



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E  
ENGENHARIA DE ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**MARTINHO MACHADO JÚNIOR**

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA SEPARAÇÃO DE  
MISTURAS  $\text{CH}_4/\text{He}$  E  $\text{CO}_2/\text{He}$  EM COLUNAS DE  
ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

**Florianópolis – SC  
junho de 2009**



**MARTINHO MACHADO JÚNIOR**

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA SEPARAÇÃO DE  
MISTURAS CH<sub>4</sub>/He E CO<sub>2</sub>/He EM COLUNAS DE  
ADSORÇÃO EM LEITO FIXO**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientadora:** Profa. Dra. Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza

**Co-orientador:** Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

**Florianópolis – SC  
junho de 2009**



**MARTINHO MACHADO JÚNIOR**

**SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA SEPARAÇÃO DE MISTURAS  
CH<sub>4</sub>/He E CO<sub>2</sub>/He EM COLUNAS DE ADSORÇÃO EM LEITO  
FIXO**

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Florianópolis SC, junho de 2009.

---

Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza  
**Orientadora**

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson  
de Souza  
**Co-orientador**

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto  
**Coordenador do CPGENQ**

**Banca Examinadora:**

---

Profa. Dra. Selene M. A. Guelli Ulson de Souza

---

Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza

---

Prof. Dr. Pedro Henrique Hermes de Araújo

---

Prof. Dr. Adriano da Silva

---

Profa. Dra. Heloisa de Lima Brandão



*"O gênio é um por cento de inspiração e noventa e nove por cento de transpiração."*

*(Thomas Edison)*

*Dedico este trabalho à minha esposa  
Munira e minha filha Letícia, pelo  
amor, compreensão e alegria.*



## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por me conceder saúde e força para conseguir atingir meus objetivos.

Aos meus pais, Martinho e Iolanda, meu irmão David, meus sogros, Antonio e Maria Alice, pela paciência e transmitirem sempre pensamentos positivos durante o desenvolvimento deste trabalho.

A minha esposa, Munira, minha filha, Letícia, pelo apoio, compreensão e amor para que fosse possível a conclusão deste trabalho.

À Professora Selene Maria de Arruda Guelli Ulson de Souza e ao Professor Antônio Augusto Ulson de Souza, por toda dedicação, orientação, incentivo e oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos amigos Jeane de Almeida do Rosário, Eliane R. M. Orelo, Ricardo Rezende, Elaine Vosniak, Alexandre Marques, Samir R. Besen, Aline R. Melo e Heloísa Brandão pelas contribuições acadêmicas e de vida.

Ao funcionário Edevilson, secretário do CPGENQ, por sua dedicação e solicitude.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSC, os quais contribuíram significativamente com suas sabedorias em minha formação.

Aos amigos da UNIVALI, em especial Prof. Franklin M. P. Tena, Profa. Cristina Ono Horita, Prof. Carlos Daniel Ofugi; Prof. Roberto M. Torres, Prof. Claudemir M. Radetski, Prof. Jonas Cadorin, Profa. Marisol Oliveira, Profa. Fernanda Azevedo, Prof. Marcos André, Prof. Fernando Molin e Prof. Henri Stuker, pela troca de conhecimentos, experiências e apoio prestado durante a realização e conclusão deste trabalho.



## RESUMO

Os gases metano e dióxido de carbono fazem parte da composição do gás natural, onde o metano encontra-se em maior proporção. Ambos os gases apresentam efeitos indesejáveis, onde o metano é o maior responsável pelo efeito estufa no Planeta e o gás carbônico, pela oxidação de dutos no transporte do gás natural. A separação do  $\text{CO}_2$  do gás natural promove um aumento do poder calorífico do combustível, possibilitando a utilização do  $\text{CO}_2$  como matéria prima na indústria química, como por exemplo, na produção de gelo seco. Os processos adsorptivos são utilizados na remoção e/ou na purificação de compostos gasosos, quando os métodos tradicionais tornam-se economicamente inviáveis. Neste trabalho foi estudado o processo de adsorção monocomponente das misturas  $\text{CH}_4/\text{He}$  e  $\text{CO}_2/\text{He}$  em coluna de leito fixo, empacotada com adsorvente *pellets* de silicalita. As equações diferenciais que descrevem o modelo físico, com as condições iniciais e de contorno, foram aproximadas numericamente pelo método de Volumes Finitos, com um arranjo co-localizado de variáveis em uma malha estruturada. Foi utilizado como função de interpolação o esquema WUDS. Para descrever a transferência de massa da fase fluida para a sólida, foi aplicado o modelo da *força motriz linear* (LDF), enquanto que, para determinar a concentração de equilíbrio entre a fase sólida e fluida, foi utilizada a equação de Langmuir estendida. As curvas de ruptura obtidas numericamente apresentaram boa concordância com as experimentais, sendo possível avaliar a eficiência de purificação dos gases em leito fixo em função da variação da concentração, temperatura e vazão de alimentação.

**Palavras-chave:** Adsorção; Leito fixo; Gás carbônico; Metano; Volumes finitos.

## ABSTRACT

Methane and carbon dioxide gases are part of natural gas composition and methane is in bigger proportion. Both gases are pollutants which methane is the most responsible by the greenhouse effect and carbon dioxide in turn by pipelines oxidation in natural gas transporting. The separation of  $\text{CO}_2$  from natural gas promotes an increase in calorific power of the fuel, allowing the use of  $\text{CO}_2$  as a raw material in chemical industry, as in the production of dry ice. Gas adsorption process have been used on the removal and/or purification of toxic or oxidant pollutant gases, when conventional methods are costly or molecular diameter to be adsorbed are very close to each other. In this work, the performance of a fixed monolayer packed-bed of silicalite pellets for gas mixture adsorption ( $\text{CH}_4/\text{He}$  and  $\text{CO}_2/\text{He}$ ) was studied through the solution of differential equations, with initial and boundary conditions, using the Finite Volume Method with a co-localized arrangement of variables in a structured grid. In the application of this technique, the Weighted Upstream Differencing Scheme (WUDS) was used as interpolation function. The linear driving force (LDF) model was used to describe the mass transfer from fluid to the solid phase, while extended Langmuir equation was used to calculate equilibrium concentrations between fluid and solid phases. The numerical breakthrough curves obtained in this work showed good agreement with the experimental curves, allowing the prediction of the adsorption efficiency of the fixed bed as function of the feed concentration, feed temperature and feed flux variation.

**Keywords:** Adsorption; Fixed-bed; Carbon gas; Methane; Finite volume.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Alternativas de Produção para uma UPGN .....	28
Figura 2.2 - Esquema da microestrutura do carvão ativado .....	35
Figura 2.3 - Estrutura das zeólitas modernita (a) e silicalita (b).....	39
Figura 2.4 - Diagrama simplificado da modernita e silicalita .....	39
Figura 2.5 - Classificação de Brunauer das Isotermas .....	42
Figura 2.6 - Esquema do funcionamento de um leito adsorvente .....	46
Figura 2.7 - Representação de uma unidade PSA. ....	48
Figura 2.8 - Malha Estruturada .....	52
Figura 2.9 - Construção de volumes de controle em malhas não estruturadas .....	53
Figura 2.10 - Discretização unidimensional.....	54
Figura 3.1 - Representação da parede da coluna de adsorção .....	74
Figura 3.2 - Vista superior da coluna de adsorção .....	74
Figura 3.3 - Representação dos pontos de armazenamento das grandezas na coluna de adsorção.....	77
Figura 3.4 - Fluxograma do Programa Computacional.....	83
Figura 4.1 - Curva de Breakthrough na adsorção da CH <sub>4</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f=0,064$ , $P_o = 9,45.10^4\text{Pa}$ , $Q = 4,50.10^{-7}$ $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o = 298\text{K}$ e $f=1$ .....	90
Figura 4.2 - Curva de Breakthrough na adsorção da CH <sub>4</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,14$ , $P_o = 9,45.10^4\text{Pa}$ , $Q=4,27.10^{-7}$ $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o=298\text{K}$ e $f=1$ .....	90
Figura 4.3 - Curva de Breakthrough na adsorção da CH <sub>4</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,32$ , $P_o = 9,45.10^4\text{Pa}$ , $Q = 3,95.10^{-7}$ $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o=298\text{K}$ e $f=1$ .....	91
Figura 4.4 - Curva de Breakthrough na adsorção da CH <sub>4</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,37$ , $P_o = 9,43.10^4\text{Pa}$ , $Q = 2,57.10^{-7}$ $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o = 298\text{K}$ e $f = 1$ .....	91
Figura 4.5 - Curva de Breakthrough na adsorção da CH <sub>4</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,39$ , $P_o = 9,43.10^4\text{Pa}$ , $Q = 4,20.10^{-7}$ $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ $T_o = 298\text{K}$ e $f = 1$ .....	92
Figura 4.6 - Curva de Breakthrough na adsorção da CH <sub>4</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,66$ , $P_o = 9,41.10^4\text{Pa}$ , $Q = 3,28.10^{-7}$ , $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o=298\text{K}$ e $f = 1$ .....	92
Figura 4.7 - Curva de Breakthrough na adsorção da CH <sub>4</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,15$ , $P_o = 9,54.10^4\text{Pa}$ , $Q = 4,45.10^{-7}$ $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o = 308\text{K}$ e $f = 1$ .....	93

Figura 4.8 - Curva de Breakthrough na adsorção da CH <sub>4</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,14$ , $P_o = 9,54.10^4\text{Pa}$ , $Q = 4,46.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o=318\text{K}$ e $f = 1$ .....	93
Figura 4.9 - Curva de Breakthrough na adsorção da CO <sub>2</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,08$ , $P_o = 9,41.10^4\text{Pa}$ , $Q = 3,86.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o = 298\text{K}$ e $f=1$ .....	94
Figura 4.10 - Curva de Breakthrough na adsorção da CO <sub>2</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,14$ , $P_o = 9,62.10^4\text{Pa}$ , $Q = 3,37.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o = 298\text{K}$ e $f=1$ .....	95
Figura 4.11 - Curva de Breakthrough na adsorção da CO <sub>2</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,14$ , $P_o = 9,39.10^4\text{Pa}$ , $Q=6,99.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o=298\text{K}$ e $f=1$ .....	95
Figura 4.12 - Curva de Breakthrough na adsorção da CO <sub>2</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,21$ , $P_o = 9,54.10^4\text{Pa}$ , $Q = 3,48.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o=298\text{K}$ e $f=1$ .....	96
Figura 4.13 - Curva de Breakthrough na adsorção da CO <sub>2</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,45$ , $P_o = 9,48.10^4\text{Pa}$ , $Q = 3,60.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o=298\text{K}$ e $f=1$ .....	96
Figura 4.14 - Curva de Breakthrough na adsorção da CO <sub>2</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,69$ , $P_o = 9,39.10^4\text{Pa}$ , $Q = 2,89.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o = 298\text{K}$ e $f=1$ .....	97
Figura 4.15 - Curva de Breakthrough na adsorção da CO <sub>2</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,16$ , $P_o = 9,32.10^4\text{Pa}$ , $Q = 3,59.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o=308\text{K}$ e $f=1$ .....	97
Figura 4.16 - Curva de Breakthrough na adsorção da CO <sub>2</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f = 0,14$ , $P_o = 9,32.10^4\text{Pa}$ , $Q = 3,82.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o=318\text{K}$ e $f=1$ .....	98
Figura 4.17 - Determinação da inclinação da Curva de Breakthrough na adsorção da CH <sub>4</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, referente ao experimento 8 da tabela 4.3 .....	101
Figura 4.18 - Curva de Breakthrough na adsorção da CH <sub>4</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f=0,66$ , $P_o=9,41.10^4\text{Pa}$ , $Q=3,28.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o=298\text{K}$ , $f=1$ e $f=0,49$ .....	103
Figura 4.19 - Curva de Breakthrough na adsorção da CO <sub>2</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita, onde $y_f=0,69$ , $P_o=9,39.10^4\text{Pa}$ , $Q=2,89.10^{-7} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ , $T_o=298\text{K}$ , $f=1$ e $f=0,90$ .....	103
Figura 4.20 - Curvas de Breakthrough Simuladas para a adsorção de CH <sub>4</sub> /He em <i>pellets</i> de silicalita variando a vazão de alimentação .....	106

Figura 4.21 - Curvas de Breakthrough Simuladas para a adsorção de $\text{CH}_4/\text{He}$ em <i>pellets</i> de silicalita variando a fração molar de alimentação .....	106
Figura 4.22 - Curvas de Breakthrough Simuladas para a adsorção de $\text{CH}_4/\text{He}$ em <i>pellets</i> de silicalita variando a temperatura de alimentação .....	107
Figura 4.23 - Curvas de Breakthrough Simuladas para a adsorção de $\text{CO}_2/\text{He}$ em <i>pellets</i> de silicalita variando a vazão de alimentação .....	108
Figura 4.24 - Curvas de Breakthrough Simuladas para a adsorção de $\text{CO}_2/\text{He}$ em <i>pellets</i> de silicalita variando a fração molar de alimentação .....	108
Figura 4.25 - Curvas de Breakthrough Simuladas para a adsorção de $\text{CO}_2/\text{He}$ em <i>pellets</i> de silicalita variando a temperatura de alimentação .....	109





## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Composição média do gás natural <i>in natura</i> produzido nos Estados Brasileiros (% Vol.).....	29
Tabela 2.2 - Calor de combustão.....	31
Tabela 2.3 - Poder Calorífico, referente à norma ASTM D 3588-98, (20°C, 1 atm). ....	31
Tabela 2.4 - Características dos poros de algumas peneiras moleculares .....	40
Tabela 4.1 - Propriedades do adsorvente <i>pellet</i> de silicalita.....	85
Tabela 4.2 - Parâmetros de equilíbrio da isoterma de adsorção de Langmuir em <i>pellets</i> de silicalita .....	85
Tabela 4.3 - Condições Experimentais na coluna em leito fixo .....	86
Tabela 4.4 - Propriedades físicas de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e He a 293K.....	87
Tabela 4.5 - Cálculo do erro relativo entre os resultados numéricos e experimentais referentes aos tempos de ruptura de exaustão .....	99
Tabela 4.6 - Aplicação do Método da Regressão Linear referente à inclinação das curvas de ruptura.....	101
Tabela 4.7 - Avaliação da aplicação do fator $f$ proposto por Delgado et al. (2006b) e $f = 1$ .....	104
Tabela 4.8 - Simulação do comportamento da coluna em Leito Fixo. ....	105
Tabela 4.9 - Tempos de ruptura, exaustão, estequiométrico e o coeficiente angular referente à simulação do CO <sub>2</sub> .....	109



## SIMBOLOGIA

$b$  - afinidade de adsorção da isoterma de Langmuir ( $Pa^{-1}$ )

$C$  - concentração molar total da fase gasosa ( $mol.m^{-3}$ )

$C_F$  - concentração na alimentação de adsorbato ( $mol.m^{-3}$ )

$c_{ps}$  - calor específico à pressão constante do adsorvente ( $Jkg^{-1}K^{-1}$ )

$c_{pw}$  - calor específico à pressão constante da parede da coluna ( $Jkg^{-1}K^{-1}$ )

$c_{pg}$  - calor específico à pressão constante da fase gasosa ( $Jmol^{-1}K^{-1}$ )

$c_v$  - calor específico a volume constante ( $Jmol^{-1}K^{-1}$ )

$D_c$  - difusividade intracristalina ( $m^2.s^{-1}$ )

$d_i$  - diâmetro interno do leito fixo ( $m$ )

$D_{i-He}$  - difusividade molecular ( $m^2.s^{-1}$ )

$D_{L,i}$  - coeficiente de dispersão axial ( $m^2.s^{-1}$ )

$d_p$  - diâmetro da partícula ( $m$ )

$E_o$  - contribuição estagnada para a dispersão axial

$f$  - parâmetro empírico de interação

$h_w$  - coeficiente de transferência de calor entre o gás e a parede ( $Wm^{-2}K^{-1}$ )

$k_s$  - coeficiente total de transferência de massa do modelo LDF ( $s^{-1}$ )

$k_f$  - coeficiente de transferência de massa externo ( $m.s^{-1}$ )

$k_g$  - condutividade condutividade térmica do gás ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )

$L$  - comprimento do leito ( $m$ )

$N_i$  - taxa de adsorção do componente  $i$  ( $mol.m^{-3}.s^{-1}$ )

$Nu$  - número de Nusselt

$P$  - pressão ( $Pa$ )

$Pr$  - número de Prandtl ( $c_p\mu/k_g$ )

$Q$  - vazão volumétrica ( $m^{-3}s^{-1}$ )

$q^*$  - concentração adsorvida em equilíbrio com a fase gasosa  
( $mol.kg^{-1}$ )

$\bar{q}_i$  - concentração média do componente  $i$  na fase sólida ( $mol.kg^{-1}$ )

$q_{max}$  - capacidade máxima adsorvida ( $mol.kg^{-1}$ )

$q_{iF}$  - concentração adsorvida em equilíbrio com a fase gasosa na  
alimentação ( $mol.kg^{-1}$ )

$R$  - constante dos gases ideais  $8,31(Jmol^{-1}K^{-1})$

$r_c$  - raio dos cristais de zeólita ( $m$ )

$Re$  - número de Reynolds  $v_o \rho_g d_p / \mu$

$R_i$  - raio interno da coluna ( $m$ )

$r_p$  - raio da partícula adsorvente ( $m$ )

$Sc$  - número de Schmidt  $\mu / (\rho_g D_m)$

$t$  - tempo ( $s$ )

$T_{c,i}$  - temperatura crítica do gás ( $K$ )

$T_{ref}$  - temperatura de referência ( $K$ )

$T_w$  - temperatura na parede ( $K$ )

$T_g$  - temperatura na fase gasosa ( $K$ )

$U$  - coeficiente global de transferência de calor entre a parede da  
coluna e o ar externo ( $Wm^{-2}K^{-1}$ )

$u$  - velocidade superficial ( $m s^{-1}$ )

$v_o$  - velocidade intersticial inicial ( $m.s^{-1}$ )

$z$  - coordenada axial adimensional

$y_i$  - fração molar do componente  $i$  na fase gasosa

### Letras Gregas

$\alpha$  - coeficiente do esquema WUDS

$\beta$  - coeficiente do esquema WUDS

$\Delta H$  - entalpia de adsorção ( $Jmol^{-1}$ )

$\Delta z$  - distância adimensional entre dois centros de volumes de controle consecutivos

$\Delta t$  - intervalo de tempo (s)

$\mathcal{E}$  - porosidade do leito

$\mathcal{E}_{mac}$  - porosidade na macro escala

$\mathcal{E}_{mic}$  - porosidade na micro escala

$\mathcal{E}_p$  - porosidade total da partícula

$\lambda$  - é o coeficiente de dispersão térmico axial ( $Wm^{-1}K^{-1}$ )

$\mu_m$  - viscosidade da mistura gasosa (Pa.s)

$\rho_g$  - massa específica do gás ( $kg.m^{-3}$ )

$\rho_p$  - massa específica da partícula ( $kg.m^{-3}$ )

$\tau$  - tortuosidade

### **Índices Inferiores**

$n$  - face norte do volume de controle do ponto P na discretização numérica

$N$  - centro do volume de controle localizado a norte do ponto P

$o$  - condição inicial

$P$  - centro do volume de controle na discretização numérica

$s$  - face sul do volume de controle do ponto P na discretização numérica

$S$  - centro do volume de controle localizado a sul do ponto P

### **Índices Superiores**

$n$  - tempo anterior ao tempo atual onde o valor da grandeza física está sendo calculado

$n + 1$  - tempo atual onde o valor da grandeza física está sendo calculado



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>22</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>26</b>
2.1 Gás Natural e Processamento .....	26
2.2 Combustão do Gás Natural.....	29
2.3 Separação de Componentes Gasosos .....	32
2.4 processos de adsorção .....	34
2.4.1 Materiais Adsorventes.....	34
2.4.1.1 Carvão Ativado .....	35
2.4.1.2 Sílica gel.....	36
2.4.1.3 Alumina Ativada .....	36
2.4.1.4 Peneira Molecular de Carbono .....	36
2.4.1.5 Zeólitas .....	38
2.5 Equilíbrio de Adsorção.....	41
2.5.1 Isoterma de Langmuir .....	42
2.6 Processos Adsorvivos na Separação de Misturas Gasosas.....	45
2.6.1 Adsorção em Leito Fixo .....	45
2.6.2 Adsorção com Modulação de Pressão (PSA).....	47
2.7 Método de Volumes Finitos aplicado à solução das equações dos modelos de engenharia .....	51
2.7.1 Funções de Interpolação.....	54
<b>3 MODELAGEM MATEMÁTICA .....</b>	<b>58</b>
3.1 Discretização das Equações Governantes do Fenômeno.....	58
3.2 Discretização das condições de contorno .....	77
3.3 fluxograma e solução do sistema linear de equações .....	81
<b>4 RESULTADOS E ANÁLISES.....</b>	<b>84</b>
4.1 Adsorção de CO <sub>2</sub> e CH <sub>4</sub> .....	84
4.1.2 Curvas de ruptura - CH <sub>4</sub> .....	89
4.1.3 Curvas de Ruptura CO <sub>2</sub> .....	94
4.1.4 Avaliação e análise dos resultados obtidos através da modelagem proposta em relação aos dados experimentais.....	98
4.1.5 Ajuste de parâmetro na Isoterma de Langmuir .....	102
4.1.6 Análise do comportamento da coluna em Leito Fixo referente à adsorção do Metano e do Gás Carbônico.....	105
<b>5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>111</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>114</b>

# 1 INTRODUÇÃO

A utilização do gás natural na matriz energética brasileira e mundial trouxe grandes benefícios econômicos e ambientais, principalmente no que se refere à emissão de poluentes gasosos à atmosfera, provenientes do processo de combustão, quando comparado aos combustíveis (hidrocarbonetos saturados) com um número maior de átomos de carbono em sua composição química. Dependendo da origem do gás natural, ocorre uma variação na porcentagem dos compostos pertencentes à mistura gasosa, mas, em relação à composição média do gás natural *in natura* produzido nos Estados Brasileiros, o metano apresenta uma porcentagem igual a 79,41%, enquanto o gás carbônico, igual a 0,92%.

Uma das características importantíssimas de um combustível é o poder calorífico inferior, onde a presença de contaminantes faz reduzir a quantidade de calor eficazmente liberada pela reação de combustão. Embora o metano seja utilizado como fonte energética primária, a liberação deste à atmosfera, principalmente por aterros sanitários, provoca um aumento significativo do efeito estufa.

Os processos de separação de misturas gasosas possuem elevada importância no aspecto ambiental e econômico, no que se refere à purificação do gás combustível e no reaproveitamento dos poluentes para a produção de componentes químicos industriais, como no caso do CO<sub>2</sub> na fabricação de gelo seco.

A utilização de determinado método na separação de componentes gasosos está relacionada ao consumo energético do processo e à eficiência do mesmo. Os processos adsorptivos apresentam excelentes características na separação de misturas gasosas, pois, a partir da escolha adequada do adsorvente, é possível remover determinado contaminante com diâmetro molecular próximo ao do gás combustível.

A adsorção é caracterizada pela interação entre uma fase fluida (adsorbato) e a superfície de determinado sólido poroso (adsorvente). Nesta interação, ocorre a retenção de determinada substância nos poros do adsorvente ou na superfície do mesmo, até o estabelecimento do equilíbrio entre as fases sólida e fluida.

A viabilidade econômica do processo adsorptivo está relacionada à condição primária da escolha de um adsorvente com alta seletividade, capacidade adsorptiva e baixo custo. A seletividade pode depender de uma diferença na cinética ou equilíbrio de adsorção. (RUTHVEN, 1984).

Os adsorventes sintéticos, em especial as zeólitas, apresentam



elevada capacidade de adsorção, afinidade por compostos orgânicos insaturados e moléculas polares.

A aplicação dos processos adsorptivos em larga escala pode ser dividida em duas grandes classes: sistemas em batelada cíclica ou fluxo contínuo. Em sistemas de batelada cíclica, como no caso do leito fixo, o leito adsorvente é saturado e regenerado de forma cíclica; estes sistemas diferem um dos outros através do sistema de regeneração, podendo ser por variação de temperatura (TSA), variação de pressão (PSA) ou o acoplamento destes.

A partir da força de interação entre as moléculas gasosas e o sólido adsorvente, a adsorção pode ser classificada em física ou química. Basicamente o que diferencia estes dois tipos de adsorção é a intensidade da força de interação entre as moléculas do gás e do sólido adsorvente, bem como a entalpia de adsorção. A adsorção física engloba dois tipos de forças: as de van der Waals e as interações eletrostáticas devido à polarização dipolo e interações quadrupolo (RUTHVEN, 1984). No momento em que o adsorvente apresentar caráter iônico e o adsorbato determinada polarização, como no caso da molécula da água, haverá uma elevada força de ligação e entalpia de adsorção, caracterizando a quimiossorção.

Em reação à energia envolvida no processo adsorptivo, a adsorção física é exotérmica, com a variação da entalpia ( $\Delta H$ ) negativa, onde a adsorção é favorecida para temperaturas baixas.

Numa coluna de adsorção os fatores que governam o mecanismo de separação são os fatores de equilíbrio e cinéticos. Os fatores cinéticos envolvem os coeficientes de dispersão radial e axial, a transferência de massa no filme e intraparticular e a transferência de calor.

A modelagem matemática referente ao estudo da adsorção em leito fixo envolve as seguintes equações:

- i) Equações de conservação: massa, energia na fase fluida e sólida, quantidade de movimento e carga elétrica;
- ii) Lei de equilíbrio de adsorção na interface fluido/sólido;
- iii) Leis cinéticas de transporte de massa, calor e/ou reação;
- iv) Leis constitutivas (gases ideais);
- v) Condições iniciais e de contorno. (RODRIGUES e DIAS, 2004).

A solução da modelagem matemática, na maioria dos casos, é possível a partir da aplicação de um método numérico, o qual, preferencialmente, deve garantir as leis de conservação das grandezas em toda a extensão do problema físico. A utilização de uma modelagem

matemática coerente com o fenômeno e a aplicação de um método numérico consistente permite prever a capacidade dinâmica de uma coluna de adsorção, sem recorrer a extremas experimentações, havendo desta forma uma redução dos custos experimentais. (SOUZA et al., 2004).

O presente trabalho possui os seguintes objetivos:

- ✓ Aplicar o Método de Volumes Finitos, com arranjo co-localizado em malha estruturada, para simular o processo de adsorção em leito fixo de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  pertencentes às misturas  $\text{CH}_4/\text{He}$  e  $\text{CO}_2/\text{He}$ ;
- ✓ Avaliar a seletividade do adsorvente *pellets* de silicalita na adsorção monocomponente em leito fixo dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ;
- ✓ Comparar os resultados numéricos com os experimentais apresentados na literatura;
- ✓ Avaliar o comportamento da coluna de adsorção em leito fixo a partir da variação da vazão, temperatura e concentração na alimentação.

O presente trabalho de dissertação está organizado em cinco seções, sendo a seguir apresentados resumidamente:

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Na seção 2, são apresentados a composição e processamento do gás natural, bem como a partir da combustão o estudo da separação de componentes gasosos. São apresentadas também as características de alguns adsorventes sólidos utilizados em processos de adsorção em leito fixo. É descrito também o mecanismo de funcionamento dos processos de adsorção em leito fixo e por modulação de pressão (PSA), finalizando com a aplicação do método de volumes finitos e funções de interpolação na solução de problemas aplicados à Engenharia Química.

## **3 MODELAGEM MATEMÁTICA**

Na seção 3, são apresentadas as equações diferenciais referentes à modelagem matemática do processo de adsorção em leito fixo na separação de uma mistura gasosa binária sendo uma das espécies um gás inerte. Nesta seção é apresentado também o processo de discretização das equações diferenciais a partir do Método de Volumes Finitos, com a

aplicação da função de interpolação WUDS na forma explícita.

#### **4 RESULTADOS E ANÁLISES**

Na seção 4, são apresentados os resultados obtidos a partir da simulação numérica computacional, onde os mesmos são comparados com os dados experimentais encontrados na literatura. São analisados os fatores temperatura, fração molar e vazão de alimentação no comportamento das curvas de ruptura. Finalizando é realizado o ajuste do fator de interação lateral na isoterma de Langmuir, para obter um melhor ajuste do modelo matemático aos dados experimentais.

#### **5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

Na seção 5 encontram-se as conclusões obtidas a partir da validação do algoritmo computacional e as sugestões para o desenvolvimento de futuros trabalhos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentado um estudo referente aos processos de separação de componentes gasosos, em especial  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , sendo abordada a adsorção química, adsorção física, destilação criogênica, adsorção por membranas, adsorção em leito fixo e o PSA (*Pressure Swing Adsorption*). O avanço nos estudos referentes à simulação numérica de processos adsorptivos têm contribuído de forma significativa ao desenvolvimento dos processos de adsorção e no projeto de adsorventes com maior seletividade, em especial as *zeólitas*. Para o tratamento numérico na obtenção da solução das equações governantes do processo de adsorção, será apresentado um breve estudo referente aos métodos de diferenças finitas e volumes finitos, bem como às funções de interpolação CDS (*Esquema de Diferenças Centrais*), *upwind* (*Upstream Differencing Scheme*) e WUDS (*Weighted Upstream Differencing Scheme*).

### 2.1 Gás Natural e Processamento

O gás natural constitui-se de uma mistura de hidrocarbonetos onde, em condições ambientes, apresenta-se no estado gasoso.

Segundo Speight (1999), o termo genérico *gás natural* aplica-se a gases normalmente associados com formações geológicas petrolíferas. O gás natural geralmente possui altas proporções de  $\text{CH}_4$  e menores proporções de algumas parafinas de maiores massas moleculares, contendo até seis átomos de carbono. Em sua composição existem hidrocarbonetos combustíveis e, em pequena proporção, compostos inorgânicos não-inflamáveis como o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  e He.

Speight (1999) classifica os constituintes do gás natural não hidrocarbonetos em dois tipos:

- Diluentes:  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ ;
- Poluentes:  $\text{H}_2\text{S}$  e compostos sulfurosos.

Os gases diluentes tornam-se indesejáveis na composição do gás natural, devido à redução do poder calorífico deste combustível, diminuindo desta forma o rendimento da reação de combustão.

Os principais diluentes ou poluentes do gás natural são:

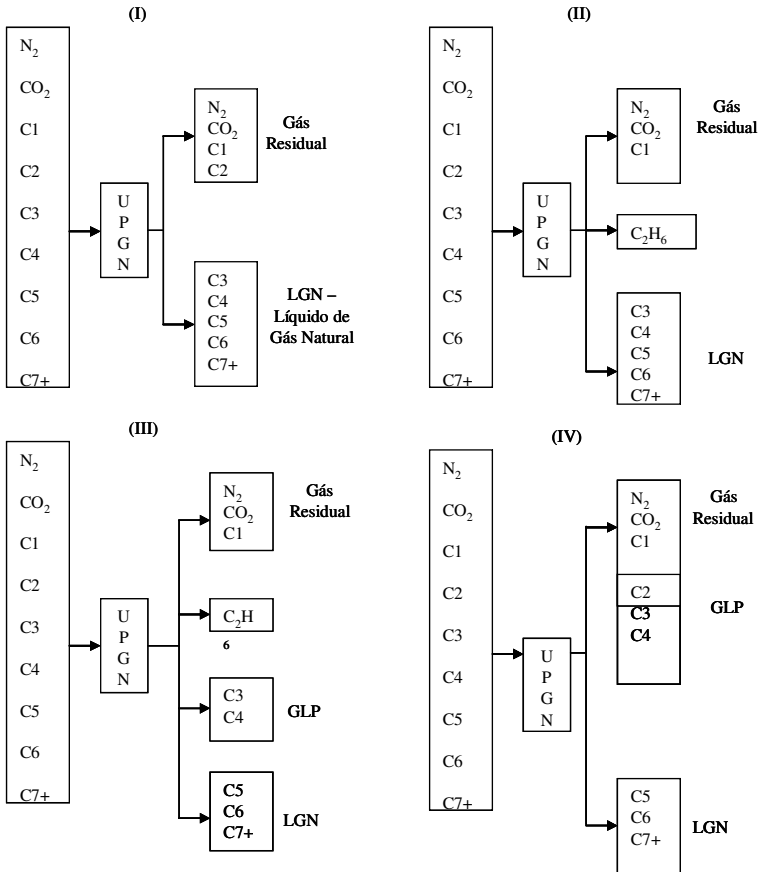
- 1) Ácido sulfídrico;
- 2) Dióxido de carbono;

- 3) Água;
- 4) Líquido no gás – hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição, óleo lubrificante de bomba e metanol;
- 5) Material sólido particulado – sílica fina.

Denomina-se processamento primário do gás natural à seqüência de operações que objetivam separar as frações mais pesadas, com maior valor econômico, originando um gás residual de menor valor energético. As frações pesadas, obtidas no estado líquido, são constituídas por hidrocarbonetos de maior massa molecular, enquanto que o gás residual é composto basicamente por metano e etano, que juntos representam em torno de 75% em massa do gás natural. (ALONSO, 2004).

Segundo Alonso (2004), o gás natural pode ser processado com o objetivo de separar suas frações mais pesadas, de forma a facilitar o manuseio dos produtos obtidos na forma líquida, sob determinadas condições de pressão e temperatura. No Brasil a PETROBRAS é a empresa responsável pela operação das unidades de processamento de gás natural, denominadas de UPGNs.

A recuperação de hidrocarbonetos líquidos e a produção de um gás residual mais leve e menos rico são resultados do processamento de gás natural. A figura 2.1 ilustra várias alternativas (I a IV) de produção e obtenção de produtos em uma UPGN. A alternativa (I) é considerada mais simples por produzir um líquido de gás natural – LGN, o qual é composto de propano e hidrocarbonetos mais pesados. A alternativa (II), que inclui o LGN, fornece a produção de etano líquido. Em algumas unidades de processamento, ilustradas em (III), incrementa-se a separação do LGN em duas partes: gás liquefeito de petróleo (GLP) e hidrocarbonetos de maior massa molecular (C5 a C7+). Na alternativa (IV) é possível ainda incorporar parte do etano ao GLP, em teores que não alterem a especificação de pressão de vapor, fixada pelo Departamento Nacional de Combustíveis, para este derivado (ALONSO, 2004).



**Figura 2.1** - Alternativas de Produção para uma UPGN  
 Fonte: ALONSO (2004, p.392)

A tabela 2.1 mostra a composição média do gás natural encontrado na natureza, produzido nos diversos Estados Brasileiros, obtidos pela Divisão de Química do Centro de Pesquisas da PETROBRAS.

**Tabela 2.1** - Composição média do gás natural *in natura* produzido nos Estados Brasileiros (% Vol.)

COMPOSTO	CE/ RN	SE/ AL	BA	ES	RJ	SP	AM	PR/ SC
Metano	74,53	81,32	81,14	88,16	79,69	87,98	68,88	73,58
Etano	10,40	8,94	11,15	4,80	9,89	6,27	12,20	12,17
Propano	5,43	3,26	3,06	2,75	5,90	2,86	5,19	6,70
Butano	2,81	1,84	1,39	1,55	2,13	1,16	1,80	3,22
Pentano	1,30	0,74	0,72	0,44	0,77	0,27	0,43	1,06
Hexano e Superiores	1,40	0,42	0,30	0,44	0,44	0,07	0,18	0,48
N <sub>2</sub>	1,39	1,51	1,63	1,64	0,80	1,16	11,12	1,74
CO <sub>2</sub>	2,74	1,97	0,81	0,24	0,50	0,23	0,20	0,64
H <sub>2</sub> S (mg/m <sup>3</sup> )	1,50	7,50	7,60	7,50	6,70	traços	-	-

Fonte: PETROBRAS, Centro de Pesquisas – Divisão de Química (2004 apud ALONSO, 2004, p. 390).

De acordo com a tabela 2.1 observa-se que os principais poluentes do gás natural nacional são o nitrogênio, o dióxido de carbono e o ácido sulfídrico, sendo que o último não se apresenta de forma significativa comparado aos outros. Como apresentado na Figura 2.1, o nitrogênio e o dióxido de carbono acompanham o metano na separação dos compostos processados pela UPGNs.

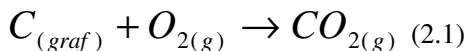
O nitrogênio é um componente que é posteriormente recuperado para a produção da amônia, a qual é direcionada para a fabricação de outros insumos, como, por exemplo, os fertilizantes. O dióxido de carbono é prejudicial para equipamentos de produção e de transporte, além de ser um poluente ambiental. Estes dois componentes poluem e diminuem o poder calorífico do metano. O metano tem sido direcionado para a fabricação de diversos produtos químicos (metanol) e como fonte de combustível para veículos e indústrias.

## 2.2 Combustão do Gás Natural

O processo de combustão é composto de dois reagentes indispensáveis, sendo o combustível e o comburente. Segundo José (2004), combustível é uma mistura de várias substâncias, onde há um

elemento que sofrerá oxidação total ou parcial. Comburente define-se como sendo a substância participante da reação, onde há um elemento que sofrerá a redução.

A combustão total do carbono grafite é representada por:

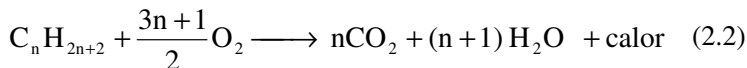


No caso da reação química (2.1), o carbono grafite é o combustível, pois o número de oxidação é igual a zero nos reagentes e +4 nos produtos, caracterizando uma oxidação. O oxigênio é classificado como comburente, devido ao seu número de oxidação reduzindo de (0), nos reagentes, para (-2) nos produtos.

A participação do gás natural, como fonte primária na matriz energética brasileira, teve um aumento significativo desde 1973 com 0,4% para 9,3% em 2007. (Ministério de Minas e Energia, Resenha Energética Brasileira: Resultados Finais de 2007; 2008). Este aumento é decorrente da substituição de outros derivados de petróleo, tais como: GLP (gás liquefeito de petróleo), gasolina e óleo combustível pelo gás natural.

Segundo Cavenati et al. (2004), o uso do gás natural é vantajoso do ponto de vista ambiental e econômico. O uso do gás natural, como combustível veicular, reduz a emissão de gases poluentes tais como: CO, CO<sub>2</sub> e SO<sub>2</sub> em 97, 24 e 90%, respectivamente, e também apresenta menor custo comparado à gasolina e o diesel.

A combustão total de hidrocarbonetos puros saturados resulta somente em dois produtos gerados, água e gás carbônico, sendo representada pela equação química (2.2):



onde  $n$  representa o número de átomos de carbono presentes no hidrocarboneto.

A quantidade de calor liberado pela reação de combustão é proporcional ao número de átomos de carbono presentes no hidrocarboneto. Para exemplificar, a tabela 2.2 apresenta valores referentes à quantidade de calor liberada na queima total de determinado hidrocarboneto puro.



**Tabela 2.2** - Calor de combustão

Hidrocarboneto	$\Delta H_{combust\tilde{a}o}$ (kJ/mol)
CH <sub>4(g)</sub>	-802,3
C <sub>2</sub> H <sub>6(g)</sub>	-1427,9
C <sub>3</sub> H <sub>8(g)</sub>	-2044,0
C <sub>4</sub> H <sub>10(g)</sub>	-2658,5
C <sub>5</sub> H <sub>12(g)</sub>	-3272,1

Fonte: BEJAN, (1988) - Advanced Engineering Thermodynamics

Caso a combustão de determinado hidrocarboneto seja incompleta, os produtos gerados podem ser oxidados, como o monóxido de carbono (CO), podendo transformar-se em CO<sub>2</sub>. Segundo Díez (1996) a combustão incompleta ocorre quando existe uma quantidade de ar insuficiente. Em termos gerais deve-se evitar este tipo de reação que estará relacionada à perda de energia e à liberação de substâncias poluentes, como CO, NO<sub>x</sub> etc.

Segundo José (2004), a energia liberada por quantidade de combustível, devido ao processo de combustão, é classificada em poder calorífico superior (PCS) e poder calorífico inferior (PCI), onde a tabela 2.3 apresenta alguns valores de poder calorífico de hidrocarbonetos saturados.

**Tabela 2.3** - Poder Calorífico, referente à norma ASTM D 3588-98, (20°C, 1 atm).

Combustível	PCI (kcal/m <sup>3</sup> )	PCS (kcal/kg)
CH <sub>4</sub>	7970,31	8852,00
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	14186,87	15510,29
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	20288,62	22052,01
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	26387,74	28591,98

Para Díez (1996), o poder calorífico de um combustível é medido através de um calorímetro, onde o acúmulo de água nas paredes, proveniente da condensação de vapores de água resultantes da combustão, cede aproximadamente 600 kcal/kg. Esta quantidade de energia somada à gerada na combustão recebe o nome de poder calorífico superior. Quando o mesmo combustível é queimado em escala industrial, o vapor de água formado não condensa devido à temperatura ser sempre superior a 100°C. Nesta condição os combustíveis

apresentam um valor calórico menor do obtido no calorímetro, denominado de poder calorífico inferior.

A presença de substâncias poluentes no combustível diminui o rendimento da combustão comparado a um combustível com grau de pureza próximo a 100%.

Rangel e Büchler (2005) realizaram um estudo teórico e experimental sobre o efeito da concentração percentual de gás nitrogênio ( $N_2$ ), presente no gás natural, na emissão de compostos  $NO_x$  no processo de combustão da mistura gasosa. O estudo teórico foi desenvolvido a partir de um modelo computacional do queimador em um código comercial CFD (“Computational Fluid Dynamics”). Os resultados mostram que o aumento da concentração de  $N_2$  no gás natural diminui a temperatura máxima da chama e a eficiência do combustível. Desta forma, a eficiência do gás natural é reduzida, pois para obter-se determinada eficiência térmica desejada, em dado sistema, faz-se necessário queimar uma quantidade maior de gás natural.

### 2.3 Separação de Componentes Gasosos

A separação de componentes gasosos de misturas é importante com relação ao aspecto ambiental, econômico e industrial. Os objetivos referentes à separação de componentes gasosos podem estar relacionados à remoção de poluentes existentes em uma determinada mistura como, por exemplo, na purificação de combustíveis, ou no próprio processo de estocagem de determinada substância para fins de transporte ou mesmo de um simples acondicionamento.

A emissão de  $CO_2$  à atmosfera, devido ao elevado consumo de combustíveis fósseis, tem sido um dos mais sérios problemas ambientais e chamado a atenção das autoridades no mundo.

Na forma pura, o  $CO_2$  é utilizado na indústria química nos estados sólido, líquido ou gasoso. Segundo Delgado (2006a), o  $CO_2$  é aplicado na fabricação do gelo seco, refrigeração de equipamentos, gaseificação de refrigerantes, cargas de extintores de incêndio ou no processo de extração supercrítica.

Para tratar do aumento das emissões de gases do efeito estufa, a captação e armazenamento de  $CO_2$  é uma das formas possíveis para reduzir as emissões devido à utilização de combustíveis fósseis na produção de eletricidade.

Segundo Merel et al. (2008), o processo de captura do  $CO_2$  pode ser realizado a partir da separação por membranas, absorção

química/física e adsorção. A captura deste gás pode ser realizada após combustão, onde o  $\text{CO}_2$  é removido a partir dos gases emitidos, ou na pré-combustão onde a remoção ocorre antes da câmara de combustão, sendo o caso para usinas de energia que utilizam o processo de gaseificação.

Em relação ao transporte do gás natural por dutos, a presença de gás carbônico pode causar a corrosão dos mesmos.

O gás metano é o maior responsável pelo efeito estufa no que se refere ao aquecimento global, sendo sua principal fonte, em muitos países, o processo de decomposição de resíduos orgânicos em aterros sanitários (LFG). (DELGADO, 2007). Pode-se afirmar que o LFG é composto principalmente de metano e dióxido de carbono, sendo a fração molar de  $\text{CH}_4$  entre 0,45 a 0,65. (CAVENATI, 2005). Desta forma o LFG pode ser considerado como uma fonte de gás natural, havendo uma dupla preocupação em relação à necessidade do controle na emissão de metano estar dentro dos padrões estabelecidos pelo Tratado de Kyoto e também na utilização como fonte primária na produção de energia. Para este último propósito, faz-se necessária a redução da concentração de  $\text{CO}_2$  aumentando a eficiência da queima do LFG e a redução da taxa de emissão de  $\text{CO}_2$  à atmosfera.

Os campos de gás natural são equipados com algumas tecnologias para a remoção do dióxido de carbono, para a separação de  $\text{CO}_2$  existente na composição original do gás ou para a remoção de  $\text{CO}_2$  para elevar a recuperação de petróleo e aumentar o desempenho do campo.

De acordo com Cavenati (2006a), existem três tecnologias que dominam o mercado no que se refere à separação e/ou remoção de  $\text{CO}_2$ :

➤ Absorção química: utiliza-se monoetanolamina ou outro alcanolamina ou até mesmo uma combinação de aminas para remover o  $\text{CO}_2$  da corrente. O gás natural é acondicionado em uma torre com temperaturas em torno de 323K e, além disso, o alcanolamino é regenerado em temperaturas em torno de 383 a 393K. Embora o processo seja muito bem conhecido, o mesmo apresenta muitos problemas de corrosão de monoetanolamina com poluente e o custo de operação é muito alto devido à grande quantidade de energia empregada na regeneração de solventes;

➤ Absorção física: emprega-se outros tipos de solventes (glicóis ou outros solventes orgânicos) onde a interação com o  $\text{CO}_2$  ou qualquer outro gás ácido não é tão forte comparado aos alcanolaminas e há um menor gasto energético na regeneração;

➤ **Destilação Criogênica:** a partir da redução da temperatura da corrente de gás natural, o dióxido de carbono será liquefeito em temperaturas muito maiores que o metano, sendo removido em uma etapa intermediária. Este processo torna-se interessante quando o gás natural é transportado na forma liquefeita (LNG) e apresenta vantagem na separação de água e gás carbônico.

Entretanto, as três alternativas descritas acima consomem grandes quantidades de energia, sendo estas aplicações viáveis quando o volume de gás natural a ser tratado for elevado.

Neste contexto faz-se necessária a remoção dos diluentes através de algum processo de separação que seja a forma mais viável, prática e economicamente possível. A adsorção apresenta-se como uma excelente alternativa devido à sua aplicabilidade na área petroquímica e em função da grande capacidade na separação de moléculas com diâmetros moleculares próximos.

## **2.4 processos de adsorção**

Segundo Gubulin (1990), os processos de adsorção têm sido a alternativa mais utilizada na separação de componentes químicos numa mistura fluida a partir do momento em que os métodos e técnicas mais usuais mostram-se inadequados ou economicamente inviáveis. A evolução desta técnica tem sido notável, sobretudo em função da utilização de adsorventes sintéticos, tais como as “zeólitas”, que possuem alta seletividade, tanto por efeito de peneira molecular, excluindo moléculas maiores que seus diâmetros de poro, como por efeito de afinidade química, adsorvendo preferencialmente compostos polares ou apolares.

### **2.4.1 Materiais Adsorventes**

Os materiais adsorventes possuem uma estrutura porosa e determinada afinidade específica com uma substância gasosa e/ou líquida, a qual se tem o interesse de separá-la de uma mistura.

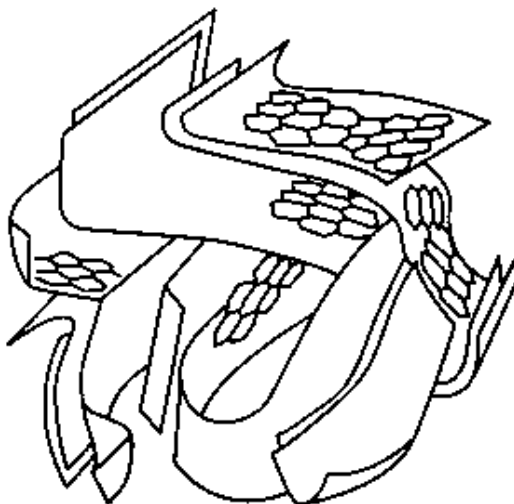
Ruthven (1984) afirma que a exigência de uma adequada capacidade adsorptiva restringe a escolha de adsorventes para a prática de processos de separação a partir de adsorventes microporosos.

### 2.4.1.1 Carvão Ativado

O carvão ativado apresenta uma grande aplicabilidade industrial no tratamento de água, efluentes e de emanções gasosas. (SOARES, 2001).

Normalmente é produzido a partir da decomposição térmica de material carbonáceo seguida pela ativação com vapor ou dióxido de carbono em elevadas temperaturas, em torno de 700°C a 1100°C. (RUTHVEN, 1984).

A estrutura de microporos do carvão ativado é decorrente das camadas de carbono serem empilhadas de forma irregular, conforme ilustrado na figura 2.2.



**Figura 2.2** - Esquema da microestrutura do carvão ativado

Fonte: Reinoso, 2004, p.38

A área específica interna deste material varia de 100 a 1000m<sup>2</sup>/g e a porosidade de 0,4 a 0,6. A superfície do carbono é essencialmente apolar, embora possa apresentar uma leve polaridade a partir da oxidação da superfície.

Sheikh et al. (1996) realizaram um estudo referente aos parâmetros cinéticos e de equilíbrio do metano e nitrogênio no carbono ativado Maxsorb em um sistema de separação gasoso por modulação de pressão (PSA), onde o mesmo apresentou uma elevada área específica (2250m<sup>2</sup>/g).

Oliveira (2004) avaliou o desempenho de uma unidade semipiloto de estocagem de gás natural por adsorção em carvão ativado, onde as amostras produzidas no laboratório da UFPB apresentaram um volume de microporos ( $0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) superior aos comerciais.

#### 2.4.1.2 *Sílica gel*

A composição química da sílica gel pode ser representada por  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Este material acredita-se ter sido desenvolvido durante a primeira guerra mundial, na utilização de máscaras de gás, onde se apresentou inferior ao carbono ativado. Uma das formas de obtenção deste adsorvente consiste na hidrólise de silicatos de metais alcalinos com ácidos e possui uma área superficial específica entre 340 e 800  $\text{m}^2/\text{g}$ . Devido sua seletividade, a sílica gel pode ser utilizada na separação de compostos aromáticos de parafínicos e naftênicos no processo Arosorb. (RUTHVEN, 1984).

Dentre as aplicações deste adsorvente, pode-se destacar a purificação de gases, remoção de umidade e o refino de derivados do petróleo.

#### 2.4.1.3 *Alumina Ativada*

A alumina ativada pode ser obtida diretamente da bauxita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Em elevadas temperaturas, a capacidade de adsorção da alumina ativada é maior que a sílica gel. A superfície é mais fortemente polar que a sílica gel e apresenta caráter ácido e básico. Sua aplicação industrial mais importante também é na desidratação de correntes gasosas e em algumas purificações específicas de correntes líquidas. A área específica deste adsorvente são superiores a 350  $\text{m}^2/\text{g}$ . (SILVEIRA, 2001).

#### 2.4.1.4 *Peneira Molecular de Carbono*

Os adsorventes de carbono ativado geralmente apresentam uma pequena seletividade na adsorção de moléculas de diferentes tamanhos. Entretanto, a partir de processos especiais de ativação, é possível preparar adsorventes de carbono com uma distribuição mais estreita de tamanhos de microporos e que se comportam como peneiras

moleculares. Comercialmente muitas peneiras moleculares de carbono são preparadas a partir do antracite ou carvão pesado pela oxidação controlada e tratamento térmico subsequente.

Segundo Soares (2001), a seletividade proveniente deste adsorvente deve-se às diferenças nas dimensões e formas das moléculas gasosas, que resultam em diferença na cinética de adsorção. Diferentemente, na maioria dos outros adsorventes usados para a separação de misturas gasosas ou líquidas, a seletividade é devida às diferenças no equilíbrio de adsorção. A cinética faz com que a peneira molecular de carbono tenha capacidade de separar espécies mesmo que elas tenham as mesmas características de equilíbrio, como por exemplo, na separação de  $O_2$  do ar.

Um processo de recuperação do metano de gases de aterros foi desenvolvido utilizando uma peneira molecular de carbono mesoporo. (SCHROTER e JUNTGEN, 1989; PILARCZYK e KNOBLAUCH, 1988 apud DELGADO 2006b). O dióxido de carbono se difunde no adsorvente mais rápido que o metano, que é obtido como produto refinado no fluxo efluente. Uma alta recuperação foi relatada (acima de 90%), com uma pureza de produto de 87-89%.

Kapoor e Yang (1989) estudaram também a separação cinética de misturas de dióxido de carbono/metano (50/50) utilizando uma peneira molecular de carbono, obtendo como resultado 90% de metano com a recuperação de 90%, com uma produtividade igual a  $0,05 \cdot Kg_{CH_4} \cdot Kg^{-1}_{adsorvente} \cdot h^{-1}$ , e uma pureza máxima de 95.5% com recuperação de 40%.

Gomes e Hassan (2001) investigaram a viabilidade da recuperação de metano na camada carbonífera com um processo de VSA usando uma peneira molecular de carbono como adsorvente, obtendo um produto de 90% metano de uma mistura de 50/50 dióxido de carbono/metano.

O aumento de metano em misturas de dióxido de carbono/metano a partir da adsorção com modulação de pressão (PSA), usando uma peneira molecular de carbono Takeda 3K, foi estudado experimentalmente por Cavenati et al. (2005). Foi obtida uma pureza superior a 96% com recuperação maior que 75% de uma mistura de 45/55 dióxido de carbono/metano, mas para obter pureza superior a 98%, a pressão de alimentação foi aumentada e a recuperação foi de cerca de 65%.

### 2.4.1.5 Zeólitas

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos com elementos pertencentes à família 1A e 2A, como por exemplo: sódio, potássio, magnésio e cálcio. A fórmula empírica deste adsorvente é representada por: (MOSCOU, 1991)



M – metal alcalino ou alcalino terroso

y – varia de 2 a 10;

n – valência do cátion metálico;

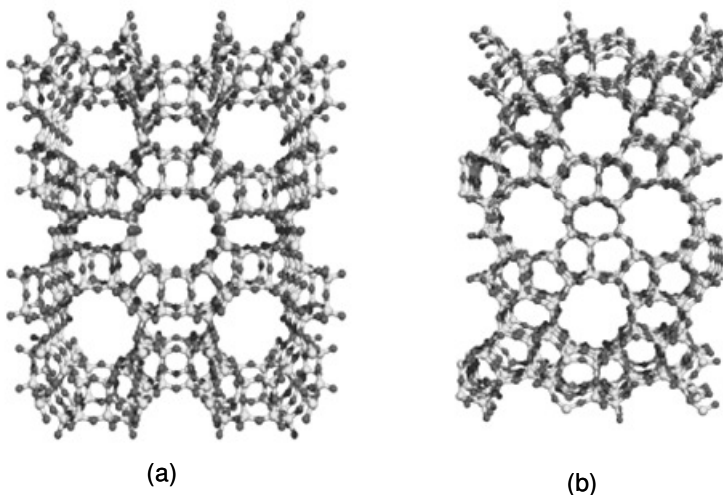
w – representa a água contida nos vazios da zeólita

Segundo Ruthven (1984), as zeólitas diferem dos adsorventes tradicionais pela adsorção seletiva de pequenas moléculas, pela alta capacidade de adsorção a baixas concentrações e pela afinidade por compostos orgânicos insaturados e moléculas polares.

Em relação à estrutura das zeólitas, pode-se afirmar que as mesmas são formadas a partir de junções de estruturas unitárias secundárias, compostas de diversos poliedros tetraédricos de  $SiO_4$  e  $AlO_4$ , onde a dimensão do microporo é definida pela estrutura cristalina.

As figuras 2.3a e 2.3b ilustram as estruturas das zeólitas modernita (natural) e silicalita (artificial), respectivamente, onde se pode observar claramente a forma regular das cavidades. As zeólitas diferem no diâmetro dos poros, no formato e na forma de interligação dos mesmos.

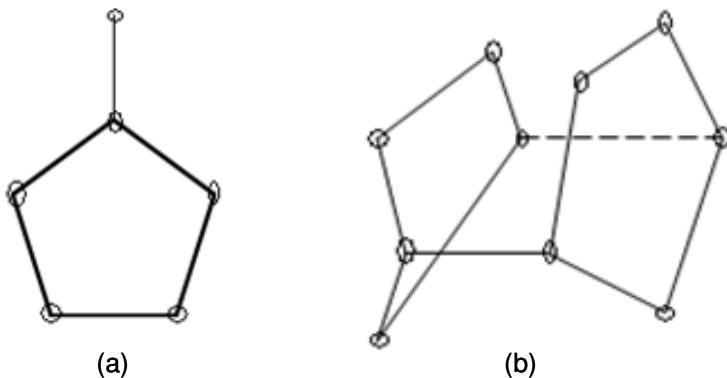




**Figura 2.3** - Estrutura das zeólitas modernita (a) e silicalita (b)

Fonte: Schuring, 2002

Nas figuras 2.4a e 2.4b é apresentado um diagrama simplificado referente às zeólitas modernita e silicalita, onde cada vértice representa a localização de um átomo de Al ou Si, enquanto as linhas representam, aproximadamente, o diâmetro dos átomos de oxigênio ou íons, os quais são muito maiores que a dos átomos de Al e Si.



**Figura 2.4** - Diagrama simplificado da modernita e silicalita

Fonte: Ruthven, 1984

Cada átomo de alumínio induz uma carga negativa na estrutura que deve ser neutralizada por uma troca catiônica, a qual é localizada preferencialmente nos sítios internos à estrutura e possui um importante papel na determinação das propriedades adsorptivas que podem ser modificadas alterando a troca de cátions pela troca iônica.

As propriedades adsorptivas apresentam uma transição sistemática através das peneiras ricas em alumínio, as quais possuem uma alta afinidade com a água e outras moléculas polares, para as sílicas microporosas assim como os silicatos, que são essencialmente hidrofóbicos e adsorvem preferencialmente n-parafinas (moléculas apolares) ao invés de água. (RUTHVEN, 1984).

A transição de hidrofílico para hidrofóbico ocorre normalmente em uma taxa de Si/Al entre 8 e 10. A partir de uma escolha apropriada de uma estrutura de construção, a taxa de Si/Al e forma catiônica, podem ser preparados adsorventes com propriedades adsorptivas diferenciadas. Portanto é possível, em certos casos, adaptar as propriedades adsorptivas para alcançar a seletividade desejada para uma separação particular. (RUTHVEN, 1984).

De acordo com a IUPAC, os microporos das zeólitas são classificados de acordo com seus respectivos tamanhos sendo: pequenos poros ( $< 4 \text{ \AA}$ ), médios poros (4 a  $6 \text{ \AA}$ ), grandes poros (6 a  $8 \text{ \AA}$ ), conforme apresentado na tabela 2.4.

**Tabela 2.4** - Características dos poros de algumas peneiras moleculares

Tamanho do Microporo	Diâmetro do Poro ( $\text{\AA}$ )	Nome comum	Maior Molécula adsorvível
Pequeno	4,1	Zeólita A	n-hexano
Médio	5,3 - 5,6	TS-1, ZSM-5	ciclohexano
Grande	7,4	Zeólita X e Y	tributilamina

Tabela adaptada a partir de Luna, 2001.

A difusividade intracristalina e, conseqüentemente, a seletividade cinética e as propriedades da peneira molecular são determinadas, principalmente, pelos diâmetros de aberturas das estruturas do canal intracristalino.

A zeólita mordenita (natural) possui um sistema de poros unidimensional, constituídos por canais com diâmetro em torno de  $7 \text{ \AA}$  sendo classificado como sendo um microporo grande, enquanto os poros

da silicalita-1 formam uma rede tridimensional de retas e canais em “zig-zag” com diâmetro em torno de  $5,5\text{\AA}$  sendo um microporo médio.

Embora as estruturas das zeólitas X e Y sejam as mesmas, o que difere estes materiais é a proporção de Si/Al, sendo de 1 a 1,5 para as zeólitas X e de 1,5 a 3 para as zeólitas Y. (RUTHVEN, 1984).

Moscou (1991) e Luna (2001) apresentam algumas vantagens da utilização de zeólitas em processos adsorptivos, quando comparadas a outros óxidos cristalinos inorgânicos:

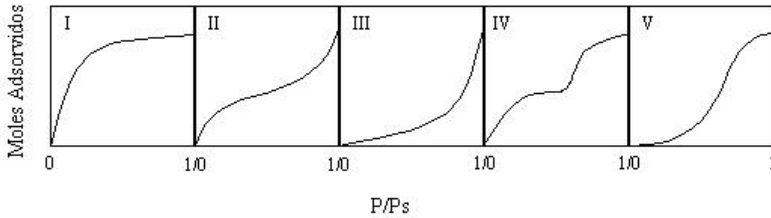
- Estrutura de microporos com as dimensões de poro uniforme, podendo ser utilizadas como peneiras moleculares;
- Permitem que certas moléculas hidrocarbonetos entrem nos cristais, enquanto rejeitam outras com grande dimensão molecular;
- Propriedades de troca seletiva iônica;
- Elevada área superficial e capacidade de adsorção;
- Adsorção desde substâncias hidrofóbicas a hidrofílicas;
- Compatibilidade entre o tamanho de canais e cavidades com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
- A seletividade direciona determinado produto desejado numa reação catalítica, evitando reações paralelas indesejadas.

## 2.5 Equilíbrio de Adsorção

No processo de adsorção, determinada espécie química (adsorbato) se adere à superfície de um sólido adsorvente até que seja estabelecido o equilíbrio. No caso da espécie química encontrar-se no estado gasoso, o equilíbrio de adsorção dependerá das grandezas pressão e temperatura da respectiva fase fluida.

Uma forma de representar o equilíbrio de adsorção é a partir de um diagrama, denominado *isoterma de adsorção*, onde o objetivo é mostrar a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase fluida, em determinada temperatura específica constante.

Ruthven (1984) apresenta a classificação de Brunauer, que divide as isotermas em cinco tipos diferentes, conforme ilustrado na figura 2.5.



**Figura 2.5** - Classificação de Brunauer das Isotermas

Fonte: Ruthven(1984)

As isotermas para adsorventes microporosos, onde a dimensão do poro não seja muito maior que o diâmetro molecular, são representadas pelo tipo I. Com tais adsorventes há um limite de saturação correspondente ao preenchimento completo dos microporos. A isoterma tipo V pode ser observada caso o efeito da atração intermolecular seja alto. Uma isoterma do tipo IV sugere a formação de duas camadas superficiais, seja sobre uma superfície plana ou sobre a parede de um poro muito maior que o diâmetro molecular do sorbato. As isotermas II e III são observadas somente em adsorventes que apresentam uma grande variedade de tamanhos de poros. Nesses sistemas, há uma progressão contínua com o aumento da carga a partir da monocamada de adsorção até a multicamada e, em seguida, a condensação capilar. O aumento na capacidade em elevadas pressões é devido à condensação capilar ocorrer em poros cujos diâmetros são aumentados devido à elevação da pressão.

### 2.5.1 *Isoterma de Langmuir*

Segundo Ruthven (1984), o modelo de Langmuir é desenvolvido em função das seguintes considerações:

- As moléculas são adsorvidas em um número fixo de sítios bem definidos e localizados;
- Cada sítio pode reter uma molécula adsorbato;
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
- Não ocorre interação entre moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

Considerando a troca de moléculas entre as fases sólida e gasosa, tem-se:

$$\text{Taxa de adsorção: } k_a p \left( 1 - \frac{q}{q_{\max}} \right) \quad (2.3)$$

$$\text{Taxa de dessorção: } k_d \frac{q}{q_{\max}} \quad (2.4)$$

onde  $k_a$  é a constante de adsorção,  $k_d$  é a constante de dessorção e  $p$  é a pressão parcial do gás.

No equilíbrio as equações (2.3) e (2.4) são iguais, desta forma:

$$k_a p \left( 1 - \frac{q}{q_{\max}} \right) = k_d \frac{q}{q_{\max}} \quad (2.5)$$

$$\frac{k_a p}{k_d} = \frac{\left( \frac{q}{q_{\max}} \right)}{\left( 1 - \frac{q}{q_{\max}} \right)}$$

A partir de (2.5), denominando  $\frac{k_a}{k_d} = b$  e rearranjando os termos,

obtém-se:

$$\frac{q^*}{q_{\max}} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (2.6)$$

De acordo com a classificação de Brunauer, a equação (2.6) representa a isoterma do tipo I e a adsorção em monocamada sobre uma superfície ideal, onde a entalpia de adsorção deve ser independente da cobertura da fase sólida.

O modelo de Langmuir pode ser estendido para a adsorção em sistemas binários ou multicomponentes, onde:

$$\frac{q_i^*}{q_{\max}} = \frac{b_i P y_i}{1 + \sum_{i=1}^{i=n} b_i P y_i} \quad (2.7)$$

A equação (2.7) mostra que a adsorção do componente  $i$  na

pressão parcial ( $P_{y_i}$ ) sofre determinada redução na presença de outro componente devido à competição entre as duas substâncias pelos sítios do adsorvente.

Melo (2005) avaliou utilização de zeólita 13X e Zinox 380, a 25°C, na remoção de H<sub>2</sub>S do gás natural, onde ambos os materiais podem ser usados como adsorventes, sendo que a zeólita 13X apresentou melhor adsorção de H<sub>2</sub>S em relação ao Zinox 380. Foram comparados os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Toth para correlacionar o equilíbrio de adsorção. Na maioria dos casos estudados, os modelos de Toth e Freundlich foram os que apresentaram menor erro para representar o processo de dessulfurização do gás natural.

Shao et al. (2007) realizaram um estudo experimental e computacional sobre a adsorção de metano em fibras de carbono ativado (ACF), em temperaturas de 258K e 298K. Os resultados experimentais demonstraram que o acúmulo de metano durante a adsorção aumenta mais lentamente a partir de pressões elevadas a 258K e 298K, onde a isoterma de Langmuir representa bem este comportamento em carvão ativado.

Farooq e Ruthven (1990a) estudaram o efeito do gradiente térmico sobre a resposta dinâmica numa coluna de adsorção, onde na descrição no modelo teórico é utilizado o modelo de Langmuir monocomponente sendo que a constante  $b$  possui uma relação exponencial com a temperatura.

Choudhary e Mayadevi (1996) analisaram a adsorção de metano, etano, etileno e dióxido de carbono em silicalita-I, onde a ordem de adsorção para este adsorvente para os compostos é dada por: CH<sub>4</sub> < CO<sub>2</sub> < C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ≤ C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Para cada adsorbato foi usado um modelo para descrever cada isoterma, onde:

- Metano (305K) e etano (305-413K) – equação de Dubinin-Polanyi;
- Metano (353K), etano (453K) e CO<sub>2</sub> (353K) – equação de Freundlich;
- Etileno (305-353K) e CO<sub>2</sub> (305K) – equação de Langmuir.

Silveira (2001), no estudo da adsorção de n-pentano, utilizou o modelo de Nitta et al. (1984), onde o sistema considerado foi isobárico e não isotérmico. Neste modelo, a concentração média em equilíbrio entre as fases sólida e fluida é expressa por:

$$\langle y_a \rangle = \frac{1}{PK_{ads}} \frac{q}{q_{\max} \left( 1 - \frac{q}{q_{\max}} \right)^n} \quad (2.8)$$

onde  $q/q_{\max}$  representa o grau de preenchimento dos sítios do sólido adsorvente,  $q_{\max}$  é a concentração máxima do adsorbato na saturação do adsorvente e  $n$  é o número de sítios ativos ocupados por molécula adsorvida. A constante de equilíbrio de adsorção  $K_{ads}$  é função da temperatura, onde  $K_{ads} = K_o \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}}{RT_s}\right)$ , sendo que  $-\Delta H_{ads}$  é a entalpia de adsorção,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T_s$  é a temperatura no sólido adsorvente.

Na equação (2.8) quando se tem  $n=1$ , obtém-se o modelo da isoterma de Langmuir monocomponente.

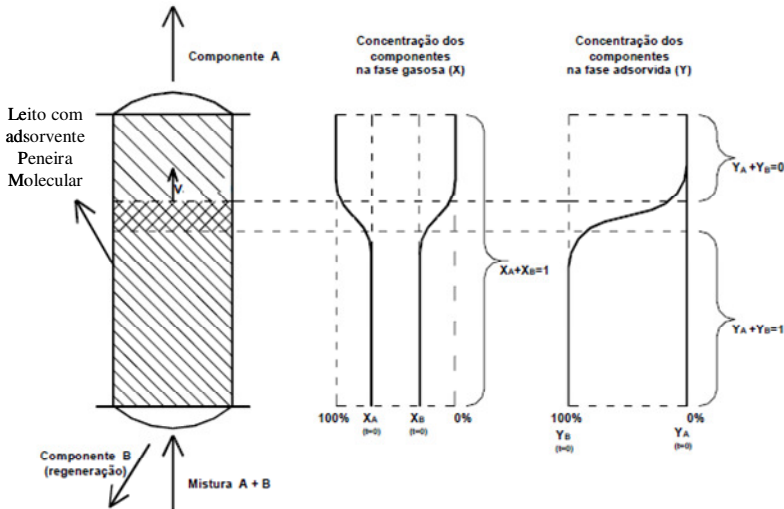
## 2.6 Processos Adsorptivos na Separação de Misturas Gasosas

### 2.6.1 Adsorção em Leito Fixo

A utilização em escala industrial de um processo de adsorção em leito fixo apresenta diferentes aplicações, tais como: purificação de efluentes, recuperação de solutos e separação de componentes de uma mistura. (RODRIGUES e DIAS, 2004).

Silva et al. (2005) relatam que a utilização do leito fixo apresenta uma simplicidade e baixo custo de construção, apresentando algumas desvantagens: i) Devido ao tempo de residência no leito, há mais adsorvente retido no equipamento; ii) Dificuldade de rápido aquecimento e resfriamento de um grande volume adsorvente devido à sua baixa condutividade térmica, havendo desta forma um aumento da temperatura do leito e, conseqüentemente, uma redução na saturação na fase gasosa e na concentração da fase adsorvida; iii) Em geral, a regeneração é perdida em cada ciclo.

A figura 2.6 representa o esquema de funcionamento de adsorção em um leito fixo genérico, utilizando como adsorvente uma peneira molecular descrito por Soares (2001).



**Figura 2.6** - Esquema do funcionamento de um leito adsorvente

Fonte: Soares (2001, p.43)

Inicialmente na entrada da coluna é injetada uma mistura gasosa com os componentes **A** e **B**, onde somente o componente **B** é retido pelo material adsorvente em uma região denominada de *zona de adsorção*, a qual se move ao longo da coluna na proporção em que ocorre a saturação do adsorvente. As camadas acima da zona de adsorção possuem a concentração de **B** igual a zero, enquanto as localizadas abaixo apresentam a concentração de **B** igual a da alimentação em equilíbrio com a fase sólida. No momento em que a *zona de adsorção* atingir a saída do leito, surgirá na saída do leito uma determinada concentração da espécie química **B** até atingir o valor da alimentação, ocorrendo a saturação da coluna como um todo. A relação entre o valor da concentração da espécie química **B** e o valor da alimentação é monitorada ao longo do tempo, onde é possível se traçar uma curva denominada de *curva de ruptura* ou *curva de breakthrough*, a qual informa o tempo de saturação da coluna de adsorção. A partir deste tempo é possível interromper o processo de alimentação e realizar a regeneração do adsorvente, a partir da dessorção da espécie química **B** adsorvida no leito fixo.

Um processo de adsorção em leito fixo envolve normalmente um ciclo constituído por etapas de saturação ou carga, dessorção ou regeneração e lavagem, onde diferentes tecnologias são usadas



isoladamente ou agrupadas para atingir o maior rendimento prático possível.

Delgado et al. (2006b) estudaram a adsorção de dióxido de carbono e metano em pellets de silicalita empacotados em leito fixo. Medidas de equilíbrio e cinética de adsorção de dióxido de carbono e metano foram realizadas, e a isoterma de adsorção binária para misturas de dióxido de carbono/metano foram obtidas. Um modelo baseado na aproximação LDF (força motriz linear), na transferência de massa, foi empregado para descrever as curvas de ruptura obtidas experimentalmente. Um ciclo de PSA foi processado para obter metano com pureza superior a 98% em misturas de dióxido de carbono/metano contendo 38% e 50% de metano. O desempenho do sistema foi simulado numericamente usando o programa PDECOL, o qual utiliza o método de elementos finitos em colocação de pontos ortogonal. Os resultados simulados mostram que a silicalita pode ser um adsorvente adequado para a aplicação em um processo de separação PSA na remoção do dióxido de carbono da camada carbonífera e de gases terrestres.

Delgado et al. (2006b) apresenta resultados referentes à simulação numérica através do método de elementos finitos da adsorção monocomponente de  $\text{CH}_4/\text{He}$  e  $\text{CO}_2/\text{He}$  em uma coluna de adsorção em leito fixo. Foram analisados os efeitos da temperatura, pressão e vazão de alimentação nas curvas de ruptura, sendo os resultados comparados com os dados experimentais. A isoterma de equilíbrio proposta pelos autores é a de Langmuir, a qual foi utilizada neste trabalho.

### ***2.6.2 Adsorção com Modulação de Pressão (PSA)***

Segundo Magalhães et al. (2004), a tecnologia PSA envolve um ou mais leitos fixos de adsorvente que alternam entre etapas de produção e regeneração por variação da pressão. A figura 2.7 representa uma unidade básica PSA, a qual consiste em quatro etapas de funcionamento periódico:

1) Pressurização: a coluna 1, contendo o adsorvente, é alimentada com ar e a pressão é elevada até um valor máximo. Devido à seletividade do adsorvente, estabelece-se um gradiente de concentração ao longo da coluna, sendo a secção do topo da coluna mais rica no(s) componente(s) menos adsorvido(s);

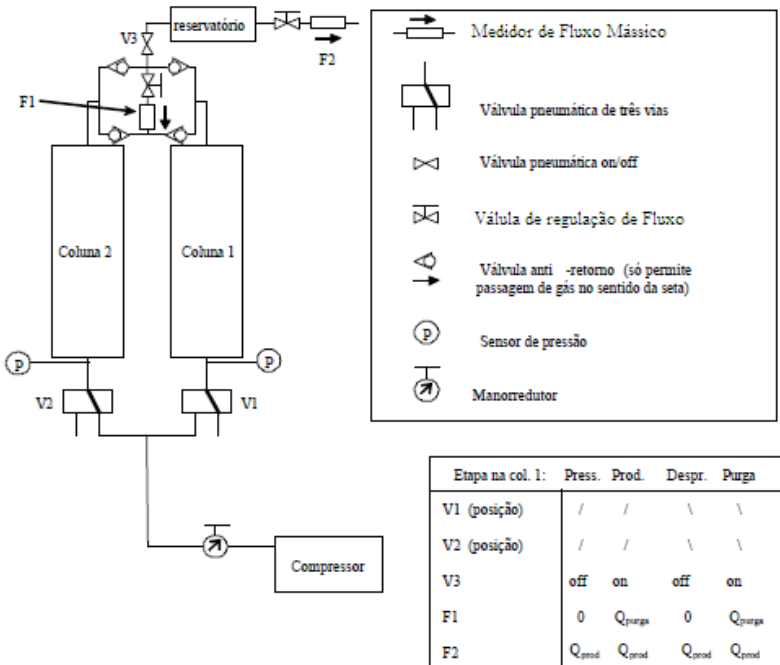
2) Produção: a coluna 1 continua a ser alimentada com ar à pressão constante, mas a coluna agora é aberta no topo, produzindo uma

corrente que é inicialmente rica no componente menos adsorvido. Uma parcela desta corrente de saída é utilizada na purga da 2ª coluna e o restante é deslocado para o tanque de armazenamento;

3) Despressurização: inicia-se a regeneração da coluna, despressurizando-a até a pressão ambiente. A válvula na parte superior é fechada enquanto que a da extremidade inferior é aberta, permitindo a saída do gás, enquanto a coluna 2 é pressurizada no mesmo instante de tempo.

4) Purga: uma fração do produto que sai da coluna 2 é usada para regenerar o adsorvente da coluna 1. Pode-se trocar a purga aplicando vácuo, melhorando desta forma a regeneração da coluna e o desempenho de uma unidade PSA.

No ciclo de *Skarstrom*, as colunas de adsorção operam defasadas em 180°, isto é, enquanto uma está sendo pressurizada, a outra está sendo despressurizada.



**Figura 2.7** - Representação de uma unidade PSA.

Fonte: Magalhães et al. (2004, p.5)

Vyas et al. (1991) estudaram a viabilidade da utilização das zeólitas 13X e 4A na separação de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , em um processo PSA. Os tempos de processo correspondentes a várias vazões e concentrações foram utilizados para permitir somente a adsorção de  $\text{CO}_2$ . Desta forma, seletividades cinéticas, calculadas a partir das difusividades, foram obtidas como 0,604 e 0,601 para as zeólitas 13X e 4A, respectivamente. Utilizando uma mistura com 34% de  $\text{CO}_2$  como alimentação e ciclos com razões de pressões  $P_{\text{MAIOR}}/P_{\text{MENOR}}$  variando entre 1,2 a 36, foi possível a obtenção de  $\text{CH}_4$  com pureza de no mínimo de 95%, utilizando a zeólita 13X como adsorvente. Já para uma mistura de alimentação contendo 90% de  $\text{CO}_2$  e razões de pressões  $P_{\text{MAIOR}}/P_{\text{MENOR}}$  variando entre 10 e 304, foi obtido  $\text{CH}_4$  entre 85 e 90% de pureza, empregando-se a zeólita 4A, como adsorvente. Também foi verificado um pequeno desvio entre os valores de porcentagem de recuperação de  $\text{CH}_4$  obtidos experimentalmente e os previstos através do modelo de isoterma linear binária, empregada na simulação numérica.

Yang et al. (1995) utilizaram como adsorvente zeólita 5A em um processo PSA na purificação do hidrogênio quando na presença de  $\text{CO}_2$  e CO. Para atingir as condições ótimas de operação do processo, as dinâmicas das etapas de adsorção e dessorção foram estudadas através de experimentos de ruptura e de dessorção em várias condições. Em ciclos de pressão entre 1 e 11 atm, a partir de hidrogênio a 70%, foi possível uma purificação de 99,99% e uma recuperação de 67,5% para a mistura  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , e uma purificação de 97,09% com recuperação de 65,35% para uma mistura de  $\text{H}_2/\text{CO}$ . O desempenho de todos os estágios do processo PSA foi descrito pelo modelo LDF (*Linear Driving Force*) em conjunto com um balanço de energia e relações de equilíbrio, mostrando que o processo PSA pode ser utilizado como uma efetiva tecnologia para a separação de misturas de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

Dong et al. (1999) realizaram um estudo experimental a partir do processo PSA Petlyuk na separação de uma mistura ternária composta de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$ . Este processo consiste em dois pares de colunas de adsorção, onde cada par era composto de um leito menor, empacotado com carvão ativado e o segundo empacotado com duas camadas adsorventes sobrepostas, sendo na parte superior a zeólita 13X e na inferior a peneira de carbono molecular (CMS). A eficiência do processo foi analisada em função dos parâmetros de operação razão de refluxo, tempo de meio ciclo e concentração na alimentação de  $\text{CH}_4$ . A partir de uma alimentação contendo  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , ambos com 12%, foram encontrados valores de enriquecimento nas correntes de produto respectivamente iguais a 60%, para o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{CH}_4$  e de 95%, para o  $\text{N}_2$ .

A adsorção de  $\text{CH}_4$  e  $\text{N}_2$  foi estudada por Delgado et al. (2006c) em um leito fixo empacotado com *pellets* de silicalita, onde um ciclo PSA foi proposto para aumentar o conteúdo de metano na mistura, sendo que a pureza de  $\text{CH}_4$  de 96% pode ser atingida com uma recuperação de 74% e uma produtividade de  $0,048 \text{ kg}_{\text{CH}_4} \text{ kg}_{\text{adsorvente}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ .

Delgado (2007) estudou a aplicabilidade de uma resina básica (ambarlita IRA-900) na separação de  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  em um ciclo PSA, onde o modelo LDF foi usado para descrever as curvas de ruptura experimentais. O ciclo consistia nas etapas consecutivas: i) pressurização com alimentação; ii) alimentação em alta pressão e despressurização contracorrente. O desempenho do PSA foi analisado a partir de duas alimentações distintas de  $\text{CO}_2$  respectivamente iguais a 35 e 56%. Para o primeiro valor de alimentação, um produto com 97% de metano foi obtido, não ocorrendo o mesmo para o segundo valor de  $\text{CO}_2$ . De acordo com as simulações do modelo, 97% de metano pode ser obtido com a mesma configuração do PSA com o aumento do comprimento do leito, ou reduzindo a pressão baixa no ciclo e reduzindo o fluxo de alimentação.

A tecnologia PSA também foi utilizada por Silva et al. (2000) na separação da mistura de n/iso-parafinas, utilizando como adsorvente a zeólita 5A, para aumentar a octanagem da gasolina. O processo PSA foi composto por quatro etapas, sendo: pressurização; alimentação em alta pressão; despressurização e a purga em baixa pressão. A unidade do laboratório funcionou sob alta pressão de 5 bar e baixa pressão de 0,5 bar, tempo de ciclo de 13 min e a produtividade do adsorvente igual a  $0,351 \text{ mol}/(\text{min} \cdot \text{kg}_{\text{ads}})$ . O desempenho do ciclo foi aumentado a partir da implementação de vácuo na purga em baixa pressão.

Um processo de adsorção com modulação de vácuo (VSA) foi proposto por da Silva e Rodrigues (2001) usando como adsorvente *pellets* de zeólita 13X para separar uma mistura equimolar de propileno e propano. Foram avaliados os efeitos da pressão de alimentação, fração molar da alimentação, temperatura de operação e o fluxo molar total na alimentação no funcionamento do leito fixo. A coluna empacotada com *pellets* 13X produziu um fluxo rico em propileno com um grau de pureza igual a 98%, recuperação de 19%, e produtividade de  $0,785 \text{ mol/kg h}$ .

Cavenati et al. (2006a) também utilizaram um sistema VSA no estudo de remoção do dióxido de carbono do gás natural a partir do adsorvente zeólita 13X, sendo empregado o ciclo de *Skarstrom*, descrito anteriormente. Uma mistura contendo 60% de  $\text{CH}_4$ , 20% de  $\text{CO}_2$  e 20%

de  $N_2$  foi estudada em duas temperaturas, sendo os resultados avaliados em uma simples coluna operando numa unidade VSA-PSA. Nas condições testadas, o  $CO_2$  foi removido para níveis inferiores a 2%, o que está de acordo com as exigências referentes ao metano combustível com a recuperação de 80,3% de metano.

Cavenati et al. (2006b) propõem um novo processo para purificação de correntes de gás natural contaminadas com  $CO_2$  e  $N_2$ , a partir da adsorção em uma única coluna em multicamadas com modulação de pressão (LPSA). Neste processo, a mistura contaminada contendo 60% de  $CH_4$ , 20% de  $CO_2$  e 20% de  $N_2$  é colocada em contato com a zeólita 13X para remover o  $CO_2$ , sendo após isto realizada a separação do  $CH_4-N_2$  em uma segunda camada de adsorvente (CMS 3K), liberando metano em alta pressão sem necessitar recompressão. Os experimentos LPSA foram realizados em duas diferentes temperaturas, a ambiente (300K -302K) e a 323K, com uma composição de alimentação fixa. O desempenho do processo foi avaliado de acordo com o grau de pureza e a recuperação do produto ( $CH_4$ ). Em 323K foi obtida a máxima pureza de metano com 88,8% e 66,2% regenerado. Em temperatura ambiente, o produto puro foi 3% menor com regeneração em torno de 52%. Em 323K, a quantidade adsorvida em zeólita 13 X de todos os gases é pequena e a isoterma do  $CO_2$  é menos abrupta do que na temperatura ambiente. De acordo com os resultados obtidos por Cavenati et al. (2006b), foi percebido que as especificações mínimas de metano combustível não foram atingidas devido ao fato do adsorvente CMS 3K apresentar uma baixa seletividade cinética para o nitrogênio.

## **2.7 Método de Volumes Finitos aplicado à solução das equações dos modelos de engenharia**

A solução de problemas, aplicados à Engenharia Química, em especial nos processos adsorptivos, exige a aplicação de uma adequada modelagem matemática fundamentada no princípio da conservação de determinada grandeza física, seja a massa da mistura, espécie química, energia ou quantidade de movimento. Segundo Maliska (1995), existem três formas para que haja uma solução para um problema: i) métodos analíticos; ii) métodos numéricos; iii) métodos experimentais. Os dois primeiros métodos são classificados como sendo *métodos teóricos*, onde o objetivo é atingir a solução de um conjunto de equações diferenciais parciais.

Mesmo fazendo algumas considerações simplificativas nas

equações governantes do processo, em muitos casos as equações diferenciais obtidas não apresentam solução analítica.

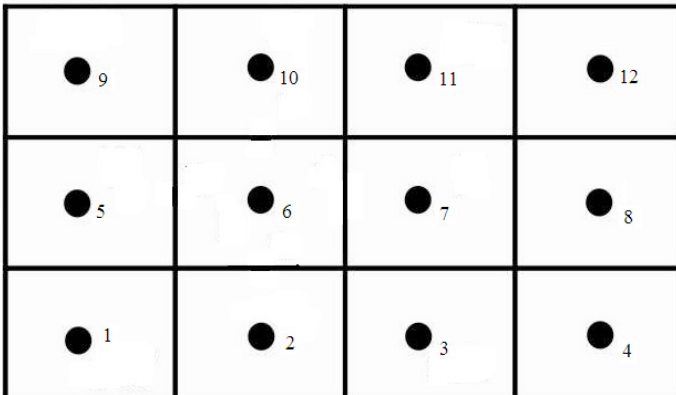
Neste contexto, faz-se necessário o uso de um método numérico para a solução das equações diferenciais. O objetivo do método numérico é de resolver uma ou mais equações diferenciais a partir da substituição das derivadas por expressões algébricas que envolvem a variável dependente.

A aproximação numérica da equação diferencial apresenta um número discreto de pontos para a solução, enquanto a analítica nos fornece infinitos pontos. Uma vez decidido pelo método numérico, o número de pontos discretos utilizados deverá proporcionar uma solução mais próxima possível da solução exata ou dos valores experimentais.

No método de volumes finitos, a partir da integração no volume e no tempo das equações diferenciais que governam o fenômeno estudado, é possível obter-se equações algébricas aproximadas, as quais representam o comportamento em termos de conservação e dependência das grandezas associadas ao processo estudado. Após a discretização das equações, o segundo passo consiste na divisão do domínio físico numa determinada quantidade de volumes de controle, constituindo uma malha computacional.

No tratamento numérico da solução da malha computacional, são encontrados dois métodos descritos por Maliska (1995): malhas estruturadas e malhas adaptativas.

As malhas estruturadas estão vinculadas diretamente a um sistema de coordenadas pré-estabelecido, sendo cartesiano, cilíndrico ou esférico e possuem uma seqüência natural de numeração, como ilustrado na figura 2.8.

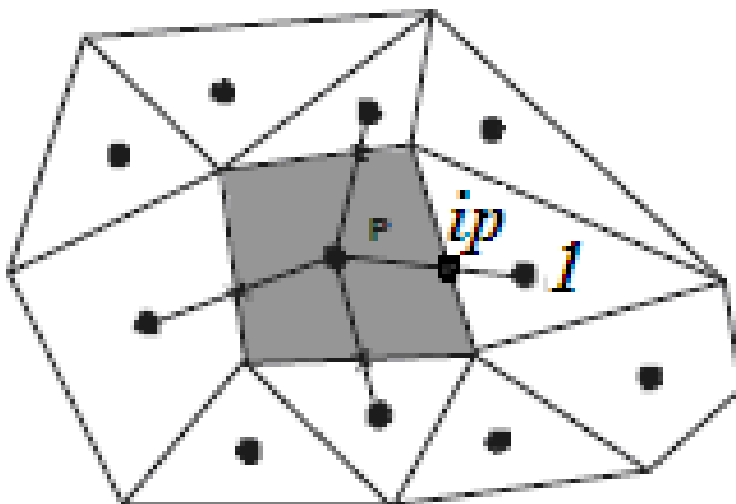


**Figura 2.8** - Malha Estruturada

De acordo com a figura 2.8, pode-se perceber que neste tipo de malha os centros dos volumes de controle interno possuem um mesmo número de centros vizinhos, no caso os pontos 6 e 7 possuem 8 centros vizinhos.

Segundo Souza e Maliska (1993), em problemas físicos onde a convecção é dominante, a influência da difusão numérica pode ocasionar graves distorções nos resultados. A utilização de malhas adaptativas, que se ajustam à física do problema, visa à minimização da difusão numérica. Neste tipo de malha é difícil estabelecer uma regra de ordenação dos pontos discretos (Maliska, 1995). A forma adaptativa da malha depende das informações dos passos da solução dos problemas, permitindo uma maior precisão da solução, em relação às malhas estruturadas de mesmo número de volumes de controle. (SOUZA e MALISKA, 1993).

Para Schneider e Maliska (2002), o desenvolvimento das metodologias que utilizam malhas não-estruturadas é motivado pela necessidade crescente de discretização de domínios cada vez mais irregulares e arbitrários em conjunto com a redução do tempo computacional de processamento. A figura 2.9 ilustra um sistema de construção de volumes de controle em uma malha não estruturada.



**Figura 2.9** - Construção de volumes de controle em malhas não estruturadas

Fonte: Schneider e Maliska (2002)

Na figura 2.9 é representada a discretização a partir de polígonos arbitrários. Neste caso o volume de controle é o próprio polígono que compõe a malha. A aproximação é realizada em cada face do polígono  $P$ , onde o ponto de integração  $ip$  não necessariamente é o ponto médio entre o centro dos volumes  $P$  e  $I$ .

Neste trabalho a discretização foi realizada em malha estruturada em função de o fluxo gasoso ocorrer somente na direção axial, o que simplifica o problema para uma malha unidimensional.

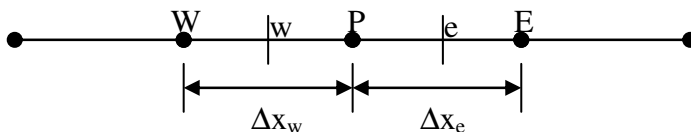
A forma de localização das grandezas pertencentes à modelagem matemática é denominada de arranjo de variáveis (Maliska, 1995), onde pode ocorrer a partir de um arranjo *co-localizado* ou *desencontrado*. No arranjo co-localizado, todas as grandezas são calculadas no centro do mesmo volume de controle, enquanto no desencontrado, as grandezas são avaliadas em centros de volumes de controle distintos ao longo da malha.

Em problemas onde é necessário o acoplamento pressão-velocidade, o arranjo desencontrado apresenta maior consistência física comparado ao arranjo co-localizado, embora apresente maior complexidade computacional.

### 2.7.1 Funções de Interpolação

A partir da aplicação do método de volumes finitos para a transformação das equações diferenciais parciais em equações algébricas, faz-se necessário o conhecimento das grandezas físicas nas faces dos volumes de controle pertencentes à malha computacional.

A figura 2.10 representa o processo de discretização unidimensional, onde os pontos  $W$ ,  $P$  e  $E$  representam os centros dos volumes de controle enquanto os pontos  $w$  e  $e$  as interfaces. Uma função de interpolação tem por finalidade estabelecer uma relação matemática entre os pontos  $W$  e  $P$  ou  $P$  e  $E$  que possibilite a determinação do valor e das derivadas da grandeza física nos pontos  $w$  ou  $e$ .



**Figura 2.10** - Discretização unidimensional

Fonte: Maliska (1995, p. 82).



A decisão por uma função de interpolação pode comprometer todo um resultado numérico, caso não seja analisada a relevância do termo convectivo das equações.

Em Maliska (1995) encontra-se um estudo referente às funções de interpolação aplicadas a um problema unidimensional, especialmente utilizando o esquema CDS (*diferenças centrais*), *upwind* (*Upstream Differencing Scheme*) e o WUDS (*Weighted Upstream Differencing Scheme*).

A aproximação por diferenças centrais, principalmente aplicada em problemas puramente difusivos, consiste nas seguintes substituições das grandezas nas faces leste e oeste e suas respectivas derivadas, de acordo com a figura 2.10:

$$\phi_e = \frac{\phi_E + \phi_P}{2} \qquad \phi_w = \frac{\phi_W + \phi_P}{2} \qquad (2.9)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_e = \frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x_e} \qquad \left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_w = \frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x_w} \qquad (2.10)$$

No caso as equações 2.9-2.10 consideram que as faces estejam situadas no meio da distância entre os centros dos volumes de controle, onde  $\phi$  representa uma grandeza física. Aplicando as diferenças centrais, nos termos convectivos, sendo estes dominantes, ocorre instabilidade, produzindo soluções que apresentam oscilações numéricas em regiões de grandes gradientes.

Uma forma de garantir a positividade dos coeficientes da equação discretizada é a utilização do esquema *upwind*. Neste tipo de interpolação as expressões para o valor da grandeza nas faces, para uma velocidade positiva, são dadas por:

$$\phi_w = \phi_W \qquad \phi_e = \phi_P \qquad (2.11)$$

A aproximação através do esquema *upwind*, de acordo com a figura 2.10, é feita de acordo com o sentido do escoamento, onde o valor da grandeza na face é aproximado ao do centro do volume de controle imediatamente anterior. A equação 2.11 representa as aproximações para um fluxo de W para P, isto é para uma velocidade positiva. No caso de uma velocidade em sentido oposto, as aproximações são iguais a:

$$\phi_w = \phi_P \qquad \phi_e = \phi_E \qquad (2.12)$$

Segundo Maliska (1995), o esquema *upwind* apresenta a

vantagem de eliminar a oscilação numérica, mas em contrapartida não representa o real gradiente do problema, produzindo a difusão numérica.

O método WUDS (*Weighted Upstream Differencing Scheme*) avalia a influência dos termos difusivos e convectivos na física do problema a partir de dois coeficientes denominados de alfa ( $\alpha$ ) e beta ( $\beta$ ). Os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  estão relacionados, respectivamente, aos termos convectivos e difusivos das equações aproximadas, cujos valores são dependentes do número de Peclet ( $Pe$ ) da malha, conforme Raithby (1976):

$$\alpha_e = \frac{P_e^2}{10 + 2P_e^2} \quad (2.13)$$

$$\beta_e = \frac{1 + 0,005P_e^2}{1 + 0,05P_e^2} \quad (2.14)$$

O número de Peclet da malha estabelece a relação entre os fluxos convectivo e difusivo, sendo calculado pela expressão:

$$Pe = \frac{\rho u \Delta x}{\varepsilon D_L} \quad (2.15)$$

onde  $\rho$  é a massa específica da mistura gasosa,  $u$  a velocidade superficial,  $\Delta x$  a distância entre dois centros de volume de controle da malha,  $\varepsilon$  a porosidade do leito e  $D_L$  o coeficiente de dispersão mássico axial.

As grandezas e suas derivadas nas faces leste e oeste dos volumes de controle, de acordo com o esquema WUDS, numa formulação totalmente explícita, são dadas por:

$$\phi_e = \left(\frac{1}{2} + \alpha_e\right)\phi_P + \left(\frac{1}{2} - \alpha_e\right)\phi_E \quad (2.16)$$

$$\left.\frac{\partial \phi}{\partial x}\right|_e = \beta_e \left(\frac{\phi_E - \phi_P}{\Delta x}\right) \quad (2.17)$$

$$\phi_w = \left(\frac{1}{2} + \alpha_w\right)\phi_W + \left(\frac{1}{2} - \alpha_w\right)\phi_P \quad (2.18)$$

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial x} \right|_w = \beta_w \left( \frac{\phi_P - \phi_W}{\Delta x} \right) \quad (2.19)$$

Analisando as equações (2.16) a (2.19), pode-se recair nos esquemas CDS ou *upwind* dependendo dos valores atribuídos aos coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$ . No caso de  $\alpha = 0$  e  $\beta = 1$ , as equações (2.16) a (2.19) ficam iguais às equações (2.9) e (2.10), recaindo no esquema CDS. Para  $\alpha = \frac{1}{2}$  ou  $\alpha = -\frac{1}{2}$  e  $\beta = 0$ , tem-se o termo convectivo dominante no problema, onde as equações (2.16) a (2.19) ficam iguais às equações (2.11) e (2.12), respectivamente, representando o esquema *upwind*.

Na próxima seção será apresentada a modelagem matemática e numérica aplicada à solução de um processo adsorptivo em uma coluna de leito fixo. As equações de balanço de massa da mistura, quantidade de movimento, energia e espécie química foram discretizadas a partir do Método dos Volumes Finitos, sendo utilizado o arranjo co-localizado na malha computacional e o esquema WUDS para avaliação dos valores das grandezas nas faces dos volumes de controle.

### 3 MODELAGEM MATEMÁTICA

O modelo usado para descrever a dinâmica do leito fixo é derivado dos balanços de massa, energia e quantidade de movimento, incluindo as seguintes considerações:

- 1) Fluxo gasoso na direção axial;
- 2) Equilíbrio térmico entre o gás e as partículas adsorventes;
- 3) A taxa de transferência de massa é representada pelo modelo LDF (Força Motriz Linear);
- 4) A fase gasosa comporta-se com gás ideal;
- 5) Os gradientes de concentração e temperatura na direção radial são desprezíveis.

#### 3.1 Discretização das Equações Governantes do Fenômeno

➤ Equação de conservação da massa na fase gasosa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{-1}{\varepsilon L} \left( \frac{\partial u}{\partial z} C + u \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \sum_{i=1}^{i=n} \frac{N_i}{\varepsilon} \quad (3.1)$$

Para o termo IV, tem-se que  $N_i = (1 - \varepsilon) \rho_p \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}$ , onde a adsorção analisada é mono-componente, logo  $i=1$ .

Desta forma, a equação pode ser escrita:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{-1}{\varepsilon L} \left( \frac{\partial u}{\partial z} C + u \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{(1 - \varepsilon) \rho_p}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (3.2)$$

Onde:  $C$  – Concentração total do gás

$t$  – Tempo

$\varepsilon$  – Fração de vazios do leito (porosidade)

$L$  – Comprimento do leito

$u$  – Velocidade superficial

$z$  – Coordenada axial adimensional

Aplicando o Método de Volumes Finitos, formulação explícita, a cada termo da equação (3.2), tem-se:

Termo I:

$$\int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial C}{\partial t} dt dz = \left[ C|_P^{t+\Delta t} - C|_P^t \right] \Delta z \quad (3.3)$$

Termo II:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{\partial u}{\partial z} C dz dt = C|_P^t \left[ u|_n^t - u|_s^t \right] \Delta t \quad (3.4)$$

Aplicando o esquema WUDS em (3.4):

$$C|_P^t \Delta t \left\{ \left[ \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) u|_P^t + \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) u|_N^t \right] - \left[ \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) u|_S^t + \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) u|_P^t \right] \right\} \quad (3.5)$$

onde  $\alpha_n$  e  $\alpha_s$  são os coeficientes do esquema WUDS calculados a partir do número de Peclet.

Termo III:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{\partial C}{\partial z} u dz dt = u|_P^t \left[ C|_n^t - C|_s^t \right] \Delta t \quad (3.6)$$

Aplicando o esquema WUDS em (3.6):

$$u|_P^t \Delta t \left\{ \left[ \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) C|_P^t + \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) C|_N^t \right] - \left[ \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) C|_S^t + \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) C|_P^t \right] \right\} \quad (3.7)$$

Termo IV:

$$\int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} dt dz = \left[ \bar{q}|_P^{t+\Delta t} - \bar{q}|_P^t \right] \Delta z \quad (3.8)$$

Substituindo-se as equações (3.3), (3.5), (3.7) e (3.8) em (3.2) obtém-se:

$$\begin{aligned}
[C|_p^{t+\Delta t} - C|_p^t] \Delta z = & \frac{-1}{\varepsilon L} \left\{ C|_p^t \Delta t \left[ \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) u|_p^t + \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) u|_N^t - \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) u|_s^t - \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) u|_p^t \right] \right\} - \\
& - \frac{1}{\varepsilon L} u|_p^t \Delta t \left[ \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) C|_p^t + \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) C|_N^t - \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) C|_s^t - \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) C|_p^t \right] - \\
& - \frac{(1-\varepsilon)\rho_p}{\varepsilon} [\bar{q}|_p^{t+\Delta t} - \bar{q}|_p^t] \Delta z
\end{aligned} \tag{3.9}$$

Tomando agora  $t + \Delta t$  como  $n+1$  e  $t$  como  $n$ , dividindo a equação (3.9) por  $\Delta z$  e isolando  $C|_p^{t+\Delta t}$ , obtém-se:

$$\begin{aligned}
C|_p^{n+1} = C|_p^n \left[ 1 - \frac{2\Delta t}{\varepsilon L \Delta z} \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) u|_p^n + \frac{2\Delta t}{\varepsilon L \Delta z} \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) u|_N^n - \frac{\Delta t}{\varepsilon L \Delta z} \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) u|_N^n + \frac{\Delta t}{\varepsilon L \Delta z} \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) u|_s^n \right] - \\
- \frac{\Delta t}{\varepsilon L \Delta z} \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) u|_p^n C|_N^n + \frac{\Delta t}{\varepsilon L \Delta z} \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) u|_p^n C|_s^n - \frac{(1-\varepsilon)\rho_p}{\varepsilon} [\bar{q}|_p^{n+1} - \bar{q}|_p^n]
\end{aligned} \tag{3.10}$$

A equação (3.10) pode ser reescrita na forma:

$$C|_p^{n+1} = A_p C|_p^n + A_n C|_N^n + A_s C|_s^n + S_p \tag{3.11}$$

onde,

$$\begin{aligned}
A_p = 1 - \frac{2\Delta t}{\varepsilon L \Delta z} \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) u|_p^n + \frac{2\Delta t}{\varepsilon L \Delta z} \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) u|_N^n - \frac{\Delta t}{\varepsilon L \Delta z} \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) u|_N^n + \\
+ \frac{\Delta t}{\varepsilon L \Delta z} \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) u|_s^n
\end{aligned}$$

$$A_n = - \frac{\Delta t}{\varepsilon L \Delta z} \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) u|_p^n$$

$$A_s = \frac{\Delta t}{\varepsilon L \Delta z} \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) u|_p^n$$

$$S_p = - \frac{(1-\varepsilon)\rho_p}{\varepsilon} [\bar{q}|_p^{n+1} - \bar{q}|_p^n]$$

A variação da pressão total na coluna com o tempo é descrita por:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = RT_g \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{P}{T_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} \quad (3.12)$$

Integrando no espaço e no tempo a equação (3.12), obtém-se:

$$\int_s^{n+t+\Delta t} \int_t \frac{\partial P}{\partial t} dt dz = RT_g \int_s^{n+t+\Delta t} \int_t \frac{\partial C}{\partial t} dt dz + \frac{P}{T_g} \int_s^{n+t+\Delta t} \int_t \frac{\partial T_g}{\partial t} dt dz$$

$$\left[ P|_P^{n+1} - P|_P^n \right] \Delta z = RT_g \left[ C|_P^{n+1} - C|_P^n \right] \Delta z + \frac{P|_P^n}{T_g|_P} \left[ T_g|_P^{n+1} - T_g|_P^n \right] \Delta z$$

$$P|_P^{n+1} = P|_P^n + RT_g \left[ C|_P^{n+1} - C|_P^n \right] + \frac{P|_P^n}{T_g|_P} \left[ T_g|_P^{n+1} - T_g|_P^n \right] \quad (3.13)$$

onde  $T_g$  é a temperatura na fase gasosa e  $R$  é a constante universal dos gases ideais.

A velocidade superficial está relacionada com o gradiente da pressão ao longo da coluna, de acordo com equação de *Ergun*:

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150L\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u + \frac{1.75L(1-\varepsilon)\rho_g}{\varepsilon^3 d_p} u^2 \quad (3.14)$$

onde  $\mu$  é a viscosidade e  $\rho_g$  é a concentração mássica da mistura gasosa e  $d_p$  é o diâmetro da partícula adsorvente.

Integrando cada termo da equação (3.14) no espaço e no tempo, obtém-se:

Termo I:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n -\frac{\partial P}{\partial z} dz dt = -\left[ P|_n^n - P|_s^n \right] \Delta t \quad (3.15)$$

Termo II:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{150L\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u dz dt = \frac{150L\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u|_p^n \Delta z \Delta t \quad (3.16)$$

Termo III:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{1.75L(1-\varepsilon)\rho_g}{\varepsilon^3 d_p} u^2 dt dz = \frac{1.75L(1-\varepsilon)\rho_g}{\varepsilon^3 d_p} (u|_p^n)^2 \Delta z \Delta t \quad (3.17)$$

Aplicando na equação (3.15) o esquema WUDS, obtém-se

$$\begin{aligned} -P|_n^n \Delta t + P|_s^n \Delta t &= -\left(\frac{1}{2} + \alpha_n\right) P|_p^n \Delta t - \left(\frac{1}{2} - \alpha_n\right) P|_N^n \Delta t + \left(\frac{1}{2} + \alpha_s\right) P|_s^n \Delta t + \left(\frac{1}{2} - \alpha_s\right) P|_p^n \Delta t = \\ &= \Delta t P|_p^n \left[ \left(\frac{1}{2} - \alpha_s\right) - \left(\frac{1}{2} + \alpha_n\right) \right] - \Delta t P|_N^n \left(\frac{1}{2} - \alpha_n\right) + \Delta t P|_s^n \left(\frac{1}{2} + \alpha_s\right) \end{aligned} \quad (3.18)$$

Substituindo-se as equações (3.15), (3.16), (3.17) e (3.18) em (3.14), obtém-se:

$$\begin{aligned} \Delta t P|_p^n \left[ \left(\frac{1}{2} - \alpha_s\right) - \left(\frac{1}{2} + \alpha_n\right) \right] - \Delta t P|_N^n \left(\frac{1}{2} - \alpha_n\right) + \Delta t P|_s^n \left(\frac{1}{2} + \alpha_s\right) &= \quad (3.19) \\ = \frac{150 L \mu (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u|_p^n \Delta z \Delta t + \frac{1.75 L (1 - \varepsilon) \rho_g}{\varepsilon^3 d_p} (u|_p^n)^2 \Delta z \Delta t \end{aligned}$$

Dividindo por  $\Delta z \Delta t$  todos os termos da equação (3.19), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{P|_p^n}{\Delta z} \left[ \left(\frac{1}{2} - \alpha_s\right) - \left(\frac{1}{2} + \alpha_n\right) \right] - \frac{P|_N^n}{\Delta z} \left(\frac{1}{2} - \alpha_n\right) + \frac{P|_s^n}{\Delta z} \left(\frac{1}{2} + \alpha_s\right) &= \quad (3.20) \\ = \frac{150L\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u|_p^n + \frac{1.75L(1-\varepsilon)\rho_g}{\varepsilon^3 d_p} (u|_p^n)^2 \end{aligned}$$

A equação (3.20) pode ser escrita na forma:

$$a(u|_p)^2 + bu|_p + c = 0 \quad (3.21)$$

onde,



$$a = \frac{1.75L(1-\varepsilon)\rho_g}{\varepsilon^3 d_p} \quad b = \frac{150L\mu(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2}$$

$$c = \frac{-P|_P^n}{\Delta z} \left[ \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) - \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) \right] + \frac{P|_N^n}{\Delta z} \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) - \frac{P|_S^n}{\Delta z} \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right)$$

A solução para a equação (3.21) é dada por:

$$u|_P^n = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4a.c}}{2a} \quad (3.22)$$

➤ **Equação da Conservação da Espécie Química na Fase Sólida:**

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_{s,i} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (3.23)$$

onde  $k_{s,i}$  é o valor do parâmetro do modelo LDF para cada componente e foi estimado a partir da expressão proposta por Farooq e Ruthven (1990b), considerando as resistências à transferência de massa no microporo, macroporo e filme, adaptados para *pellets* cilíndricos.

$$k_{s,i} = \left[ \frac{r_p q_{iF}}{2k_f P y_{iF}} + \frac{r_p^2 q_{iF} \tau}{8\varepsilon_{macro} D_{i-H_e} P y_{iF}} + \frac{r_c^2}{15D_c} \right]^{-1} \quad (3.24)$$

onde  $r_p$  é o raio da partícula adsorvente,  $k_f$  é o coeficiente de transferência de massa externo,  $\tau$  é a tortuosidade da rede de macroporo,  $r_c$  é raio dos cristais de zeólitas e  $D_c$  é a difusividade intracristalina, onde os valores deste parâmetro para o dióxido de carbono, metano e hélio foram usados respectivamente como 0.2, 0.9 e  $3.10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . (BAKKER *et al.*, 1997).

O coeficiente de transferência externo de massa foi estimado com a seguinte correlação (DWIVEDI e UPADHYAY, 1977):

$$k_f = \frac{v_o}{Sc^{2/3}} \left( \frac{0,765}{(\text{Re } \varepsilon)^{0,82}} \right) + \left( \frac{0,365}{(\text{Re } \varepsilon)^{0,386}} \right) \quad (3.25)$$

onde  $v_o$  é a velocidade intersticial inicial,  $\text{Re}$  é o número de Reynolds das partículas, sendo calculado a partir da vazão de alimentação, e  $Sc$  é o número de Schmidt, sendo estes parâmetros calculados pelas equações:

$$\text{Re} = v_o \rho_g d_p / \mu \quad (3.26)$$

$$Sc = \mu / (\rho_g D_m) \quad (3.27)$$

A concentração adsorvida em equilíbrio com a fase gasosa,  $q_i^*$ , é calculada a partir da isoterma de Langmuir estendida (DELGADO *et al.*, 2006b):

$$q_i^* = \frac{P y_i \varepsilon_p}{RT \rho_p} + \frac{q_{\max,i} b_i f_i P y_i}{1 + \sum_{j=1}^{j=n} f_j b_j P y_j} \quad (3.28)$$

onde o primeiro termo refere-se à quantidade da espécie química  $i$  retida nos poros adsorventes e  $f_i$  é o fator de interação empírico que leva em conta a possível interação lateral entre os adsorbatos na fase adsorvida.

Para calcular  $q_{iF}$ , aplica-se na equação (3.28) a fração molar da espécie química adsorvida igual ao valor de alimentação, sendo  $y_i = y_F$ , onde se obtém:

$$q_{iF} = \frac{P_o y_{iF} \varepsilon_p}{RT_g \rho_p} + \frac{q_{\max,i} f_i b_i P_o y_{iF}}{1 + \sum_{j=1}^{j=n} f_j b_j P_o y_{jF}} \quad (3.29)$$

Aplicando-se o Método de Volumes Finitos na equação (3.23), obtém-se:

$$\int_s^{n} \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} dt dz = \int_s^{n} \int_t^{t+\Delta t} k_{si} (q_i^* - \bar{q}_i) dt dz$$

$$\left( \bar{q}_i \Big|_P^{n+1} - \bar{q}_i \Big|_P^n \right) \Delta z = k_{si} \left( q_i^* \Big|_P^n - \bar{q}_i \Big|_P^n \right) \Delta t \Delta z$$

$$\bar{q}_i|_P^{n+1} = \bar{q}_i|_P^n + k_{si}\Delta t \left( q_i^*|_P^n - \bar{q}_i|_P^n \right) \quad (3.30)$$

➤ **Equação da Conservação da Espécie Química na Fase Gasosa:**

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} = \frac{D_L}{L^2 C} \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{D_L}{L^2} \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon L} \frac{\partial y_i}{\partial z} - \frac{N_i}{\varepsilon C} + \left( \sum_{i=1}^{i=n} N_i \right) y_i \quad (3.31)$$

Como  $N_i = (1-\varepsilon)\rho_p k_s (q_i^* - \bar{q}_i)$ , pode-se reescrever a equação (3.31) na seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_i}{\partial t} = & \frac{D_L}{L^2 C} \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{D_L}{L^2} \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon L} \frac{\partial y_i}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon C} \rho_p k_s (q_i^* - \bar{q}_i) + \\ & + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon C} \rho_p k_s (q_i^* - \bar{q}_i) y_i \end{aligned}$$

$$\begin{array}{ccccc} \text{I} & \text{II} & \text{III} & \text{IV} & \text{V} \\ \frac{\partial y_i}{\partial t} = & \frac{D_L}{L^2 C} \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{D_L}{L^2} \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon L} \frac{\partial y_i}{\partial z} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon C} \rho_p k_s (y_i - 1)(q_i^* - \bar{q}_i) \end{array} \quad (3.32)$$

Aplicando o Método de Volumes Finitos em cada termo da equação (3.32), tem-se que:

Termo I:

$$\int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial y_i}{\partial t} dt dz = \left( y_i|_P^{n+1} - y_i|_P^n \right) \Delta z \quad (3.33)$$

Termo II:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{D_L}{L^2 C} \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial y_i}{\partial z} dz dt \quad (3.34)$$

Como a equação (3.31) é a equação da conservação da espécie química  $i$ , escrita para a concentração  $y_i$ , pode-se admitir que o termo

$\frac{D_L}{L^2 C} \frac{\partial C}{\partial z}$  não varia no volume de controle centrado em P. Assim tem-se,

$$\frac{D_L}{L^2 C} \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{D_L}{L^2 C|_P^n} \frac{(C_N - C_S)}{2\Delta z} \quad (3.35)$$

Integrando  $\frac{\partial y_i}{\partial z}$  no espaço e tempo, obtém-se:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{\partial y_i}{\partial z} dz dt = (y_i|_n^n - y_i|_s^n) \Delta t \quad (3.36)$$

Aplicando o esquema WUDS na equação (3.36), obtém-se:

$$\begin{aligned} (y_i|_n^n - y_i|_s^n) \Delta t &= y_i|_P^n \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) + y_i|_N^n \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) - y_i|_S^n \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) - y_i|_P^n \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) = \\ &= y_i|_P^n \Delta t (\alpha_n + \alpha_s) + y_i|_N^n \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) - y_i|_S^n \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) \end{aligned} \quad (3.37)$$

Substituindo-se as equações (3.35) e (3.37) em (3.34), obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{D_L \Delta t}{L^2 C|_P^n} \frac{(C_N - C_S)}{2\Delta z} y_i|_P^n (\alpha_n + \alpha_s) + \frac{D_L \Delta t}{L^2 C|_P^n} \frac{(C_N - C_S)}{2\Delta z} y_i|_N^n \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) - \\ - \frac{D_L \Delta t}{L^2 C|_P^n} \frac{(C_N - C_S)}{2\Delta z} y_i|_S^n \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) \end{aligned} \quad (3.38)$$

Termo III:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{D_L}{L^2} \frac{\partial^2 y_i}{\partial z^2} dz dt = \frac{D_L}{L^2} \left[ \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_n^n - \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_s^n \right] \Delta t \quad (3.39)$$

Os gradientes das equações foram aproximados pelo esquema WUDS, representados pelas equações (3.40) e (3.41):

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_n = \beta_n \frac{(\phi|_N - \phi|_P)}{\Delta z} \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} \Big|_s = \beta_s \frac{(\phi|_P - \phi|_S)}{\Delta z} \quad (3.41)$$

Aplicando (3.40) e (3.41) em (3.39) obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z} \left[ \beta_n (y_i|_N^n - y_i|_P^n) - \beta_s (y_i|_P^n - y_i|_S^n) \right] &= \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z} \beta_n y_i|_N^n - \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z} \beta_n y_i|_P^n - \\ & - \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z} \beta_s y_i|_P^n + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z} \beta_s y_i|_S^n = \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z} y_i|_P^n (-\beta_n - \beta_s) + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z} \beta_s y_i|_S^n + \\ & + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z} \beta_n y_i|_N^n \end{aligned} \quad (3.42)$$

Termo IV:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n -\frac{u}{\varepsilon L} \frac{\partial y_i}{\partial z} dz dt = -\frac{u}{\varepsilon L} \Big|_P^n \left[ y_i|_n^n - y_i|_s^n \right] \Delta t \quad (3.43)$$

Aplicando o esquema WUDS na equação (3.43), obtém-se:

$$\begin{aligned} & -\frac{u|_P^n}{\varepsilon L} \Delta t \left[ \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) y_i|_P^n + \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) y_i|_N^n - \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) y_i|_S^n - \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) y_i|_P^n \right] = \\ & = -\frac{u|_P^n}{\varepsilon L} \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) y_i|_P^n - \frac{u|_P^n}{\varepsilon L} \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) y_i|_N^n + \frac{u|_P^n}{\varepsilon L} \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) y_i|_S^n + \\ & \quad + \frac{u|_P^n}{\varepsilon L} \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) y_i|_P^n = \\ & = y_i|_P^n \left( -\frac{u|_P^n}{\varepsilon L} \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) + \frac{u|_P^n}{\varepsilon L} \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) \right) - \frac{u|_P^n}{\varepsilon L} \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) y_i|_N^n + \\ & \quad + \frac{u|_P^n}{\varepsilon L} \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) y_i|_S^n \end{aligned} \quad (3.44)$$

Termo V:

$$\int_s^{t+\Delta t} \int_t \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon C} \rho_p k_s (y_i - 1) (q_i^* - \bar{q}_i) dt dz = \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon C_p^n} \rho_p k_s (y_i|_p^n - 1) (q_i^*|_p^n - \bar{q}_i|_p^n) \Delta z \quad (3.45)$$

Substituindo-se as equações (3.33), (3.38), (3.42), (3.44) e (3.45) em (3.32), obtém-se:

$$\begin{aligned} (y_i|_p^{n+1} - y_i|_p^n) \Delta z &= \frac{D_L \Delta t}{L^2 C_p^n} \frac{(C|_N^n - C|_S^n)}{2\Delta z} y_i|_p^n (\alpha_n + \alpha_s) + \frac{D_L \Delta t}{L^2 C_p^n} \frac{(C|_N^n - C|_S^n)}{2\Delta z} y_i|_N^n \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) - \\ &- \frac{D_L \Delta t}{L^2 C_p^n} \frac{(C|_N^n - C|_S^n)}{2\Delta z} y_i|_S^n \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z} y_i|_p^n (-\beta_n - \beta_s) + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z} \beta_s y_i|_S^n + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z} \beta_n y_i|_N^n + \\ &+ y_i|_p^n \left( -\frac{u|_p^n}{\varepsilon L} \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) + \frac{u|_p^n}{\varepsilon L} \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) \right) - \frac{u|_p^n}{\varepsilon L} \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) y_i|_N^n + \frac{u|_p^n}{\varepsilon L} \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) y_i|_S^n + \\ &+ \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon C_p^n} \rho_p k_s (y_i|_p^n - 1) (q_i^*|_p^n - \bar{q}_i|_p^n) \Delta z \Delta t \end{aligned}$$

Dividindo a equação (3.46) por  $\Delta z$ , obtém-se:

$$\begin{aligned} (y_i|_p^{n+1} - y_i|_p^n) &= \frac{D_L \Delta t}{L^2 C_p^n} \frac{(C|_N^n - C|_S^n)}{2\Delta z^2} y_i|_p^n (\alpha_n + \alpha_s) + \frac{D_L \Delta t}{L^2 C_p^n} \frac{(C|_N^n - C|_S^n)}{2\Delta z^2} y_i|_N^n \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) - \\ &- \frac{D_L \Delta t}{L^2 C_p^n} \frac{(C|_N^n - C|_S^n)}{2\Delta z^2} y_i|_S^n \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z^2} y_i|_p^n (-\beta_n - \beta_s) + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z^2} \beta_s y_i|_S^n + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z^2} \beta_n y_i|_N^n + \\ &+ y_i|_p^n \left( -\frac{u|_p^n}{\varepsilon L \Delta z} \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) + \frac{u|_p^n}{\varepsilon L \Delta z} \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) \right) - \frac{u|_p^n}{\varepsilon L \Delta z} \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) y_i|_N^n + \\ &+ \frac{u|_p^n}{\varepsilon L \Delta z} \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) y_i|_S^n + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon C_p^n} \rho_p k_s (y_i|_p^n - 1) (q_i^*|_p^n - \bar{q}_i|_p^n) \Delta t \end{aligned}$$

ou ainda,

$$\begin{aligned}
y_i|_P^{n+1} = & y_i|_P^n \left[ 1 + \frac{D_L \Delta t}{L^2 C_P^n} \frac{(C_N^n - C_S^n)}{2\Delta z^2} (\alpha_n + \alpha_s) - \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z^2} (\beta_n + \beta_s) - \frac{u_P^n \Delta t}{\varepsilon L \Delta z} (\alpha_n + \alpha_s) \right] + \\
& + y_i|_N \left[ \frac{D_L \Delta t}{L^2 C_P^n} \frac{(C_N^n - C_S^n)}{2\Delta z^2} \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z^2} \beta_n - \frac{u_P^n}{\varepsilon L \Delta z} \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) \right] + \\
& + y_i|_S \left[ -\frac{D_L \Delta t}{L^2 C_P^n} \frac{(C_N^n - C_S^n)}{2\Delta z^2} \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z^2} \beta_s + \frac{u_P^n}{\varepsilon L \Delta z} \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) \right] + \\
& + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon C_P^n} \rho_p k_s (y_i|_P^n - 1) (q_i^*|_P^n - \bar{q}_i|_P^n) \Delta t
\end{aligned}$$

A equação (3.47) pode ser escrita na forma:

$$y_i|_P^{n+1} = A_p y_i|_P^n + A_n y_i|_N^n + A_s y_i|_S^n + S \quad (3.48)$$

onde,

$$\begin{aligned}
A_p = & 1 + \frac{D_L \Delta t}{L^2 C_P^n} \frac{(C_N^n - C_S^n)}{2\Delta z^2} (\alpha_n + \alpha_s) - \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z^2} (\beta_n + \beta_s) - \frac{u_P^n \Delta t}{\varepsilon L \Delta z} (\alpha_n + \alpha_s) \\
A_n = & \frac{D_L \Delta t}{L^2 C_P^n} \frac{(C_N^n - C_S^n)}{2\Delta z^2} \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z^2} \beta_n - \frac{u_P^n}{\varepsilon L \Delta z} \Delta t \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) \\
A_s = & -\frac{D_L \Delta t}{L^2 C_P^n} \frac{(C_N^n - C_S^n)}{2\Delta z^2} \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) + \frac{D_L \Delta t}{L^2 \Delta z^2} \beta_s + \frac{u_P^n}{\varepsilon L \Delta z} \Delta t \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) \\
S = & \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon C_P^n} \rho_p k_s (y_i|_P^n - 1) (q_i^*|_P^n - \bar{q}_i|_P^n) \Delta t
\end{aligned}$$

➤ **Equação de conservação da energia no interior da coluna:**

VI

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{1}{(\varepsilon + (1-\varepsilon)\varepsilon_p) C_{c_{v,g}} + (1-\varepsilon)\rho_p c_{ps}}$$

$$\begin{aligned}
& \text{I} \quad \text{II} \quad \text{III} \quad \text{IV} \quad \text{V} \\
& \left[ \frac{\lambda}{L^2} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - \frac{u C_{p,g}}{L} \frac{\partial T_g}{\partial z} + \sum_{i=1}^{i=n} (1-\varepsilon) \rho_p (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - \frac{2h_w}{R_i} (T_g - T_w) + \varepsilon R T_g \frac{\partial C}{\partial t} \right] \quad (3.49)
\end{aligned}$$

Integrando no volume e no tempo cada termo da equação (3.49):

Termo I:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{\lambda}{L^2} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} dz dt = \frac{\lambda}{L^2} \left[ \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_n^n - \left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_s^n \right] \Delta t \quad (3.50)$$

Aplicando o esquema WUDS na equação (3.50), obtém-se:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{\lambda}{L^2} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} dz dt = \frac{\lambda \Delta t}{L^2} \left[ \frac{\beta_n}{\Delta z} \left( T_g|_N^n - T_g|_P^n \right) - \frac{\beta_s}{\Delta z} \left( T_g|_P^n - T_g|_S^n \right) \right] \quad (3.51)$$

Termo II:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{u C c_{p,g}}{L} \frac{\partial T_g}{\partial z} dz dt = \frac{u C c_{p,g}}{L} \left[ T_g|_n^n - T_g|_s^n \right] \Delta t \quad (3.52)$$

Aplicando WUDS na equação (3.52), obtém-se:

$$\begin{aligned} \int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{u C c_{p,g}}{L} \frac{\partial T_g}{\partial z} dz dt &= \frac{u|_P^n C|_P^n c_{p,g}}{L} \Delta t \left[ \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) T_g|_P^n + \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) T_g|_N^n \right] - \\ &- \frac{u|_S^n C|_S^n c_{p,g}}{L} \Delta t \left[ \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) T_g|_S^n + \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) T_g|_P^n \right] \end{aligned} \quad (3.53)$$

Termo III:

$$\int_s^n \int_t^{t+\Delta t} (1 - \varepsilon) \rho_p (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} dt dz = (1 - \varepsilon) \rho_p (-\Delta H_i) \Delta z \left[ \bar{q}_i|_P^{n+1} - \bar{q}_i|_P^n \right] \quad (3.54)$$

Termo IV:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n \frac{2h_w}{R_i} (T_g - T_w) dz dt = \frac{2h_w}{R_i} \left( T_g|_P^n - T_w|_P^n \right) \Delta z \Delta t \quad (3.55)$$

Termo V:

$$\int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \varepsilon R T_g \frac{\partial C}{\partial t} dz dt = \varepsilon R T_g|_P^n \left( C|_P^{n+1} - C|_P^n \right) \Delta z \quad (3.56)$$



Termo VI:

$$\int_s^{n+t+\Delta t} \int_t \frac{\partial T_g}{\partial t} dt dz = \left[ T_g \Big|_P^{n+1} - T_g \Big|_P^n \right] \Delta z \quad (3.57)$$

Substituindo-se as equações (3.51), (3.53), (3.54), (3.55), (3.56) e (3.57) na equação (3.49), obtém-se:

$$\begin{aligned} \Delta z \left[ T_g \Big|_P^{n+1} - T_g \Big|_P^n \right] &= \frac{1}{(\varepsilon + (1-\varepsilon)\varepsilon_p) C_{v,g} + (1-\varepsilon)\rho_p c_{p,s}} \cdot \\ &\cdot \left\{ \frac{\lambda \Delta t}{L^2} \left[ \frac{\beta_n}{\Delta z} \left( T_g \Big|_N^n - T_g \Big|_P^n \right) - \frac{\beta_s}{\Delta z} \left( T_g \Big|_P^n - T_g \Big|_S^n \right) \right] - \frac{u_P^n C_P^n c_{p,g} \Delta t}{L} \cdot \right. \\ &\cdot \left[ \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) T_g \Big|_P^n + \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) T_g \Big|_N^n - \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) T_g \Big|_S^n - \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) T_g \Big|_P^n \right] + \\ &+ (1-\varepsilon)\rho_p (-\Delta H_i) \Delta z (\bar{q}_i \Big|_P^{n+1} - \bar{q}_i \Big|_P^n) - \frac{2h_w}{R_i} \Delta z \Delta t \left( T_g \Big|_P^n - T_w \Big|_P^n \right) + \\ &\left. + \varepsilon R T_g \Big|_P^n \Delta z \left( C_P^{n+1} - C_P^n \right) \right\} \end{aligned}$$

$$\text{Denominando } fator = \frac{1}{(\varepsilon + (1-\varepsilon)\varepsilon_p) C_P^n c_{v,g} \Big|_P^n + (1-\varepsilon)\rho_p c_{p,s} \Big|_P^n} e$$

isolando  $T_g \Big|_P^{n+1}$ , obtém-se:

$$\begin{aligned} T_g \Big|_P^{n+1} &= T_g \Big|_P^n \cdot fator \left[ \frac{1}{fator} - \frac{\lambda \Delta t}{L^2} \frac{\beta_n}{\Delta z^2} - \frac{\lambda \Delta t}{L^2} \frac{\beta_s}{\Delta z^2} - \frac{u_P^n C_P^n c_{p,g} \Delta t}{L \Delta z} \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) + \right. \\ &+ \frac{u_P^n C_P^n c_{p,g} \Delta t}{L \Delta z} \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) - \frac{2h_w}{R_i} \Delta t + \varepsilon R \left( C_P \Big|_P^{n+1} - C_P^n \right) \left. \right] + \\ &+ T_g \Big|_N^n \cdot fator \left[ \frac{\lambda \Delta t}{L^2} \frac{\beta_n}{\Delta z^2} - \frac{u_P^n C_P^n c_{p,g} \Delta t}{L \Delta z} \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) \right] + \\ &+ T_g \Big|_S^n \cdot fator \left[ \frac{\lambda \Delta t}{L^2} \frac{\beta_s}{\Delta z^2} + \frac{u_P^n C_P^n c_{p,g} \Delta t}{L \Delta z} \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) \right] + fator \frac{2h_w}{R_i} \Delta t T_w \Big|_P^n + \\ &+ fator (1-\varepsilon)\rho_p (-\Delta H_i) (\bar{q}_i \Big|_P^{n+1} - \bar{q}_i \Big|_P^n) \end{aligned}$$

onde  $\lambda$  é o coeficiente de dispersão térmico axial,  $R_i$  raio do leito,  $h_w$  é o coeficiente de transferência de calor entre o gás e a parede;  $T_w$  é a temperatura na parede,  $(-\Delta H_i)$  é a entalpia de adsorção para cada componente,  $c_p$  e  $c_v$  são respectivamente as capacidades térmicas à pressão e volume constantes para cada fase correspondente (g = gasosa, s = sólida).

A equação (3.59) pode ser reescrita na forma:

$$T_g|_P^{n+1} = A_p T_g|_P^n + A_n T_g|_N^n + A_s T_g|_S^n + S \quad (3.60)$$

onde,

$$A_p = 1 + \text{fator} \left[ -\frac{\lambda \Delta t}{L^2} \frac{\beta_n}{\Delta z^2} - \frac{\lambda \Delta t}{L^2} \frac{\beta_s}{\Delta z^2} - \frac{u|_P^n C|_P^n c_{p,g} \Delta t}{L \Delta z} \left( \frac{1}{2} + \alpha_n \right) + \frac{u|_P^n C|_P^n c_{p,g} \Delta t}{L \Delta z} \left( \frac{1}{2} - \alpha_s \right) - \frac{2h_w}{R_i} \Delta t + \varepsilon R (C|_P^{n+1} - C|_P^n) \right]$$

$$A_n = \text{fator} \left[ \frac{\lambda \Delta t}{L^2} \frac{\beta_n}{\Delta z^2} - \frac{u|_P^n C|_P^n c_{p,g} \Delta t}{L \Delta z} \left( \frac{1}{2} - \alpha_n \right) \right]$$

$$A_s = \text{fator} \left[ \frac{\lambda \Delta t}{L^2} \frac{\beta_s}{\Delta z^2} + \frac{u|_P^n C|_P^n c_{p,g} \Delta t}{L \Delta z} \left( \frac{1}{2} + \alpha_s \right) \right]$$

$$S = \text{fator} \frac{2h_w}{R_i} \Delta t T_w|_P^n + \text{fator} (1 - \varepsilon) \rho_p (-\Delta H_i) (\bar{q}_i|_P^{n+1} - \bar{q}_i|_P^n)$$

➤ **Equação da Conservação da Energia para a parede da coluna:**

$$\frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{\text{I} \quad \text{II} \quad \text{III}}{\rho_w c_{pw} [(R_i + l)^2 - R_i^2]} \quad (3.61)$$

Integrando-se no volume e no tempo cada termo da equação (3.61) e aplicando o esquema WUDS, tem-se que:

Termo I:

$$\int_s^n \int_t^{t+\Delta t} \frac{\partial T_w}{\partial t} dt dz = \Delta z \left[ T_w|_P^{n+1} - T_w|_P^n \right] \quad (3.62)$$

Termo II:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n 2R_i h_w (T_g - T_w) dz dt = 2R_i h_w \left[ T_g|_P^n - T_w|_P^n \right] \Delta t \Delta z \quad (3.63)$$

Termo III:

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_s^n 2R_{ml} U (T_w - T_{ext}) dz dt = 2R_{ml} U \left( T_w|_P^n - T_{ext} \right) \Delta z \Delta t \quad (3.64)$$

Substituindo-se as equações (3.62), (3.63) e (3.64) na equação (3.61), obtém-se:

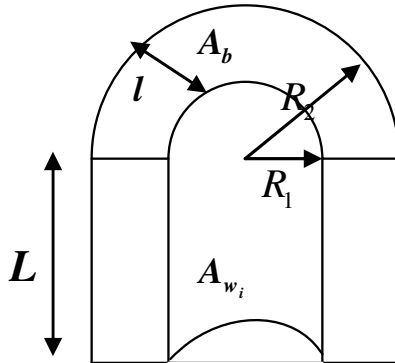
$$\left( T_w|_P^{n+1} - T_w|_P^n \right) \Delta z = \frac{1}{\rho_w c_{pw} \left[ (R_i + l)^2 - R_i^2 \right]} \left[ 2R_i h_w \Delta t \left( T_g|_P^n - T_w|_P^n \right) - 2R_{ml} U \left( T_w|_P^n - T_{ext} \right) \Delta t \Delta z \right] \quad (3.65)$$

Isolando  $T_w|_P^{n+1}$  da equação (3.65), obtém-se:

$$T_w|_P^{n+1} = T_w|_P^n + \frac{1}{\rho_w c_{pw} \left[ (R_i + l)^2 - R_i^2 \right]} \left[ 2R_i h_w \Delta t \left( T_g|_P^n - T_w|_P^n \right) - 2R_{ml} U \Delta t \left( T_w|_P^n - T_{ext} \right) \right] \quad (3.66)$$

onde  $R_{ml}$  é raio logaritmo médio da parede, U é o coeficiente global de transferência de calor entre a parede da coluna e o ar externo (Silva e Rodrigues, 2001) e  $T_{ext}$  é a temperatura do ar externo.

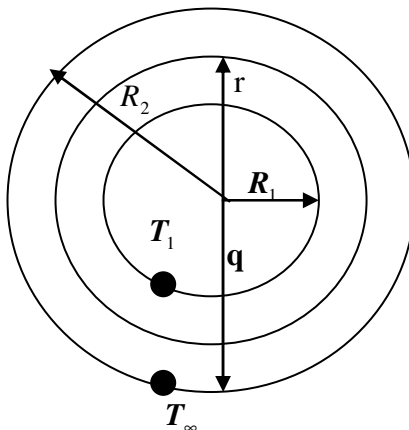
A definição do raio logaritmo médio é obtida a partir da aplicação da lei de Fourier aplicada à transmissão de calor através de uma casca cilíndrica, a qual representa a parede da coluna de adsorção.



**Figura 3.1** - Representação da parede da coluna de adsorção

A figura 3.1 representa a parede da coluna de adsorção onde o fluxo de calor por difusão ocorre através da casca cilíndrica no sentido da superfície interna à externa, sendo que  $A_{wi}$  é a área interna da parede da coluna,  $A_b$  é a área da base,  $V_w$  é o volume da parede,  $L$  é a altura da coluna e  $l$  é a espessura da coluna de adsorção.

A figura 3.2 mostra a vista superior da coluna de adsorção, onde  $T_1$  e  $T_\infty$  são, respectivamente, as temperaturas na superfície interna da parede e a temperatura do ar externo,  $r$  é o raio referente à transmissão de calor por condução e  $q$  é a taxa de transferência de calor por condução.



**Figura 3.2** - Vista superior da coluna de adsorção

A partir da Lei de Fourier da transmissão de calor, a taxa de transferência  $q$  de calor através da parede da coluna por ser escrita por:

$$q = -UA \frac{dT}{dr} \quad (3.67)$$

onde  $q$  representa a taxa de transferência de calor por condução,  $U$  é o coeficiente de transferência de calor global,  $A$  é a área perpendicular ao fluxo de calor e  $\frac{dT}{dr}$  é o gradiente de temperatura na direção radial.

A área  $A$  é calculada por:

$$A = 2\pi r.L \quad (3.68)$$

Substituindo-se a equação (3.68) em (3.67), obtém-se:

$$q = -2\pi rLU \cdot \frac{dT}{dr} \quad (3.69)$$

Isolando  $dT$  a partir da equação (3.69), tem-se:

$$-\frac{2\pi LU}{q} dT = \frac{1}{r} dr \quad (3.70)$$

Integrando de ambos os lados a equação (3.70) com os limites físicos de integração:

$$\int_{R_1}^{R_2} \frac{dr}{r} = \frac{2\pi LU}{q} \int_{T_1}^{T_\infty} dT$$

$$\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right) = \frac{2\pi \cdot L \cdot U}{q} (T_1 - T_\infty) \quad (3.71)$$

Isolando  $q$  na equação (3.71), obtém-se:

$$q = \frac{2\pi L \cdot U}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} (T_1 - T_\infty) \quad (3.72)$$

A taxa de transferência de calor média entre a parede interna e externa é dada por:

$$q = \frac{U \bar{A}_L (T_1 - T_\infty)}{(R_2 - R_1)} \quad (3.73)$$

onde  $\bar{A}_L$  é a área média efetiva perpendicular à transferência de calor.

Comparando-se as equações (3.72) e (3.73), obtém-se:

$$\frac{2\pi LU (T_1 - T_\infty)}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} = \frac{U \bar{A}_L (T_1 - T_\infty)}{R_2 - R_1}$$

$$\bar{A}_L = \frac{2\pi L (R_2 - R_1)}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \quad (3.74)$$

O volume da parede da coluna é calculado por:

$$V = (\pi R_2^2 - \pi R_1^2) L \quad (3.75)$$

Dividindo a equação (3.74) por (3.75), obtém-se:

$$\frac{\bar{A}_L}{V} = \frac{2\pi L (R_2 - R_1)}{\frac{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}{\pi \cdot L (R_2^2 - R_1^2)}}$$

$$\frac{\bar{A}_L}{V} = \frac{2(R_2 - R_1)}{(R_2^2 - R_1^2) \ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)} \quad (3.76)$$

O termo  $\frac{(R_2 - R_1)}{\ln\left(\frac{R_2}{R_1}\right)}$  na equação (3.76) é denominado de raio

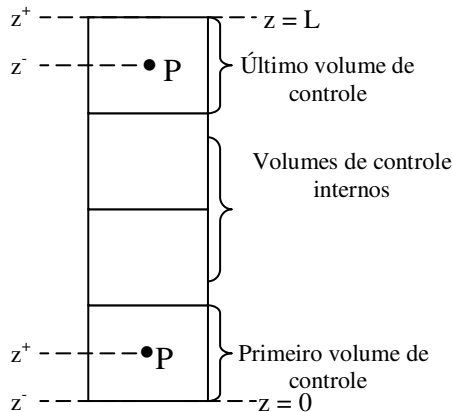
logaritmo médio  $R_{ml}$ . Assim a equação (3.76) pode ser rescrita como

$$\frac{\bar{A}_L}{V} = \frac{2R_{ml}}{(R_2^2 - R_1^2)} \quad (3.77)$$

### 3.2 Discretização das condições de contorno

Para se obter a solução numérica do fenômeno, deve-se analisar os pontos onde as grandezas são armazenadas ao longo da coluna de adsorção.

A figura 3.3 ilustra a distribuição de pontos de armazenamento da variável dependente ao longo da coluna.



**Figura 3.3** - Representação dos pontos de armazenamento das grandezas na coluna de adsorção

Como as informações estão armazenadas no centro de cada volume de controle, as equações discretizadas para os volumes de controle internos são idênticas às obtidas anteriormente (Maliska, 1995). No caso, para se obter uma solução numérica completa, faz-se necessário um tratamento especial para o primeiro e o último volume de controle. Com esta problemática, a proposta é a de se aplicar a

integração das equações governantes para o primeiro e último volume de controle, respeitando as condições de contorno.

Para a discretização das condições de contorno do primeiro volume de controle, foram aplicadas as seguintes aproximações:

Em  $z = 0^-$  tem-se:

- A fração molar é igual a da alimentação  $y_F$  ;
- O fluxo total molar  $uC$  é igual ao da alimentação;
- A temperatura é igual a da entrada do leito  $T_{ext}$  ;

Em  $z = 0^+$  tem-se:

- $y|_{z^+} = y|_P$  ;
- $uC|_{z^+} = u|_P C|_P$  ;
- $T_g|_{z^+} = T_g|_P$  ;
- $\frac{\partial \phi}{\partial z}|_{z^+} = \frac{(\phi|_P - \phi_F)}{\frac{\Delta z}{2}}$  ;

onde  $\phi_F$  é o valor da grandeza na alimentação.

Aplicando as considerações acima para as condições de contorno, obtém-se:

- Condição de Fluxo molar de entrada:

$$z = 0 \quad uC|_{z^+} = uC|_{z^-} \quad (3.78)$$

$$u|_P C|_P^n = u_F C_F$$

$$u|_P^n = \frac{u_F C_F}{C|_P^n} \quad (3.79)$$

### ➤ Equação da Conservação da espécie química na fase gasosa

$$\text{Em } z = 0, \forall t - \varepsilon \frac{D_L}{L} C \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z^+} + uCy_i|_{z^+} = uCy_i|_{z^-} \quad (3.80)$$



$$\begin{aligned}
& -\frac{\varepsilon D_L C|_P}{L} \frac{(y|_P - y_F)}{\frac{\Delta z}{2}} + u|_P C|_P y|_P = u_F C_F y_F \\
& \frac{-\varepsilon D_L C|_P y|_P}{L \frac{\Delta z}{2}} + \frac{(\varepsilon D_L C|_P y_F)}{L \frac{\Delta z}{2}} + u|_P C|_P y|_P = u_F C_F y_F \\
& y|_P \left( u|_P C|_P \frac{-\varepsilon D_L C|_P}{L \frac{\Delta z}{2}} \right) = u_F C_F y_F - \frac{(\varepsilon D_L C|_P y_F)}{L \frac{\Delta z}{2}} \\
& y|_P = \frac{y_F}{\left( u|_P C|_P \frac{-\varepsilon D_L C|_P}{L \frac{\Delta z}{2}} \right)} \left[ u_F C_F - \left( \frac{\varepsilon D_L C|_P}{L \frac{\Delta z}{2}} \right) \right] \tag{3.81}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Em } z = L, \forall t \quad \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z^-} &= 0 \\
\frac{(y_{out} - y|_P)}{\frac{\Delta z}{2}} &= 0
\end{aligned} \tag{3.82}$$

$$y_{out} = y|_P^{n+1} \tag{3.83}$$

➤ **Equação de conservação da energia no interior da coluna:**

Em  $z = 0, t > 0$

$$-\frac{\lambda}{L} \frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z^+} + u C c_{pg} T_g \Big|_{z^+} = u C c_{pg} T_g \Big|_{z^-} \tag{3.84}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{\lambda}{L} \frac{\left(T_g \Big|_P^{n+1} - T_{gF}\right)}{\frac{\Delta z}{2}} + u \Big|_P^{n+1} C \Big|_P^{n+1} c_{pg} T_g \Big|_P^{n+1} = u_F C_F c_{pg} T_{gF} \\
& -\frac{\lambda}{L} \frac{\Delta z}{2} T_g \Big|_P^{n+1} + \frac{\lambda}{L} \frac{\Delta z}{2} T_{gF} + u \Big|_P^{n+1} C \Big|_P^{n+1} c_{pg} T_g \Big|_P^{n+1} = u_F C_F c_{pg} T_{gF} \\
& T_g \Big|_P^{n+1} \left( u \Big|_P^{n+1} C \Big|_P^{n+1} c_{pg} - \frac{\lambda}{L} \frac{\Delta z}{2} \right) = T_{gF} \left( u_F C_F c_{pg} - \frac{\lambda}{L} \frac{\Delta z}{2} \right) \\
& T_g \Big|_P^{n+1} = \frac{T_{gF}}{\left( u \Big|_P^{n+1} C \Big|_P^{n+1} c_{pg} - \frac{\lambda}{L} \frac{\Delta z}{2} \right)} \left( u_F C_F c_{pg} - \frac{\lambda}{L} \frac{\Delta z}{2} \right) \quad (3.85)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{Em } z = L, \forall t \quad \frac{\partial T_g \Big|_{z^-}}{\partial x} &= 0 \quad (3.86) \\
\frac{\left(T_g \Big|_{out} - T_g \Big|_P\right)}{\frac{\Delta z}{2}} &= 0
\end{aligned}$$

$$T_g \Big|_{out} = T_g \Big|_P \quad (3.87)$$

Para a equação (3.12), a condição de contorno é dada por:

Em  $z = 0, t > 0$

$$P \Big|_{z^+} = P \Big|_{z^-} \quad (3.88)$$

$$P \Big|_P^{n+1} = P_F \quad (3.89)$$

$$\text{Em } z = L, t > 0 \quad P \Big|_{z^-} = P \Big|_{z^+} \quad (3.90)$$

$$P \Big|_{out} = P \Big|_P^{n+1} \quad (3.91)$$

Como o gás é considerado como ideal nas hipóteses simplificativas, tem-se para a concentração total molar da mistura gasosa as seguintes equações para as condições de contorno:

Para o primeiro volume de controle:

$$C(1) = \frac{P(1)}{RT_g(1)} \quad (3.92)$$

Para a condição de saída tem-se:

$$C_{out} = C|_p \quad (3.93)$$

onde os termos (1) referem-se ao centro do primeiro volume de controle e, na equação (3.93),  $C|_p$  é a concentração total do gás no centro do último volume de controle.

As condições iniciais são:

$$t = 0, \forall z$$

$$P|_p = P_0 \quad (3.94)$$

$$y_i|_p = y_0 \quad (3.95)$$

$$T_g|_p = T_w|_p = T_{ext} \quad (3.96)$$

$$q_i|_p = \frac{Py_{i0}\mathcal{E}_p}{RT\rho_p} + f(P_{y_{i0}}, \dots, P_{y_{i0}}, T) \quad (3.97)$$

onde  $f$  é a função da isoterma de adsorção multicomponente.

Nesta expressão, o acúmulo de adsorbato retido nos poros adsorventes foi incluído na concentração total de adsorbato na partícula adsorvente. (SIRCAR e KUMAR, 1983).

### 3.3 fluxograma e solução do sistema linear de equações

Após realizar as aproximações das equações diferenciais parciais, a partir do Método de Volumes Finitos, o sistema de equações algébricas lineares é resolvido através da aplicação de um método iterativo.

Em Maliska(1995) encontram-se vários métodos iterativos, sendo

utilizado como referência neste trabalho o Método de Jacobi, pertencente à classe dos *métodos ponto a ponto*. Neste método as variáveis convergidas da iteração anterior são utilizadas no cálculo dos valores das grandezas da iteração atual, conforme apresenta a equação (3.98):

$$A_p \phi_p^{k+1} = \sum A_{nb} \phi_{NB}^k + B \quad (3.98)$$

onde  $A_p \phi_p^{k+1}$  representa respectivamente o coeficiente e a grandeza calculada na iteração atual e  $A_{nb} \phi_{NB}^k$  o coeficiente e a grandeza calculada na iteração anterior e B o termo fonte.

A figura 3.4 representa o fluxograma do programa computacional que consiste basicamente na seguinte estrutura:

➤ **Propriedades físicas dos materiais**

As propriedades físicas são referentes a um valor de referência de temperatura e pressão dos gases e do adsorvente.

➤ **Condições iniciais:**

As condições iniciais consistem nas informações das grandezas fração molar, temperatura, pressão e vazão de alimentação para o tempo igual a zero.

➤ **Ajuste das variáveis da mistura gasosa para a temperatura inicial do sistema:**

Nesta etapa do programa os valores da difusividade e viscosidade são calculados para a temperatura inicial do sistema em função da temperatura de referência e, no caso da viscosidade, também em função da temperatura crítica da espécie gasosa.

➤ **Ciclo Iterativo:**

O ciclo iterativo é composto pelos ciclos de tempo e de posição ao longo da coluna, onde para cada valor de iteração de tempo existem  $j$  iterações de posição. Isto significa que todas as variáveis são calculadas para toda a coluna numa mesma iteração  $t$  no tempo. Ao final de cada ciclo de posição é avaliado o erro entre o valor calculado da grandeza na iteração anterior e o atual, a partir da equação (3.99):

$$Erro = \sqrt{Valor^2_{atual} - Valor^2_{anterior}} \quad (3.99)$$

Caso o resultado da equação (3.99) seja maior que  $10^{-6}$ , o valor da grandeza é salvo em um vetor posição, e o ciclo de iteração na posição é reiniciado, não havendo o avanço na iteração temporal. Quando o erro for menor que  $10^{-6}$ , as variáveis convergidas são armazenadas em um vetor, as quais serão utilizadas no cálculo das grandezas do novo ciclo de iteração temporal.

Após a convergência de todas as variáveis e ao atingir o final dos ciclos iterativos temporal e de posição, é realizada a impressão das grandezas em arquivo de dados para posterior comparação gráfica e estatística dos dados numéricos com os experimentais, validando, desta forma, o algoritmo computacional.

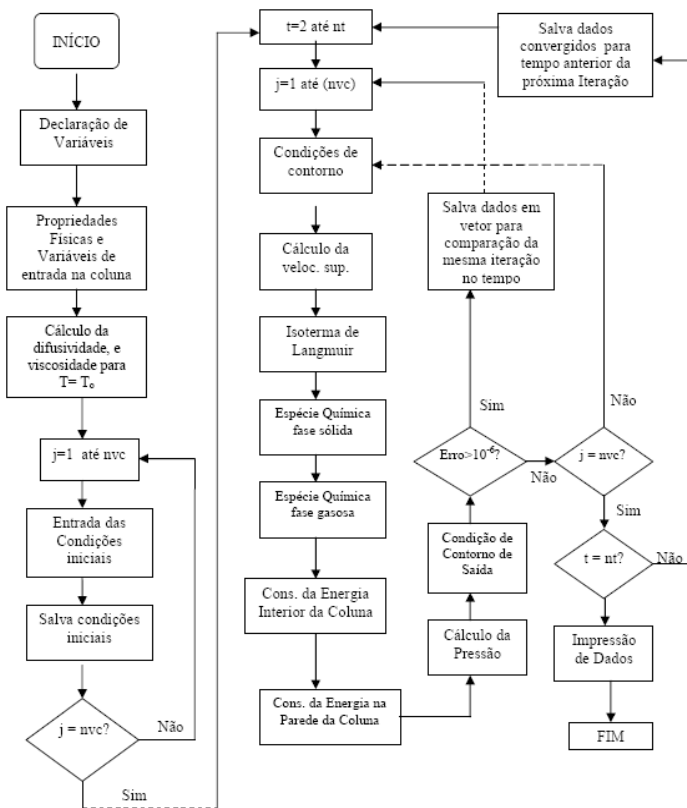


Figura 3.4 - Fluxograma do Programa Computacional

## 4 RESULTADOS E ANÁLISES

Nesta seção serão apresentados os resultados da simulação numérica referentes ao processo de adsorção de duas misturas gasosas contendo, respectivamente, metano/hélio e gás carbônico/hélio em uma coluna de leito fixo, cujo adsorvente utilizado é *pellet* de silicalita. Na modelagem matemática descrita no capítulo anterior, foram obtidas as equações aproximadas pelo Método de Volumes Finitos, sendo aplicada a função de interpolação WUDS, na formulação explícita, com as variáveis na malha pertencentes a um arranjo co-localizado, onde a validação desta metodologia será realizada a partir da comparação dos dados experimentais obtidos por Delgado et al. (2006b) e os numéricos obtidos neste trabalho. A implementação do algoritmo computacional foi desenvolvida em linguagem Fortran 90, onde após a validação do mesmo, serão apresentados resultados referentes ao ajuste do fator de interação lateral na isoterma de Langmuir, a fim de obter um melhor ajuste do modelo aos dados experimentais.

### 4.1 Adsorção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>

A simulação numérica referente à adsorção mono-componente das misturas de CH<sub>4</sub>/He e CO<sub>2</sub>/He possui papel importante na avaliação da eficiência de um processo adsorativo, quanto ao projeto de adsorventes com melhor seletividade. Para a validação dos resultados numéricos obtidos a partir do algoritmo computacional, serão utilizados os resultados experimentais encontrados em Delgado et al. (2006b).

Os experimentos para a obtenção dos dados experimentais foram realizados em uma coluna de adsorção em leito fixo com as seguintes especificações:

- Diâmetro interno -  $d_i = 0,016m$  ;
- Espessura -  $l = 0,002m$  ;
- Porosidade do Leito -  $\epsilon = 0,52$  ;
- Massa específica -  $\rho_w = 8000kgm^{-3}$  ;
- Comprimento da coluna -  $L = 0,163m$
- Calor específico à pressão constante -  $c_{p,w} = 500Jkg^{-1}K^{-1}$

A coluna foi empacotada com o adsorvente silicalita na forma de *pellets* cilíndricos, onde as propriedades são mostradas na tabela 4.1.

**Tabela 4.1** - Propriedades do adsorvente *pellet* de silicalita

$R_p$	$0,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
$L_p$	$5,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}$
$\rho_p$	$1070 \text{ kg m}^{-3}$
$r_c$	$3 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
$\epsilon_{mac}$	0,48
$\epsilon_{mic}$	0,11
$\epsilon_p$	0,59
$c_{p,s}$	$1000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Fonte: Delgado et al. (2006b).

A isoterma de equilíbrio de adsorção utilizada neste trabalho é descrita pelo modelo de Langmuir estendido e seus respectivos parâmetros encontram-se na tabela 4.2, onde  $(-\Delta H)$  é a entalpia de adsorção do gás carbônico e do metano,  $q_{\max}$  é a concentração de saturação do componente  $i$  e  $b$  é a afinidade de adsorção.

**Tabela 4.2** - Parâmetros de equilíbrio da isoterma de adsorção de Langmuir em *pellets* de silicalita

Gás	$q_{\max} b_{298K}$ ( $\text{mol kg}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ )	$q_{\max}$ ( $\text{mol kg}^{-1}$ )	$-\Delta H$ ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$CO_2$	$2,16 \cdot 10^{-5}$	4,79	$24,6 \cdot 10^3$
$CH_4$	$5,34 \cdot 10^{-6}$	1,73	$18,0 \cdot 10^3$

Fonte: Delgado et al. (2006b).

A partir da tabela 4.2, o parâmetro  $b$  é calculado por:

$$b = \frac{q_{\max} b_{298K}}{q_{\max}} \quad (4.1)$$

Na tabela 4.3 são apresentadas as condições experimentais realizadas com misturas de dióxido de carbono-hélio e metano-hélio, onde  $P_o$  é a pressão inicial na coluna,  $Q$  é a vazão de alimentação,  $y_f$  é a fração molar da espécie química a ser adsorvida,  $T$  é a temperatura inicial do sistema.

**Tabela 4.3** - Condições Experimentais na coluna em leito fixo

Experimento	Gás	$P_o$ (Pa)	$y_f$	$Q$ (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	$T$ (K)
1	CH <sub>4</sub>	9,45.10 <sup>4</sup>	0,064	4,50.10 <sup>-7</sup>	298
2	CH <sub>4</sub>	9,53.10 <sup>4</sup>	0,14	4,27.10 <sup>-7</sup>	298
3	CH <sub>4</sub>	9,45.10 <sup>4</sup>	0,32	3,95.10 <sup>-7</sup>	298
4	CH <sub>4</sub>	9,43.10 <sup>4</sup>	0,37	2,57.10 <sup>-7</sup>	298
5	CH <sub>4</sub>	9,43.10 <sup>4</sup>	0,39	4,20.10 <sup>-7</sup>	298
6	CH <sub>4</sub>	9,41.10 <sup>4</sup>	0,66	3,28.10 <sup>-7</sup>	298
7	CH <sub>4</sub>	9,54.10 <sup>4</sup>	0,15	4,45.10 <sup>-7</sup>	308
8	CH <sub>4</sub>	9,54.10 <sup>4</sup>	0,14	4,56.10 <sup>-7</sup>	318
9	CO <sub>2</sub>	9,41.10 <sup>4</sup>	0,08	3,86.10 <sup>-7</sup>	298
10	CO <sub>2</sub>	9,62.10 <sup>4</sup>	0,14	3,37.10 <sup>-7</sup>	298
11	CO <sub>2</sub>	9,39.10 <sup>4</sup>	0,14	6,99.10 <sup>-7</sup>	298
12	CO <sub>2</sub>	9,54.10 <sup>4</sup>	0,21	3,48.10 <sup>-7</sup>	298
13	CO <sub>2</sub>	9,48.10 <sup>4</sup>	0,45	3,60.10 <sup>-7</sup>	298
14	CO <sub>2</sub>	9,39.10 <sup>4</sup>	0,69	2,89.10 <sup>-7</sup>	298
15	CO <sub>2</sub>	9,32.10 <sup>4</sup>	0,16	3,59.10 <sup>-7</sup>	308
16	CO <sub>2</sub>	9,32.10 <sup>4</sup>	0,14	3,82.10 <sup>-7</sup>	318

Fonte: Delgado et al. (2006b).

As curvas de ruptura obtidas, a partir das misturas de CO<sub>2</sub>-He e CH<sub>4</sub>-He, foram simuladas utilizando a equação de Langmuir (3.28) para descrever a isoterma de equilíbrio de adsorção. Os valores das propriedades físicas e de transporte dos gases utilizados para a simulação são mostrados na tabela 4.4.



**Tabela 4.4** - Propriedades físicas de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e He a 293K

Gás	$M_w$ ( $10^{-3} \text{kgmol}^{-1}$ )	$\mu$ ( $10^{-5} \text{Pa.s}$ )	$c_p$ ( $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	$D_{\text{gas-He}}$ ( $10^{-5} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ )	$k_g$ ( $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
CO <sub>2</sub>	44	1,50	37,5	5,65	0,0161
CH <sub>4</sub>	16	1,07	36,0	6,76	0,0333
He	4	1,84	20,8	-	0,148

Fonte: Delgado et al. (2006b).

Os valores médios do calor específico e da condutividade térmica da mistura gasosa foram considerados constantes e calculados através da equação (4.2):

$$\overline{pr} = \sum_{i=1}^{i=n} pr_i \cdot \overline{y}_i \quad (4.2)$$

onde  $pr_i$  é a propriedade correspondente ao componente  $i$  e  $\overline{y}_i$  a fração molar média do componente  $i$  no leito  $\left( \overline{y}_i = y_{i,feed} / 2, \overline{y}_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} \overline{y}_i \right)$ .

O efeito da temperatura na viscosidade de cada gás foi considerado a partir do fator de correção (PERRY et al., 1999), dado por:

$$\mu_i = \mu_{i,ref} \left( \frac{4,58T_o / T_{c,i} - 1,67}{4,58T_{ref} / T_{c,i} - 1,67} \right)^{0,625} \quad \text{para } T_o / T_{c,i} > 1,5$$

$$\mu_i = \mu_{i,ref} \left( \frac{T_o}{T_{ref}} \right)^{0,94} \quad \text{para } T_o / T_{c,i} < 1,5 \quad (4.3)$$

onde  $T_{ref} = 293\text{K}$ ,  $T_o$  é a temperatura inicial, e  $T_{c,i}$  é a temperatura crítica de cada gás, sendo iguais a  $T_{c,CO_2} = 304,21\text{K}$ ,  $T_{c,CH_4} = 190,555\text{K}$  e  $T_{c,He} = 5,2014\text{K}$  (REYNOLDS, 1979).

A viscosidade da mistura gasosa, também considerada constante com a temperatura, foi estimada através da equação de Wilke (Bird et al., 1960), dada por:

$$\mu_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (4.4)$$

onde,

$$\phi_{ij} = \frac{\left(1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right)^2}{\left(8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)\right)^{1/2}} \quad (4.5)$$

$n$  - é o número de espécies químicas na mistura;

$y_i$  e  $y_j$  - frações molares das espécies  $i$  e  $j$ ;

$\mu_i$  e  $\mu_j$  - viscosidades de cada gás  $i$  e  $j$  na temperatura e pressão inicial do sistema;

$M_i$  e  $M_j$  - massas moleculares das espécies  $i$  e  $j$ ;

$\mu_m$  - viscosidade da mistura gasosa

No caso de uma mistura gasosa contendo somente dois componentes, a equação (4.4) é representada por:

$$\mu_m = \frac{y_1 \mu_1}{y_1 + y_2 \phi_{12}} + \frac{y_2 \mu_2}{y_2 + y_1 \phi_{21}} \quad (4.6)$$

O efeito da temperatura na difusividade molecular é calculado por:

$$D_{i-He} = (D_{i-He})_{ref} \left(\frac{T_o}{T_{ref}}\right)^{1,75} \quad (4.7)$$

O coeficiente de dispersão axial foi estimado através da correlação de Wakao et al. (1978).

$$D_{L,i} = \frac{D_{m,i}}{\varepsilon} (E_o + 0,5 Sc Re) \quad (4.8)$$

onde  $E_o$  é o termo correspondente à contribuição estagnada para a dispersão axial sendo igual a 0,23 para o  $CO_2$  e 0,30 para o  $CH_4$ ;  $D_{m,i}$  é a difusividade molecular calculada pela equação (4.7);

O coeficiente global de transferência de calor entre a parede da

coluna e o ar externo,  $U$ , foi igual a  $30 \text{ Wm}^2\text{K}^{-1}$ . (SILVA e RODRIGUES, 2001).

O coeficiente de dispersão térmico axial,  $\lambda$ , foi estimado a partir da correlação de Wakao et al. (1978), assumindo uma relação entre a condutividade térmica no sólido/condutividade térmica do gás igual a 10 (Yang,1997), dado por:

$$\lambda = k_g (10 + 0.5 \cdot \text{Re} \cdot \text{Pr}) \quad (4.9)$$

O número de Nusselt utilizado é igual a 3.66, o qual corresponde ao fluxo laminar com temperatura da parede constante em um tubo circular. (SUCEC, 1975 apud DELGADO, 2006b). A partir do número de Nusselt, é possível calcular o coeficiente de transferência de calor entre o gás e a parede, expresso por:

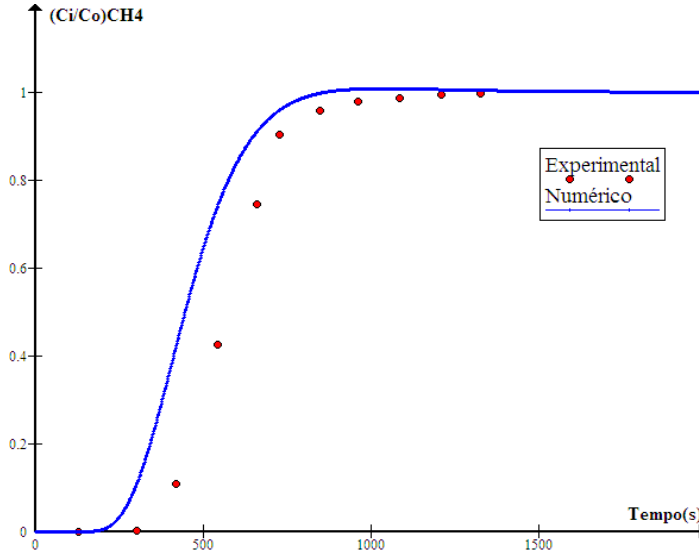
$$h_w = \frac{k_g Nu}{d_i} \quad (4.10)$$

onde  $d_i$  é o diâmetro interno do leito fixo.

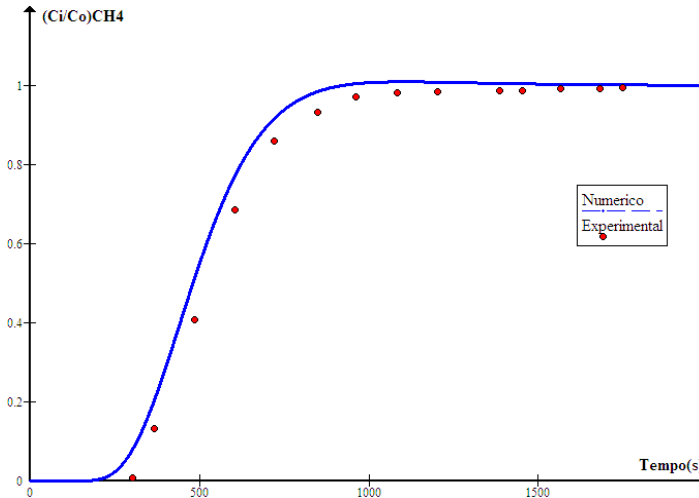
As curvas de ruptura experimentais para as misturas de  $\text{CO}_2$ -He e  $\text{CH}_4$ -He apresentados por Delgado et al. (2006b) foram simuladas a partir das discretizações desenvolvidas no capítulo 3, juntamente com as propriedades físicas do leito, do adsorvente, dos gases e das condições iniciais do sistema de adsorção.

#### **4.1.2 Curvas de ruptura - $\text{CH}_4$**

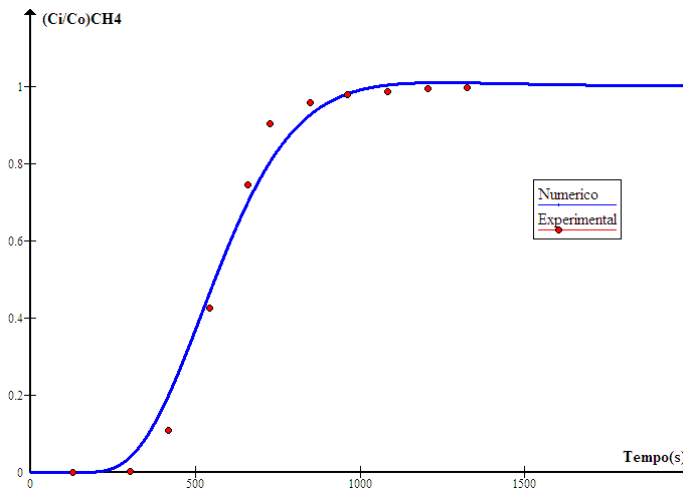
As figuras 4.1 a 4.8 representam as curvas de ruptura, onde é avaliada a influência da variação da concentração e da temperatura de alimentação da mistura gasosa metano/hélio, sendo comparados os resultados numéricos obtidos neste trabalho com os dados experimentais, apresentados por Delgado et al. (2006b). O número de pontos utilizados na malha computacional foi igual a 51 e o passo de tempo igual a  $10^{-5}$ s.



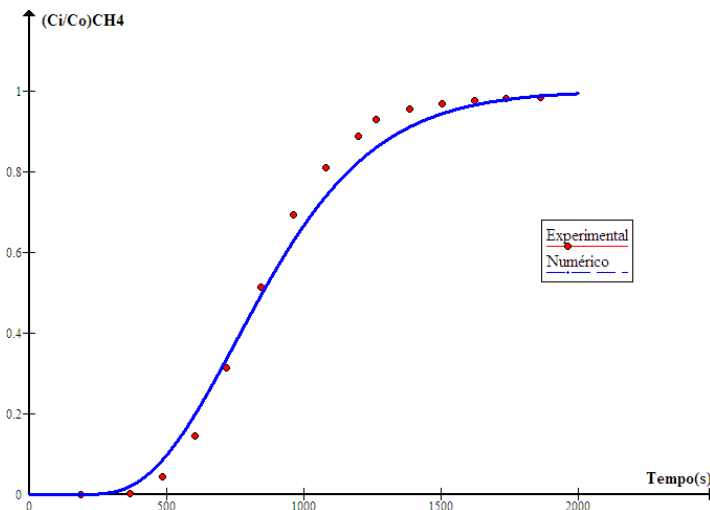
**Figura 4.1** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $CH_4/He$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f=0,064$ ,  $P_o = 9,45.10^4 Pa$ ,  $Q = 4,50.10^{-7} m^3 \cdot s^{-1}$ ,  $T_o = 298K$  e  $f=1$



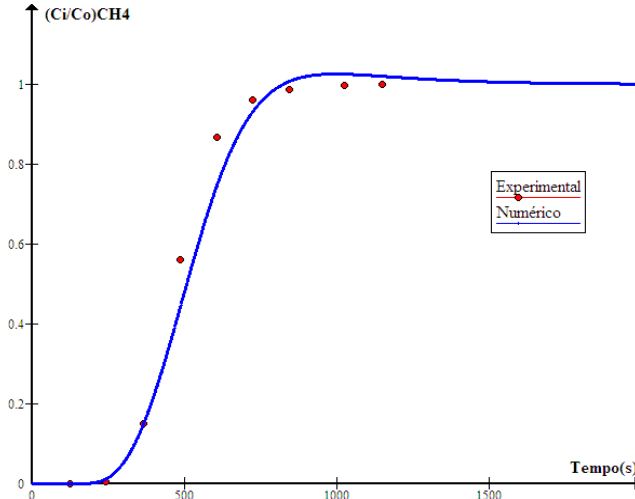
**Figura 4.2** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $CH_4/He$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f = 0,14$ ,  $P_o = 9,45.10^4 Pa$ ,  $Q=4,27.10^{-7} m^3 \cdot s^{-1}$ ,  $T_o=298K$  e  $f=1$



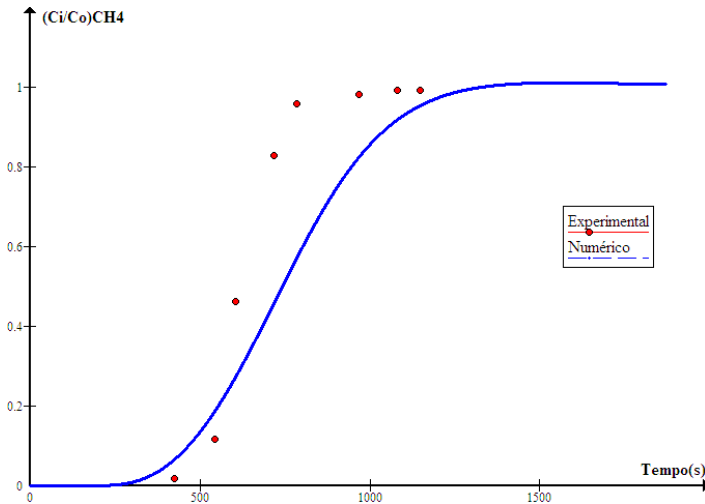
**Figura 4.3** - Curva de Breakthrough na adsorção da CH<sub>4</sub>/He em pellets de silicalita, onde  $y_f = 0,32$ ,  $P_o = 9,45 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ,  $Q = 3,95 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T_o = 298 \text{ K}$  e  $f = 1$



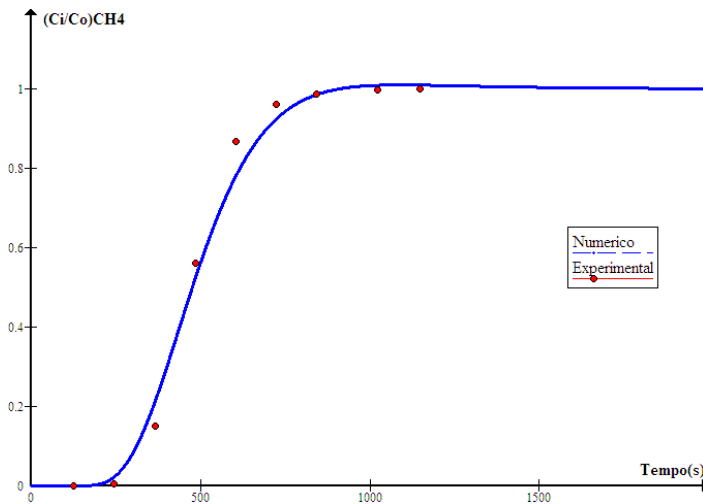
**Figura 4.4** - Curva de Breakthrough na adsorção da CH<sub>4</sub>/He em pellets de silicalita, onde  $y_f = 0,37$ ,  $P_o = 9,43 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ,  $Q = 2,57 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T_o = 298 \text{ K}$  e  $f = 1$



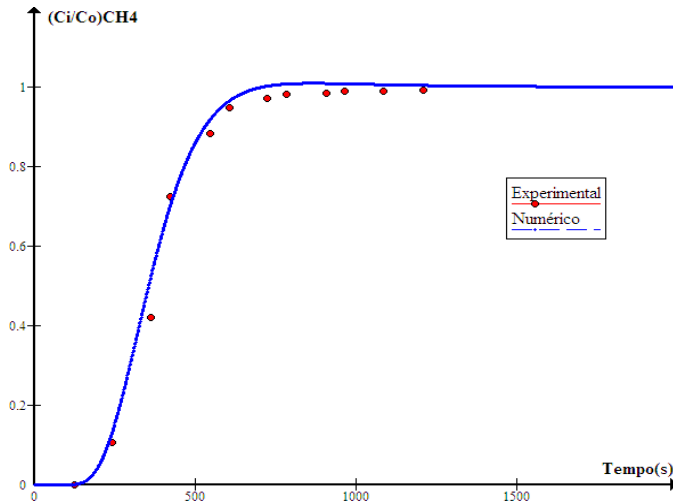
**Figura 4.5** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $CH_4/He$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f = 0,39$ ,  $P_o = 9,43.10^4 Pa$ ,  $Q = 4,20.10^{-7} m^3 \cdot s^{-1}$ ,  $T_o = 298K$  e  $f = 1$



**Figura 4.6** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $CH_4/He$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f = 0,66$ ,  $P_o = 9,41.10^4 Pa$ ,  $Q = 3,28.10^{-7} m^3 \cdot s^{-1}$ ,  $T_o = 298K$  e  $f = 1$



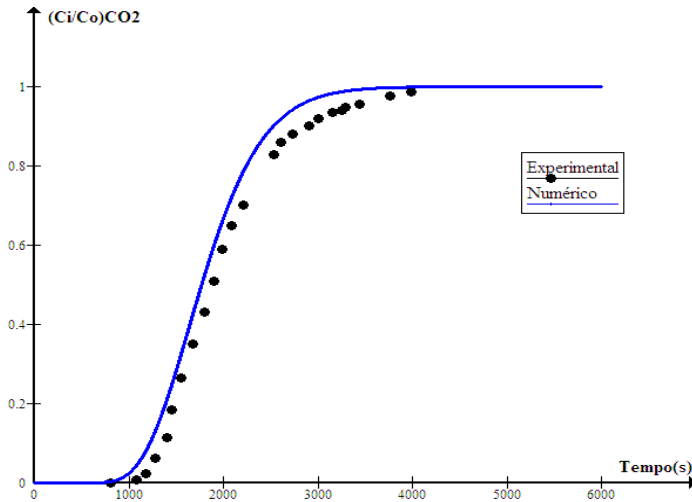
**Figura 4.7** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $CH_4/He$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f = 0,15$ ,  $P_o = 9,54 \cdot 10^4 Pa$ ,  $Q = 4,45 \cdot 10^{-7} m^3 \cdot s^{-1}$ ,  $T_o = 308K$  e  $f = 1$



**Figura 4.8** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $CH_4/He$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f = 0,14$ ,  $P_o = 9,54 \cdot 10^4 Pa$ ,  $Q = 4,46 \cdot 10^{-7} m^3 \cdot s^{-1}$ ,  $T_o = 318K$  e  $f = 1$

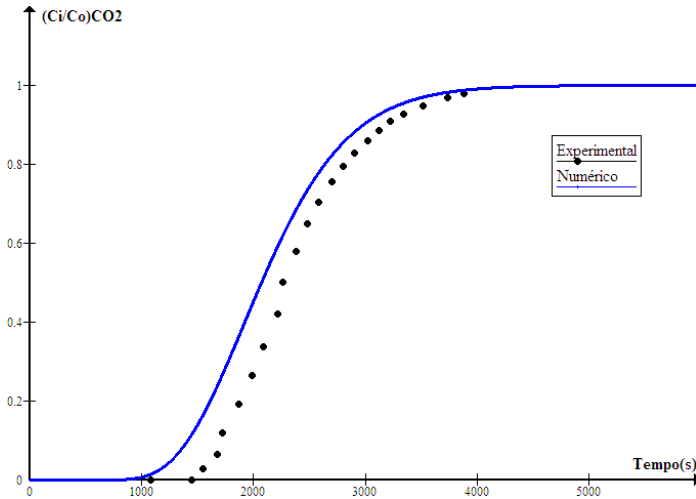
### 4.1.3 Curvas de Ruptura $CO_2$

As figuras 4.9 a 4.16 representam as curvas de ruptura da mistura gasosa,  $CO_2/He$  onde é avaliada a influência da variação da concentração, temperatura e vazão de alimentação da mistura gasosa, sendo comparados os resultados numéricos com os dados experimentais, apresentados por Delgado et al. (2006a) e Delgado et al. (2006b). O número de pontos utilizados na malha computacional foi igual a 101 e o passo de tempo igual a  $10^{-4}$ s.

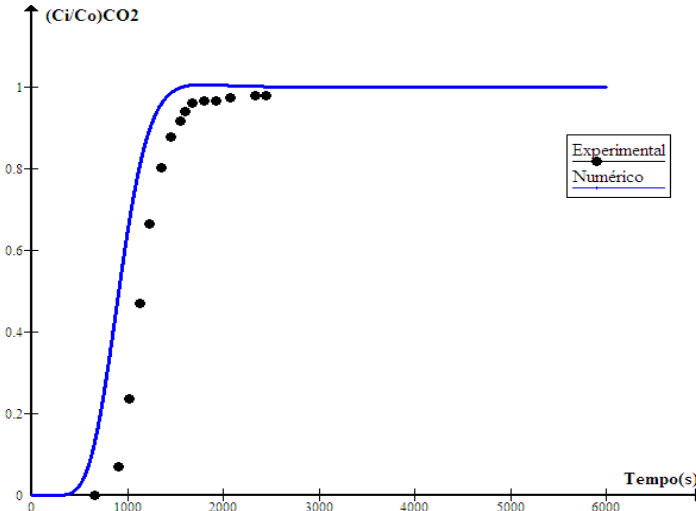


**Figura 4.9** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $CO_2/He$  em *pellets* de sílica, onde  $y_f = 0,08$ ,  $P_o = 9,41.10^4 Pa$ ,  $Q = 3,86.10^{-7} m^3.s^{-1}$ ,  $T_o = 298K$  e  $f=1$

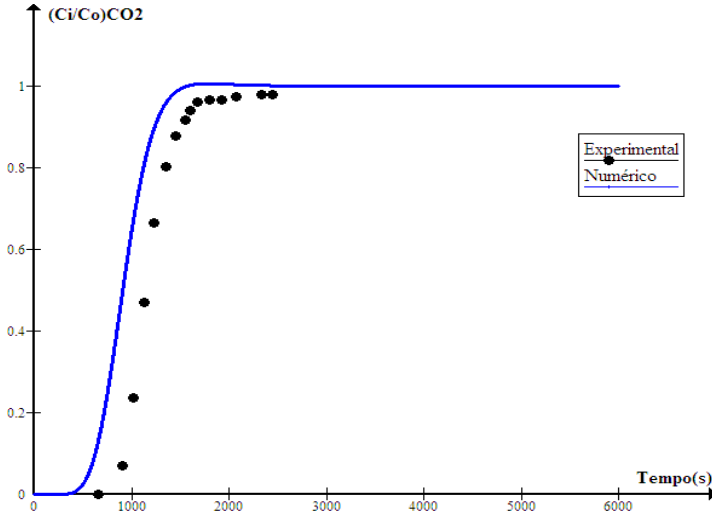




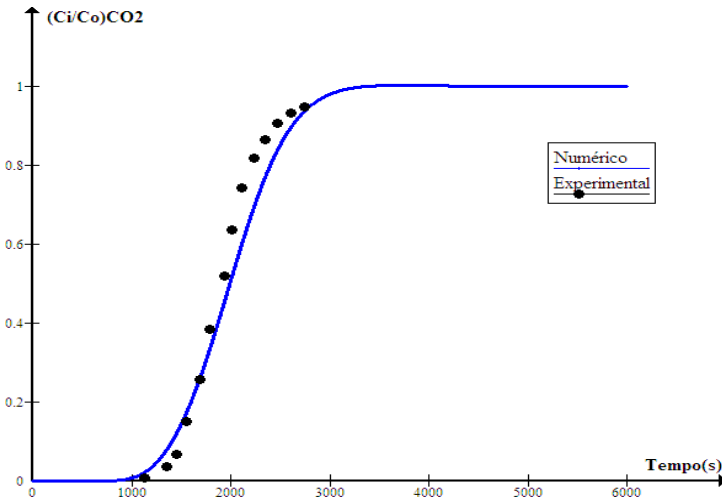
**Figura 4.10** - Curva de Breakthrough na adsorção da CO<sub>2</sub>/He em *pellets* de silicalita, onde  $y_f = 0,14$ ,  $P_o = 9,62 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ,  $Q = 3,37 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T_o = 298 \text{ K}$  e  $f=1$



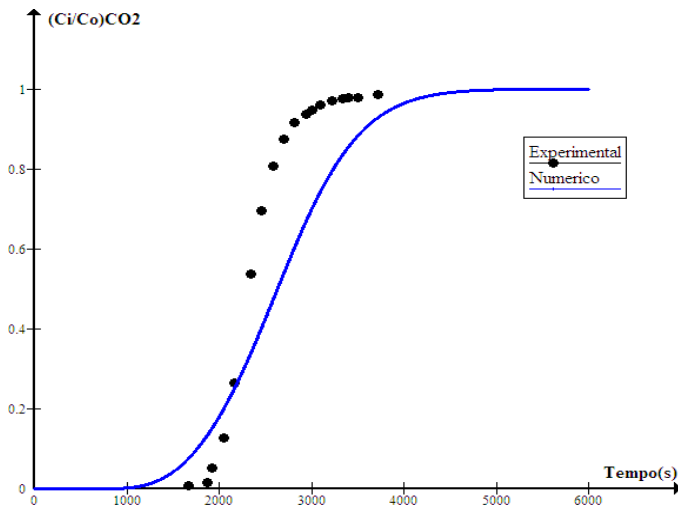
**Figura 4.11** - Curva de Breakthrough na adsorção da CO<sub>2</sub>/He em *pellets* de silicalita, onde  $y_f = 0,14$ ,  $P_o = 9,39 \cdot 10^4 \text{ Pa}$ ,  $Q=6,99 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T_o=298 \text{ K}$  e  $f=1$



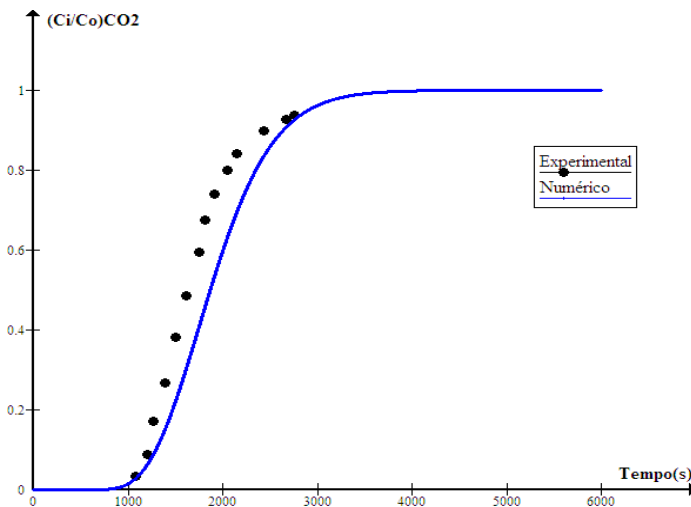
**Figura 4.12** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $\text{CO}_2/\text{He}$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f = 0,21$ ,  $P_o = 9,54 \cdot 10^4 \text{Pa}$ ,  $Q = 3,48 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T_o = 298 \text{K}$  e  $f=1$



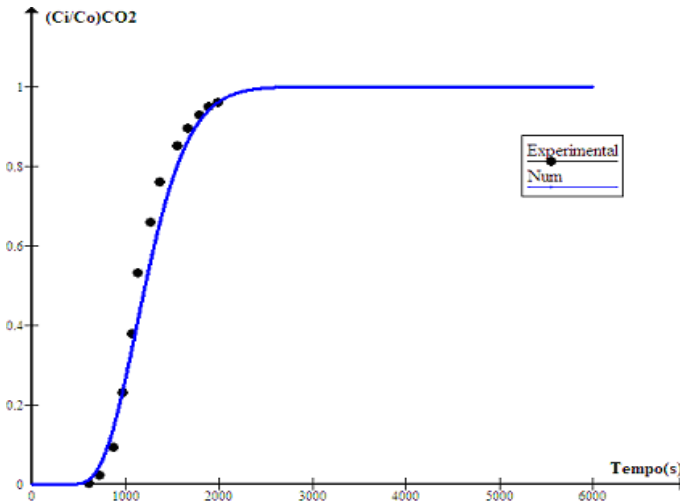
**Figura 4.13** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $\text{CO}_2/\text{He}$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f = 0,45$ ,  $P_o = 9,48 \cdot 10^4 \text{Pa}$ ,  $Q = 3,60 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T_o = 298 \text{K}$  e  $f=1$



**Figura 4.14** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $\text{CO}_2/\text{He}$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f = 0,69$ ,  $P_o = 9,39 \cdot 10^4 \text{Pa}$ ,  $Q = 2,89 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T_o = 298\text{K}$  e  $f=1$



**Figura 4.15** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $\text{CO}_2/\text{He}$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f = 0,16$ ,  $P_o = 9,32 \cdot 10^4 \text{Pa}$ ,  $Q = 3,59 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T_o = 308\text{K}$  e  $f=1$



**Figura 4.16** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $\text{CO}_2/\text{He}$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f = 0,14$ ,  $P_o = 9,32 \cdot 10^4 \text{Pa}$ ,  $Q = 3,82 \cdot 10^{-7} \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $T_o = 318 \text{K}$  e  $f=1$

#### ***4.1.4 Avaliação e análise dos resultados obtidos através da modelagem proposta em relação aos dados experimentais***

Em relação às curvas de ruptura, representadas pelas figuras 4.1 a 4.16, observa-se que até um limite de tempo inferior, denominado de tempo de ruptura, tem-se a concentração do adsorbato muito pequena em relação à concentração de alimentação. A partir deste instante de tempo, a concentração aumenta até atingir o mesmo valor da alimentação, o qual se denomina de tempo de exaustão. O intervalo de tempo entre a ruptura e a exaustão denomina-se de tempo estequiométrico. (CERUTTI, 2007).

Os valores das frações molares, correspondentes aos tempos de ruptura e de exaustão, utilizados para análise foram, respectivamente, iguais a 0,10 e 0,90, sendo os mesmos sugeridos por Souza (2001).

Para analisar o ajuste dos resultados numéricos obtidos aos experimentais, foram avaliadas duas classes de erros, sendo:

➤ Erro relativo percentual entre os tempos de ruptura e/ou exaustão numérico e experimental, sendo calculado pela equação (4.11).

$$E\% = \frac{|t_{\text{exp}} - t_{\text{num}}|}{t_{\text{exp}}} \quad (4.11)$$

onde  $t_{\text{exp}}$  e  $t_{\text{num}}$  correspondem, respectivamente, aos tempos experimentais e numéricos para 10% e 90% do valor da fração molar máxima na saída do leito fixo.

O erro calculado a partir da equação (4.11) refere-se ao percentual de afastamento dos tempos de ruptura e de exaustão numéricos dos experimentais. A tabela 4.5 apresenta os resultados para cada experimento referente aos dados da tabela 4.3.

**Tabela 4.5** - Cálculo do erro relativo entre os resultados numéricos e experimentais referentes aos tempos de ruptura de exaustão

Experi- mento	Gás	Experimental		Numérico		Erro%	
		$T_{\text{rup}}(\text{s})$	$T_{\text{exa}}(\text{s})$	$T_{\text{rup}}(\text{s})$	$T_{\text{exa}}(\text{s})$	$E\%_{\text{rup}}$	$E\%_{\text{exa}}$
1	CH <sub>4</sub>	419,8	726,4	300,8	652,0	28,3%	10,2%
2	CH <sub>4</sub>	367,9	849,0	332,5	740,6	9,6%	12,8%
3	CH <sub>4</sub>	419,8	726,4	363,6	817,8	13,4%	12,6%
4	CH <sub>4</sub>	485,7	1261,9	422,7	1451,0	13,0%	15,0%
5	CH <sub>4</sub>	366,7	604,8	365,5	673,0	0,3%	11,3%
6	CH <sub>4</sub>	542,8	719,0	482,9	972,5	11,0%	35,3%
7	CH <sub>4</sub>	241,2	658,3	276,6	708,2	14,7%	7,6%
8	CH <sub>4</sub>	240,8	546,8	231	516,0	4,1%	5,6%
9	CO <sub>2</sub>	1278,7	2901,6	1134,5	2533,0	11,3%	12,7%
10	CO <sub>2</sub>	1721	3221,3	1454,0	3028,0	15,5%	6,0%
11	CO <sub>2</sub>	910,7	1553,6	588,0	1264,0	35,4%	18,6%
12	CO <sub>2</sub>	1548,4	3255	1364,5	2901,0	11,9%	10,9%
13	CO <sub>2</sub>	1452,7	2467,7	1323,5	2632,0	8,9%	6,7%
14	CO <sub>2</sub>	1925,6	2818,8	1557,0	3657,0	19,1%	29,7%
15	CO <sub>2</sub>	1206,0	2432,2	1264,1	2628,6	4,8%	8,1%
16	CO <sub>2</sub>	864,3	1668,3	806,0	1736,6	6,7%	4,1%

#### ➤ Inclinação da curva de ruptura

A inclinação da curva de ruptura está relacionada ao mecanismo da cinética de adsorção do gás nos poros do adsorvente. No intervalo de tempo entre a ruptura e a exaustão, o comportamento das curvas de ruptura aproxima-se de uma reta, sendo possível aplicar método da

regressão linear descrito por Zar (1996), onde são obtidas duas funções de ajuste linear na forma:

$$f(x) = a + bx \quad (4.12)$$

$$f'(x) = a' + b'x \quad (4.13)$$

onde as funções (4.12) e (4.13) correspondem, respectivamente, aos dados numéricos e experimentais.

O termo relacionado à inclinação das curvas de ruptura corresponde ao coeficiente angular das equações (4.12) e (4.13), calculados por:

$$b = \frac{\sum X_i Y_i - \frac{(\sum X_i)(\sum Y_i)}{n}}{\sum X_i^2 - \frac{(\sum X_i)^2}{n}} \quad (4.14)$$

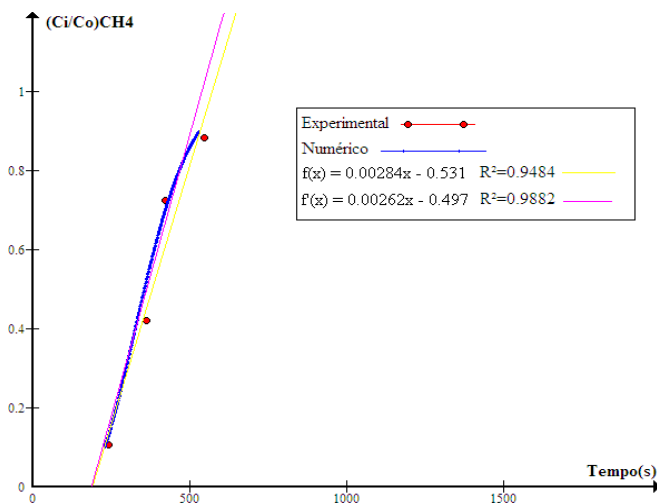
$$b' = \frac{\sum X'_i Y'_i - \frac{(\sum X'_i)(\sum Y'_i)}{n'}}{\sum X'^2_i - \frac{(\sum X'_i)^2}{n'}} \quad (4.15)$$

onde  $(X_i, Y_i)$ ,  $(X'_i, Y'_i)$  correspondem, respectivamente, às variáveis dependentes e independentes obtidas através do método numérico e experimental e  $n$ ,  $n'$  ao número de pontos pertencentes à inclinação da curva de ruptura numérica e experimental.

A figura 4.17 exemplifica o procedimento utilizado na determinação da inclinação das curvas de ruptura numérica e experimental.

A partir dos coeficientes angulares  $b = 0,00284s^{-1}$  e  $b' = 0,00262s^{-1}$ , pode-se perceber que a inclinação da curva de ruptura numérica aproxima-se dos resultados experimentais, representando satisfatoriamente o comportamento da cinética de adsorção em leito fixo.

A tabela 4.6 apresenta os resultados referentes à aplicação do método da regressão linear em cada experimento pertencente à tabela 4.3.



**Figura 4.17** - Determinação da inclinação da Curva de Breakthrough na adsorção da CH<sub>4</sub>/He em pellets de silicalita, referente ao experimento 8 da tabela 4.3

**Tabela 4.6** - Aplicação do Método da Regressão Linear referente à inclinação das curvas de ruptura

Experimento	Gás	Experimental			Numérico		
		a'	b'(s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	a	b (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
1	CH <sub>4</sub>	-0,987	0,00261	0,999	-0,608	0,00244	0,988
2	CH <sub>4</sub>	-0,615	0,00209	0,990	-0,586	0,00222	0,990
3	CH <sub>4</sub>	-0,987	0,00261	1,000	-0,573	0,00189	0,992
4	CH <sub>4</sub>	-0,599	0,00129	0,980	0,380	0,00101	0,984
5	CH <sub>4</sub>	-0,940	0,00302	0,993	-0,725	0,00240	0,996
6	CH <sub>4</sub>	-1,98	0,00394	0,978	-0,605	0,00148	0,995
7	CH <sub>4</sub>	-0,940	0,00302	0,993	-0,581	0,00223	0,990
8	CH <sub>4</sub>	-0,497	0,00263	0,948	-0,531	0,00284	0,988
9	CO <sub>2</sub>	-0,735	0,000644	0,977	-0,716	0,000675	0,987
10	CO <sub>2</sub>	-0,805	0,000559	0,966	-0,660	0,000550	0,987
11	CO <sub>2</sub>	-0,978	0,00127	0,940	-0,812	0,00143	0,994
12	CO <sub>2</sub>	-0,713	0,000544	0,961	-0,723	0,000595	0,990
13	CO <sub>2</sub>	-1,342	0,000965	0,983	-0,944	0,000723	0,996
14	CO <sub>2</sub>	-2,021	0,00107	0,962	-0,629	0,000463	0,994
15	CO <sub>2</sub>	-0,612	0,000670	0,937	-0,869	0,000732	0,998
16	CO <sub>2</sub>	-0,698	0,00101	0,940	-0,636	0,000921	0,988

A partir da análise das figuras de 4.1 a 4.16 e das tabelas 4.5 e 4.6, pode-se perceber uma boa concordância dos resultados numéricos com os dados experimentais, ao utilizar o parâmetro de interação empírico  $f = 1$  na isoterma de Langmuir, principalmente para valores abaixo de 0,66 na fração molar de alimentação do metano. No caso do CO<sub>2</sub> os resultados numéricos apresentaram maior concordância para valores abaixo de 0,69 na fração molar de alimentação e para vazões menores que  $6,99 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ .

Comparando-se os resultados apresentados nas figuras 4.2 e 4.8 e nas tabelas 4.5 e 4.6, referentes à adsorção do metano, onde as temperaturas iniciais são, respectivamente, iguais a 298K e 318K, verifica-se que para uma temperatura maior, tem-se o tempo de ruptura menor e um coeficiente angular maior (21,8%), ocorrendo, desta forma, uma redução na concentração adsorvida de metano no adsorvente.

O efeito da temperatura nas curvas de ruptura do CO<sub>2</sub> também é observado a partir da comparação dos resultados apresentados nas figuras 4.10 e 4.16 e nas tabelas 4.5 e 4.6. Verifica-se que, na temperatura de 318K, o tempo estequiométrico é reduzido em 53,6% e a inclinação da curva de ruptura apresenta um aumento de 180,6%, ocorrendo uma significativa redução na quantidade adsorvida de gás carbônico no adsorvente. Os resultados apresentados mostram que o processo de adsorção é facilitado pela redução da temperatura inicial do sistema, caracterizando-o como exotérmico, sendo este favorecido por baixas temperaturas (RUTHVEN,1984).

A partir dos resultados das tabelas 4.5 e 4.6, experimento 4 referente à adsorção do metano, pode-se perceber que para uma vazão menor de alimentação, a curva de ruptura possui um coeficiente angular menor e um tempo estequiométrico maior. Esta dependência entre o valor da vazão de alimentação e a inclinação da curva de ruptura demonstra que o coeficiente de dispersão axial de massa é um mecanismo que afeta significativamente o processo de adsorção.

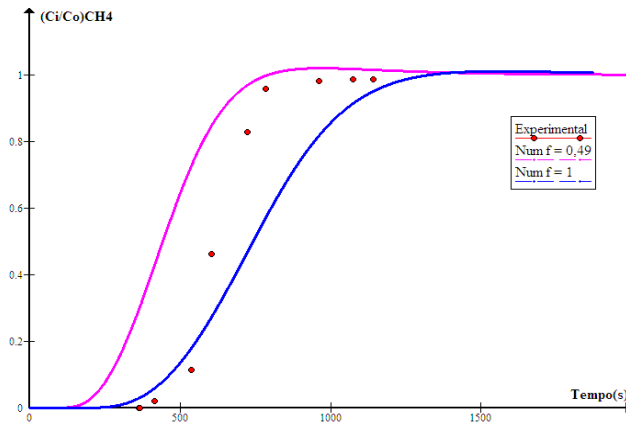
#### ***4.1.5 Ajuste de parâmetro na Isoterma de Langmuir***

A equação (3.28) de Langmuir estendida, apresentada por Delgado et al.(2006b), apresenta a utilização do fator  $f$ , o qual representa a possível interação lateral entre os adsorbatos na fase adsorvida. Segundo os resultados apresentados por Delgado et al. (2006b), os valores do fator  $f$ , para um melhor ajuste dos resultados

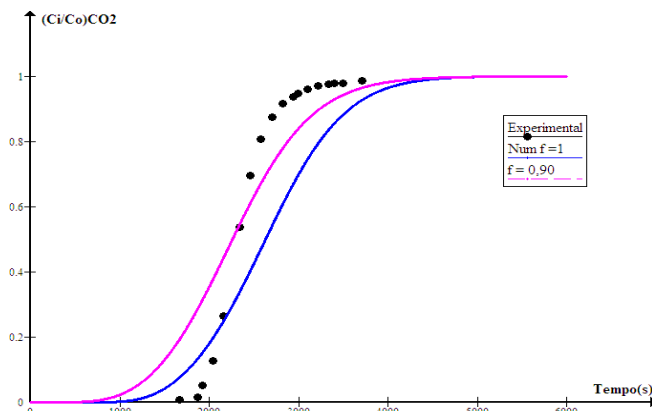


numéricos aos experimentais, são respectivamente iguais a  $f_{CO_2} = 0.90$  e  $f_{CH_4} = 0.49$ .

As figuras 4.18 e 4.19 apresentam os resultados das curvas de ruptura, obtidos a partir do algoritmo computacional desenvolvido neste trabalho, aplicando o valor do fator  $f$  descrito por Delgado et al. (2006b) e  $f = 1$ , para as condições experimentais 6 e 14 indicadas na tabela 4.3.



**Figura 4.18** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $CH_4/He$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f=0,66$ ,  $P_o=9,41.10^4Pa$ ,  $Q=3,28.10^{-7} m^3.s^{-1}$ ,  $T_o=298K$ ,  $f=1$  e  $f=0,49$



**Figura 4.19** - Curva de Breakthrough na adsorção da  $CO_2/He$  em *pellets* de silicalita, onde  $y_f=0,69$ ,  $P_o=9,39.10^4Pa$ ,  $Q=2,89.10^{-7} m^3.s^{-1}$ ,  $T_o=298K$ ,  $f=1$  e  $f=0,90$

A partir dos resultados das figuras 4.18 e 4.19, foram calculados o erro relativo, através da equação 4.11, e os coeficientes angulares das curvas de ruptura, os quais são apresentados na tabela 4.7.

**Tabela 4.7** - Avaliação da aplicação do fator  $f$  proposto por Delgado et al. (2006b) e  $f = 1$

	Experimento 6			Experimento 14		
	Experi- mental	Numérico		Experi- mental	Numérico	
		$f=1$	$f=0,49$		$f=1$	$f=0,90$
$T_{rup}(s)$	542,8	465,4	267,0	1925,6	1557,0	1404,0
$T_{ex}(s)$	785,7	1054,1	645,0	2818,8	3657,0	3234,0
$b (s^{-1})$	0,00341	0,00148	0,00228	0,00107	0,000463	0,000481
$E_{rup}^{\%}$		14,2 %	50,8%		11,9%	9,3%
$E_{ex}^{\%}$		34,2%	17,9%		10,9%	0,6%

Analisando os resultados apresentados na tabela 4.7 pode-se verificar que, ao utilizar o fator  $f$ , proposto por Delgado et al. (2006b) na isoterma de Langmuir, houve uma redução significativa no erro relativo referente aos tempos de exaustão experimental e numérico.

Para valores de  $f$  menores que 1, os tempos de ruptura e de exaustão numéricos são menores quando comparados à forma primitiva da equação de Langmuir. Isto significa que ao considerar o fator força de interação lateral entre as moléculas do gás, parte destas atravessam a zona de transferência de massa, a qual se propaga mais rapidamente para a saída do leito, ocasionando um aumento do coeficiente angular das curvas de ruptura.

A partir dos resultados apresentados nas tabelas 4.5 e 4.7, pode-se observar que os tempos de ruptura e de exaustão do gás metano são menores, quando comparados aos do gás carbônico, o que caracteriza ao adsorvente *pellets* de silicalita uma maior seletividade para o gás carbônico em relação ao metano.

#### 4.1.6 Análise do comportamento da coluna em Leito Fixo referente à adsorção do Metano e do Gás Carbônico

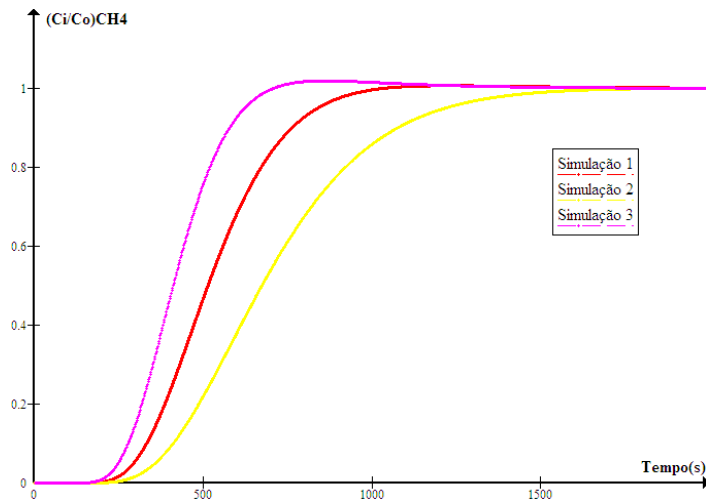
Uma das vantagens da simulação numérica reside no fato de possibilitar a previsão do comportamento da coluna de adsorção para diferentes condições de alimentação de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, reduzindo custos em laboratório experimental.

Após a validação do algoritmo computacional, foi avaliado o comportamento da coluna de adsorção em leito fixo mediante à variação da vazão, fração molar e temperatura de alimentação para o CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, conforme a tabela 4.8.

**Tabela 4.8** - Simulação do comportamento da coluna em Leito Fixo

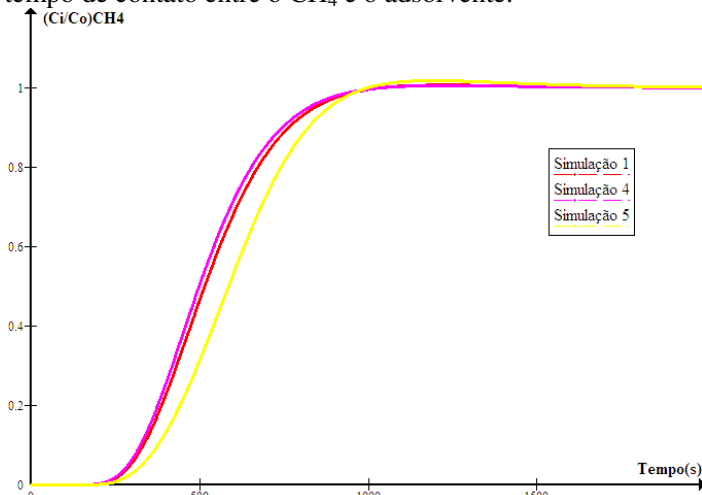
Simulação	Gás	$P_o$ (Pa)	$y_f$	$Q$ (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	$T$ (K)
1	CH <sub>4</sub>	9,54.10 <sup>4</sup>	0,15	4,00.10 <sup>-7</sup>	298
2	CH <sub>4</sub>	9,54.10 <sup>4</sup>	0,15	3,00.10 <sup>-7</sup>	298
3	CH <sub>4</sub>	9,54.10 <sup>4</sup>	0,15	5,00.10 <sup>-7</sup>	298
4	CH <sub>4</sub>	9,54.10 <sup>4</sup>	0,08	4,00.10 <sup>-7</sup>	298
5	CH <sub>4</sub>	9,54.10 <sup>4</sup>	0,50	4,00.10 <sup>-7</sup>	298
6	CH <sub>4</sub>	9,54.10 <sup>4</sup>	0,15	4,00.10 <sup>-7</sup>	310
7	CH <sub>4</sub>	9,54.10 <sup>4</sup>	0,15	4,00.10 <sup>-7</sup>	315
8	CO <sub>2</sub>	9,48.10 <sup>4</sup>	0,30	4,00.10 <sup>-7</sup>	298
9	CO <sub>2</sub>	9,50.10 <sup>4</sup>	0,30	2,50.10 <sup>-7</sup>	298
10	CO <sub>2</sub>	9,48.10 <sup>4</sup>	0,30	5,00.10 <sup>-7</sup>	298
11	CO <sub>2</sub>	9,48.10 <sup>4</sup>	0,08	4,00.10 <sup>-7</sup>	298
12	CO <sub>2</sub>	9,48.10 <sup>4</sup>	0,15	4,00.10 <sup>-7</sup>	298
13	CO <sub>2</sub>	9,48.10 <sup>4</sup>	0,15	4,00.10 <sup>-7</sup>	310
14	CO <sub>2</sub>	9,48.10 <sup>4</sup>	0,15	4,00.10 <sup>-7</sup>	315

As figuras 4.20 a 4.25 apresentam os resultados das curvas de ruptura referentes às condições de alimentação contidas na tabela 4.8.



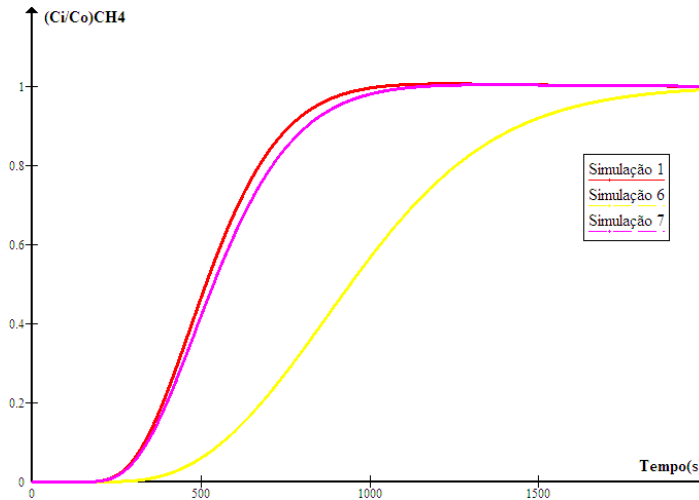
**Figura 4.20** - Curvas de Breakthrough Simuladas para a adsorção de  $\text{CH}_4/\text{He}$  em *pellets* de silicalita variando a vazão de alimentação

Em relação às simulações 1, 2 e 3 percebe-se claramente que para uma vazão menor na alimentação (simulação 2), ocorre um aumento na quantidade de  $\text{CH}_4$  retido no adsorvente *pellets* de silicalita devido a um maior tempo de contato entre o  $\text{CH}_4$  e o adsorvente.



**Figura 4.21** - Curvas de Breakthrough Simuladas para a adsorção de  $\text{CH}_4/\text{He}$  em *pellets* de silicalita variando a fração molar de alimentação

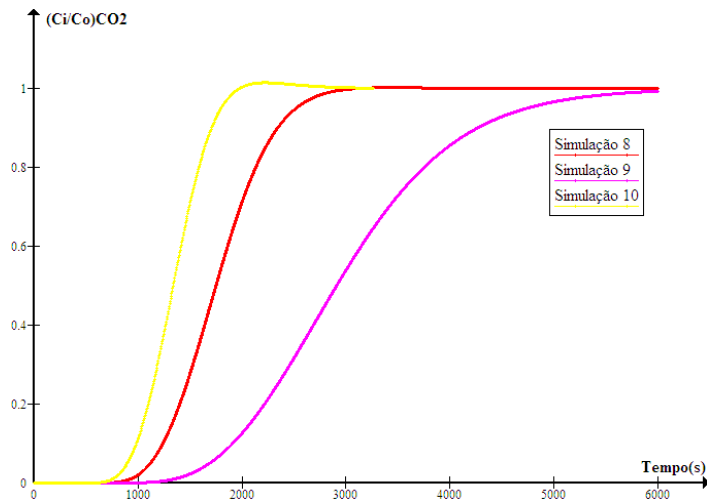
Comparando as simulações 1, 4 e 5 presentes na figura 4.21, observa-se que para uma fração molar maior de  $\text{CH}_4$  na alimentação (simulação 5), ocorre um aumento na quantidade adsorvida de metano, devido à máxima utilização da capacidade total do adsorvente em altas pressões parciais de adsorbato.



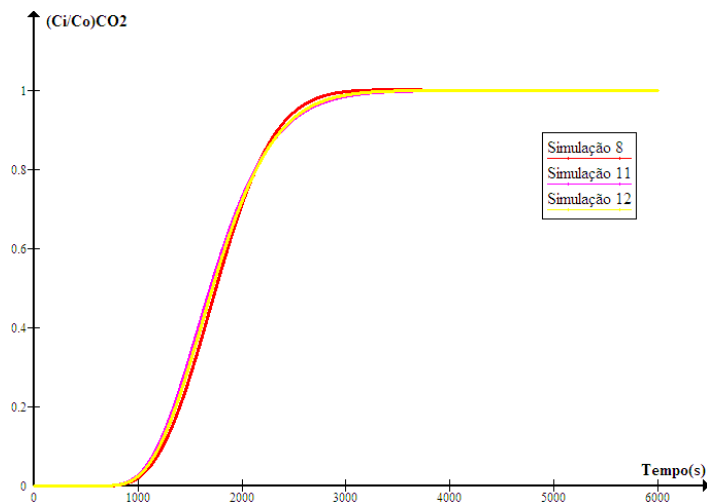
**Figura 4.22** - Curvas de Breakthrough Simuladas para a adsorção de  $\text{CH}_4/\text{He}$  em *pellets* de silicalita variando a temperatura de alimentação

Comparando as simulações 1, 6 e 7 presentes na figura 4.22, percebe-se que, para uma temperatura igual a 310K, a curva de ruptura é menos abrupta e, conseqüentemente, uma maior quantidade de  $\text{CH}_4$  é adsorvida no adsorvente.

A partir da figura 4.23, percebe-se que para uma vazão menor de  $\text{CO}_2$  na alimentação (simulação 9), tem-se o tempo estequiométrico maior e a inclinação da curva de ruptura menor, caracterizando uma maior quantidade adsorvida maior de  $\text{CO}_2$  por kg de adsorvente, sendo este mesmo resultado obtido experimentalmente por Delgado et al. (2006b).



**Figura 4.23** - Curvas de Breakthrough Simuladas para a adsorção de  $CO_2/He$  em *pellets* de silicalita variando a vazão de alimentação



**Figura 4.24** - Curvas de Breakthrough Simuladas para a adsorção de  $CO_2/He$  em *pellets* de silicalita variando a fração molar de alimentação

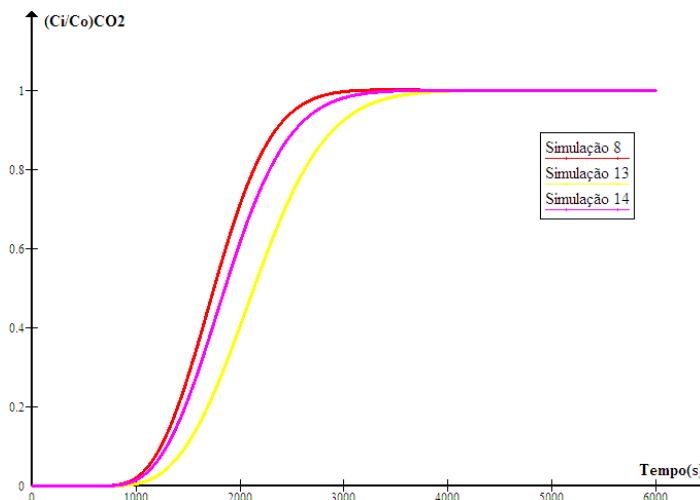
A partir da figura 4.24, os tempos de ruptura, exaustão, estequiométrico e o coeficiente angular da curva de ruptura estão

representados na tabela 4.9:

**Tabela 4.9** - Tempos de ruptura, exaustão, estequiométrico e o coeficiente angular referente à simulação do CO<sub>2</sub>

<i>Simulação</i>	<i>Gás</i>	<i>T<sub>rup</sub>(s)</i>	<i>T<sub>exa</sub>(s)</i>	<i>T<sub>est</sub>(s)</i>	<i>b (s<sup>-1</sup>)</i>
8	CO <sub>2</sub>	1239,0	2345,0	1106,0	0,00078
11	CO <sub>2</sub>	1190,0	2389,0	1199,0	0,00072
12	CO <sub>2</sub>	1206,0	2383,0	1177,0	0,00074

Analisando os resultados apresentados na tabela 4.9, pode-se perceber que existe uma pequena variação no tempo estequiométrico e na inclinação das curvas de ruptura, para diferentes valores de fração molar de CO<sub>2</sub> na alimentação. Na simulação 8, com maior fração molar a alimentação, tem-se um aumento nos tempos de ruptura e exaustão. Em relação à inclinação da curva de ruptura, para um coeficiente angular maior (simulação 8), tem-se uma maior velocidade de transferência de massa da fase gasosa para a fase sólida.



**Figura 4.25** - Curvas de Breakthrough Simuladas para a adsorção de CO<sub>2</sub>/He em *pellets* de silicalita variando a temperatura de alimentação

Comparando as simulações 8, 13 e 14 presentes na figura 4.25, percebe-se que, para uma temperatura igual a 310K, a inclinação da curva de ruptura é menor e, conseqüentemente, uma maior quantidade de CO<sub>2</sub> é adsorvida no adsorvente.

Analisando os resultados apresentados nesta seção, verifica-se que o modelo numérico utilizado é adequado para prever o processo de separação dos gases: CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, apresentando uma boa concordância com os dados experimentais. Verificou-se também a influência do fator  $f$  nas curvas de breakthrough do CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, onde:

- Para  $f = 1$  os resultados numéricos apresentaram uma boa aproximação dos dados experimentais para valores abaixo de 0,66 na fração molar de alimentação do metano e, no caso do CO<sub>2</sub>, para valores abaixo de 0,69 na fração molar de alimentação e para vazões menores que  $6,99 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ ;
- A partir de elevadas concentrações e vazões de alimentação de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, o valor de  $f = 0,49$  para o metano e  $f = 0,90$  para o gás carbônico, proposto por Delgado et al. (2006b) na isoterma de Langmuir, ajusta melhor os resultados numéricos aos experimentais.

O erro obtido a partir da simulação numérica, comparado aos dados experimentais, apresentou menor significância na adsorção de CH<sub>4</sub> para valores da fração molar de alimentação abaixo de 0,66 e, no caso do CO<sub>2</sub>, para valores abaixo de 0,69, com vazões menores que  $6,99 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ .

Analisando o comportamento da coluna em leito fixo, na adsorção das misturas de CH<sub>4</sub>/He e CO<sub>2</sub>/He, para valores diferentes na alimentação dos encontrados na literatura, percebe-se que o adsorvente *pellets* de silicalita apresenta maior seletividade para o CO<sub>2</sub>, em relação ao CH<sub>4</sub>. Esta diferença na seletividade é observada a partir da defasagem entre os tempos de ruptura e de exaustão destes gases, o que permite a separação dos mesmos quando presentes em determinada mistura CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>, com a aplicação de um processo adsortivo como o ciclo PSA.



## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

As elevadas taxas de emissões de poluentes gasosos que contribuem para o efeito estufa, como por exemplo, o gás carbônico e, principalmente, o gás metano, têm grande relevância no estudo da remoção e/ou na purificação destes gases. A utilização do gás natural na matriz energética mundial, sendo o metano combustível e o gás carbônico um contaminante, promove a necessidade de se obter um maior grau de pureza deste combustível a partir de algum processo de purificação. Quanto maior a quantidade de contaminante presente em determinada amostra de gás natural, menor será o poder calorífico inferior onde, para uma mesma quantidade de calor exigida por um equipamento, a quantidade consumida de combustível será maior para uma amostra de gás natural com alto teor de CO<sub>2</sub>.

Um dos processos muito utilizados para a purificação do gás natural é o da adsorção, principalmente por apresentar uma maior viabilidade econômica quando comparado aos métodos tradicionais.

Neste trabalho foi desenvolvida a modelagem e simulação numérica do processo de adsorção em leito fixo de uma mistura contendo metano/hélio e gás carbônico/hélio, utilizando como adsorvente *pellets* de silicalita. A isoterma de equilíbrio de adsorção utilizada foi a de Langmuir estendida, descrita por Delgado et al. (2006b).

As hipóteses simplificativas no processo de modelagem do fenômeno foram sistema não isotérmico, não isobárico, a fase gasosa comporta-se como gás ideal, o fluxo gasoso é somente na direção axial, há equilíbrio térmico entre o gás e as partículas adsorventes, a taxa de transferência de massa é representada pelo modelo LDF (Força Motriz Linear), os gradientes de concentração e temperatura na direção radial são desconsiderados e a velocidade superficial, ao longo, do leito foi considerada constante. Em relação ao parâmetro do modelo LDF ( $k_s$ ), foram consideradas as resistências à transferência de massa no macroporo, microporo e no filme externo adaptado para *pellets* cilíndricos.

A discretização das equações diferenciais foi realizada a partir do Método dos Volumes Finitos com a aplicação da função de interpolação WUDS na forma explícita, com as variáveis na malha estruturada pertencentes a um arranjo co-localizado. A validação desta metodologia foi realizada a partir da comparação dos resultados numéricos com os

experimentais obtidos por Delgado et al. (2006b), onde o algoritmo computacional, desenvolvido na linguagem FORTRAN 90, apresentou boa concordância.

Os parâmetros analisados para a verificação o erro existente entre os resultados numéricos e experimentais foram o erro relativo percentual entre os tempos de ruptura e/ou de exaustão e o teste de inclinação das curvas de ruptura.

O parâmetro  $f$  da isoterma de Langmuir foi estudado para os mesmos valores de alimentação, sendo que os propostos por Delgado et al. (2006b),  $f_{CO_2} = 0.90$  e  $f_{CH_4} = 0.49$ , apresentaram um melhor ajuste dos resultados numéricos aos experimentais para valores da fração molar igual ou superior a 0,69 para o  $CO_2$ , 0,66 para o  $CH_4$ , e uma vazão maior ou igual a  $6,99 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$  na alimentação. Para  $f < 1$ , o tempo de ruptura simulado é menor quando comparado à forma primitiva da equação de Langmuir. Desta forma, quando se leva em conta o fator de força de interação lateral entre as moléculas do gás, parte destas atravessam a zona de transferência de massa, propagando-se mais rapidamente para a saída do leito, reduzindo o tempo de ruptura dos resultados numéricos em relação aos dados experimentais.

Os resultados numéricos apresentaram um menor erro, na descrição da adsorção de  $CH_4$ , para valores da fração molar de alimentação abaixo de 0,66 e, no caso do  $CO_2$ , para valores abaixo de 0,69, com vazões menores que  $6,99 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$ .

A partir das curvas de ruptura obtidas numericamente, tanto para a adsorção de  $CH_4$ , quanto para o  $CO_2$ , foram avaliadas as influências da variação da temperatura, concentração de alimentação e fluxo de alimentação.

Foi percebido que o aumento na quantidade de  $CH_4$  retido no adsorvente *pellets* de silicalita, para uma vazão menor e uma fração molar maior na alimentação, está relacionado ao aumento do tempo de contato entre o  $CH_4$  e o adsorvente e a máxima utilização da capacidade total do adsorvente. Na adsorção de metano, para uma temperatura igual a 310K a curva de ruptura possui menor inclinação e, conseqüentemente, uma maior quantidade de  $CH_4$  é adsorvida no adsorvente.

Em relação ao comportamento da adsorção de  $CO_2$ , para um fluxo menor de  $CO_2$  na alimentação, tem-se o tempo estequiométrico maior e uma significativa redução na inclinação da curva de ruptura. Isto caracteriza uma maior quantidade adsorvida de  $CO_2$  por kg de

adsorvente.

Em relação ao comportamento da coluna de adsorção para uma temperatura igual a 310K, a inclinação da curva de ruptura é menor e, conseqüentemente, uma maior quantidade de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  é adsorvida de no adsorvente.

As inclinações das curvas de ruptura apresentaram variação com a vazão de alimentação, onde para maiores valores de vazão, houve um aumento no coeficiente angular das curvas de ruptura, enquanto que, para vazões menores de alimentação, o coeficiente angular das curvas de ruptura sofreu uma redução. Esta dependência entre o fluxo de alimentação e a inclinação da curva de ruptura demonstra que o coeficiente de dispersão axial de massa é o mecanismo que controla o sistema de adsorção.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstram que o adsorvente *pellets* de silicalita apresenta maior seletividade para o  $\text{CO}_2$ , em relação ao  $\text{CH}_4$ , viabilizando a separação dos mesmos quando presentes em determinada mistura  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , com a aplicação de um processo adsorvivo, como o ciclo PSA.

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, apresentam-se algumas sugestões para estudos futuros:

- Avaliar a seletividade de outro adsorvente na adsorção dos gases  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  e comparar com a seletividade obtida por *pellets* de silicalita utilizados neste trabalho;
- Analisar a possibilidade de aplicação de outras isotermas de equilíbrio de adsorção e comparar com a de Langmuir estendida;
- Simular um processo de adsorção PSA em leito fixo na separação da mistura  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ;
- Realizar um estudo experimental referente à viabilidade de utilização da zeólita 4A ou de outro adsorvente na purificação do gás natural;
- Propor um modelo estatístico para avaliar a qualidade do ajuste numérico ao experimental referente às curvas de ruptura.

## REFERÊNCIAS

ALONSO, P. S. R. **Estratégias Corporativas aplicadas ao Desenvolvimento de Mercado de Bens e Serviços: uma nova abordagem para o caso da indústria do gás natural no Brasil**. Rio de Janeiro, 2004, 474p. Tese (doutorado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BAKKER, W. J. W. et al. Temperature Dependence of One-component Permeation through a Silicalite-1 Membrane. *AIChE J.*, p. 2203-2213. 1997.

BEJAN, Adrian. **Advanced engineering thermodynamics/** Adrian Bejan. New York: Wiley, 1988.

BIRD, R. Byron (Robert Byron); STEWART, Warren E; LIGHTFOOT, Edwin N. **Transport phenomena**. New York: John Wiley, 1960. 780p.

CAVENATI, Simone; GRANDE, Carlos A.; RODRIGUES, Alírio E.. Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide, and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures. *J. Chem. Eng. Data*, Porto – PT., v. 4, n. 49, p.1095-1101, 2004.

\_\_\_\_\_. Upgrade of Methane from Landfill Gas by Pressure Swing Adsorption. *Energy & Fuels*, n. 19, p.2545-2555, 2005.

\_\_\_\_\_. Removal of carbon dioxide from natural gas by vacuum pressure swing adsorption. *Energy & Fuels*, n. 20, p.2648-2659, 2006a.

\_\_\_\_\_. Separation of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chemical Engineering Science*, p. 3893-3906. 2006b.

CERUTTI, Myriam Lorena Melgarejo Navarro. **DESSULFURIZAÇÃO DA GASOLINA POR ADSORÇÃO**. 2007. 184 f. Tese (Doutorado) - UFSC, Florianópolis, 2007.

CHOUDHARY, Vasant R.; MAYADEVI, S.. Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on silicate-I. Zeolites, n. 17, p.501-507, 1996.

DELGADO, José A. et al. Fixed-bed adsorption of carbon dioxide-helium, nitrogen-helium and carbon dioxide-nitrogen mixtures onto silicalite pellets. *Separation and Purification Technology*, n. 49, p.91-100, 2006a.

\_\_\_\_\_. Fixed-bed adsorption of carbon dioxide/methane mixtures on silicalite pellets. *Adsorption*, n.12, p.5-18, 2006b.

\_\_\_\_\_. Modelling of the fixed-bed adsorption of methane/nitrogen mixtures on silicalite pellets. *Separation and Purification Technology*, v. 50, p. 192-203, 2006c.

\_\_\_\_\_. Separation of carbon dioxide/methane mixtures by adsorption on a basic resin. *Adsorption*, n.13 , p.373-383, 2007.

DÍEZ, Pedro Fernández. *Termodinámica técnica*. Espanha: Universidad de Cantabria, 1996.

DONG, F. et al. The Petlyuk PSA process for the Separation of Ternary gas Mixtures: Exemplification by Separating a Mixture of CO<sub>2</sub> – CH<sub>4</sub> – N<sub>2</sub>. **Separation and Purification Technology**, v.16, p.159-166, 1999.

DWIVEDI, P. N.; UPADHYAY, S. N.. Particle-Fluid Mass Transfer in Fixed and Fluidized beds. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, p. 157-165. abr. 1977.

ENERGIA, Ministério de Minas e. *Resenha Energética Brasileira: Resultados Finais de 2007; 2008*. Disponível em:

<<http://www.mme.gov.br/frontSide/site/view.do?viewPublicationId=15304&viewPublicationTypeId=9&queryUrl=http%3A%2F%2Fwww.mme.gov.br%2Fsite%2Fsearch.do%3FpreviousQuery%3DResenha%2BEnerg%25E9tica%2BBrasileira%26pageNum%3D2>>. Acesso em: 15 nov. 2008.

FAROOQ, Shamsuzzaman; RUTHVEN, Douglas M.. Heat effects in adsorption column dynamics. 1.: Comparison of one- and two-dimensional models. *Ind. Eng. Chem. Res.* n. 29, p.1076-1084, 1990a.

\_\_\_\_\_. Heat effects in adsorption column dynamics. 2.: Experimental validation of the one-dimensional model. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 6, n. 26, p.1084-1090, 1990b.

GOMES, V. G.; HASSAN, M. M.. Coalseam methane recovery by vacuum swing adsorption. *Sep. Purif. Technol.*, n. 24, p.189-196, 2001.

GUBULIN, J. C.. Transferência de Massa em Sistemas Particulados: Aspectos Gerais do Fenômeno de Adsorção. In: Freire, J. T.; Gubulin J. C. **Tópicos Especiais em Sistemas Particulados**, São Carlos, v. 3, cap. 5, p. 203-291, 1990.

JOSÉ, Humberto Jorge. **Combustão e combustível: apostila química tecnológica geral**. Florianópolis: UFSC, 2004. 45p.

KAPOOR, A. and R. T. Yang, Kinetic Separation of Methane-Carbon Dioxide Mixture by Adsorption on Molecular Sieve Carbon, **Chem. Engng. Sci.**, n.44, p.1723-1733, 1989.

LUNA, Fernando J.; SCHUCHARDT, Ulf. MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA USO EM CATÁLISE. *Química Nova*, São Paulo-SP, v. 24, n. 6, p.885-892, 2001.

MAGALHÃES, Fernão D.; MADEIRA, Miguel; ALVES, Manuel. **Adsorção com Modulação de Pressão na Separação de Gases: apostila laboratório de engenharia química IV**. Porto, PT: Universidade do Porto, 2004. 9p.

MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional - fundamentos e coordenadas generalizadas**. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 1995.

MELO, Cristiane. Remoção de cor de efluente de tinturaria. 2005. 100 f. Dissertação (Mestrado) - Unicamp, Campinas, 2005.

MEREL, Jérôme; CLAUSSE, Marc; MEUNIER, Francis. Experimental Investigation on CO<sub>2</sub> Post-Combustion Capture by Indirect Thermal Swing Adsorption Using 13X and 5A Zeolites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Paris, France, v. 47, n. 1, p.209-215, 2008.

MOSCOU, L.. The Zeolite Scene. In: BEKKUM, H. Van; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. (Comp.). *Introduction to zeolite Scene and practice*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1991. Cap. 1, p. 1-12.

NITTA, T., SHIGETOMI, T., KURO-OKA, M., KATAMAYAMA, T., "An Adsorption Isotherm f Multi-site Occupancy Model for Homogeneous Surface", J. Chem. Eng. Jpn. 17, 39-45 (1984).

OLIVEIRA, Marcelo Henrique de Andrade. Cinética e equilíbrio de adsorção para armazenamento de gás natural em carvão ativado. 2004. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2004.

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

RAITHBY, G. D.. Prediction of Dispersion by Surface Discharge. Basin Investigation and Modelling Section, Canada Centre for Inland Waters, 1976.

RANGEL, Leonardo Paes; BÜCHLER, Pedro Maurício. Estudo do nitrogênio na combustão do gás natural. Química Nova, São Paulo, SP, v. 28, n. 6, p.957-963, 2005.

REINOSO, F. Rodríguez; SABIO, M. Molina. EL CARBÓN ACTIVADO COMO ADSORBENTE EN DESCONTAMINACION AMBIENTAL. In: REINOSO, Francisco Rodríguez. **ADSORBENTES EN LA SOLUCIÓN DE ALGUNOS PROBLEMAS AMBIENTALES**. Madrid: Cyted, 2004. Cap. 3, p. 38.

REYNOLDS, Willian. C.. Thermodynamic Properties in si: graphs, tables and computational equations for 40 substances. Stanford, 1979. 174 p.

RODRIGUES, Alírio E.; DIAS, Madalena M.. PROCESSOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO: FUNDAMENTOS. In: REINOSO, Francisco Rodríguez (Comp.). **ADSORBENTES EN LA SOLUCIÓN DE ALGUNOS PROBLEMAS AMBIENTALES** . Madrid: CYTED, 2004. Cap.1, p. 1-14.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**, John Wiley & Sons, 433 p., 1984.

SCHNEIDER, Fábio A.; MALISKA, Clovis R.. Solução numérica de

problemas convectivos-difusivos bidimensionais pelo método dos volumes finitos usando malhas não-estruturadas. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas - ENCIT 2002, Caxambu, MG. Anais do IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências Térmicas - ENCIT 2002, 2002.

SCHURING, Danny. Diffusion in Zeolites: Towards a Microscopic Understanding. 2002. 155 f. Tese (Doutorado) - Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2002.

SHAO, Xiaohong; WANG, Wenchuan; ZHANG, Xuejun. Experimental measurements and computer simulation. Carbon, n. 45, p.188-195, 2007.

SHEIKH, Mohammad Arshad; HASSAN, Mirza Manirul; LOUGHLIN, Kevin Francis. Adsorption equilibria and rate parameters for nitrogen and methane on Maxsorb activated carbon. Gas. Sep. Purif., Great Britain, v. 10, n. 3, p.161-168, 1996.

SILVA, Adriano da et al. NUMERICAL STUDY OF N-PENTANE SEPARATION USING ADSORPTION COLUMN. Brazilian Archives of Biology and Technology, p. 267-274. jun. 2005.

SILVA, Francisco A. da; RODRIGUES, Alírio E.. Propylene/Propane Separation by Vacuum Swing Adsorption Using 13X Zeolite. AIChE Journal, Porto, p. 341-357. 2001.

SILVA, José A. C.; SILVA, Francisco A. da; RODRIGUES, Alírio E.. Separation of n/iso paraffins by PSA. Separation and Purification Technology, n. 20, p.97-110, 2000.

SILVEIRA, Saionara Vitória. Remoção de poluentes gasosos por adsorção: tratamento numérico. 2001. 106 f. Dissertação (Mestrado) - UFSC, Florianópolis, 2001.

SIRCAR, S.; KUMAR, R..Adiabatic adsorption of bulk binary mixtures: analysis by constant pattern model. **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.**, p.271-280, abr. 1983.

SOARES, Álvaro Guedes. Adsorção de gases em carvão ativado de



celulignina. 2001. 154 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.

SOUZA, Antônio Augusto Ulson de; MALISKA, Clóvis Raimundo. Quantificação da Difusão Numérica na solução de Problemas em Coordenadas Generalizadas, com malhas adaptativas. In: CONGRESSO IBERO-AMERICANO DE MÉTODOS COMPUTACIONAIS EM ENGENHARIA, 14., 1993, São Paulo. Congresso Ibero-Americano de Métodos Computacionais em Engenharia. São Paulo: 1993. p. 683 - 692.

SOUZA, Khatia Assis de. Extração e Purificação de Peroxidase de Soja por Adsorção de Afinidade a Metal Imobilizado. 2001. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Unicamp, São Paulo, 2001.

SOUZA, S. M. A. Guelli Ulson de; SILVA, E. A. Borges da; SOUZA, A. A. Ulson de. MODELAGEM DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM. In: REINOSO, Francisco Rodríguez. ADSORBENTES EN LA SOLUCIÓN DE ALGUNOS PROBLEMAS AMBIENTALES. Alicante: CYTED, 2004. Cap. 2, p. 15-36.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**, New York, Marcel Dekker, Inc., 3.ed, 918p., 1999.

VYAS, S. N. et al. Bulk Separation and Purification of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> Mixtures on 4A/13X Molecular Sieves by Using Pressure Swing Adsorption. *Separation Science and Technology*, v. 26, p.1419-1431, 1991.

WAKAO, N.; KAGUEI, S.; NAGAI, H.. Effective Diffusion Coefficients for Fluid Species Reacting with First Order Kinetics in Packed Bed Reactors and Discussion on Evaluation of Catalyst Effectiveness Factors. *Chem. Engng. Sci*, p. 183-187. 1978.

YANG, R.T.,J. et al. Bulk Separation of Hydrogen Mixtures by a One Column PSA Process. *Separations Technology*, p. 239-249. 1995.

ZAR, Jerrold H.. *Biostatistical Analysis*. New Jersey: Prentice Hall, 1996.