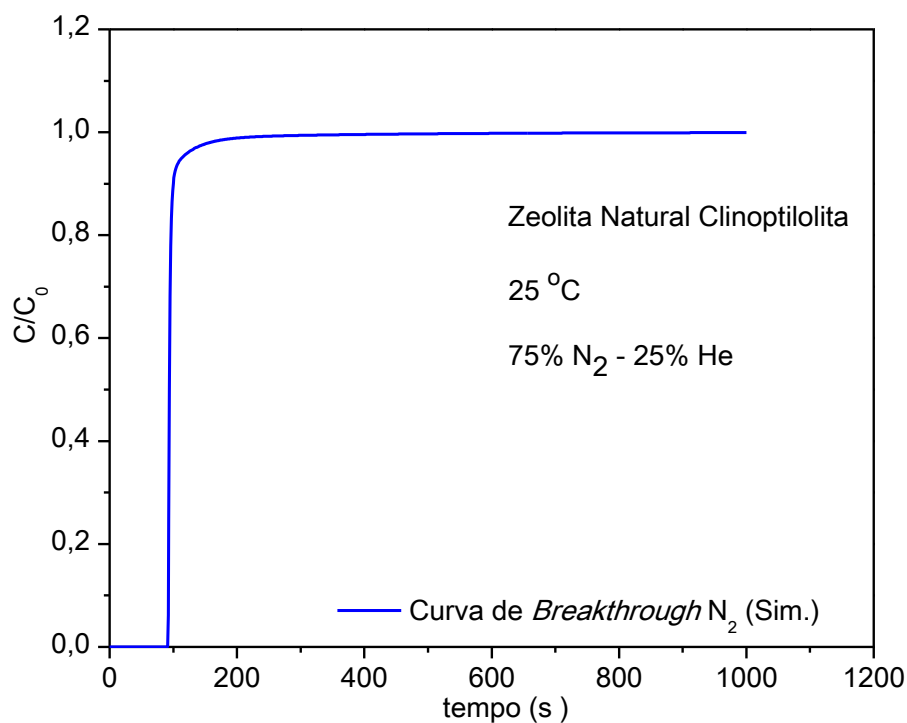
Fonte: Autoria própria.

Repetindo o procedimento realizado acima, a simulação para a mistura N₂-He foi realizada. O coeficiente de resistência a transferência de massa para N₂ foi estimado em 0,3 s⁻¹.

A curva de *Breakthrough* de N₂ simulada apresentou uma ruptura rápida quando comparada com CO₂ demonstrando a capacidade de adsorção inferior de N₂ na zeólita clinoptilolita, Figura 31.

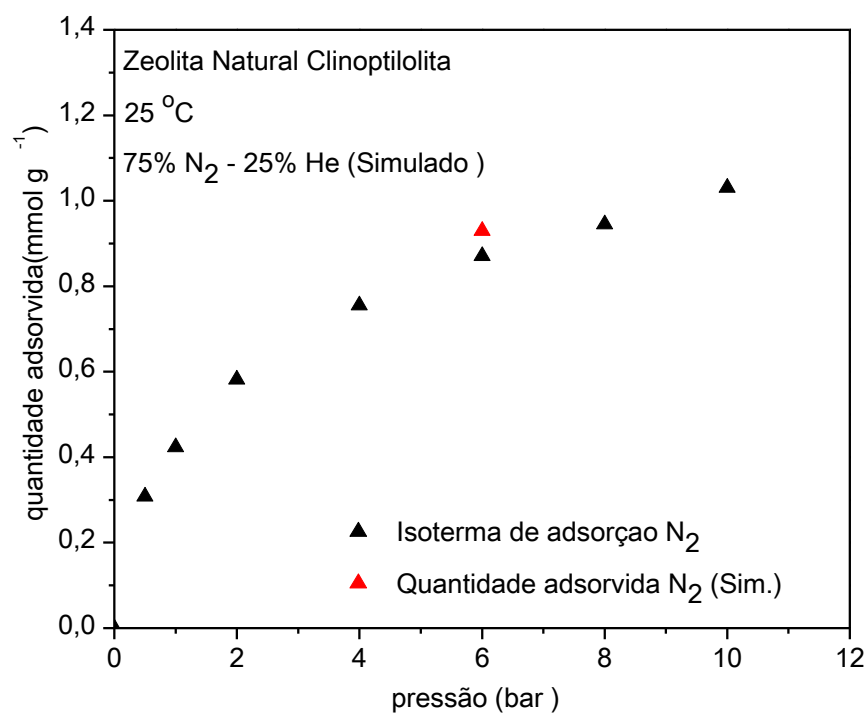
O tempo estequiométrico de aproximadamente 99,4 segundos. O resultado da simulação apresentou um erro de 6,7 % em relação aos dados de equilíbrio para adsorção de N₂, onde é ilustrado na Figura 32.

Figura 31 - Curva de *Breakthrough* N₂ simulada para composição de gases de exaustão.



Fonte: Autoria própria.

Figura 32 - Comparação entre os dados de equilíbrio e a quantidade simulada de N₂.

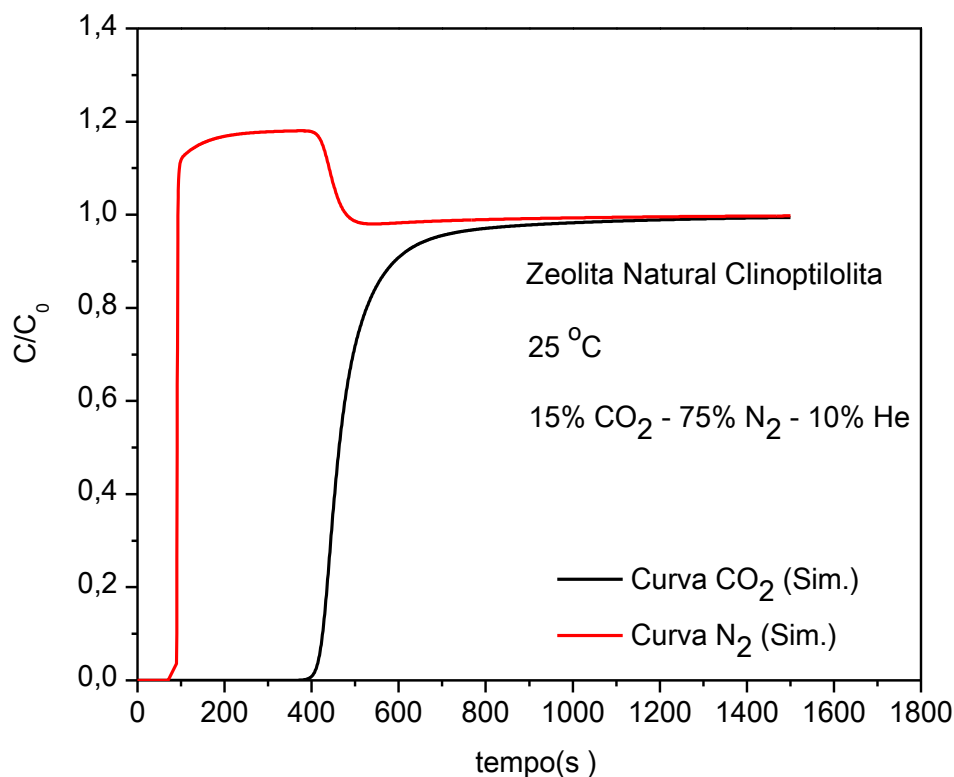


Fonte: Autoria própria.

4.3.2.4 Simulação de leito fixo para mistura de $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ (15 %-75 %-10 %)

E por fim, a modelagem de um leito-fixo para uma mistura gasosa $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ com composição semelhante à dos gases presentes no cenário de pós-combustão. Conforme ilustrado pela Figura 33, os tempos estequiométricos para CO_2 e N_2 foram de aproximadamente 500 e 100 segundos, respectivamente. Uma vez que o tempo estequiométrico de CO_2 correspondeu a cinco vezes o do N_2 , conforme ilustrado pela Figura 33, pode-se afirmar que o CO_2 é preferencialmente adsorvido, o que demonstrou que a zeólita clinoptilolita se apresentou mais seletiva pelo CO_2 frente ao N_2 .

Figura 33 - Curvas de *Breakthrough* $\text{CO}_2\text{-N}_2$ simuladas para cenário de gases de exaustão.

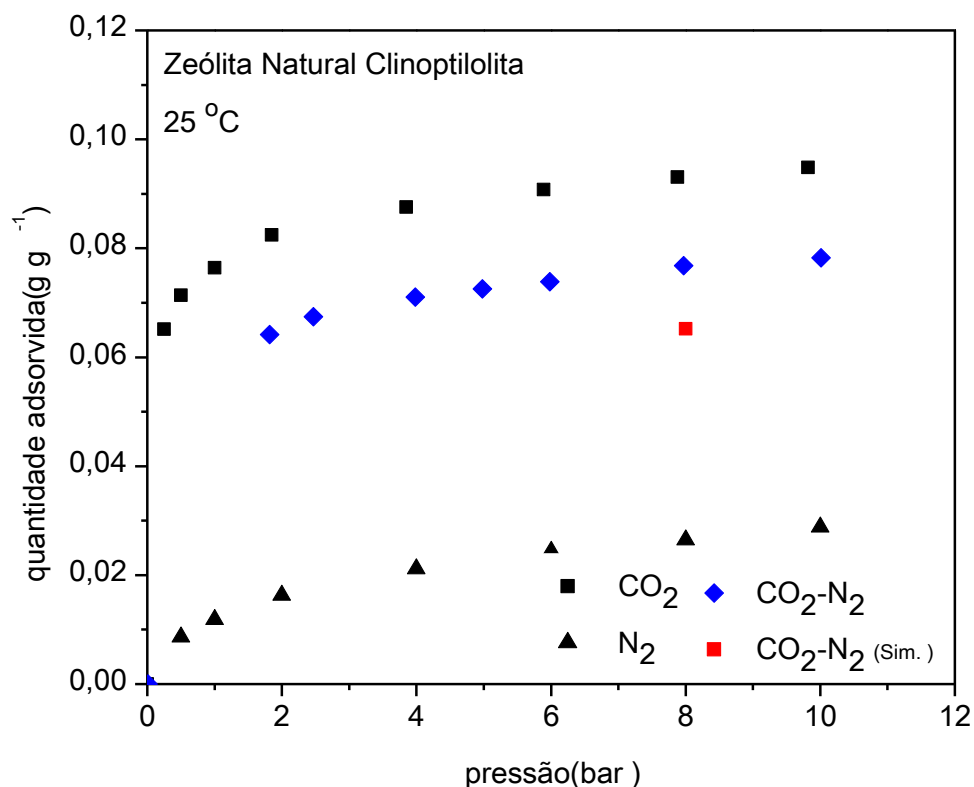


Fonte: Autoria própria.

O resultado da simulação CO_2/N_2 foi corroborado pela seletividade teórica e pelas capacidades de adsorção para CO_2 e N_2 , e a aplicação da zeólita clinoptilolita para separação CO_2/N_2 se mostrou mais favorável em comparação com a aplicação com ênfase em purificação de CO_2/CH_4 .

Quando comparado o resultado da simulação com os dados de equilíbrio monocomponentes e binários, pôde-se verificar que a simulação apresentou valor inferior aos dados experimentais, uma vez que a proporção de CO_2/N_2 simulada é inferior a experimental e ao fato do modelo ajustado aos dados experimentais subestimar a quantidade adsorvida na condição estudada; o que impactou significativamente na quantidade adsorvida total da simulação, como visto na Figura 34.

Figura 34 - Comparação dos dados de equilíbrio monocomponentes e binária com os dados simulados para a mistura $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-He}$ (15 %- 75 %- 10 %).



Fonte: Autoria própria.

4.3.3 Implementação de um modelo PSA para separações dos gases presentes nos cenários de pré e pós-combustão.

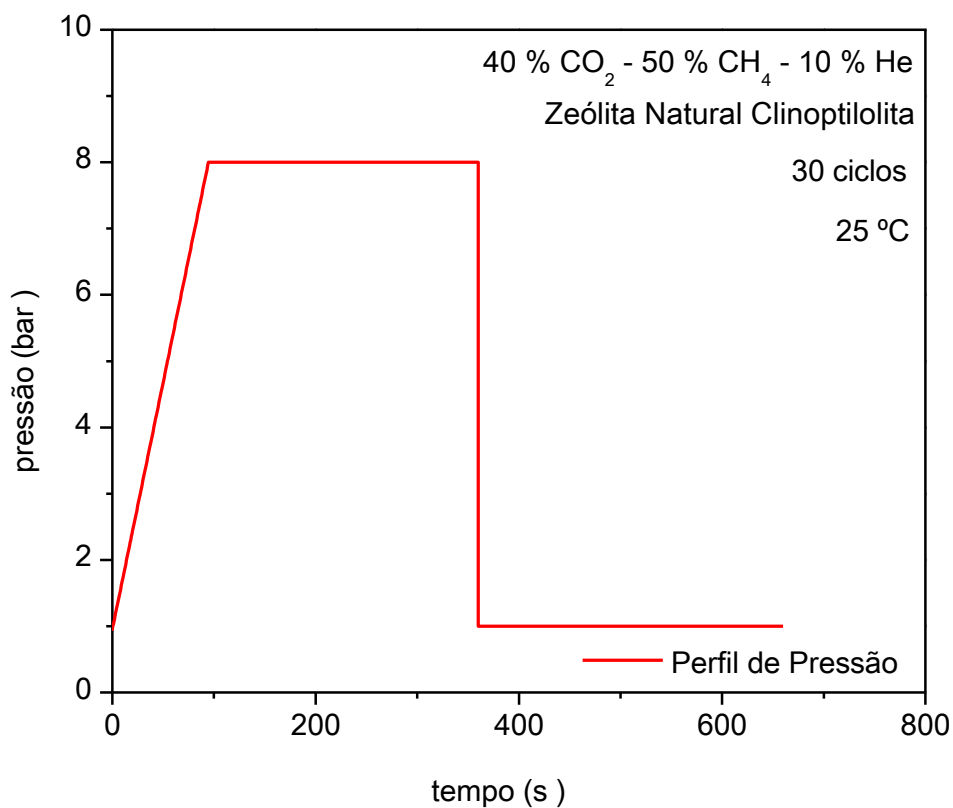
A zeólita clinoptilolita se apresentou mais seletiva e boa capacidade de adsorção para o CO_2 a baixas pressões favorecida pela região linear da isoterma e pela

temperatura ambiente. Essas condições favorecem o emprego em processos cíclicos em condições ambientes tendo em vista que reduz o custo com a energia mecânica.

Os modelos propostos foram constituídos para operar em 30 ciclos com alimentação de misturas gasosas de pré-combustão (40 % mol CO_2 , 50 mol % CH_4 e 10 mol % He) e de pós-combustão (15 % mol CO_2 , 75 % mol N_2 e 10 % mol He). Cada ciclo foi composto por 4 etapas constituídas por pressurização, alimentação, despressurização e purga.

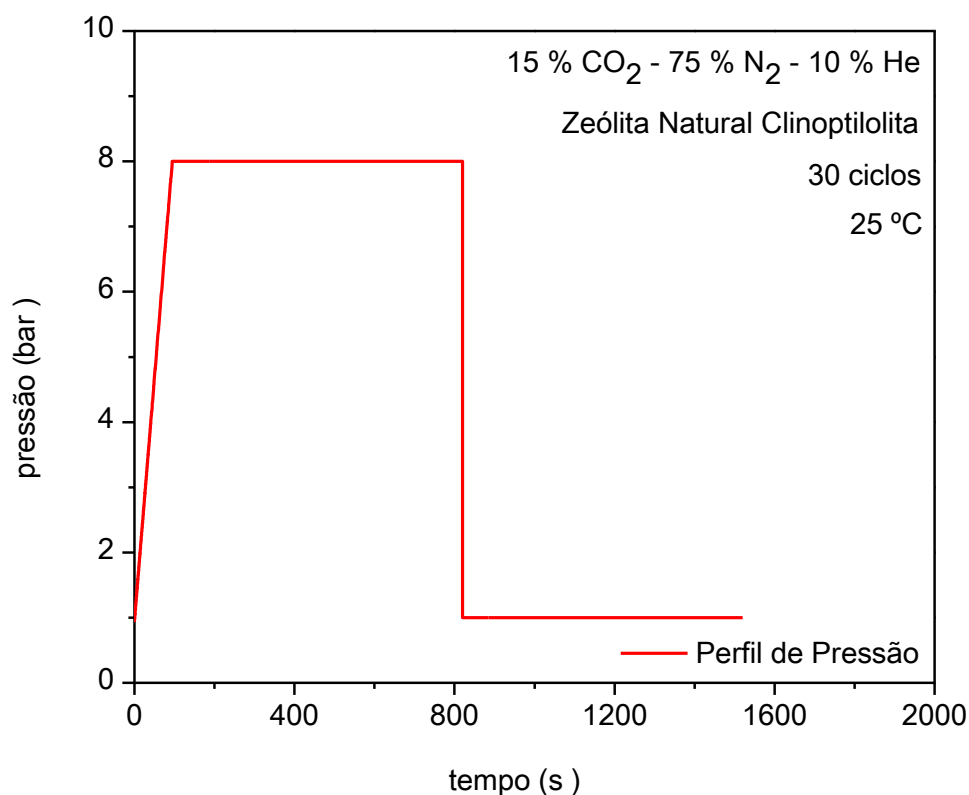
Os perfis de pressão são demonstrados pelas Figuras 35 e 36 para os cenários de pré e pós-combustão, respectivamente.

Figura 35 - Perfil de pressão de um ciclo da unidade PSA para o cenário de pré-combustão.



Fonte: Autoria própria.

Figura 36 - Perfil de pressão de um ciclo da unidade PSA para o cenário de pós-combustão.

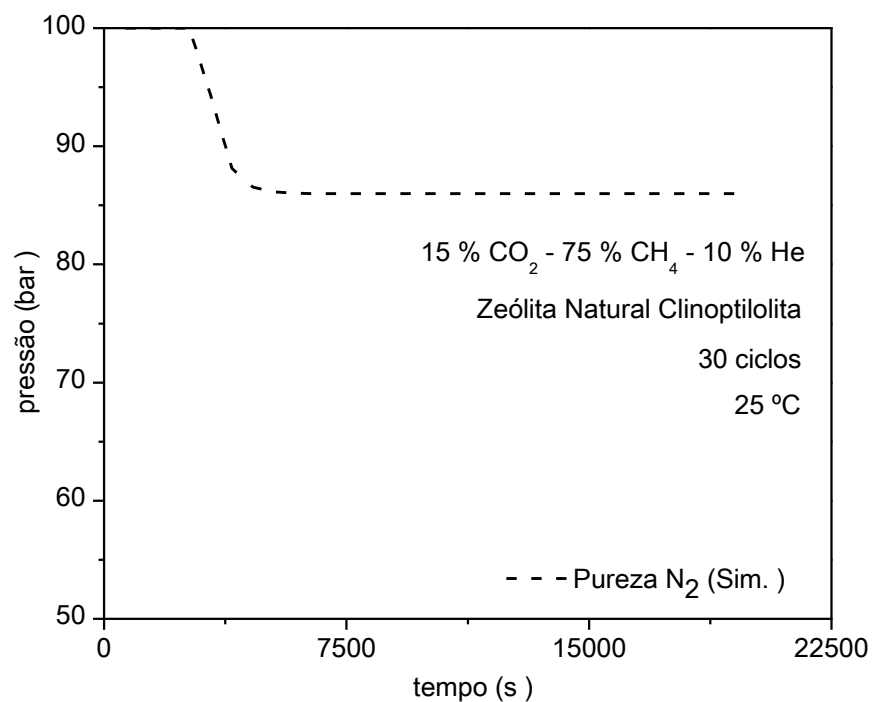


Fonte: Autoria própria.

Os resultados demonstraram-se insatisfatórios para processos cíclicos por modulação de pressão (PSA), o que pode ter favorecido a obtenção desses resultados foi configuração da coluna simulada, às condições experimentais e à baixa capacidade de trabalho da zeólita clinoptilolita para o CO₂, uma vez que a regeneração por redução de pressão entre os ciclos da unidade PSA não é capaz de desgaseificar o adsorvente, resultando numa saturação completa do leito nos ciclos iniciais do processos de captura de CO₂.

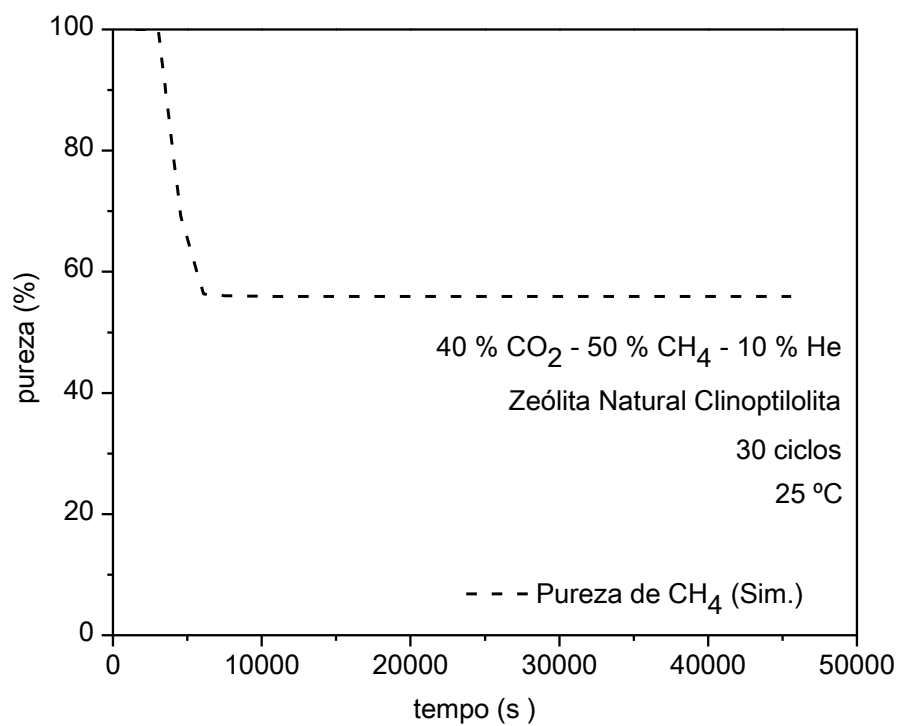
As Figuras 37 e 38 apresentam os perfis de pureza de N₂ e CH₄, respectivamente.

Figura 37 - Pureza de N_2 ao longo dos ciclos da unidade PSA.



Fonte: Autoria própria.

Figura 38 - Pureza de CH_4 ao longo dos ciclos.



Fonte: Autoria própria.

5. CONCLUSÃO

A zeólita natural clinoptilolita utilizada neste trabalho apresenta microporosidade com área superficial quase 5 vezes maior do que a reportada pela literatura, uma vez que ensaios com CO_2 a 9 °C conduzem a resultados mais representativos quando comparados com dados oriundos da adsorção de N_2 a -196 °C. Já as propriedades adsorptivas obtidas são inferiores aos dados observados quando adsorventes comerciais, por exemplo zeólita 13X e carbonos ativados, são utilizados.

As simulações de leito fixo demonstraram que a aplicação da zeólita clinoptilolita para separação de CO_2/N_2 se mostrou mais favorável em comparação com a aplicação com ênfase em purificação de CO_2/CH_4 . Esses resultados foram corroborados pelas seletividades teóricas, uma vez que a zeólita clinoptilolita demonstrou ser mais suscetível à separação de gases de exaustão.

As simulações de uma unidade PSA apontam que a zeólita natural clinoptilolita não é adequada para processos de separação por modulação de pressão (PSA) para os cenários de pré e pós-combustão, uma vez que esse adsorvente apresentou baixa capacidade de trabalho para o intervalo de pressão da unidade PSA e necessita de uma etapa de regeneração por aquecimento por apresentar uma isoterma de CO_2 com forma retangular, o que pode tornar o processo economicamente pouco interessante. É encorajado estudos detalhados sobre etapas de regeneração por aquecimento e por vácuo, com finalidade de avaliar-se a sustentabilidade do processo de captura de CO_2 para cada caso.

O relativo baixo custo, a estabilidade térmica, a alta seletividade ao CO_2 em relação a N_2 (15 % mol CO_2 e 85 % mol N_2) e CH_4 (45 % mol CO_2 e 55 % mol CH_4) associados aos resultados da simulação para o cenário de pós-combustão apontam uma possível aplicação deste adsorvente em processos de captura de CO_2 .

6. REFERÊNCIAS

- ALBERTI, A.. On the crystal structure of the zeolite heulandite. **Tpm Tschermaks Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen**, [s.l.], v. 18, n. 2, p.129-146, 1972.
- AL-MARRI, M. J. et al. CO₂ Sorption Kinetics of Scaled-Up Polyethylenimine-Functionalized Mesoporous Silica Sorbent. **Langmuir**, [s.l.], v. 31, n. 12, p.3569-3576, 31 mar. 2015.
- ALVER, Burcu Erdoğan; SAKIZCI, Meryem; YÖRÜKOĞULLARI, Ertuğrul. Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study. **J Therm Anal Calorim**, [s.l.], v. 100, n. 1, p.19-26, 19 jun. 2009.
- ALVER, Burcu Erdoğan; SAKIZCI, Meryem. Influence of acid treatment on structure of clinoptilolite tuff and its adsorption of methane. **Adsorption**, [s.l.], v. 21, n. 5, p.391-399, jul. 2015.
- BARRETT, Elliott P.; JOYNER, Leslie G.; HALENDA, Paul P.. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **J. Am. Chem. Soc.**, [s.l.], v. 73, n. 1, p.373-380, jan. 1951.
- BASTOS-NETO, M. **Estudos de ciclos de carga e descarga de reservatórios para armazenamento de gás natural adsorvido**. 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2005.
- BASTOS-NETO, M. **Hydrogen purification and storage by adsorption in porous materials**. 2011. Tese (Doutorado em Química), Universidade de Leipzig, Leipzig, 2011.
- BAUER, Fredric et al. Biogas upgrading - technology overview, comparison and perspectives for the future. **Biofuels, Bioprod. Bioref**, [s.l.], v. 7, n. 5, p.499-511, 11 jul. 2013.
- BIRD, Robert. **Transport phenomena**. 2^a ed., Nova Iorque: Wiley International, 2002.
- BOBONICH, F. M.. Effect of chemical modification of clinoptilolite on the adsorption energy of dipolar and quadrupolar molecules. **Theoretical And Experimental Chemistry**, [s.l.], v. 31, n. 5, p.268-271, set. 1995.
- BOLLINI, Praveen et al. Dynamics of CO₂ Adsorption on Amine Adsorbents. 1. Impact of Heat Effects. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 51, n. 46, p.15145-15152, 21 nov. 2012.

BOND, Tom; TEMPLETON, Michael R.. History and future of domestic biogas plants in the developing world. **Energy For Sustainable Development**, [s.l.], v. 15, n. 4, p.347-354, dez. 2011.

BHADRA, S. J.; FAROOQ, S.. Separation of Methane–Nitrogen Mixture by Pressure Swing Adsorption for Natural Gas Upgrading. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 50, n. 24, p.14030-14045, 21 dez. 2011.

CASAS, Nathalie et al. Fixed bed adsorption of CO₂/H₂ mixtures on activated carbon: experiments and modeling. **Adsorption**, [s.l.], v. 18, n. 2, p.143-161, 29 jun. 2012.

CASAS, Nathalie et al. A parametric study of a PSA process for pre-combustion CO₂ capture. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 104, p.183-192, fev. 2013.

CAVENATI, Simone; GRANDE, Carlos A.; RODRIGUES, Alírio E.. Separation of mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 61, n. 12, p.3893-3906, jun. 2006.

CVETKOVIĆ, Slobodan et al. Potentials and status of biogas as energy source in the Republic of Serbia. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 31, p.407-416, mar. 2014.

ÇENGEL, Yunus. **Transferência de calor e massa: Uma Abordagem Prática**, 3^a ed., São Paulo: McGraw-Hill, 2009.

CIBULKA, I. et al. A simple method for evaluation of parameters of the Bender equation of state from experimental data. **Fluid Phase Equilibria**, [s.l.], v. 180, n. 1-2, p.27-40, abr. 2001.

CHMIELEWSKA, Eva; SAMAJOVÁ, Eva; KOZAC, Jan. A comparative study for basic characterization of three clinoptilolite specimens. **Turkish Journal of Chemical**, [s.l.], v.26, p.281-286, jun. 2002.

CHOI, Sunho; DRESE, Jeffrey H.; JONES, Christopher W.. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. **Chemsuschem**, [s.l.], v. 2, n. 9, p.796-854, 21 set. 2009.

CRUCIANI, Giuseppe. Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [s.l.], v. 67, n. 9-10, p.1973-1994, set. 2006.

- DANTAS, Tirzhá L.p. et al. Carbon dioxide–nitrogen separation through pressure swing adsorption. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 172, n. 2-3, p.698-704, ago. 2011.
- DANTAS, T. L. P et al. Modeling of the fixed - bed adsorption of carbon dioxide and a carbon dioxide - nitrogen mixture on zeolite 13X. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 28, n. 3, p.533-544, set. 2011.
- DE WASCH, Albert; FROMENT, Gilbert. Heat transfer in packed beds. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v.27, p.567-576, 1972;
- DO, Duong. **Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics**, Londres: Imperial College Press, 1998.
- DREISBACH, F.; LÖSCH, H.; HARTING, P.. Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume. **Adsorption**, [s.l.], v. 8, n. 2, p.95-109, 2002.
- ERGUN, Sabri; ORNING, A. A.. Fluid Flow through Randomly Packed Columns and Fluidized Beds. **Ind. Eng. Chem.**, [s.l.], v. 41, n. 6, p.1179-1184, jun. 1949.
- ERTAN, A. **CO₂, N₂ and Air Adsorption on Zeolites**. 2004. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Instituto de Tecnologia de Izmir, Izmir, 2004.
- GAO, Xue et al. Highly Selective and Permeable Porous Organic Framework Membrane for CO₂ Capture. **Adv. Mater.**, [s.l.], v. 26, n. 22, p.3644-3648, 20 mar. 2014.
- GHAZOUANI, J.; CHOUAIEB, O.; BELLAGI, A.. Evaluation of the parameters of the Bender equation of state for low acentric factor fluids and carbon dioxide. **Thermochimica Acta**, [s.l.], v. 432, n. 1, p.10-19, jul. 2005.
- GLUECKAUF, Eugen; COATES, Joseph. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. **Journal Chemical Society**, v.241, p.1315-1321, 1947.
- GOTTARDI, Glauco; GALLI, Ermanno. **Natural Zeolites**. Modena: Springer-Verlag, 1985.
- HERNÁNDEZ, Miguel et al. Evaluación de la porosidad de zeolitas naturales por medio de curvas diferenciales de adsorción. **Rev. Int. Contam. Ambient.**, [s.l.], v.21, p.71-81, mar. 2005;

- HOLTSMARK, Bjart. Quantifying the global warming potential of CO₂ emissions from wood fuels. **Gcb Bioenergy**, [s.l.], v. 7, n. 2, p.195-206, 16 set. 2013.
- HORVÁTH, Geza.; KAWAZOE, Kunitaro. Method for Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon. **Journal Chemical Engineering Japan**, v.16, p.470, fev. 1983.
- HSUEN, Hsiao-kuo. An improved linear driving force approximation for intraparticle adsorption. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 55, n. 17, p.3475-3480, set. 2000.
- INCROPERA, Frank. **Fundamentals of Heat and Mass Transfer**. 5^a ed., Nova Iorque: John Wiley&Sons, 2002.
- ASSOCIAÇÃO INTERNACIONAL DE ZEOLITA. Disponível em: <http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_3d_JSmol.php>. Acesso em: 17 jun. 2016.
- JAYARAMAN, Ambalavanan et al. Clinoptilolites for nitrogen/methane separation. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 59, n. 12, p.2407-2417, jun. 2004.
- JOHNSON, G.k. et al. Thermodynamic studies of zeolites: clinoptilolite. **The Journal Of Chemical Thermodynamics**, [s.l.], v. 23, n. 5, p.475-484, maio 1991.
- KACZMARSKI, Krzysztof et al. Modeling fixed-bed adsorption columns through orthogonal collocations on moving finite elements. **Computers & Chemical Engineering**, [s.l.], v. 21, n. 6, p.641-660, fev. 1997.
- KALLÓ, D.; PAPP, J.; VALYON, J.. Adsorption and catalytic properties of sedimentary clinoptilolite and mordenite from the Tokaj Hills, Hungary. **Zeolites**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.13-16, jan. 1982.
- KARGE, Hellmut; WEITKAMP, Jens; **Molecular sieves**, Leipzig: Springer-Verlag, 2008.
- KELLER, Jurgen; STAUDT, Reiner; **Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorption isotherms**, Boston: Springer, 2005.
- KEMP, K Christian et al. Reversible CO₂ adsorption by an activated nitrogen doped graphene/polyaniline material. **Nanotechnology**, [s.l.], v. 24, n. 23, p.1-8, 13 maio 2013.
- KENARSARI, Saeed Danaei et al. Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture. **Rsc Advances**, [s.l.], v. 3, n. 45, p.22739-22773, 2013.
- KORKUNA, O. et al. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 87, n. 3, p.243-254, jan. 2006.

KOYAMA, Kazutoshi; TAKÉUCHI, Yoichi. Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. **Zeitschrift für Kristallographie**, v.145, p.216-239, set. 1977.

KUNREUTHER, Howard et al. Integrated Risk and Uncertainty Assessment of Climate Change Response Policies. **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Changes**, p.151-206, 2014.

A LAM, et al. Theoretical study of the physical adsorption of aspirin on natural clinoptilolite. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 23, n. 5-6, p.247-252, set. 1998.

LEUNG, Dennis Y.c.; CARAMANNA, Giorgio; MAROTO-VALER, M. Mercedes. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 39, p.426-443, nov. 2014.

LI, Jian-rong et al. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, [s.l.], v. 255, n. 15-16, p.1791-1823, ago. 2011.

LIN, Yu-jeng et al. Plantwide Control of CO₂ Capture by Absorption and Stripping Using Monoethanolamine Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 50, n. 3, p.1338-1345, 2 fev. 2011.

LIU, Jian et al. Progress in adsorption-based CO₂ capture by metal-organic frameworks, **Chemical Society Review**, v.41, p.2308-2322, mar. 2012.

LOU, X.f.; NAIR, J.. The impact of landfilling and composting on greenhouse gas emissions – A review. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 100, n. 16, p.3792-3798, ago. 2009.

LU, Z.p. et al. Pressurization and blowdown of adsorption beds—II. Effect of the momentum and equilibrium relations on isothermal operation. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 48, n. 9, p.1699-1707, 1993.

MALEK, A.; FAROOQ, S.. Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 42, n. 11, p.3191-3201, nov. 1996.

MANSOURI, Nabiollah et al. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite – clinoptilolite – as a sorbent. **Environment Protection Engineering**, v. 39, p.139-152, 2013.

- MARING, Brian Joseph; WEBLEY, Paul A.. A new simplified pressure/vacuum swing adsorption model for rapid adsorbent screening for CO₂ capture applications. **International Journal Of Greenhouse Gas Control**, [s.l.], v. 15, p.16-31, jul. 2013.
- MARSH, H.; WYNNE-JONES, W.f.k.. The surface properties of carbon-I the effect of activated diffusion in the determination of surface area. **Carbon**, [s.l.], v. 1, n. 3, p.269-279, abr. 1964.
- MASON, E.; SAXENA, S. Their method is an approximation to a more accurate method given by J. O. Hirschfelder. **Journal Chemical Physical**, v.1. 274-281, 1957.
- MATTHEWS, H. Damon et al. The proportionality of global warming to cumulative carbon emissions. **Nature**, [s.l.], v. 459, n. 7248, p.829-832, 11 jun. 2009.
- MCEWEN, Joe; HAYMAN, Jim-dario; YAZAYDIN, A. Ozgur. A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon. **Chemical Physics**, [s.l.], v. 412, p.72-76, fev. 2013.
- MELLO, Marília R. et al. Amine-modified MCM-41 mesoporous silica for carbon dioxide capture. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 143, n. 1, p.174-179, ago. 2011.
- MERKLE, A. B.; SLAUGHTER, M. The crystal structure of heulandite (Ca,Na₂)[Al₂Si₇O₁₈].6H₂O. **Am. Mineral.**, v.52, p.273-276, 1967.
- METZ, Bert et al. Carbon Dioxide Capture and Storage. **Intergovern. P.on Clim. C.**, v.1, p.1-430, 2005.
- MOATE, Joseph R.; LEVAN, M. Douglas. Fixed-bed adsorption with nonplug flow: Perturbation solution for constant pattern behavior. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 64, n. 6, p.1178-1184, mar. 2009.
- MOFARAHI, Masoud; GHOLIPOUR, Fatemeh. Gas adsorption separation of CO₂/CH₄ system using zeolite 5A. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 200, p.1-10, dez. 2014.
- MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M.. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 11, n. 1, p.121-127, jan. 1965.
- MURPHY, J.d; MCKEOGH, e; KIELY, G. Technical/economic/environmental analysis of biogas utilisation. **Applied Energy**, [s.l.], v. 77, n. 4, p.407-427, abr. 2004.

NARIN, G.; BALKÖSE, D.; ÜLKÜ, S.. Characterization and Dehydration Behavior of a Natural, Ammonium Hydroxide, and Thermally Treated Zeolitic Tuff. **Drying Technology**, [s.l.], v. 29, n. 5, p.553-565, 28 mar. 2011.

NGUYEN, Nhung T. T. et al. Selective Capture of Carbon Dioxide under Humid Conditions by Hydrophobic Chabazite-Type Zeolitic Imidazolate Frameworks. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 53, n. 40, p.10645-10648, 17 jul. 2014.

PARK, Yongha et al. Adsorption isotherms of CO₂, CO, N₂, CH₄, Ar and H₂ on activated carbon and zeolite LiX up to 1.0 MPa. **Adsorption**, [s.l.], v. 20, n. 4, p.631-647, 22 mar. 2014.

PERRAKI, Th.; ORFANOUDAKI, A.. Mineralogical study of zeolites from Pentelofos area, Thrace, Greece. **Applied Clay Science**, [s.l.], v. 25, n. 1-2, p.9-16, abr. 2004.

PERRY, Robert. **Perry's chemical engineers' Handbook**. 7^a ed, Nova Iorque: The McGraw-Hill Companies, 1999.

PETER, Sunil A. et al. Dynamic desorption of CO₂ and CH₄ from amino-MIL-53(Al) adsorbent. **Adsorption**, [s.l.], v. 19, n. 6, p.1235-1244, 3 ago. 2013.

POUR, A. Arefi et al. Performance evaluation of clinoptilolite and 13X zeolites in CO₂ separation from CO₂/CH₄ mixture. **Journal Of Natural Gas Science And Engineering**, [s.l.], v. 26, p.1246-1253, set. 2015.

REGE, Salil U.; YANG, Ralph T.. Corrected Horváth-Kawazoe equations for pore-size distribution. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 46, n. 4, p.734-750, abr. 2000.

RIBEIRO, Ana M. et al. A parametric study of layered bed PSA for hydrogen purification. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 63, n. 21, p.5258-5273, nov. 2008.

RIOS, R. B. et al. Studies on the adsorption behavior of CO₂-CH₄ mixtures using activated carbon. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [s.l.], v. 30, n. 4, p.939-951, dez. 2013.

RIOS, Rafael B. et al. Evaluation of carbon dioxide–nitrogen separation through fixed bed measurements and simulations. **Adsorption**, [s.l.], v. 20, n. 8, p.945-957, 21 set. 2014.

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 Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

RIVERA, Aramis et al. Acid natural clinoptilolite: Structural properties against adsorption/separation of n-paraffins. **Journal Of Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 360, n. 1, p.220-226, ago. 2011.

ROTA ZEOLITE MINING CORPORATION. Product information sheet. Istanbul. Disponível em: <<http://www.rotamadencilik.com.tr/index.html>>. Acesso em: 31 out. 2014;
ROUQUEROL, Françoise. **Adsorption by powders & porous solids – Principles, methodology and applications**. 2^a ed., Marseille: Academic Press, 2014.

RUFFORD, T.e. et al. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies. **Journal Of Petroleum Science And Engineering**, [s.l.], v. 94-95, p.123-154, set. 2012.

RUTHVEN, Douglas. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1984.

SAITO, A.; FOLEY, H. C.. Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores. **Aiche Journal**, [s.l.], v. 37, n. 3, p.429-436, mar. 1991.

SANTOS, Mónica P. S.; GRANDE, Carlos A.; RODRIGUES, Alírio E.. Dynamic Study of the Pressure Swing Adsorption Process for Biogas Upgrading and Its Responses to Feed Disturbances. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 52, n. 15, p.5445-5454, 17 abr. 2013.

SHELL, Johanna et al. Precombustion CO₂ Capture by Pressure Swing Adsorption (PSA): Comparison of Laboratory PSA Experiments and Simulations. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 52, n. 24, p.8311-8322, 19 jun. 2013

SERENO, Carlos; RODRIGUES, Alirio. Can steady-state momentum equations be used in modelling pressurization of adsorption beds? **Gas Separation & Purification**, [s.l.], v. 7, n. 3, p.167-174, jan. 1993.

SERNA-GUERRERO, Rodrigo; SAYARI, Abdelhamid. Modeling adsorption of CO₂ on amine-functionalized mesoporous silica. 2: Kinetics and breakthrough curves. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 161, n. 1-2, p.182-190, jul. 2010.

SEVILLA, Marta.; PARRA, Jose. B.; FUERTES, Antonio B.. Assessment of the Role of Micropore Size and N-Doping in CO₂ Capture by Porous Carbons. **App. Mat. Inter.**, v.5, p.6360-6368 jun. 2013.

SIRIWARDANE, Ranjani V.; SHEN, Ming-shing; FISHER, Edward P.. Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 17, n. 3, p.571-576, maio 2003.

SHAFEEYAN, Mohammad Saleh; DAUD, Wan Mohd Ashri Wan; SHAMIRI, Ahmad. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical Engineering Research And Design**, [s.l.], v. 92, n. 5, p.961-988, maio 2014

SMITH, J. M.. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 7ª ed, Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SIPS, R.. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **Journal Chemical Physics**, v.16, p.490, 1948.

SPRYNSKYY, Myroslav et al. Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, [s.l.], v. 71, n. 9, p.1269-1277, set. 2010.

STAUFFER, Philip H. et al. Greening Coal: Breakthroughs and Challenges in Carbon Capture and Storage. **Environmental Science & Technology**, [s.l.], v. 45, n. 20, p.8597-8604, 15 out. 2011.

STONE, Emma J.; LOWE, Jason A.; SHINE, Keith P.. The impact of carbon capture and storage on climate. **Energy Environ. Sci.**, [s.l.], v. 2, n. 1, p.81-91, 2009. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b807747a>.

SURENDRA, K.c. et al. Biogas as a sustainable energy source for developing countries: Opportunities and challenges. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 31, p.846-859, mar. 2014.

SUZUKI, M.; **Adsorption Engineering**, Kodansha, Estados Unidos, 1990.

THEMELIS, Nickolas J.; ULLOA, Priscilla A.. Methane generation in landfills. **Renewable Energy**, [s.l.], v. 32, n. 7, p.1243-1257, jun. 2007.

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure And Applied Chemistry**, [s.l.], v. 87, n. 9-10, p.1051-1069, 1 jan. 2015.

TODD, Richard S.; WEBLEY, Paul A.. Pressure Drop in a Packed Bed under Nonadsorbing and Adsorbing Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s.l.], v. 44, n. 18, p.7234-7241, ago. 2005.

TRIEBE, R.w.; TEZEL, F.h.. Adsorption of nitrogen, carbon monoxide, carbon dioxide and nitric oxide on molecular sieves. **Gas Separation & Purification**, [s.l.], v. 9, n. 4, p.223-230, dez. 1995.

VUJAKOVIĆ, A. D.; DJURIČIĆ, M. A.; TOMALEVIĆ-ČANOVIĆ, M. R.. Thermal study of surfactant and anion adsorption on clinoptilolite. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 63, n. 1, p.161-172, 2001.

WALLS, S. K.; Biogas: an alternative energy source. **Power**, v.157, 2013.

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T.. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. **Chemical Engineering Science**, [s.l.], v. 33, n. 10, p.1375-1384, 1978.

WELTY, J. R. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. 5^a ed., Nova Iorque: John Wiley & Sons, 2008.

WHITE MARTINS. “Gases industriais, gases especiais e gases de processo”, Disponível em: <<http://www.praxair.com.br/gases>>. Acesso em: 31 out. 2014.

WU, Yi-jiang et al. Adsorption of Pure and Binary CO₂, CH₄, and N₂ Gas Components on Activated Carbon Beads. **Journal Of Chemical & Engineering Data**, [s.l.], v. 60, n. 9, p.2684-2693, 10 set. 2015.

XU, Gang et al. An Improved CO₂ Separation and Purification System Based on Cryogenic Separation and Distillation Theory. **Energies**, [s.l.], v. 7, n. 5, p.3484-3502, 23 maio 2014.

YAN, Xinlong et al. Amine-modified mesocellular silica foams for CO₂ capture. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 168, n. 2, p.918-924, abr. 2011.

YANG, Ralph. T. **Adsorbents: Fundamentals and applications**. Nova Jersey: John Wiley & Sons, p.336-344, 2003.

YANG, Huawei et al. Optimization and analysis of a VPSA process for N₂/CH₄ separation. **Separation And Purification Technology**, [s.l.], v. 134, p.232-240, set. 2014.

7. ANEXO

7.1 Parâmetros utilizados na validação dos modelos

Os parâmetros utilizados na validação dos modelos para os casos da literatura (POUR *et al.*, 2015) e experimental (da coluna PSA) são demonstrados nas Tabelas 16, 17 e 18.

Tabela 16 - Parâmetros utilizados nos modelos.

Casos	Pour et al. (2015)	Coluna da PSA
Adsorvente	Clinoptilolita	Carbano WV1050
Comprimento (m)	0,460	0,546
Diâmetro (m)	0,009	0,029
Espessura (m)	$2,760 \times 10^{-3}$	$2,760 \times 10^{-3}$
Vazão ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	$6,370 \times 10^{-6}$	$9,55 \times 10^{-6}$
Pressão (bar)	1,0	8,0
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	17,0	25,0
Volume T. de Poros ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	$0,0953 \times 10^{-3}$	0,0013
Volume de Sólidos ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	$0,417 \times 10^{-3}$	0,00058
Densidade aparente (kg m^{-3})	700	530
Raio da Partícula (m)	$3,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-4}$
Viscosidade (Pa.s)	$2,09 \times 10^{-5}$	$2,47 \times 10^{-5}$
Difusidade molecular ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	$3,14 \times 10^{-6}$	$4,93 \times 10^{-6}$
Composição de alimentação	20 % CO ₂ -60 % CH ₄ - 20 % He	12 % CO ₂ -64 % N ₂ - 24 % He
Calor Esp. Mistura P constante ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	32,753	28,102
Calor Esp. Partícula ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	820,0	820,0

Calor Esp. Parede (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	477,0	477,0
Calor Esp. Mistura V constante (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	24,359	19,712
Densidade da Parede (kg m ⁻³)	7860	7860

Fonte: Autoria própria.

Tabela 17 - Parâmetros referentes ao artigo de POUR *et al.* (2015).

Parâmetros	CO ₂	He	CH ₄
Calor Esp. Componente (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	28,561	12,524	27,237
Calor Isostérico de Adsorção (J mol ⁻¹)	-21030	0	-11620
Coeficiente K _{LDF} (s ⁻¹)	0,075	0	0,095

Fonte: Autoria própria.

Tabela 18 - Parâmetros referentes a unidade PSA.

Parâmetros	CO ₂	He	N ₂
Calor Esp. Componente (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	28,561	12,524	20,748
Calor Isostérico de Adsorção (J mol ⁻¹)	-21030	0	-12044
Coeficiente K _{LDF} (s ⁻¹)	1,2	0	0,03

Fonte: Autoria própria.

7.2 Condições de contorno das etapas da unidade PSA

7.2.1 Etapa de Pressurização

$$\frac{V0_i}{A} * ye_i * 22,4 = u(0) * y(i, 0) * CgT(0) - E_l * Dax(0) * \frac{\partial Cgi(i, 0)}{\partial z} \quad (71)$$

$$\frac{V0_i}{A} * 22,4 * Cpg * T0 = u(0) * CgT(0) * Cpg * Tg(0) - \lambda * Dax(0) * \frac{\partial Tg(0)}{\partial z} \quad (72)$$

$$\frac{\partial Cgi(i, L)}{\partial z} = 0 \quad (73)$$

$$P(L) = P0 \quad (74)$$

$$\frac{\partial Tg(L)}{\partial z} = 0 \quad (75)$$

7.2.2 Etapa de Alimentação

$$\frac{V0_i}{A} * ye_i * 22,4 = u(0) * y(i, 0) * CgT(0) - E_l * Dax(0) * \frac{\partial Cgi(i, 0)}{\partial z} \quad (76)$$

$$\frac{V0_i}{A} * 22,4 * Cpg * T0 = u(0) * CgT(0) * Cpg * Tg(0) - \lambda * Dax(0) * \frac{\partial Tg(0)}{\partial z} \quad (77)$$

$$\frac{\partial Cgi(i, L)}{\partial z} = 0 \quad (78)$$

$$P(L) = P0 \quad (79)$$

$$\frac{\partial Tg(L)}{\partial z} = 0 \quad (80)$$

7.2.3 Etapa de Despressurização

$$\frac{\partial (y_i(i, 0) * CgT(0))}{\partial z} = 0 \quad (81)$$

$$P(0) = Pexit \quad (82)$$

$$\frac{\partial Tg(0)}{\partial z} = 0 \quad (83)$$

$$\frac{\partial(y_i(i, L) * CgT(L))}{\partial z} = 0 \quad (84)$$

$$u(L) = 0 \quad (85)$$

$$\frac{\partial Tg(L)}{\partial z} = 0 \quad (86)$$

7.2.4 Etapa de Purga

$$\frac{\partial Cgi(i, 0)}{\partial z} = 0 \quad (87)$$

$$P(0) = P_{exit} \quad (88)$$

$$\frac{\partial Tg(0)}{\partial z} = 0 \quad (89)$$

$$-u_p * Ce_p(i) = u(L) * y(i, L) * CgT(L) - \varepsilon_L * Dax(L) * \frac{\partial Cgi(i, L)}{\partial z} \quad (90)$$

$$-u_p * CgT_{purga} * Cpg * T0 = u(L) * CgT(L) * Cpg * Tg(L) - \lambda * \frac{\partial Tg(L)}{\partial z} \quad (91)$$

7.3 Resultados da validação

7.3.1 Modelo de um leito fixo

A validação do modelo de leito fixo consistiu em ajustar as curvas de *Breakthrough* de uma mistura gasosa (20% CO₂, 60% CH₄ e 20% He) apresentada pelo trabalho de POUR *et al.* (2015).

Os tempos estequiométricos simulado e experimental para CO_2 e CH_4 foram 479,5 e 500,5 segundos e 29,1 e 30,2 segundos, respectivamente. Esse parâmetro demonstrou que o modelo utilizado para predição se mostrou satisfatório tendo em vista que seus erros de estimação para CO_2 e CH_4 foram 4,0 % e 3,9 %, respectivamente.

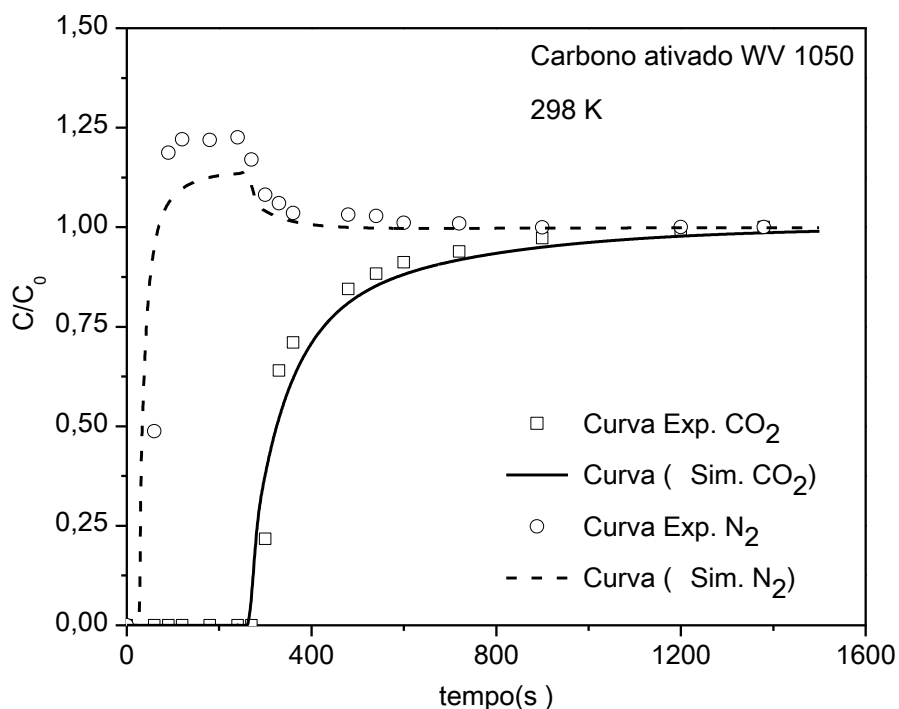
A comparação entre as quantidades adsorvida simulada e experimental de CO_2 demonstrou a coerência do modelo de leito fixo com o cenário estudado tendo em vista que o erro estimado foi 6,5% .

Um estudo complementar de leito fixo foi realizado com dados experimentais para o cenário pós-combustão (15 % mol de CO_2 e 85 % mol de N_2).

Os tempos estequiométricos do CO_2 experimental e simulado foram 387 e 410 segundos, respectivamente, conforme apresentado na Figura 37. O desvio dos ajustes do modelo aos dados experimentais representou 6 %. O primeiro pico de temperatura é referente a adsorção de nitrogênio e o segundo, ao gás carbônico.

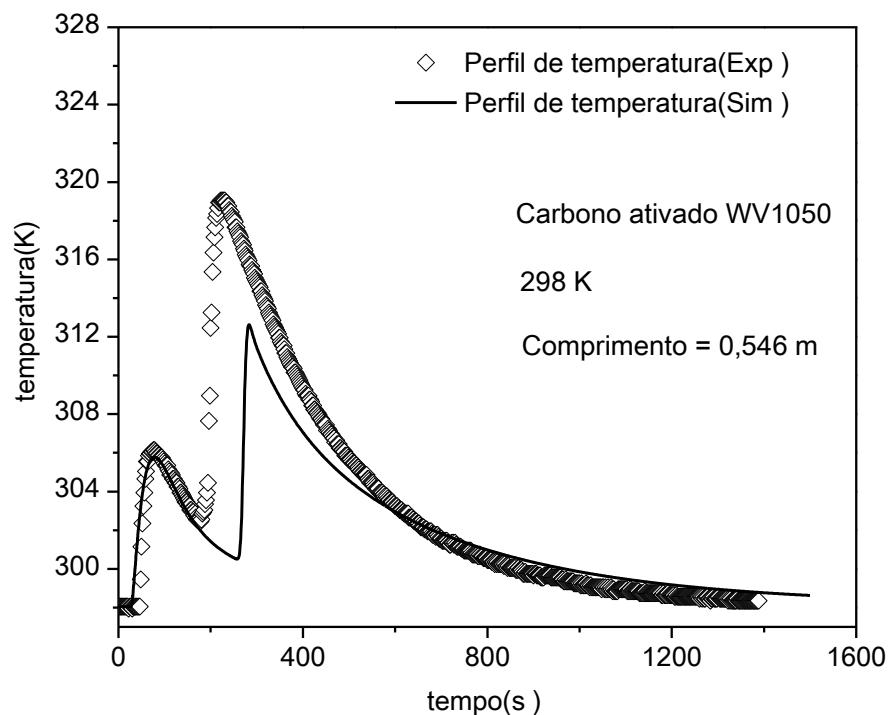
A simulação e comparação com os dados experimentais do leito fixo demonstrou um ajuste razoável, conforme apresentado pelas Figuras 39 e 40.

Figura 39 - Curvas de *Breakthrough* experimentais e simuladas.



Fonte: Autoria própria.

Figura 40 - Perfis de temperatura experimental e simulado na saída do leito.



Fonte: Autoria própria.

O perfil de temperatura simulado demonstrou que as frentes de transferência de calor estão de acordo com as posições dos dados experimentais, entretanto, a magnitude do pico dos dados para CO_2 é diferente, conforme ilustrado na Figura 40. Vale salientar que ajustar o perfil de temperatura experimental não é uma tarefa fácil (RIOS, 2015 e BASTOS-NETO, 2011).

7.3.2 Modelo de uma unidade PSA

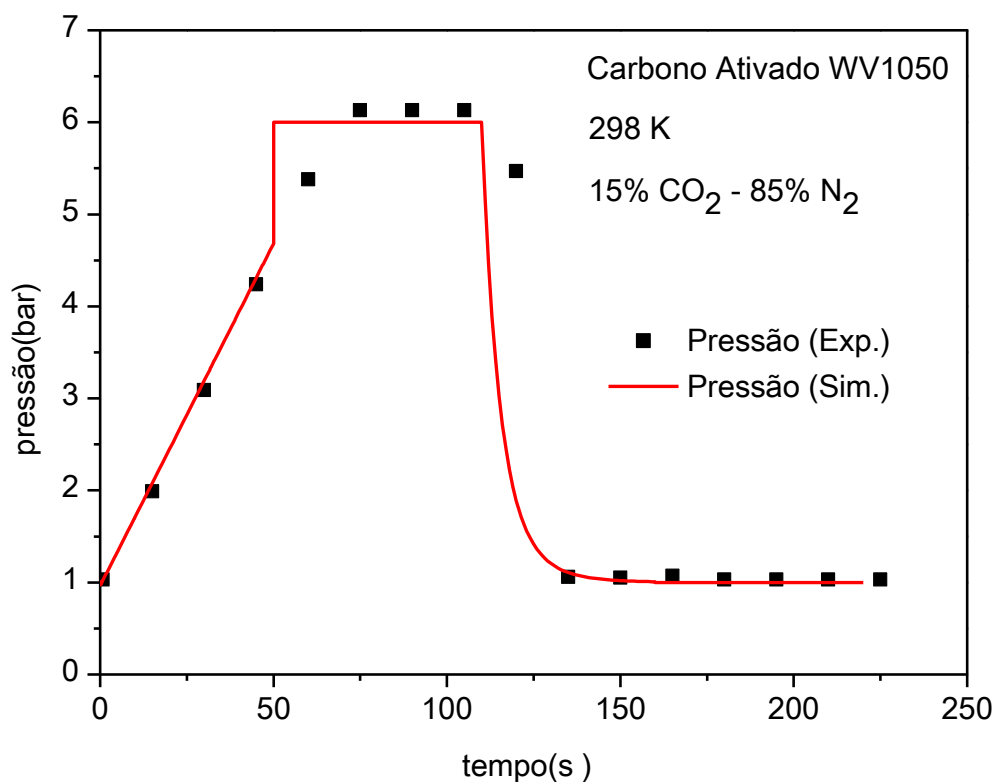
O modelo proposto foi constituído de 4 etapas (pressurização, alimentação, despressurização e purga), e o tempo de cada etapa se baseou no experimento da unidade PSA.

A simulação representou satisfatoriamente o perfil de pressão de um ciclo da unidade PSA. Uma dificuldade de representação da simulação foi representar a atuação da válvula *Back Pressure*. Esta válvula é responsável por controlar a pressão dentro do leito, inclusive de manter a pressão nas condições atribuídas pelo usuário. Durante o experimento

na etapa de pressurização, a válvula *Back Pressure* atuou com uma tolerância de 15 % para evitar que a pressão dentro do leito ultrapassasse a pressão 6 bar.

Diante desse resultado é possível afirmar que as condições de contorno atribuídas à etapa de pressurização devem ser revisadas tendo em vista que o perfil de pressão não foi bem ajustado, conforme demonstrado na Figura 41.

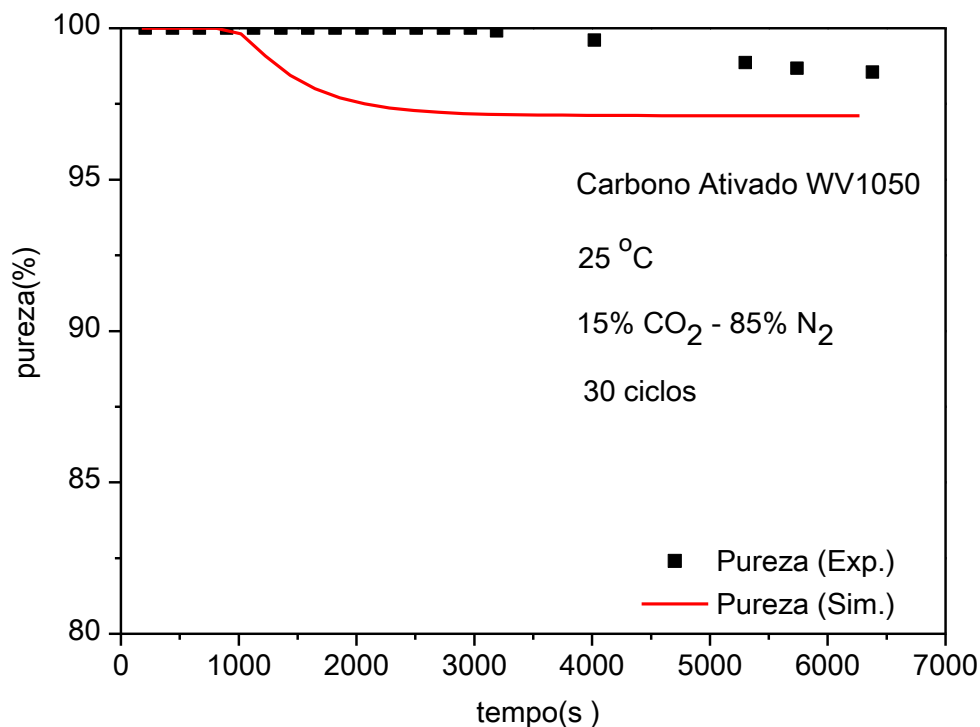
Figura 41 - Comparação dos perfis de pressão experimental e simulado.



Fonte: Autoria própria.

Conforme demonstrado na Figura 42, o modelo não conseguiu representar o comportamento dos dados experimentais de pureza, apesar dos valores da experimental e simulado serem próximos, 98,55 % e 97,11 % respectivamente.

Figura 42 - Comparação das purezas experimental e simulada para uma unidade PSA.



Fonte: Autoria própria.

7.4 Tabelas referenciadas nos capítulos anteriores

Tabela I - Dados da calibração da zona 01.

bar	mbar	bar	bar	mbar	bar	cm ³
Pressão I	P_Amb.	P_Total	Pressão F	P_Amb.	P_Total	Volume
1,194	1008,0	2,202	0,039	1008,0	0,969	13,2255
1,193	1007,8	2,201	0,040	1007,8	0,967	13,2609
1,194	1007,8	2,202	0,042	1007,8	0,965	13,3154
1,193	1007,8	2,201	0,040	1007,8	0,968	13,2502
1,194	1007,8	2,201	0,040	1007,7	0,968	13,2607
1,194	1008,1	2,202	0,041	1008,1	0,967	13,2837
1,193	1008,2	2,201	0,039	1008,1	0,969	13,2218
1,194	1008,1	2,202	0,040	1008,1	0,968	13,2694
1,194	1007,9	2,202	0,039	1008,0	0,969	13,2199
1,194	1008,5	2,203	0,043	1008,5	0,965	13,3395
Média		-	-	-	-	13,2647

Desvio Padrão	-	-	-	-	0,03969
Erro Padrão	-	-	-	-	0,01255

Fonte: Autoria própria.

Tabela II - Dados da calibração da zona Medição 01.

bar	mbar	bar	bar	mbar	bar	cm³
Pressão I	P_Amb.	P_Total	Pressão F	P_Amb.	P_Total	Volume
1,192	1008,0	2,200	0,034	1008,0	0,974	29,8196
1,194	1007,8	2,202	0,033	1007,7	0,975	29,8092
1,194	1007,7	2,202	0,034	1007,8	0,974	29,8128
1,193	1007,7	2,200	0,034	1007,8	0,974	29,8118
1,194	1007,8	2,201	0,034	1007,8	0,974	29,8370
1,195	1008,1	2,203	0,033	1008,1	0,975	29,8082
1,192	1008,2	2,201	0,035	1008,1	0,973	29,8338
1,194	1008,2	2,202	0,035	1008,2	0,973	29,8808
1,194	1008,0	2,202	0,035	1008,0	0,973	29,8927
1,193	1008,5	2,202	0,035	1008,5	0,973	29,8625
Média	-	-	-	-	-	29,8368
Desvio Padrão	-	-	-	-	-	0,0313
Erro Padrão	-	-	-	-	-	0,0099

Fonte: Autoria própria.

Tabela III - Dados da calibração da zona de Medição 02

bar	mbar	bar	bar	mbar	bar	cm³
Pressão I	P_Amb.	P_Total	Pressão F	P_Amb.	P_Total	Volume
1,194	1007,9	2,202	-0,173	1008,0	0,835	38,7309
1,193	1007,8	2,201	-0,173	1007,8	0,834	38,7638
1,192	1007,8	2,200	-0,174	1007,8	0,834	38,7933
1,192	1007,8	2,200	-0,175	1007,8	0,833	38,8302
1,193	1007,8	2,201	-0,174	1007,8	0,834	38,8059
1,193	1008,1	2,201	-0,174	1008,1	0,834	38,8200
1,194	1008,2	2,202	-0,174	1008,2	0,834	38,8260
1,194	1008,3	2,202	-0,175	1008,3	0,833	38,8635
1,193	1008,0	2,201	-0,175	1008,0	0,833	38,8985

1,194	1008,6	2,202	-0,175	1008,6	0,833	38,8724
Média		-	-	-	-	38,8205
Desvio Padrão		-	-	-	-	0,0505
Erro Padrão		-	-	-	-	0,0160

Fonte: Autoria própria.

Tabela IV - Dados da calibração da Zona 02.

bar	mbar	bar	bar	mbar	bar	cm³
Pressão I	P_Amb.	P_Total	Pressão F	P_Amb.	P_Total	Volume
1,194	1007,9	2,202	0,965	1007,9	1,973	10,7221
1,194	1007,7	2,201	0,965	1007,7	1,972	10,7154
1,194	1007,8	2,202	0,964	1007,8	1,972	10,7422
1,193	1007,8	2,201	0,964	1007,8	1,972	10,7257
1,193	1007,8	2,201	0,965	1007,8	1,972	10,7061
1,193	1008,1	2,201	0,965	1008,1	1,973	10,6947
1,195	1008,3	2,203	0,966	1008,3	1,974	10,7040
1,193	1008,3	2,202	0,964	1008,4	1,973	10,7079
1,193	1008,1	2,201	0,965	1008,1	1,973	10,7044
1,194	1008,6	2,202	0,966	1008,7	1,974	10,6651
Média		-	-	-	-	10,7088
Desvio Padrão		-	-	-	-	0,0205
Erro Padrão		-	-	-	-	0,0065

Fonte: Autoria própria.

Tabela V - Dados da calibração da zona de Adsorção com adsorvente.

bar	mbar	bar	bar	mbar	bar	cm³
Pressão I	P_Amb.	P_Total	Pressão F	P_Amb.	P_Total	Volume
1,202	1011,6	2,214	0,776	1011,6	1,788	22,0487
1,199	1012,7	2,211	0,771	1012,7	1,784	22,2071
1,197	1012,8	2,210	0,770	1012,8	1,783	22,1665
1,194	1012,7	2,207	0,772	1012,7	1,785	21,9012
1,203	1012,4	2,215	0,778	1012,4	1,790	21,9816
1,201	1012,9	2,214	0,774	1012,9	1,787	22,1331
1,202	1012,7	2,214	0,775	1012,7	1,788	22,0856

1,198	1012,9	2,211	0,772	1012,9	1,785	22,0618
1,200	1012,0	2,212	0,773	1012	1,785	22,1318
1,201	1011,9	2,213	0,775	1011,9	1,787	22,0492
Média		-	-	-	-	22,0767
Desvio Padrão		-	-	-	-	0,0900
Erro Padrão		-	-	-	-	0,0285

Fonte: Autoria própria.

Tabela VI - Dados da calibração da zona de Adsorção sem adsorvente.

bar	mbar	bar	bar	mbar	bar	cm ³
Pressão I	P_Amb.	P_Total	Pressão F	P_Amb.	P_Total	Volume
1,192	1007,9	2,200	0,764	1007,9	1,772	24,8967
1,192	1007,7	2,200	0,765	1007,7	1,772	24,8724
1,193	1007,9	2,201	0,764	1007,9	1,772	24,9049
1,194	1007,8	2,202	0,766	1007,8	1,773	24,8988
1,194	1007,8	2,202	0,766	1007,8	1,774	24,8962
1,194	1008,1	2,202	0,765	1008,1	1,773	24,9186
1,194	1008,3	2,202	0,765	1008,3	1,773	24,9267
1,194	1008,4	2,202	0,765	1008,4	1,773	24,9253
1,194	1008,1	2,202	0,765	1008,1	1,773	24,9025
1,194	1008,7	2,203	0,766	1008,7	1,774	24,8971
Média		-	-	-	-	24,9039
Desvio Padrão		-	-	-	-	0,0163
Erro Padrão		-	-	-	-	0,0051

Fonte: Autoria própria.

Tabela VII - Valores de concentração adsorvida e pressão de equilíbrio das isotermas obtidas pela manometria.

Gás carbônico (CO ₂)		Nitrogênio (N ₂)		Metano (CH ₄)	
Pressão (bar)	q _{CO2} (mmol g ⁻¹)	Pressão (bar)	q _{N2} (mmol g ⁻¹)	Pressão (bar)	q _{CH4} (mmol g ⁻¹)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,02	0,70	0,51	0,28	0,47	0,42

0,47	1,56	0,80	0,34	0,55	0,43
0,84	1,84	1,08	0,40	0,99	0,64
2,69	2,13	1,31	0,43	2,55	0,90
4,86	2,29	1,77	0,49	5,32	1,15
5,30	2,33	1,96	0,51	7,82	1,30
6,79	2,41	2,16	0,54	11,48	1,42
7,40	2,43	2,56	0,57	-	-
7,78	2,41	2,67	0,61	-	-
9,26	2,41	3,11	0,62	-	-
9,33	2,42	3,15	0,65	-	-
-	-	4,01	0,73	-	-
-	-	5,25	0,80	-	-
-	-	5,55	0,84	-	-
-	-	7,32	0,90	-	-
-	-	8,05	0,96	-	-
-	-	10,56	1,04	-	-

Fonte: Autoria própria.

Tabela VIII - Dados das isotermas de equilíbrio para monocomponentes pela gravimetria.

Gás carbônico (CO ₂)		Nitrogênio (N ₂)		Metano (CH ₄)	
Pressão (bar)	q _{CO2} (mmol g ⁻¹)	Pressão (bar)	q _{N2} (mmol g ⁻¹)	Pressão (bar)	q _{CH4} (mmol g ⁻¹)
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,25	1,48	0,50	0,31	0,23	0,28
0,50	1,62	1,00	0,42	0,48	0,47
1,00	1,74	2,00	0,58	1,01	0,77
1,85	1,87	4,00	0,76	1,99	0,92
3,85	1,99	6,00	0,87	3,97	1,06
5,89	2,06	8,00	0,95	6,01	1,15

7,88	2,11	10,00	1,03	7,87	1,25
9,82	2,16	-	-	9,97	1,32

Fonte: Autoria própria.

Tabela IX - Composições da fase fluida e adsorvida para cálculo da seletividade a partir do modelo IAST-Langmuir para o cenário de pré-combustão.

Pressão	y_{CO2}	y_{CH4}	x_{CO2}	x_{CH4}	S_(CO2/CH4)
0,2	0,45	0,55	0,925	0,025	15,07
0,4	0,45	0,55	0,933	0,067	17,02
0,6	0,45	0,55	0,939	0,061	18,81
0,8	0,45	0,55	0,944	0,056	20,60
1,0	0,45	0,55	0,947	0,053	21,84

Fonte: Autoria própria.

Tabela X - Composições da fase fluida e adsorvida para cálculo da seletividade a partir do modelo IAST-Toth para o cenário de pré-combustão.

Pressão	y_{CO2}	y_{CH4}	x_{CO2}	x_{CH4}	S_(CO2/CH4)
0,2	0,45	0,55	0,898	0,102	10,76
0,4	0,45	0,55	0,912	0,088	12,67
0,6	0,45	0,55	0,920	0,080	14,06
0,8	0,45	0,55	0,926	0,074	15,29
1,0	0,45	0,55	0,930	0,070	16,24

Fonte: Autoria própria.

Tabela XI - Composições da fase fluida e adsorvida para cálculo da seletividade a partir do modelo IAST-Sips para o cenário de pré-combustão.

Pressão	y_{CO2}	y_{CH4}	x_{CO2}	x_{CH4}	S_(CO2/CH4)
0,2	0,45	0,55	0,931	0,069	16,49

0,4	0,45	0,55	0,954	0,046	25,35
0,6	0,45	0,55	0,966	0,034	34,73
0,8	0,45	0,55	0,974	0,026	45,79
1,0	0,45	0,55	0,979	0,021	56,98

Fonte: Autoria própria.

Tabela XII - Composições da fase fluida e adsorvida para cálculo da seletividade a partir do modelo IAST-Langmuir para o cenário de pós-combustão.

Pressão	y_{CO2}	y_{CH4}	x_{CO2}	x_{CH4}	S_(CO2/CH4)
0,2	0,15	0,85	0,855	0,145	33,41
0,4	0,15	0,85	0,866	0,134	36,62
0,6	0,15	0,85	0,876	0,124	40,03
0,8	0,15	0,85	0,884	0,116	43,18
1,0	0,15	0,85	0,890	0,110	45,85

Fonte: Autoria própria.

Tabela XIII - Composições da fase fluida e adsorvida para cálculo da seletividade a partir do modelo IAST-Toth para o cenário de pós-combustão.

Pressão	y_{CO2}	y_{CH4}	x_{CO2}	x_{CH4}	S_(CO2/CH4)
0,2	0,15	0,85	0,740	0,260	16,13
0,4	0,15	0,85	0,786	0,214	20,81
0,6	0,15	0,85	0,811	0,189	24,32
0,8	0,15	0,85	0,828	0,172	27,28
1,0	0,15	0,85	0,840	0,160	29,75

Fonte: Autoria própria.

Tabela XIV - Composições da fase fluida e adsorvida para cálculo da seletividade a partir do modelo IAST-Sips para o cenário de pós-combustão.

Pressão	y_{CO2}	y_{CH4}	x_{CO2}	x_{CH4}	S_(CO2/CH4)
0,2	0,15	0,85	0,965	0,035	156,24
0,4	0,15	0,85	0,965	0,034	156,24
0,6	0,15	0,85	0,966	0,034	161,00
0,8	0,15	0,85	0,967	0,033	166,05
1,0	0,15	0,85	0,967	0,033	166,05

Fonte: Autoria própria.