

JOSÉ LUCIANO SOARES

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ADSORVENTES E
PROCESSOS HÍBRIDOS EM REFORMA CATALÍTICA
POR VAPOR DE ÁGUA**

Florianópolis - SC

2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS ADSORVENTES E
PROCESSOS HÍBRIDOS EM REFORMA CATALÍTICA POR
VAPOR DE ÁGUA**

José Luciano Soares

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Regina de Fátima Peralta Muniz Moreira

Co-orientador: Prof^o. Dr. Alírio Egídio Rodrigues

Co-orientador: Prof^o. Dr. Humberto Jorge José

Florianópolis SC, 06 de Fevereiro de 2003.

Dedico este meu trabalho de pesquisa especialmente à minha esposa Eliete Nelita de Mattos, meus pais e irmãos e em memória de minha avó Lindorcina Cândida Pereira.

BIOGRAFIA DO AUTOR



Nascido em Urubici-SC, em 28 de Setembro de 1973, vivendo atualmente em Palhoça-SC há 27 anos, filho de José Soares Filho e Maria Cândida Melo Soares, graduou-se no curso de Engenharia Química na Universidade Federal de Santa Catarina em Janeiro de 1996. Em 1996 trabalhou na empresa Cerâmica Portobello S.A. No ano de 1997 iniciou o seu curso de Pós-Graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de Santa Catarina onde alcançou o título de Mestre em Dezembro de 1998. Em Março de 1999, iniciou o curso de doutorado no mesmo departamento, onde deu continuidade à vida acadêmica. No período de Agosto/2000 a Novembro/2001 realizou estágio de doutorado-sanduíche no LSRE (*Laboratory of Separation and Reaction Engineering*) da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto em Portugal. É autor de 3 artigos em periódicos internacionais indexados, 5 artigos em congressos internacionais e 4 artigos em congressos nacionais.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina e seus professores, pela cooperação técnica e científica concedendo condições necessárias para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

À Prof^a Regina F. P. M. Moreira pela sua valorosa orientação, confiança, dedicação e principalmente uma grande amizade, além de toda atenção e preocupação com o meu crescimento profissional, que fez-me florescer o gosto pela pesquisa acadêmica.

Ao Prof. Alírio E. Rodrigues que supervisionou meu trabalho durante estágio de doutorado-sanduíche em seu laboratório (LSRE) na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (Portugal) durante 16 meses, em sua valorosa orientação, fazendo-me criar novas idéias de trabalho e sua grande preocupação com o bem-estar de todos os seus estudantes estrangeiros.

Ao Prof. Humberto Jorge José pela sua valorosa contribuição em minha co-orientação e apoio, disponibilizando seu Laboratório para conclusão de minha pesquisa.

Ao Prof. Nivaldo Cabral Kuhnen pela sua valorosa prestação em conseguir o catalisador de reforma usado nesta pesquisa.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro concedido durante o doutorado no Brasil.

A CAPES, pelo suporte financeiro concedido durante o período de doutorado sanduíche em Portugal.

Ao Edivilson Silva, secretário da pós-graduação, pela sua grande prestatividade, competência, profissionalismo, amizade e principalmente paciência com todos alunos que precisam de sua colaboração.

Ao aluno de Iniciação Científica Gustavo Luis Casarin pelo apoio em diversos experimentos na linha de ZLC e na linha de reação de reforma na conclusão da pesquisa.

Aos meus amigos da pós-graduação de Engenharia Química e a todos novos amigos em Portugal, pesquisadores do LSRE, que mostraram ser verdadeiros nas mais diversas ocasiões, demonstrando o seu grande companheirismo e amizade na realização deste trabalho.

E a todas as pessoas que de uma forma ou de outra, contribuíram à sua maneira na realização e conclusão deste trabalho.

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
SIMBOLOGIA	xiv
RESUMO	xviii
ABSTRACT	xix
RESUMEN	xx
I. INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVOS	5
2.1. OBJETIVO PRINCIPAL	5
2.2. OBJETIVOS GERAIS	5
2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1. ADSORÇÃO	7
3.2. ESCOLHA DO ADSORVENTE	8
3.3. CARVÃO ATIVADO E PENEIRAS MOLECULARES DE CARBONO	9
3.3.1. Preparação e Análise da PMC	10
3.4. HIDROTALCITA	14
3.5. PROCESSO PSA.....	17
3.6. PROCESSO PSAR.....	19
3.7. MODELOS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO	21
3.7.1. Modelos de Isotermas de Adsorção.....	21
3.7.2. Teoria do Potencial de Dubinin-Polanyi	22
3.8. DIFUSÃO NUM ADSORVENTE POROSO	25
3.8.1. Difusão Molecular	26
3.8.2. Difusão de Knudsen	27
3.8.3. Difusão Superficial.....	27
3.8.4. Escoamento Viscoso (Fluxo de Poiseuille).....	28
3.8.5. Difusão nos Poros e Difusão Efetiva.....	28
3.9. MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO.....	30
3.9.1. Up-Takes	30
3.9.2. ZLC – Zero Length Column.....	35
3.10. MODELOS PARA AS CURVAS DE RUPTURAS.....	41

3.10.1. Cálculo da Capacidade Máxima Adsorvida	41
3.10.2. Modelo Proposto para as Curvas de Rupturas da Peneira Molecular	42
3.10.3. Modelo Proposto para as Curvas de Rupturas das Hidrotalcitas.....	44
3.11. REFORMA CATALÍTICA DO METANO	47
3.11.1. Principais Reações Envolvidas.....	47
3.11.2. Equações Utilizadas nos Experimentos de Reforma.	69
IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	51
4.1. ETAPAS DA PESQUISA	51
4.2. ENSAIOS EXPERIMENTAIS.....	52
4.2.1. Materiais	52
4.2.2. Métodos Analíticos para as Hidrotalcitas.....	55
4.2.3. Ensaio para as Curvas de Rupturas para as PMC	58
4.2.4. Ensaio Termogravimétrico para as Hidrotalcitas	59
4.2.5. Ensaio de ZLC para as Hidrotalcitas	61
4.2.6. Ensaio para as Curvas de Rupturas nas Hidrotalcitas.....	64
4.2.7. Ensaio de Reação para o Catalisador de Reforma e Reator Híbrido	66
V. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
5.1. PENEIRA MOLECULAR DE CARBONO.....	71
5.1.1. Conclusões para a Peneira Molecular	76
5.2. HIDROTALCITA	77
5.2.1. Análises Físicas e Químicas	77
5.2.2. Ensaio Termodinâmico.....	90
5.2.3. Resultados dos Modelos Termodinâmicos.....	102
5.2.4. Cinética de Adsorção pelo Método Microgravimétrico	107
5.2.5. Resultados Experimentais e Ajustados pelos Modelos de ZLC.....	114
5.2.6. Resultados Experimentais e Ajustados para as Curvas de Rupturas.....	135
5.2.7. Conclusões para a Hidrotalcita.....	144
5.3. RESULTADOS DO CATALISADOR DE REFORMA.....	146
5.3.1. Resultados do Reator Preenchido Somente com o Catalisador Puro	146
5.3.2. Resultados do Reator Híbrido	150
5.3.3. Conclusões para o Catalisador e Reator Híbrido.....	153
VI. CONCLUSÕES FINAIS.....	154
VII. BIBLIOGRAFIA	155

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Modelos para isotermas de adsorção.....	21
Tabela 3.2. Parâmetros usados nas equações da taxa de reação.....	48
Tabela 4.1. Propriedades Físicas da CMS, do CA1 e PFA2 obtidos por Moreira (1999).....	53
Tabela 5.1. Constantes de equilíbrio ajustados das isotermas de adsorção a 30 °C (Moreira , 1999).	71
Tabela 5.2. Parâmetros e constantes usadas na simulação das curvas de rupturas para a PFA2.	74
Tabela 5.3. Resultados da simulação para CO ₂ , O ₂ e N ₂ para a PMC (PFA2).....	75
Tabela 5.4. Caracterização das hidrotalcitas MG 30, MG 50 e MG 70.	77
Tabela 5.5. Análise da porosimetria de mercúrio para a amostra MG 50.	83
Tabela 5.6. Propriedades físicas das hidrotalcitas obtidas pela adsorção de N ₂ a 77 K.	89
Tabela 5.7. Valores das constantes de Freundlich para cada hidrotalcita em cada temperatura.	102
Tabela 5.8. Valores das constantes de Langmuir para cada hidrotalcita em cada temperatura.....	104
Tabela 5.9. Resultados dos ajustes para D/r^2 (s ⁻¹) para o modelo de difusão homogênea	107
Tabela 5.10. Resultados dos ajustes do modelo de Maxwell-Stefan para D/r^2 (s ⁻¹).....	109
Tabela 5.11. Resultados dos ajustes do modelo de Macroporos para D_E/r_p^2 (s ⁻¹)	111
Tabela 5.12. Condições experimentais e propriedades físicas das três amostras de Hidrotalcita	116
Tabela 5.13. Valores dos coeficientes de regressão linear para as hidrotalcitas MG 30 e MG 50 ..	117
Tabela 5.14. Valores dos coeficientes de regressão linear para as hidrotalcita MG 70 para <i>pellets</i> originais e quebrados.....	118
Tabela 5.15. Parâmetros para o ZLC com controle nos microporos e geometria esférica	119
Tabela 5.16. Parâmetros médios K e D_c/r_c^2 obtidos pela para simulação do ZLC, considerando geometria esférica na região de tempos longos.....	120
Tabela 5.17. Parâmetros para o ZLC com controle nos microporos e geometria de placa plana.....	124
Tabela 5.18. Parâmetros médios K e D_c/r_c^2 obtidos pela para simulação do ZLC, considerando geometria de placa plana na região de tempos longos.	125
Tabela 5.19. Valores do erro ARE no ZLC para geometria esférica e geometria de placa plana.	129
Tabela 5.20. Valores das constantes de Langmuir para cada hidrotalcita em cada temperatura.....	138
Tabela 5.21. Valores dos parâmetros usados no modelo para para as curvas de rupturas	141
Tabela 5.22. Valores de K_S e erros obtidos na simulação nas rupturas para cada amostra em cada temperatura.....	142
Tabela 5.23. Capacidades adsorvidas no equilíbrio obtidas por diferentes métodos	143
Tabela 5.24. Valores das frações molares obtidas no estado estacionário com 25 g de catalisador comparados aos valores de equilíbrio em base seca (Bale, 2001).....	150

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1. Modelo da estrutura cristalina para a hidrotalcita	15
Figura 3.2. Princípio da técnica de PSA a partir da isoterma de equilíbrio	18
Figura 3.3. Representação das superfícies equipotenciais do potencial de Dubinin-Polanyi.	23
Figura 3.4. Principais localizações das resistências difusivas numa partícula adsorvente.....	25
Figura 3.5. Representação esquemática dos tipos de difusões num adsorvente.....	26
Figura 3.6. Esquema de tipos de difusões no adsorvente comparadas como resistências elétricas ...	29
Figura 3.7. Dados de equilíbrio da reação de reforma na razão molar metano: água = 1:3 a 1 atm ..	50
Figura 3.8. Dados de equilíbrio da reação de reforma na razão molar metano: água = 1:5 a 1 atm ..	50
Figura 4.1. Foto das amostras de hidrotalcita virgem e catalisador usado.	54
Figura 4.2. Aparato experimental para as medidas das curvas de rupturas para a PMC	58
Figura 4.3. Equipamento para medidas microgravimétricas das isotermas de adsorção e <i>Up-Take</i> ..	60
Figura 4.4. Foto do equipamento usado para as medidas microgravimétricas.....	60
Figura 4.5. Diagrama esquemático do aparato experimental para as medidas das curvas de ZLC....	62
Figura 4.6. Foto do equipamento usado para as medidas das curvas de ZLC para as hidrotalcitas...62	62
Figura 4.7. Esquema do equipamento usado para as medidas das curvas de ruptura	65
Figura 4.8. Foto do equipamento usado para as medidas das curvas de ruptura para as hidrotalcitas.65	65
Figura 4.9. Esquema dos três tipos de reatores utilizados para a reforma de metano por vapor.....	67
Figura 4.10. Esquema da linha de reação para reforma de metano com vapor.....	68
Figura 4.11. Foto da da linha de reação para reforma de metano com vapor.....	68
Figura 5.1. Ajuste da Isoterma de Langmuir para a adsorção de CO ₂ de Moreira (1999) a 30 °C. ...	71
Figura 5.2. Curvas de Rupturas para o CO ₂ em PMC a 15 °C.	73
Figura 5.3. Curvas de Rupturas para o ar em PMC a 16 °C.....	73
Figura 5.4. Curvas de rupturas de CO ₂ em PMC ajustadas pelo modelo.....	75
Figura 5.5. Curvas de rupturas de Ar em PMC ajustadas pelo modelo	75
Figura 5.6. Microfotografias para as hidrotalcitas com ampliação de 2000 vezes.....	78
Figura 5.7. Microfotografias para as hidrotalcita com ampliação de 6000 e 10000 vezes	79
Figura 5.8. Espectrômetros EDS para as amostras de hidrotalcita MG 30, MG 50 e MG 70.....	81
Figura 5.9. Volume acumulado de intrusão e extrusão para a amostra MG 50.	82
Figura 5.10. Intrusão log-diferencial para a amostra MG 50.	82
Figura 5.11. Isoterma de adsorção de N ₂ a 77 K sobre a amostra MG 30.	84
Figura 5.12. Distribuição de poros obtida pelo método HK na amostra MG 30.....	85
Figura 5.13. Distribuição de poros obtida pelo método BJH na amostra MG 30.	85
Figura 5.14. Isoterma de adsorção de N ₂ a 77 K sobre a amostra MG 50.	86

Figura 5.15. Distribuição de poros obtida pelo método HK na amostra MG 50.....	86
Figura 5.16. Distribuição de poros obtida pelo método BJH na amostra MG 50.	87
Figura 5.17. Isoterma de adsorção de N ₂ a 77 K sobre a amostra MG 70.	87
Figura 5.18. Distribuição de poros obtida pelo método HK na amostra MG 70.....	88
Figura 5.19. Distribuição de poros obtida pelo método BJH na amostra MG 70.	88
Figura 5.20. Isotermas de adsorção de CO ₂ sobre hidrotalcita MG 30.	90
Figura 5.21. Isotermas de adsorção de CO ₂ sobre hidrotalcita MG 50.	90
Figura 5.22. Isotermas de adsorção de CO ₂ sobre hidrotalcita MG 70.	91
Figura 5.23. Potencial de Polanyi-Dubinin para cada isoterma de adsorção de CO ₂ sobre MG 30...91	
Figura 5.24. Potencial de Polanyi-Dubinin para cada isoterma de adsorção de CO ₂ sobre MG 50...92	
Figura 5.25. Potencial de Polanyi-Dubinin para cada isoterma de adsorção de CO ₂ sobre MG 70...92	
Figura 5.26. Comparação entre os resultados para a hidrotalcita de Ding e Alpay (2000b).....	93
Figura 5.27. Todas isotermas de adsorção realizadas de CO ₂ sobre hidrotalcita MG 30.....	93
Figura 5.28. Todas isotermas de adsorção realizadas de CO ₂ sobre hidrotalcita MG 50.....	94
Figura 5.29. Todas isotermas de adsorção realizadas de CO ₂ sobre hidrotalcita MG 70.....	94
Figura 5.30. Comportamento da descarbonização das hidrotalcitas para várias temperaturas	95
Figura 5.31. Transições do DTA para aluminas boemíticas da amostras Puralox	96
Figura 5.32. Efeito do teor de alumina ou tipo de adsorvente na quantidade adsorvida no equilíbrio97	
Figura 5.33. Isotermas de adsorção a 150 °C com diferentes temperaturas de ativação para MG 50.98	
Figura 5.34. Isotermas de adsorção a 450 °C com diferentes temperaturas de ativação para MG 50.98	
Figura 5.35. Isotermas de adsorção a 150 °C para a MG 50 com 1ª Ativação a 600 °C	99
Figura 5.36. Isotermas de adsorção a 450 °C para a MG 50 com 1ª Ativação a 600 °C	99
Figura 5.37. Adsorção e dessorção a 150 °C da MG 50 com primeira ativação a 600 °C.	100
Figura 5.38. Adsorção e dessorção a 450 °C da MG 50 com primeira ativação a 600 °C.	101
Figura 5.39. Isotermas de adsorção de CO ₂ sobre MG 30 ajustadas ao modelo de Freundlich.....	103
Figura 5.40. Isotermas de adsorção de CO ₂ sobre MG 50 ajustadas ao modelo de Freundlich.....	103
Figura 5.41. Isotermas de adsorção de CO ₂ sobre MG 70 ajustadas ao modelo de Freundlich.....	104
Figura 5.42. Isotermas de adsorção de CO ₂ sobre MG 30 ajustadas ao modelo de Langmuir.	105
Figura 5.43. Isotermas de adsorção de CO ₂ sobre MG 50 ajustadas ao modelo de Langmuir.	106
Figura 5.44. Isotermas de adsorção de CO ₂ sobre MG 70 ajustadas ao modelo de Langmuir.	106
Figura 5.45. Gráfico $\ln(1-M_t/M_\infty)$ versus t do modelo de difusão homogênea para a MG 30.....	108
Figura 5.46. Gráfico $\ln(1-M_t/M_\infty)$ versus t do modelo de difusão homogênea para a MG 50.....	108
Figura 5.47. Gráfico $\ln(1-M_t/M_\infty)$ versus t do modelo de difusão homogênea para a MG 70.....	109
Figura 5.48. Dados experimentais e simulação com o modelo de Maxwell-Stefan para a MG 30..110	
Figura 5.49. Dados experimentais e simulação com o modelo de Maxwell-Stefan para a MG 50..110	

Figura 5.50. Dados experimentais e simulação com o modelo de Maxwell-Stefan para a MG 70..	111
Figura 5.51. Dados experimentais e simulação com o modelo de macroporos para a MG 30.	112
Figura 5.52. Dados experimentais e simulação com o modelo de macroporos para a MG 50.	112
Figura 5.53. Dados experimentais e simulação com o modelo de macroporos para a MG 70.	113
Figura 5.54. Curvas de dessorção da célula de ZLC vazia a 150 °C.	114
Figura 5.55. Curvas de dessorção da célula de ZLC vazia a 250 °C.	114
Figura 5.56. Curvas de dessorção da célula de ZLC vazia a 350 °C.	115
Figura 5.57. Curvas de ZLC e simulações com modelo de geometria esférica na MG 30	121
Figura 5.58. Curvas de ZLC e simulações com modelo de geometria esférica na MG 50	122
Figura 5.59. Curvas de ZLC e simulações com modelo de geometria esférica na MG 70	123
Figura 5.60. Curvas de ZLC e simulações com modelo de geometria de placa plana na MG 30....	126
Figura 5.61. Curvas de ZLC e simulações com modelo de geometria de placa plana na MG 50....	127
Figura 5.62. Curvas de ZLC e simulações com modelo de geometria de placa plana na MG 70....	128
Figura 5.63. Curvas de dessorção experimentais C/Co vs $t^{-1/2}$ para a comparação na MG 30.....	131
Figura 5.64. Curvas de dessorção experimentais C/Co vs $t^{-1/2}$ para a comparação na MG 50.....	132
Figura 5.65. Curvas de dessorção experimentais C/Co vs $t^{-1/2}$ para a comparação na MG 70.....	133
Figura 5.66. Curvas de rupturas de CO_2 em degraus sobre hidrotalcita para a amostra MG 30.....	135
Figura 5.67. Curvas de rupturas de CO_2 em degraus sobre hidrotalcita para a amostra MG 50.....	136
Figura 5.68. Curvas de rupturas de CO_2 em degraus sobre hidrotalcita para a amostra MG 70.....	136
Figura 5.69. Isotermas de adsorção de CO_2 obtidas nas rupturas em degraus para a MG 30	137
Figura 5.70. Isotermas de adsorção de CO_2 obtidas nas rupturas em degraus para a MG 50	137
Figura 5.71. Isotermas de adsorção de CO_2 obtidas nas rupturas em degraus para a MG 70	138
Figura 5.72. Curvas de rupturas adsorção de CO_2 experimentais e simuladas para MG 30	139
Figura 5.73. Curvas de rupturas adsorção de CO_2 experimentais e simuladas para MG 50	139
Figura 5.74. Curvas de rupturas adsorção de CO_2 experimentais e simuladas para MG 70	140
Figura 5.75. Conversões e taxa de reação obtidas em reator tubular diferencial	147
Figura 5.76. Regressões lineares para o cálculo da energia de ativação aparente.....	148
Figura 5.77. Frações molares obtidas em reator diferencial (razão $CH_4:H_2O = 1:3$).	148
Figura 5.78. Produção de H_2 nos tempos iniciais em diferentes razões mássicas de cat:ads	151
Figura 5.79. Produção de H_2 durante todo experimento em diferentes razões mássicas de cat:ads.	152

SIMBOLOGIA

a	Área superficial externa por unidade de volume do <i>pellet</i> , 1/m
a ₁	Coefficiente angular das regressões lineares para o ZLC: Inclinação,
ARE	Erro médio residual, %
b	Constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir, kPa
b ₀	Fator pré-exponencial da constante b de Langmuir,
b ₁	Coefficiente linear das regressões lineares para o ZLC: Intercepto,
Bi	Número de Biot, $K_F \cdot d_p / D_P$
C	Concentração molar total na fase fluida, mol/m ³
C ₀	Concentração molar inicial, mol/m ³
C _{fi}	Concentração do componente <i>i</i> na alimentação na fase fluida, mol/m ³
C _i	Concentração molar do componente <i>i</i> na fase fluida, mol/m ³
C _p	Concentração na fase fluida dentro da partícula adsorvente, mol/m ³
C _S	Concentração molar na superfície do <i>pellet</i> , mol/L
d _c	Diâmetro do leito, m
d _{eq}	Diâmetro equivalente a uma esfera para o <i>pellet</i> cilíndrico, m
d _p	Diâmetro da partícula, m
D	Difusividade, m ² /s
D _{ap}	Difusividade aparente, m ² /s
D _{ax}	Coefficiente de dispersão axial, m ² /s
D _c	Difusividade efetiva nos microporos do cristal adsorvente, m ² /s
D _E	Difusividade efetiva nos microporos, (= $\epsilon_p \cdot D_P$), m ² /s
D _K	Difusividade de Knudsen, m ² /s
D _L	Difusividade para o modelo de Maxwell-Stefan, m ² /s
D _m	Difusividade molecular, m ² /s
D _p	Difusividade nos poros, m ² /s
D _{pe}	Difusividade no interior da partícula adsorvente, m ² /s
D _S	Difusividade superficial, m ² /s
D _V	Difusividade para escoamento viscoso, m ² /s
Ea _{ap}	Energia de ativação aparente, kJ/mol
F	Vazão volumétrica, cm ³ /min

F_A	Fluxo molar na saída do reator, mol/h
F_{A0}	Fluxo molar na entrada do reator, mol/h
k	Parâmetro semi-empírico da isoterma de Freundlich, L/g _{Pellet}
k_{ap}	Constante cinética aparente,
k_i	Constantes da velocidade de reação, $i=1, 2$: mol Pa ^{0.5} /kg-cat-s, $i=3$: mol/kg-cat-s,
K	Constante de equilíbrio para a isoterma linear,
K_i	Constantes de equilíbrio da reação, $i=1, 2$: Pa ²
K_F	Constante da transferência de massa no filme, m/min
K_S	Constante da transferência de massa no interior da partícula (LDF), 1/min
J	Fluxo molar, mol/m ² s
J_0	Função de Bessel de ordem 0,
J_1	Função de Bessel de ordem 1,
l	Dimensão equivalente para o modelo de placa plana no ZLC, m
L	Parâmetro do modelo de ZLC,
L_C	Comprimento do leito, m
M_{Cat}	Massa de catalisador no reator, g
M_i	Massas moleculares, g/mol
M_t	Massa total adsorvida no tempo, g
M_∞	Massa total adsorvida no equilíbrio, g
n	Parâmetro semi-empírico da isoterma de Freundlich ou número de moles,
P	Pressão Total, N/m ²
P_i	Pressão parcial do componente i , N/m ²
P_o	Pressão de vapor saturado, N/m ²
Pe	Número de Peclet, $v.L/D_{ax}$
q	Quantidade adsorvida, mol/kg _{Pellet}
q_m	Máxima capacidade da adsorção na cobertura da monocamada, mol/kg _{Pellet}
q_o	Concentração de equilíbrio na fase sólida inicial, mol/kg _{Pellet}
\bar{q}_i	Concentração do componente i na fase sólida (média na partíc. adsorvente), mol/kg _{Pellet}
q^*	Concentração de equilíbrio na fase sólida, mol/kg _{Pellet}
Q	Vazão volumétrica, mL/min
\bar{Q}	Vazão volumétrica média, mL/min
Q_p	Vazão volumétrica de purga usada para o ZLC, mL/min

r	Coordenada radial da partícula do sólido, cm
r_A	Velocidade de reação no reator, mol/h.g
r_c	Raio do microcristal, cm
r_i	Velocidade de reação, kmol/g _{Cat} .h
r_p	Raio da partícula adsorvente, cm
r_{Poros}	Raio do poro, cm
R	Constante universal dos gases, (J/mol K) ou raio adimensional,
R_i	Termos das velocidades de reação, kmol/g _{Cat} .h
Re	Número de Reynolds, $\rho.v.L/\mu$
S	Número de pontos experimentais no cálculo do Erro (ARE),
Sc	Número de Schmidt, $\mu/\rho.D_m$
Sh	Número de Sherwood, $K_F.d_{eq}/D_m$
t	Tempo, s
t_{St}	Tempo estequiométrico para as curvas de ruptura, min
T	Temperatura absoluta, K
T_o	Temperatura ambiente, K
u	Velocidade superficial axial, m/s
v	Velocidade intersticial axial, m/s
V	Volume do leito, cm ³
V_c	Volume da célula de ZLC, cm ³
V_m	Volume molar, cm ³ /mol
V_s	Volume de sólido, cm ³
W	Volume adsorvido, cm ³ /g
x	Coordenada axial adimensional, z/L
X_{CH_4}	Conversão de metano, %
y	Fração molar, %
Y_{H_2}	Produção de hidrogênio (CNTP), L
z	Coordenada axial no leito, m

Letras Gregas

α	Ângulo de contato da porosimetria de mercúrio,
β_n	Parâmetro do modelo de ZLC,
ΔF	Energia livre, J/mol
ΔH_A	Energia de adsorção, J/mol
Δt	Intervalo de tempo, min
$\Delta \varepsilon$	Potencial de adsorção, J/mol
ε	Porosidade do leito,
ε_c	Porosidade da célula de ZLC,
ε_p	Porosidade do adsorvente,
ϕ	Tensão superficial do mercúrio, N/cm
γ	Razão entre difusividade nos microporos e difusividade nos macroporos
γ_i	Constante para o calculo de D_{ax} ,
μ	Viscosidade cinemática do fluido, kg/m·s
ρ_{Ad}	Densidade do adsorvente, g/cm ³
ρ_{Ap}	Densidade aparente do <i>Pellet</i> , kg/m ³
ρ_{Sol}	Densidade do sólido, kg/m ³
ρ_g	Densidade da fase gasosa, mol/m ³
σ_i	Diâmetro de colisão de Lennard-Jones, Angstrom
θ	Tempo adimensional, t/τ
Ω	Integral de colisão $f(\varepsilon/KT)$ do potencial de Lennard-Jones,
τ	Tempo espacial, min
τ_p	Tortuosidade,
v_i	Volumes de difusão de um gás puro do modelo de Fuller, Schetter & Gidding,
π	Constante radial, $\pi = 3,1416$

RESUMO

O processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos constitui a maior via de produção de hidrogênio. Industrialmente, a reação química entre metano e vapor de água é conduzida em reatores multitubulares catalíticos, operando a 800-900 °C e as reações são reversíveis e altamente endotérmicas.

Neste trabalho, propõe-se um sistema onde se acopla um adsorvente eficiente na remoção do CO₂ e um catalisador da reação de reforma, com o objetivo de deslocar o equilíbrio no sentido da formação de maior quantidade de hidrogênio.

Dois tipos de adsorventes, peneira molecular carbonosa e hidrotalcitas (MG 30, MG 50 e MG 70), foram utilizados. Os resultados mostraram que a hidrotalcita é o adsorvente mais adequado, tendo boa estabilidade e alta capacidade de adsorção de CO₂ a temperaturas elevadas (500°C). Os adsorventes foram caracterizados através de porosimetria de mercúrio, determinação da área superficial, distribuição de tamanho de micro e mesoporos, além da microscopia eletrônica de varredura. A capacidade adsorptiva das hidrotalcitas foi determinada através do método microgravimétrico, que mostrou capacidades de adsorção de cerca de 3,1 mmol/g. As isotermas de adsorção de CO₂ foram obtidas na faixa de 150 a 500°C e demonstraram ser reversíveis. A cinética de adsorção de CO₂ foi estudada às temperaturas na faixa de 150 a 450°C através dos métodos microgravimétrico e cromatográfico por ZLC (coluna de comprimento zero). Os resultados obtidos nos estudos com ZLC mostraram que a cinética de adsorção é controlada pela difusão nos microporos, sendo os valores de D_c/τ_c^2 nas temperaturas na faixa de 150-350°C estão na faixa de $(2,1 - 3,8) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $(1,8 - 2,7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $(1,9 - 3,0) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para as amostras de hidrotalcita MG 30, MG 50 e MG 70, respectivamente.

A cinética da reação de reforma catalítica do metano foi avaliada utilizando um catalisador comercial de Níquel/Alumina para reforma com vapor de água. A avaliação da proposta de reforma com de água vapor em menores temperaturas de operação na presença de hidrotalcita mostrou que a razão molar CH₄:H₂O = 1:3 apresentou melhores resultados do que na razão molar 1:5 em termos de produção de hidrogênio. Em tempos curtos de reação, ocorreu aumento da produção de hidrogênio quando se utilizou o reator híbrido contendo catalisador e hidrotalcita. A razão mássica de catalisador:adsorvente 1:1 apresentou melhores resultados que a razão mássica 1:2 ou 2:1, em relação à formação de hidrogênio. O reator híbrido comprovou-se ser uma possível alternativa na produção de hidrogênio.

ABSTRACT

Steam-reforming is the largest process for hydrogen production. In the industry, the reaction between methane and steam are carried out in multitubular catalytic reactors at high temperature, operating at 800-900°C. The reaction is reversible and highly endothermic.

In this work, a hybrid separation/reaction process for steam-reforming was studied, by using an efficient adsorbent for the removal of CO₂ and a commercial catalyst for the steam-reforming reaction aiming to produce higher amount of hydrogen than in conventional process.

Two types of adsorbents, carbon molecular sieve (CMS) and hydrotalcites (MG 30, MG 50 and MG 70), were tested. The results showed that hydrotalcites are more suitable than CMS, due the high adsorption capacity and stability at high temperatures (500°C). The adsorbents were characterized by mercury porosimeter, BET surface area, micro and mesopore distribution and scanning electron microscopy. The maximum capacity adsorptive was measured (approximately 3.1 mmol/g) by microgravimetric method. The adsorption isotherms at temperatures in the range 150-500°C were obtained and they demonstrated to be reversible. The adsorption kinetics was also studied, in temperature range 150 to 450°C by microgravimetric method and ZLC method (zero length column). From the ZLC results, it was observed that the kinetics of adsorption is controlled by diffusion in micropores. The average values of D_c/r_c^2 in the range temperatures of 150-350°C, are in the range $(2,1 - 3,8) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $(1,8 - 2,7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $(1,9 - 3,0) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ for the hidrotalcita samples MG 30, MG 50 and MG 70, respectively.

The kinetics of the steam reforming was studied, using a commercial catalyst. The evaluation of the proposal of steam-reforming at low temperature in the presence of hydrotalcite was performed. The results showed that the molar ratio CH₄:H₂O = 1:3 presented better results than in the ratio molar 1:5, considering the hydrogen production. In the hybrid reactor, at short times of reaction, it was measured higher hydrogen production by comparison with the conventional process. The mass ratio catalyst:adsorbent 1:1 presented higher hydrogen production than the mass ratio 1:2 or 2:1. The hybrid reactor had proven to be a possible alternative in the production of hydrogen.

RESUMEN

El proceso de reformado de vapor de hidrocarburos constituye la mayor vía de producción de hidrógeno. Industrialmente, la reacción química entre metano y vapor de agua es llevado a cabo en reactores catalíticos multitubulares operando entre 800-900 °C y las reacciones son reversibles y altamente endotérmicas.

En este trabajo se propone un sistema donde se acopla un adsorbente eficiente en la remoción de CO₂, junto con un catalizador de reforma con el objetivo de desplazar el equilibrio para formación de mayor cantidad de hidrógeno.

Dos tipos de adsorbente, tamiz molecular de carbono e hidrotalcitas (MG 30, MG 50 y MG 70) fueron utilizados. Los resultados mostraron que la hidrotalcita es el adsorbente más adecuado, con una buena estabilidad y alta capacidad de adsorción de CO₂ a temperaturas elevadas (500°C). Los adsorbentes fueron caracterizados a través de porosimetría de mercurio, determinación de área superficial, distribución de tamaño de micro y mesoporos además de microscopía electrónica de barrido. La capacidad de adsorción de las hidrotalcitas fue realizada a través del método microgravimétrico, que mostró altas capacidades de adsorción, cerca de 3,1 mmol/g. Las isotermas de adsorción de CO₂ fueron obtenidas en el rango de 150 a 500 °C y demostraron ser reversibles. La cinética de adsorción de CO₂ fue estudiada en temperaturas en el rango de 150 a 450 °C a través de los métodos microgravimétrico cromatográfico ZLC (columna de longitud cero). Los resultados obtenidos en los estudios de ZLC mostraron que la cinética de adsorción es controlada por la difusión en los microporos, siendo, en las temperaturas en el rango de 150-350°C, los valores de D_p/r_c^2 $(2,1 - 3,8) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $(1,8 - 2,7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $(1,9 - 3,0) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para las muestras de hidrotalcita MG 30, MG 50 y MG 70, respectivamente.

La cinética de la reacción de reforma catalítica de metano fue evaluada utilizando un catalizador comercial de níquel/alúmina para reforma con vapor de agua. La evaluación de la propuesta de reformado con vapor de agua en temperaturas menores en presencia de hidrotalcita mostró que la relación molar CH₄:H₂O = 1:3 presentó mejores resultados que la relación molar 1:5 en términos de la producción de hidrógeno. En tiempos cortos de reacción hubo un aumento de producción de hidrógeno cuando se utilizó el reactor híbrido que contiene catalizador e hidrotalcita. La relación másica de catalizador:adsorbente 1:1 presentó mejores resultados que la relación 1:2 o 2:1 en relación a la formación de hidrógeno. Se comprobó que el reactor híbrido es una alternativa posible en la producción de hidrógeno.

I. INTRODUÇÃO

Hidrogênio é extensivamente usado por muitas indústrias para uma variedade de aplicações. É produzido industrialmente por vários métodos, como reforma por vapor, eletrólise de água, dissociação de amônia, e oxidação parcial. Também obtém-se hidrogênio como um subproduto de alguns processos de refino e da produção de diversos produtos químicos. A reforma a vapor usando gás natural é uma opção econômica para produção de hidrogênio (Twigg, 1989).

Atualmente o hidrogênio pode ser produzido por reforma a vapor do gás natural, reforma por CO₂ ou metanol, e é uma reação altamente endotérmica (Ma et al., 1996a, 1996b). Além disso, craqueamento direto do metano, reatores de membrana, decomposição termoquímica e decomposição fotocatalítica da água são outras técnicas alternativas para produção do hidrogênio (Avci et al., 2001).

Muitas reações estão limitadas pelo equilíbrio termodinâmico e a produção de hidrogênio pela reforma catalítica do metano com vapor de água é um exemplo. A combinação de reação e separação em uma única unidade de operação tem a vantagem de alcançar maior conversão e rendimento em reações reversíveis catalisadas do que os previstos pelo equilíbrio químico. Este conceito está baseado no princípio de Le Chatelier que estabelece que o grau de conversão de reagentes em produtos, e as taxas de conversão de uma reação são limitadas pelo equilíbrio e podem apresentar aumento na seletividade pela remoção de alguns dos produtos da reação, dividindo a mesma em diversas etapas conforme o produto desejado (Gluud et al., 1931).

A reforma a vapor é o processo estabelecido para conversão do gás natural e outros hidrocarbonetos em gás de síntese e importantes produtos. Na síntese da amônia é amplamente usado o gás de síntese, sendo que o mesmo também é muito utilizado em refinarias. O hidrogênio de gaseificação de frações de óleo pesado pode eventualmente complementar o hidrogênio de reforma a vapor (Rostrup-Nielsen, 1993). A reforma é seguida por alta temperatura em reatores multitubulares catalíticos, onde o dióxido de carbono é removido usando lavagem com amina ou tecnologia PSA (Balasubramanian et al., 1999).

O processo de reforma a vapor de hidrocarbonetos constitui a maior via de produção de hidrogênio. Industrialmente, o processo reacional entre metano e vapor de água é conduzido em reatores multitubulares catalíticos, sendo o calor fornecido por queima externa direta (Siervers & Mersmann, 1994). A reação é reversível e altamente endotérmica, sendo o

calor de reação de 206 kJ/mol (Hook, 1980). Também tem ganho relevância a reforma do metano com dióxido de carbono (Bradford & Vannice, 1996a,1996b; Hu & Ruckenstein, 1997).

Atualmente os catalisadores usados são cilindros perfurados (Halpor-Topsoe, ICI, BASF, Suid-Chemie) visando boa transferência de calor, pequena queda de pressão e boa atividade catalítica (Kochloefl, 1997; Gunardson, 1998).

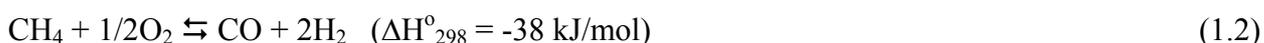
Os catalisadores são geralmente de níquel ou platina, suportados em alumina, sendo que cobalto e outros metais nobres também são ativos, só que possuem a desvantagem de serem mais caros. As características de transferência de calor e massa do catalisador são relevantes no processo. De fato, os tubos do reator são feitos de material caro à base de ligas Ni/Cr operando a 800-900 ° C. Pequenas variações da temperatura da parede produzem um grande impacto na vida útil do tubo. Uma elevação de 20 °C pode reduzir a vida do tubo do reator para a metade, o que implica grandes custos sem incluir os potenciais perigos de acidentes. A metalurgia do tubo do reator limita a pressão de operação a cerca de 35 bar. Qualquer estratégia que permita reduzir a temperatura da parede do reator pode trazer vantagens no que se refere ao custo do processo (Rostrup-Nielsen, 1993).

A reforma a vapor apresenta a seguinte reação principal:



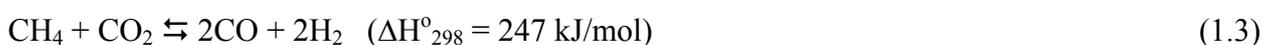
(1.1)

Tendo também importância a reação de oxidação parcial do metano:



A reação (1.2) pode ser acompanhada por completa gaseificação. A combustão parcial pode ser catalisada ou não, sendo o catalisador suportado em níquel ou platina.

Segundo Ashcroft et al. (1991) o uso de dióxido de carbono na conversão do gás natural para gás de síntese também é bem estabelecido em reforma a seco. A reforma do gás natural com CO₂ tem grandes vantagens sobre a reforma a vapor, notadamente uma seletividade muito maior para a produção de gás síntese, uma vez que a reação de produção de CO/H₂ é endotérmica (Edwards & Maitra, 1995; Noronha et al., 2001):



Recentemente, a reação (1.3) tem despertado um grande interesse em diversas publicações como uma alternativa para o consumo de CO₂ freqüentemente produzido. Na reforma do metano com CO₂ tem sido observada uma pequena deposição de coque sobre o catalisador, quando é usado níquel. Contudo, um catalisador de NiO-CaO mostra uma alta atividade, seletividade e produtividade na conversão oxidativa do metano para gás de síntese (Choudhary & Rajput, 1996).

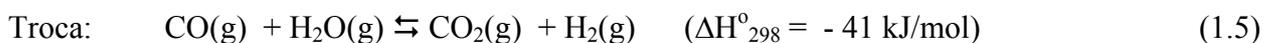
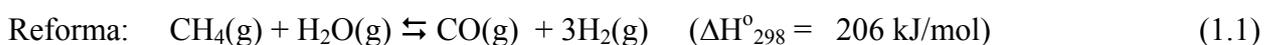
Chen et al. (2001) propuseram um modelo de reforma de metano a partir de reações de CO₂, mas concluíram que conversões destes dois componentes estáveis requerem uma grande quantidade de energia.

Através de relações estequiométricas e considerações termodinâmicas na reforma com CO₂, a deposição de carbono é medida através do equilíbrio (1.4):



Segundo o equilíbrio descrito acima (1.4), se houver a remoção de CO₂, gera o problema da formação do carbono (coque) que desativa o catalisador. Esse coque se deposita sobre o catalisador, podendo causar parcial ou total bloqueio dos tubos de reforma, resultando no desenvolvimento de *hot spots* ou pontos quentes.

Segundo Balasubramanian et al. (1999), as vantagens potenciais de combinar reação e separação para produção de H₂ pode ser melhor entendida à luz da análise termodinâmica de importantes reações. Neste caso, a remoção de CO₂ produzido é efetuada por CaO:



Para Rostrup-Nielsen (1993) nas reações que envolvem o processo de reforma a vapor, existe uma conversão de duas moléculas estáveis na direção do gás de síntese mais reativo, e cada reação dessas é fortemente endotérmica. Outros hidrocarbonetos no gás natural, GLP ou hidrocarbonetos reagirão conforme o equilíbrio (1.7):



As reações de (1.1) a (1.7) requerem geralmente um catalisador suportado com níquel. Essas reações são de grande interesse industrial por causa da maior razão H₂/CO.

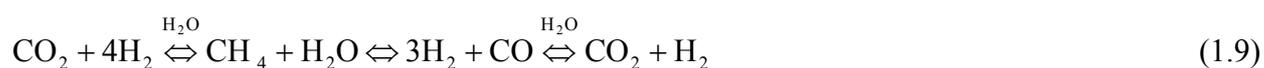
Portanto, as reações químicas de reforma do metano a vapor envolvem diversas reações intermediárias que podem ser resumidas em 3 principais (Xu & Froment, 1989; Ding & Alpay, 2000a):



Existem numerosas técnicas que podem ser usadas na separação de CO₂ de correntes de gases combustíveis, sendo que a adsorção é a operação comercial mais usada. Os processos cíclicos de adsorção mais comuns são: o *pressure swing adsorption* (PSA), *vacuum swing adsorption* (VSA) e *temperature swing adsorption* (TSA) (Yong et al., 2001a). Outras técnicas existentes na literatura são também importantes: a separação criogênica e a separação por membrana (Madia et al., 1999).

Um método mais atraente consideraria um sistema onde se acopla um adsorvente na remoção do CO₂, juntamente com um catalisador da reação de reforma para deslocar o equilíbrio na formação de maior quantidade de hidrogênio (Carvill et al., 1996), sendo que ambos devem ser separados num processo eficiente, onde se obtenha altos valores de pureza e recuperação dos produtos desejados com menor custo energético, substituindo-se assim, os métodos convencionais atualmente utilizados, por um único sistema de separação e reação simultânea denominado PSAR (*Pressure Swing Adsorption Reactor*).

Tomando como base as reações anteriormente discutidas nas equações (1.1), (1.5) e (1.8), pode-se concluir que o processo de reforma por vapor será limitado pelo seguinte equilíbrio geral:



II. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo principal deste trabalho é selecionar e caracterizar novos adsorventes para o CO₂ e avaliar a proposta do processo híbrido (adsorção+reação), utilizando diferentes razões mássicas de catalisador:adsorvente para reforma a vapor.

2.2. OBJETIVOS GERAIS

- Desenvolvimento e caracterização de adsorventes para dióxido de carbono visando o estudo de um novo processo híbrido separação/reação para reforma a vapor.
- Avaliação preliminar do reator híbrido contendo um catalisador comercial de reforma de metano a vapor e um adsorvente.

2.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

2.3.1. Adsorventes

a) Peneira Molecular Carbonosa

- Caracterizar a amostra de da peneira molecular carbonosa (PMC);
- Realizar curvas de rupturas para CO₂, O₂ e N₂;
- Modelar e ajustar o modelo proposto às curvas de ruptura obtidas.

b) Hidrotalcitas

- Caracterizar as amostras de hidrotalcita;
- Medir as isotermas de equilíbrio a diferentes temperaturas (faixa entre 150 e 500 °C);
- Ajustar um modelo de adsorção da literatura aos dados experimentais obtidos nas isotermas;
- Analisar a reversibilidade da adsorção;
- Testar diferentes temperaturas de ativação e observar o comportamento da isoterma de adsorção obtida;
- Testar diferentes medidas seguidas sem ativação para as isotermas para aplicação em ciclos num PSAR;

- Realizar diferentes metodologias para as medidas cinéticas (*Up-Takes* e *ZLC*) e avaliar o tipo de controle difusivo;
- Escolher o melhor modelo que descreva a cinética obtida, para cada metodologia empregada;
- Ajustar o modelo cinético aos dados experimentais obtidos e encontrar os valores dos parâmetros cinéticos (difusividades e/ou coeficientes de transferência de massa);
- Obter dados de equilíbrio a partir das curvas de rupturas em diferentes concentrações;
- Ajustar um modelo numérico proposto as curvas de rupturas experimentais.

2.1.2. Catalisador e Reator Híbrido

- Medida da cinética da reação em função da temperatura com o catalisador virgem à pressão atmosférica num reator diferencial;
- Medir conversões e velocidades de reação com o catalisador virgem à pressão atmosférica num reator diferencial;
- Medir as frações molares conversões num reator integral entre 500 e 700 °C;
- Realizar ensaios cinéticos com mistura de catalisador+adsorvente para diferentes frações molares de metano e vapor de água.
- Avaliar a produção de hidrogênio com diferentes misturas de catalisador+adsorvente.

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ADSORÇÃO

A adsorção é definida como o aumento da concentração de um componente particular na superfície da interface entre duas fases e sabe-se que a área superficial é uma das principais características que afeta a capacidade adsorptiva de um determinado adsorvente (Akash & O'Brien, 1996).

A adsorção é um fenômeno de interação entre reagentes (adsorbato) e um sólido (adsorvente) e resulta na existência de forças atrativas não compensadas na superfície. Conforme as forças envolvidas, podemos distinguir dois tipos de adsorção (Figueiredo & Ribeiro, 1987): A adsorção física que é um processo semelhante à condensação, envolvendo forças não específicas: forças de Van der Waals e não há interação química das moléculas adsorvidas, sendo o valor do calor de adsorção pequeno (da mesma ordem de grandeza do calor de condensação, menor que 10 kcal/mol) e a adsorção química que envolve a formação de ligações químicas, o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação.

Geralmente as adsorções químicas são irreversíveis. Para analisar se um processo é reversível, faz-se etapas de dessorção, onde tenta-se a liberação completa do adsorbato da fase sólida (adsorvente) após a etapa de adsorção.

Para um processo de adsorção completa, com reação química, podemos caracterizar o processo em sete etapas: difusão do adsorbato até a superfície (difusão externa no filme), difusão do adsorbato no interior dos poros do adsorvente (difusão interna), adsorção do reagente, reação (somente para adsorção química), dessorção dos produtos, difusão dos produtos até o exterior da partícula e a difusão dos produtos para a fase gasosa (filme).

3.2. ESCOLHA DO ADSORVENTE

O processo de separação tem papel-chave na redução de problemas ambientais e existem diversas pesquisas em desenvolvimento para recuperar grandes quantidades de CO₂ de gases de exaustão. Um dos processos de separação mais utilizado é através de adsorção.

O primeiro passo, o mais importante em qualquer processo de adsorção, é encontrar o adsorvente apropriado, sendo que o mesmo deve ser extremamente seletivo para o componente que se deseja separar e o segundo passo é projetar um ciclo de PSA concentrando e reduzindo o componente da mistura.

A maioria dos processos atualmente utilizados para cada separação é baseada no equilíbrio, utilizando zeólitas 5A e 13X como adsorvente. Em contraste, peneiras moleculares carbonosas (PMC) e zeólita 4A podem separar ar baseado em suas seletividades cinéticas (Peck & Yang, 1995).

Uma aplicação típica de peneiras moleculares de carbono é na produção de nitrogênio a partir do ar atmosférico, que é obtida através de diferenças entre difusividades intraparticular de nitrogênio e oxigênio. A rápida difusão do oxigênio dentro da estrutura porosa da PMC resulta na produção de nitrogênio altamente enriquecido (Peck & Yang, 1995). Portanto, o oxigênio é preferencialmente adsorvido por controle cinético na PMC e o nitrogênio apresenta-se em fase gasosa (Nguyen & Do, 1995).

Para reações catalíticas em fase gasosa, a separação pode ser realizada por adsorção, permeação seletiva através de membranas, ou através de reações químicas semelhantes em série-paralelo para uma molécula escolhida através do uso de um aceptor químico (Ding & Alpay, 2000a). Chen et al. (1990) apresentaram dados experimentais e modelos preditivos para equilíbrios de adsorção a altas pressões para sistemas monocomponente (pressões acima de 800 psia), sistemas binários e multicomponentes (pressões de 314 psia) para quatro tipos de gases (H₂, CH₄, CO e CO₂) sobre peneira molecular 5A em duas temperaturas (298 e 373 K). Nesse estudo, foram usados modelos para elevadas pressões, onde desvios da lei de Raoult são exibidos experimentalmente e teoricamente. Para os desvios de não-idealidades foi usada a equação de estado de Virial juntamente com a equação de Langmuir obtidas pela pressão de espalhamento do gás e testada a consistência termodinâmica dos resultados.

3.3. CARVÃO ATIVADO E PENEIRAS MOLECULARES DE CARBONO

Carvão ativado (CA) é um dos adsorventes mais estudados e apresenta alta capacidade de adsorção de CO₂ comparado a sua baixa capacidade com N₂ e O₂. Outros adsorventes não carbonosos como as zeólitas, também possuem alta seletividade para CO₂, porém essa adsorção é muito forte, tornando a dessorção muito difícil (Kikkinides et al., 1993).

O carvão ativado possui grandes poros no qual as resistências difusivas são desprezíveis para os gases em consideração, além de micro e mesoporos. Por outro lado, peneiras moleculares carbonosas (PMC) são adsorventes microporosos, onde a difusão nos microporos é dominante (Kikkinides et al., 1993).

Peneiras moleculares carbonosas são materiais valiosos para a separação e purificação de misturas de gases. PMC consistem em carbono ativado com uma distribuição de tamanho de poros uniforme, apresentando alguns ângströms (Casa-Lillo et al., 1998). Neste material, a separação dos gases está baseada nas diferentes cinéticas de adsorção de diferentes gases, enquanto as quantidades adsorvidas no equilíbrio podem ser semelhantes (Casa-Lillo et al., 1998).

Existem diferentes métodos para a preparação de PMC com objetivo final na síntese de um material com uma distribuição de tamanho de poro uniforme (principalmente com estreita microporosidade) ou a modificação satisfatória da porosidade existente de um carvão ativado.

A escolha entre CA e PMC em um processo PSA depende da natureza do ciclo de PSA envolvido, onde se podem recuperar altas concentrações no produto adsorvido.

Em todas separações tenta-se controlar o equilíbrio e quando possível desprezar as resistências difusivas. Portanto, isso pode sugerir que tanto o CA como a PMC podem ser usados como adsorventes apropriados para o CO₂, apresentando alta capacidade durante o passo de adsorção e conseqüentemente, maior recuperação no passo de dessorção (Kikkinides et al., 1993).

A separação de misturas contendo CO₂ e CH₄ são atualmente realizadas num PSA acoplado à permeação por membranas, sendo possível obter ótimos graus de separação a partir de misturas contendo 80 % CO₂ e 20 % de hidrocarbonetos (Kapoor & Yang, 1989).

Segundo Nguyen e Do (1995), desde 1960 há um grande desenvolvimento na preparação e caracterização de PMC, sendo que se podem classificar em quatro os grupos estudados:

- 1) Contração da abertura dos poros do CA usando tratamento térmico;
- 2) Carbonização de materiais selecionados sob condições controladas;
- 3) Deposição de carbono na abertura do poro, reduzindo a mesma por carbonização através do uso de resinas ou produtos químicos ou craqueamento de substâncias orgânicas;
- 4) Recobrimento do adsorvente carbonoso com uma camada de um material apropriado, seguido por tratamento e carbonização, para criar uma camada microporosa de carbono atuando como uma espécie de peneira.

As altas capacidades adsorptivas de carvões ativados são principalmente associadas com propriedades internas em seus poros como a área superficial, volume dos poros e distribuição de tamanhos de poros, sendo que este último parâmetro depende fundamentalmente, do método de ativação (Teng & Lin, 1998; Lua & Guo, 1998). Vapor de água é mais reativo que o dióxido de carbono e muito melhor que a utilização de ar (Akash & O'Brien, 1996), sendo que o mesmo é mais usado na indústria de produção de carvão ativado, para o desenvolvimento de mesoporos (Arriagada et al., 1994).

Tem sido de muito interesse, a produção de carvões microporosos a partir da carbonização de precursores celulósicos. Estudos têm sido conduzidos para o desenvolvimento da área superficial microporosa de carvões celulósicos, através da gaseificação com CO₂ ou pós-tratamento (Christner & Walker, 1993).

3.3.1. Preparação e Análise da PMC

Diversos materiais carbonáceos podem ser convertidos em carvão ativado (Teng & Lin, 1998). Os coques são amplamente usados como matéria-prima para a preparação de carvões ativados por causa de seu baixo custo e fácil obtenção. A escolha da madeira ou outro material carbonoso pode ser um parâmetro importante para se obter uma porosidade homogênea e alta área superficial (Lopez et al., 1996).

A preparação do carvão ativado envolve três passos: oxidação do coque, carbonização do *char* (classificado como um carvão apenas desvolatilizado) e ativação do *char*.

Segundo Akash e O'Brien (1996), pode-se resumir a ativação nas seguintes etapas de reação:

1) Desvolatilização do carvão em atmosfera com nitrogênio:



2) Ativação do *Char* (Carvão desvolatilizado):

a) Com Oxigênio:



b) Com Vapor de água:



onde C_x refere-se ao *Char*, C_{x-1} e C_{x-2} refere-se ao carvão ativado.

O objetivo da ativação é aumentar o volume de poros e alargar os microporos que foram produzidos durante o processo de carbonização, criando uma maior porosidade. A ativação é geralmente feita por dois métodos: ativação química e ativação física (Teng & Lin, 1998). A ativação química envolve a decomposição térmica do coque impregnado por um agente químico, enquanto que ativação física envolve gaseificação do *char* por oxidação com oxigênio, vapor de água ou CO_2 (Pis et al., 1998; Rodriguez-Reinoso et al., 1995).

A ativação física elimina uma grande quantidade de massa de carbono interna necessária para obter um bom desenvolvimento da estrutura carbonosa, enquanto que na ativação química, através de agentes desidratantes que influenciam a decomposição pirolítica e inibem a formação de alcatrão, utilizando-se de baixas temperaturas comparadas aos processos físicos, pode-se obter uma melhor estrutura porosa (Ahmadpour & Do, 1996).

A ativação química consiste basicamente de impregnação e carbonização. Essa carbonização não deve ser realizada à temperatura superior a $500\text{ }^\circ\text{C}$, onde ocorreria diminuição da capacidade adsorptiva, devido à contração da estrutura carbonosa, resultando em redução de porosidade (Teng & Yeh, 1998).

Pode-se realizar simultaneamente a desvolatilização e carbonização por impregnação química de agentes desidratantes como o ácido fosfórico e o cloreto de zinco. As propriedades adsorptivas desse carbono ativado variam conforme o material precursor e o processo de ativação. Isso demonstra que a alta capacidade de adsorção está diretamente

relacionada com a textura e propriedades químicas do sólido e do método de preparação (Akash & O'Brien, 1996).

Os agentes químicos empregados são normalmente substâncias alcalinas contendo metais alcalinos terrosos e alguns ácidos como KOH, K_2CO_3 , NaOH, Na_2CO_3 , $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$ e H_3PO_4 (Ahmadpour & Do, 1996; Lopez et al., 1996). Contudo, esses agentes químicos podem promover formação de ligações químicas cruzadas, levando à formação de uma matriz rígida, de baixa volatilidade e contração de volume de poros com elevação do aquecimento para altas temperaturas (Teng & Yeh, 1998).

O H_3PO_4 tem demonstrado ser capaz de gerar áreas superficiais moderadas a temperaturas de 450 a 550 °C, sendo capaz de reagir com o enxofre e a matéria mineral presente no carvão. Esse tratamento é capaz de remover de 88 % a 100 % da concentração inicial de pirita ou enxofre orgânico presente no material carbonoso. O aumento da área e volume de poros é causado pela remoção do conteúdo das cinzas minerais presentes (Jagtoyen et al., 1993, Lopez et al., 1996).

Ensaio de ativação com $ZnCl_2$ demonstram que, devido à evaporação desse sal durante o processo de carbonização, deixando muitos espaços, resulta um aumento da área superficial (Teng & Yeh, 1998). As cinzas reduzem a ação do $ZnCl_2$, como foi observado para carvões de origem vegetal, sendo que o mesmo não ocorre para carvões minerais (Usmani et al., 1996).

A literatura indica que o grau de oxidação de uma superfície carbonosa através de lavagem com ácido nítrico depende diretamente do tempo de reação, temperatura do processo, do tipo e concentração do catalisador empregado (Golden & Sircar, 1990). Em ambos os processos de ativação, física ou química, os resultados demonstram que os mesoporos são formados depois dos microporos (Lopez et al., 1996).

A ativação tem lugar em dois passos: O primeiro passo é preferencialmente para eliminar o carbono desorganizado e o alcatrão residual principal para abertura de alguns poros fechados. Os anéis aromáticos são expostos à ação dos agentes ativantes. Na segunda fase de reação, o principal efeito é a destruição do sistema de anéis aromáticos e ampliação dos poros existentes ou a formação de grandes poros, por um aquecimento completo das paredes entre os poros adjacentes. Isto resulta num aumento de macroporosidade e mesoporosidade e um decréscimo do volume de microporos (Pis et al., 1998; Nguyen & Do, 1995; Teng et al., 1996). Ou seja, nos primeiros estágios do processo de ativação (baixa oxidação) ocorre a criação da microporosidade (Rodriguez-Reinoso et al., 1995; Nguyen & Do, 1995) e é evidente que esses

microporos dos carvões desvolatilizados são afetados pelo grau de impregnação, para poros de tamanho maior (Usmani et al. 1996).

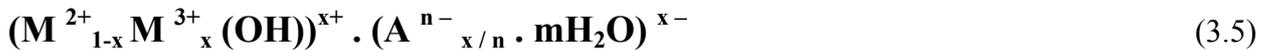
A relação O/C (Oxigênio/Carbono) tem um grande impacto nas propriedades dos carvões: com o aumento de oxigênio presente nos carvões, aumenta o conteúdo de materiais voláteis e diminui o teor de carbono fixo (Teng & Yeh, 1998; Teng et al., 1996). Já é bem conhecido que reações heterogêneas gás-sólido, envolvendo simples partículas de carvões desvolatilizados, são governados por um acoplamento intrínseco de fenômenos de transporte e cinética química. Gerando um aumento dos tamanhos dos poros podendo assim, resultar numa diminuição na resistência difusiva nos poros, aumentando a difusividade. Assim, aumento da energia de ativação, provocado pelo aumento do nível de oxidação, implica numa redução da difusão nos poros (Teng & Lin, 1998; Teng et al., 1996).

3.4. HIDROTALCITA

A capacidade de adsorção de CO₂ em hidrotalcita foi apresentada muito recentemente, nos trabalhos de Hufton et al. (1999), Ding & Alpay (2000b) e Yong et al. (2001a). Hidrotalcita é uma argila aniônica que consiste em camadas positivamente carregadas de óxido de metal (ou hidróxido de metal) com intercadas de ânions, como o carbonato. Troca dos cátions de metal, como também intercalação das camadas aniônicas podem conduzir a uma gama extensiva de propriedades catalíticas e adsorptivas, com particular estabilidade a gases úmidos e condições de altas temperaturas (Shen et al., 1994; Yamamoto et al., 1995; Hufton et al., 1999; Ding & Alpay, 2000a, 2000b). O excesso de cargas positivas das hidrotalcitas é compensado por ânions e moléculas de água presentes em posições intersticiais (Kung & Ko, 1996; López-Salinas et al., 1997; Yong et al., 2001a).

Esses materiais têm sido utilizados como catalisadores e precursores de suportes catalíticos. Também apresentam outras aplicações como trocadores de íons, filtros, agentes descolorizantes, adsorventes industriais, estabilizadores poliméricos, aparelhos óticos e precursores cerâmicos (Shen et al., 1994; Ookubo et al., 1994; Yong et al., 2001a).

As hidrotalcitas são geralmente representadas pela fórmula geral:



Onde: M²⁺ = Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺;

M³⁺ = Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺;

Aⁿ⁻ = CO₃²⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, OH⁻;

x = geralmente entre 0,20 e 0,33, mas não existe limitação.

A Figura 3.1 mostra o modelo geral da estrutura cristalina das moléculas nas hidrotalcitas (Yong et al., 2001a):

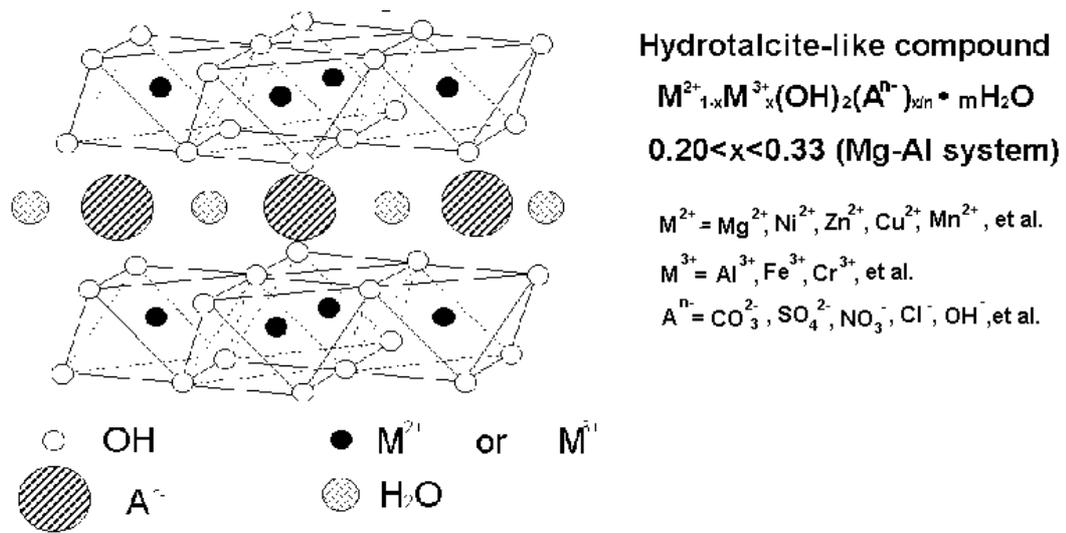


Figura 3.1. Modelo da estrutura cristalina para a hidrotalcita.

Ookubo et al. (1994) classificaram a sua estrutura como uma brucita com camadas octaédricas positivamente carregadas e com camadas intermediárias contendo ânions e moléculas de água. Os mesmos autores trabalharam com camadas intermediárias de Cl^- com aplicação direta na troca iônica com fosfatos.

A grande versatilidade do material está em poder substituir as camadas de cátions e intercadas de ânions presentes no mesmo, aumentando assim, sua especificidade. Yamamoto et al. (1995) verificaram que uma argila contendo $Mg(OH)_2$ classificada como brucita com fórmula molecular $[Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O]$ como sendo uma das poucas argilas capazes de realizar troca iônica, e concluíram que para esse material deve-se tomar cuidado em calcinações acima de $300\text{ }^\circ\text{C}$, pois existe o risco de colapso na organização de suas camadas; isto é causado pela desidroxilação das camadas e expulsão de ânions voláteis ($[CO_3]^{2-}$, $[NO_3]^{-6,7}$). Todavia, os espaços vazios que aparecem entre essas camadas resultam numa alta capacidade de adsorção, principalmente para a adsorção de CO_2 . Além disso, a área superficial e volume de poros para algumas hidrotalcitas calcinadas (aproximadamente $500\text{ }^\circ\text{C}$), podem ser de 1,25 a seis vezes maior, por causa da formação de poros devido à expulsão de moléculas de água e CO_2 , alterando assim, o tamanho e a forma do cristal (López-Salinas et al., 1997).

Trombetta et al. (1997) utilizaram hidrotalcita como precursor de catalisadores óxidos na reação de oxidação da amônia e obtiveram catalisadores com grande área superficial, revelando-se um material de baixo custo e com futuras aplicações em processos de recuperação do meio-ambiente.

Yao et al. (1998) em observações iniciais de adsorção molecular de um complexo metal aniônico, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ou $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, na superfície de um cristal de hidrotalcita pelo método STM (*scanning tunnel microscopy*), revelaram que o material apresentava uma matriz de duas dimensões bem organizadas, procurando elucidar assim a mudança de estrutura de uma camada molecular durante um processo eletroquímico na superfície de materiais inorgânicos.

A hidrotalcita, devido aos seus sítios de troca aniônicos, pode ser preparada de forma reprodutiva e livre de contaminantes (quando o quartzo envolve argilas naturais), por isso, ela é uma argila modelo de fundamental importância para estudos de fenômenos de adsorção de surfactantes, bem como para remoção de contaminantes orgânicos (Esumi & Yamamoto, 1998).

Assim, tais materiais são potencialmente importantes no emprego de um novo processo de separação no processo de reforma vapor-metano, sendo que estes tipos de adsorventes estão disponíveis comercialmente (Yong et al., 2001a). A estabilidade do adsorvente a processo cíclico, sob constantes variações de tempo, de espaço, de composição, de gás e de temperatura, implicará diretamente na viabilidade comercial.

3.5. PROCESSO PSA

O primeiro passo, o mais importante em qualquer processo de adsorção, é encontrar o adsorvente apropriado, sendo que o mesmo deve ser extremamente seletivo para o componente que se deseja separar. O segundo passo é projetar um ciclo de PSA concentrando e reduzindo o componente da mistura original.

Em contraste com outros processos de separação, é um processo de adsorção que envolve somente uma operação e é bem projetado para remover todos os contaminantes de uma alimentação de gás, obtendo assim, um alto grau de pureza.

O sucesso na purificação do hidrogênio em plantas de *Pressure Swing Adsorption* (PSA – Adsorção por modulação de pressão) está na elevada seletividade para os gases CO₂, CO, CH₄ e N₂ comparados ao hidrogênio. Usualmente as colunas de PSA são empacotadas com sílica gel muito perto da zona de entrada, com carvão ativado numa segunda, e peneira molecular numa terceira seção. Um conhecimento da capacidade e seletividade das funções de temperatura e pressão é necessário para o projeto e simulação da separação do processo PSA direto, sendo necessário também conhecer o equilíbrio de adsorção de cada gás (Siervers & Mersmann, 1994).

O processo PSA utiliza a diferença de adsorptividade de um adsorvente em alta pressão (durante a adsorção) e em baixa pressão (durante a dessorção), como mostrado na Figura 3.2. No processo PSA, a validade do processo é comprovada para o equilíbrio de adsorção ou para velocidade de difusão de gás a ser adsorvido, principalmente quando se utiliza uma corrente de purga no processo (Kikkinides et al., 1993).

No PSA, o adsorvente é periodicamente regenerado pela redução de pressão total. A adsorptividade manifesta-se segundo 3 mecanismos: estérico, cinético e efeito do equilíbrio. Os passos gerais do processo são: adsorção, equalização da pressão, dessorção, purga e repressurização, sucessivamente (Kapoor & Yang, 1989).

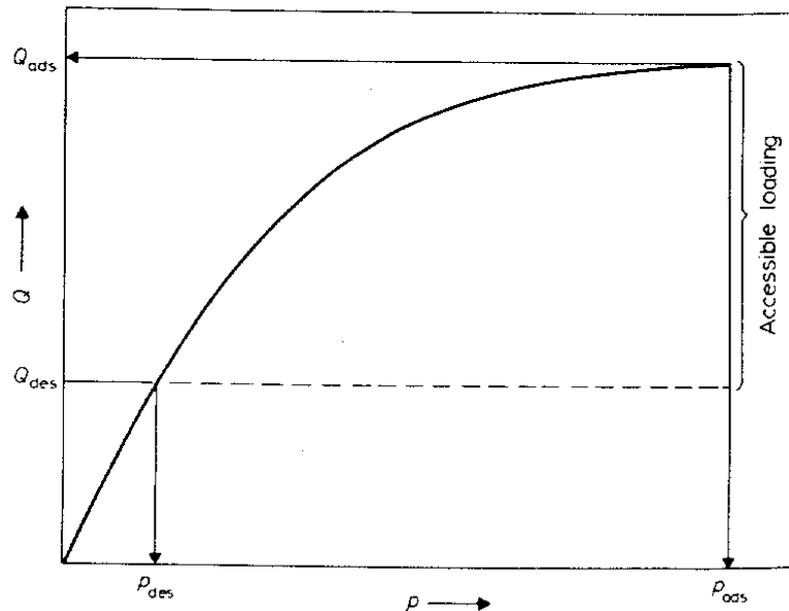


Figura 3.2. Princípio da técnica de PSA a partir da isoterma de equilíbrio apresentando a pressão de equilíbrio versus capacidade adsorvida no equilíbrio.

As principais vantagens do uso de uma planta de PSA são: baixo capital e custo de manutenção, operação automática, alta pureza do produto obtido nos passos de purificação, ponto de início e de desligamento característicos após análises prévias, longo tempo de vida dos leitos adsorventes, alta flexibilidade na direção de rendimentos quase constantes, sem problemas de corrosão, ausência de fontes de calor e ausência de materiais caros para isolamento de calor.

Contudo, o processo de PSA é limitado pelo valor da pressão no leito e do próprio processo. Com o aumento de pressão do produto, o rendimento de um processo PSA diminui, apresentando um prejuízo no passo de despressurização.

O processo PSA também pode ser usado na secagem de gases com presença de água na alimentação sobre um adsorvente capaz de produzir assim, um gás seco por regeneração do adsorvente (dessorção da água), por super diminuição da pressão parcial da água sobre o adsorvente (Golden & Sircar, 1990). Em processos de secagem de gases, a literatura demonstra que um carvão que possui superfície hidrofóbica, num processo PSA é capaz de tornar essa superfície hidrofílica com uma grande capacidade de adsorção de água (Golden & Sircar, 1990).

3.6. PROCESSO PSAR

Trata-se de um processo PSA com reação química. Existe um catalisador onde ocorre uma reação química em diferentes passos de pressões e alimentação com um adsorvente seletivo com alta capacidade de adsorção. Esse adsorvente é responsável pela remoção de um dos componentes gasosos da fase fluída para a fase sólida, alterando assim as velocidades de reação no sentido da conversão do reagente e produto desejado.

Existem diversos trabalhos sobre diferentes configurações que incluem adsorção seletiva com reação (Roginskii et al., 1962; Magee, 1963; Chu & Tsang, 1971; Takeuchi & Uraguchi, 1977; Cho et al., 1980, 1982; Petroulas et al., 1985; Tonkovich & Carr, 1994a, 1994b; Kruglov, 1994; Lu & Rodrigues, 1994; Carvill et al., 1996; Hufton et al., 1999, 2000; Ding & Alpay, 2000a), permeação seletiva com reação (Hsieh, 1989; Champagnie et al., 1990; Wu et al., 1990; Uemiya et al., 1991; Tsotsis et al., 1992; Itoh et al., 1993; Adris et al., 1994; Balachandran et al., 1997; Omorjan et al., 1999; Ostrowski & Mleczko, 1999), e impondo efeitos térmicos (Rostrup-Nielsen, 1993; Jachuck & Ramshaw, 1994; Matros & Bunimovich, 1995; Salinger & Eigenberger, 1996; Yongsunthon & Alpay, 1998, 1999). Entretanto, de interesse particular é o reator de adsorção com troca de pressão (PSAR).

Se um adsorvente seletivo é combinado com o catalisador, a conversão pode ser quase completa. O *Pressure swing adsorptive reactor* (PSAR) é alimentado com alta pressão de gás de síntese (≈ 5 bar) em um leito com mistura de adsorvente e catalisador (reação e adsorção de CO_2) e com liberação de gás através de uma corrente de baixa pressão (dessorção de CO_2), desta forma, encontrou-se uma boa configuração para um processo de produção de hidrogênio (Carvill et al., 1996; Hufton et al., 1999; Hufton et al., 2000; Ding & Alpay, 2000a). Atualmente, novas propostas foram apresentadas, obtendo-se novos resultados através de simulação numérica do processo proposto por Xiu et al. (2002a, 2002b).

Do ponto de vista de aplicação, deveriam ser resolvidos dois problemas-chave para produção de hidrogênio através de processo de reação com enriquecimento através de adsorção (SERP): (1) selecionar o adsorvente satisfatório com alta capacidade de adsorção, altas velocidades de transferência de massa para adsorção e dessorção de CO_2 para sua remoção da zona de reação e regeneração; (2) procurar processo cíclico simples e econômico do ponto de vista energético para regeneração de adsorvente. Por causa da alta complexidade do processo, o projeto de otimização do PSAR somente fundamentado teoricamente, sem experiências, não é

possível. Os produtos têm que ser obtidos com alta pureza e alto rendimento; adicionalmente um ciclo econômico do ponto de vista energético é necessário.

Para prever o comportamento do processo, o aumento potencial de conversão é mostrado sob condições de alto tempo espacial do reator, alta pressão de operação, ou uma baixa taxa de alimentação de vapor de água-metano, sendo que a existência da limitação no equilíbrio de reação torna-se importante. Um modelo matemático, calculado a partir de limitação por transferência de massa, equilíbrio de adsorção não-linear (Langmuir) e um modelo geral de cinética de reação produzem dados de projeto suficientes para o reator, e assim o grau de conversão alcançado (Ding & Alpay, 2000b).

A presença de um adsorvente seletivo para CO_2 é muito importante, pois a conversão atualmente empregada de CH_4 em CO_2 deve se obter na presença de um adsorvente seletivo para CO_2 , pois a produção de CO_2 em processos atuais, existe o problema da reação intermediária de formação de CO . Um adequado projeto de *scale-up* de cada processo precisará de informação das velocidades de adsorção e dessorção, bem como modelos cinéticos sob condições transientes na presença de um adsorvente (Ding & Alpay, 2000b).

De um a cinco passos para o processo são considerados teoricamente e experimentalmente pela maioria dos trabalhos publicados. Kadlec e colaboradores experimentalmente (Vaporciyan & Kadlec, 1989) e teoricamente (Vaporciyan & Kadlec, 1987; Lee & Kadlec, 1989) avaliaram um processo que consiste na (1) introdução da mistura de gás reagente de alimentação em um leito com catalisador e adsorvente à pressão elevada (≈ 5 bar) por um período curto de tempo, seguido por (2) um curto período de tempo quando a introdução de gás de alimentação for interrompida, e finalmente (3) despressurização em contracorrente do leito com uma baixa pressão de operação.

Inicialmente Sircar e colaboradores (Carvill et al., 1996) e Xiu et al., (2002a) consideraram uma reação geral controlada pelo equilíbrio, que envolvia um ou mais reagentes na produção de um produto de reação desejado mais um subproduto, sendo assim, foi proposto um processo com ciclos compostos de cinco passos num leito com catalisador e adsorvente. Isso levou a uma reação inversa de *water-gas shift* gerando um produto de alta pureza, o CO por exemplo. Eles usaram este mesmo conceito para a produção de hidrogênio por processo de reforma do vapor de água-metano (Hufton et al., 1999). Atualmente, a eficiência do processo foi melhorada, através de um ciclo de quatro passos para um leito num novo processo de alta produção de hidrogênio usando o conceito do PSAR (Hufton et al., 2000).

A complexa interação de adsorção e reação pode resultar em novos projetos de reatores. Contudo, diferentes regimes de operação podem considerar diversos parâmetros como chave de operação para obter parâmetros otimizados, como, por exemplo, o fator de enriquecimento e rendimento global do produto. Esses parâmetros operacionais podem ser o tempo espacial (gmol h/mol CH₄), razão molar de alimentação de H₂O-CH₄, temperatura, pressão e tamanho de partícula adsorvente/catalisador.

3.7. MODELOS TERMODINÂMICOS DE ADSORÇÃO

3.7.1. Modelos de Isotermas de Adsorção

Existem diversos modelos que descrevem o equilíbrio de adsorção (Malek & Farooq, 1996), e alguns são apresentados na Tabela 3.1:

Tabela 3.1. Modelos para isotermas de adsorção.

Modelo de isoterma	Equação do Modelo	Número de parâmetros independentes	Solução Numérica
Freundlich	$q = k.P^{1/n}$	02	Explícita
Langmuir	$q = \frac{q_m \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P}$	03	Explícita
Langmuir-Freundlich	$q = \frac{q_m \cdot b \cdot P^n}{1 + b \cdot P^n}$	04	Explícita
Toth	$q = \frac{q_m \cdot b^{1/n} \cdot P}{(1 + b \cdot P)^{1/n}}$	04	Explícita

O parâmetro b é o mesmo em todos os modelos e apresenta a seguinte dependência com a temperatura: $b = b_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_A}{R \cdot T}\right)$

Os demais parâmetros apresentam os seguintes significados físicos: q_m (mmol/g_{Pellet}) representa a capacidade máxima de cobertura da monocamada, q (mmol/g_{Pellet}) a concentração da quantidade adsorvida no sólido a uma dada pressão no equilíbrio, P (kPa) é a pressão de equilíbrio, b (kPa^{-x}) está relacionado com a constante de equilíbrio de adsorção, b_0 é o fator pré-exponencial, ΔH_A a energia de adsorção, R a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta; k e n são os parâmetros semi-empíricos da isoterma de Freundlich.

O número mínimo de parâmetros requeridos para ajustar uma isoterma não linear é dois, como é indicado nas isotermas elementares de Langmuir e Freundlich. Na isoterma de Langmuir, os parâmetros independentes são a saturação do sólido, q_m , o calor de adsorção, ΔH_A , e a constante de equilíbrio de adsorção, b_0 . O modelo de Langmuir é aplicável para adsorção em monocamada sobre uma superfície do sólido de forma homogênea desprezando forças moleculares, ou seja, adsorção em diversas camadas. Trata-se de um modelo ideal, e em muitos casos o modelo de Langmuir não pode ser aplicado, particularmente em altas concentrações de adsorbato onde as forças intermoleculares são apreciáveis.

A isoterma de Freundlich é uma isoterma semi-empírica que em alguns casos ajusta-se melhor aos dados experimentais comparado a isoterma de Langmuir, mas os valores obtidos não apresentam um significado físico comparado a outros tipos de isotermas. A isoterma composta de Langmuir-Freundlich e a de Toth são também equações empíricas e são geralmente mais aplicáveis, pois elas possibilitam modelar uma grande variedade de dados de equilíbrio. Como mostrado na Tabela 3.1, esses dois últimos modelos possuem quatro parâmetros independentes, providenciando assim, um adicional grau de liberdade comparado aos dois primeiros modelos (Malek & Farooq, 1996).

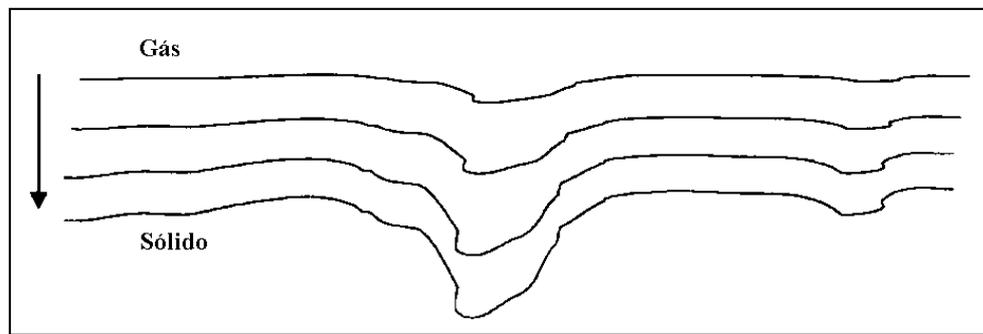
Uma das principais razões da isoterma ser não-linear está na heterogeneidade da superfície do adsorvente. Isto geralmente ocorre para o carbono ativado. Superfícies heterogêneas dependem de diferentes sítios e da atividade dos mesmos, isto pode ser quantificado através do gráfico de uma derivada numa curva característica obtida, usando para isso a teoria do potencial de Dubinin-Polanyi (Yang, 1987).

3.7.2. Teoria do Potencial de Dubinin-Polanyi

A isoterma derivada da teoria do potencial tem demonstrado ser útil na interpretação de adsorção por condensação capilar. As “curvas características” de adsorção obtida, são descritas como independentes da temperatura.

Polanyi, em 1914 formalizou primeiramente o conceito de forças de campo superficiais representados por superfícies equipotenciais acima da superfície do sólido, sendo que cada espaço entre essas superfícies equipotenciais é capaz de definir um volume de gás adsorvido (Figura 3.3). A curva característica é independente da temperatura desde que o potencial de adsorção expresse o trabalho das forças de dispersão serem também independentes (Yang, 1987).

Teoria do Potencial de Adsorção (Dubinin-Polanyi-Radushkevich)



Forças de campo superficiais podem ser representadas como superfícies equipotenciais

Figura 3.3. Representação das superfícies equipotenciais do modelo do potencial de Dubinin-Polanyi.

A teoria do potencial é muito importante quando tem-se uma curva obtida numa dada temperatura, pois é possível através desta, predizer a adsorção para outras temperaturas para um mesmo sistema gás-sólido. Deve-se ressaltar a importância deste modelo, pois pode-se obter uma isoterma universal através de dados de adsorção de um gás sendo assim possível de estender isotermas para outros tipos de gases num mesmo adsorvente (Ruthven, 1984; Yang, 1987).

A diferença de energia livre entre a fase adsorvida e o líquido saturado (condensado nos microporos) adsorvido na mesma temperatura, pode ser calculada diretamente da razão da pressão do vapor de saturação e pressão de equilíbrio, é definido como potencial de adsorção $\Delta\varepsilon$ (Ruthven, 1984; Yang, 1987):

$$\Delta\varepsilon = \Delta F = \int_P^{P_0} V dP = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (3.6)$$

onde ΔF é a energia livre e P_0 é a pressão de vapor saturado. O volume adsorvido em cm^3/g é:

$$W = qV_m \quad (\text{em } \text{cm}^3/\text{g}) \quad (3.7)$$

onde q é o número de moles adsorvido por unidade de massa adsorvida (mol/g) e V_m o volume molar (cm^3/mol).

A curva característica é graficada usando as equações (3.6) e (3.7), através do gráfico qV_m versus $RT \ln (P_0/P)$. Esse tipo de gráfico é muito importante também quando temos diversas isotermas obtidas experimentalmente, pois em cada temperatura, deveremos ter uma única curva obtida.

Contudo, a aproximação oferece três grandes desvantagens (Ruthven, 1984):

- A expressão da curva característica não expressa valores automaticamente para regiões de baixas concentrações, na região da lei de Henry, onde necessitaria uma melhor consistência termodinâmica. Portanto, é válida a aplicação somente em regiões de altas concentrações.
- Os métodos de estimação de volume molar da fase adsorvida são consideravelmente imprecisos.
- Assumir a independência de temperatura na curva característica não é uma boa aproximação em muitos sistemas, particularmente quando temos adsorbatos polares envolvidos.

3.8. DIFUSÃO NUM ADSORVENTE POROSO

A transferência de massa no filme em torno da partícula do adsorvente é desprezada por ser em geral uma etapa muito rápida quando comparada à difusão nos sólidos porosos. Além da transferência de massa no filme, as moléculas do soluto se difundem para dentro da partícula porosa por (Ruthven, 1984): difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão superficial e fluxo viscoso.

A caracterização textural também é fundamental para compreender o comportamento cinético do adsorvente e exige a determinação dos seguintes parâmetros principais: área específica, volume específico de poros, porosidade e distribuição de tamanho de poros. Estes são geralmente classificados segundo a IUPAC em três grupos, de acordo com a sua largura de poros: macroporos (> 50 nm), mesoporos (2-50 nm) e microporos (< 2 nm).

Um adsorvente geralmente poroso apresenta vários tipos de resistências à transferência de massa no interior do sólido, conforme descrito por Van der Broeke (1994) no esquema da Figura 3.4:

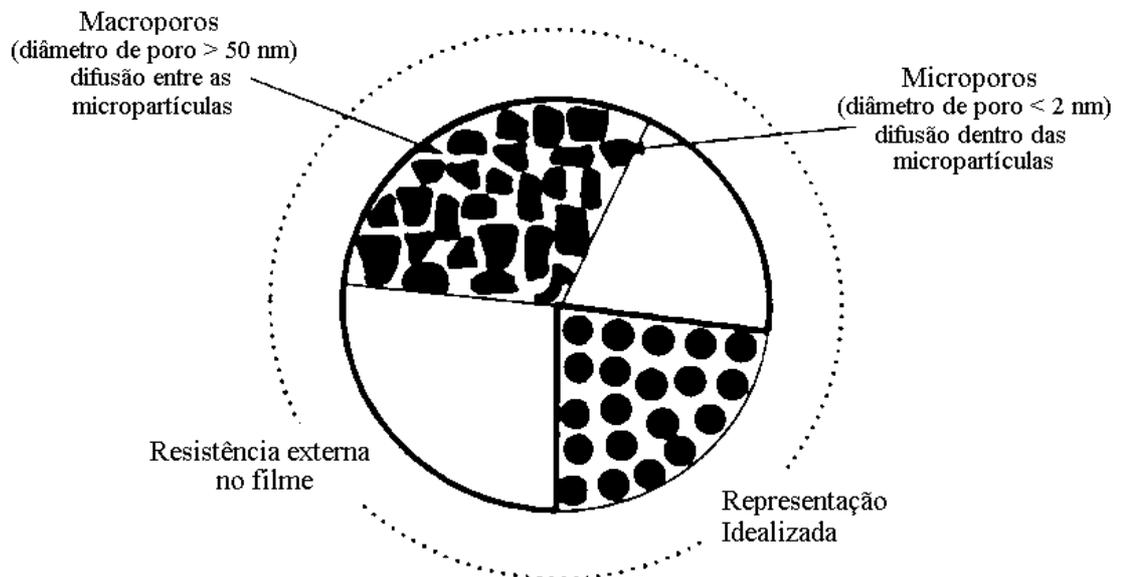


Figura 3.4. Principais localizações das resistências difusivas numa partícula adsorvente.

A Figura 3.5 representa os tipos de difusões no interior de um adsorvente (Van der Brooke, 1994):

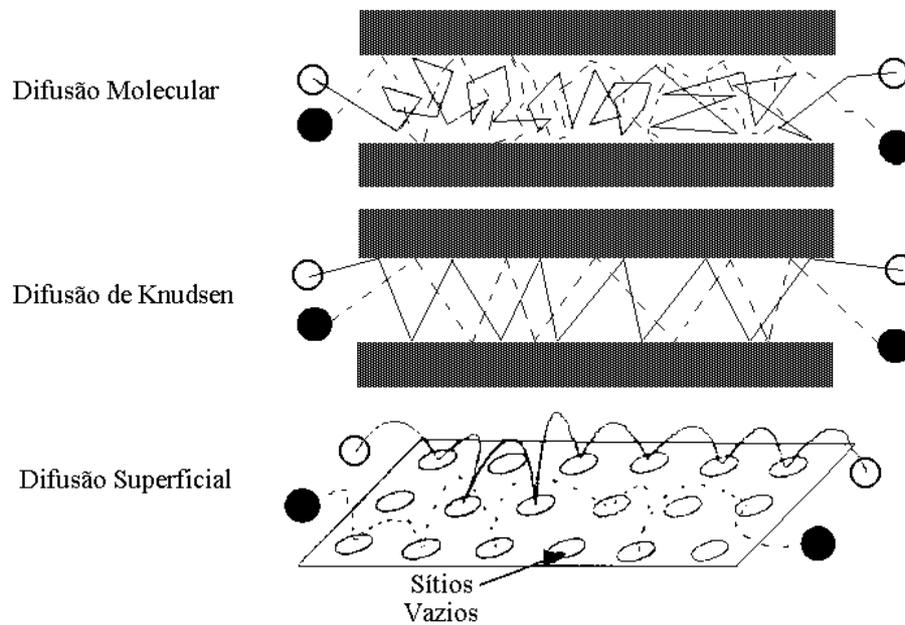


Figura 3.5. Representação esquemática dos tipos de difusões num adsorvente.

3.8.1. Difusão Molecular

A teoria de difusão molecular D_m (cm^2/s) acontece nos macroporos do adsorvente e pode ser estimada por diferentes correlações da literatura:

$$D_m = \frac{10^{-3} T^{1.75} [(M_A + M_B)/(M_A M_B)]^{1/2}}{P \left[(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3} \right]^2} \quad (\text{Fuller, Schetter \& Gidding}) \quad (3.8)$$

onde M é a massa molecular, T (K) a temperatura absoluta, P (atm) a pressão total e v o volume de difusão do gás.

$$D_m = \frac{0,00158 T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega(\varepsilon/KT)} \quad (\text{Chapman-Enskog}) \quad (3.9)$$

onde M é a massa molecular, T (K) a temperatura absoluta, P (atm) a pressão total, $\sigma_{AB}=0,5(\sigma_A+\sigma_B)$ é o diâmetro de colisão do potencial de Lennard-Jones (A), Ω é a integral de colisão que é uma função de ε/KT , onde $\varepsilon = (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{0,5}$ e K é a constante de Boltzmann.

3.8.2. Difusão de Knudsen

Em poros de pequeno diâmetro, ocorre difusão do tipo Knudsen que se caracteriza pela maior frequência de colisões com as paredes dos microporos do que entre as próprias moléculas do gás. A molécula é instantaneamente adsorvida e re-emitida em direção randômica sem relação com a direção original de fluxo. A difusão de Knudsen D_K (cm^2/s) pode ser expressa pela seguinte expressão:

$$D_K = 9700 r_{\text{poro}} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.10)$$

onde r_{poro} (cm) é o raio médio do poro, M é a massa molecular, T (K) a temperatura absoluta.

3.8.3. Difusão Superficial

Tanto a difusão molecular como a Knudsen envolvem fluxo da fase gasosa nos poros. Existe ainda a possibilidade de uma contribuição direta de transporte de fluxo da camada fisicamente adsorvida (mobilidade) no macroporo, e isto é definido como difusão superficial. Por causa da mobilidade da fase adsorvida ser maior em relação à fase gasosa, a concentração é muito maior, então sob determinadas condições, quando a camada de filme adsorvido é apreciável, é possível mais uma contribuição do fluxo. Portanto, como pré-requisito é necessário que a adsorção seja física e esse processo deve ocorrer somente em baixas temperaturas.

A determinação desse tipo de difusão nem sempre é fácil, já que esta acontece simultaneamente outros tipos de difusão. Para o estudo da difusão superficial é necessário eliminar a contribuição na fase gasosa. A difusão superficial é importante em poros de pequeno diâmetro, onde pode ser atribuída somente à difusão de Knudsen, simplificando a extrapolação. Portanto as medidas de outras difusões devem ser efetuadas a altas temperaturas e em seguida efetuam-se ensaios a baixas temperaturas para medir-se o valor de D_S através da equação 3.11:

$$D_{\text{ap}} = \frac{1}{\tau_p} \left[D_K + \left(\frac{1 - \varepsilon_p}{\varepsilon_p} \right) K D_S \right] \quad (3.11)$$

onde τ_p é a tortuosidade, ε_p é a porosidade da partícula, D_K é a difusividade de Knudsen (cm^2/s) e $K D_S$ a contribuição da difusão superficial (cm^2/s) sendo K a constante da lei de Henry.

3.8.4. Escoamento Viscoso (Fluxo de Poiseuille)

Existe uma queda de pressão ao longo da partícula, principalmente quando existe um fluxo laminar nos macroporos. Para colunas de adsorção, esse efeito é desprezado já que a perda de carga é muito pequena, mas pode ser significativa em curvas de *Up-Takes* em sistemas inicialmente sob vácuo. A equação de Poiseuille permite calcular a difusividade para escoamento viscoso:

$$D_V = \frac{Pr_{\text{Poros}}^2}{8\tau_p\mu} \quad (3.12)$$

onde P é a pressão absoluta (dyn/cm^2), μ a viscosidade cinemática (Poise), τ_p é a tortuosidade e r_{Poros} é o raio do poro (cm).

3.8.5. Difusão nos Poros e Difusão Efetiva

O fluxo difusivo total nos poros para todos os tipos de difusão anteriores é definido pela seguinte equação:

$$J = -\varepsilon_p D_p \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.13)$$

onde D_p é a difusividade nos poros, ε_p é a porosidade da partícula e a derivada dC/dx é o gradiente de concentração unidirecional. A difusividade efetiva D_E é citada geralmente na literatura como $D_E = \varepsilon_p D_p$.

A difusão nos poros D_p quando a difusão molecular é a etapa controladora no processo é dada como:

$$D_p = \frac{D_m}{\tau_p} \quad (3.14)$$

onde τ_p é a tortuosidade do material (geralmente $\tau=3$) e D_m (cm^2/s) pode ser estimada por diferentes correlações da literatura.

Portanto, cada tipo de difusividade aqui apresentada, esta relaciona com o valor de difusão nos poros D_p , sendo que as mesmas são o inverso das resistências no processo (equivalente ao conceito de resistividade elétrica). Portanto, uma associação de difusão molecular e difusão Knudsen apresentam a seguinte equação para difusão nos poros:

$$\frac{1}{D_p} = \frac{\tau_p}{D_m} + \frac{\tau_p}{D_K} \quad (3.15)$$

A Figura 3.6 mostra a associação geral dos tipos de difusões associadas como resistências elétricas em série-paralelo:

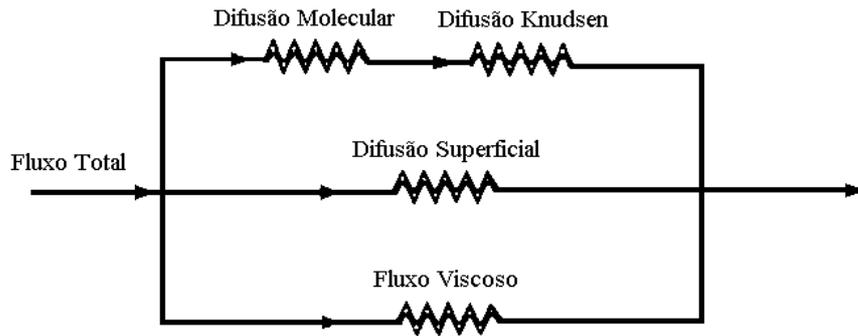


Figura 3.6. Esquema de tipos de difusões no adsorvente comparadas como resistências elétricas (Van der Brooke, 1994).

3.9. MODELOS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO

Muitas técnicas experimentais têm sido utilizadas para determinação dos coeficientes de difusão, como pulso de concentração cromatográfico (CPC), coluna de comprimento zero (ZLC), pulso gradiente de campo por ressonância magnética nuclear (PFC-NMR), difusão de neutron quasi-elástica (QENS), curvas de *Up-Take* por técnica de microgravimetria e técnicas por membranas (Hufton & Ruthven, 1993). A determinação da difusividade através dos métodos ZLC e das curvas de *Up-Takes* apresentam a facilidade do uso de instalações experimentais simples além do simples tratamento matemático dos dados experimentais para determinação dos coeficientes de difusão (Van de Brooke, 1994; Ruthven, 1984).

3.9.1. *Up-Takes*

As curvas de *Up-Takes* consistem em obter a variação de quantidade adsorvida no adsorvente ao longo do tempo, até alcançar o ponto de equilíbrio ou máxima quantidade adsorvida, a partir das quais é possível avaliar a difusividade aparente.

Modelo da Difusão Homogênea

A equação da difusão homogênea do soluto numa partícula esférica, é uma situação simples onde a velocidade de adsorção é controlada pela difusão do soluto em fase adsorvida dentro da partícula. Nestas circunstâncias, para sistemas isotérmicos e partículas esféricas considera-se que o único acúmulo acontece na fase sólida (cristais ou microporos) no interior da partícula (Ruthven, 1984).

A solução para o comportamento da adsorção pode ser desenvolvida a partir da 1ª Lei de Fick para a difusão isotérmica na equação da conservação da massa na sua forma diferencial, para uma concentração q numa esfera homogênea de raio r_p , com D sendo a constante difusional (Crank, 1975).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2\partial q}{r\partial r} \right) \quad (3.16)$$

As condições de contorno e iniciais são dadas pelas equações 3.17:

$$q(r,0) = q_0 \quad ; \quad q(r_p, t) = f(C) \quad ; \quad \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.17)$$

onde q é a quantidade adsorvida na fase sólida, r a posição no raio em relação ao centro da partícula considerada esférica, t o tempo, C a concentração do fluido à volta da esfera e D o coeficiente de difusão.

A solução analítica completa da equação (3.16) submetida às condições iniciais e condições de contorno acima (3.17) é:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{r^2}\right) \quad (3.18)$$

sendo $\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{\bar{q} - q'_o}{q_o - q'_o}$ onde \bar{q} é o valor da quantidade adsorvida média na superfície, q'_o e q_o

são o valor inicial e final para a quantidade adsorvida (q_o em equilíbrio com C_o e q'_o em equilíbrio com C'_o), nesse caso considerou-se $q'_o = 0$.

Para os primeiros instantes da adsorção, a equação (3.18) pode ser simplificada para dar a equação 3.19.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{6D^{1/2}t^{1/2}}{\pi^{1/2}r} \quad (3.19)$$

Para pequenos tempos ($M_t/M_\infty < 0,3$) um gráfico de M_t/M_∞ versus $t^{1/2}$ terá uma inclinação de $(6D^{1/2}/\pi^{1/2}r)$. O principal problema em usar esta aproximação é que os dados experimentais obtidos no período inicial da adsorção são menos precisos devido ao tempo finito para a mudança dos gases, trocando o gás He inicial para o gás de análise nos ensaios de curvas de *Up-Takes*. Para tempos maiores na região de tempos longos ($M_t/M_\infty > 0,7$), os termos de maior ordem na equação (3.18) se tornam desprezíveis de modo que a expressão é simplificada para a equação:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\pi^2 Dt/r^2} \quad (3.20)$$

As constantes difusionais podem ser obtidas a partir do coeficiente angular da reta no gráfico $\ln(1-M_t/M_\infty)$ versus tempo.

Modelo de Maxwell-Stefan

Uma outra proposta, é usar o modelo proposto de Maxwell-Stefan (Van de Brooke, 1994) usando como base a isoterma de Langmuir:

$$q^* = \frac{b q_m C}{1 + b C} \quad (3.21)$$

$$D_L = D \frac{q/C}{\partial q / \partial C} \Rightarrow D_L = D \frac{q}{C} \frac{\partial C}{\partial q} \quad (\text{Proposta pela Teoria de Maxwell-Stefan}) \quad (3.22)$$

Como:

$$\frac{\partial q}{\partial C} = \frac{b q_m}{(1 + b C)^2} = b q_m \left(1 - \frac{q}{q_m}\right)^2 \quad (3.23)$$

Então pode-se ter a seguinte equação em coordenadas esféricas :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D}{\left(1 - \frac{q}{q_m}\right)} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.24)$$

Abrindo os termos da equação (3.24) para podermos colocar no programa numérico PDECOL (Madsen & Sincovec, 1979), tem-se similar a equação (3.16):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D}{\left(1 - \frac{q}{q_m}\right)} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.25)$$

Normalizando, chamando $R = r/r_p$, no intervalo de $0 < R \leq 1$:

$$\frac{\partial q}{\partial t} \Big|_{R>0} = \frac{D}{\left(1 - \frac{q}{q_m}\right)} \frac{1}{r_p^2} \left(\frac{\partial^2 q}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial q}{\partial R} \right) \quad (3.26)$$

Mas como se tem um termo $2/R$, isso levado no limite igual $R = 0$, a sub-rotina PDECOL apresentará problemas de não convergência, portanto aplica-se o limite de $R \rightarrow 0$ na equação (3.26):

$$\frac{\partial q}{\partial t} \Big|_{R=0} = 3 \frac{D}{\left(1 - \frac{q}{q_m}\right)} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial^2 q}{\partial R^2} \quad (3.27)$$

Modelo de Controle por Difusão nos Macroporos

Tendo como base a equação do balanço de massa na partícula (Ruthven,1984), o modelo de difusão controlado nos macroporos é descrito por:

$$(1 - \varepsilon_p) \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \frac{\partial C}{\partial t} = \varepsilon_p D_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3.28)$$

Considerando que q é a concentração na fase sólida, C a concentração na fase gasosa, se $q \gg C$, então o termo $\delta C / \delta t$ é considerado nulo e partindo das equações:

$$\frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\partial q}{\partial r} \frac{\partial C}{\partial q} \quad \text{e} \quad \frac{\partial q}{\partial C} = \frac{b q_m}{(1 + bC)^2} = b q_m \left(1 - \frac{q}{q_m} \right)^2 \text{ tem-se a seguinte equação geral:}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p}{(1 - \varepsilon_p) b q_m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r^2}{\left(1 - \frac{q}{q_m} \right)^2} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.29)$$

Abrindo todos os termos das derivadas na equação, para também aplicar ao programa PDECOL tem-se:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\varepsilon_p D_p}{(1 - \varepsilon_p) b q_m \left(1 - \frac{q}{q_m} \right)^2} \left[\frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} + \frac{2}{q_m \left(1 - \frac{q}{q_m} \right)} \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)^2 + \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} \right] \quad (3.30)$$

Onde o termo abaixo (equação 3.31) é chamado de Difusividade Aparente em função da concentração:

$$D_{Ap} = \frac{\varepsilon_p D_p}{(1 - \varepsilon_p) b q_m \left(1 - \frac{q}{q_m} \right)^2} \quad (3.31)$$

Normalizando, em relação a R ($R = r/r_p$), tem-se o intervalo de $0 < R \leq 1$:

$$\frac{\partial q}{\partial t} \Big|_{R>0} = \frac{D_{Ap}}{r_p^2} \left[\frac{2}{R} \frac{\partial q}{\partial R} + \frac{2}{q_m \left(1 - \frac{q}{q_m} \right)} \left(\frac{\partial q}{\partial R} \right)^2 + \frac{\partial^2 q}{\partial R^2} \right] \quad (3.32)$$

Conforme visto anteriormente no modelo de Maxwell-Stefan, aqui também tem-se um termo $2/R$, isso levando no limite igual $R = 0$, a sub-rotina PDECOL apresentará problemas de não convergência, portanto aplica-se também o limite de $R \rightarrow 0$ na equação (3.32):

$$\left. \frac{\partial q}{\partial t} \right|_{R=0} = 3 \frac{D_{Ap}}{r_p^2} \frac{\partial^2 q}{\partial R^2} \quad (3.33)$$

As condições iniciais e de contorno usadas para os dois últimos os modelos aqui apresentados são dadas por:

$$q(R,0) = 0 \quad ; \quad q(r_p,t) = q^* \quad ; \quad \left. \frac{\partial q}{\partial R} \right|_{R=0} = 0 \quad (3.34)$$

Considera-se que no tempo inicial a quantidade de adsorbato no sólido é nula (a), equilíbrio superficial instantâneo, a resistência a transferência de massa no filme é desprezível (b) e no centro da esfera considera-se condição de simetria (c).

Para comparar aos resultados experimentais, é necessário calcular \bar{q} médio, pois este varia ao longo do tempo e na coordenada radial da partícula. Portanto para cada tempo, calcula-se a concentração média na partícula:

$$\bar{q} = \frac{3}{r_p^3} \int_0^{r_p} q r^2 dr \quad (3.35)$$

Como r foi normalizado, tem-se então:

$$\bar{q} = 3 \int_0^1 q R^2 dR \quad (3.36)$$

Uma outra possibilidade é graficar D_E em função da capacidade adsorvida para cada temperatura. Portanto para cada q , em cada temperatura, pode-se calcular o D_E através da isoterma de adsorção do ajuste de D_p aos dados experimentais para cada temperatura das *Up-Takes* obtidas.

As equações dos modelos de *Maxwell-Stefan* e do modelo para macroporos (*Ruthven*) podem ser resolvidas usando o pacote computacional PDECOL (Madsen & Sincovec, 1979) em linguagem de programação FORTRAN, baseado no método de colocação ortogonal em elementos finitos para as equações diferenciais parciais, como será demonstrado neste trabalho.

3.9.2. ZLC – Zero Length Column

Os parâmetros de difusividade também podem ser medidos pelo método ZLC (*Zero Length Column*) por cromatografia (Eic & Ruthven, 1988). Esta técnica tem sido usada para medir a difusão em cristais de zeólitas (Hufton & Ruthven, 1993; Grande & Rodrigues, 2001) e em *Pellets* comerciais (Ruthven & Xu, 1993; Da Silva & Rodrigues, 1999). Nas medidas experimentais, respeitam-se condições para desprezar efeitos de transferência de calor e transferência de massa no filme e determinar diretamente a resistência à difusão através de macroporos e microporos num adsorvente que pode ser bidisperso (nos macroporos e microporos) como a peneira molecular carbonosa (CMS) ou zeólitas.

Em geral os experimentos são realizados saturando-se uma pequena quantidade de amostra a baixa concentração na zona linear de equilíbrio e purgando em seguida com gás inerte. Portanto, os parâmetros de difusividade podem ser determinados das corridas de adsorção ou dessorção. Esta técnica tem sido utilizada por diversos autores para caracterização do mecanismo controlador da transferência de massa em macro ou microporos (Grande et al. 2002, Grande & Rodrigues, 2001, Silva & Rodrigues, 1999, Silva e Rodrigues, 1996; Ruthven e Xu (1993)).

A simulação de ZLC em adsorventes bidispersos está documentada na literatura (Brandani & Ruthven, 1996; Silva & Rodrigues, 1996). Controle por difusão nos macroporos e microporos são as duas causas extremas que podem ser geralmente explorados independentemente, variando a temperatura e tamanho do *pellet*. As análises podem ser feitas considerando *pellets* e cristais esféricos (freqüentemente usa-se raio equivalente para *pellets* cilíndricos) e depois pode-se analisar os dados considerando forma cilíndrica dos *pellets* no modelo.

Existem dois métodos para analisar dados experimentais obtidos por técnicas de ZLC: método do tempo longo (LT) e tempo curto (ST) (Eic & Ruthven, 1988). Outro método foi recentemente sugerido por Han et al. (1999) usando toda informação da curva de dessorção. Silva e Rodrigues (1996) também analisaram medidas de difusividade em *pellets* adsorventes com poros bidispersos pela técnica de ZLC e Brandani (1996) propôs uma solução analítica para esses tipos de partículas adsorventes bi-porosas.

A técnica de ZLC é freqüentemente usada para eliminar muitos efeitos limitantes de transferência de massa nessas partículas (Eic & Ruthven, 1988) e requer uma pequena quantidade de amostra de adsorvente.

Admitindo Controle Difusivo na Região de Microporos

No caso de cristais esféricos com controle por difusão nos microporos, com equilíbrio linear na superfície, despreza-se o *hold-up* na fase fluída e assume-se mistura perfeita na célula de ZLC. As equações para descrever as mudanças de concentração na fase gasosa no passo de dessorção serão (Eic & Ruthven, 1988):

$$\text{Equação da difusão:} \quad \frac{\partial q}{\partial t} = D_c \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} \right] \quad (3.37)$$

$$\text{Condição inicial:} \quad q_{(r,0)} = q_o = KC_o \quad (3.38)$$

$$\text{Condição de simetria:} \quad \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{(0,t)} = 0 \quad (3.39)$$

$$\text{Condição na superfície do cristal:} \quad \frac{L}{r_c} q_{(r_c,t)} + \left[\frac{\partial q}{\partial r} \right]_{(r_c,t)} = 0 \quad (3.40)$$

(Continuidade do fluxo na superfície)

$$\text{Parâmetro para o ZLC} \quad L = \frac{Q_p r_c^2}{3K V_s D_c} \quad (3.41)$$

O parâmetro L pode ser interpretado como a constante de tempo característica de difusão (r_c^2/D_c) para um tempo de convecção/adsorção ($V_s K/Q_p$). Um grande valor de L implica que o controle da velocidade de difusão do adsorbato na dessorção do leito é nos microporos (Duncan & Moller, 2000).

A solução para as equações (3.37-3.41) foram resolvidas previamente por analogia, para uma esfera com evaporação superficial (Crank, 1975):

$$\frac{C}{C_o} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D_c \beta_n^2 t / r_c^2)}{\beta_n^2 + L(L-1)} \quad (3.42)$$

$$\beta_n \cdot \cot(\beta_n) + L - 1 = 0 \quad (3.43)$$

onde D_c é a difusividade efetiva nos microporos do cristal, Q_p é a vazão de purga, r_c é o raio do cristal, V_s é o volume de sólido dentro da célula, K é a constante de Henry ou da isoterma linear e L e β_n são os parâmetros do modelo de ZLC.

Para o caso de modelo com controle nos microporos considerando cristais de placa plana, a solução das equações (3.41) a (3.43) para uma esfera com evaporação superficial (Crank, 1975) fica modificada da seguinte forma:

$$L = \frac{Q_p l^2}{K V_s D_c} \quad (3.44)$$

$$\frac{C}{C_0} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D_c \cdot \beta_n^2 \cdot t / l^2)}{\beta_n^2 + L(L+1)} \quad (3.45)$$

$$\beta_n \cdot \tan(\beta_n) = L \quad (3.46)$$

onde l indica a dimensão da placa plana.

Para tempos longos, em ambos casos considerando cristais esféricos ou cristais de placa plana a equação (3.42) ou a equação (3.45) podem ser simplificadas, considerando apenas o primeiro termo da série. Assim pode-se realizar uma análise gráfica para tempos longos numa escala semi-logaritmica segundo a equação (3.47), no caso para geometria esférica (Grande et al., 2002, Grande & Rodrigues, 2001, Duncan & Moller, 2000):

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = \ln\left[\frac{2L}{\beta_1^2 + L(L-1)}\right] - \left(\frac{\beta_1^2 D_c}{r_c^2}\right) t \quad (3.47)$$

onde a inclinação é dada por $a_1 = \frac{\beta_1^2 D_c}{r_c^2}$ e o intercepto é $b_1 = \ln\left[\frac{2L}{\beta_1^2 + L(L-1)}\right]$

O mesmo procedimento anterior (equação 3.47) pode ser adotado para geometria de placa plana.

Para controle difusivo nos microporos, para tentar-se identificar qual geometria de cristal: esférica ou placa plana, pode adaptar-se melhor aos dados experimentais do ZLC, tomou-se como base o artigo de Cavalcante Jr. et al. (1997) onde para $L > 10$ pode-se realizar uma análise por regressão linear para ambos modelos:

$$\text{Geometria Esférica: } \frac{C}{C_0} = \frac{1}{L} \left[\sqrt{\frac{r_c^2}{\pi D_c t}} - 1 \right] \quad (3.48)$$

$$\text{Geometria de Placa Plana: } \frac{C}{C_0} = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{l^2}{\pi D_c t}} \quad (3.49)$$

Portanto, a solução esférica indicará um intercepto negativo, enquanto que para a solução de uma única dimensão indicará um intercepto nulo. Se L for muito pequeno poderá ocorrer desvios, sendo impossível a diferenciação entre as duas geometrias através deste critério (Cavalcante Jr. et al., 1997).

Admitindo Controle Difusivo na Região de Macroporos

Para o caso de controle de difusão nos macroporos, as condições são as mesmas para controle nos microporos:

$$\text{Equação da difusão:} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D_{ap} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right] \quad (3.50)$$

$$\text{Condição inicial:} \quad C_{(r,0)} = C_o \quad (3.51)$$

$$\text{Condição de simetria:} \quad \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{(0,t)} = 0 \quad (3.52)$$

$$\text{Condição na superfície do } pellet: \quad \frac{L}{r_p} C_{(r_p,t)} + \left[\frac{\partial C}{\partial r} \right]_{(r_p,t)} = 0 \quad (3.53)$$

$$\text{Parâmetro para o ZLC } L = \frac{\epsilon_c \cdot Q_p \cdot r_p^2}{3 \cdot (1 - \epsilon_c) \cdot [\epsilon_p + (1 - \epsilon_p) \cdot K] \cdot V_c \cdot D_{ap}} \quad (3.54)$$

E a solução pode também ser obtida de uma esfera com evaporação superficial:

$$\frac{C}{C_o} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D_{ap} \cdot \beta_n^2 \cdot t / r_p^2)}{\beta_n^2 + L(L-1)} \quad (3.55)$$

$$\beta_n \cdot \cot(\beta_n) + L - 1 = 0 \quad (3.56)$$

onde D_{ap} é a difusividade aparente no *pellet* (função da porosidade do *pellet* e da constante linear de equilíbrio), r_p é o raio do *pellet*, ϵ_c é a porosidade da célula, ϵ_p é a porosidade do *pellet* e V_c é o volume da célula. A difusividade aparente é então expressa por:

$$D_{ap} = \frac{\epsilon_p D_E}{\epsilon_p + (1 - \epsilon_p) K} \quad (3.57)$$

onde D_E é a difusividade efetiva no poro e K a constante da lei de Henry ou da isoterma linear. A difusividade efetiva pode ser expressa em função das difusões do tipo molecular e Knudsen:

$$\frac{\varepsilon_p}{D_E} = \tau_p \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \right) \quad (3.58)$$

onde D_m e D_k são as difusões do tipo molecular e Knudsen respectivamente, e τ_p é a tortuosidade do poro.

Para a adsorção nos macroporos sobre partículas cilíndricas com velocidade de difusão controlada pelos macroporos será assumindo que a difusão é importante somente na direção radial. Assumindo que, o parâmetro de ZLC tem um fator 2 em vez de 3 no denominador, as equações (3.55) e (3.56) são substituídas por (Crank, 1975):

$$\frac{C}{C_o} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-D_{ap} \cdot \beta_n^2 \cdot t / r_p^2)}{\beta_n^2 + L^2} \quad (3.59)$$

$$\beta_n J_1(\beta_n) - L J_0(\beta_n) = 0 \quad (3.60)$$

onde J_0 e J_1 são funções de Bessel para primeiro tipo de ordem zero e um, respectivamente.

Critério de Escolha para o Tipo de Controle Difusivo

O critério do tipo de escolha do tipo de controle difusivo é definido pelo produto $\gamma(1+K)$ onde γ é definido da seguinte forma:

$$\text{Geometria esférica: } \gamma = \frac{D_c / r_c^2}{D_{ap} / r_p^2} \quad (3.61)$$

$$\text{Geometria de placa plana: } \gamma = \frac{D_c / l^2}{D_{ap} / r_p^2} \quad (3.62)$$

Para modelos com geometria esférica a condição $\gamma(1+K) < 0,1$ indica controle difusivo nos microporos; quando $0,1 < \gamma(1+K) < 10$, considera-se que existe um efeito combinado de influência de difusão nos microporos juntamente com macroporos; e quando $\gamma(1+K) > 10$ considera-se controle difusivo na região de macroporos (Silva, 1998).

Para modelos com geometria de placas planas, a equivalência é $l = r_c/5^{0,5}$, e o critério acima para um cristal esférico equivalente à placa seria $\gamma(1+K) < 0,5$ indicando controle difusivo nos microporos; quando $0,5 < \gamma(1+K) < 50$, considera-se também que existe um efeito combinado de influência de difusão nos microporos juntamente com macroporos; e quando $\gamma(1+K) > 50$ considera-se controle difusivo na região de macroporos.

Cálculo do Erro no ZLC

Para análise do erro no ajuste do modelo da ZLC é necessário definir um critério objetivo para o ajuste dos dados experimentais. Como proposto por Grande e Rodrigues (2001) o erro médio é dado pela equação 3.63:

$$ARE = \frac{100}{S} \sum_{k=1}^S \left| \frac{(C/C_0)_{\text{Calculado}} - (C/C_0)_{\text{Experimental}}}{(C/C_0)_{\text{Calculado}}} \right| \quad (3.63)$$

onde S é o número de pontos experimentais.

3.10. MODELOS PARA AS CURVAS DE RUPTURAS

As curvas de rupturas consistem em obter o comportamento da adsorção sobre o adsorvente numa coluna de leito fixo ao longo do tempo, onde considera-se efeitos de dispersão e transferência de massa, até sua total saturação (equilíbrio). Existe também a possibilidade de analisar a reversibilidade do processo por curvas de dessorção da amostra já saturada. Em curvas de rupturas, podem-se obter também valores da máxima capacidade adsorvida no processo, podendo assim, obter dados de equilíbrio do processo obtendo assim, isotermas de adsorção.

3.10.1. Cálculo da Capacidade Máxima Adsorvida

Para o cálculo da capacidade máxima adsorvida, define-se o tempo estequiométrico (t_{St}), que corresponde ao tempo equivalente para que o degrau de concentração na entrada saia como um perfeito degrau na saída, dado pela seguinte equação:

$$t_{St} = \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (3.64)$$

Para calcular a quantidade máxima adsorvida é necessário fazer um balanço de massa:

$$[\text{Moles Adsorvidos no Sólido}] = [\text{Moles Totais Retidos na Coluna}] - [\text{Moles na Fase Gasosa Dentro da Coluna}]$$

$$q \cdot V \cdot (1 - \varepsilon) = Q \cdot C_0 \cdot t_{St} - \varepsilon \cdot C_0 \cdot V \quad (3.65)$$

$$q = \frac{Q \cdot C_0 \cdot t_{St}}{V \cdot (1 - \varepsilon)} - \frac{\varepsilon \cdot C_0}{(1 - \varepsilon)} \quad (3.66)$$

sendo q ($\text{mol}/\text{m}^3_{\text{Adsorvente}}$) a quantidade máxima adsorvida no leito; Q (mL/min) a vazão dentro do leito na temperatura de operação; C_0 (mol/L) a concentração inicial na alimentação; V (cm^3) o volume do leito; ε é a porosidade do leito e t_{St} (min) é o tempo estequiométrico previamente calculado.

Deve-se tomar cuidado na equação (3.66) quando realiza-se curvas de rupturas em vários passos de diferentes concentrações para a construção de isotermas (isotermas de adsorção em degraus), por exemplo, considerando apenas dois passos de adsorção teremos os dois seguintes valores dos pontos para as isotermas: (C_{01}, q_1) e (C_{02}, q_2) . Para o primeiro ponto, segue-

se a equação (3.66) normalmente. Para os seguintes pontos é necessário somar a quantidade adsorvida, bem como considerar a diferença entre as duas concentrações e tomar o cuidado de considerar o tempo estequiométrico como a área a partir do tempo inicial do próximo passo. Portanto, a equação (3.66) resulta em:

$$q_2 = q_1 + \frac{Q.(C_{o2} - C_{o1}).t_{st2}}{V.(1 - \varepsilon)} - \frac{\varepsilon.(C_{o2} - C_{o1})}{(1 - \varepsilon)} \quad (3.67)$$

3.10.2. Modelo Proposto para as Curvas de Rupturas da Peneira Molecular

Para modelar os dados experimentais das curvas de ruptura, considera-se um fluxo num leito fixo que apresenta dispersão axial. De acordo com um balanço de massa na coluna, as equações diferenciais podem representar o comportamento dinâmico encontrado experimentalmente. A transferência de massa do gás para o sólido pode ser descrita usando a expressão do modelo LDF (*Linear Driving Force* – Força motriz linear).

Balanço de massa global (Ruthven, 1984):

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} + \rho_{Ad} \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.68)$$

$$\text{onde : } Pe = \frac{v.L}{D_{ax}} \quad ; \quad \theta = \frac{t}{\tau} \quad ; \quad x = \frac{z}{L_c} \quad ; \quad \tau = \frac{L}{v} \quad ; \quad v = \frac{u}{\varepsilon}$$

Para a transferência de massa para o interior da partícula geralmente quando podemos considerar difusão homogênea, podemos fazer uma aproximação ao modelo da LDF (Glueckauf, 1955):

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \bar{q}}{\partial r} \right) \approx \frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = K_s (q^* - \bar{q}) \quad (3.69)$$

Quando a transferência de massa dentro da partícula adsorvente apresenta como etapa controladora a região de macroporos ($r_{Poros} = 0,74 \text{ nm}$), a expressão do modelo LDF adimensionalizada pode ser escrita na forma da equação 3.70:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = K_s \tau (q^* - \bar{q}) \quad (3.70)$$

onde C é a concentração na fase fluída, θ é o tempo adimensional, ρ_{Ad} é a densidade do leito adsorvente, ε é a porosidade do leito, x é a coordenada axial adimensional, Pe o número de Peclet, K_S é Constante da transferência de massa no interior da partícula (LDF), \bar{q} é a quantidade adsorvida média no adsorvente, q^* é a quantidade adsorvida no equilíbrio e τ é o tempo espacial.

O modelo LDF é freqüentemente utilizado em diversos trabalhos, sendo uma simplificação de um modelo caracterizado por uma equação diferencial que leva em conta o perfil de concentração ao longo do raio da partícula. Esse modelo expressa que a transferência de massa pode ser considerada linear, pelo gradiente de concentração no equilíbrio e um valor médio adsorvido no sólido. Esse modelo apresenta melhor aproximação quando se tem forte influência da transferência de massa intrapartícula. Estima-se o valor de K_S , que está relacionado com o coeficiente de difusão da partícula, para controle nos macroporos, conforme observado na equação (3.71).

O coeficiente de transferência de massa intrapartícula K_S é dado (Ruthven, 1984):

$$K_S = \frac{15\varepsilon_p D_p}{r_p^2}, \quad \frac{1}{D_p} = \frac{\tau_p}{D_m} + \frac{\tau_p}{D_K}, \quad \tau_p = 3 \quad (3.71)$$

Considera-se que D_p é função da difusão molecular e difusão Knudsen, desprezando-se assim, efeitos de difusão no filme devido ao alto fluxo empregado e desprezam-se efeitos da difusão superficial.

Para os parâmetros auxiliares da simulação do modelo proposto, correlações empíricas apresentadas na literatura, podem ser empregadas. O equilíbrio é descrito pelas isotermas que melhor representarem os dados experimentais termodinâmicos.

$$\text{Difusão Molecular (Reid et al., 1988): } D_m = \frac{10^{-3} T^{1.75} [(M_A + M_B)/(M_A M_B)]^{1/2}}{P \left[(\sum v_A)^{1/3} + (\sum v_B)^{1/3} \right]^2} \quad (3.72)$$

$$\text{Difusão de Knudsen (Ruthven, 1984): } D_K = 9700 r_{\text{poro}} \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (3.73)$$

$$\text{Dispersão axial (Leitão & Rodrigues, 1995): } Pe = \frac{0.508 Re^{0.02} L_C}{dp} \quad (3.74)$$

$$\begin{aligned} \text{Isotermas de equilíbrio de adsorção: } q^* &= \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (\text{Modelo de Langmuir}) \\ q^* &= K C \quad (\text{Modelo Linear}) \end{aligned} \quad (3.75)$$

Condições iniciais e condições de contorno propostas (Ruthven, 1984):

$$\begin{aligned} \theta = 0 : \bar{q} &= 0 \quad ; \quad C = 0 \\ x = 0 : -\frac{1}{Pe} \frac{\partial C}{\partial x} + C &= C_0 \quad ; \quad \bar{q} = 0 \\ x = 1 : \frac{\partial C}{\partial x} &= 0 \quad ; \quad \frac{\partial \bar{q}}{\partial x} = 0 \end{aligned} \quad (3.76)$$

As equações de (3.68) a (3.76) podem ser resolvidas usando o pacote computacional PDECOL (Madsen & Sincovec, 1979) em linguagem de programação FORTRAN, baseado no método de colocação ortogonal em elementos finitos para as equações diferenciais parciais. Usa-se geralmente 50 elementos para as simulações, com 2 pontos de colocação em cada elemento e com tolerância na ordem de 10^{-9} , com números em dupla precisão.

3.10.3. Modelo Proposto para as Curvas de Rupturas das Hidrotalcitas

Foi utilizado o mesmo balanço de massa para o caso da peneira molecular (equação 3.77):

$$\frac{\partial C}{\partial \theta} + \rho_{Ad} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.77)$$

Para este caso deve-se tomar cuidado, pois segundo os resultados experimentais apresentados posteriormente, existe um controle difusivo nos poros. Portanto, é necessário realizar também um balanço de massa na partícula adsorvente:

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\partial q}{\partial t} = D_{pe} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial C_p}{\partial r_p} \right) \quad (3.78)$$

onde C_p é a concentração na fase fluida dentro da partícula adsorvente, q é a concentração na fase sólida, r_p é o raio da partícula (*pellet*), ε_p é a porosidade da partícula e D_{pe} é a difusividade do interior da partícula adsorvente.

Se considerarmos uma isoterma do tipo linear ($q = KC$), pode-se efetuar a sua derivada e deixar a equação da difusão em termos dependentes apenas de C_p :

$$(\varepsilon_p + K) \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_{pe} \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial C_p}{\partial r_p} \right) \quad (3.79)$$

Então podemos aproximar da mesma forma da equação homogênea, por analogia numa LDF, conforme descrito para o modelo da peneira molecular:

$$\frac{\partial \bar{C}_p}{\partial t} = \frac{D_{pe}}{\varepsilon_p + K} (C_p^* - \bar{C}_p) \quad (3.80)$$

Considerando uma isoterma de equilíbrio $q=kC_p$ tem-se:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{15D_{pe}}{(\varepsilon_p + K)r_p^2} (q^* - \bar{q}) \quad (3.81)$$

$$K_S = \frac{15D_{pe}}{(\varepsilon_p + K)r_p^2} \quad (3.82)$$

Isso indica que o valor de K_S é fortemente dependente da isoterma, claro que se a isoterma não for linear, o equacionamento é diferente, não teremos a constante K no denominador e sim uma função da derivada da isoterma, complicando ainda mais o modelo. Dessa forma, também pode-se usar a equação adimensionalizada conforme foi usado para a peneira molecular:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = K_S \tau (q^* - \bar{q}) \quad (3.83)$$

Mas o parâmetro de transferência de massa K_S não foi colocado em função da difusão da partícula D_p neste caso, já que não tínhamos ainda os valores de ε_p do adsorvente no momento da simulação. Portanto, K_S é obtido diretamente do ajuste numérico do modelo nos dados experimentais obtidos.

Como é possível haver uma limitação por transferência de massa no filme, a mesma foi considerada neste caso para as hidrotalcitas:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = K_F a \tau (C - C^*) \quad (3.84)$$

onde C^* é Concentração molar na interface fluido/adsorvente na superfície do *pellet*, \bar{q} é concentração média adsorvida no adsorvente, K_F é a constante da transferência de massa no filme e a é área superficial externa por unidade de volume do *pellet*.

Para estimarmos o valor do número de Peclet para aplicá-lo à simulação numérica, partimos da correlação sugerida para dispersão em leitos de adsorção (Ruthven, 1984):

$$D_{ax} = \gamma_1 D_m + \gamma_2 d_{eq} v \quad (3.85)$$

onde $\gamma_1 = 0,45 + 0,55\varepsilon = 0,68$, $\gamma_2 = 0,5$, $d_{eq} = 0,54$ cm e os valores de D_m foram obtidos pela correlação clássica de Chapman-Enskog para medidas de difusão de gases e D_K pela equação 3.73 do modelo anterior.

Para estimar o valor da constante de transferência de massa no filme (K_F), devido aos baixos valores de Reynolds empregados (regime laminar), foi utilizada a relação dada pela equação (3.86):

$$Sh = 2 + 1,1 Sc^{1/3} Re^{0.6} \quad (3.86)$$

A simulação numérica é realizada iniciando com os números de Peclet e K_F (Sh) obtidos analiticamente pelas equações (3.85) e (3.86) e ajustando assim, o valor de K_S aos dados experimentais. O erro do ajuste nas curvas de ruptura é calculado entre a diferença da área obtida antes das rupturas nos dados experimentais, tanto quanto na simulação numérica.

Os parâmetros de dispersão na coluna (Pe), transferência de massa no sólido (K_S) e transferência de massa no filme (K_F) nas equações de (3.77), (3.83) e (3.84), respectivamente, juntamente com as equações auxiliares (3.85) e (3.86) foram resolvidos usando também o pacote computacional PDECOL (Madsen & Sincovec, 1979) em linguagem de programação FORTRAN. Usou-se também 50 elementos para as simulações, com 2 pontos de colocação em cada elemento e com tolerância na ordem de 10^{-9} , com números em dupla precisão. Foram necessários 30 segundos no máximo para a simulação numérica das curvas de ruptura experimentais, sendo realizadas no máximo 10 tentativas de ajustes aos dados experimentais.

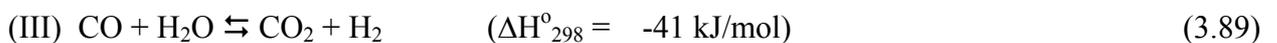
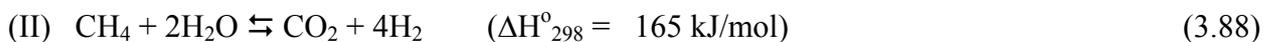
3.11. REFORMA CATALÍTICA DO METANO

As propriedades de catalisadores dependem do seu método de preparação. Por exemplo, a dispersão e distribuição do tamanho dos cristais dos metais, sua distribuição espacial no suporte, a homegeinidade dos componentes num catalisador multicomponente, a porosidade, a área superficial, distribuição dos tamanhos de poros de um suporte são funções dos precursores usados. Há também outras variáveis de preparação envolvidas nestas propriedades, tais como o tratamento térmico, tipo da atmosfera de preparação, pH da solução de preparação ou uso de soluções aquosas ou orgânicas (Kung & Ko, 1996).

A reforma de metano com vapor de água é um processo complexo, não somente envolve a transferência e difusão dos reagentes e produtos entre a fase fluida e superfície do catalisador, bem como dentro do catalisador, mas também envolve reações simultâneas em série ou em paralelo. Portanto é necessário estudar experimentalmente o mecanismo e a cinética de cada tipo de catalisador de reforma a vapor sob condições de ausência da transferência de calor/massa e limitações difusionais (Hou & Hughes, 2001).

3.11.1. Principais Reações Envolvidas

Na literatura, todas as referências atuais de reforma a vapor citam como base o artigo precursor de Xu e Froment (1989) para a reação de reforma de metano e água em hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono como produtos das seguintes principais reações envolvidas:



Somente duas das três reações acima são linearmente independentes. O modelo cinético da reação proposto inicialmente por Xu e Froment (1989) pode ser resumido pelas equações (3.90) a (3.92), que se referem as reações de I a III, respectivamente:

$$R_1 = \frac{1}{(DEN)^2} \frac{k_1}{P_{\text{H}_2}^{2.5}} \left(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}}}{K_1} \right) \quad (3.90)$$

$$R_{II} = \frac{1}{(DEN)^2} \frac{k_2}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{II}} \right) \quad (3.91)$$

$$R_{III} = \frac{1}{(DEN)^2} \frac{k_3}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{III}} \right) \quad (3.92)$$

onde $DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2}$, no qual $P_i = P y_i$ ($i = H_2O$, CH_4 , H_2 , CO_2 , CO , e P é a pressão total). Para as constantes k_1 , k_2 , k_3 , K_{CO} , K_{H_2} , K_{CH_4} , K_{H_2O} e K_I , K_{II} , e K_{III} , o cálculo pode ser realizado conforme a Tabela 3.2 apresentada:

Tabela 3.2. Parâmetros usados nas equações da taxa de reação (equações 3.90 a 3.92).

$$K_I = \frac{1}{\exp(0.2513Z^4 - 0.3665Z^3 - 0.58101Z^2 + 27.1337Z - 3.2770)} \text{atm}^{2*}, K_{II} = K_I K_{III}$$

$$K_{III} = \exp(-0.29353Z^3 + 0.63508Z^2 + 4.1778Z + 0.31688)^{**}, \text{ onde } Z = \frac{1000}{T} - 1$$

$$k_1 = 1.842 \times 10^{-4} \exp\left[-\frac{240100}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648}\right)\right] \text{ kmol} \cdot \text{bar}^{0.5} / \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$$

$$k_2 = 2.193 \times 10^{-5} \exp\left[-\frac{243900}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648}\right)\right] \text{ kmol} \cdot \text{bar}^{0.5} / \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h}$$

$$k_3 = 7.558 \exp\left[-\frac{67130}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648}\right)\right] \text{ kmol} / \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$$

$$K_{CH_4} = 0.179 \exp\left[\frac{38280}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{823}\right)\right] \text{ bar}^{-1}, K_{H_2O} = 0.4152 \exp\left[-\frac{88680}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{823}\right)\right]$$

$$K_{CO} = 40.91 \exp\left[\frac{70650}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648}\right)\right] \text{ bar}^{-1}, K_{H_2} = 0.0296 \exp\left[\frac{82900}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{648}\right)\right] \text{ bar}^{-1}$$

*, ** obtidos em Twigg (1989). Os dados de Xu e Froment (1989) são os seguintes:

$$K_I = 4.707 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{224000}{RT}\right) \text{ bar}^2, K_{III} = 1.142 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{37300}{RT}\right) \text{ (para } T = 948\text{K)}$$

Os dados de equilíbrio são os parâmetros fundamentais. Há dois recursos para obter as expressões dos mesmos, como listado na Tabela 3.2. No trabalho, emprega-se os resultados de Twigg (1989), devido ao fato dos valores do artigo de Xu e Froment (1989) para K_I e K_{III} estarem provavelmente incorretos, pois foi observado pela diferença dos valores entre ambas publicações e também analisado por simulações numéricas prévias para as duas referências citadas.

A velocidade ou consumo do componente, é calculado a partir das equações (3.87-3.89) como se segue:

$$r_{\text{CH}_4} = -(R_{\text{I}} + R_{\text{II}}) \quad (3.93)$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = -R_{\text{I}} - 2R_{\text{II}} - R_{\text{III}} \quad (3.94)$$

$$r_{\text{H}_2} = 3R_{\text{I}} + 4R_{\text{II}} + R_{\text{III}} \quad (3.95)$$

$$r_{\text{CO}} = R_{\text{I}} - R_{\text{III}} \quad (3.96)$$

$$r_{\text{CO}_2} = R_{\text{II}} + R_{\text{III}} \quad (3.97)$$

É importante notar que o equilíbrio global (3.88), é a soma das equações (3.87) e (3.89) apresenta uma expansão de volume, e a reação deve ser realizada à elevada pressão (30 a 50 bar). Observando os modelos cinéticos sugeridos, observamos um controle cinético e não um controle pelo equilíbrio químico, conforme estabelecido pelo princípio de Le Chatelier. Sendo assim, necessário uma maior pressão dos reagentes para que a reação apresente um maior grau de conversão.

Reações de reforma (3.87) e (3.88) são fortemente endotérmicas, assim essas reações são favorecidas em altas temperaturas, enquanto a reação de *water-gas shift* (3.89) é moderadamente exotérmica e é então favorecida a baixas temperaturas. As reações de reforma também podem ser favorecidas a baixas pressões (menores que 1 bar), quando a reação de *water-gas shift* é em maior proporção, não sendo afetada por mudanças de pressão. Na presença de um adsorvente seletivo de CO_2 , a conversão de CH_4 para CO_2 é favorecida. Para uma reação que não é limitada cineticamente, o uso de um adsorvente possibilita uma menor temperatura de operação, para uma conversão desejada. Porém, para o adsorvente em equilíbrio, o efeito de separação é insignificante. Devido a isto, impõe-se a regeneração periódica do mesmo.

Existem outras propostas para o modelo cinético (equações 3.90 a 3.92), como por exemplo os modelos cinéticos de Ma et al. (1996a, 1996b), Hou e Hughes (2001), mas deve-se lembrar que tendo um catalisador particular, podemos propor um modelo satisfatório que represente bem os dados experimentais obtidos para a reforma de metano com vapor de água.

Outro fator importante é o conhecimento dos valores de equilíbrio da reação de reforma de metano por vapor. Portanto, as Figuras 3.7 e 3.8 foram construídas a partir de dados termodinâmicos através de um *software* disponível na Internet (Bale, 2001). A partir deste, construiu-se curvas de equilíbrio de fração molar versus temperatura (em base seca a 1 atm) para

conhecimento prévio dos valores de equilíbrio nas razões metano:água nos valores 1:3 e 1:5, não especificando um catalisador, baseando-se apenas no equilíbrio termodinâmico:

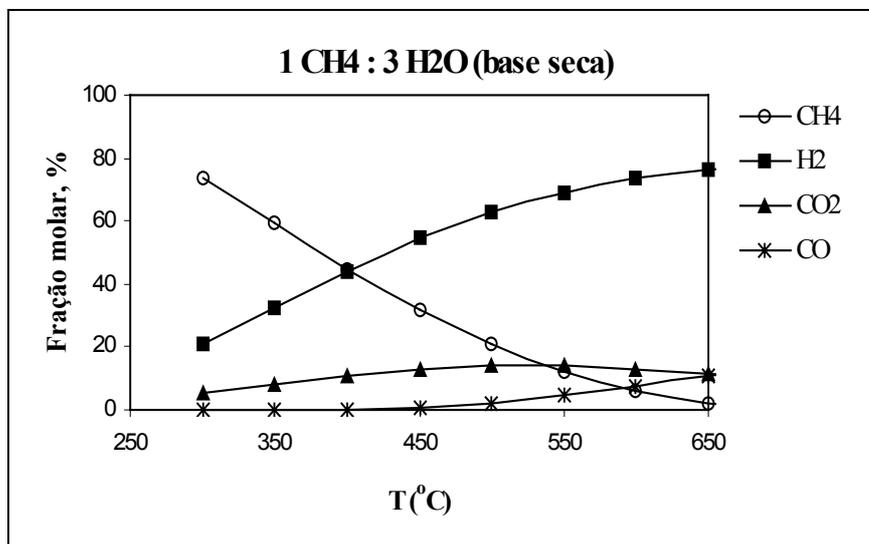


Figura 3.7. Dados de equilíbrio da reação de reforma na razão molar metano: água = 1:3 a 1 atm (Bale, 2001).

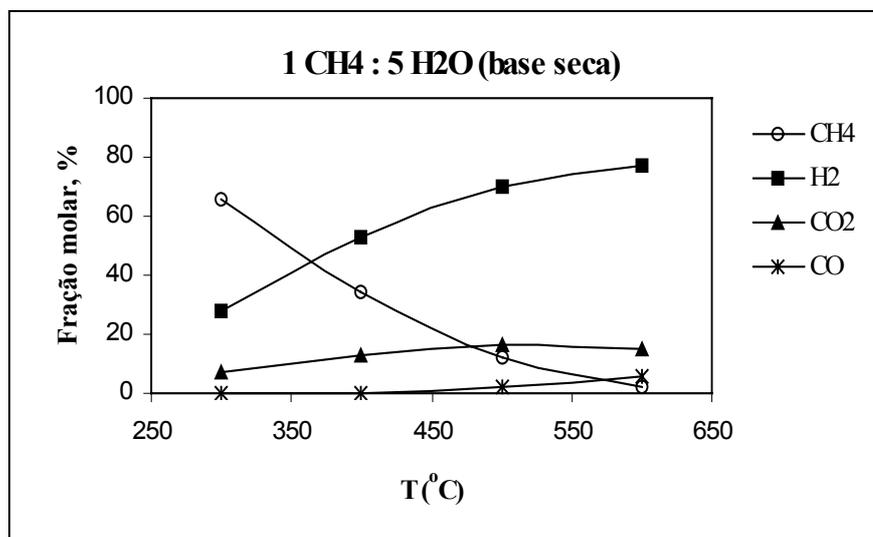


Figura 3.8. Dados de equilíbrio da reação de reforma na razão molar metano: água = 1:5 a 1 atm (Bale, 2001).

Com base em todas as considerações feitas nestes capítulos anteriores, tem-se um suporte bibliográfico suficientemente forte, onde a partir desta revisão, iniciou-se ensaios experimentais e aplicou-se modelos cinéticos e termodinâmicos para o adsorvente escolhido. Em seguida, realizou-se ensaios experimentais para o catalisador de reforma em um reator híbrido, para a aplicação no novo processo de reforma proposto neste trabalho.

IV. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1. ETAPAS DA PESQUISA

ETAPA I: Desenvolvimento e seleção do adsorvente para o CO₂.

Pretendeu-se desenvolver um novo processo baseado no conceito de acoplamento entre reação e adsorção, isto é, no desenvolvimento de um adsorvente capaz de reter o dióxido de carbono de modo a deslocar o equilíbrio no sentido da produção de hidrogênio.

Essa etapa da pesquisa envolveu os seguintes passos:

1. Caracterização dos adsorventes (PMC e hidrotalcita);
2. Medidas das isotermas de adsorção para o CO₂;
3. Medidas das cinéticas de adsorção para o CO₂;
4. Medidas de curvas de rupturas de adsorção para o CO₂;
5. Aplicação de modelos aos dados experimentais obtidos.

ETAPA II: Avaliação de catalisador e catalisador:adsorvente para o processo de reforma de metano por vapor.

A seguir, descreve-se os passos envolvidos:

1. Construção de uma unidade laboratorial tubular para avaliação do catalisador;
2. Medida da cinética da reação do catalisador em função da temperatura num reator diferencial;
3. Medida das conversões e produção de hidrogênio num reator integral;
4. Realização de ensaios cinéticos com diferentes misturas de catalisador+adsorvente.

O objetivo nesta etapa foi verificar como o reator híbrido se comportará na produção de hidrogênio, a partir de resultados experimentais obtidos com diferentes taxas de razões molares metano:água e diferentes razões mássicas de catalisador:adsorvente num reator tubular.

4.2. ENSAIOS EXPERIMENTAIS

Os experimentos de ruptura para a PMC foram realizados no LDPT (Laboratório de Desenvolvimento de Processos Tecnológicos) no Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, na Universidade Federal de Santa Catarina.

Os dados experimentais de caracterização, composição elementar, cinéticas e isotermas de adsorção para as amostras de CA (precursor) e PMC foram obtidos em pesquisa paralela de Moreira (1999). A maioria dos resultados aqui apresentados para a hidrotalcita foram obtidos no LSRE (*Laboratory of Separation and Reaction Engineering*) no Departamento de Engenharia Química, na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) – Portugal.

A hidrotalcita já apresentava alguns dados de caracterização na literatura, segundo relatado por Yong et al. (2001a) e Ding e Alpay (2000b) e a partir da ficha técnica proveniente do fabricante das amostras de hidrotalcita.

A hidrotalcita conforme diversos artigos na literatura e alguns resultados preliminares, demonstrou ser um ótimo adsorvente para o CO₂ a elevadas temperaturas, sendo de grande interesse temperaturas de operação em torno de 400 a 500 °C. Dessa forma, foram realizados ensaios termodinâmicos, cinéticos e mais alguns ensaios complementares para as propriedades físicas e químicas da mesma. Posteriormente, foi realizada a simulação dos ensaios cinéticos para observar se existe controle nos micro e/ou macroporos, bem como calcular os coeficientes de difusão e transferência de massa através de ajuste de modelos aqui propostos.

4.2.1. Materiais

Ensaio com as Peneiras Moleculares e Carvão Ativado

Um carvão ativado (CA1, Norit, Holanda) foi usado como o precursor de uma PMC, preparado por deposição de polímero, a partir de álcool polifurfurílico. Depois da deposição do polímero, o carvão foi posto em papel filtro e em seguida foi carbonizado à 800°C durante 2 horas (Moreira et al., 2001).

Abaixo na Tabela 4.1, seguem-se os resultados apresentados onde se têm dados de caracterização e composição elementar foam obtidos no relatório de pós-doutorado de Moreira (1999), para a adsorção de O₂, N₂ e CO₂ sendo as amostras o carvão ativado (CA1) fornecido

pela Norit, peneira molecular comercial (CMS) produzida pela Bergbau-Forschung e peneira molecular sintetizada a partir da deposição de polímero de álcool furfurílico sobre CA1 (PFA2):

Tabela 4.1. Propriedades Físicas da CMS, do CA1 e PFA2 obtidos por Moreira (1999).

	CMS	CA1	PFA2
Área BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	-	359,15	447,45
Largura dos Microporos (nm)	-	1,75	0,74
Área Total de Poros ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)*	2,40	94,63	5,02
Diâmetro Médio de Poro (μm)*	0,466	0,056	0,253
Densidade Aparente, (g cm^{-3})*	1,218	0,484	0,897
Densidade do Sólido (g cm^{-3})*	1,848	1,349	1,254
Volume de Microporos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	CO ₂ : 0,204	CO ₂ : 0,153	CO ₂ : 0,204
	O ₂ : 0,207	O ₂ : -	O ₂ : 0,207
	N ₂ : 0,209	N ₂ : 0,081	N ₂ : 0,209
Difusão de O ₂ - D_{O_2}/t^2 (s^{-1}) ⁺	$2,5 \times 10^{-4}$	102×10^{-4}	$0,99 \times 10^{-4}$
Difusão de N ₂ - D_{N_2}/t^2 (s^{-1}) ⁺	$0,47 \times 10^{-4}$	102×10^{-4}	$1,0 \times 10^{-5}$

* Resultados obtidos por porosimetria de mercúrio.

⁺ Resultados obtidos a 298 K pelo modelo da difusão homogênea.

Os gases de análise para as curvas de rupturas com a PMC foram provenientes da White Martins Ltda-SC/Brasil. O CO₂ e o He tinham 99.99% de pureza, enquanto que para o N₂ e O₂ foram obtidos de uma linha de ar comprimido.

Ensaio com as Hidrotalcitas

As amostras comerciais de hidrotalcita foram provenientes da Condea Puralox (Sasol, Africa do Sul), apresentando-se na forma de *pellets* cilíndricos e nomenclaturas para 3 diferentes tipos: MG 30, MG 50, MG 70. Sendo que o número apresentado na nomenclatura corresponde ao percentual de óxido de magnésio na amostra.

O gás CO₂ utilizado para medir as isotermas de equilíbrio, curvas de rupturas e cinéticas *Up-Take* foi o *Dioxide de Carbone* N48 (99,998 % de pureza) e o Hélio N50 (99,999 % de pureza) provenientes da empresa Ar Líquido-Portugal.

Para o ensaio de ZLC utilizou-se uma mistura molar padrão (3% de CO₂ e 97 % de Hélio) para a adsorção e Hélio 5.0 (99,999 % de pureza) para dessorção, provenientes da empresa White Martins Ltda-SC/Brasil.

Ensaio com o Catalisador

A amostra de catalisador comercial de reforma utilizado era à base de Níquel-Alumina. Os *pellets* eram extrudados, com forma cilíndrica com diâmetro médio de 1,5 mm e comprimento médio de 6,0 mm e densidade média calculada do *pellet* de 1,2 g/cm³.

Os gases usados foram provenientes da White Martins Ltda-SC/Brasil, sendo gás de reação o CH₄ 2.0 (99,0 % de pureza), gás inerte de arraste o N₂ comercial, Argônio 4.8 (99,998 % de pureza) como gás de arraste para cromatografia e mistura molar padrão (60% de CH₄, 20 % de H₂, 10 % de CO₂ e 10 % de CO) para calibração das leituras.

Na Figura 4.1 é apresentado a foto das amostras de adsorvente virgem (hidrotalcita) em cor branca e a amostra de catalisador de reforma de cor cinza, já com a presença de coque:



Figura 4.1. Foto das amostras de hidrotalcita virgem e catalisador usado.

4.2.2. Métodos Analíticos para as Hidrotalcitas

As propriedades químicas para a hidrotalcita em pó, da mesma composição das nossas amostras em *pellets* (MG 30, MG 50 e MG 70) foram apresentadas pelas fichas técnicas do adsorvente. Mesmo assim, realizaram-se ensaios complementares para os *pellets* testados.

Densidades e Porosidade do Adsorvente

Os valores da densidade real ou do sólido (ρ_{Sol}) foram obtidos através da expansão isotérmica com gás Hélio a temperatura ambiente (15 °C) num leito para todas as amostras.

Para a amostra MG 50, empregou-se o equipamento AccuPyc 1330, capaz de fazer picnometria de Hélio e calcular a densidade real sólido a uma temperatura de operação de 26,6 °C, com 10 purgas. Este ensaio realizado no IPN-Labgran (Instituto Pedro Nunes - Laboratório de Caracterização e Certificação de Materiais Granulares - Coimbra).

A densidade aparente ou do *pellet* (ρ_{Ap}) para as amostras de hidrotalcita foram obtidas através do método de picnometria de mercúrio. A partir de uma relação dessas densidades, pode-se calcular a porosidade do *pellet*:

$$\varepsilon_p = 1 - \frac{\rho_{\text{Ap}}}{\rho_{\text{Sol}}} \quad (4.1)$$

Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura consiste em obter uma microfotografia da estrutura física das amostras de hidrotalcita para observar se existe algum ligante no *pellet* ou se o material foi simplesmente prensado, pois se houver ligante, este se decompõe a 400 °C, podendo ser visualizado. Além de ter-se uma idéia visual da superfície, pode-se verificar a distribuição de poros da mesma ou modificações na amostra devido a alguma possível reação química.

A morfologia das amostras foi caracterizada num equipamento no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), que é constituído por um microscópio eletrónico de varredura (SEM) JEOL JSM 6301F que pode fazer análises convencionais e de alta resolução (FESEM), ao qual está associado um sistema de microanálise por raios-x, através de espectrômetros EDS/EDAX (*Energy-dispersive spectrometry/Energy-dispersive x-ray analysis*) para análise elementar do Carbono ao Urânio da marca Noran-Voyager.

As amostras foram revestidas com película de ouro e analisadas na microscopia a uma energia de 15 KeV com gamas de ampliação de 100 vezes, sendo as imagens digitalizadas num tempo de 60 segundos.

Porosimetria de Mercúrio

A distribuição dos tamanhos de poros foi determinada utilizando-se um porosímetro da marca Micromeritics Poresizer 9320, sendo capaz de impor uma pressão de 0,5 a 30.000 psia a uma coluna de mercúrio, com capacidade de intrusão de mercúrio em poros de 60 Angstroms a 360 μm de diâmetro, de modo que poros menores que 60 A não poderiam ser detectados. Este ensaio foi realizado no IPN-Labgran (Instituto Pedro Nunes - Laboratório de Caracterização e Certificação de Materiais Granulares - Coimbra).

Para cada pressão aplicada à coluna de mercúrio resulta a uma única penetração em poros de determinado diâmetro; dessa maneira é possível construir uma curva que correlacione o diâmetro de poros com o seu correspondente volume, de forma cumulativa. O valor do diâmetro é aquele que contribui até com 50 % do volume total de poros obtidos. O Mercúrio é pressionado nos poros e a redução do volume de mercúrio é medida contra a pressão aplicada. A relação entre o raio do poro cilíndrico e a pressão é dada pela equação (4.2):

$$r_{\text{Poro}} = \frac{2\phi(\cos\alpha)}{P} \quad (4.2)$$

onde r_{Poro} é o raio do poro, P é a pressão, α é o ângulo de contato e ϕ é a tensão superficial do mercúrio.

Ensaio de caracterização com N₂ Líquido – Autosorb-1

Foi utilizado o equipamento Autosorb-1 (Quantachrome). É um analisador simultâneo e automático de área superficial e tamanho de poros. O Autosorb-1 determina a quantidade de gás adsorvido e ou dessorvido na superfície de um sólido, em condições de equilíbrio de pressão de vapor, pelo método volumétrico estático. Os dados são obtidos pela admissão ou remoção de uma quantidade conhecida de gás (adsorbato), neste caso o nitrogênio a 77K, dentro ou fora da célula de amostra contendo o sólido (adsorvente), mantendo uma temperatura constante abaixo da temperatura crítica do adsorbato. Durante a adsorção e a dessorção, ocorrem mudanças de pressão na célula de amostra, até que o equilíbrio seja atingido. Uma adsorção suficiente de gás para a medição de área superficial ocorre quando o sólido (adsorvente) é resfriado normalmente até o ponto de liquefação do gás (adsorbato). Quando se utiliza o nitrogênio como adsorbato, o sólido é resfriado com nitrogênio líquido a 77K. O volume do gás adsorvido aumenta com o aumento da pressão, mas não linearmente. A adsorção ocorre até que a quantidade de N₂ esteja em equilíbrio com a concentração na fase gasosa. Esta quantidade é necessária para cobrir a superfície na monocamada. A vazão do gás de mistura é de 30% nitrogênio (adsorbato) mais 70% hélio (gás de arraste) continuamente e em excesso. A adsorção do nitrogênio não ocorre até que a amostra esteja resfriada com nitrogênio líquido e o hélio não é adsorvido (Quantachrome, 2000).

Este equipamento tem a potencialidade de determinar volumes de nitrogênio adsorvidos e ou dessorvidos a pressões relativas na escala de 0,001 até aproximadamente 1,0. Estes dados de pressão-volume podem ser reduzidos através do software Autosorb-1 em área superficial BET, área superficial Langmuir, isotermas de adsorção e ou dessorção, tamanho de poro e distribuição de área superficial e volume de microporos utilizando uma grande rede de procedimentos para redução de dados internos e *software* para operação e aquisição em Windows (Quantachrome, 2000).

4.2.3. Ensaios para as Curvas de Rupturas para as PMC

O sistema de adsorção para as curvas de rupturas da PMC consistiu em duas linhas de gás, a primeira é onde o gás inerte (He) circula como gás de arraste ou como gás de dessorção e uma segunda linha para o gás de adsorção escolhido: CO₂ ou ar comprimido (N₂ e O₂). Cada linha tinha dois medidores de fluxo para o ajuste, as duas linhas de gás unem-se em um ponto e entram na coluna de adsorção completamente preenchida com a PMC. Uma possível variação de pressão do sistema era monitorada através de um frasco Erlenmeyer onde o gás borbulhava dentro de água. As amostras dos gases eluídos do leito fixo foram analisadas através de cromatografia gasosa (CG-35) usando colunas de Porapak - Q e Peneira Molecular 5A, que possui para a análise dos gases um detector de condutividade térmica (TCD). A corrente elétrica escolhida para a leitura do TCD em todos os resultados foi 258 mA. O sinal de resposta do TCD é linear com a concentração de CO₂ (Moreira, 1994) no mesmo equipamento. Injetou-se nas colunas alíquotas colhidas por uma seringa ao longo do tempo na saída do leito. A vazão também foi conferida, usando um bolhômetro ao fim extremidade do sistema.

O leito de adsorção de PMC tinha forma cilíndrica, com 35 cm de comprimento e 2,0 cm de diâmetro interno, com uma massa de 40,9 gramas e uma porosidade de leito em torno de 0,70. O adsorvente apresentava diâmetro de partícula de 0,018 cm e densidade 1,254 g/cm³.

Duas corridas foram realizadas para CO₂ puro sob diferentes condições de operação: pressão total 1,5 atm e vazão de 16 cm³/min à 15 °C e na pressão total 3,0 atm, vazão de 12 cm³/min à 19°C. A curva de ruptura para a separação de ar (sistema de bicomponente) foi realizada a uma pressão total de 2,0 atm, e vazão de 41,4 cm³/min à 16°C.

A Figura 4.2 representa o aparato experimental usado:

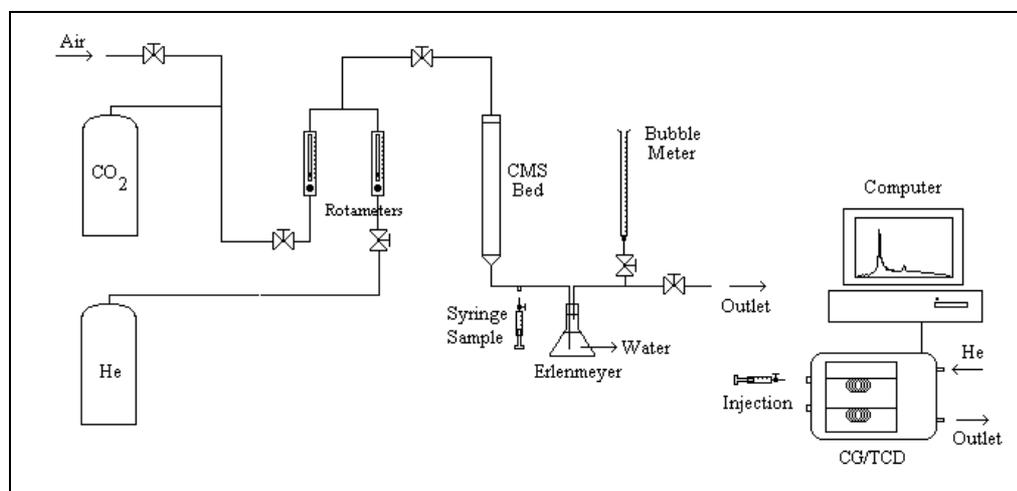


Figura 4.2. Aparato experimental para as medidas das curvas de rupturas para a PMC (PFA2).

4.2.4. Ensaios Termogravimétricos para as Hidrotalcitas

Isotermas de Adsorção

Foram obtidas isotermas de adsorção nas temperaturas: 150 a 500 °C, através do método microgravimétrico numa microbalança CI-Robal, Wilshire, UK, em sistema fechado.

A ativação da amostra foi necessária para cada ensaio, sendo que aproximadamente 100 mg de amostra de hidrotalcita são aquecidas sob vácuo com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até o valor de 500 °C, onde permaneceu nesta temperatura pelo período de 10 horas para sua total ativação e logo após seguiu-se o resfriamento natural à temperatura desejada para o ensaio da isoterma (Silva & Rodrigues, 1997). A leitura da quantidade adsorvida e desorvida deu-se quando se tinha o equilíbrio entre a fase sólida e gasosa, observado pela estabilidade dos valores de pressão do gás e variação de massa na microbalança. Todos os ensaios foram reproduzidos e para cada adsorção fez-se em seguida a desorção, para observar se existe reversibilidade do processo.

Up-Takes

Da mesma forma que os ensaios de equilíbrio para as isotermas de adsorção, realizaram-se ensaios de *Up-Takes* nas temperaturas de operação: 150, 250, 350 e 450 °C, através do método microgravimétrico também na mesma microbalança CI-Robal, Wilshire, UK.

A ativação da amostra foi realizada da mesma maneira para cada ensaio, sendo que aproximadamente 120 mg de amostra de hidrotalcita eram aquecidas sob vácuo com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até o valor de 500 °C, onde permanecia-se nesta temperatura pelo período de 10 horas para sua total ativação e logo após seguia-se o resfriamento natural à temperatura desejada para o ensaio da curva *Up-Take*.

Devido ao fato de que qualquer injeção de gás altera muito o sistema de equilíbrio da microbalança, primeiramente injetou-se um gás inerte para garantir que nada adsorvesse, ou seja, usou-se gás hélio na mesma vazão de operação para o sistema aberto para as medidas de *Up-Take* com CO₂ (Moreira, 1999). Primeiramente pressurizou-se Hélio até a pressão limite de 1,0 bar e em seguida abriu-se a válvula de purga, calibrando-se para uma alta vazão, de 100 mL/min de gás para evitar efeitos de resistência de transferência de massa na camada limite. Logo em seguida era injetado CO₂ e observava-se a variação de massa na adsorção ao longo do tempo, sendo registrada diretamente no computador. Deixa-se depois, cada experimento por longo tempo (aproximadamente 2 horas) para obter-se o valor de equilíbrio e comparar-se com

valores obtidos para as isotermas a alta pressão (1,0 bar). Portanto o sistema operava em regime aberto.

A grande diferença entre os dois procedimentos microgravimétricos anteriores está no fato que as isotermas eram obtidas em sistema fechado, enquanto que nesse caso, o sistema era aberto com uma vazão de 100 mL/min na saída (*Outlet*).

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam o esquema e a foto do equipamento usado para medir as isotermas de equilíbrio e as curvas de *Up-Takes*:

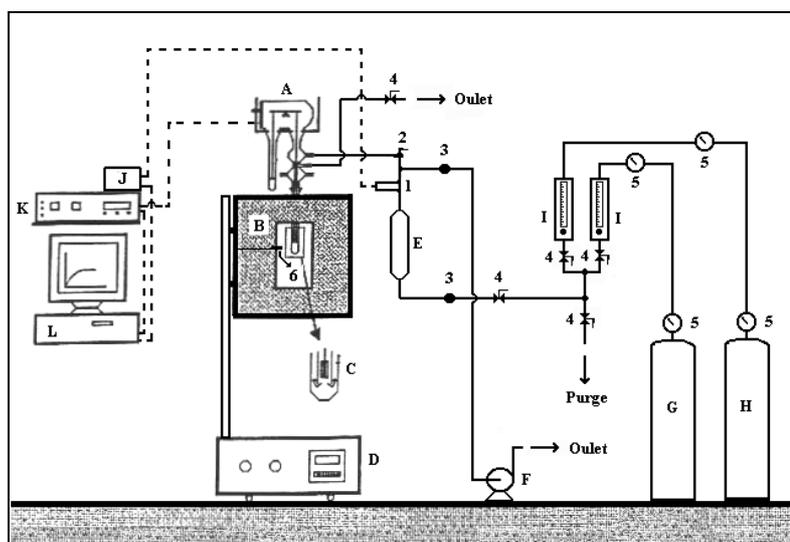


Figura 4.3. Equipamento para as medidas microgravimétricas das isotermas de adsorção e *Up-Take*.
Legenda: (A) Microbalança; (B) Forno radiante; (C) Cesta de amostra dos *pellets*; (D) Controle PID do Forno; (E) Reservatório pulmão; (F) Bomba de vácuo; (G) Cilindro de Hélio, (H) Cilindro de CO₂; (I) Rotâmetros, (J) Placa de aquisição do transdutor de pressão; (K) Unidade de controle da Microbalança; (L) Computador; (1) Transdutor de pressão; (2) Válvula de 3 vias; (3) Válvulas Esferas; (4) Válvulas de abre-fecha rápido; (5) Manômetros de Bourdon; (6) Termopar.



Figura 4.4. Foto do equipamento usado para as medidas microgravimétricas.

4.2.5. Ensaio de ZLC para as Hidrotalcitas

A cinética de adsorção do dióxido de carbono foi estudada pelo método cromatográfico ZLC. Três amostras de hidrotalcitas comerciais foram usadas: Puralox extrudadas MG 30, MG 50 e MG 70, fornecida pela Condea Chemie GmbH (Germany), agora Sasol. Primeiramente, precisa-se satisfazer a condição para os parâmetros $L \geq 10$ conforme comprovado por modelos e simulações de Eic & Ruthven (1988) e Ruthven (1997). Portanto, uma pequena quantidade de *pellets* de forma cilíndrica (1 a 3 pellets) correspondendo a uma massa total de aproximadamente de $0,15 \pm 0,04$ gramas, foi colocada na célula de ZLC (*Zero Length Cell*). A célula de ZLC tinha 2,10 cm de comprimento por 0,44 cm de diâmetro interno. A célula de ZLC foi adaptada no lugar de uma coluna no forno de um cromatógrafo à gás (CG 35 – Instrumentos Científicos), que possui para a análise dos gases um detector de condutividade térmica (TCD). A corrente elétrica escolhida para a leitura do TCD em todos os resultados foi 258 mA. O sinal de resposta do TCD era linear com a concentração de CO_2 (Moreira, 1994). As amostras foram previamente tratadas passando-se uma vazão de gás Hélio de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ à $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ($5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ como curva de aquecimento) por 2 horas e mantendo-se por mais 2 horas na mesma temperatura sob vácuo (1mbar).

Depois deste pré-tratamento, a amostra de hidrotalcita foi saturada durante uma hora passando uma mistura preparada de CO_2/He (3% v/v, White Martins). Nesta baixa concentração de CO_2 , a lei de Henry descreve o equilíbrio de adsorção, como requer o modelo de ZLC (Eic & Ruthven, 1988, Brandani & Ruthven, 1996, Grande & Rodrigues, 2001, Grande et al., 2002). Depois da amostra saturada, a dessorção de CO_2 é obtida usando Hélio (99,995% de pureza - White & Martins) como gás de purga. O sistema foi operado a uma pressão total de 1,0 bar. O fluxo do gás de purga era controlado por um controlador de fluxo da marca Matheson (modelo 8219) à 35, 50 e $70 \text{ cm}^3/\text{min}$. Os experimentos eram obtidos em 3 temperaturas: 150, 250 e $350 \text{ }^\circ\text{C}$. Cada experimento foi reproduzido no mínimo 3 vezes.

A válvula de 6 vias permitia entradas tanto de fluxo de Hélio puro, como de mistura de Hélio+ CO_2 , podendo-se assim, escolher qual vazão de gás entraria na célula, sendo que a outra não escolhida saía na corrente de purga. Assim, podia-se eliminar o acúmulo de pressão na válvula e fazer uma rápida troca de fluxo de entrada na célula. A vazão era monitorada tanto na purga da válvula de 6 vias como na saída do TCD, usando para isso um bolhometro.

Primeiramente, antes de realizar esses ensaios deve-se analisar se o sistema empregado é perfeitamente agitado para que satisfaça as condições dos modelos de ZLC. Portanto, foram realizados ensaios com a célula vazia e determinado o tempo final para a total limpeza do gás adsorbato dentro da célula, nas mesmas vazões e temperaturas empregadas.

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam o diagrama esquemático e a foto do aparato experimental usado para as medidas das curvas de dessorção obtidas pelo método de ZLC:

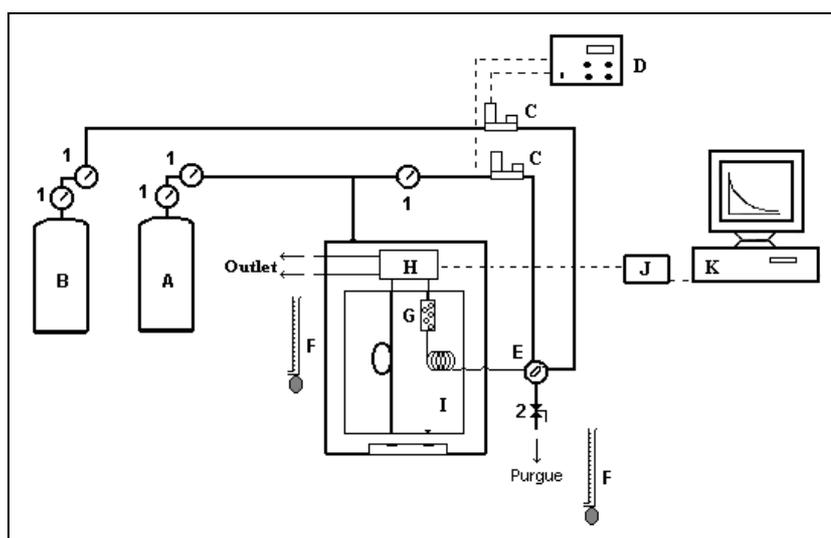


Figura 4.5. Diagrama esquemático do aparato experimental para as medidas das curvas de ZLC para as hidrotalcitas.

Legenda: (A) Cilindro de gás Hélio; (B) Cilindro de gás com mistura (3 % CO₂ e 97 % He); (C) Controlador de fluxo mássico (MFC); (D) Unidade controladora do MFC; (E) Válvula de 4 vias; (F) Bolhômetro; (G) Célula de ZLC; (H) TCD; (I) Forno do cromatógrafo; (J) Placa de aquisição do TCD; (K) Computador; (1) Manômetro de Bourdon; (2) Válvulas.



Figura 4.6. Foto do equipamento usado para as medidas das curvas de ZLC para as hidrotalcitas.

Cálculo dos Parâmetros do Método ZLC

Para determinação dos parâmetros K , L , β_1 e D_c/r_c^2 ou D_c/l^2 adotou-se o seguinte procedimento:

- 1) O valor de da constante de equilíbrio K (adimensional) foi calculada através do balanço de massa das curvas de rupturas experimentais (independente da geometria da micropartícula);
- 2) O valor de L foi calculado, conforme a combinação da equação (3.47) linearizada através dos seus coeficientes a_1 e b_1 :

$$\text{Geometria esférica: } L = \frac{2}{e^{b_1}} - \frac{180.K.V_s.a_1}{Q_p} + 1 \quad (4.3)$$

$$\text{Placa Plana: } L = \frac{2}{e^{b_1}} - \frac{60.K.V_s.a_1}{Q_p} - 1 \quad (4.4)$$

- 3) O valor de β_1 foi então calculado pela solução da equação transcendental (3.43 ou 3.46);
- 4) O valor de D_c/r_c^2 ou D_c/l^2 foi calculado através do conhecimento dos coeficientes angulares da equação linearizada (3.47) e pelos valores de β_1 anteriormente encontrados.

Depois deste procedimento, para ajustar a curva simulada de ZLC completamente para comparar aos dados experimentais, encontrou-se os valores de 20 raízes de β , expandiu-se a série nestes 20 termos e construiu-se a curva de dessorção ao longo do tempo.

4.2.6. Ensaios para as Curvas de Rupturas nas Hidrotalcitas

A ativação da amostra de hidrotalcita é feita por aquecimento a 430 °C com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, onde permanecia-se nesta temperatura pelo período de 10 horas com uma vazão de Hélio de 10 mL/min para sua total ativação e logo após seguia-se o resfriamento natural à temperatura desejada para o ensaio da cinética. A coluna tinha forma cilíndrica de 16,2 cm de comprimento e 2,17 cm de diâmetro interno, com capacidade para colocar 450 *pellets* de hidrotalcita, obtendo uma porosidade de leito em torno de 0,41. Empregou-se grande quantidade de *pellets* para obter uma maior quantidade adsorvida, minimizando assim os erros. Os tubos de entrada e saída na coluna eram de diâmetro nominal externo de 1/16” para minimizar efeitos de tempo morto. A vazão também era monitorada tanto na purga da válvula de 6 vias como na saída do TCD (Detector de Condutividade Térmica), usando para isso um bolhômetro.

A partir da ativação, escolheu-se a temperatura de trabalho de 150, 250, 350 e 430 °C na vazão fixa de 50 mL/min. Cada ensaio foi reproduzido no mínimo duas vezes, sendo que o leito era sempre limpo com Hélio à 100 mL/min durante uma hora para reproduzir o experimento. A corrente usada de leitura no TCD em todos os ensaios foi de 220 mA e a sensibilidade do mesmo variava conforme as rupturas obtidas nos valores de 64 a 512 para todas as curvas, pois verificou-se experimentalmente que num sinal de atenuação no valor de 1024 o sinal não é linear com a concentração do gás. Devia-se tomar cuidado antes de realizar cada ensaio, pois a linha de base do TCD para o gás Hélio (C=0) mudava ligeiramente com a temperatura.

Primeiramente, realizaram-se ensaios com CO₂ puro a 1 bar de pressão e vazão de 50mL/min, para obter as capacidades a alta pressão e comparar aos resultados dos ensaios de equilíbrio de adsorção pelo método microgravimétrico. Depois de ativada e/ou limpa a amostra, troca-se o fluxo de He para CO₂ através da válvula de 6 vias, e obtia-se os dados de adsorção na coluna até a ruptura e sua total saturação. Após a saturação, realizaram-se ensaios de dessorção com Hélio puro na mesma pressão e vazão, para observar a reversibilidade do processo.

Numa segunda etapa, efetuaram-se ensaios em passos de adsorção a pressão total de 1,0 bar e vazão total de 50 mL/min, ou seja, utilizaram-se pressões parciais de CO₂ ajustadas por meio de frações volumétricas através de controle de vazões de Hélio (inerte), usando para isso um controlador de fluxo, sendo o CO₂ controlado por meio de um rotâmetro. Assim, para cada fração de CO₂ usada, tem-se uma capacidade máxima adsorvida. Portanto, pode-se

construir isotermas de adsorção, através da capacidade máxima adsorvida, usando para isso o tempo estequiométrico obtido em cada experimento. Cada curva de ruptura correspondia assim, a um ponto da isoterma de equilíbrio, onde podia-se comparar esses resultados com as isotermas obtidas por microgravimetria. Devido a limitações no *software*, foi possível obter no máximo apenas 3 passos de rupturas para cada amostra.

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam a descrição detalhada e a foto do equipamento que foi usado para as medidas das curvas de ruptura para a hidrotalcita:

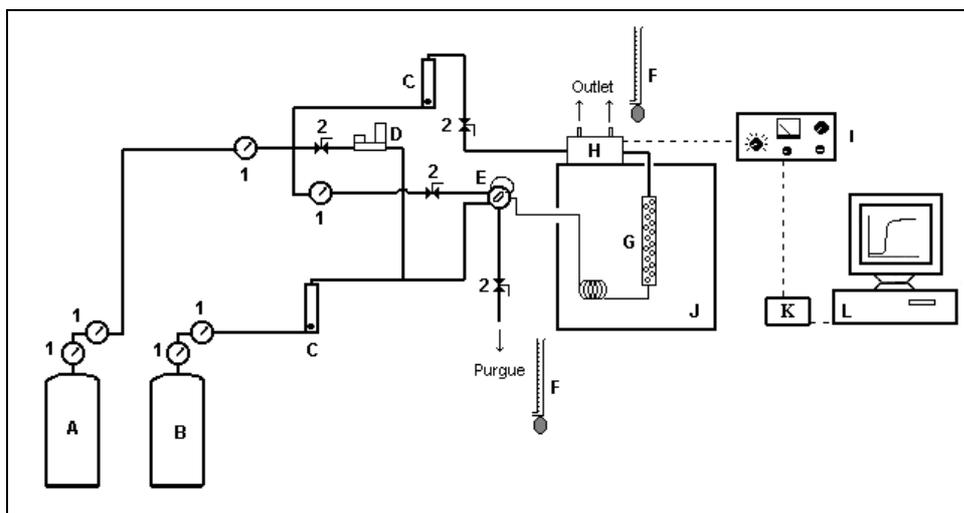


Figura 4.7. Esquema do equipamento usado para as medidas das curvas de ruptura para as hidrotalcitas. Legenda: (A) Cilindro de Hélio; (B) Cilindro de CO₂; (C) Rotâmetro; (D) Controlador de fluxo (MFC); (E) Válvula de 6 vias; (F) Bolhómetro; (G) Coluna para Ruptura; (H) TCD; (I) Analisador do TCD (J) Forno do cromatógrafo (K) Placa de aquisição; (L) Computador; (1) Manômetros de Bourdon; (2) Válvulas de abre-fecha rápido.



Figura 4.8. Foto do equipamento usado para as medidas das curvas de ruptura para as hidrotalcitas.

4.2.7. Ensaios de Reação para o Catalisador de Reforma e Reator Híbrido

A cinética da reação de reforma catalítica foi estudada utilizando um catalisador comercial de Níquel/Alumina numa linha de reação constituída por um reator tubular de aço inox com 1,8 cm de diâmetro interno e 54 cm de comprimento. A pressão total de operação das reações foi de 1,0 atm, onde o gás metano (99,0 % de pureza) reagia com vapor de água, gotejada numa vazão fixa de 0,4 mL/min (capacidade mínima) por uma bomba peristáltica da marca Masterflex.

Antes de iniciar cada ensaio, o sistema de reação era purgado com nitrogênio comercial numa vazão de 200 mL/min. Inicialmente as reações foram conduzidas utilizando as proporções molares $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}$ de 1:3 e 1:5, com vazões de metano na alimentação de 170 mL/min e 100 mL/min (na CNTP), respectivamente para cada proporção nas temperaturas na faixa de 450 a 700 °C. Os ensaios foram realizados com aproximadamente 3 gramas de catalisador para obter a distribuição de produtos e a cinética da reação, em condições de reator diferencial. O volume do leito diferencial foi de 4,5 cm³, num volume total de sólido de 2,6 cm³, proporcionando assim, uma porosidade de leito de 0,42.

Após a condensação do excesso de vapor de água à saída do reator num *Trap* e da secagem do gás num Erlemeyer contendo CaCl_2 , os gases foram analisados por cromatografia gasosa num cromatógrafo CG 35, utilizando argônio (99,998 % de pureza) como gás de arraste a 30 mL/min em duas colunas:PM-5A e Porapaq-Q, utilizando para isto, um TCD para as leituras dos gases com uma corrente de 110 mA. A resposta do TCD era linear (Moreira, 1994) e os gases de análise padrões para calibração apresentavam valores de concentração próximos aos resultados obtidos.

Na segunda etapa, utilizou-se 25 gramas de catalisador nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C, para obter máximas conversões, num leito de 1,8 cm de diâmetro e aproximadamente 15 cm de comprimento num reator integral.

Na terceira etapa, foi adicionado um adsorvente seletivo para CO_2 (Hidrotalcita). A partir da massa inicial de 25 g de catalisador, foram utilizadas diferentes proporções mássicas de catalisador:adsorvente (1:1 e 1:2) conforme proposto por Anand et al. (1996) nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C de modo a verificar um aumento da produção de hidrogênio nos tempos iniciais. As dimensões do leito não foram calculadas, já que foram feitas 4 seções dentro do leito, cada seção apresentava primeiramente o adsorvente ($d_{\text{eq}}=0,54$ cm) e sobre o

mesmo o catalisador de reforma. Entre cada seção foi colocada uma tela de aço inox para suportar o peso de cada seção de leito e diminuir efeitos de perda de carga no reator.

Na Figura 4.9 encontra-se o esquema representativo das configurações de catalisador e catalisador+adsorvente dentro dos três tipos de reatores utilizados:

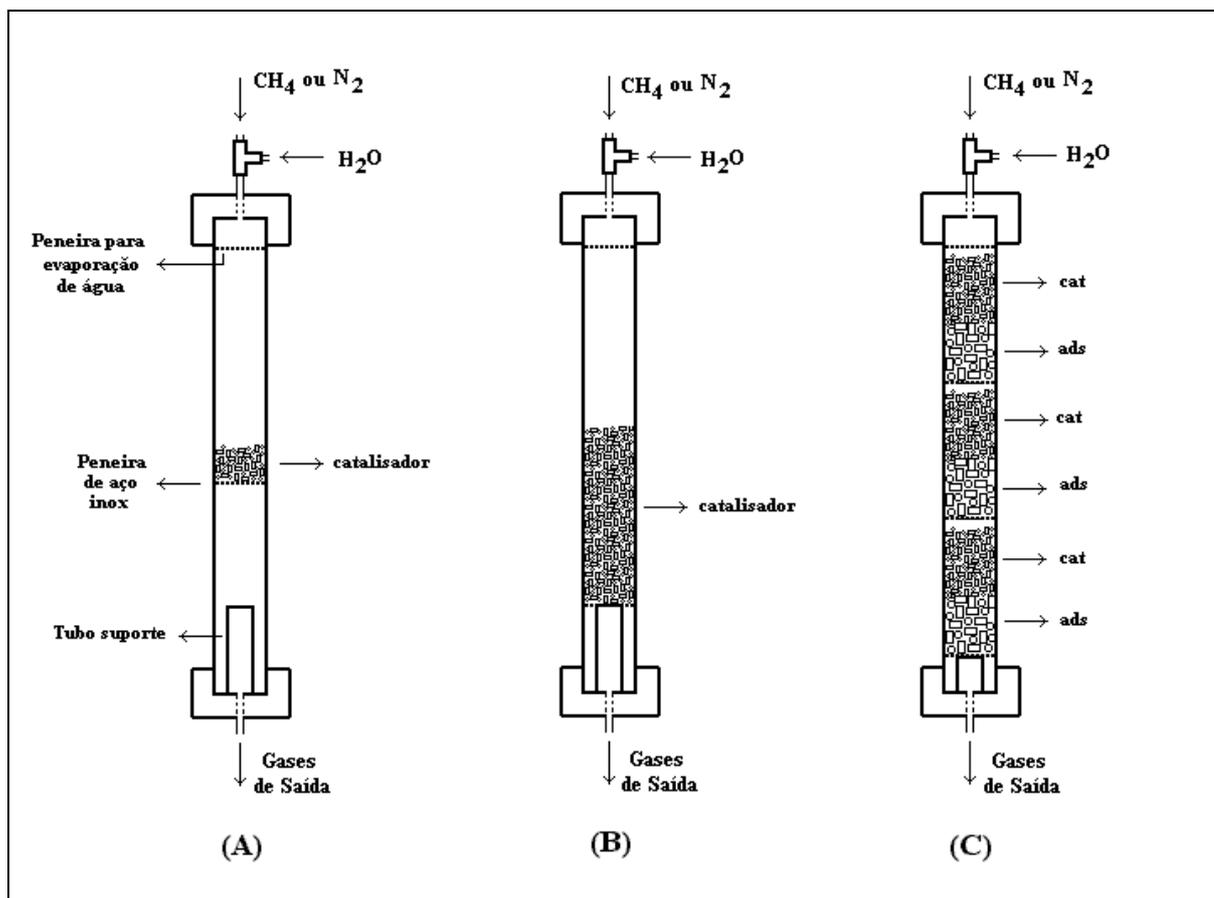


Figura 4.9. Esquema dos três tipos de reatores utilizados para a reforma de metano por vapor.
Legenda: A) Reator diferencial, B) Reator integral, C) Reator híbrido.

Nas Figuras 4.10 e 4.11 encontram-se o esquema representativo e a foto da linha de reação utilizada:

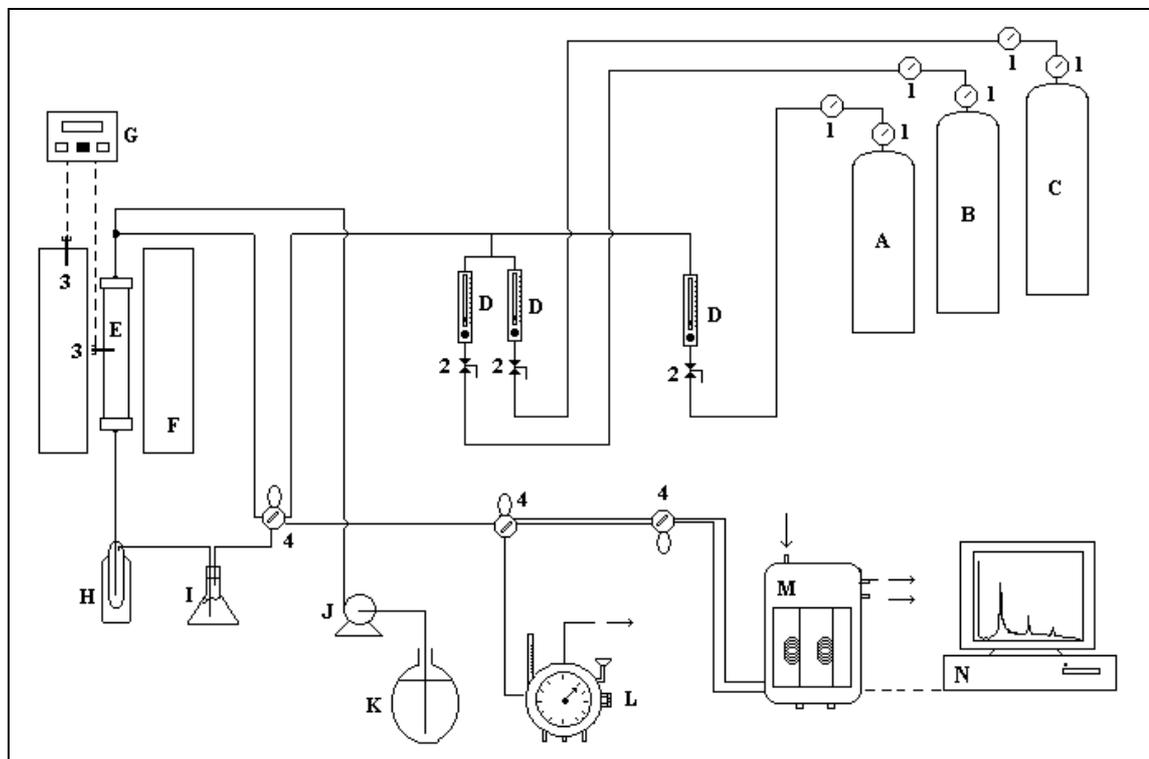


Figura 4.10. Esquema da linha de reação para reforma de metano com vapor.

Legenda: A) Cilindro de N_2 , B) Cilindro de CH_4 , C) Cilindro de Mistura Padrão, D) Rotômetros, E) Reator, F) Forno, G) Controlador do forno, H) Trap condensador, I) Erlemeyer com $CaCl_2$, J) Bomba Peristáltica, K) Reservatório de água, L) Relógio d'água, M) Cromatógrafo, N) Computador, 1) Manoredutores, 2) Válvulas agulha, 3) Termopar, 4) Válvulas de 6 vias.



Figura 4.11. Foto da linha de reação para reforma de metano com vapor.

Equações e Definições Utilizadas em Reatores Químicos Heterogêneos

Numa reação química, a conversão de reagentes a produtos é definida pela equação 4.5:

$$X = \frac{C_o - C}{C_o} \quad (4.5)$$

Quando as vazões volumétricas de entrada e saída do reator são diferentes, a conversão é dada pela equação 4.6:

$$X = \frac{F_{A_o} - F_A}{F_{A_o}} \quad , \quad F_{A_o} = C_o \cdot Q_o \quad , \quad F_A = C \cdot Q \quad (4.6)$$

onde X é a conversão, C_o a concentração inicial (mol/L) e C a concentração obtida na leitura no cromatógrafo em comparação a misturas padrões de gases pré-estabelecidas (mol/L), F_{Ao} é o fluxo molar inicial na entrada do reator (mol/h), F_A é o fluxo molar obtido na saída do reator (mol/h) e Q e Q_o a vazão volumétrica (L/min) medida na entrada e na saída do reator, respectivamente.

Para comprovação das frações molares dos produtos obtidos usa-se a seguinte relação:

$$\sum_{i=1}^5 y_i = 1 \quad (4.7)$$

onde o componente i corresponde as frações molares de CH₄, H₂O, H₂, CO, CO₂.

A velocidade de reação do gás reagente, no caso deste trabalho o metano, num reator diferencial é dada pela equação 4.8:

$$r_A = \frac{X_{CH_4} \cdot F_{A_o}}{M_{Cat}} \quad (4.8)$$

onde r_A é a velocidade de reação (mol/hg), F_{Ao} é o fluxo molar de entrada no reator (mol/h), X_{CH₄} é a conversão de metano obtida no estado estacionário e M_{Cat} é a massa de catalisador (g).

A energia de ativação aparente pode ser calculada a partir da equação do tipo Arrhenius (4.9):

$$r_A = \frac{k_{ap} p_{CH_4}^n - (\sum p_i)}{1 + \sum p_i} \Rightarrow r_A = k_{ap} p_{CH_4}^n \quad (4.9)$$

$$\text{onde } k_{ap} = k_{ap_0} e^{-E_{a,ap}/RT} \quad (4.10)$$

Como no reator diferencial a conversão do reagente (metano) é pequena, considera-se que a sua pressão parcial é aproximadamente constante as equações 4.9 e 4.10 podem ser utilizada para o cálculo da energia de ativação aparente (eq. 4.11):

$$\ln r_A = \ln (k_{ap_0} \cdot p_{CH_4}^n) - \frac{E_{a,ap}}{R} \frac{1}{T} \quad (4.11)$$

onde r_A é a velocidade de reação (mol/hg), k_{ap} é a constante cinética aparente, $\ln (k_{ap_0} \cdot p_{CH_4}^n)$ é constante linear global do equilíbrio, $E_{a,ap}$ é a energia de ativação aparente (kJ/mol), R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta (K).

O cálculo da produção de hidrogênio no reator integral e reator híbrido num determinado tempo, usou-se da seguinte equação:

$$Y_{H_2} = y_{H_2} \cdot \bar{Q} \cdot \Delta t \quad (4.12)$$

onde Y_{H_2} é a produção de hidrogênio num dado tempo na CNTP (L), y_{H_2} é a fração molar de hidrogênio, \bar{Q} é a vazão volumétrica média (mL/min), Δt é o intervalo de tempo (min).

A produção total num dado tempo é o somatório total de cada produção ao longo de todos os tempos. Todos os valores operacionais (vazão, fluxo, concentrações) encontrados foram transformados em condições na CNTP.

V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PENEIRA MOLECULAR DE CARBONO

Na Figura 5.1 tem-se os ajustes de Langmuir para o CO₂ aos dados experimentais de Moreira (1999) para as amostras de CMS, CA1 e PFA2 a temperatura de 30 °C:

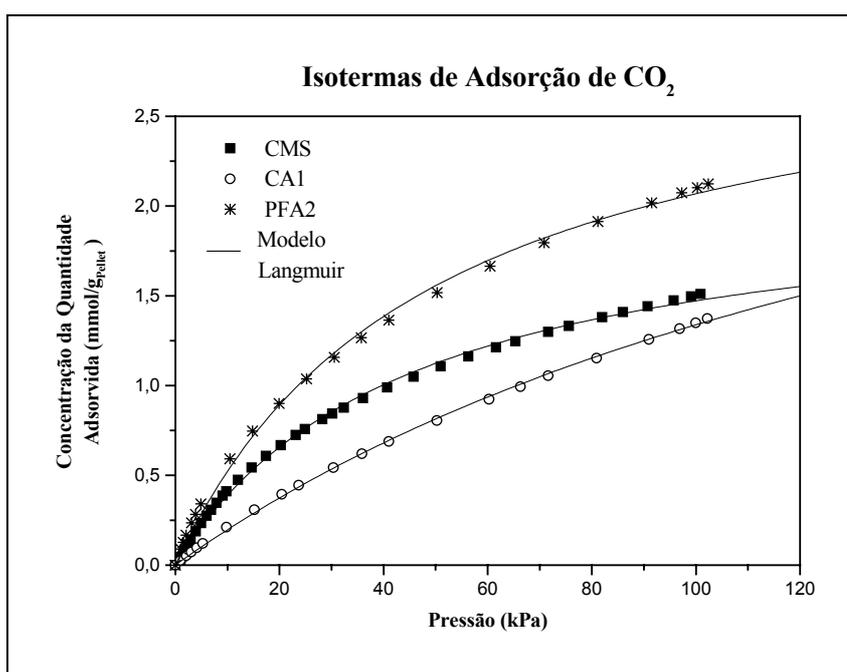


Figura 5.1. Ajuste da Isoterma de Langmuir para a adsorção de CO₂ nos dados de equilíbrio de adsorção de Moreira (1999) a 30 °C.

Na Tabela 5.1 seguem-se os resultados dos parâmetros ajustados pelos modelos Linear e de Langmuir aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção obtidos por Moreira (1999):

Tabela 5.1. Valores das constantes de equilíbrio ajustados das isotermas de adsorção a 30 °C de Moreira (1999).

	Modelo de Langmuir		Modelo Linear	
	CO ₂ b (kPa ⁻¹)	CO ₂ q _m (mmol/g)	N ₂ K (mmol/g kPa)	O ₂ K (mmol/g kPa)
CMS	0,0223±0,0006	2,13±0,03	0,0024±0,00004	0,0024±0,00004
CA1	0,0055±0,0002	3,77±0,12	0,0010±0,00001	-
PFA2	0,0204±0,0010	3,08±0,07	0,0035±0,00010	0,0038±0,00002

Observando os valores da Tabela 4.1 nos resultados de caracterização de Moreira (1999), após a primeira deposição do polímero (da amostra CA1 para PFA2), o volume microporoso aumenta e diminui a largura dos poros do tipo fenda. O material preparado (PFA2) por deposição do polímero tem características semelhantes a CMS comercial, embora a capacidade de adsorção seja maior, conforme observado na Figura 5.1.

Observando a Tabela 5.1, nota-se pelos valores da constante K que as isotermas de equilíbrio são essencialmente as mesmas tanto para o O₂ como para o N₂. O novo material (PFA2) apresentou grande capacidade de adsorção para o CO₂ podendo apresentar aplicabilidade como um adsorvente para a nova reforma catalítica por vapor, já que também apresentou reversibilidade em todas isotermas.

A partir da Tabela 5.1 e Figura 5.1, a comparação das isotermas de adsorção da PFA2 preparada a partir do carvão ativado CA1 mostra para todos os gases que a capacidade de adsorção aumenta a 303 K após a deposição do polímero e encontrou-se reversibilidade em todas as isotermas aqui apresentadas.

É importante comentar que o trabalho é fundamentalmente a adsorção de CO₂ em altas temperaturas, mas comumente na literatura, a utilização das peneiras moleculares apresentam grande importância como adsorvente na separação gasosa do sistema N₂-O₂. Portanto, preliminarmente tentou-se também realizar ensaios de rupturas com esse sistema bicomponente com a PMC preparada (PFA2) para estudar a separação desses dois gases.

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram os resultados experimentais das curvas de rupturas obtidas no leito de adsorção com PMC (apenas para a amostra PFA2) a temperatura ambiente (aproximadamente 15 °C) para diferentes pressões de CO₂ e ar (N₂ e O₂).

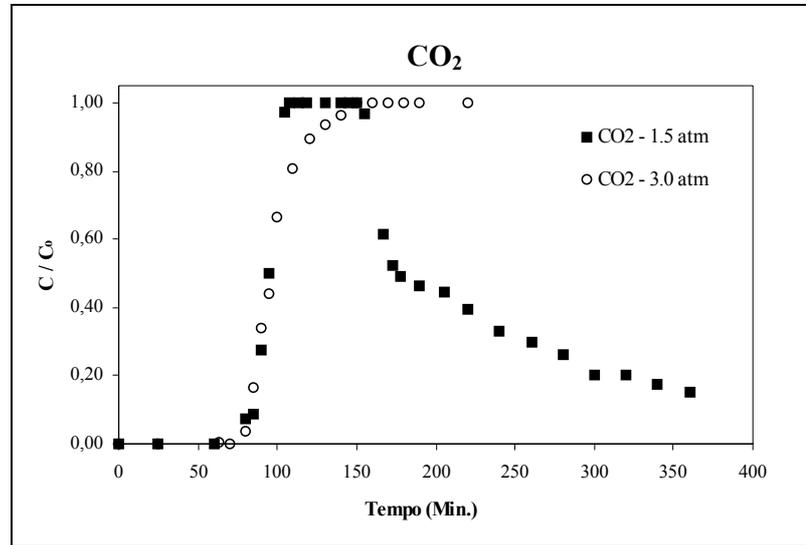


Figura 5.2. Curvas de Rupturas para o CO₂ em PMC a 15 °C.

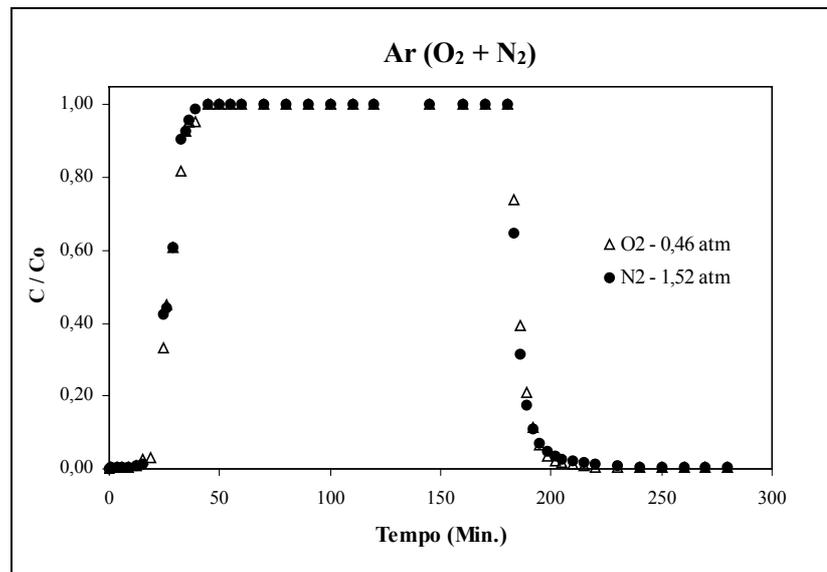


Figura 5.3. Curvas de Rupturas para o ar em PMC a 16 °C.

Pode-se observar que há um tempo prolongado de retenção para o CO₂, devido à alta capacidade de adsorção deste gás na PMC (PFA2). O tempo de desadsorção é muito longo como mostrado na Figura 5.2. Essa curva dispersiva ocorre porque tem-se uma isoterma de adsorção favorável (Tabela 5.1), a adsorção é muito forte entre o gás e o adsorvente. Porém, na Figura 5.3 um curto tempo de retenção é observado para a adsorção de N₂ e O₂, e nota-se que não há nenhuma separação cromatográfica entre os dois gases: a mesma curva de ruptura é

apresentada. Na Tabela 5.2 mostram-se os parâmetros usados na simulação para as curvas de rupturas apresentadas:

Tabela 5.2. Parâmetros e constantes usadas na simulação das curvas de rupturas para a PFA2.

Parâmetros (Constantes)	Valores	Unidades
Densidade do adsorvente, ρ_{Ad}	1254	Kg m ⁻³
Porosidade do Leito, ε	0,70	-
Comprimento do leito, L_C	0,35	m
Porosidade da partícula, ε_p	0,285	-
Raio da partícula, r_p	9×10^{-5}	m
Raio do poro do adsorvente, r_{poro}	0,74	nm
Diâmetro da partícula, d_p	18×10^{-5}	m
Diâmetro do leito, d_c	0,02	m
Massa do Adsorvente, m_{Ads}	40,9	g
Quantidade na monocamada, q (CO ₂) ^a	$5,935 \times 10^{-3}$	mol g ⁻¹
Constante de equilíbrio, b (CO ₂) ^a	8,822	L mol ⁻¹
Constante da isoterma linear, K (O ₂) ^a	0,02644	L g ⁻¹
Constante da isoterma linear, K (N ₂) ^a	0,02671	L g ⁻¹
Σv_{CO_2}	26,9	-
Σv_{O_2}	16,6	-
Σv_{N_2}	17,9	-

^a Obtidos pelo tempo estequiométrico da coluna nas temperaturas ambientes do ensaio.

Na simulação das curvas de rupturas para as amostras de ar, deveria ser considerado um sistema bicomponente, mas devido ao fato de que as isotermas obtidas para o N₂ e O₂ são lineares e aproximadamente iguais, considerou-se para a simulação um sistema monocomponente, em outras palavras, para todas as simulações realizadas para a PMC considerou-se a adsorção de um único componente.

Nas Figuras 5.4 e 5.5, têm-se os dados experimentais preditos pelos modelos propostos para as curvas de ruptura na seção 3.10.2, enquanto que na Tabela 5.3 têm-se os valores correspondentes dos parâmetros encontrados. Dos resultados obtidos nas simulações, pode-se afirmar que os modelos predizem bem os dados experimentais, confirmando assim, a validade dos modelos propostos.

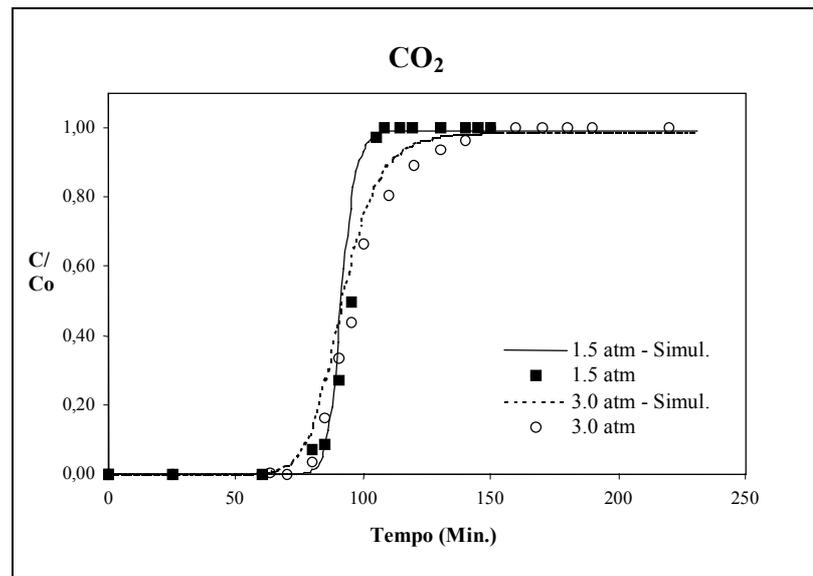


Figura 5.4. Curvas de rupturas de CO₂ em PMC ajustadas pelo modelo a 15 °C (1,5 atm) e 19 °C (3,0 atm).

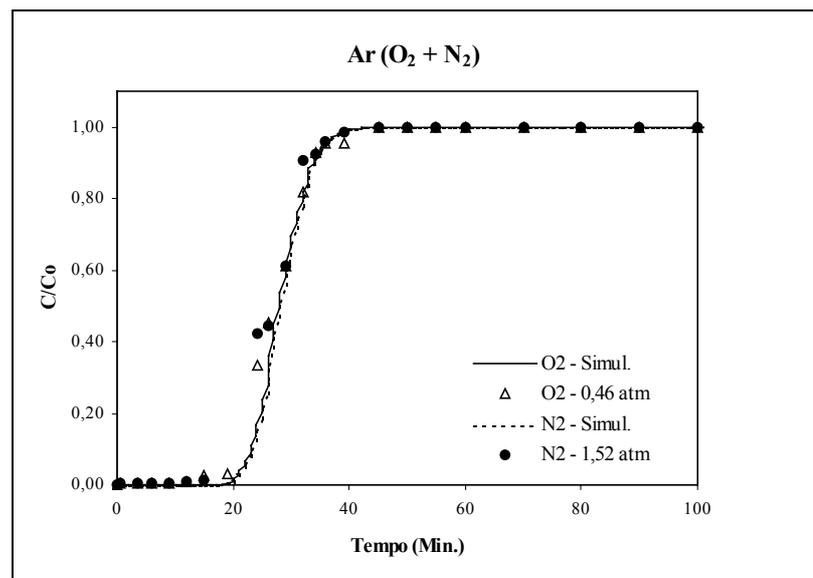


Figura 5.5. Curvas de rupturas de Ar em PMC ajustadas pelo modelo a 16 °C.

Tabela 5.3. Resultados da simulação para CO₂, O₂ e N₂ para a PMC (PFA2).

	CO ₂	CO ₂	O ₂	N ₂
P (atm)	1,5	3,0	0,46	1,52
Q (cm ³ /min)	16,0	12,0	41,4	41,4
T ₀ (°C)	15,0	19,0	16,0	16,0
C ₀ (mol/m ³)	63,5	125,2	19,4	64,1
D _m (cm ² s ⁻¹)	7,97 x 10 ⁻²	4,08 x 10 ⁻²	9,82 x 10 ⁻²	9,82 x 10 ⁻²
D _K (cm ² s ⁻¹)	3,14 x 10 ⁻¹	3,16 x 10 ⁻¹	3,69 x 10 ⁻¹	3,94 x 10 ⁻¹
D _p (cm ² s ⁻¹)	2,12 x 10 ⁻²	1,20 x 10 ⁻²	2,58 x 10 ⁻²	2,62 x 10 ⁻²
K _s (s ⁻¹)	1117,9	635,7	1364,3	1383,0
Pe	85,6	86,4	85,5	88,71
D _{ax} (cm ² s ⁻¹)	4,96 x 10 ⁻²	3,68 x 10 ⁻²	1,28 x 10 ⁻¹	1,24 x 10 ⁻¹

Em relação aos resultados obtidos na Tabela 5.3, foi observado que a transferência de massa no filme gasoso na partícula e a difusividade superficial são desprezíveis, já que as mesmas foram desconsideradas no modelo por motivo de simplificação matemática e mesmo assim, conseguimos um bom ajuste. Foi observada forte influência da difusão molecular na resistência da difusão para o interior da partícula. Os valores de Peclet são baixos, apresentando uma média de 86,5 para todas as experiências, sendo assim, esses valores devem ser considerados como uma consequência da dispersão da coluna, conforme confirmado pelos resultados devido aos baixos valores de fluxo.

5.1.1. Conclusões para a Peneira Molecular

As amostras de peneiras moleculares e precursor foram bem caracterizadas e indicaram uma cinética rápida para o oxigênio, sendo que as isotermas são idênticas e do tipo linear para o oxigênio e nitrogênio com alta capacidade de adsorção para todos os gases testados, inclusive o dióxido de carbono, conforme observado nos resultados experimentais obtidos no trabalho de Moreira (1999).

Obteve-se também grande capacidade de adsorção para o CO₂ como apresentado pelos tempos de retenção no leito de PMC (PFA2) e baixos valores de adsorção para N₂ e O₂. A PMC é boa para separação gasosa de CO₂, mas é inadequada para separação de O₂ e N₂. Os modelos representam bem os dados experimentais obtidos e eles mostram influência forte da difusão intraparticular que especificamente é controlado pela difusão molecular. Os valores de dispersão são também consideráveis conforme os valores obtidos pelo número de Peclet para cada curva de ruptura experimental.

Como pretende-se operar um sistema PSAR a aproximadamente 500 °C, Yong et al. (2001) demonstraram que as peneiras moleculares não mantêm suas propriedades físicas constantes acima de 300 °C, ou seja, ocorre decomposição térmica da PMC ao longo do tempo. Sendo assim, foi necessário testar outro material com boa resistência térmica e mecânica e se possível, boa capacidade de adsorção a elevadas temperaturas. Mas isso não indica que a PMC obtida (PFA2) não seja indicada para a adsorção de CO₂, a mesma apresentou bons resultados, mas sim que existe o problema da estabilidade térmica a altas temperaturas, onde a mesma não poderia ser aplicada a um PSAR.

5.2. HIDROTALCITA

5.2.1. Análises Físicas e Químicas

Abaixo, seguem-se os resultados apresentados na Tabela 5.4 onde têm-se os dados de caracterização e composição elementar para as amostras de hidrotalcita:

Tabela 5.4. Caracterização das hidrotalcitas MG 30, MG 50 e MG 70.

	MG 30	MG 50	MG 70
Nome^a	Carbonato Hidróxido de Alumínio-Magnésio	Carbonato Hidróxido de Alumínio-Magnésio	Carbonato Hidróxido de Alumínio-Magnésio
Forma Geométrica	<i>Pellet</i> cilíndrico	<i>Pellet</i> cilíndrico	<i>Pellet</i> cilíndrico
MgO: Al₂O₃ (%)^a	30:70	50:50	70:30
L.O.I (%)^{a c}	40 (max.)	45 (max.)	45 (max.)
Carbono (%)^a	0,5 – 3,0	0,5 – 3,0	0,5 – 3,0
SiO₂ (ppm)^a	350 (max.)	350 (max.)	350 (max.)
Fe₂O₃ (ppm)^a	200 (max.)	200 (max.)	200 (max.)
Na, Ca, Ti cada (ppm)^a	50 (max.)	50 (max.)	50 (max.)
Comprimento Médio (cm)	0,47	0,44	0,45
Diâmetro Médio (cm)	0,47	0,46	0,47
Volume Médio (cm³)	0,082	0,073	0,078
Umidade (%)	10,5	16,5	13,7
Densidade do Sólido (g/cm³)	2,45	3,07	2,80
Densidade do <i>Pellet</i> (g/cm³)	0,88	1,13	0,91
Porosidade do <i>Pellet</i>	0,64	0,63	0,68
Área Superficial (m²/g)	199,4	154,0	144,1
Volume de Poros (mL/g)^{a b}	0,5 (min.)	0,2 (min.)	0,2 (min.)
Densidade do <i>Bulk</i> (g/L)^{a b}	350 - 550	450 - 650	350 - 550

^a Dados obtidos de Condea (SASOL) para as amostras em pó.

^b Depois da ativação de 3h a 550 °C

^c L.O.I = Perda na Ignição.

^d Pícnometria de Hélio

Microscopia Eletrônica de Varredura

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam as microfotografias obtidas com diferentes ampliações no interior e exterior dos *pellets* para as amostras de hidrotalcitas MG 30, MG 50 e MG 70:

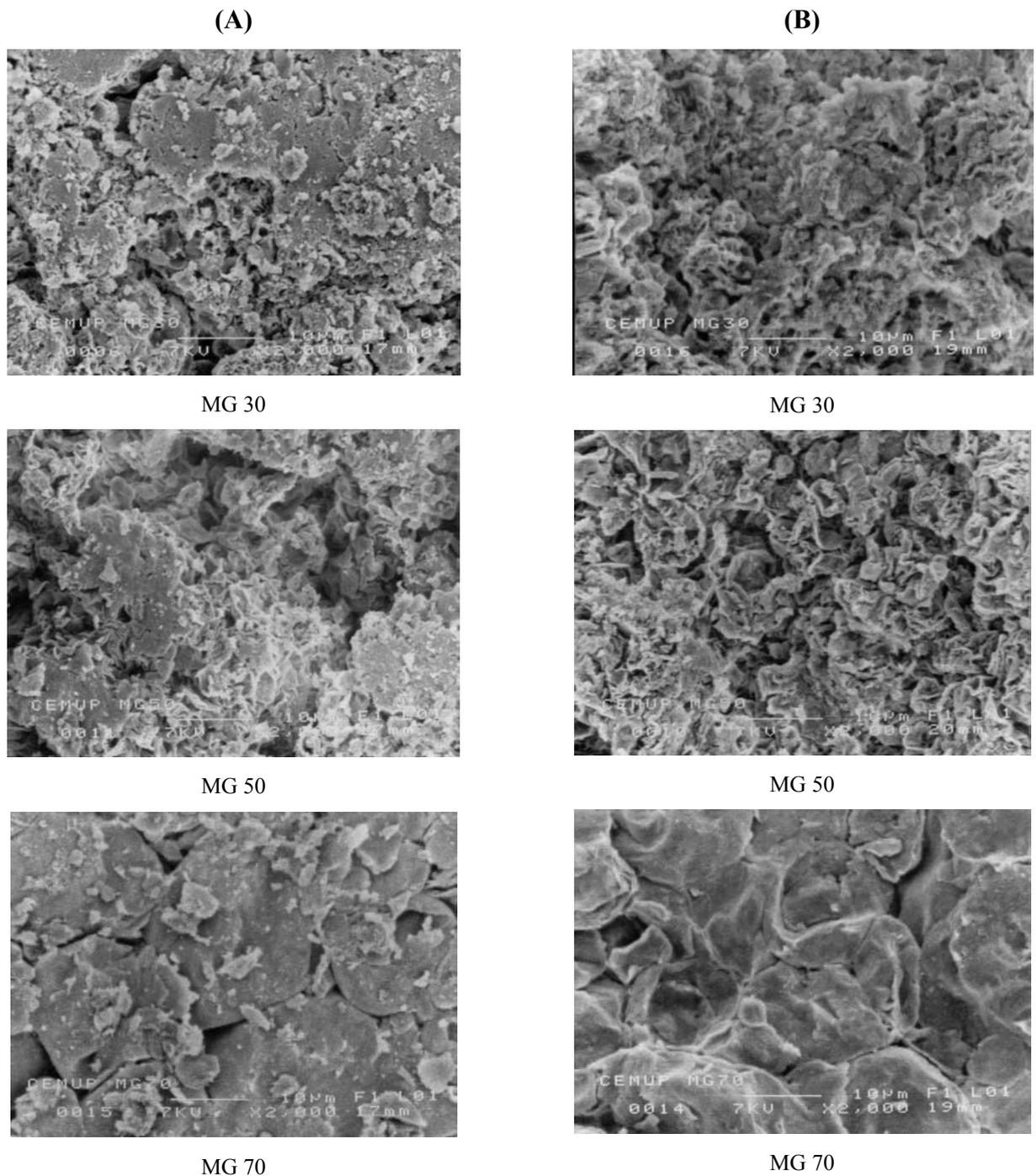


Figura 5.6. Microfotografias para as amostras de hidrotalcita com ampliação de 2000 vezes na superfície (A) e no interior do *pellet* (B).

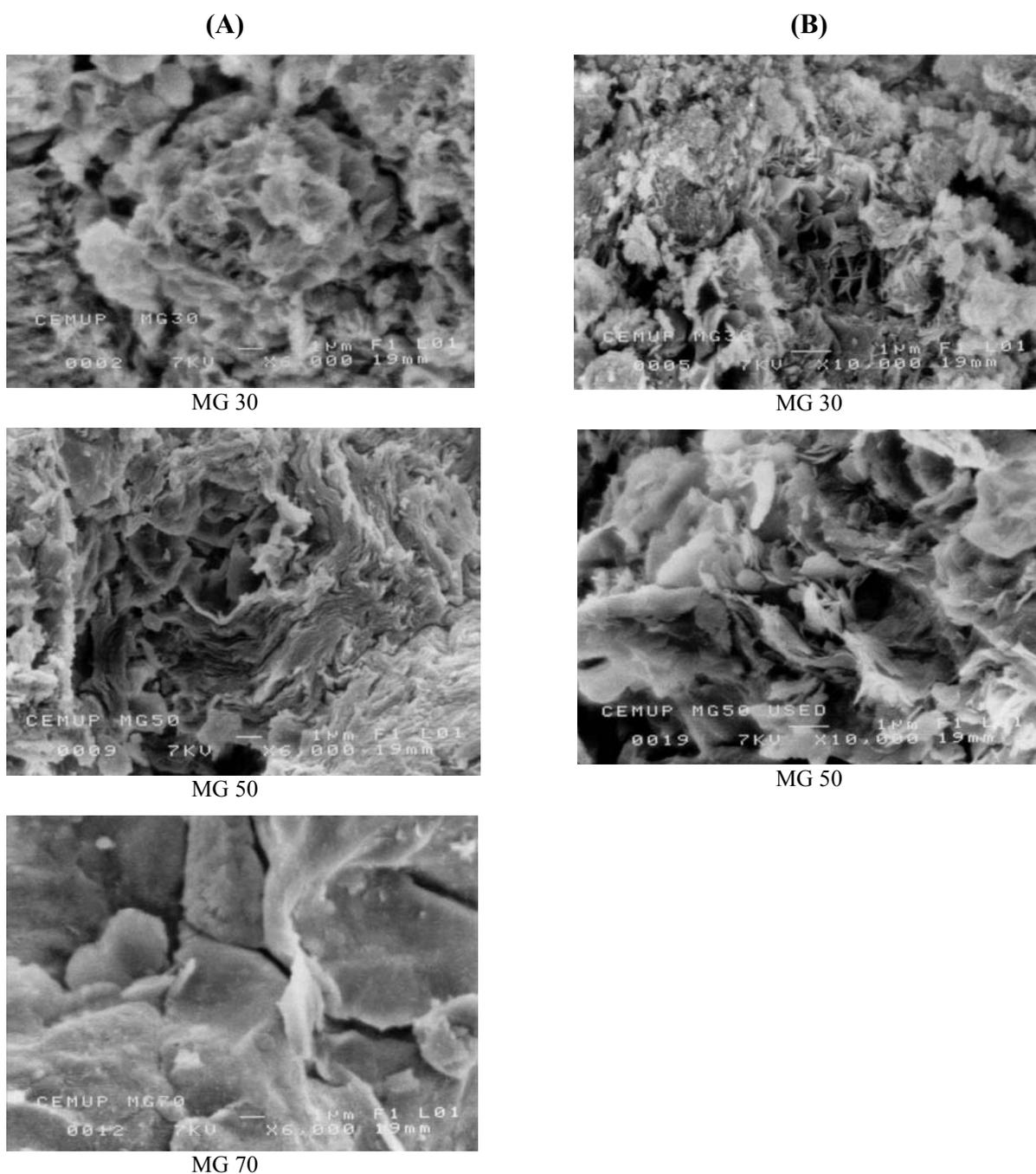


Figura 5.7. Microfotografias para as amostras de hidrotalcita no interior do *pellet* com ampliação de 6000 vezes (A) e ampliação de 10000 vezes (B).

As microfotografias na Figura 5.6 demonstraram que houve esmagamento de poros na superfície (A) devido à pressão de compactação aplicada ao pó, comparadas às microfotografias no interior do *pellet* (B) nas três amostras consideradas. Isso pode influenciar na transferência de massa do gás adsorbato para o interior dos *pellets*.

Na Figura 5.7, são mostradas maiores ampliações no interior do *pellet*, onde observa-se grande heterogeneidade entre os três tipos de amostras. Observam-se diversas

estruturas lamelares em forma de folhas, o que indica grande quantidade de microporos e neste caso foi impossível fazer-se uma avaliação do diâmetro médio das micropartículas.

A análise morfológica de hidrotalcitas pode apresentar diferentes aspectos dependendo do método de preparação, apresentando desde forma lamelares altamente organizadas (Carja et al., 2001), estruturas lamelares menos organizadas (Medina et al., 1997) ou partículas irregulares como mostrados por Pavan et. al. (1999).

As amostras MG30, MG50 e MG70 mostram regiões com estruturas lamelares parcialmente organizadas e partículas irregulares, que devem ser consequência do processo de preparação das hidrotalcitas e dos pellets.

Espectrômetros EDS/EDAX

Através de um sistema de microanálise por raios-x, através de um espectrômetro EDS/EDAX (*Energy-dispersive spectrometry/Energy-dispersive x-ray analysis*) para análise elementar do Carbono ao Urânio acoplado ao microscópio eletrônico, pode-se confirmar a composição química global das amostras de hidrotalcita, conforme apresentado na Figura 5.8:

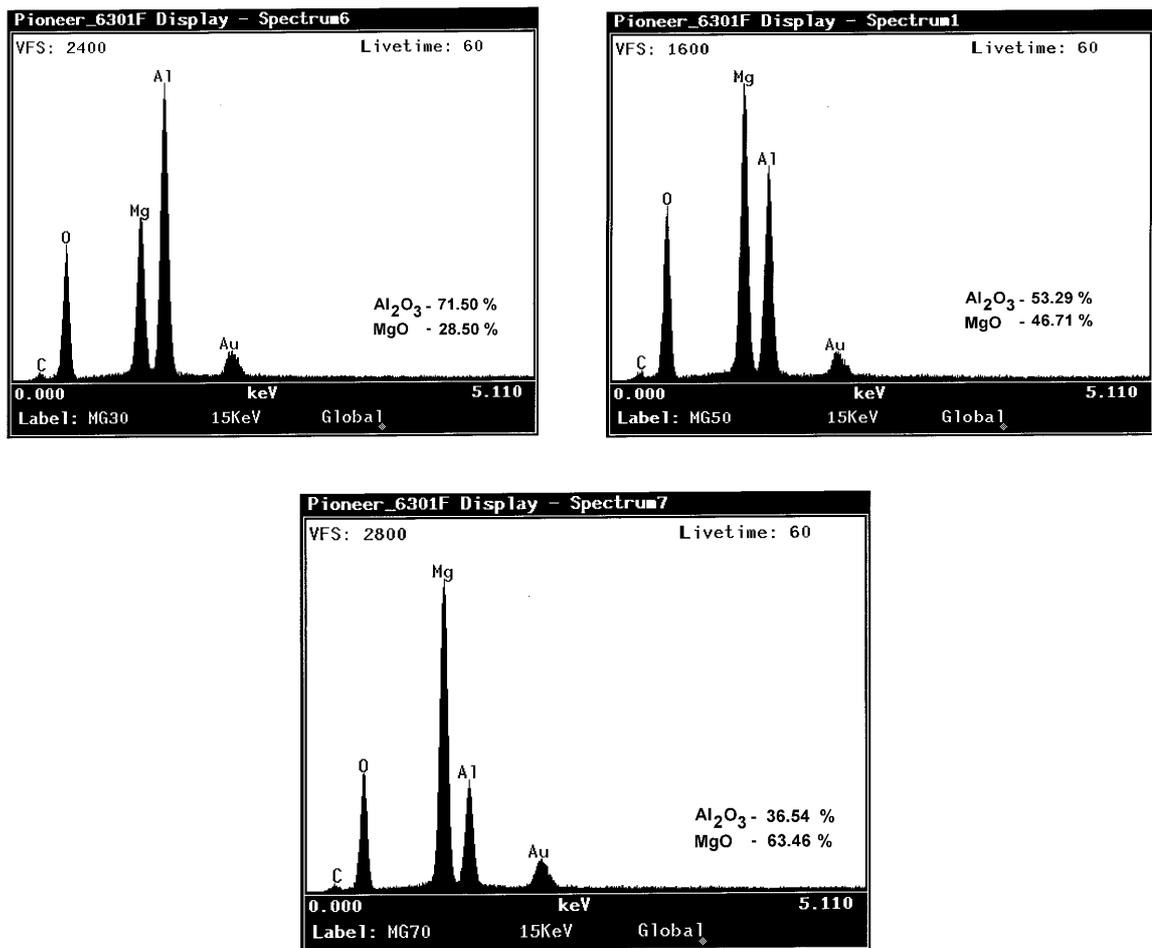


Figura 5.8. Espectrômetros EDS para as amostras de hidrotalcita MG 30, MG 50 e MG 70.

A Figura 5.8 comprova a composição química das amostras de hidrotalcita conforme a quantidade global de Al_2O_3 e MgO aproximadamente ao especificado na Tabela 5.4. Para a técnica adotada, o pico de ouro corresponde a quantidade de filme de ouro disperso sobre a amostra para aumentar a condutividade elétrica, devido ao fato da amostra não ser um metal.

Porosimetria de Mercúrio

A seguir nas Figuras 5.9 e 5.10 têm-se os gráficos e os dados obtidos na Tabela 5.5 para a porosimetria de mercúrio realizada somente para amostra de hidrotalcita MG 50, devido ao fato da mesma apresentar maiores capacidades de adsorção nos resultados termodinâmicos obtidos nas microgravimetrias a 1 bar como será visto posteriormente.

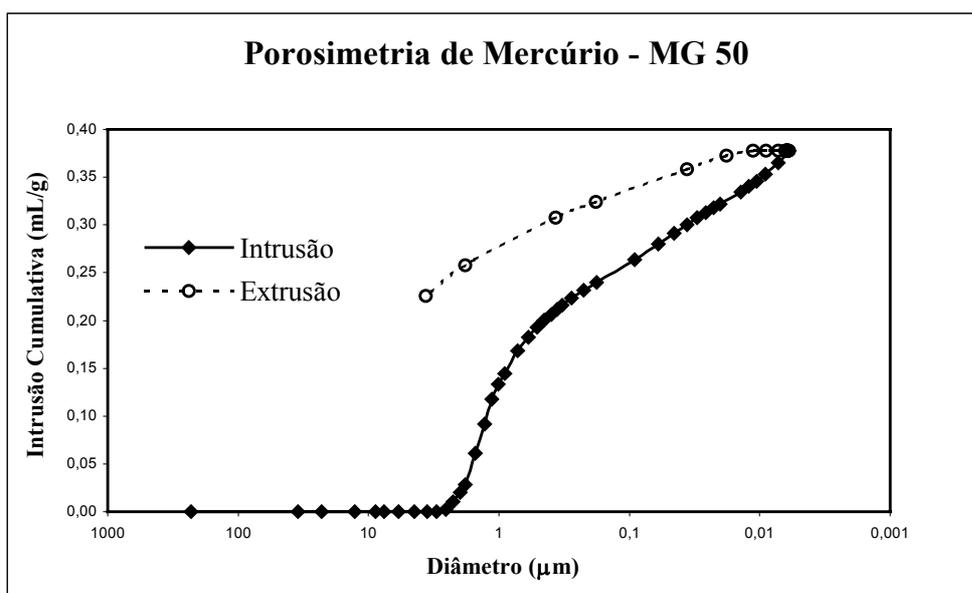


Figura 5.9. Volume acumulado de intrusão e extrusão para a amostra MG 50.

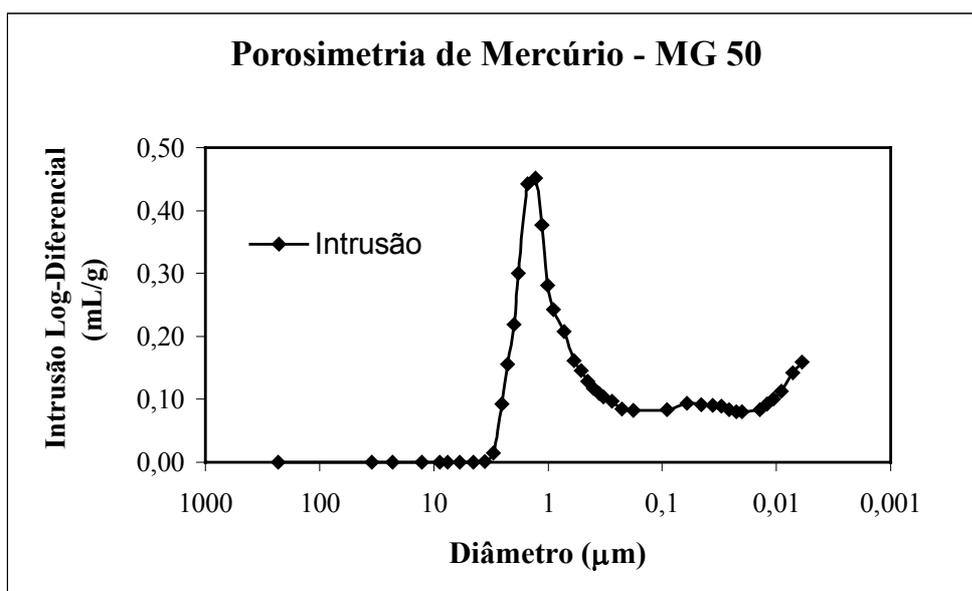


Figura 5.10. Intrusão log-diferencial para a amostra MG 50.

Tabela 5.5. Análise da porosimetria de mercúrio para a amostra MG 50.

Parâmetros	MG 50
Volume Total de Intrusão (mL/g)	0,3774
Área Total de Poros (m ² /g)	30,80
Diâmetro Médio do Poro (Å)	5433
Densidade Aparente (g/mL)	1,75
Porosidade (%)	39,8

O gráfico de intrusão cumulativa vs. diâmetro na Figura 5.9 indica que a intrusão poderia continuar, caso o equipamento permitisse, uma vez que ainda não foi atingido nenhum patamar claramente definido. A diferença entre a densidade real e aparente (a 30000 psia), indica que existem poros não contabilizados, o que leva a supor que a porosidade do material poderá ser, na realidade, bastante superior. Portanto, a diferença encontrada entre os valores de densidade aparente (do *pellet*) na Tabela 5.5 e o valor presente na Tabela 5.4, deve-se à impossibilidade de contabilizar esses poros com diâmetro inferior a 60 Å por esta técnica, já que a intrusão de mercúrio não alcança os valores correspondentes aos microporos, resultando em maior valor para a densidade aparente.

O gráfico de Intrusão log-diferencial vs. diâmetro na Figura 5.10 confirma a existência de microporos na região da curva à aproximadamente 0,01 µm, não sendo possível determiná-los totalmente com o porosímetro utilizado; podendo-se de outra maneira por adsorção gasosa, por exemplo, pelo método de BET realizado em ensaios posteriores. O pico de diâmetro de 1,0 µm corresponde a valores de porosidade na região de macroporos, não indicando assim, um ponto representativo para porosidade interna da amostra.

Pelos resultados apresentados pela porosimetria de mercúrio e resultados prévios da microscopia, onde observou-se diversas estruturas lamelares em forma de esfolhamento, pode-se concluir que apresentam grande quantidade de microporos. Isso pode ser um fator limitante à difusão do adsorbato no interior do *pellet*, mas somente com a aplicação de modelos cinéticos, aplicados aos resultados experimentais, pode-se ser verificado se houve somente difusão nos microporos ou se existiu também um controle de difusão nos macroporos ou difusão superficial.

Ensaio de Caracterização com N₂ Líquido – Autosorb 1

Nos ensaios de adsorção de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido (77 K) conforme descrito no método de BET (Brunauer-Emmet-Teller), além de poder-se estimar a área superficial de um adsorvente, utilizou-se de três métodos sugeridos na literatura para o cálculo de largura de poros, volume de microporos e área de microporos: Método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) onde observa-se a distribuição de largura de poros na região de mesoporos baseados na equação de Kelvin, o método DR (Dubinin-Radushkevich) onde obtém-se os valores de área e volume de microporos baseados no potencial de Polanyi e o método HK (Horvath-Kawazoe) onde obtém-se a distribuição de largura de poros na região de microporos, baseado no potencial de adsorção derivado do potencial de Lennard-Jones. É importante salientar, que a aplicação desses métodos, são apenas para valores escolhidos em baixa pressão (Quantachrome, 2000).

As Figuras 5.11 a 5.13 mostram os resultados de adsorção física de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido - 77 K, (método BET) para a amostra MG 30:

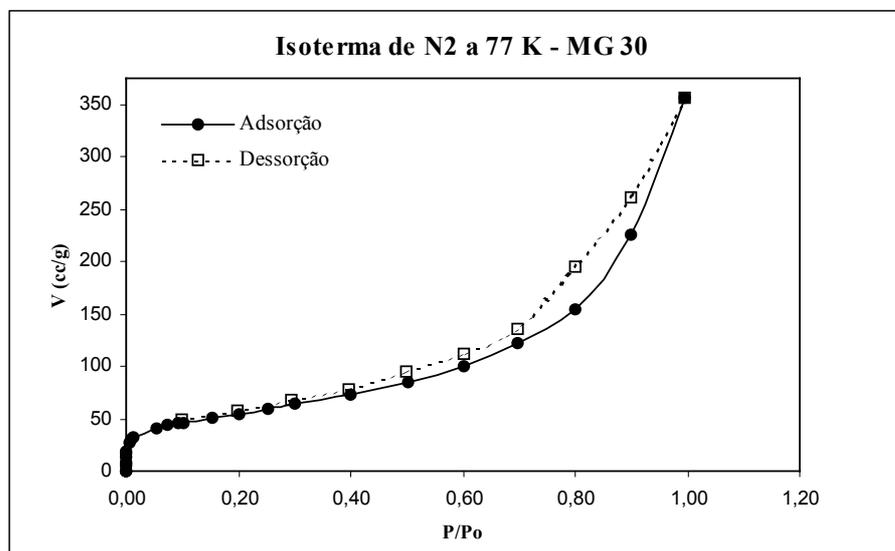


Figura 5.11. Isoterma de adsorção de N₂ a 77 K sobre a amostra MG 30.

Na Figura 5.11, observa-se uma histerese considerável na etapa de dessorção, isto ocorre devido a resistência da transferência de massa dos microporos para a fase gasosa. Mesmo assim, o processo é considerável reversível, portanto a adsorção é física. Essa histerese também é usada para identificar o formato das aberturas de poros, sendo que a forma encontrada é típica de poros do tipo fenda.

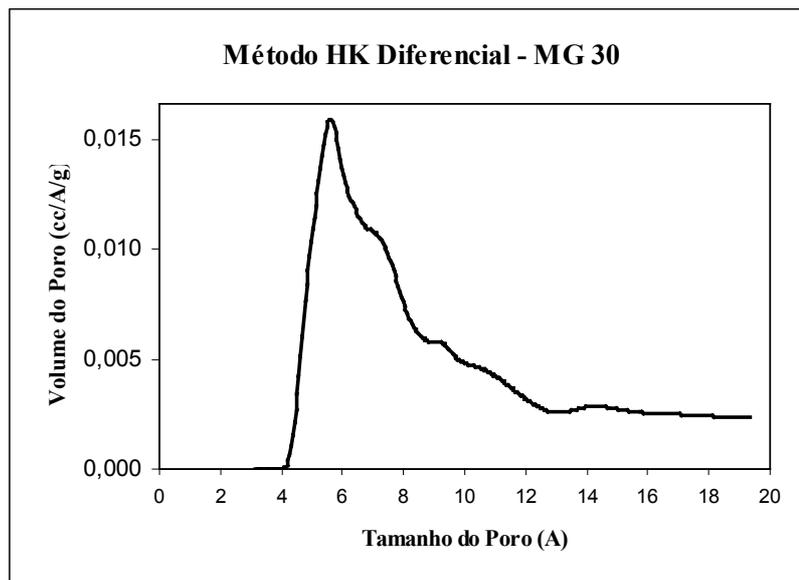


Figura 5.12. Distribuição de poros obtida pelo método HK sobre os valores de adsorção de N_2 a 77 K sobre a amostra MG 30.

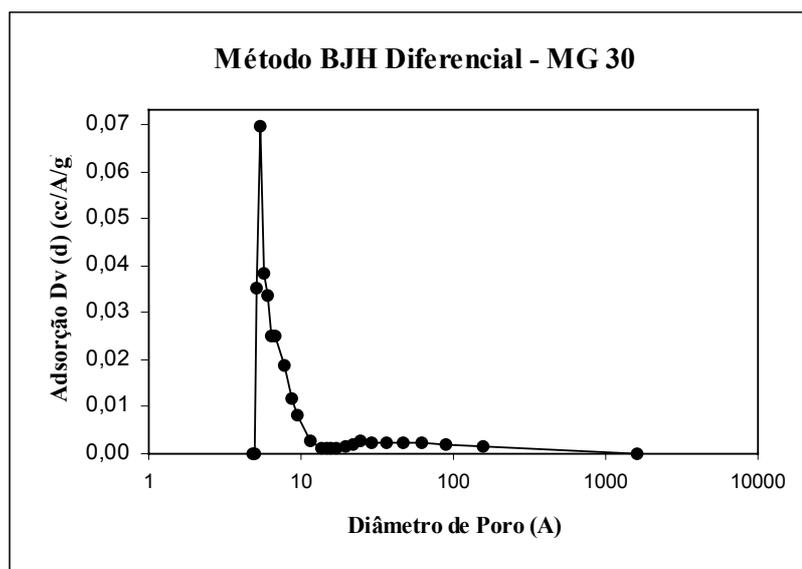


Figura 5.13. Distribuição de poros obtida pelo método BJH sobre os valores de adsorção de N_2 a 77 K sobre a amostra MG 30.

Na Figura 5.12, o pico de maior representação indica a predominância naquele valor de microporos, ou seja, temos valor de abertura de microporos em torno de 6 Å. Usou-se também o método BJH (Figura 5.13) onde observou-se a presença de pequena quantidade de mesoporos e confirmou-se o valor encontrado pelo método HK. Portanto a amostra é substancialmente constituída em sua maioria por microporos.

Nas Figuras 5.14 a 5.16, mostram os resultados de adsorção física de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido - 77 K (BET) para a amostra MG 50:

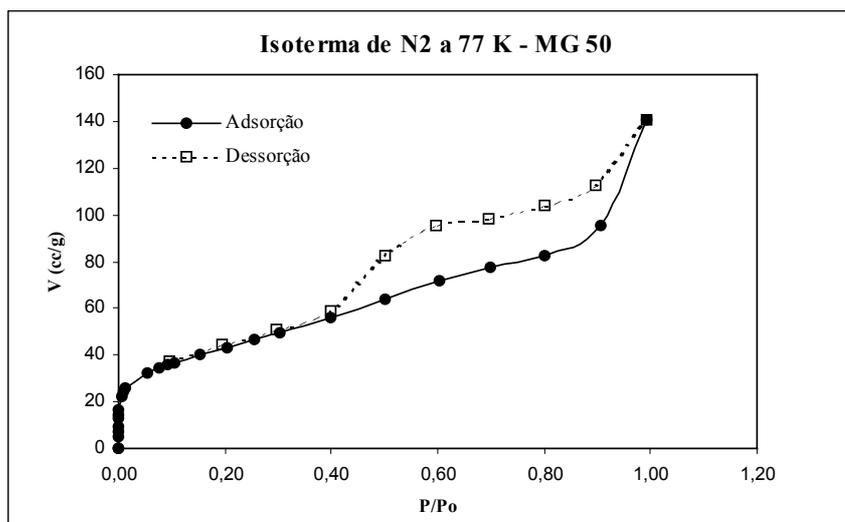


Figura 5.14. Isoterma de adsorção de N₂ a 77 K sobre a amostra MG 50.

Na Figura 5.14, também observa-se uma histerese maior que na Figura 5.11 (amostra MG 30), a adsorção também é física e caracteriza-se com poros tipo fenda

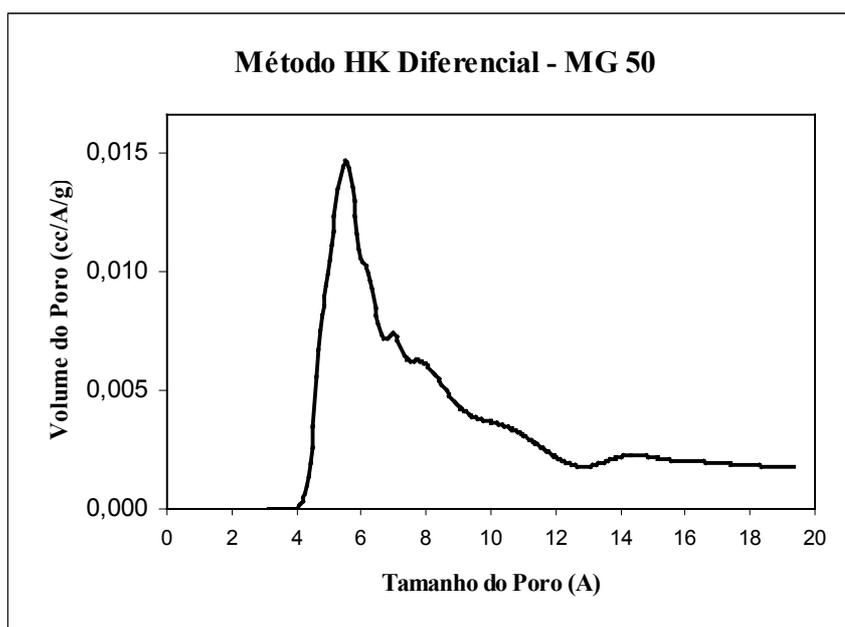


Figura 5.15. Distribuição de poros obtida pelo método HK sobre os valores de adsorção de N₂ a 77 K sobre a amostra MG 50.

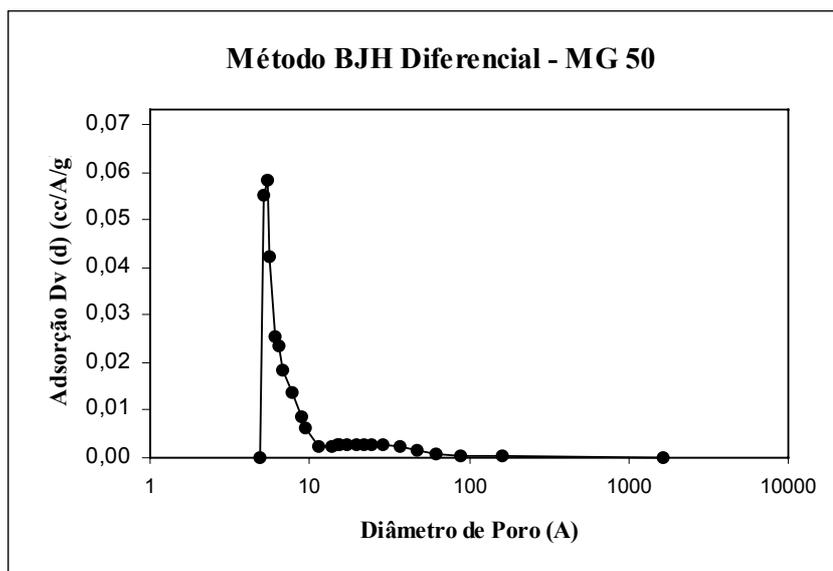


Figura 5.16. Distribuição de poros obtida pelo método BJH sobre os valores de adsorção de N_2 a 77 K sobre a amostra MG 50.

Na Figura 5.15, o pico de maior representação indica a predominância naquele valor de microporos, ou seja, temos valor de abertura de microporos em torno de 5 Å. Na Figura 5.16, no método BJH, também encontrou-se mesoporos, mas com pouca representação e confirmou-se o valor encontrado pelo método HK.

Nas Figuras 5.17 a 5.19, mostram os resultados de adsorção física de nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido - 77 K (BET) para a amostra MG 70:

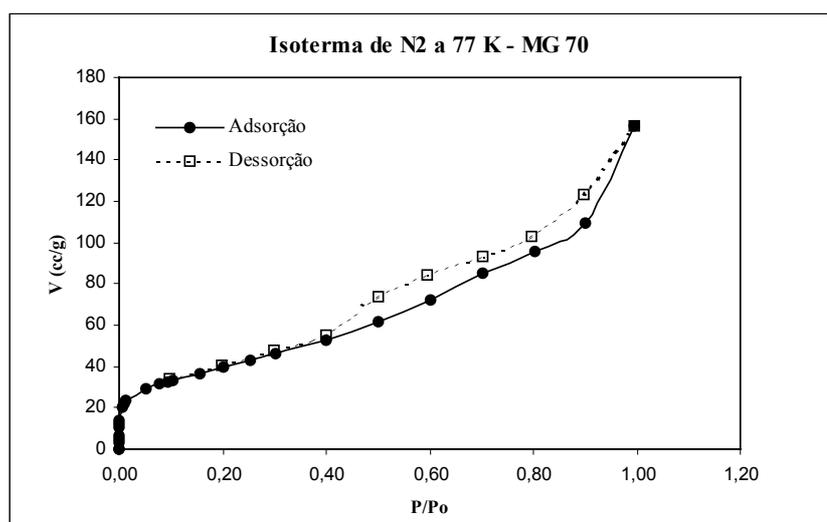


Figura 5.17. Isoterma de adsorção de N_2 a 77 K sobre a amostra MG 70.

Na Figura 5.17, também observa-se uma histerese semelhante que a apresentada na Figura 5.11 (amostra MG 30), característica de poros tipo fenda.

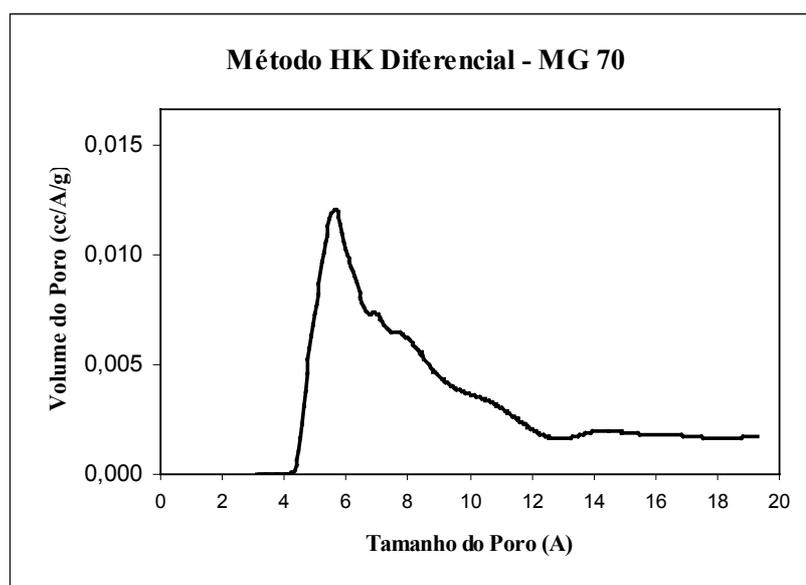


Figura 5.18. Distribuição de poros obtida pelo método HK sobre os valores de adsorção de N_2 a 77 K sobre a amostra MG 70.

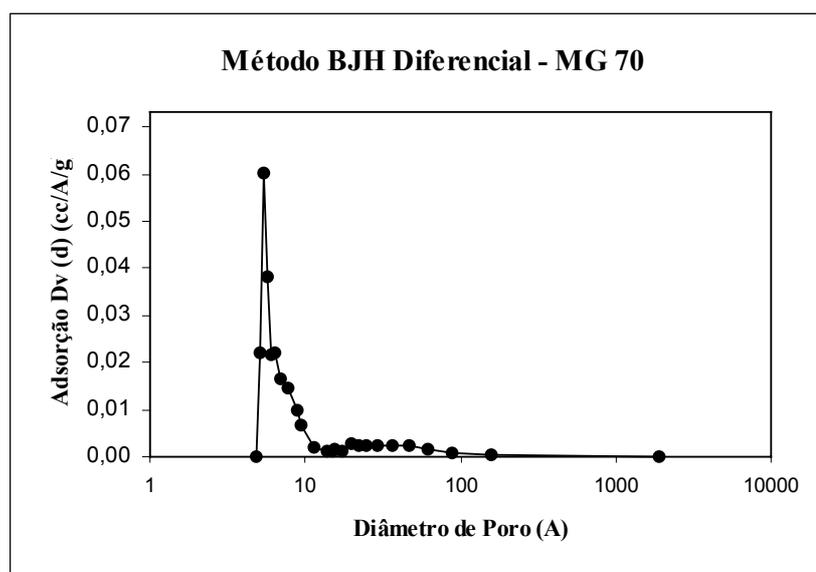


Figura 5.19. Distribuição de poros obtida pelo método BJH sobre os valores de adsorção de N_2 a 77 K sobre a amostra MG 70.

Na Figura 5.18, o pico de maior representação indicou um valor de abertura de microporos em torno de 6 Å. Na Figura 5.19, no método BJH, também encontrou-se alguns valores para mesoporos, mas também com pouca representação e confirmou-se o valor encontrado pelo método HK.

Resumindo, nas Figuras 5.11, 5.14 e 5.17, observa-se uma histerese considerável na etapa de dessorção em todas as curvas, sendo que a amostra MG 50 apresentou a maior histerese entre as amostras. Essas histereses são ocasionadas pela resistência na transferência de massa dos microporos para a fase gasosa e são usadas para identificar o formato das aberturas de poros, neste caso, são considerados poros tipo fenda. Como o processo é reversível, a adsorção é física. Nas Figuras 5.12-5.13, 5.15-5.16 e 5.18-5.19 o pico de maior representação indica a predominância naquele valor de microporos. Usou-se também o método BJH (Figuras 5.13, 5.16 e 5.19) onde encontrou-se alguns valores para mesoporos, mas com pouca representação. Portanto, as amostras são substancialmente constituídas em sua maioria por microporos.

Na Tabela 5.6 abaixo segue os valores encontrados para a adsorção de N₂ à 77 K, obtidos através dos ajustes dos modelos, HK, BJH, DR:

Tabela 5.6. Propriedades físicas das hidrotalcitas obtidas pela adsorção de N₂ a 77 K.

	MG 30	MG 50	MG 70
Área superficial BET (m ² /g)	199,4	154,0	144,1
Área de microporos método DR (m ² /g)	206,3	161,5	145,9
Volume de microporos DR (cm ³ /g)	0,0733	0,0574	0,0519
Largura dos poros método HK (A)	5,575	5,525	5,625

5.2.2. Ensaios Termodinâmicos

Abaixo na Figura 5.20 temos os resultados das isotermas para a MG 30:

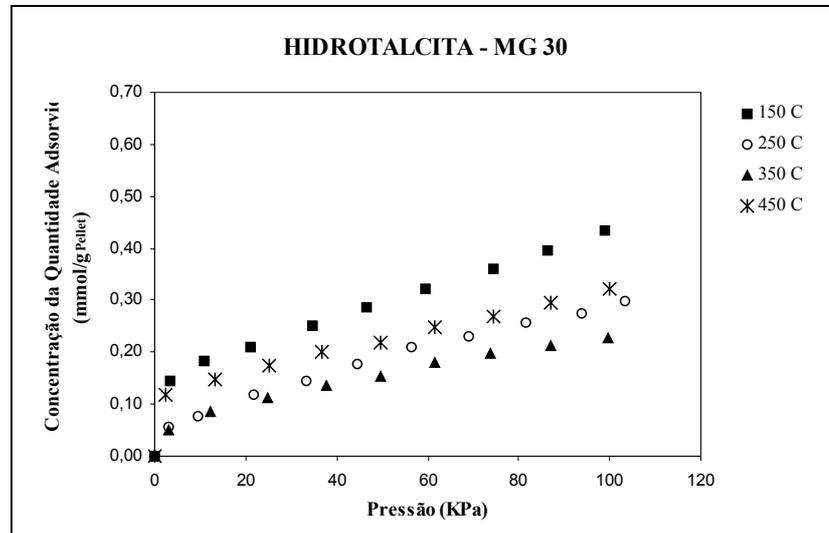


Figura 5.20. Isotermas de adsorção de CO₂ sobre hidrotalcita MG 30.

Na Figura 5.20 houve uma inversão na isoterma a temperatura de 450 °C, portanto posteriormente (pag. 93), foram realizados ensaios em torno da temperatura de 450 °C para analisar melhor essa inversão e posteriormente são sugeridas hipóteses para tal fenômeno.

Os primeiros ensaios para a MG 30 foram realizados com uma massa de 67,76 mg e na repetição dos ensaios a massa foi aumentada para 129,5 mg para evitar a aproximação da variação de massa adsorvida ao erro experimental de leitura da microbalança. Sendo assim, para as outras amostras MG 50 e MG 70 usou-se uma quantidade superior a 100 mg, para minimizar esse efeito. A seguir na Figura 5.21 seguem-se os resultados das isotermas para hidrotalcita MG 50:

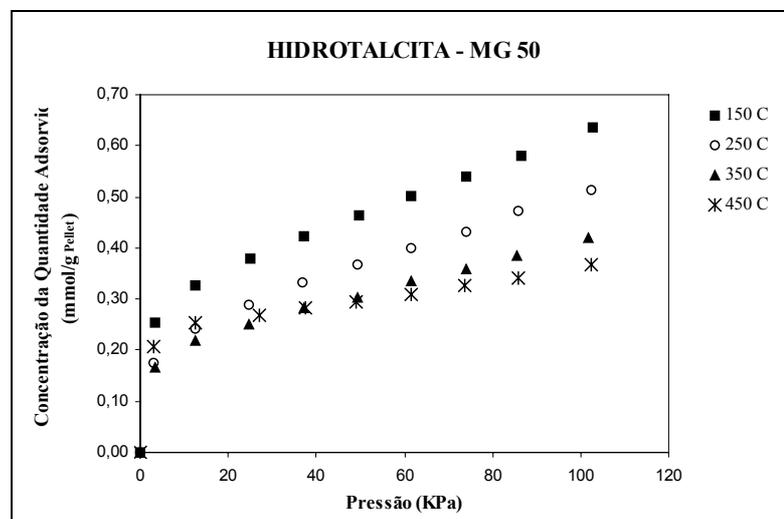


Figura 5.21. Isotermas de adsorção de CO₂ sobre hidrotalcita MG 50.

Comparando as Figuras 5.20 e 5.21, das isotermas para MG 30 e MG 50 observa-se que a quantidade adsorvida para MG 50 foi maior em todas temperaturas. Da mesma forma, ocorreu uma inversão acima da temperatura de 400 °C.

Abaixo na Figura 5.22, seguem-se os resultados das isotermas para hidrotalcita MG 70:

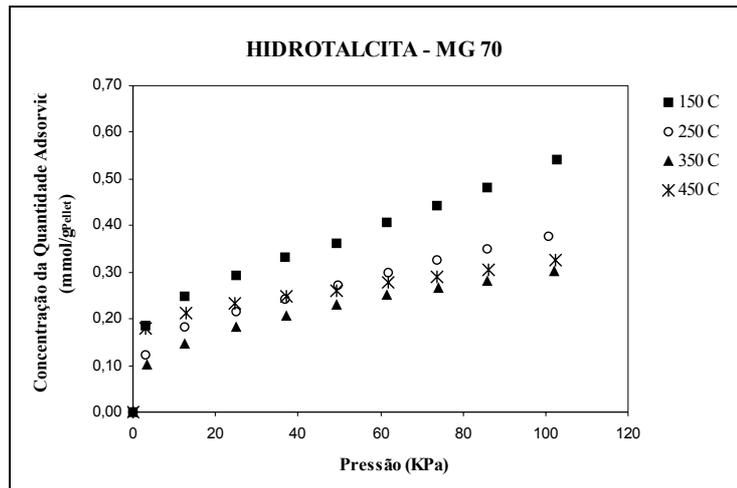


Figura 5.22. Isotermas de adsorção de CO₂ sobre hidrotalcita MG 70.

Pela Figura 5.22, para a MG 70, também ocorreu uma inversão da isoterma a 450 °C. Portanto, pretende-se encontrar a temperatura exata dessa inversão diminuindo os intervalos de temperaturas e tentar encontrar uma explicação para esse efeito.

Observando as Figuras de 5.23 a 5.25 têm-se os gráficos do potencial de Polanyi-Dubinin para a hidrotalcita do tipo MG 30, 50 e 70, onde através desses gráficos, pode-se observar a reprodutibilidade dos ensaios de outro autor com o mesmo tipo de adsorvente utilizado nas isotermas obtidas, e assim conferir a confiabilidade dos resultados obtidos.

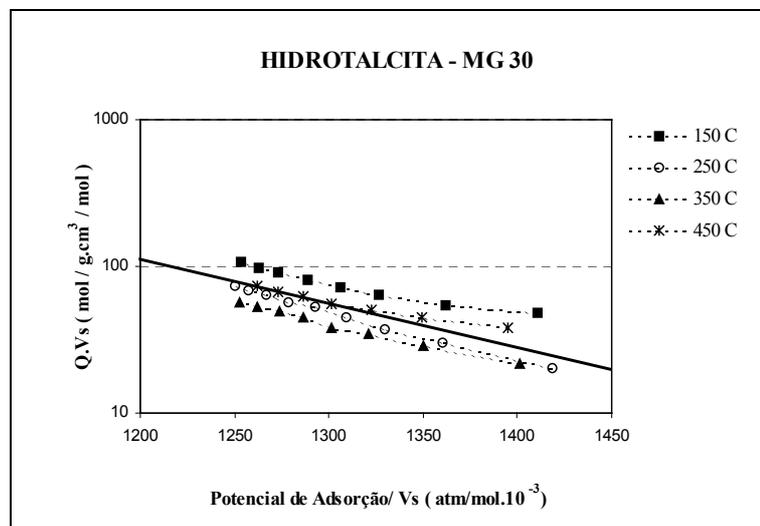


Figura 5.23. Potencial de Polanyi-Dubinin para cada isoterma de adsorção de CO₂ sobre MG 30.

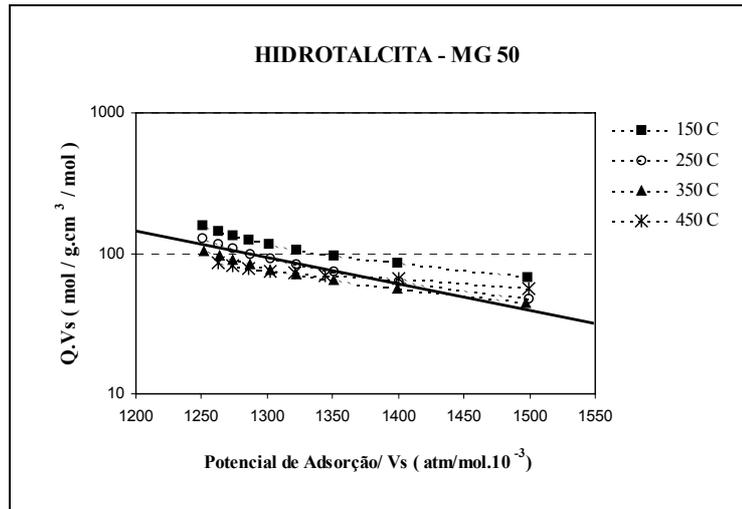


Figura 5.24. Potencial de Polanyi-Dubinin para cada isoterma de adsorção de CO₂ sobre MG 50.

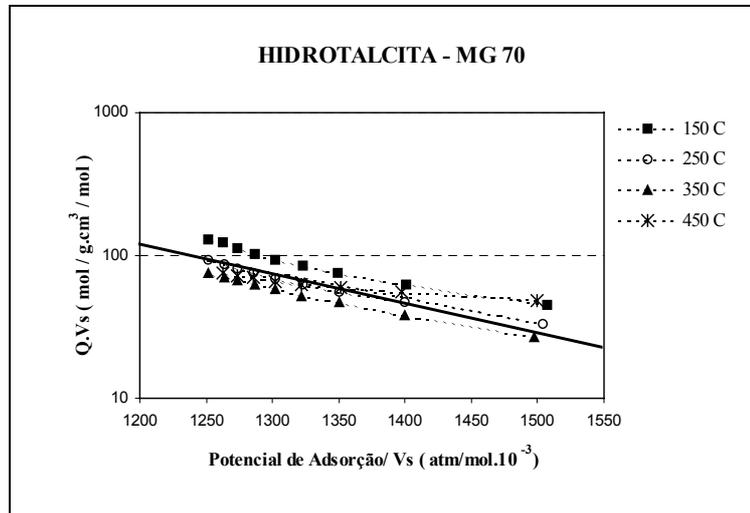


Figura 5.25. Potencial de Polanyi-Dubinin para cada isoterma de adsorção de CO₂ sobre MG 70.

Observou-se um pequeno paralelismo entre as curvas para todas hidrotalcitas e a mesma tendência das curvas para cada isoterma obtida, o que não comprova exatamente a teoria de Polanyi-Dubinin, que afirma que todos pontos deviam seguir uma mesma tendência para todas as temperaturas, segundo previsto pela teoria do potencial, ou seja, as curvas deveriam ser as mesmas em todas as temperaturas.

Observando-se a Figura 5.26, encontram-se os resultados para as isotermas das hidrotalcitas MG 30, MG 50 e MG 70 e o resultado apresentado por Ding e Alpay (2000b) a 400 °C (temperatura desses autores), nota-se que houve diferença de até 100 % maior no valor de equilíbrio a 100 kPa entre os resultados obtidos por esses autores e os resultados aqui apresentados. Isso deve-se provavelmente a três motivos: 1) O fato do tipo de hidrotalcita usada pelos autores ser diferente daquela aqui apresentada, pois as utilizadas neste trabalho são formadas com moléculas de carbonato de sódio, enquanto que as dos referidos autores são

formadas por carbonato de potássio; 2) As amostras desses autores é quimicamente modificada para o aumentar a capacidade de adsorção; 3) O método de ativação utilizado pelos autores é diferente ao aqui apresentado.

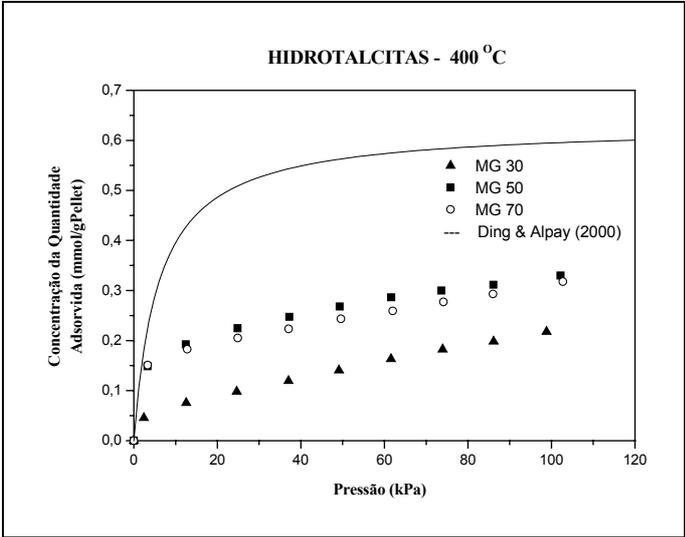


Figura 5.26. Comparação entre os resultados para a hidrotalcita de Ding e Alpay (2000b) e os resultados para a MG 30, MG 50, MG 70 a 400°C ($b = 0.129 \text{ kPa}^{-1}$ e $q_m = 0.63 \text{ mmol/gPellet}$).

Yong et al. (2001a) sugeriu em seu trabalho que possivelmente ocorre uma reação química do CO₂ com algum carbonato da hidrotalcita durante a adsorção de CO₂ sobre a mesma em elevadas temperaturas. Foram realizados mais ensaios complementares de isothermas nas temperaturas entre 350 e 500 °C procurando encontrar a temperatura exata desta inversão. Observou-se que o comportamento de inversão não foi alterado acima da temperatura de 400 °C, conforme observado em todas isothermas em conjunto nas Figuras 5.27 a 5.29:

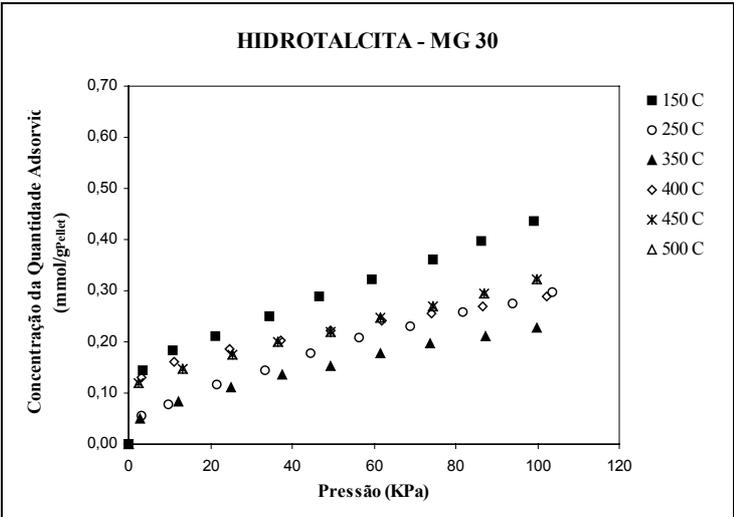


Figura 5.27. Todas isothermas de adsorção realizadas de CO₂ sobre hidrotalcita MG 30.

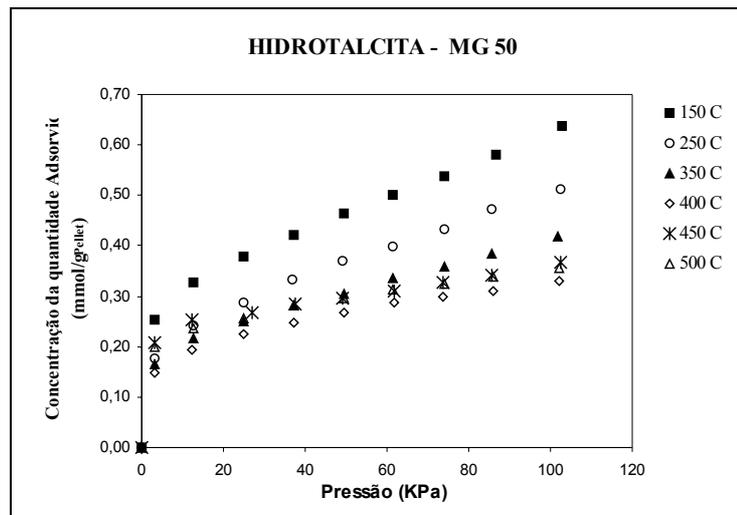


Figura 5.28. Todas isotermas de adsorção realizadas de CO₂ sobre hidrotalcita MG 50.

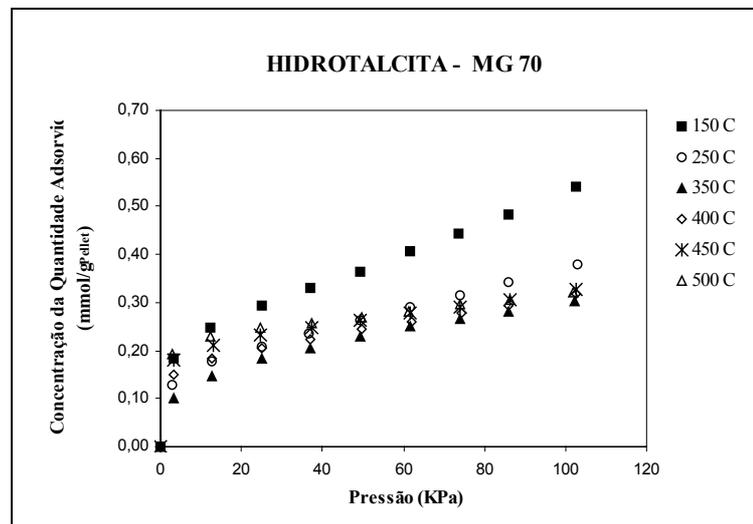


Figura 5.29. Todas isotermas de adsorção realizadas de CO₂ sobre hidrotalcita MG 70.

Pelas Figuras 5.27 e 5.29 conclui-se que a inversão da isoterma ocorre a uma temperatura superior a 350 °C, enquanto que para a MG 50 (Figura 5.28) isso acontece acima de 400 °C.

Para os resultados observados nas figuras anteriores, foram encontrados inicialmente três hipóteses para explicar o aumento da capacidade adsorvida na inversão encontrada para as hidrotalcitas, acima de 400 °C para a MG 50, e acima de 350 °C para a MG 30 e MG70.

Hipóteses para as inversões encontradas

a) O carbonato presente na estrutura cristalina da hidrotalcita é liberado no processo de ativação em forma de CO₂ (veja Figura 5.30) e quando inicia-se o passo de adsorção, o adsorvente busca novamente o carbonato perdido aumentando assim a quantidade adsorvida nos ensaios entre 400 e 450 °C.

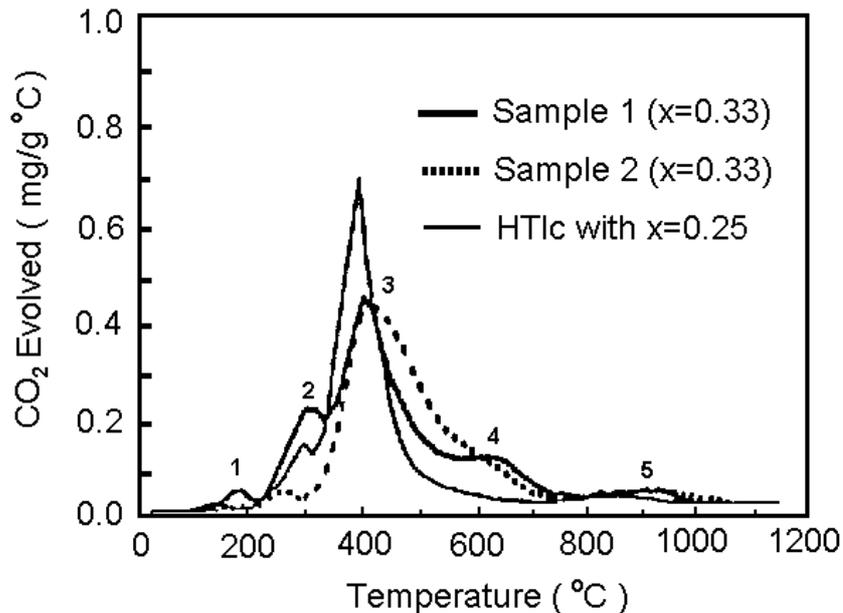


Figura 5.30. Comportamento da descarbonização das hidrotalcitas para várias temperaturas e diferentes tipos de amostras (Hibino et al., 1995).

Essa hipótese foi sugerida por Yong et al. (2001a), mas isso não pode explicar corretamente o efeito de inversão, pois todas as amostras são ativadas a 500 °C e em seguida são resfriadas até a temperatura da isoterma, ou seja, todos os ensaios passam por essa temperatura de liberação de CO₂ e assim captariam da mesma forma o CO₂ perdido da estrutura cristalina.

b) Existe uma reação química do tipo: $M_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2MHCO_3$ (M = Na, K), que ocorre nessa faixa de temperatura (400-450 °C). Essa reação foi sugerida por Yong et al. (2001a) e significa dizer que os modelos termodinâmicos que consideram somente a adsorção física, que apresentam a mesma quantidade máxima adsorvida na monocamada para cada temperatura, não se ajustarão, ou seja, é necessário propor um modelo onde acopla-se a taxa de reação mais a taxa de adsorção, no qual seria possível prever a temperatura exata onde ocorre a inversão da isoterma.

Essa hipótese pode ser descartada com certeza, pois foi calculada a constante de equilíbrio termodinamicamente para esse tipo de reação e encontrou-se tal constante na ordem de 10^{-8} e a $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ a reação ocorre em direção inversa, para a decomposição do bicarbonato (Perry & Chilton, 1982). Assim, é impossível ocorrer essa reação a temperaturas superiores a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

c) Pela Figura 5.31 de um DTA (Análise Térmica Diferencial), através do fluxo de calor na amostra em função da temperatura, podemos obter algumas características da cristalinidade do material. A análise térmica diferencial pode registrar efeitos térmicos durante o aquecimento de um composto, e que podem ser resultantes da libertação de componentes voláteis, da fusão e de mudança de fase (Figueiredo & Ribeiro, 1987).

Observa-se pelo DTA que a boemita (outra termo para as amostras Puralox) torna-se uma Gamma-Alumina em torno de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, ou seja, as propriedades cristalinas do adsorvente mudam a altas temperaturas podendo aumentar assim, a área superficial e volume de microporos (López-Salinas et al. 1997). Isso pode aumentar a capacidade adsorptiva do adsorvente, comparado às temperaturas anteriores, onde a amostra ainda está inalterada. Essa hipótese é aqui defendida para as inversões encontradas nas isotermas para as hidrotalcitas nesta dada temperatura.

Apresenta-se na Figura 5.31 o DTA fornecido pelo fabricante, verificou-se que para as hidrotalcitas (boemita ou Puralox) tornam-se uma Gamma-Alumina em torno de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$:

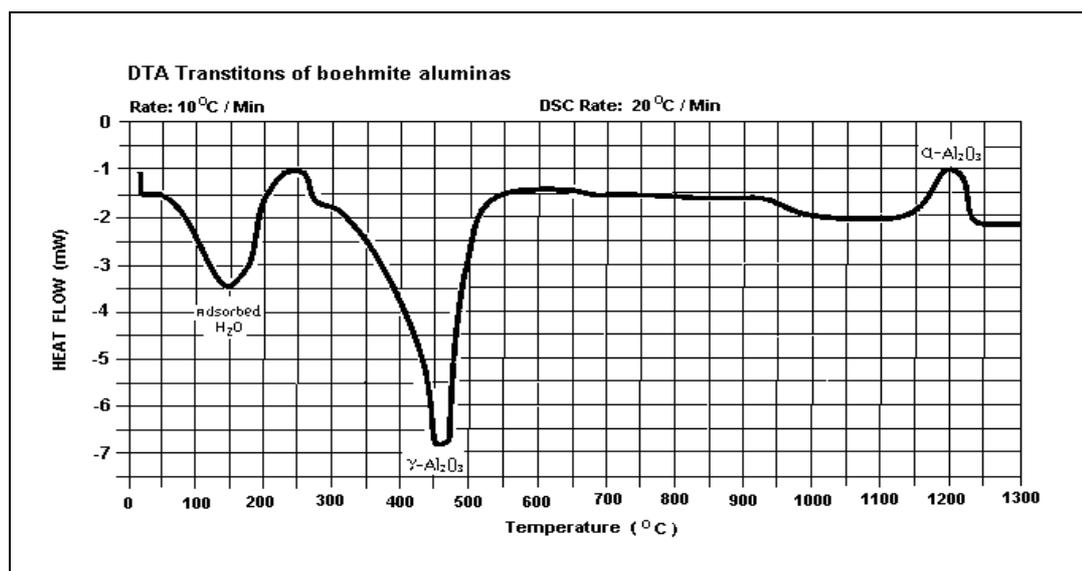


Figura 5.31. Transições do DTA para aluminas boemíticas da amostras Puralox da Condea Chemie GmbH. (Germany).

Para escolher o melhor tipo de amostra (teor de alumina) para os ensaios cinéticos, escolheu-se a maior pressão de operação na microbalança (1,0 bar), onde obtiam-se os maiores valores de capacidade de adsorção. Estes valores encontram-se demonstrados na Figura 5.32:

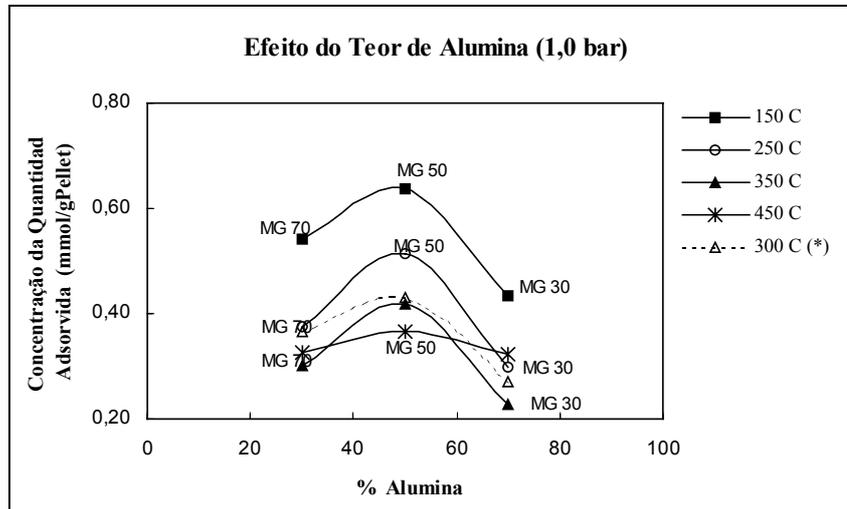


Figura 5.32. Efeito do teor de alumina ou tipo de adsorvente na quantidade adsorvida de CO₂ no equilíbrio a 1,0 bar para cada temperatura; (*) Valores de Yong et al. (2001a).

A Figura 5.32, pode auxiliar na escolha do adsorvente conforme a quantidade adsorvida numa situação estipulada de operação em função da temperatura. Nota-se que em todas as temperaturas a amostra MG 50 apresentou comportamento monotônico de capacidade de adsorção, como também reportado por Yong et al. (2001a) para as amostras de hidrotalcita em pó (Pural), mas de menor diferença entre os valores de quantidade adsorvida, conforme concluído por estes autores a 300 °C. Vale ressaltar que 450 °C é a temperatura adequada para a operação do PSAR (Ding & Alpay, 2000a, 2000b), e como os resultados para os 3 tipos de amostras foram muito próximos, pode-se usar qualquer uma das três amostras testadas para o processo PSAR..

Uma outra característica importante é a escolha da temperatura de ativação das amostras. Selecionou-se a amostra MG 50 devido a sua maior capacidade de adsorção, para realizar testes cíclicos e testes em diferentes temperaturas de ativação, lembrando que 500 °C é a temperatura máxima de operação sugerida ao PSAR.

Com o objetivo de estudar a melhor temperatura de ativação das isotermas de adsorção, determinaram-se isotermas a 150 °C, devido a sua alta capacidade de adsorção e isotermas a 450 °C, maior temperatura de operação sugerida ao PSAR. As Figuras 5.33 e 5.34 apresentam os ensaios de isotermas de adsorção realizados a 150 °C e 450 °C, respectivamente, para diferentes temperaturas de ativação.

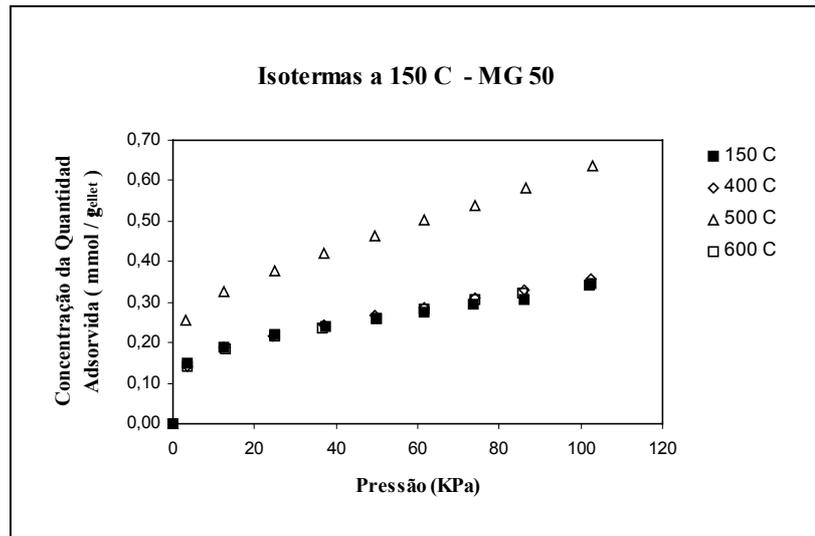


Figura 5.33. Isotermas de adsorção a 150 °C com diferentes temperaturas de ativação para MG 50.

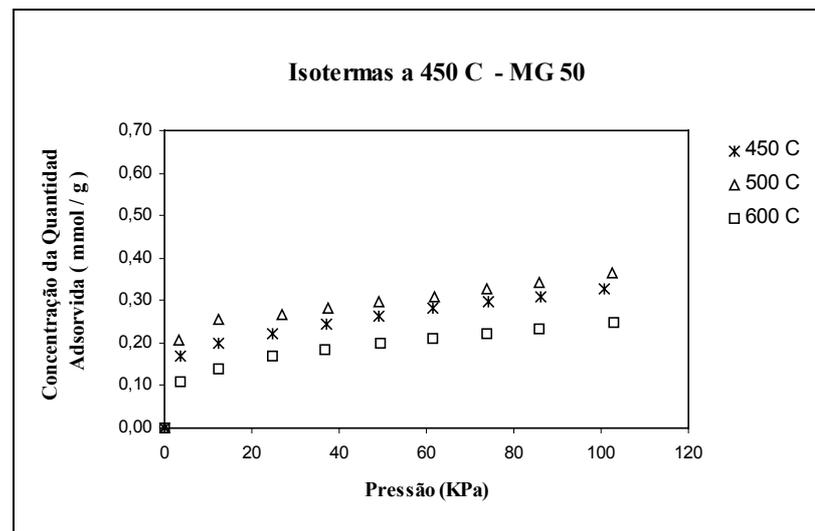


Figura 5.34. Isotermas de adsorção a 450 °C com diferentes temperaturas de ativação para MG 50.

Observa-se maior quantidade adsorvida para ativações a 500 °C nas isotermas a 150 °C e 450 °C (Figura 5.33). Mesmo assim, no geral, diferentes temperaturas de ativação não causaram grande variação nos resultados das isotermas, o que é bom para um processo em PSAR, pois reduz o custo energético do processo.

A partir de uma temperatura de ativação de 600 °C escolhida arbitrariamente (pois se tratava dos últimos ensaios termodinâmicos no cronograma experimental), realizou-se sucessivas adsorções e dessorções sem etapas de ativações, pensando na possibilidade de um processo cíclico sem ativação. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.35 e 5.36 nas temperaturas de isotermas de adsorção de 150 °C e 450 °C, respectivamente:

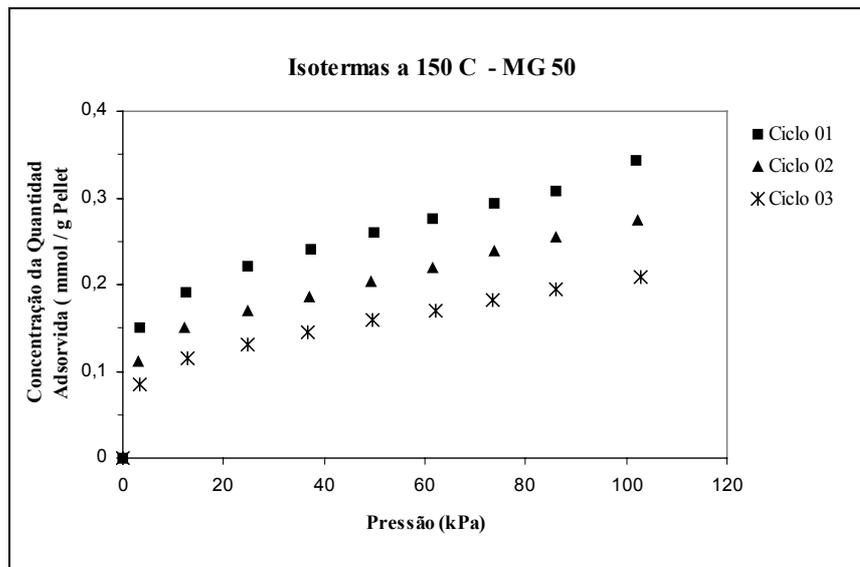


Figura 5.35. Isotermas de adsorção a 150 °C para a MG 50 com 1ª Ativação a 600 °C seguidos de sucessivas adsorções sem ativação em processo cíclico.

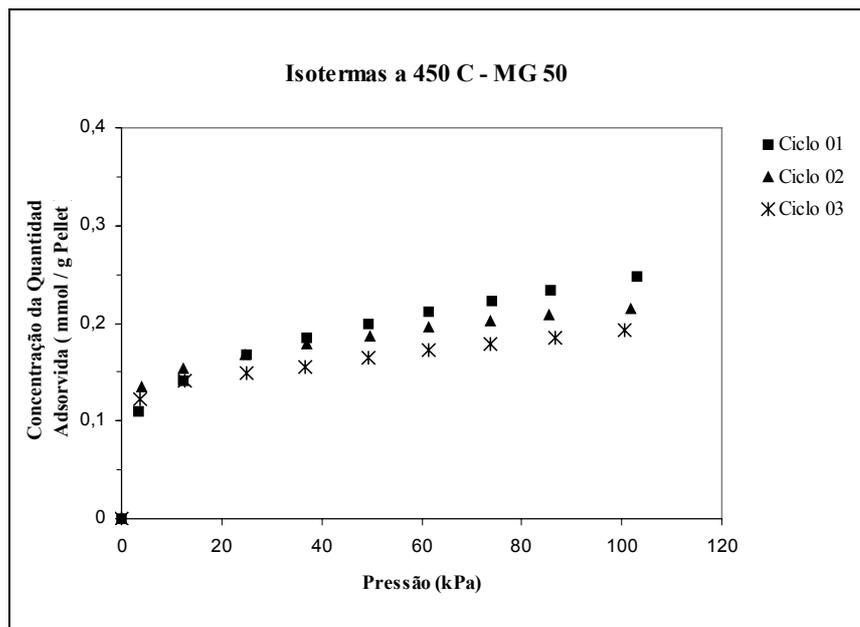


Figura 5.36. Isotermas de adsorção a 450 °C para a MG 50 com 1ª Ativação a 600 °C seguidos de sucessivas adsorções sem ativação em processo cíclico.

Conforme o esperado, os resultados apresentados nas Figuras 5.35 e 5.36 demonstram que quando tem-se muitos ciclos sem ativação, a atividade do adsorvente diminui rapidamente. Mas isso não é considerado um grave problema, pois atinge-se um estado estacionário conforme demonstrado em simulações numéricas prévias para o PSAR realizadas por Xiu et al. (2002a, 2002b). Mesmo assim, o adsorvente pode ser regenerado por aquecimento antes de iniciar um novo ciclo do PSAR.

Analisou-se nas Figuras 5.37 e 5.38 a reversibilidade do processo, para a amostra MG 50 em três ciclos sucessivos com ativação somente no primeiro ciclo, em isotermas de adsorção a 150 °C e 450 °C, respectivamente. Todas as isotermas demonstraram ser reversíveis em ambas isotermas, mas apresentaram histereses de dessorção significativas, ou seja, o processo é reversível, mas a 150 °C encontra-se problema em atingir o valor inicial nos passos de dessorção (regeneração). Observou-se que somente conseguia-se isso quando utilizávamos um arraste constante com a bomba de vácuo (0,01 mbar), o que não ocorreu nas isotermas a 450 °C. Por este motivo, no último ciclo de dessorção observa-se um valor em torno de 0,08 mmol/g a 150 °C e 0,06 mmol/g a 450 °C, já que não houve ativação da amostra. Verificou-se que este efeito tende a produzir um valor estacionário, conforme demonstrado por Xiu et al. (2002a) por simulação numérica para um processo cíclico.

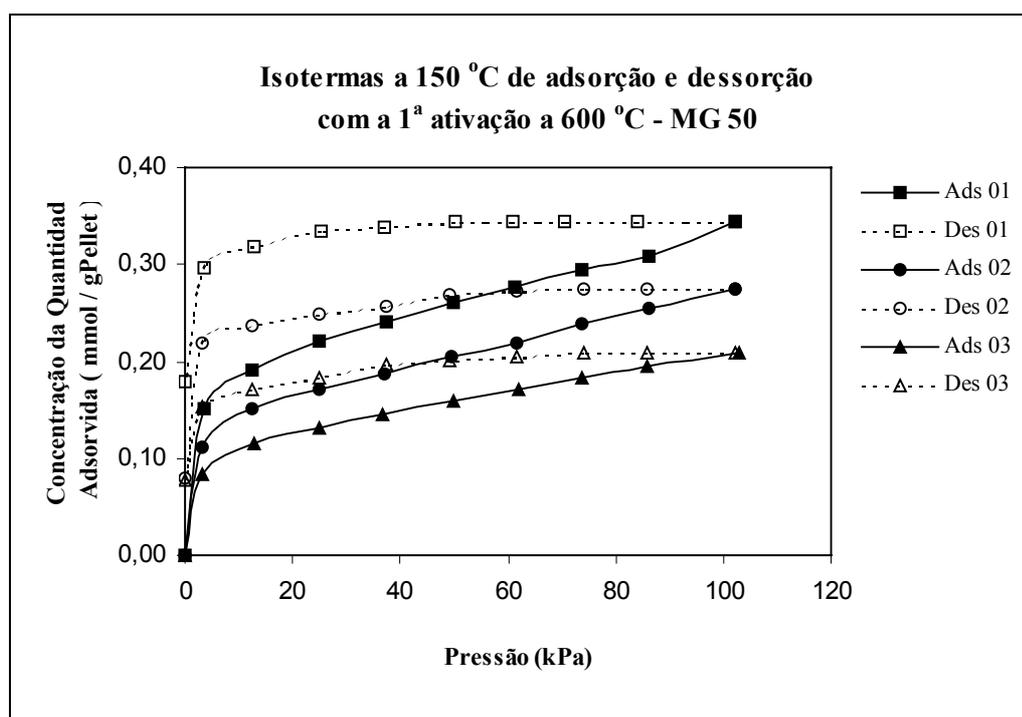


Figura 5.37. Adsorção e dessorção a 150 °C da MG 50 com primeira ativação a 600 °C.

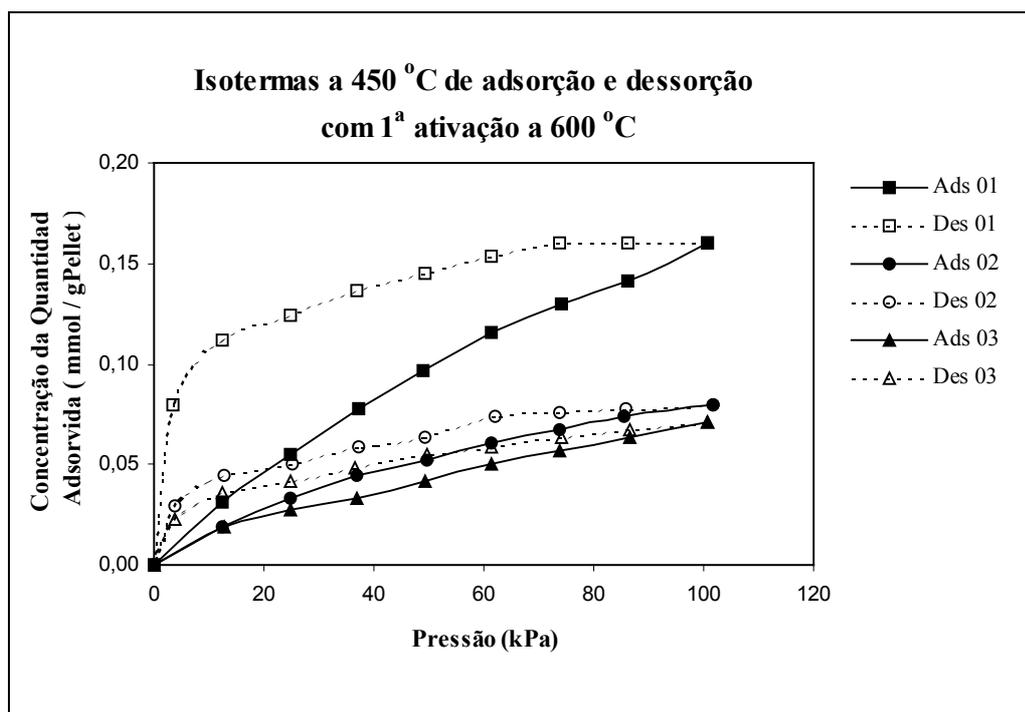


Figura 5.38. Adsorção e dessorção a 450 °C da MG 50 com primeira ativação a 600 °C.

Em todas isotermas apresentadas com ativação para todas as amostra aqui apresentadas, houve histereses significativas principalmente à baixa temperatura de adsorção para todas as amostras (veja Figura 5.37), mas observou-se que em altas temperaturas de operação, as histereses envolvidas no processo são insignificantes quando a amostra é sempre ativada. Mesmo assim, o processo torna-se reversível quando se atinge uma baixa pressão de equilíbrio (próximo ao vácuo) onde a amostra é regenerada, demonstrando tratar-se de adsorção física.

5.2.3. Resultados dos Modelos Termodinâmicos

As tentativas do ajuste do modelo de Freundlich aos dados experimentais são apresentados na Tabela 5.7, mas demonstram pouca fidelidade com os resultados obtidos, principalmente à baixa temperatura (150 °C), onde se observou um comportamento aproximadamente linear nas isotermas.

Como se sabe o modelo de Freundlich é uma equação empírica e não apresenta um significado físico concreto, mas para modelagens do processo PSAR pode ser adequado, pois de todas as isotermas testadas, foi o que apresentou melhor ajuste. Desta forma, pode-se encontrar os valores das constantes para cada adsorvente, conforme apresentado na Tabela 5.7.

Tabela 5.7. Valores das constantes de Freundlich para cada hidrotalcita em cada temperatura.

Temperatura (°C)	MG 30		MG 50		MG 70	
	k	n	k	n	k	n
150	0,069±0,009	2,58±0,32	0,153±0,015	3,39±0,28	0,098±0,013	2,83±0,26
250	0,021±0,002	1,76±0,07	0,100±0,009	2,91±0,19	0,073±0,006	2,89±0,17
350	0,025±0,002	2,08±0,08	0,100±0,009	3,35±0,25	0,063±0,002	2,98±0,08
450	0,065±0,009	3,02±0,32	0,165±0,010	6,24±0,61	0,135±0,008	5,56±0,48

Para o modelo da isoterma de Freundlich, à medida que aumenta a temperatura, considerando uma **adsorção física**, os valores dos coeficientes k e n diminuem, o que não ocorreu nas temperaturas de 350 °C e principalmente a 450 °C onde ocorreu a inversão.

A adsorção física é considerada neste trabalho, já que as isotermas demonstraram ser reversíveis na etapa de dessorção nas isotermas de equilíbrio de adsorção (veja Figura 5.37), pois apesar das histereses encontradas após a ativação, podia-se reproduzir os ensaios, ou seja, o material não foi alterado quimicamente.

Nas Figuras de 5.39 a 5.41 apresentam-se os gráficos com os dados experimentais das isotermas de adsorção e os respectivos ajustes do modelo de Freundlich para as amostras de hidrotalcita MG 30, MG 50 e MG 70 na faixa de 150 a 450 °C.

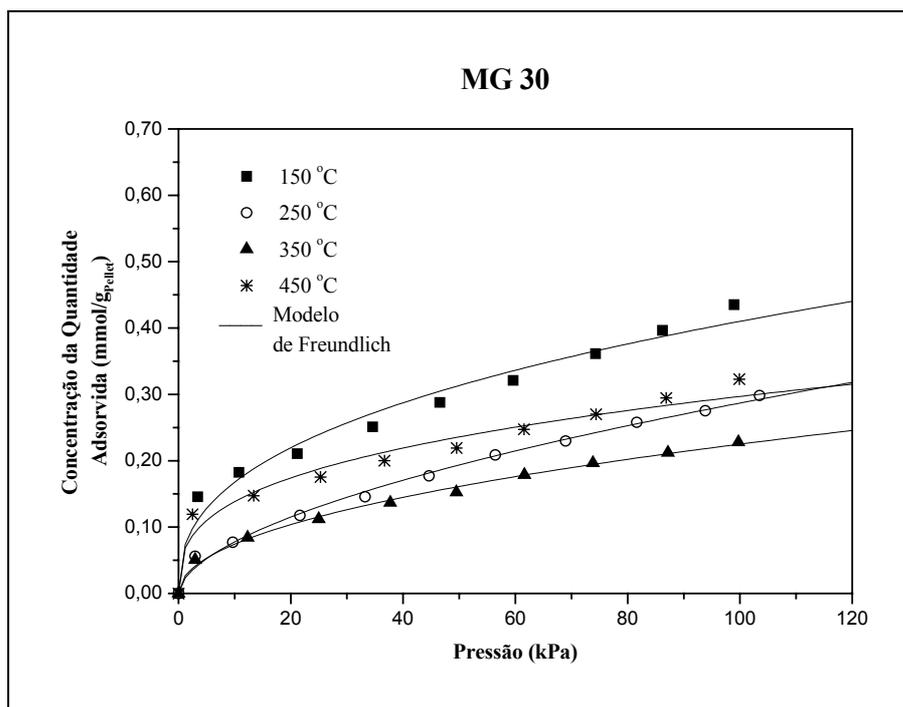


Figura 5.39. Isothermas de adsorção de CO₂ sobre MG 30 ajustadas ao modelo de Freundlich.

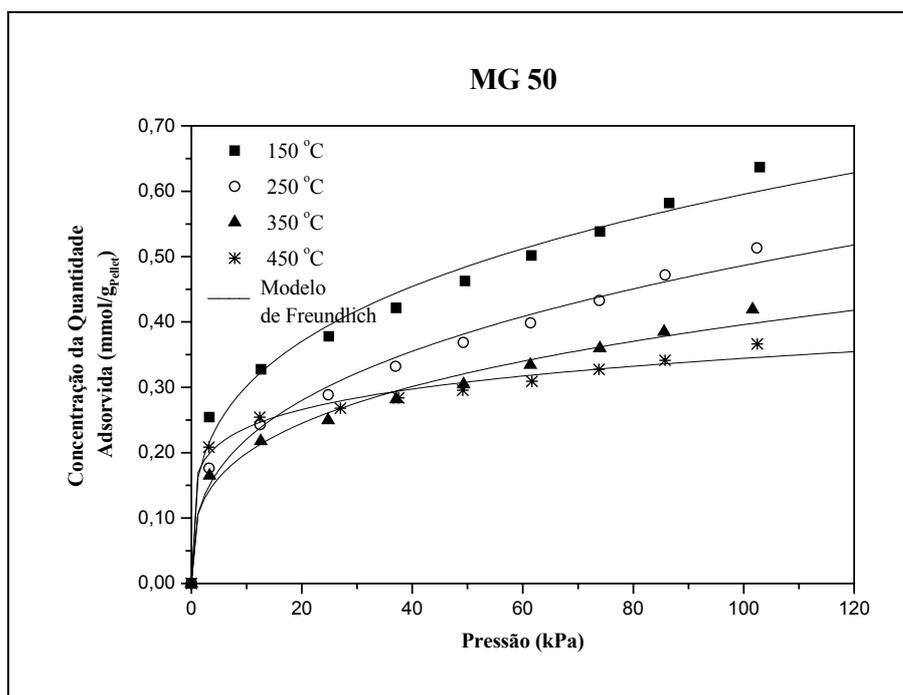


Figura 5.40. Isothermas de adsorção de CO₂ sobre MG 50 ajustadas ao modelo de Freundlich.

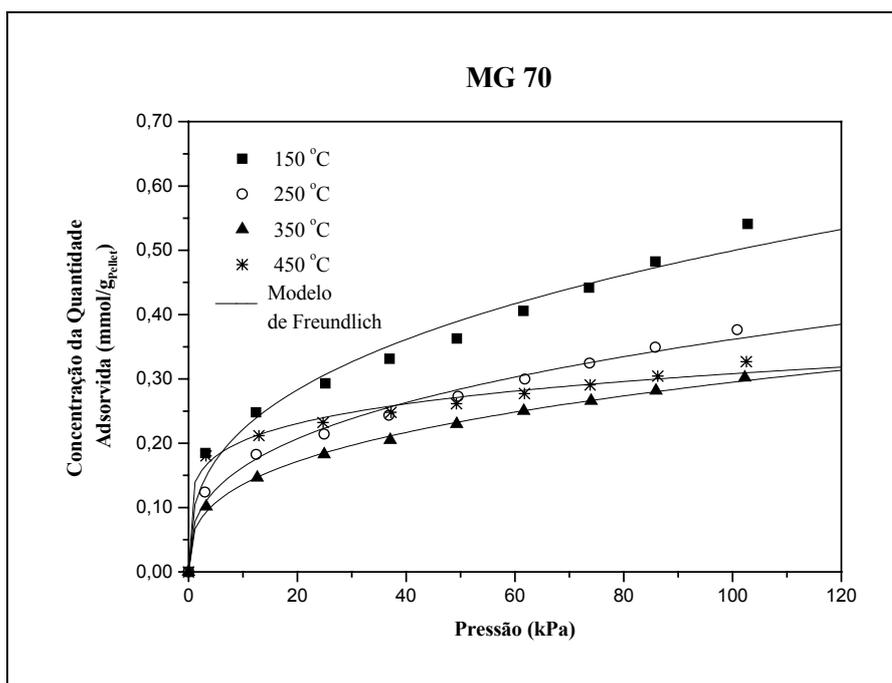


Figura 5.41. Isotermas de adsorção de CO₂ sobre MG 70 ajustadas ao modelo de Freundlich.

Da mesma forma tentou-se ajustar o modelo de Langmuir que usa a teoria de adsorção em monocamada, que pode ser considerada uma boa aproximação. Desta forma tentou-se encontrar os valores das constantes para cada adsorvente conforme apresentado na Tabela 5.8:

Tabela 5.8. Valores das constantes de Langmuir para cada hidrotalcita em cada temperatura.

Temperatura (°C)	MG 30		MG 50		MG 70	
	b	q _m	b	q _m	b	q _m
150	0,04±0,02	0,48±0,06	0,10±0,04	0,61±0,05	0,05±0,02	0,56±0,06
250	0,01±0,01	0,48±0,06	0,06±0,02	0,53±0,05	0,06±0,02	0,40±0,04
350	0,02±0,01	0,31±0,03	0,09±0,03	0,41±0,03	0,06±0,02	0,32±0,02
450	-	-	-	-	-	-

Para o modelo da isoterma de Langmuir, à medida que ocorre o aumento da temperatura, (considerando uma adsorção física) os valores dos coeficientes b diminuem pois os mesmos influenciam a inclinação da isoterma (região de Henry) e q_m diminui devido à menor quantidade adsorvida em elevadas temperaturas. Na verdade, os valores de q_m deveriam ser iguais a qualquer temperatura pois correspondem ao valor da monocamada. Percebendo esse efeito em maiores temperaturas, onde a consideração de monocamada é mais apropriada devido ao aumento de entropia do sistema, ainda assim encontram-se na mesma ordem de grandeza.

O modelo aqui novamente demonstra dificuldade em se ajustar às isotermas principalmente a 150 °C, devido ao efeito de linearidade. A 450 °C não foi realizado o ajuste pois encontra-se uma inversão da isoterma que contradiz a teoria de Langmuir.

Nas Figuras de 5.42 a 5.44, apresentam-se os dados experimentais das isotermas aos quais se ajustou o modelo de Langmuir para as amostras de hidrotalcita MG 30, MG 50 e MG 70 a temperaturas variando de 150 a 350°C. Observou-se dificuldade no ajuste, principalmente a 150 °C que prevê resultados inferiores aos resultados experimentais a maiores pressões de equilíbrio.

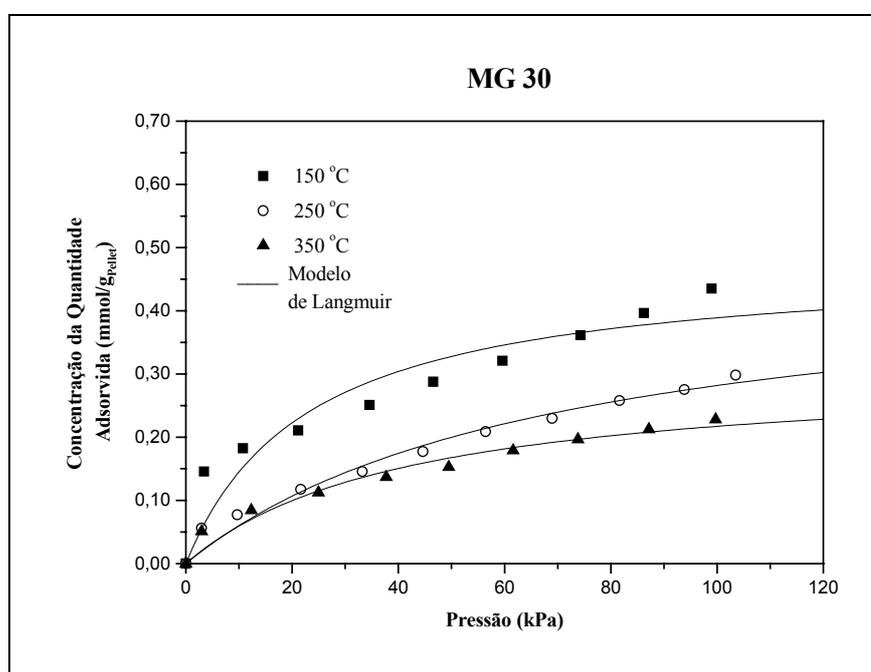


Figura 5.42. Isotermas de adsorção de CO₂ sobre MG 30 ajustadas ao modelo de Langmuir.

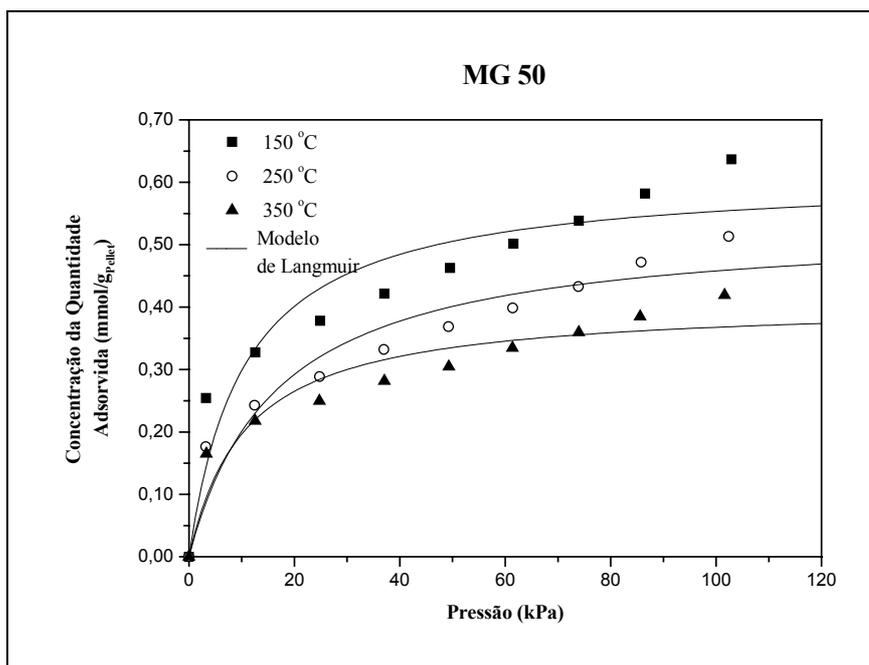


Figura 5.43. Isotermas de adsorção de CO₂ sobre MG 50 ajustadas ao modelo de Langmuir.

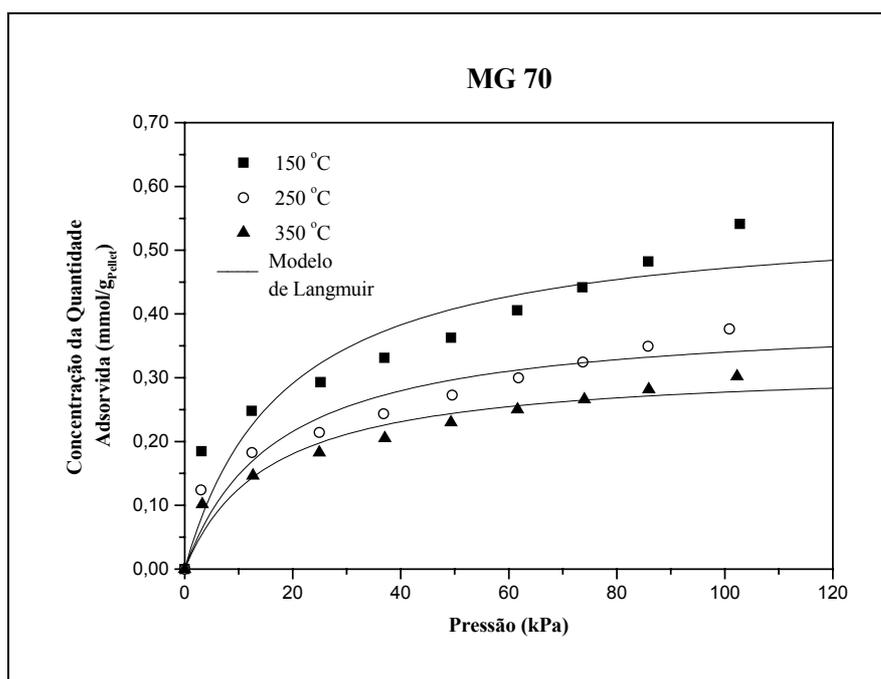


Figura 5.44. Isotermas de adsorção de CO₂ sobre MG 70 ajustadas ao modelo de Langmuir.

Observa-se que em ambos os casos, Freundlich e Langmuir, para qualquer hidrotalcita, o modelo não se ajusta bem a 150 °C o que pode sugerir adsorção em multicamadas, devido à menor entropia do sistema comparada com as outras temperaturas maiores. Mas os modelos podem ser de utilidade a temperaturas superiores, devido ao fato de representarem satisfatoriamente as isotermas para uma modelagem mais complexa do PSAR.

5.2.4. Cinética de Adsorção pelo Método Microgravimétrico

Pelo modelo da difusão homogênea, pode-se obter valores preliminares de coeficientes de difusão pelos coeficiente angulares da regressão linear, obtidos através dos gráficos de $\ln(1-M_t/M_\infty)$ versus t para tempos longos (Figuras 5.45 a 5.47), conforme mostrado na Tabela 5.9, obtidos pela equação (3.20):

Tabela 5.9. Resultados dos ajustes obtidos por regressão linear para D/r^2 (s^{-1}) para o modelo de difusão homogênea em cada temperatura.

Amostras	150 °C	250 °C	350 °C	450 °C
MG 30	$4,26 \times 10^{-4}$	$4,66 \times 10^{-4}$	$5,07 \times 10^{-4}$	$4,05 \times 10^{-4}$
MG 50	$4,05 \times 10^{-4}$	$4,26 \times 10^{-4}$	$4,66 \times 10^{-4}$	$3,85 \times 10^{-4}$
MG 70	$3,85 \times 10^{-4}$	$3,95 \times 10^{-4}$	$4,26 \times 10^{-4}$	$2,33 \times 10^{-4}$

Os valores de difusão na Tabela 5.9 apresentaram um comportamento esperado de aumento com a temperatura, exceto na temperatura de 450 °C, onde houve uma queda dos valores, provavelmente ligado aos problemas de inversão nas isotermas de adsorção encontrados nesta temperatura.

Para encontrar o valor da energia de ativação da adsorção, ajustou-se os dados da Tabela 5.9 numa equação exponencial do tipo Arrhenius, graficando linearmente $\ln D/r^2 \times 1/T$ no intervalo de 150 a 350 °C, devido a inversão da isoterma ocorrida a 450 °C. Obteve-se os seguintes valores das energias de ativação, usando para isso o modelo da difusão homogênea como referência:

Energias de Ativação Obtidas:

MG 30 : 1,89 kJ/mol ou 0,45 kcal/mol

MG 50 : 1,49 kJ/mol ou 0,36 kcal/mol

MG 70 : 1,06 kJ/mol ou 0,25 kcal/mol

Nas Figuras 5.45 a 5.47, encontram-se os gráficos de $\ln(1-M_t/M_\infty)$ versus t dos valores originais da cinética de adsorção, com as respectivas regressões lineares na região para tempos longos ($M_t/M_\infty > 0,7$) para o modelo da difusão homogênea, onde obteve-se os valores de difusão na Tabela 5.9 para as três amostras de hidrotalcitas em diferentes temperaturas:

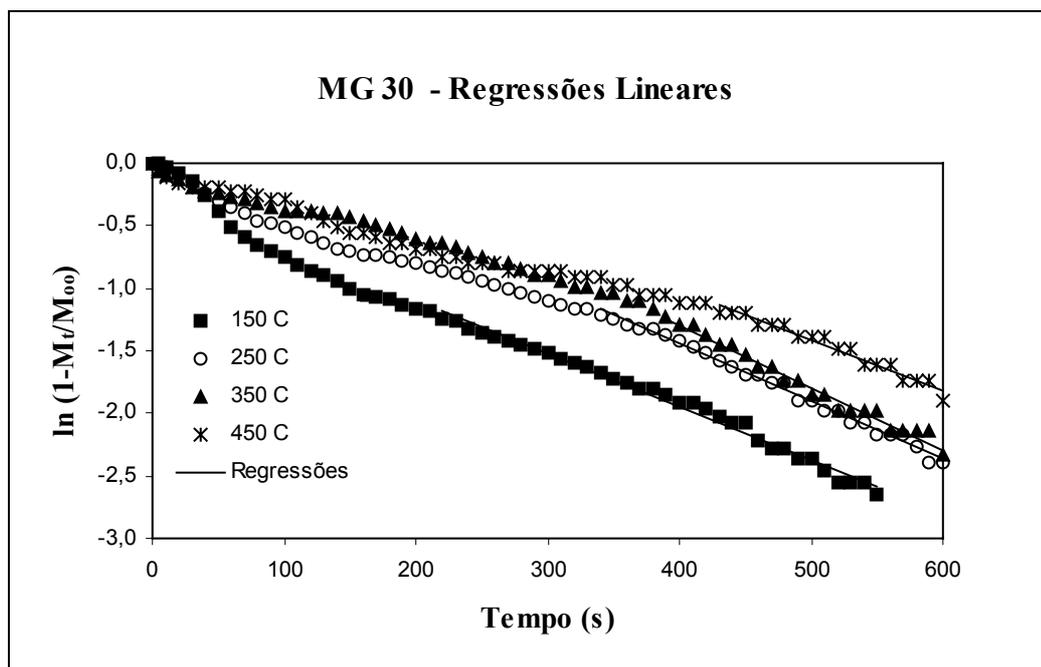


Figura 5.45. Gráfico $\ln(1-M_t/M_\infty)$ versus t para os dados experimentais e regressões lineares na região de tempos longos do modelo de difusão homogênea para a MG 30.

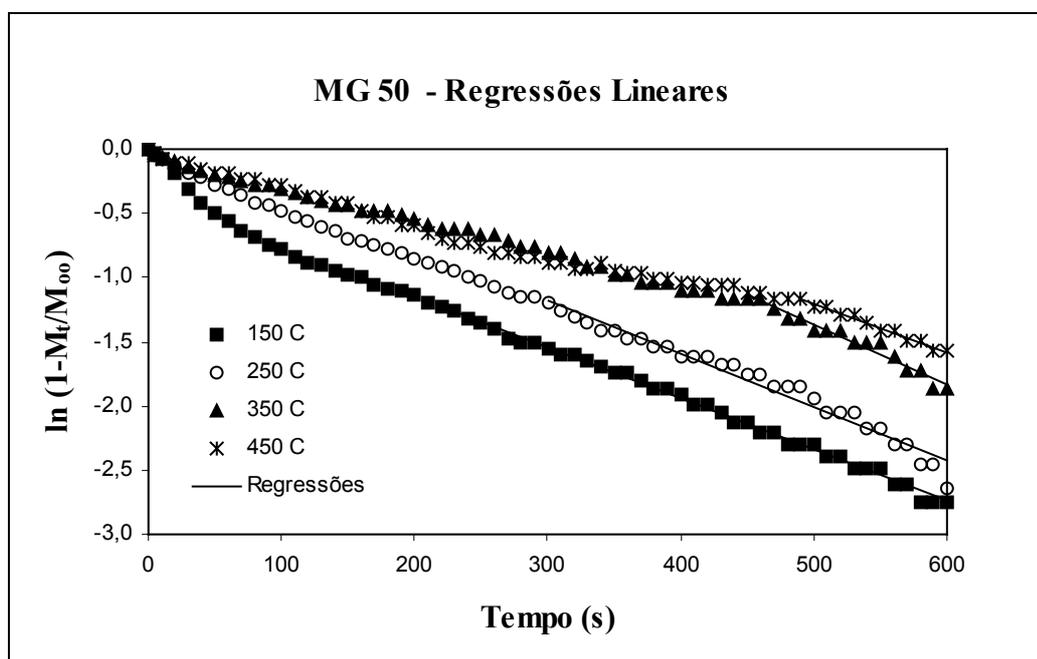


Figura 5.46. Gráfico $\ln(1-M_t/M_\infty)$ versus t para os dados experimentais e regressões lineares na região de tempos longos do modelo de difusão homogênea para a MG 50.

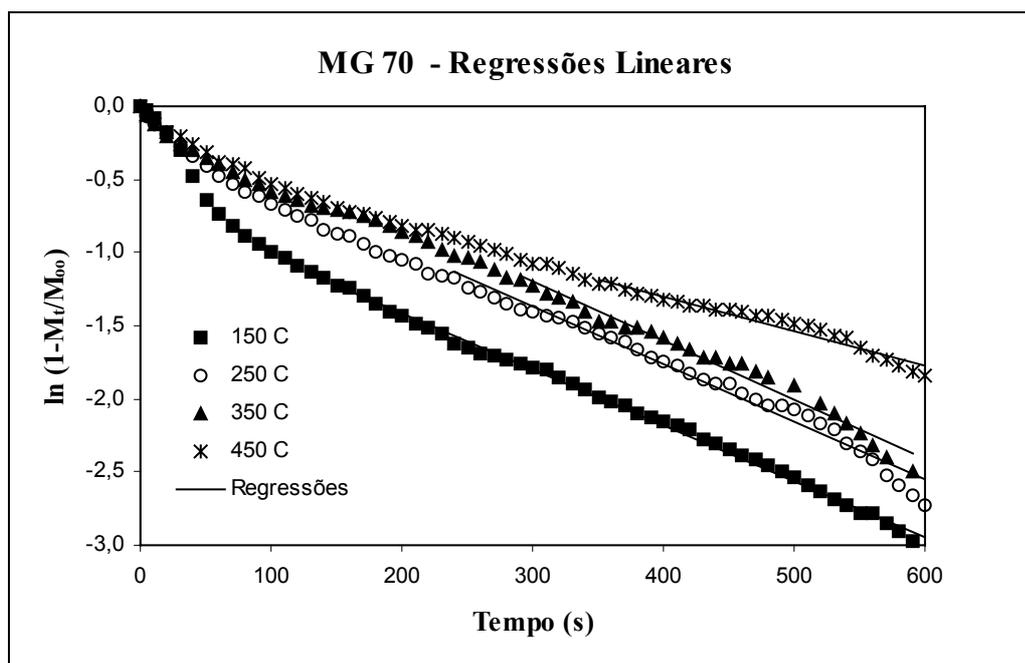


Figura 5.47. Gráfico $\ln(1-M_t/M_\infty)$ versus t para os dados experimentais e regressões lineares na região de tempos longos do modelo de difusão homogênea para a MG 70.

Da mesma forma fez-se ajustes numéricos aos dados experimentais obtidos, usando o modelo de Maxwell-Stefan conforme apresentado na Tabela 5.10:

Tabela 5.10. Resultados dos ajustes do modelo de Maxwell-Stefan para D/r^2 (s^{-1}) em cada temperatura.

Amostras	150 °C	250 °C	350 °C	450 °C
MG 30	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$0,8 \times 10^{-4}$	$0,6 \times 10^{-4}$
MG 50	$1,4 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-4}$	$0,6 \times 10^{-4}$	$0,3 \times 10^{-4}$
MG 70	$1,4 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-4}$	$0,7 \times 10^{-4}$

Observou-se dificuldade em ajustar o modelo a temperatura de 150 °C, isso devendo-se ao fato de que a isoterma de Langmuir também não ajustou-se corretamente. A amostra MG 30 apresentou também problemas de ajustes aos dados experimentais. Merece nota que os valores mostrados nas Tabelas 5.10, dos coeficientes de difusão, diminuem com a temperatura, enquanto era esperado justamente o comportamento inverso. Isto pode estar ligado ao fato de ter sido desconsiderado o efeito da mistura de inerte e CO_2 nos tempos iniciais no modelo cinético de adsorção, pois considerava-se alta vazão dos gases e esse efeito foi desprezado nos ajustes. Contudo, os valores encontram-se na mesma ordem de grandeza aos resultados obtidos na difusão homogênea apresentados na Tabela 5.9.

A seguir nas Figuras 5.48 a 5.50, têm-se os gráficos com os respectivos ajustes numéricos do modelo de Maxwell-Stefan aos dados experimentais das curvas de *Up-Take* para as amostras de hidrotalcitas:

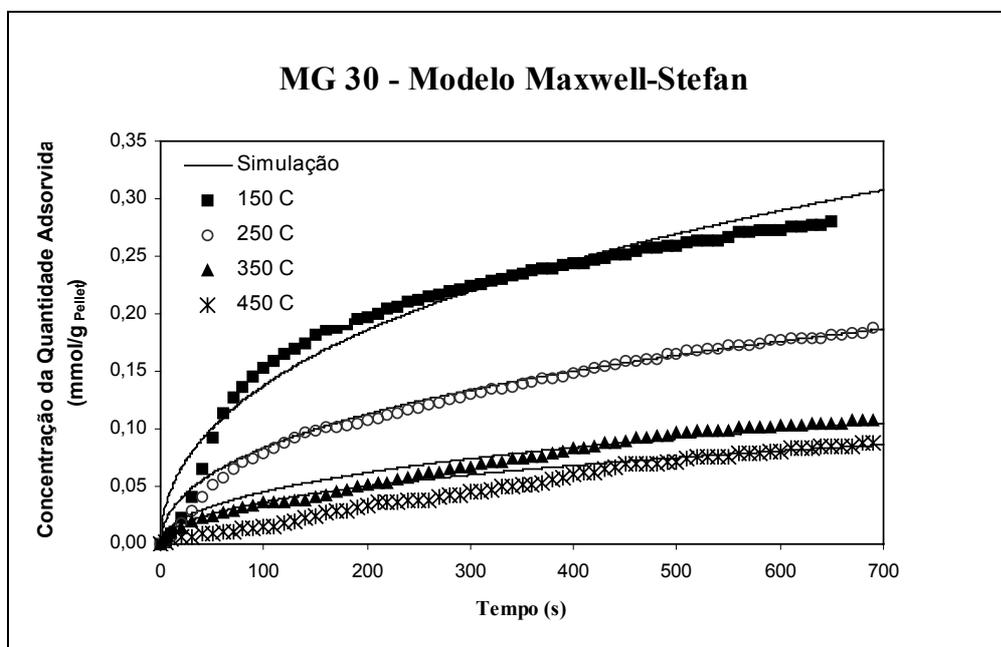


Figura 5.48. Dados experimentais e simulação com o modelo de Maxwell-Stefan para a MG 30.

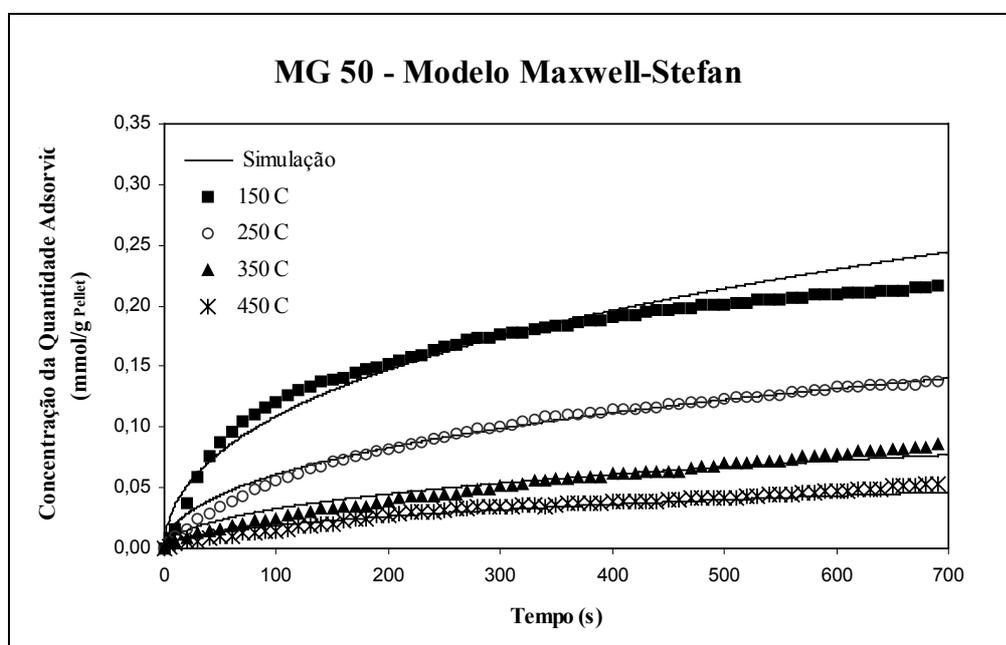


Figura 5.49. Dados experimentais e simulação com o modelo de Maxwell-Stefan para a MG 50.

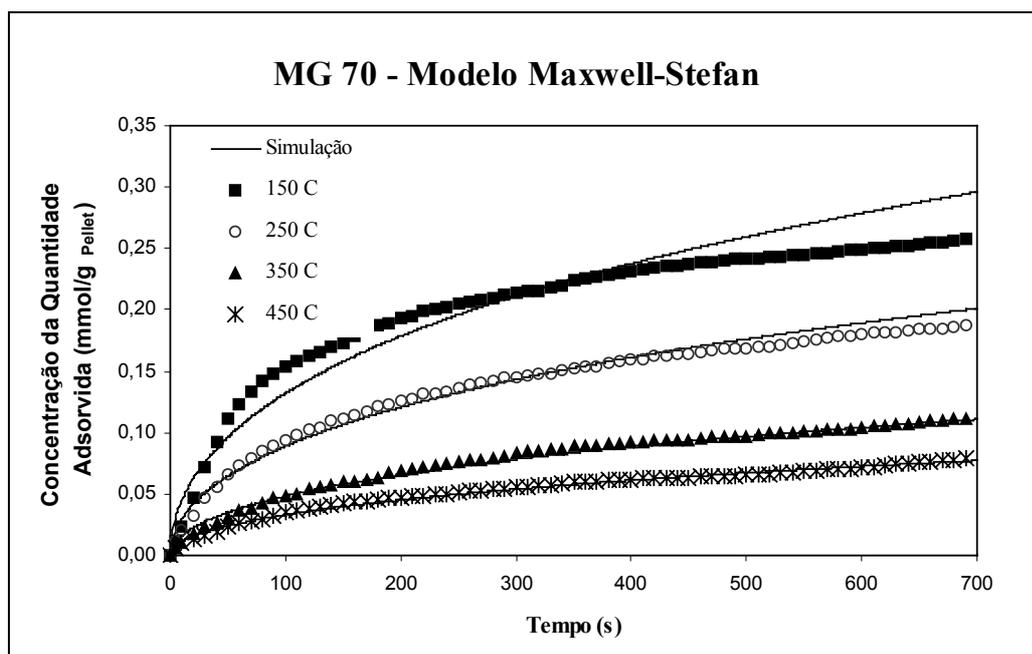


Figura 5.50. Dados experimentais e simulação com o modelo de Maxwell-Stefan para a MG 70.

A seguir têm-se os resultados experimentais e o ajuste numérico do modelo de difusão nos macroporos proposto por Ruthven, em seguida na Tabela 5.11, os valores encontrados pelo respectivo modelo:

Tabela 5.11. Resultados dos ajustes do modelo de Macroporos para D_E/r_p^2 (s^{-1}) em cada temperatura.

Amostras	150 °C	250 °C	350 °C	450 °C
MG 30	$7,5 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$
MG 50	$5,8 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$2,9 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$
MG 70	$7,5 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-4}$	$4,5 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$

Conforme os valores obtidos para macroporos na Tabela 5.11, observou-se que ainda existe o problema da redução dos valores de difusão com o aumento de temperatura conforme já descrito no modelo anterior. A causa deve ser a mesma ocorrida durante as simulações numéricas do modelo de Maxwell-Stefan, desprezar o efeito de mistura de gases nos tempos iniciais. Um fato importante é que a ordem de grandeza em todos os modelos foram as mesmas.

A seguir nas Figuras 5.51 a 5.53 tem-se os gráficos com os respectivos ajustes numéricos do modelo de Macroporos proposto por Ruthven aos dados experimentais das curvas de *Up-Take* para as hidrotalcitas:

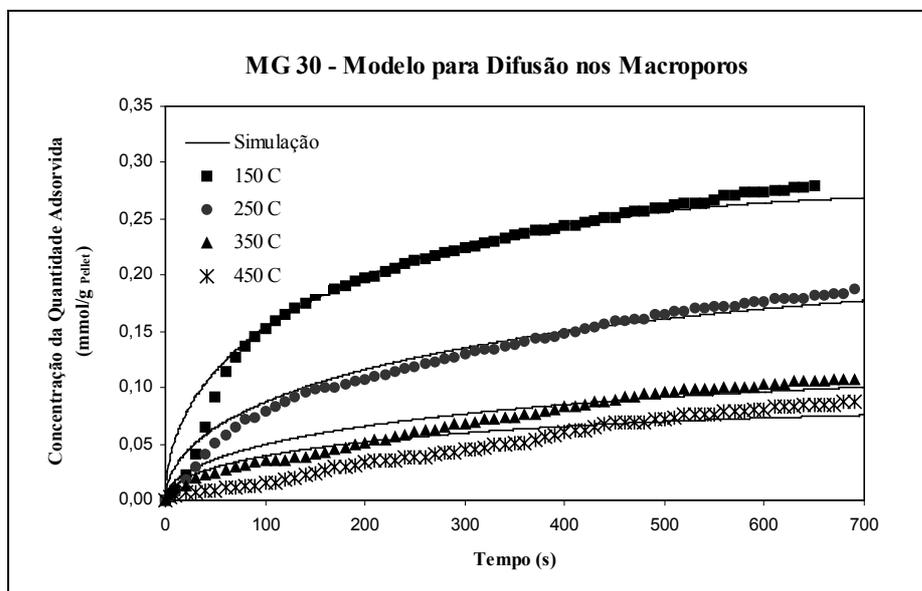


Figura 5.51. Dados experimentais e simulação com o modelo de macroporos para a MG 30.

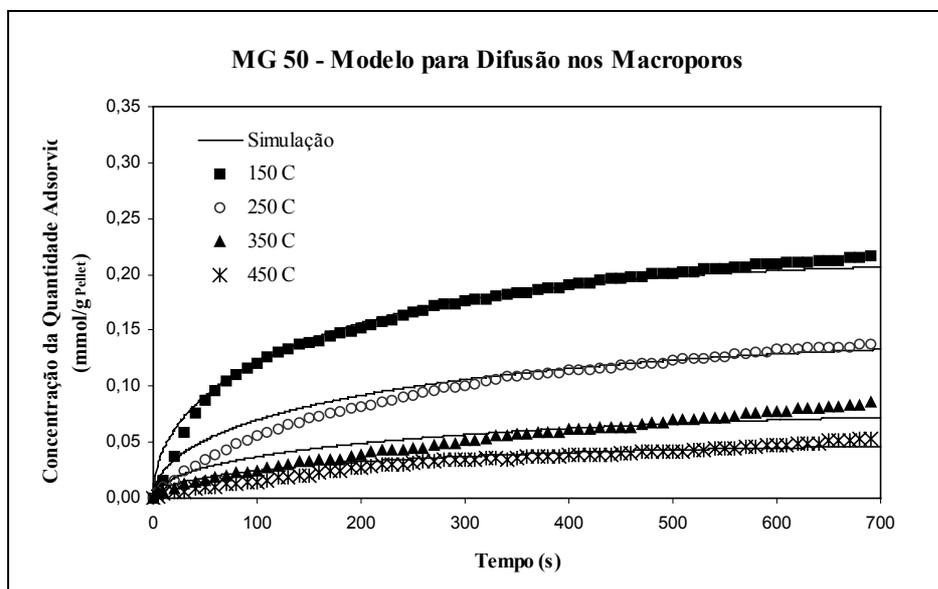


Figura 5.52. Dados experimentais e simulação com o modelo de macroporos para a MG 50.

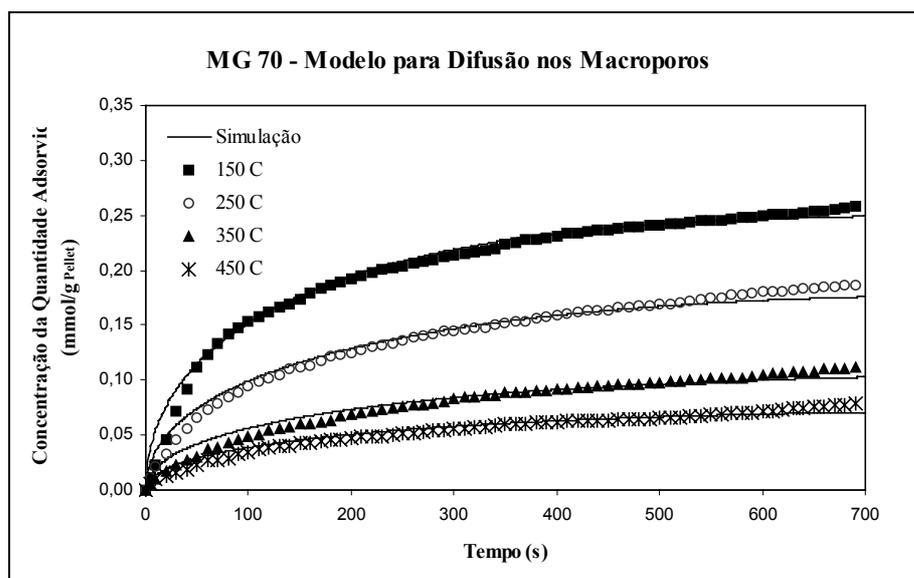


Figura 5.53. Dados experimentais e simulação com o modelo de macroporos para a MG 70.

O modelo de macroporos proposto por Ruthven (1984) ajustou-se melhor aos dados experimentais, mas ainda apresentando dificuldade à temperatura de 150 °C, provavelmente pelo mesmo motivo do modelo anterior. A diminuição da difusividade com a temperatura pode estar associado nas medidas experimentais microgravimétricas nos tempos iniciais conforme já descrito.

A técnica microgravimétrica utilizada apenas dá indicação sobre a ordem de grandeza das difusividades, pois a análise da cinética de adsorção numa microbalança é complicada devido ao tipo de escoamento do fluido dentro de suas seções, principalmente à volta da partícula de adsorvente colocadas na cesta de amostragem.

Possivelmente o modelo de Ruthven para macroporos deve ser desprezado para este caso, pois foi usado como uma etapa inicial do trabalho como primeira aproximação. Posteriormente, após a análise dos resultados da porosimetria de mercúrio, adsorção de N₂ líquido e no posterior modelo de ZLC foi demonstrado que o **controle é por microporos**, como é discutido a seguir.

5.2.5. Resultados Experimentais e Ajustados pelos Modelos de ZLC

Primeiramente, deve-se analisar se o sistema empregado é perfeitamente agitado para que satisfaça as condições dos modelos de ZLC, portanto foram realizados ensaios com a célula vazia e determinado o tempo final para a total limpeza do gás adsorbato dentro da célula, nas vazões de 35, 50 e 70 mL/min nas temperaturas na faixa de 150 a 350 °C, conforme apresentado nas Figuras 5.54 a 5.56:

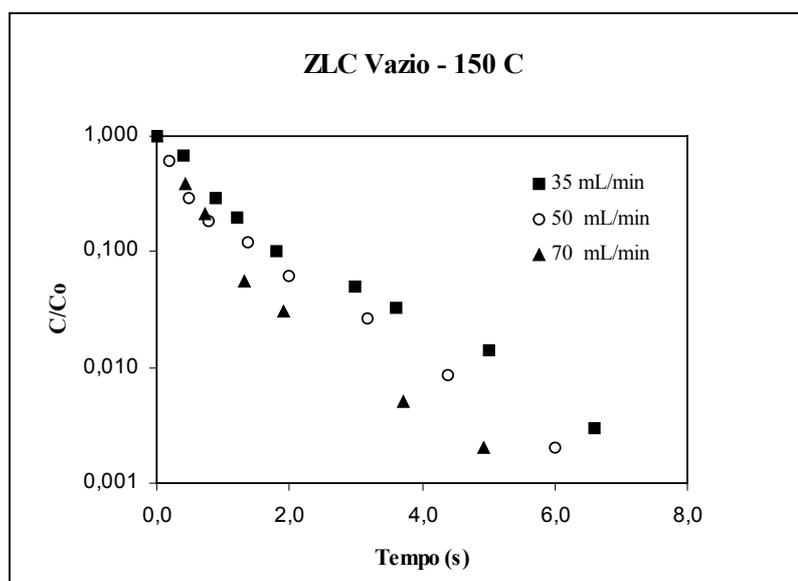


Figura 5.54. Curvas de desorção da célula de ZLC vazia a 150 °C.

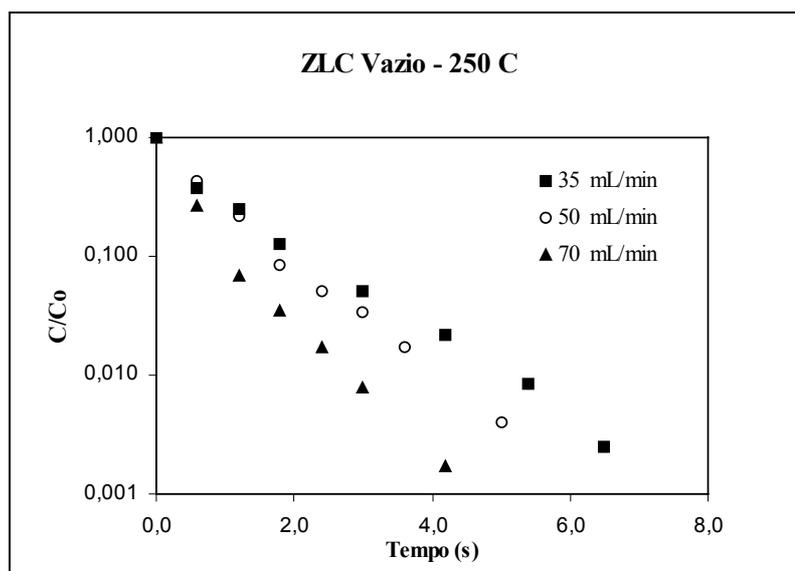


Figura 5.55. Curvas de desorção da célula de ZLC vazia a 250 °C.

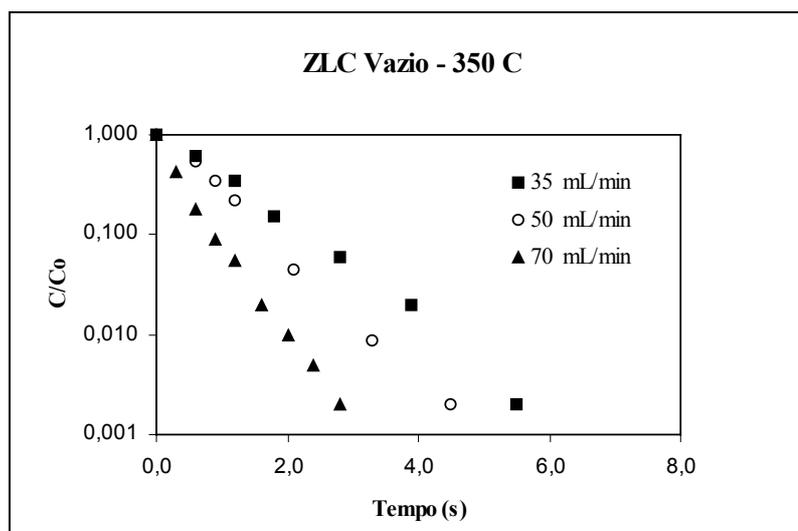


Figura 5.56. Curvas de desorção da célula de ZLC vazia a 350 °C.

Se observarmos as Figuras de 5.54 a 5.56, comprovou-se que o sistema é perfeitamente agitado, pois obteve-se curvas de eluição muito rápidas, com baixos tempos mortos (menores que 8 segundos) e a medida que aumentava-se a vazão as curvas decaíram mais rapidamente conforme o esperado.

Conforme observado nas fotos da microscopia eletrônica (Figuras 5.6 e 5.7), foi observado que os *pellets* cilíndricos são formados somente por pressão de seu material em pó sem a presença de um ligante, então o problema de estrutura bidispersa pode ser desprezado. A Figura 5.7 mostra que o adsorvente apresenta estruturas lamelares em sua constituição. A adsorção de N₂ à 77 K (método de BET), conforme dados presentes na Tabela 5.6, mostrou que esses materiais são essencialmente microporosos e com dimensões de poro em torno de 5 a 6 Angstroms. Pode-se dizer que essas lamelas são formadas por cristais de sólidos. Devido a heterogeneidade da amostra, esses cristais podem ser considerados com geometria esférica ou geometria de placa plana.

Considerou-se a resistência à transferência de massa somente na região de microporos, devido ao fato dos resultados da amostra MG70 originais e quebrados serem semelhantes (Tabela 5.14), ou seja, uma maneira de testar se o controle é na região de microporos é mudando-se o tamanho de partícula, se os valores da inclinação em tempos longos forem semelhantes, pode-se assumir que o controle é na região de microporos, caso contrário, o controle é na região de macroporos. Mas conforme discutido na revisão bibliográfica (seção 3.9.2) existe o critério $\gamma(1+K)$ que pode-se confirmar essa análise pelos resultados obtidos.

Os dados experimentais detalhados do método ZLC encontram-se na Tabela 5.12. A principal característica das 3 hidrotalcitas comerciais são os valores muito próximos de área superficial para diferentes proporções de MgO:Al₂O₃. Tem sido reportado que o conteúdo de alumínio em hidrotalcitas influencia grandemente na capacidade de adsorção de dióxido de carbono, desde que a densidade das camadas aumente com o conteúdo de alumínio, o que é favorável para a adsorção de CO₂ (Yong et al., 2001, Yong & Rodrigues, 2002) e os espaçamentos entre as camadas das hidrotalcitas diminuam, reduzindo assim, o número de fortes ligações do dióxido de carbono nos sítios de adsorção (Yong & Rodrigues, 2002, McKenzie et al., 1992).

Tabela 5.12. Condições experimentais e propriedades físicas das três amostras de Hidrotalcita Puralox Sasol.

	MG 30	MG 50	MG 70
Forma geométrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica
Comprimento do <i>Pellet</i> (cm)	0,46	0,45	0,45
Diâmetro do <i>Pellet</i> (cm)	0,39	0,37	0,38
Volume do <i>Pellet</i> (cm ³)	0,055	0,048	0,051
Volume de sólido na célula (cm ³)	0,165	0,145	0,153
Volume da célula (cm ³)	0,3193	0,3193	0,3193
Massa de sólido na célula (g)	0,1463	0,1447	0,1953
Umidade do Sólido (% em massa)	10,5	16,5	13,7
Densidade do sólido (g/cm ³)	2,45	3,07	2,80
Densidade do <i>Pellet</i> (g/cm ³)	0,88	1,13	0,91
Porosidade do <i>Pellet</i> (dentro do <i>Pellet</i>)	0,64	0,63	0,68
Porosidade da célula de ZLC (de leito)	0,48	0,54	0,52

Nas Tabelas 5.13 e 5.14 mostram os valores dos coeficientes da equação (3.47) encontrados por regressão linear dos dados de dessorção em escala semi-log para as amostras de hidrotalcita MG 30, MG 50, MG 70, para as 3 vazões escolhidas (30, 50 e 70 cm³/min) para tempos longos (LT). Como os valores dos coeficientes angulares (inclinações) são diretamente relacionados com a difusividade nos microporos, eles deverão aumentar com a temperatura.

Tabela 5.13. Valores dos coeficientes de regressão linear para tempos longos para as amostras de hidrotalcita MG 30 e MG 50 para diferentes vazões.

$Q_p = 35 \text{ cm}^3/\text{min}$				
Amostra	MG 30		MG 50	
T (°C)	a_1 (1/s)	b_1	a_1 (1/s)	b_1
150	-0,0278	-1,7842	-0,0119	-2,2818
250	-0,0282	-2,0684	-0,0155	-2,2349
350	-0,0388	-1,9843	-0,0235	-2,1368
$Q_p = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$				
Amostra	MG 30		MG 50	
T (°C)	a_1 (1/s)	b_1	a_1 (1/s)	b_1
150	-0,0185	-2,4393	-0,0219	-1,6388
250	-0,0288	-2,3192	-0,0225	-2,2762
350	-0,0407	-2,1787	-0,0284	-2,8273
$Q_p = 70 \text{ cm}^3/\text{min}$				
Amostra	MG 30		MG 50	
T (°C)	a_1 (1/s)	b_1	a_1 (1/s)	b_1
150	-0,0093	-3,1238	-0,0192	-2,5173
250	-0,0155	-3,0675	-0,0157	-2,9598
350	-0,0212	-3,0037	-0,0193	-3,0181

Para confirmar que o controle por difusão no microporo é o passo controlador, foram medidas realizadas com dois tamanhos diferentes de pellets (Ruthven & Xu, 1993) com a amostra MG 70. Dos resultados da Tabela 5.14 com os pellets originais e quebrados (aproximadamente 7 vezes menor em volume) para a amostra MG 70, observa-se pouca variação nos coeficientes angulares e as curvas de dessorção são similares. Para o caso de controle nos microporos a solução analítica não é influenciada pela forma do *pellet*, por esta razão, é assumida esta resistência difusiva apenas nos microporos.

Tabela 5.14. Valores dos coeficientes de regressão linear para tempos longos e valores do erro para as amostras de hidrotalcita MG 70 para *pellets* originais e quebrados para diferentes vazões.

$Q_p = 35 \text{ cm}^3/\text{min}$				
Amostra	MG 70 Pellet Original		MG 70 Pellets Quebrados*	
T (°C)	a_1 (1/s)	b_1	a_1 (1/s)	b_1
150	-0,0177	-1,8885	-0,0146	-1,9854
250	-0,0194	-2,1467	-0,0207	-2,0545
350	-0,0312	-1,9935	-0,0256	-2,0602
$Q_p = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$				
Amostra	MG 70 Pellet Original		MG 70 Pellets Quebrados*	
T (°C)	a_1 (1/s)	b_1	a_1 (1/s)	b_1
150	-0,0158	-2,1695	-0,0153	-2,4351
250	-0,0181	-2,6194	-0,0183	-2,5784
350	-0,0241	-2,6022	-0,0231	-2,5047
$Q_p = 70 \text{ cm}^3/\text{min}$				
Amostra	MG 70 Pellet Original		MG 70 Pellets Quebrados*	
T (°C)	a_1 (1/s)	b_1	a_1 (1/s)	b_1
150	-0,0171	-2,8828	-0,0156	-2,9874
250	-0,0241	-2,8050	-0,0231	-2,9008
350	-0,0268	-2,8989	-0,0275	-2,9447

* Dados dos *pellets* quebrados: Massa de sólido na célula: 0,1395 g; Volume de sólido na célula: 0,1593 cm³; Volume médio do Pellet : 0,0076 cm³ e porosidade na célula: 0,52.

Considerando o modelo de geometria esférica com controle nos microporos, a Tabela 5.15 mostra para todas as vazões e todas as amostras, os valores da constante linear de equilíbrio (K) da região da lei de Henry, obtidos diretamente dos experimentos de ZLC. O valor de K é uma média dos resultados de 3 experimentos na mesma temperatura e mesma vazão. Esses valores de K diminuem com o aumento de temperatura, como esperado para adsorção física reversível. Os valores dos parâmetros β_1 e L do modelo de geometria esférica do ZLC são também mostrados. Altos valores de L ($L > 10$) são observados conforme esperado para o modelo por controle difusivo no microporo.

Tabela 5.15. Parâmetros da simulação para o ZLC com controle nos microporos e geometria esférica pelo método de tempos longos para as três amostras de hidrotalcita em cada vazão.

MG 30									
Q_p = 35 cm³/min			Q_p = 50 cm³/min			Q_p = 70 cm³/min			
T (°C)	K (-)	L (-)	β₁ (-)	K (-)	L (-)	β₁ (-)	K (-)	L (-)	β₁ (-)
150	38,2	12,33	2,892	41,9	23,64	3,009	41,7	46,36	3,073
250	30,0	16,36	2,952	33,0	20,97	2,992	35,3	43,83	3,070
350	28,3	14,95	2,934	32,9	18,16	2,970	29,1	41,15	3,065
MG 50									
Q_p = 35 cm³/min			Q_p = 50 cm³/min			Q_p = 70 cm³/min			
T (°C)	K (-)	L (-)	β₁ (-)	K (-)	L (-)	β₁ (-)	K (-)	L (-)	β₁ (-)
150	47,1	20,37	2,988	46,2	20,44	2,989	46,6	37,59	3,058
250	39,7	19,45	2,981	41,8	20,22	2,987	38,9	39,36	3,062
350	37,3	17,61	2,964	38,1	20,62	2,990	41,9	28,70	3,032
MG 70									
Q_p = 35 cm³/min			Q_p = 50 cm³/min			Q_p = 70 cm³/min			
T (°C)	K (-)	L (-)	β₁ (-)	K (-)	L (-)	β₁ (-)	K (-)	L (-)	β₁ (-)
150	31,2	13,92	2,919	38,6	18,28	2,971	31,9	36,58	3,056
250	28,7	17,81	2,966	30,1	28,25	3,031	30,9	33,86	3,049
350	20,1	15,35	2,939	24,1	27,77	3,029	19,8	37,17	3,057

A Tabela 5.16 mostra para a geometria esférica que os valores médios de K e D_c/r_c^2 e a condição $\gamma(1+K)$ nas temperaturas na faixa de 150-350 °C, sendo que os valores de D_c/r_c^2 estão no intervalo de $(2,1 - 3,8) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $(1,8 - 2,7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $(1,9 - 3,0) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para as amostras adsorventes MG 30, MG 50 e MG 70, respectivamente. Os valores de D_c/r_c^2 são valores médios de experimentos nas vazões no intervalo de 30–70 cm³/min. Foi observado que os erros médios são menores que 25 % do valor medido experimentalmente. Não ocorreu grande influência da temperatura nos valores de D_c/r_c^2 , conforme esperado pelo modelo para controle nos microporos.

As constantes de tempo para difusão nos microporos são mostradas Tabela 5.16 e dependem do raio da micropartícula no pellet (Ruthven, 1984). Conforme os resultados da Tabela 5.16, pode-se observar que os valores de D_c/r_c^2 comportam-se com a condição $\gamma(1+K) < 0,1$ indicando que o mecanismo controlador da transferência de massa é a difusão nos microporos das micropartículas esféricas.

Tabela 5.16. Parâmetros médios K e D_c/r_c^2 para três diferentes vazões: 35, 50 e 70 cm³/min obtidos pela simulação do ZLC, considerando geometria esférica na região de tempos longos para as três amostras de hidrotalcita.

MG30			
T (K)	\bar{K} (-)	$\overline{D_c/r_c^2} \times 10^3$ (s ⁻¹)	$\gamma(1+K)$
423	40,6 ± 1,6	2,1 ± 0,8	0,093
523	32,8 ± 1,8	2,7 ± 0,7	0,067
623	30,1 ± 1,9	3,8 ± 1,0	0,064
MG50			
T (K)	\bar{K} (-)	$\overline{D_c/r_c^2} \times 10^3$ (s ⁻¹)	$\gamma(1+K)$
423	46,6 ± 0,3	1,8 ± 0,4	0,091
523	40,2 ± 1,1	2,0 ± 0,4	0,060
623	39,1 ± 1,9	2,7 ± 0,3	0,058
MG70			
T (K)	\bar{K} (-)	$\overline{D_c/r_c^2} \times 10^3$ (s ⁻¹)	$\gamma(1+K)$
423	33,9 ± 3,2	1,9 ± 0,1	0,070
523	29,9 ± 0,8	2,3 ± 0,2	0,051
623	21,3 ± 1,9	3,0 ± 0,4	0,037

Na Figura 5.57 são mostrados as curvas de dessorção experimentais de ZLC juntamente com as simulações do modelo de controle no microporo para geometria esférica do cristal para a amostra Puralox MG 30 nas vazões 35, 50 e 70 cm^3/min :

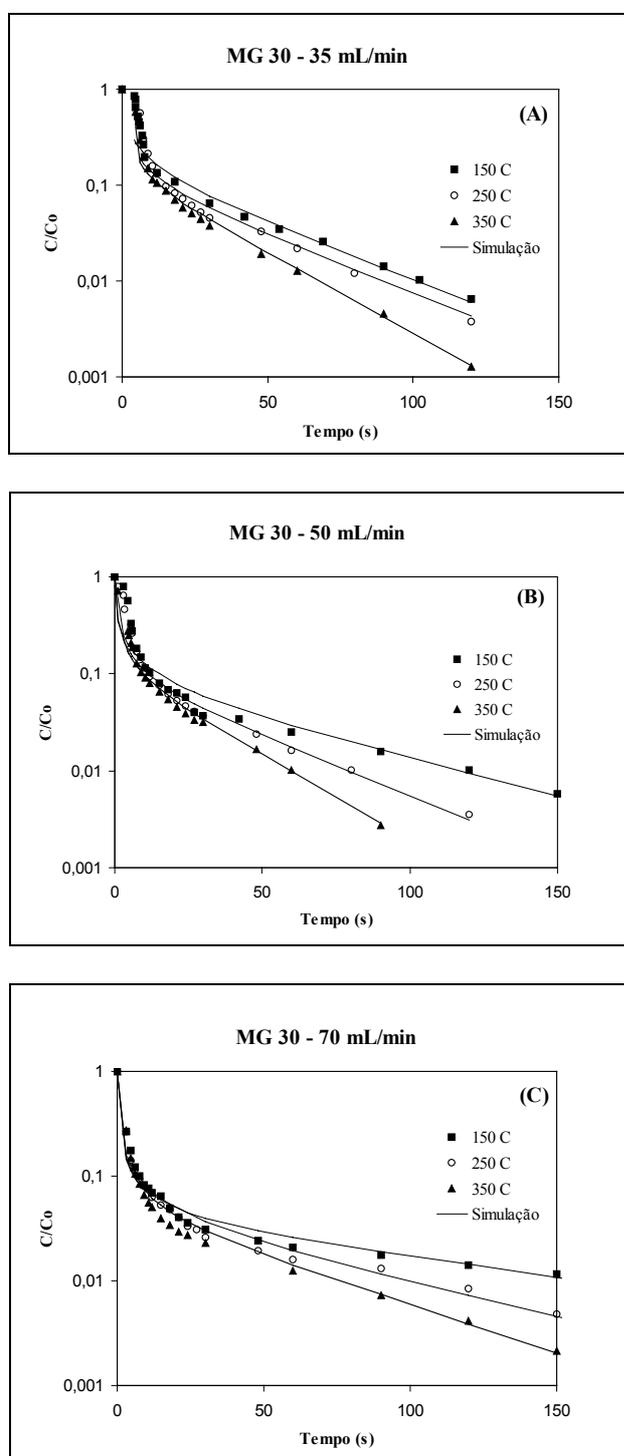


Figura 5.57. Curvas de dessorção do ZLC e simulações com modelo de controle nos microporos para geometria esférica no cristal, com diferentes vazões de gás Hélio como gás de purga a 150, 250 e 350 °C na amostra MG 30: (A) 35 cm^3/min ; (B) 50 cm^3/min ; (C) 70 cm^3/min .

Na Figura 5.58 são mostrados as curvas de dessorção experimentais de ZLC juntamente com as simulações do modelo de controle no microporo para geometria esférica do cristal para a amostra Puralex MG 50 nas vazões 35, 50 e 70 cm^3/min :

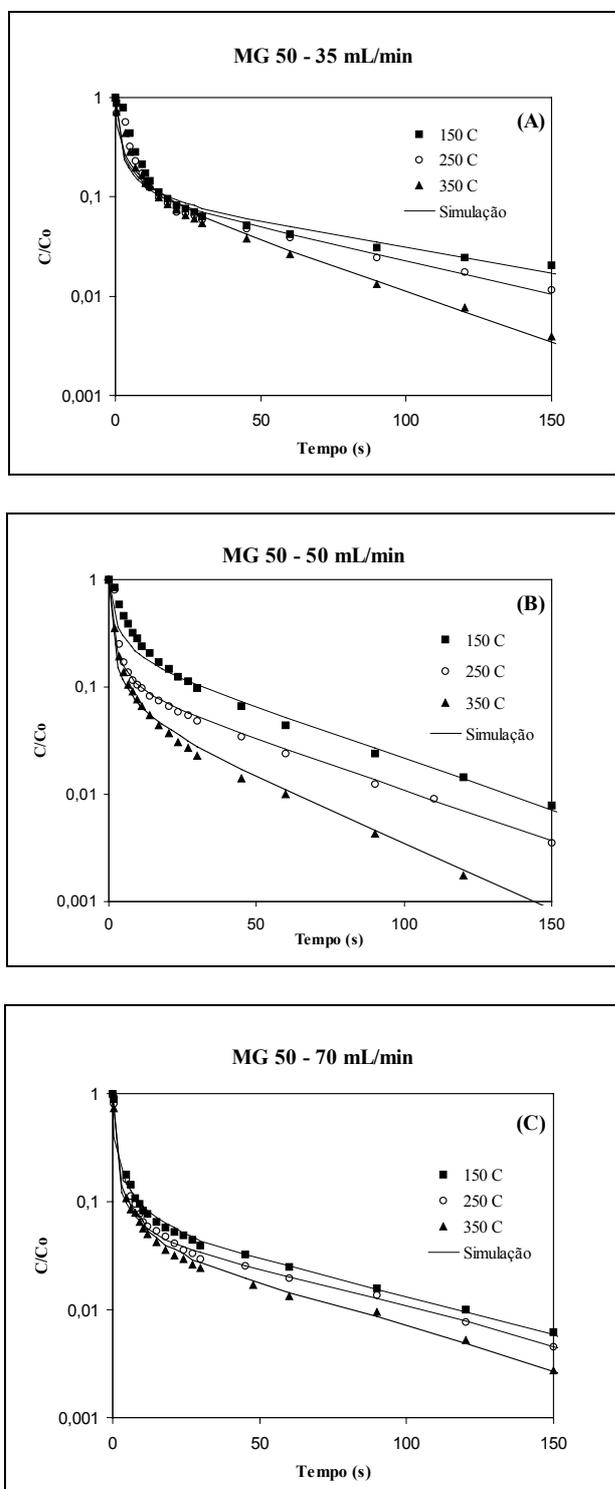


Figura 5.58. Curvas de dessorção do ZLC e simulações com modelo de controle nos microporos para geometria esférica no cristal, com diferentes vazões de gás Hélio como gás de purga a 150, 250 e 350 $^{\circ}\text{C}$ na amostra MG 50: (A) 35 cm^3/min ; (B) 50 cm^3/min ; (C) 70 cm^3/min .

Na Figura 5.59 são mostrados as curvas de dessorção experimentais de ZLC juntamente com as simulações do modelo de controle no microporo para geometria esférica do cristal para a amostra Puralox MG 70 nas vazões 35, 50 e 70 cm^3/min :

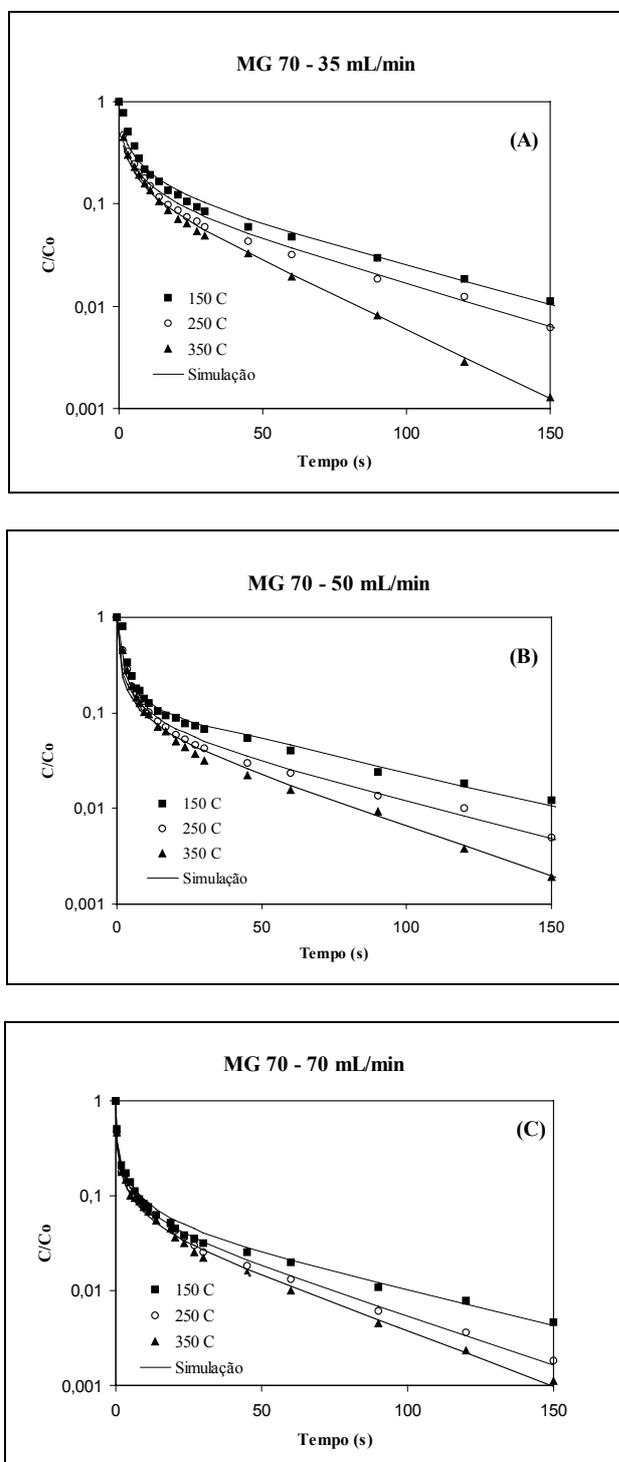


Figura 5.59. Curvas de dessorção do ZLC e simulações com modelo de controle nos microporos para geometria esférica no cristal, com diferentes vazões de gás Hélio como gás de purga a 150, 250 e 350 °C na amostra MG 70: (A) 35 cm^3/min ; (B) 50 cm^3/min ; (C) 70 cm^3/min .

A Tabela 5.18 mostra para geometria de placa plana que os valores médios de K e D_c/l^2 e a condição $\gamma(1+K)$ nas temperaturas na faixa de 150-350 °C, sendo que os valores de D_c/l^2 estão no intervalo de $(8,5 - 15,3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $(8,0 - 10,4) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $(6,8 - 11,3) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para as amostras adsorventes MG 30, MG 50 e MG 70, respectivamente. Os valores de D_c/l^2 também são valores médios de experimentos nas vazões no intervalo de 30–70 cm^3/min . Foi observado que os erros médios são menores que 27 % do valor medido experimentalmente. Conforme os resultados da Tabela 5.18, pode-se observar que os valores de D_c/l^2 são no geral coerentes e a condição $\gamma(1+K) < 0,5$ para geometria de placa plana para controle nos microporos é também satisfeita.

Tabela 5.18. Parâmetros médios K e D_c/l_c^2 para três diferentes vazões: 35, 50 e 70 cm^3/min obtidos pela simulação do ZLC, considerando geometria de placa plana na região para tempos longos nas três 3 amostras de hidrotalcita.

MG30			
T (K)	\bar{K} (-)	$\overline{D_c/l^2} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\gamma(1+K)$
423	$40,6 \pm 1,6$	$8,5 \pm 3,3$	0,38
523	$32,8 \pm 1,8$	$10,9 \pm 2,8$	0,27
623	$30,1 \pm 1,9$	$15,3 \pm 4,1$	0,26
MG50			
T (K)	\bar{K} (-)	$\overline{D_c/l^2} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\gamma(1+K)$
423	$46,6 \pm 0,3$	$8,2 \pm 1,9$	0,42
523	$40,2 \pm 1,1$	$8,0 \pm 1,5$	0,24
623	$39,1 \pm 1,9$	$10,4 \pm 1,5$	0,23
MG70			
T (K)	\bar{K} (-)	$\overline{D_c/l^2} \times 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\gamma(1+K)$
423	$33,9 \pm 3,2$	$6,8 \pm 0,1$	0,25
523	$29,9 \pm 0,8$	$9,3 \pm 0,8$	0,21
623	$21,3 \pm 1,9$	$11,3 \pm 0,7$	0,14

Na Figura 5.60 são mostradas as curvas de dessorção experimentais de ZLC juntamente com as simulações do modelo para controle no microporo considerando geometria de placa plana no cristal, para a amostra Puralox MG 30 nas vazões 35, 50 e 70 cm³/min:

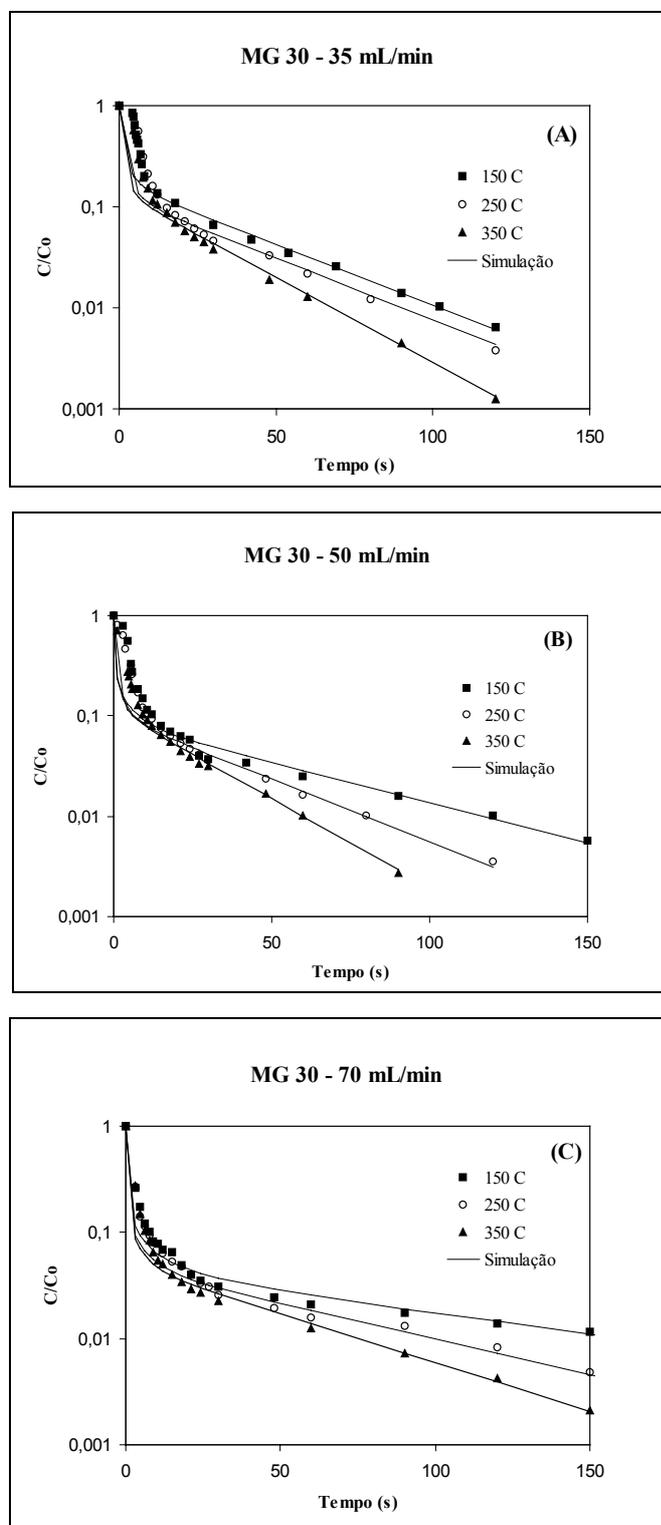


Figura 5.60. Curvas de dessorção do ZLC e simulações com modelo de controle nos microporos para geometria de placa plana no cristal, com diferentes vazões de gás Hélio como gás de purga a 150, 250 e 350 °C na amostra MG 30: (A) 35 cm³/min; (B) 50 cm³/min; (C) 70 cm³/min.

Na Figura 5.61 são mostradas as curvas de dessorção experimentais de ZLC juntamente com as simulações do modelo para controle no microporo considerando geometria de placa plana no cristal, para a amostra Puralox MG 50 nas vazões 35, 50 e 70 cm³/min:

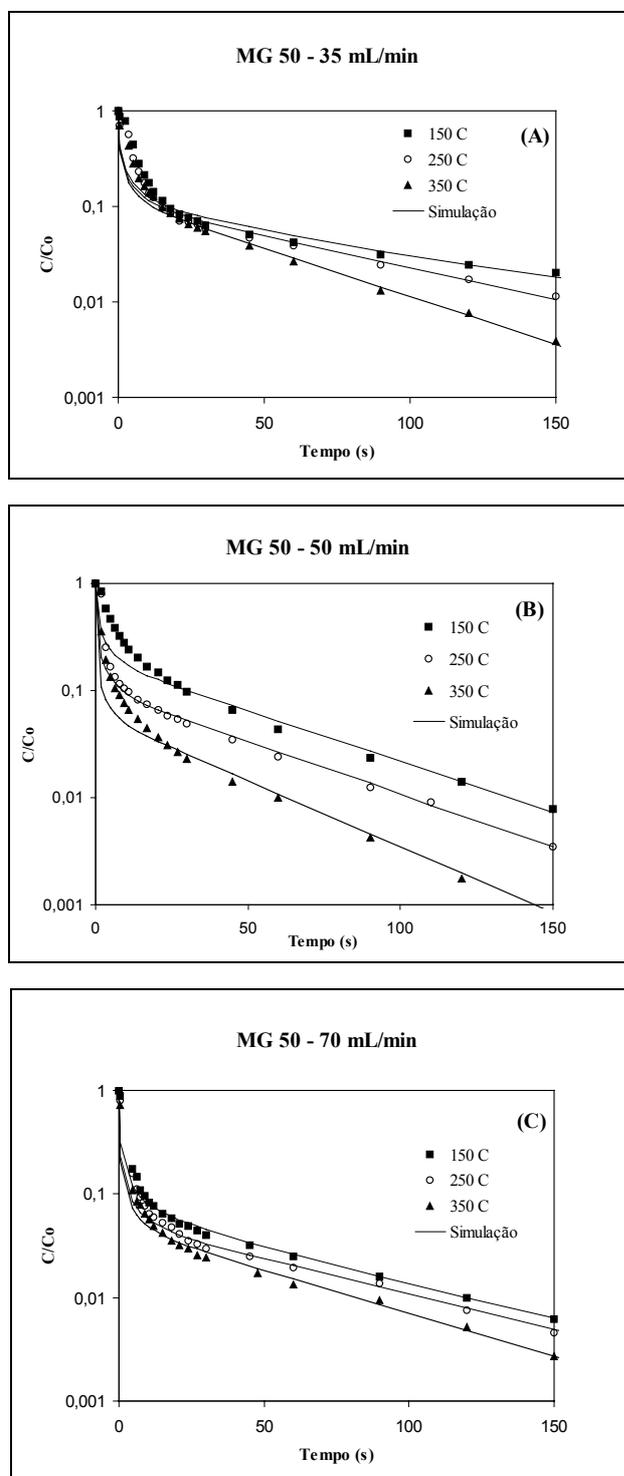


Figura 5.61. Curvas de dessorção do ZLC e simulações com modelo de controle nos microporos para geometria de placa plana no cristal, com diferentes vazões de gás Hélio como gás de purga a 150, 250 e 350 °C na amostra MG 50: (A) 35 cm³/min; (B) 50 cm³/min; (C) 70 cm³/min.

Na Figura 5.62 são mostradas as curvas de dessorção experimentais de ZLC juntamente com as simulações do modelo para controle no microporo considerando geometria de placa plana no cristal, para a amostra Puralox MG 70 nas vazões 35, 50 e 70 cm^3/min :

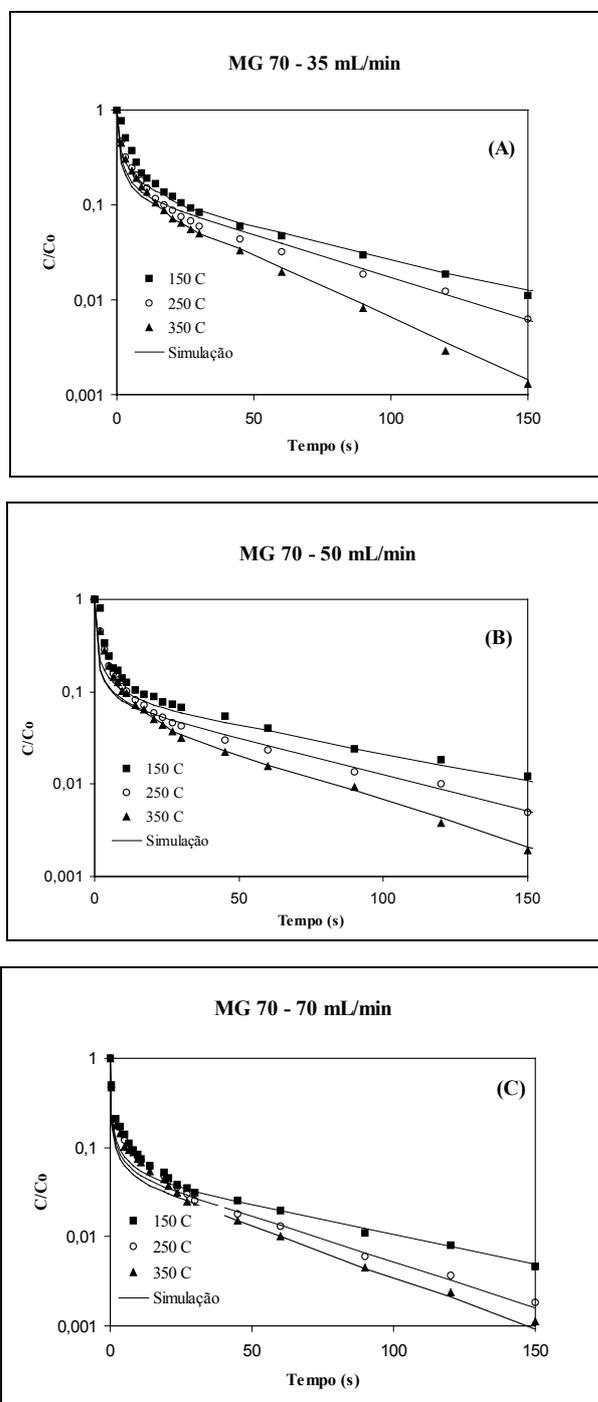


Figura 5.62. Curvas de dessorção do ZLC e simulações com modelo de controle nos microporos para geometria de placa plana no cristal, com diferentes vazões de gás Hélio como gás de purga a 150, 250 e 350 $^{\circ}\text{C}$ na amostra MG 70: (A) 35 cm^3/min ; (B) 50 cm^3/min ; (C) 70 cm^3/min .

A Figura 5.60 mostra os resultados experimentais e a simulação para a amostra MG 30, na Figura 5.61 para a amostra MG 50 e a Figura 5.62 para a amostra MG 70, mostrando boa concordância entre os resultados experimentais e as simulações usando o método para tempos longos para o método de geometria de placa plana para os microcristais. Na região de tempos curtos (ST), onde a dessorção é muito rápida, o método encontra maiores problemas em se ajustar aos dados comparando com o método de geometria esférica.

Na Tabela 5.19 encontram-se os valores do erro ARE obtido entre os dados experimentais e as simulações com os modelos com controle nos microporos para geometria esférica e geometria de placa plana, somente para a região de tempos longos para as amostras de hidrotalcita MG 30, MG 50 e MG 70 para diferentes vazões e diferentes temperaturas:

Tabela 5.19. Valores do erro ARE (%) no ZLC para geometria esférica e geometria de placa plana, para tempos longos para as amostras de hidrotalcita para diferentes vazões e diferentes temperaturas.

$Q_p = 35 \text{ cm}^3/\text{min}$						
Modelo	Geometria Esférica			Geometria de Placa Plana		
T (°C)	MG 30	MG 50	MG 70	MG 30	MG 50	MG 70
150	7,0	9,9	8,5	5,7	9,8	8,5
250	10,1	8,8	10,2	7,7	9,2	12,1
350	9,1	7,9	5,7	7,1	6,9	6,8
$Q_p = 50 \text{ cm}^3/\text{min}$						
Modelo	Geometria Esférica			Geometria de Placa Plana		
T (°C)	MG 30	MG 50	MG 70	MG 30	MG 50	MG 70
150	10,4	7,3	7,5	10,7	8,0	9,4
250	9,8	6,3	9,3	6,9	4,8	7,9
350	8,1	9,9	9,9	5,8	7,2	5,3
$Q_p = 70 \text{ cm}^3/\text{min}$						
Modelo	Geometria Esférica			Geometria de Placa Plana		
T (°C)	MG 30	MG 50	MG 70	MG 30	MG 50	MG 70
150	13,7	4,0	9,8	9,8	5,1	3,2
250	12,7	8,3	10,3	10,8	4,8	7,0
350	12,8	7,9	9,1	6,5	7,7	6,3

Observando a Tabela 5.19 para os erros ARE para controle nos microporos, observa-se que os valores para o modelo de placa plana, em geral foram menores. Mas deve-se considerar que esses valores são apenas para a região de tempos longos. Comparando as Figuras 5.57 a 5.59 com as Figuras 5.60 a 5.62, observa-se que o modelo para placa plana encontrou maior dificuldade de ajustar aos valores experimentais nos tempos iniciais comparando ao modelo de geometria esférica. Muitos autores têm reportado a dificuldade de descrever aceitavelmente toda dessorção, principalmente no período inicial, onde em alguns resultados em ambos modelos, este fato foi confirmado.

Ambos modelos para microporos para as duas geometrias de cristais ajustadas, apresentaram a mesma ordem de grandeza dos modelos obtidos pelas curvas de *Up-Takes*.

Como as análises de microscopia eletrônica de varredura não esclareceram completamente a geometria da micropartículas (Figuras 5.6 e 5.7) e o critério $\gamma(1+K)$ foi satisfeito em ambos casos de geometria testadas, para definição a geometria da micropartícula foi utilizado o critério proposto por Cavalcante Jr. et al. (1997), conforme descrito nas equações (3.48) e (3.49) mostrados nas Figuras 5.63 a 5.65.

Os resultados apresentados na análise das Figuras 5.63 a 5.65 mostram claramente um valor de coeficiente linear negativo, correspondente ao valor de $-1/L$ na equação (3.48), o que concorda com a transferência de massa controlada por difusão nos microporos que considera micropartículas de geometria esférica (Cavalcante Jr. et al., 1997).

A Figura 5.63 avalia os dados experimentais segundo as equações (3.48) e (3.49) nas curvas de dessorção experimentais de ZLC para os modelos com controle nos microporos para geometria esférica e geometria de placa plana para a amostra Puralox MG 30 nas vazões 35, 50 e 70 cm^3/min :

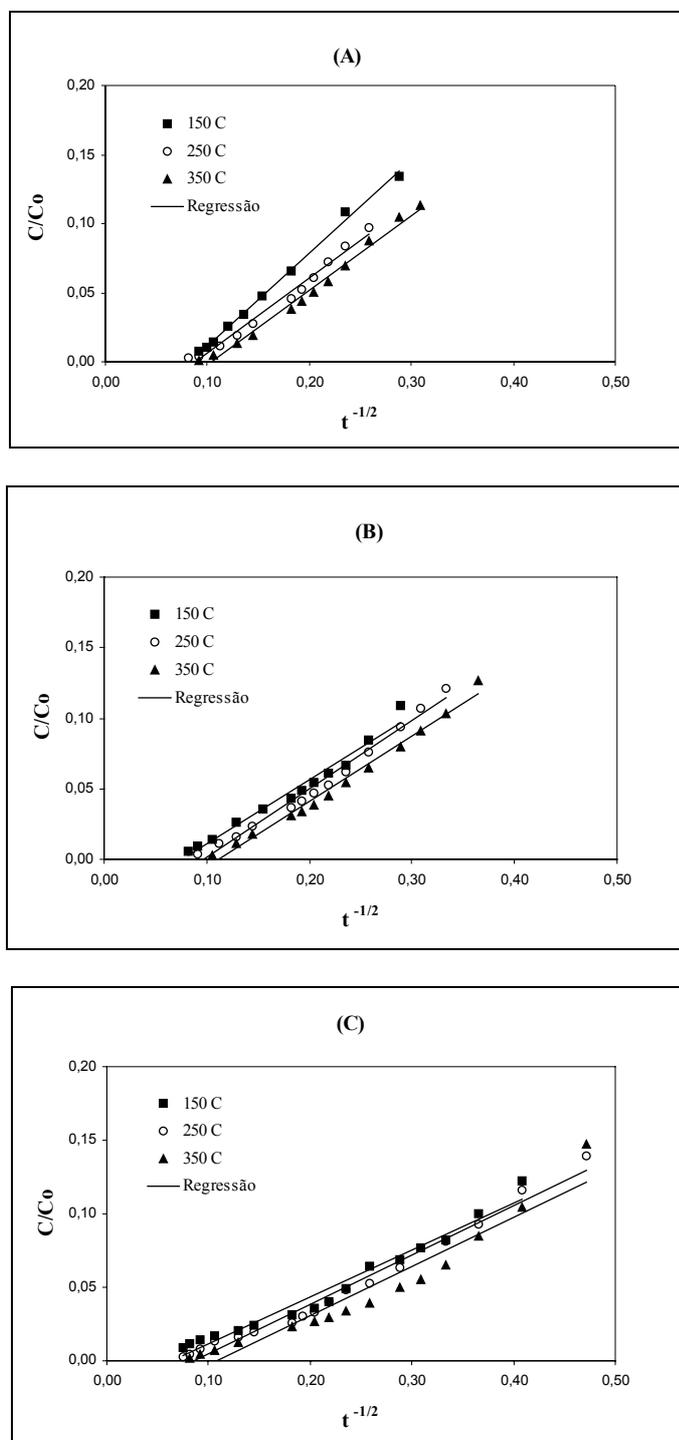


Figura 5.63. Curvas de dessorção experimentais C/C_0 vs $t^{-1/2}$ para a comparação do tipo de geometria aplicável ao controle no microporo do ZLC a 150, 250 e 350 °C na amostra MG 30, com diferentes vazões de purga: (A) 35 cm^3/min ; (B) 50 cm^3/min ; (C) 70 cm^3/min .

A Figura 5.64 avalia os dados experimentais segundo as equações (3.48) e (3.49) nas curvas de dessorção experimentais de ZLC para os modelos com controle nos microporos para geometria esférica e geometria de placa plana para a amostra Puralox MG 50 nas vazões 35, 50 e 70 cm^3/min :

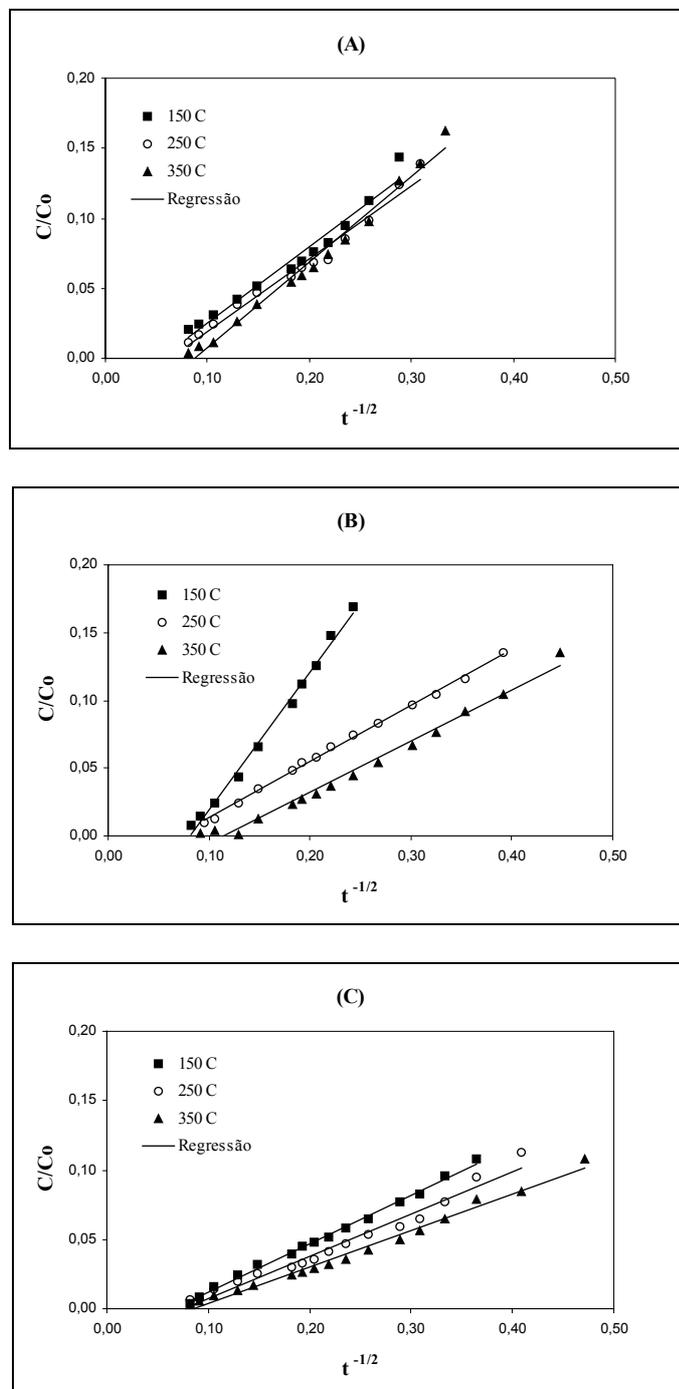


Figura 5.64. Curvas de dessorção experimentais C/C_0 vs $t^{-1/2}$ para a comparação do tipo de geometria aplicável ao controle no microporo do ZLC a 150, 250 e 350 °C na amostra MG 50, com diferentes vazões de purga: (A) 35 cm^3/min ; (B) 50 cm^3/min ; (C) 70 cm^3/min .

A Figura 5.65 avalia os dados experimentais segundo as equações (3.48) e (3.49) nas curvas de dessorção experimentais de ZLC para os modelos com controle nos microporos para geometria esférica e geometria de placa plana para a amostra Puralox MG 70 nas vazões 35, 50 e 70 cm^3/min :

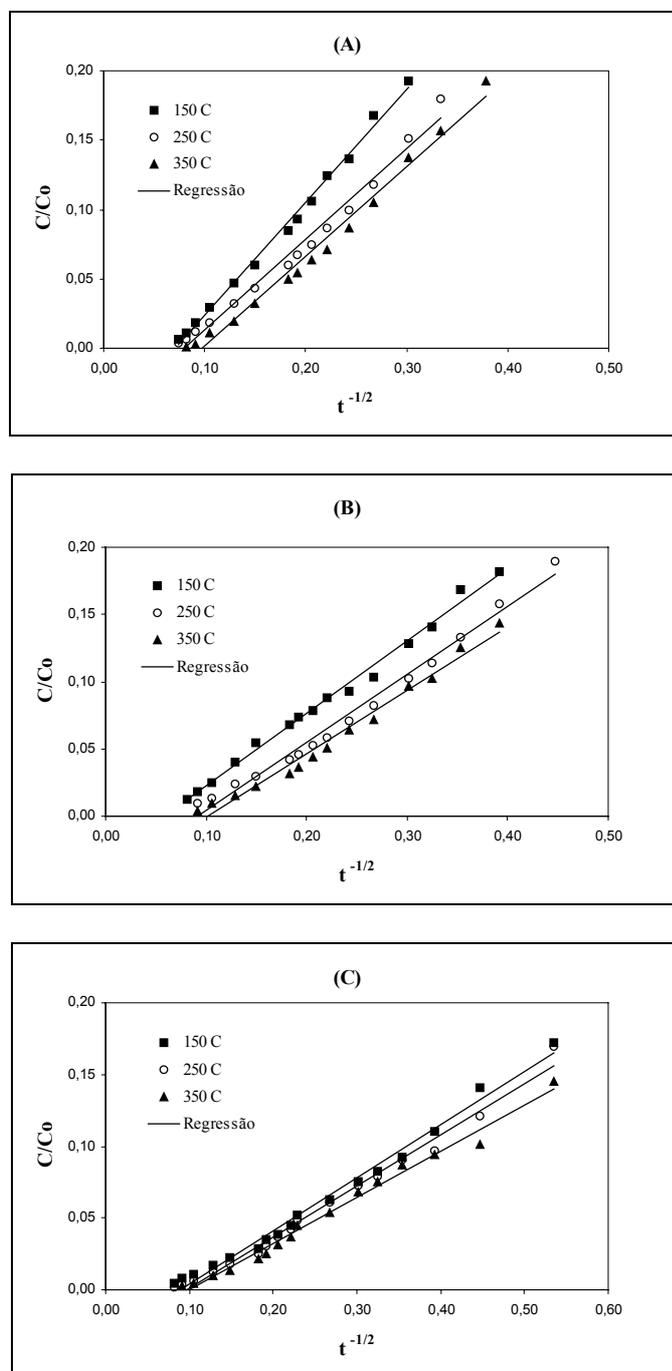


Figura 5.65. Curvas de dessorção experimentais C/C_0 vs $t^{-1/2}$ para a comparação do tipo de geometria aplicável ao controle no microporo do ZLC a 150, 250 e 350 °C na amostra MG 70, com diferentes vazões de purga: (A) 35 cm^3/min ; (B) 50 cm^3/min ; (C) 70 cm^3/min .

No que se refere aos dados cinéticos obtidos pelo método de ZLC para curvas de dessorção para CO₂ nas três amostras de hidrotalcita testadas em três vazões: 30, 50 e 70 cm³/min, observou-se que a transferência de massa é controlada por difusão nos microporos e a geometria esférica (Tabela 5.16) representa satisfatoriamente o modelo aplicável ao sistema.

Ding e Alpay (2000b) obtiveram valores dos coeficientes de LDF (*Linear Driving Force*) para transferência de massa para o CO₂ em um leito com hidrotalcitas (sendo do tipo K₂CO₃) através de curvas de rupturas na temperatura de 400 °C e pressão de 1,14 bar. O controle por macroporo foi considerado por meio de difusão do tipo Knudsen. Esses autores obtiveram valores de difusão efetiva de 3,3 x 10⁻⁷ m²/s (1,72 x 10⁻³ s⁻¹). Os valores de transferência de massa (k) na adsorção e dessorção foram diferentes, indicando que a adsorção não foi física, podendo ainda levantar a hipótese de difusão superficial no processo.

Comparando os valores obtidos na Tabela 5.16 com os valores de Ding e Alpay (2000b), é observado que eles estão na mesma ordem de grandeza, aumentando a confiabilidade no modelo usado no ZLC. Através de curvas de rupturas na célula de ZLC, foi confirmado que os passos de adsorção e dessorção são os mesmos, portanto o processo é reversível e é caracterizado por apresentar adsorção física. De fato, isto foi confirmado pelo valor médio da energia de ativação para difusão no microporo é **5,09 ± 0,77 kJ/mol** encontrado em três temperaturas diferentes.

Comparados os valores de ZLC com os valores dos modelos cinéticos para as curvas de *Up-Take* de difusão homogênea e Maxwell-Stefan obtidos por microgravimetria encontrou-se um desvio de dez vezes maior na ordem de grandeza do ZLC em relação a esses métodos microgravimétricos. Os valores médios de difusão no ZLC aumentaram com a temperatura, conforme o esperado. Os valores de difusão foram muito próximos, devido ao fato das temperaturas de análise serem elevadas para o tipo de metodologia empregada, esse efeito também era esperado. Esses dados para o ZLC são de grande importância para o estudo do problema de remoção do dióxido de carbono por adsorção em alta temperatura, possibilitando assim desenvolver um processo híbrido para produção de hidrogênio por reforma a vapor, acoplada com adsorção de CO₂.

5.2.6. Resultados Experimentais e Ajustados para as Curvas de Rupturas

Para a construção da isoterma de equilíbrio dinâmica na coluna de adsorção de CO_2 com a hidrotalcita como adsorvente, poderia-se fazer diversas curvas de rupturas, onde cada curva representaria um ponto de equilíbrio. Outra técnica mais prática é ensaios com passos em degraus, onde cada degrau corresponde um ponto da isoterma de equilíbrio.

As Figuras 5.66 a 5.68 representam as curvas experimentais obtidas para as amostras MG 30, MG 50 e MG 70, para temperaturas na faixa de 150 a 430 °C, sendo que cada interrupção nos dados experimentais nas curvas representa o valor de tempo inicial para o próximo passo de aumento de concentração (próximo degrau):

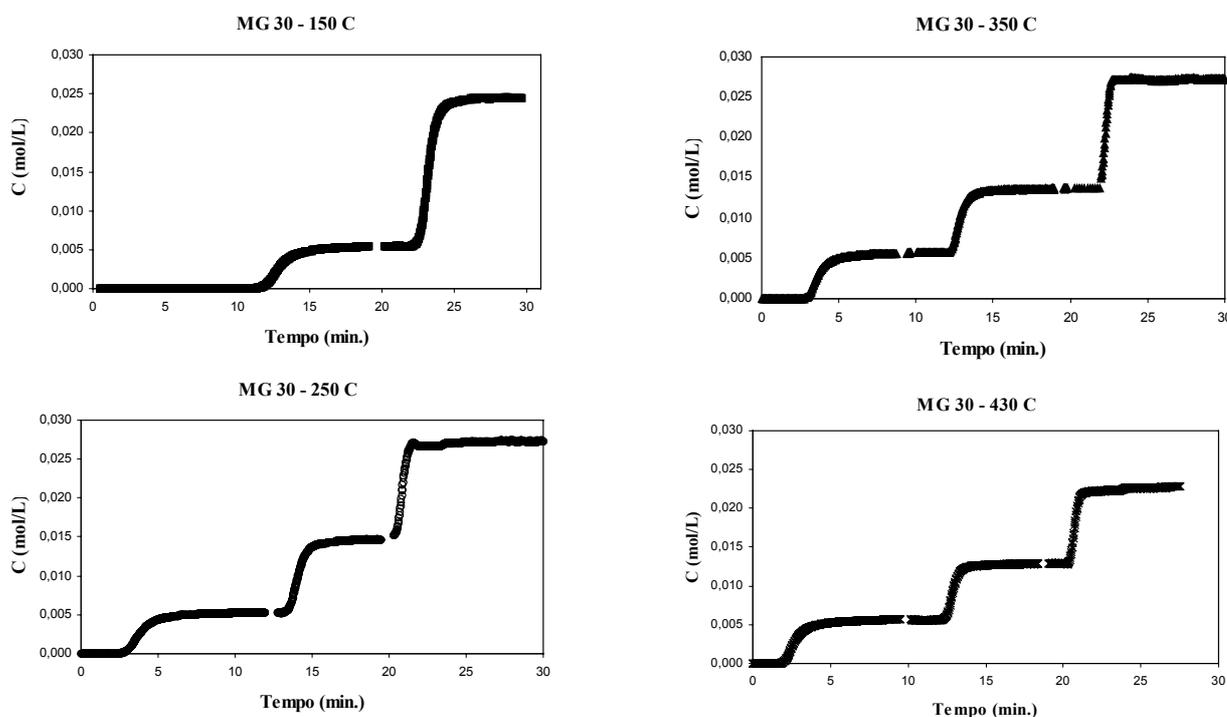


Figura 5.66. Curvas de rupturas de CO_2 em degraus sobre hidrotalcita em diferentes temperaturas para a amostra MG 30.

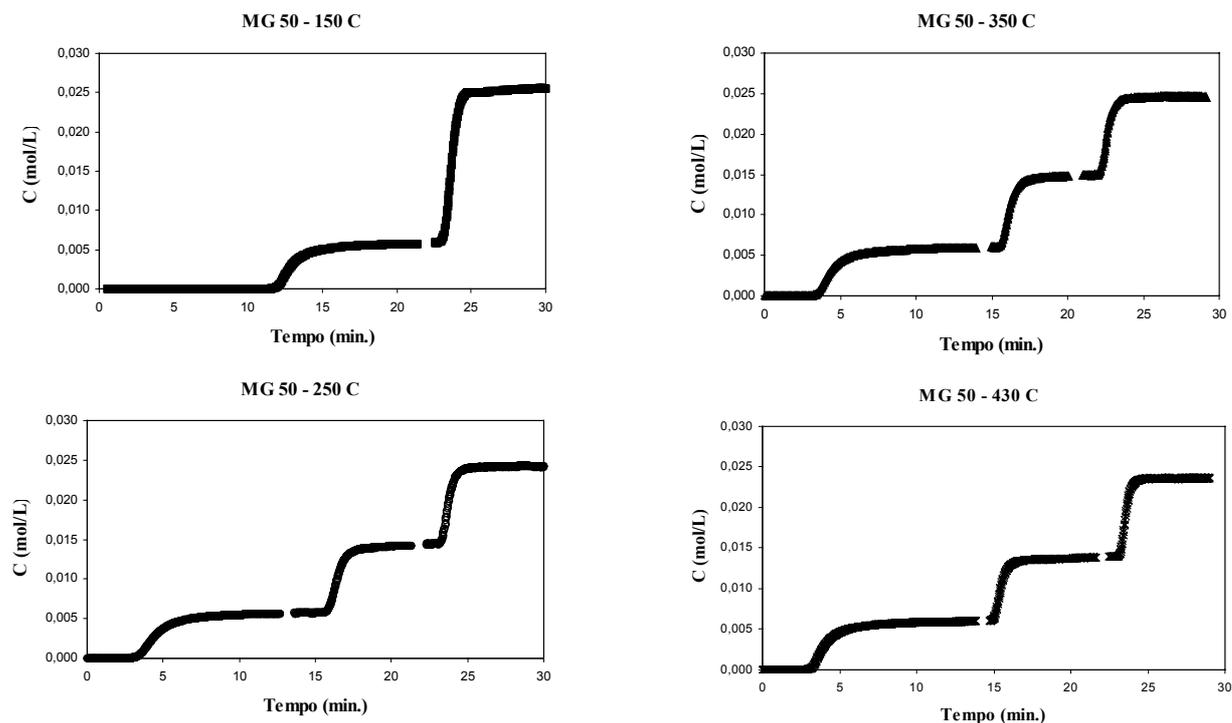


Figura 5.67. Curvas de rupturas de CO₂ em degraus sobre hidrotalcita em diferentes temperaturas para a amostra MG 50.

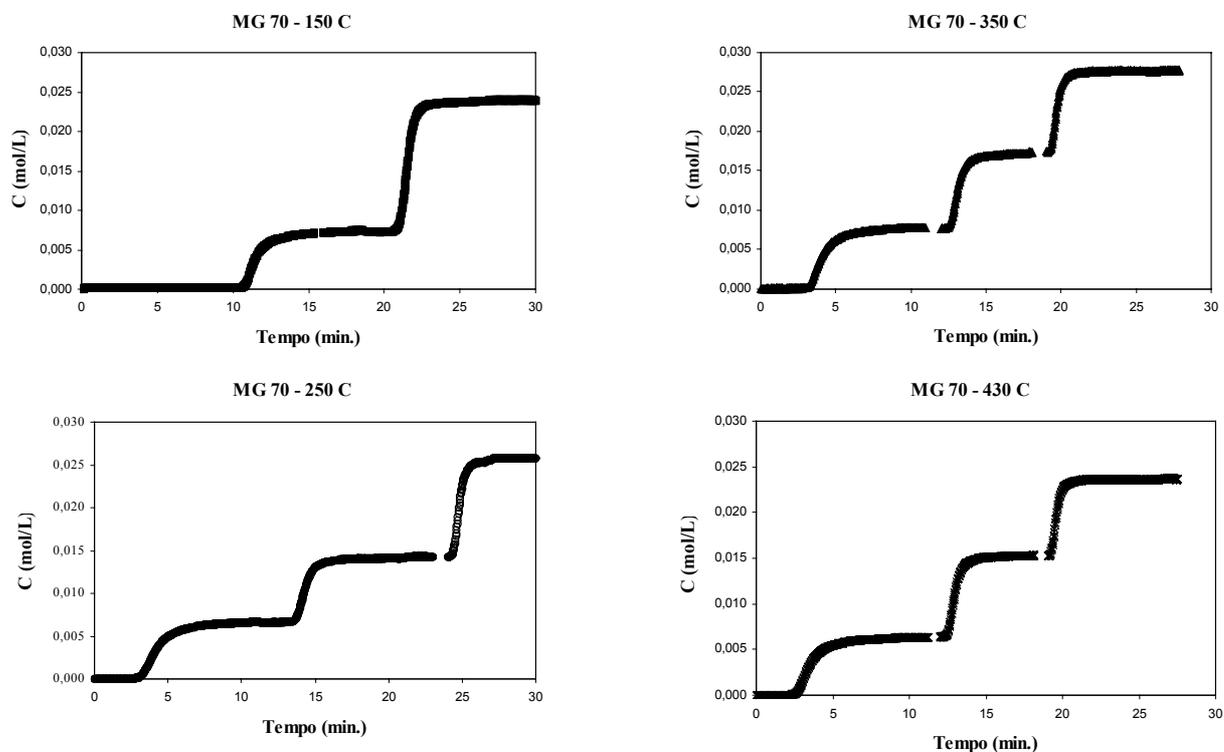


Figura 5.68. Curvas de rupturas de CO₂ em degraus sobre hidrotalcita em diferentes temperaturas para a amostra MG 70.

As Figuras 5.69 a 5.71 apresentam as isotermas de adsorção obtidas no leite, juntamente com o modelo proposto do tipo de Langmuir, onde os valores de q foram obtidos a partir dos tempos estequiométricos das curvas de rupturas em degraus (Figuras 5.65 a 5.68), os valores de concentração foram obtidos a partir da equação do gás ideal para cada temperatura na pressão parcial de CO_2 no leite:

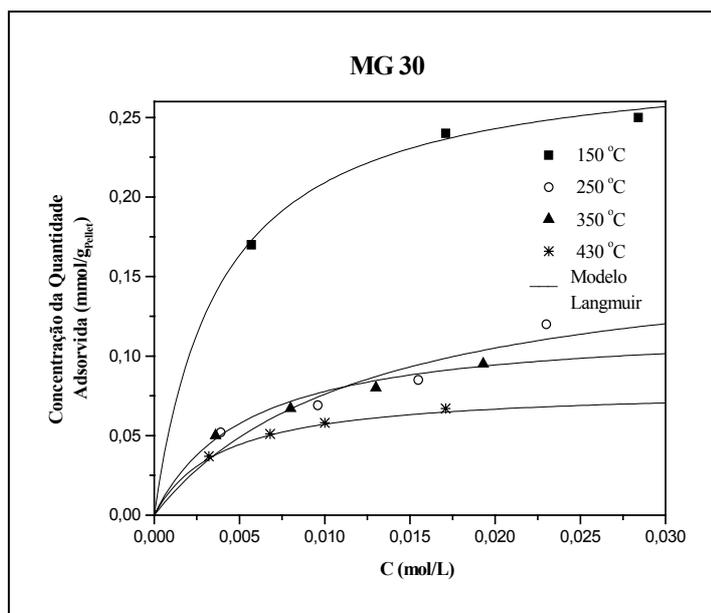


Figura 5.69. Isotermas de adsorção de CO_2 obtidas pelas curvas de rupturas em degraus para a amostra MG 30 a 150, 250, 350 e 430 °C.

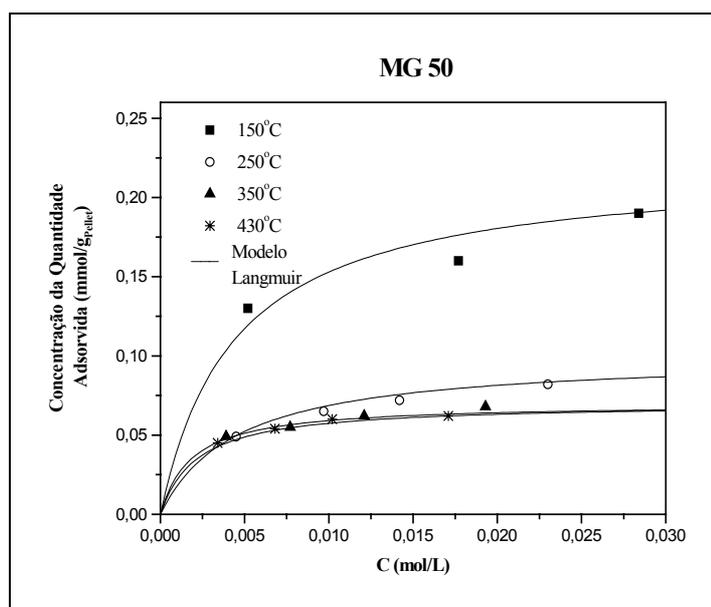


Figura 5.70. Isotermas de adsorção de CO_2 obtidas pelas curvas de rupturas em degraus para a amostra MG 50 a 150, 250, 350 e 430 °C.

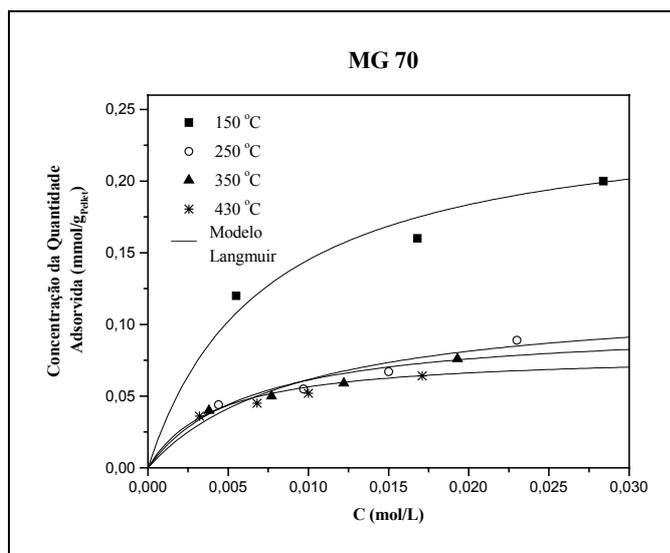


Figura 5.71. Isotermas de adsorção de CO₂ obtidas pelas curvas de rupturas em degraus para a amostra MG 70 a 150, 250, 350 e 430 °C.

Conforme observado nas Figuras 5.69 a 5.71, existe grande diferença nas isotermas de adsorção obtidas no leito a 150°C em relação às temperaturas superiores. A mínima quantidade de pontos de equilíbrio pode apresentar erros inerentes aos parâmetros de equilíbrio.

Na Tabela 5.20 observa-se que a capacidade da monocamada das hidrotalcitas diminui com o aumento da temperatura, diferente do que é previsto no modelo teórico de Langmuir, que estabelece que os sítios de adsorção são idênticos e que o calor de adsorção é constante e portanto, a capacidade da monocamada seria independente da temperatura. Esse resultado pode ser atribuído à heterogeneidade superficial do material (Suzuki, 1990). Esses ajustes com Langmuir foram realizados em cada temperatura independentemente, dessa forma podemos classificar os parâmetros das isotermas como empíricos, sem relação direta ao modelo teórico de Langmuir. Dessa forma, partiu-se desses valores para calcular o equilíbrio local no leito durante as simulações das curvas de ruptura, já que foram obtidos diretamente do tempo estequiométrico do leito com adsorvente.

Tabela 5.20. Valores das constantes de Langmuir para cada hidrotalcita em cada temperatura.

Temperatura (°C)	MG 30		MG 50		MG 70	
	q _m (mmol/g)	b (L/mol)	q _m (mmol/g)	b (L/mol)	q _m (mmol/g)	b (L/mol)
150	0,29	258,03	0,22	227,85	0,26	138,09
250	0,17	80,82	0,10	219,06	0,12	105,21
350	0,12	183,89	0,07	459,61	0,10	157,72
430	0,08	248,95	0,07	544,34	0,08	239,58

As Figuras 5.72 a 5.74 mostram os resultados das curvas de rupturas obtidas para cada amostra em cada temperatura, juntamente com os ajustes do modelo proposto na seção 3.10.3:

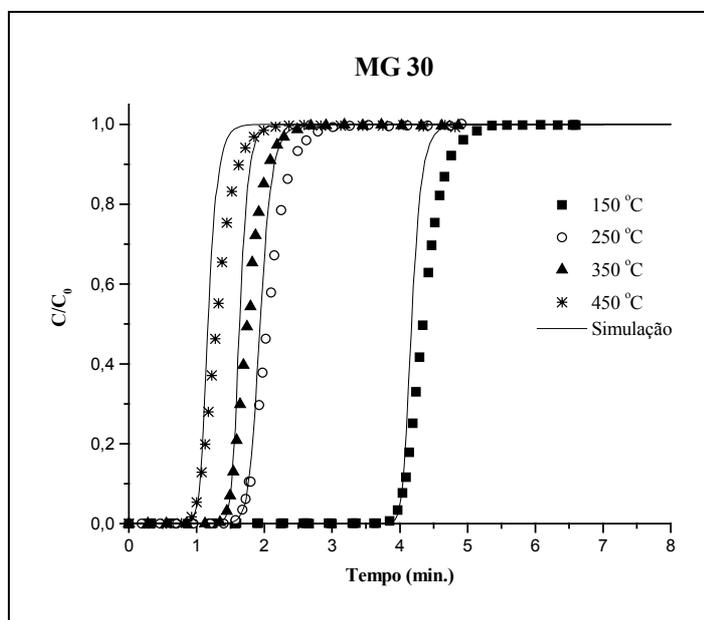


Figura 5.72. Curvas de rupturas adsorção de CO₂ experimentais e simuladas numericamente à pressão de 1 bar para MG 30, a 150, 250, 350 e 430 °C.

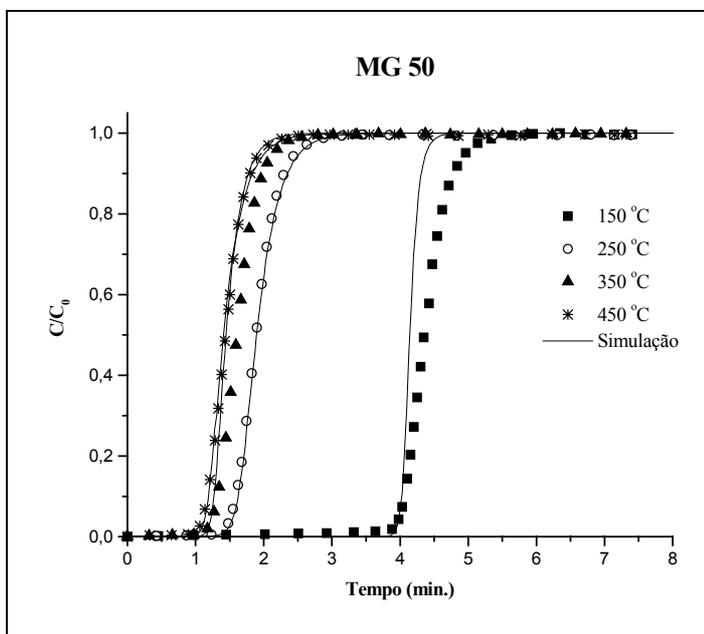


Figura 5.73. Curvas de rupturas adsorção de CO₂ experimentais e simuladas numericamente à pressão de 1 bar para MG 50, a 150, 250, 350 e 430 °C.

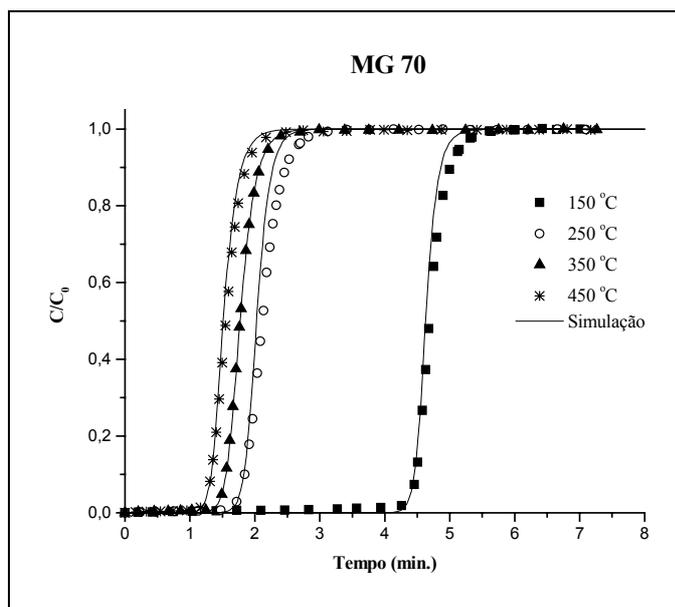


Figura 5.74. Curvas de rupturas adsorção de CO_2 experimentais e simuladas numericamente à pressão de 1 bar para MG 70, a 150, 250, 350 e 430 °C.

As Figuras de 5.72 a 5.74 apresentam os resultados experimentais e o ajuste numérico do modelo apresentado na seção 3.10.3. Observa-se que o modelo foi capaz de descrever satisfatoriamente os resultados obtidos para a MG 70, apesar de alguns desvios dos resultados experimentais observados para a MG 30 e MG 70. Um fato importante, é que todas as amostras apresentam alta capacidade de adsorção de CO_2 a temperaturas elevadas em comparação com adsorventes comercialmente utilizados como as zeólitas ou carvão que são obtidas a temperaturas inferiores a 150 °C (Kikkinides et al., 1993, Peck & Yang, 1995).

Na Tabela 5.21, apresentam-se os valores dos parâmetros de operação apenas em cada temperatura, já que as amostras apresentam *pellets* do mesmo tamanho e mesma porosidade de leito ($\epsilon = 0,41$). Considerou-se o valor de tortuosidade nos poros $\tau_p = 3$ e o valor de raio do poro $r_{\text{Poros}} = 2,75$ Angstrom (obtido no Autosorb – método HK). Lembrando que o comprimento do leito $L_C = 16,2$ cm, diâmetro do leito $d_c = 2,17$ cm, a vazão é fixa $Q = 50$ mL/min e diâmetro médio equivalente da partícula é 0,54 cm.

Tabela 5.21. Valores dos parâmetros usados no modelo para as curvas de rupturas em cada temperatura para as todas as hidrotalcitas.

T_{Op} (°C)	150	250	350	430
$\mu \times 10^6$ (kg/ms)	17,60	9,64	6,41	5,03
ρ (kg/m ³)	1,27	1,03	0,86	0,76
u (cm/min)	19,32	23,88	28,44	32,04
$D_K \times 10^4$ (m ² /s)	8,27	9,20	10,04	10,66
$D_m \times 10^5$ (m ² /s)	2,12	3,09	4,21	5,21
$D_p \times 10^6$ (m ² /s)	6,89	9,96	13,47	16,56
Re (-)	3,1	5,6	8,4	10,6
Sc (-)	0,652	0,303	0,177	0,127
Sh (-)	3,85	4,08	4,21	4,28
K_F (m/s)	0,909	1,399	1,968	2,477
Bi (-)	712,4	758,5	788,9	807,7
Pe (-)	35,7	33,3	31,3	29,9
D_p/R_p^2 (1/s)	0,945	1,366	1,848	2,272

A Tabela 5.21 apresenta os valores de operação e números adimensionais calculados analiticamente. Pelos valores do número de Reynolds observa-se que o regime de escoamento é laminar. O valor de Peclet é inversamente proporcional à dispersão, demonstrando que a dispersão aumenta com a temperatura, como esperado, já que a velocidade do gás aumenta dentro do leito devido ao aumento de temperatura para cada ensaio. Sendo assim, a transferência de massa no filme também aumenta com o aumento de temperatura, devido ao fato que ao mesmo tempo ocorre à redução da espessura do filme e aumento da entropia no sistema. Pelos valores de K_F encontrados e pelos altos números de Biot, podemos concluir que o controle será fundamentalmente nos microporos. Os valores de D_p/r_p^2 foram usados principalmente para estimar o tipo de controle difusivos nas amostras adsorventes, na região de macroporos ou microporos, segundo o critério $\gamma(1+K)$ para o método ZLC de medidas cinéticas de adsorção.

Na Tabela 5.22 temos os valores encontrados para K_S (constante de transferência de massa no interior do sólido) obtidos através do ajuste numérico aos dados experimentais com os respectivos erros entre os dados experimentais para cada simulação. Lembrando que o erro é obtido pela diferença das áreas antes das rupturas nos dados experimentais em relação aos dados obtidos por simulação numérica:

Tabela 5.22. Valores de K_S e erros obtidos na simulação nas curvas de rupturas para cada amostra em cada temperatura.

Temp. (°C)	MG 30		MG 50		MG 70	
	K_S (min^{-1})	Erro (%)	K_S (min^{-1})	Erro (%)	K_S (min^{-1})	Erro (%)
150	15	3,8	15	9,5	20	5,1
250	30	12,3	5	0,5	16	0,1
350	22	7,9	6	9,8	10	0,3
430	15	11,3	5	6,4	9	3,4

O ajuste numérico para a avaliação do K_S foi efetuado considerando o valor do número de Peclet inicial previamente determinado pela correlação da equação (3.85). Para cada amostra, os valores de K_S deveriam aumentar com a temperatura, mas como K_S é função da isoterma (equação 3.82) que demonstrou-se não ser linear conforme descrito no modelo usado, isso pode influenciar em muito, os valores de K_S apresentados. Os valores de K_S são inferiores para a amostra MG 50 comparadas as outras duas amostras, confirmando-se o mesmo resultado ao se utilizar modelos de difusão para curvas de *Up-Takes* obtidas em sistema aberto com técnica de adsorção por microgravimetria. Mesmo assim, o modelo demonstrou ser válido para o experimento proposto, apresentando em alguns casos mínimos erros (amostra MG 70).

Devido ao fato de terem-se diferentes valores de quantidade de CO_2 adsorvidas no equilíbrio a 1,0 bar, conforme todos os resultados apresentados para as hidrotalcitas, para uma melhor análise, podemos comparar os valores da quantidade adsorvidas no equilíbrio para os três diferentes métodos experimentais: Isotermas de equilíbrio de adsorção obtidas por microgravimetria, pontos de equilíbrio das curvas de *Up-Take* obtidas por microgravimetria e curvas de ruptura para a pressão de 1,0 bar de CO_2 puro, conforme apresentado na Tabela 5.23:

Tabela 5.23. Comparação das capacidades adsorvidas no equilíbrio obtidas por diferentes métodos experimentais a pressão de 1 bar de CO₂ puro.

q_e : Quantidade Adsorvida no equilíbrio (mmol/g_{Pellet})				
Amostras	Temperatura (°C)	Isotermas Microbalança	Equilíbrio nas Curvas <i>Up-Takes</i>	Curvas de Rupturas
MG 30	150	0,435	0,329	0,349
	250	0,298	0,208	0,208
	350	0,228	0,148	0,199
	450	0,323	0,134	0,160*
MG 50	150	0,637	0,270	0,273
	250	0,513	0,186	0,142
	350	0,419	0,121	0,131
	450	0,366	0,098	0,146*
MG 70	150	0,541	0,326	0,292
	250	0,376	0,237	0,154
	350	0,302	0,148	0,161
	450	0,326	0,114	0,152*

* Valores obtidos a 430 °C devido as limitações do forno.

Observando os dados da Tabela 5.23, esperava-se encontrar valores semelhantes da quantidade adsorvida, já que os parâmetros de equilíbrio de adsorção devem ser independentes do método experimental empregado.

Os parâmetros de equilíbrio na microbalança apresentaram maiores valores em relação às outras duas técnicas utilizadas. Pois as curvas de rupturas podem ter apresentado menores valores devido ao fato das mesmas usarem grande quantidade de *pellets* oferecendo assim, grande diferença comparado ao sistema da microbalança. Houve uma boa aproximação dos dados de equilíbrio das *Up-Takes* com as curvas de rupturas. Na maioria das vezes os valores de *Up-Takes* foram menores, pois o equilíbrio final pode não ter sido atingido e devido ao fato do tipo de aquisição dos dados experimentais obtidos por microgravimetria, pois não se pode prever como se comporta o fluxo do gás no interior da microbalança em sistema aberto.

Como grande parte da literatura baseia-se em valores de equilíbrio obtidos em técnicas de equilíbrio microgravimétricas, podemos concluir que os dados da microbalança são os mais confiáveis.

5.2.7. Conclusões para a Hidrotalcita

A microscopia revelou que as hidrotalcitas apresentam estruturas lamelares, enquanto a porosimetria de mercúrio revelou grande possibilidade da presença de microporos, o que foi confirmado pela isoterma de adsorção de N₂ a 77 K. Ensaios de reversibilidade também indicaram mesoporos tipo fenda.

Para a hidrotalcita escolhida como adsorvente (MG 50), as isotermas demonstram que apesar de a quantidade adsorvida não ser elevada em torno de 450 °C, ela é significativa, pois existem poucos adsorventes para esses valores de concentrações de fase adsorvidas em altas temperaturas e apresenta boa estabilidade térmica, mecânica e razoável capacidade de ativação (regeneração). Os resultados comparados à literatura demonstram serem coerentes e que o processo é reversível desde que seja efetuada uma rápida regeneração sob vácuo, conforme observado no tipo de reversibilidade encontrada em todas as isotermas, apesar de existir uma histerese acentuada na dessorção a temperaturas inferiores a 400 °C.

A amostra MG 50 de hidrotalcita, apresentou altos valores de quantidade adsorvida a 1 bar no equilíbrio conforme demonstrado pelos ensaios termodinâmicos, nos valores de 0,637, 0,513, 0,419 e 0,366 mmol/g nas temperaturas de 150, 250, 350 e 450 °C, respectivamente. Esses valores apresentaram correspondência com valores encontrados por outros autores a 300 °C (Yong et al., 2001a).

As ativações a 500 °C apresentaram melhores resultados quando comparados a outras temperaturas, o que justifica ainda mais o uso de hidrotalcita no processo PSAR, considerando que essa será a temperatura máxima de operação. Os processos termodinâmicos cíclicos realizados comprovaram que a atividade diminui rapidamente quando a amostra não é ativada, principalmente a baixas temperaturas de adsorção.

Os modelos de Langmuir e Freundlich, ajustaram-se bem às isotermas obtidas experimentalmente, apresentando um ajuste pior a 150 °C, onde houve um comportamento quase linear das isotermas encontradas experimentalmente.

Os modelos propostos para as curvas de *Up-Take* apresentaram problemas nos valores com o aumento da temperatura, pois seus valores de D/r^2 diminuíram em alguns casos, contradizendo a teoria. Este fenômeno deve estar associado às medidas experimentais microgravimétricas, principalmente na etapa inicial de mudança do tipo de gás em sistema aberto.

Para os dados cinéticos obtidos pelo método de ZLC para curvas de dessorção para CO₂ em três amostras de hidrotalcitas foram medidos à 150, 250 e 350 °C no intervalo para 3 diferentes vazões: 30, 50 e 70 cm³/min. Os valores das constantes de tempo de difusividades (D_c/r_c^2) considerando que o modelo para geometria esférica para os microcristais melhor ajusta-se aos valores experimentais, os valores de D_c/r_c^2 estão no intervalo de $(2,1 - 3,8) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $(1,8 - 2,7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $(1,9 - 3,0) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para as amostras adsorventes MG 30, MG 50 e MG 70, respectivamente, na temperatura no intervalo de 150-350 °C. A transferência de massa é controlada por difusão nos microporos, sendo que modelos com diferentes geometrias para os microcristais apresentaram a mesma ordem de grandeza. Os modelos matemáticos adotados descreveram os resultados experimentais adequadamente.

O modelo apresentado para as curvas de rupturas das hidrotalcitas ajustou-se relativamente bem aos dados experimentais, mostrando que todas as amostras de hidrotalcita testadas apresentam boa capacidade de adsorção para o CO₂ em elevadas temperaturas de operação. Alguns ajustes apresentaram desvio, devido ao uso de parâmetros de equilíbrio empíricos nas isotermas de adsorção. Comprovou-se que a dispersão e a transferência de massa no filme aumentam com o aumento de temperatura, conforme observado pela diminuição do valor do número de Peclet e aumento de K_F . Ocorreu variação nos valores de K_S , devido à dependência direta com a isoterma de equilíbrio.

Os dados aqui apresentados para a hidrotalcita são de grande importância para o problema de remoção do dióxido de carbono por adsorção em alta temperatura, possibilitando assim, o desenvolvimento de um processo híbrido para produção de hidrogênio por reforma a vapor acoplada com adsorção de CO₂ (reator híbrido).

5.3. RESULTADOS DO CATALISADOR DE REFORMA

Uma proposta de um método mais moderno deveria considerar um sistema onde se acopla um adsorvente eficiente na remoção do CO₂, juntamente com um catalisador da reação de reforma para deslocar o equilíbrio na formação de maior quantidade de hidrogênio, sendo que ambos devem ser separados num processo eficiente, onde se obtenha altos valores de pureza e recuperação dos produtos desejados com menor custo energético. Assim, os métodos convencionais atualmente utilizados poderiam ser substituídos por um único sistema de separação e reação simultânea denominado PSAR (*Pressure Swing Adsorption Reactor*). Esse processo híbrido foi proposto pela primeira vez por Hufton et al. (1999) e posteriormente por Waldron et al. (2001), também foi analisado por simulação para configurações alternativas por Xiu et al. (2002a, 2002b).

Neste trabalho, propõe-se um sistema onde se utiliza hidrotalcita, como adsorvente, juntamente com um catalisador da reação de reforma comercial de Níquel/Alumina numa linha de reação constituída por um reator tubular, operando a pressão total de 1,0 atm, onde o gás metano reage com vapor de água, com o objetivo de aumentar a formação de hidrogênio. É claro que existe o problema da operação em alta pressão (5 bar) requerido para tal processo. Portanto, inicialmente fez-se apenas testes cinéticos à pressão atmosférica para observar o comportamento da cinética do reator.

5.3.1. Resultados do Reator Preenchido Somente com o Catalisador Puro

Na Figura 5.75, tem-se a comparação da conversão e velocidade de reação para os dois tipos de razões estequiométricas utilizadas metano:vapor (1:3 e 1:5) que foram escolhidas como proposto por Hufton et al. (2000) para o reator híbrido. Para isso, o reator foi carregado com 3 g de catalisador de reforma virgem.

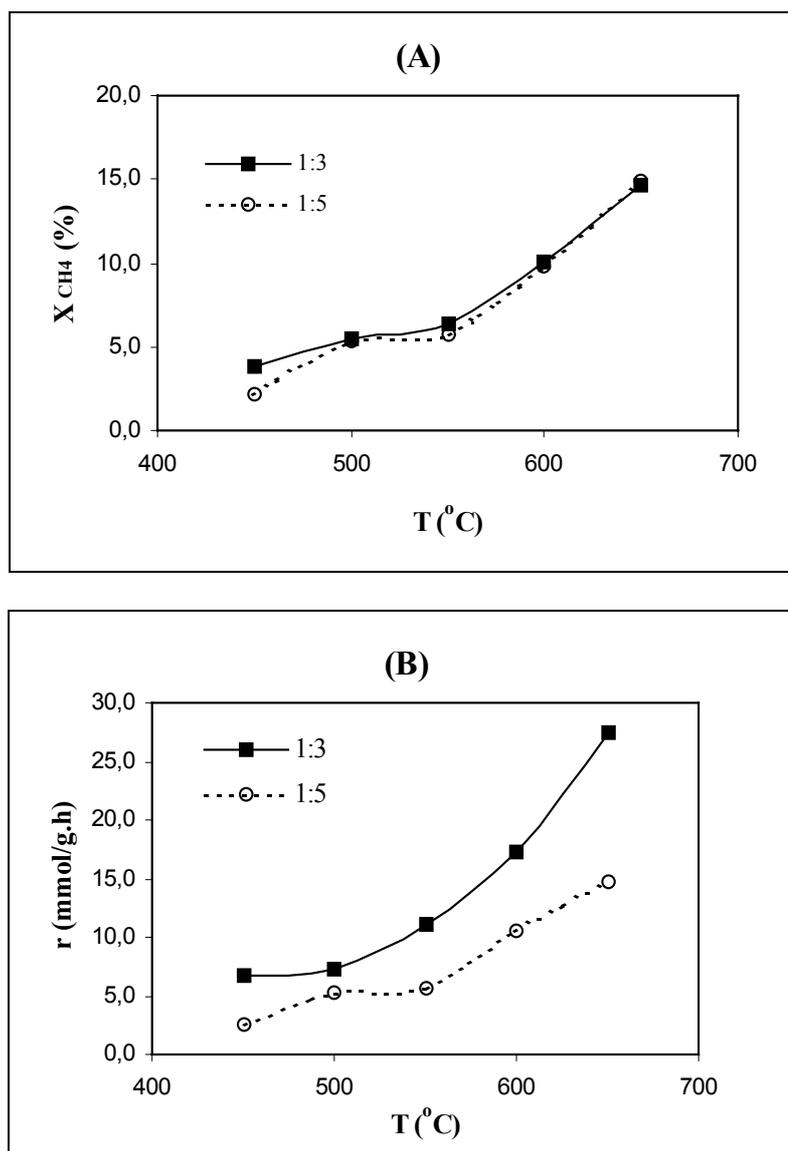


Figura 5.75. Conversões (A) e taxa de reação (B) obtidas em reator tubular diferencial em diferentes razões de alimentação metano:água.

Conforme observado na Figura 5.75 os resultados em reator diferencial com catalisador virgem para a razão $CH_4:H_2O=1:3$ apresentaram valores próximos de conversão (Figura 5.75A) e maiores valores de velocidade de reação (Figura 5.75B) comparados a razão $CH_4:H_2O=1:5$. Portanto, todo trabalho nas etapas seguintes baseia-se na razão molar de 1:3 de metano:vapor. A conversão de metano de 14,7 e 14,9 % e velocidades de reação de 27,4 e 14,7 $mmol/g.h$ foram obtidas para as proporções 1:3 e 1:5 a 650 $^{\circ}C$, respectivamente.

A energia de ativação aparente calculada segundo a equação de Arrhenius é **11,59 \pm 1,86 kcal/mol**, conforme apresentado nas regressões lineares obtidas do $\ln(r_A) \times 1/T$ na Figura 5.76:

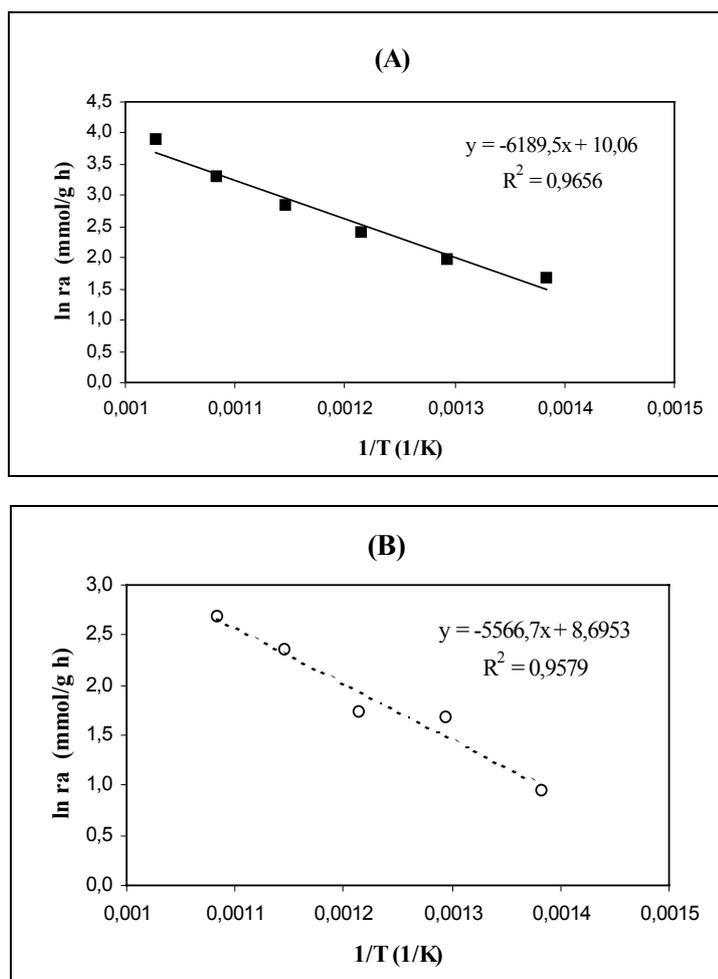


Figura 5.76. Regressões lineares para o cálculo da energia de ativação aparente calculada segundo Arrhenius. (A) razão molar metano:água 1:3, (B) razão molar metano:água 1:5.

Na Figura 5.77, têm-se as frações molares (em base seca) obtidas no reator diferencial, onde o catalisador já tinha sido usado (catalisador com presença de coque):

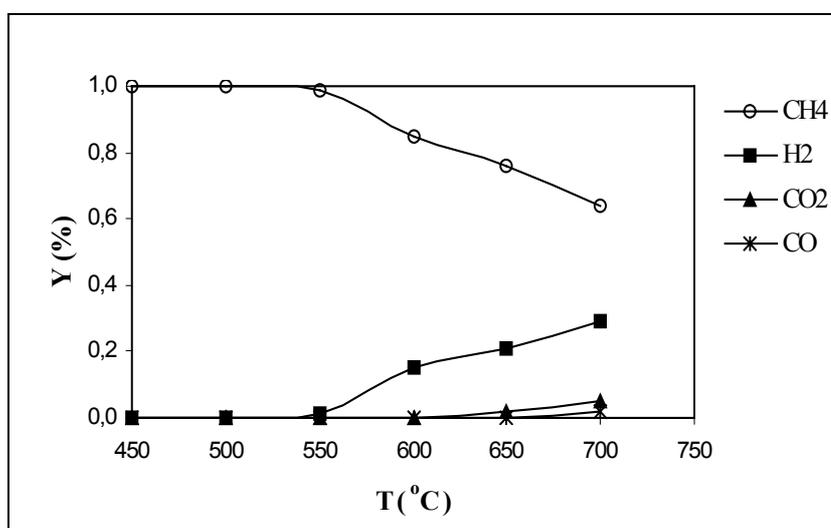


Figura 5.77. Frações molares obtidas em reator diferencial (razão $CH_4:H_2O = 1:3$).

Na Figura 5.77 obteve-se baixos valores de conversões de metano e produtos formados ($\approx 22\%$), pois esses dados são baseados no processo convencional de reforma por vapor, onde o intervalo de temperatura indicado para esse processo é de 600 a 900 °C, onde as conversões de metano para o equilíbrio são 42 e 99 %, respectivamente (Qin e Lapszewicz, 1994). Portanto, obteve-se formação de produtos a partir de 600 °C, conforme foi confirmado nos dados obtidos. Isso deve-se ao fato do processo ser extremamente endotérmico e assim, a energia cedida ao sistema antes de 600 °C é muito baixa para obter alguma conversão de metano, pois a medida que a temperatura aumenta, obtemos maiores conversões de metano e maior formação de hidrogênio. O objetivo de realizar ensaios abaixo de 600 °C, deve-se ao fato do reator híbrido necessitar menores temperaturas, assim reduzindo o custo energético (Waldron et al. 2001).

Observou-se uma contradição entre a Figura 5.75A onde obteve-se conversões de metano de aproximadamente 5 % entre 450 e 500 °C e a Figura 5.77 que indicou valores nulos nesta faixa de temperatura, isto ocorreu porque nos ensaios da Figura 5.75A foram realizados com catalisador virgem, enquanto que os ensaios da Figura 5.77, ocorreu uma desativação do catalisador por coqueificação, que foi verificado quando abriu-se o mesmo. Para reduzir este efeito, os ensaios restantes foram previamente tratados com uma purga de vapor. Este efeito de formação de coque a baixas temperaturas, é previsto na literatura (Balasubramanian et al., 1993, Rostrup-Nielsen, 1993, Qin e Lapszewicz, 1994). Essa deposição ocorre pois o metano decompõe-se em carbono “ativo” sobre os sítios do catalisador durante as reações de reforma (Edwards e Maitra, 1995, Qin e Lapszewicz, 1994), e assim, ocasionando decomposição de carbono durante o processo, levando a desativação do catalisador. Portanto, como os resultados obtidos na Figura 5.77 são muito diferentes dos valores de equilíbrio, realizaram-se ensaios com maior quantidade de catalisador, já que era impossível reduzir o fluxo de água na alimentação, devido a limitações na bomba peristáltica.

Portanto numa segunda etapa, realizaram-se ensaios com cerca de 25 gramas de catalisador num reator integral com um leito de dimensões de aproximadamente 15 cm de comprimento e 1,8 cm de diâmetro, para tentar atingir o equilíbrio. Os valores termodinâmicos de equilíbrio e os resultados experimentais obtidos estão apresentados na Tabela 5.24.

Na Tabela 5.24, são apresentados os valores das frações molares obtidas num reator tubular integral com 25 g de catalisador no estado estacionário, comparados aos valores de equilíbrio (Bale, 2001):

Tabela 5.24. Valores das frações molares obtidas no estado estacionário com 25 g de catalisador comparados aos valores de equilíbrio em base seca (Bale, 2001):

Composto	500 °C		600 °C		700 °C	
	Y _{obtido}	Y _{equilíbrio}	Y _{obtido}	Y _{equilíbrio}	Y _{obtido}	Y _{equilíbrio}
H ₂	0,07	0,63	0,23	0,74	0,44	0,77
CH ₄	0,93	0,21	0,72	0,06	0,42	0,01
CO ₂	Não detectado	0,14	0,05	0,13	0,10	0,10
CO	Não detectado	0,02	Não detectado	0,08	0,04	0,13

Observou-se baixos índices do produto intermediário de reação: o monóxido de carbono (Edwards e Maitra, 1995). Isso provavelmente ocorre devido ainda a um baixo tempo de residência e também pela reação que favorece a formação de coque ($2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$) conforme observado durante os experimentos. Outro fato importante a pressão de operação baixa (1,0 atm) o que pelo equilíbrio indicaria menores graus de conversão.

5.3.2. Resultados do Reator Híbrido

para o reator híbrido também não observou-se formação de o monóxido de carbono. Pois como grande parte do CO₂ é adsorvida na Hidrotalcita na zona de reação, a reação de reforma por dióxido de carbono: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ é desfavorecida. Portanto a probabilidade de CO aparecer como subproduto de reação é reduzida conforme foi obtido neste trabalho, onde em todos os ensaios os valores de concentração de CO foram praticamente nulos. O mesmo foi concluído por Waldron et al. (2001) e Hufton et al. (1999) que indicaram que a remoção de CO₂ da zona de reação reversível das reações de reforma e WGS (*Water-Gas Shift*) são mais direcionadas para a formação de produtos (princípio de Le Chatelier) e suprime assim, a formação de CO.

Na Figura 5.78 encontram-se a evolução da produção de hidrogênio nos tempos iniciais em diferentes razões mássicas de catalisador:adsorvente (conforme proposto por Anand et al., 1996) em diferentes temperaturas (500, 600 e 700 °C) para aplicação ao PSAR:

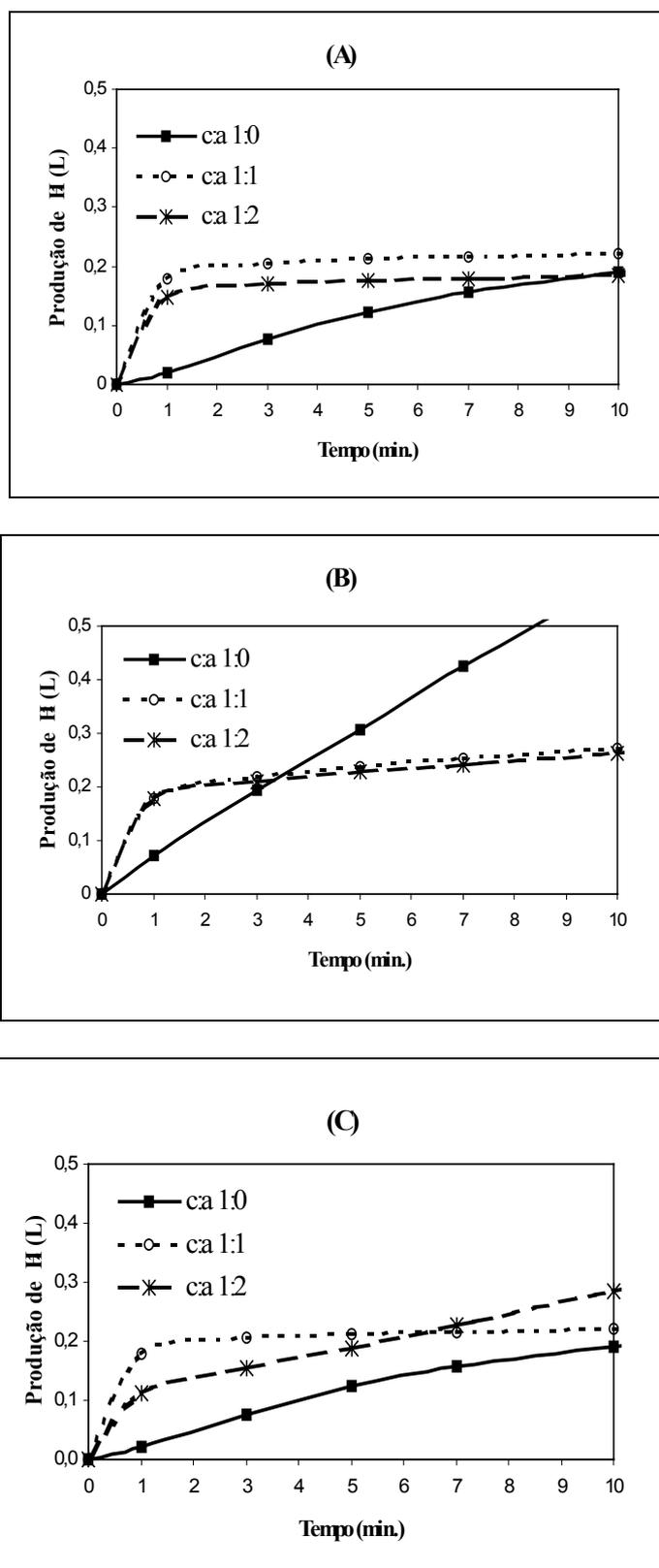


Figura 5.78. Produção de Hidrogênio nos tempos iniciais em diferentes razões mássicas de catalisador:adsorvente (c:a) em diferentes temperaturas. (A) 500 °C, (B) 600 °C, (C) 700 °C.

Na Figura 5.79 encontram-se a evolução da produção de hidrogênio ao longo de todo experimento em diferentes razões mássicas de catalisador:adsorvente (conforme proposto por Anand et al., 1996) em diferentes temperaturas (500, 600 e 700 °C):

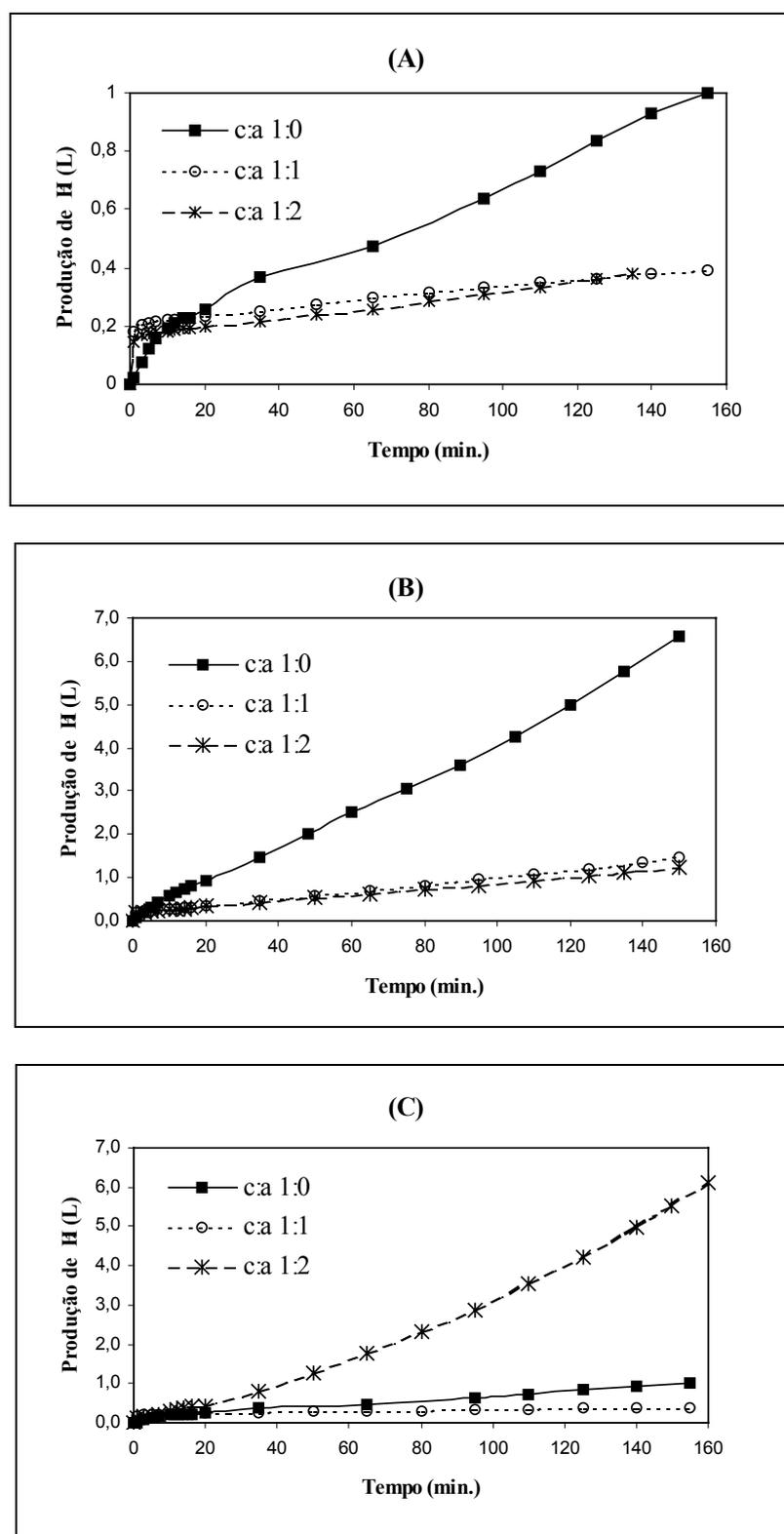


Figura 5.79. Produção de Hidrogênio durante todo experimento em diferentes razões mássicas de catalisador:adsorvente em diferentes temperaturas. (A) 500 °C, (B) 600 °C, (C) 700 °C.

Observando os dados na Figura 5.78, o fato de se adicionar um adsorvente seletivo para CO₂ (para altas temperaturas) conduz a uma maior produção de hidrogênio. Isto não pode ser considerado um resultado desfavorável, já que o PSAR opera em ciclos de reações muito rápidos (≈ 5 min.), mostrando que o adsorvente e o processo são viáveis. Além disso, todas as reações foram realizadas numa pressão total de 1,0 atm, entretanto o processo sugerido na literatura especifica pressões de 30 a 40 atm (Ding e Alpay, 2000a, 2000b e Hufton et al. 1999) devido ao fato de a reação ser reversível e favorecida na direção dos reagentes. Isto demonstra grande importância dos resultados aqui apresentados, já que reações em altas pressões poderão obter valores ainda maiores de produção de hidrogênio num reator híbrido.

Esperava-se que a proporção catalisador:adsorvente 1:2 apresentasse maiores valores que na proporção 1:1, conforme observado na Figura 5.78 seus valores foram menores. Isso pode ser consequência de uma possível adsorção de CH₄ (reagente) na hidrotalcita durante o processo, conforme foi comprovado em ensaios preliminares de equilíbrio de adsorção obtidos no adsorptômetro Autosorb 1 (Quantachrome).

Conforme mostrado nos resultados experimentais na Figura 5.79, para longos tempos de reação, a presença do adsorvente reduziu a produção do hidrogênio, exceto a 700 °C, onde observou-se grande produção de hidrogênio. Isto ocorre pois esta faixa de temperatura, o calor fornecido está operando próximo ao sistema de reforma convencional, além disso, a possível adsorção dos gases, principalmente de metano é desfavorecida em valores de superiores de temperatura.

5.3.3. Conclusões para o Catalisador e Reator Híbrido.

A energia de ativação aparente obtida do equilíbrio das reações envolvidas é $11,59 \pm 1,86$ kcal/mol. A razão 1:3 de metano:vapor apresentou melhores resultados. Em tempos curtos de reação, ocorreu aumento da produção de hidrogênio, tornando o processo PSAR adequado para a produção de hidrogênio. A razão de catalisador:adsorvente 1:1 apresentou melhores resultados em relação à formação de hidrogênio do que a razão 1:2, devido à possível adsorção de metano na hidrotalcita. A velocidade da reação é aproximadamente igual a velocidade de adsorção. O reator híbrido mostrou-se como uma possível alternativa na produção de hidrogênio.

VI. CONCLUSÕES FINAIS

A peneira molecular obtida (PFA2) é um bom adsorvente para o CO₂, apresentando a máxima capacidade adsorvida no equilíbrio de 3,1 mmol/g. A PMC apresentou problemas de estabilidade térmica a elevadas temperaturas (acima de 300 °C), o que limitou sua aplicação apenas para baixas temperaturas.

Para a hidrotalcita escolhida como adsorvente (MG 50), o equilíbrio de adsorção demonstra que apesar de a quantidade adsorvida não ser elevada 450 °C, ela é significativa (0,35 mmol/g). Apresenta boa estabilidade térmica, mecânica e boa capacidade de regeneração por ativação térmica (500 °C). Os resultados experimentais mostraram que o processo de adsorção é reversível, desde que seja efetuada uma rápida regeneração sob vácuo, conforme observado no tipo de reversibilidade encontrada em todas as isotermas. Os modelos de Langmuir e Freundlich, ajustaram-se bem às isotermas obtidas experimentalmente, sendo que a 150 °C, houve um comportamento quase linear das isotermas encontradas experimentalmente.

Os modelos propostos para as curvas de *Up-Take* não se mostraram satisfatórios e portanto, realizaram-se ensaios cinéticos pelo método de ZLC para curvas de dessorção para CO₂ nas três amostras de hidrotalcita. Os valores das constantes de tempo de difusividades nos microporos (D_c/r_c^2) estão no intervalo de $(2,1 - 3,8) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $(1,8 - 2,7) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $(1,9 - 3,0) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para as amostras adsorventes MG 30, MG 50 e MG 70, respectivamente, na temperatura no intervalo de 150-350 °C. A transferência de massa é controlada por difusão nos microporos considerando a geometria do microcristal no adsorvente como esférica.

O modelo das curvas de rupturas para as hidrotalcitas apresentado ajustou-se bem aos dados experimentais, mostrando que todas as amostras de hidrotalcita testadas apresentam boa capacidade de adsorção para o CO₂ em elevadas temperaturas de operação.

Os testes do reator híbrido utilizando a razão CH₄:H₂O = 1:3 apresentaram melhores resultados do que na razão 1:5. Em tempos curtos de reação (≈ 10 min), ocorreu aumento da produção de hidrogênio, tornando o processo PSAR bastante importante para produção de hidrogênio. A razão de catalisador:adsorvente 1:1 apresentou melhores resultados em relação à formação de hidrogênio, devido à possível adsorção de metano na hidrotalcita. A velocidade da reação é aproximadamente igual a velocidade de adsorção. O reator híbrido mostrou-se ser uma possível alternativa na produção de hidrogênio.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AARDEN, F. B. **Adsorption onto heterogeneous porous materials: Equilibria and kinetics.** Eindhoven. 2001. (Ph.D. Thesis) – Technische Universiteit Eindhoven.
- ADRIS, A. M., LIM, C. J., GRACE, J. R.; The fluidized bed membrane reactor system: A pilot scale experimental study, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, n.24 (1994), 5833-5843.
- AHMADPOUR, A. and DO, D. D.; The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, *Carbon*, **34**, n.4 (1996), 471-479.
- AKASH, B. A. and O'BRIEN, W. S.; The production of activated carbon from a bituminous coal, *International Journal of Energy Research*, **20**, n.10 (1996), 913-922.
- ALPAY, E., CHATSIRIWECH, D., KERSHENBAUM, L. S., HULL, C. P., KIRKBY, N. F.; Combined reaction and separation in pressure swing processes, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, n.24B (1994), 5845-5864.
- ALPAY, E., KENNEY, C. N., SCOTT, D. M.; Simulation of rapid pressure swing adsorption and reaction processes, *Chem. Eng. Sci.*, **48**, n.18 (1993), 3173-3186.
- ANAND, M., HUFTON, J., MAYORGA, S., NATARAJ, S., SIRCAR, S., GAFFNEY, T.; Sorption enhanced reaction process (SERP) for production of hydrogen, *Proc. U. S. DOE Hydrogen Program Rev.*, **1** (1996), 1-12.
- ARRIAGADA, R., GARCÍA, R., REYES, P.; Steam and carbon dioxide activation of *Eucalyptus globulus* charcoal, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **60**, n.4 (1994), 427-435.
- AVCI, A. K., TRIMM, D. L., ONSAN, Z. I.; Heterogeneous reactor modeling for simulation of catalytic oxidation and steam reforming of methane, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, n.2 (2001), 641-649.
- BALACHANDRAN, U., DUSEK, J. T., MAIYA, P. S., MA, B., MIERILL, R. L., KLEEFISIL, M. S., UDOVICH, C. A.; Ceramic membrane reactor for converting methane to syngas, *Cat. Today*, **36**, n.3 (1997), 265-272.
- BALASUBRAMANIAN, B., ORTIZ, A. L., KAYTAKOGLU, S., HARRISON, D. P.; Hydrogen from methane in a single-step process, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, n.15-16 (1999), 3543-3552.
- BALE, C. W. **Equilib-Web.** <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>, (2001).
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena.** New York: Wiley (1960).

- BRADFORD, M. C. J. and VANNICE, M. A.; Catalytic reforming of methane with carbon monoxide over nickel catalysts I. Catalyst characterization and activity, *Appl. Catal.*, **142**, n.1 (1996a), 73-96.
- BRADFORD, M. C. J. and VANNICE, M. A.; Catalytic reforming of methane with carbon monoxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics, *App. Catalysis*, **142**, n.1 (1996b), 97-122.
- BRANDANI, S.; Analytical solution for zlc desorption curves with bi-porous adsorbents particles, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, n.12 (1996), 3283-3288.
- BRANDANI, S. and RUTHVEN, D. M.; Analysis of ZLC desorption curves for gaseous systems, *Adsorption*, **2**, n.2 (1996), 133-143.
- CARJA, G., NAKAMURA, R., AIDA, T., NIIYAMA, H.; Textural properties of layered double hydroxides: Effect of magnesium substitution by copper or iron, *Microporous and Mesoporous Materials*, **47**, n.2-3 (2001), 275-284.
- CARVILL, B., HUFTON, M., ANAND, M., SIRCAR, S.; Sorption enhanced reaction process, *AIChE J.*, **42**, n.10 (1996), 2765-2772.
- CASA-LILLO, M. A., MONGE, J. A., PINERO, E. R., AMORÓS, D. C., LINARES-SOLANO, A.; Molecular sieve properties of general purpose carbon fibers, *Carbon*, **36**, n.9 (1998), 1353-1360.
- CAVALCANTE JR, C. L., BRANDANI, S., RUTHVEN, D. M.; Evaluation of the main diffusion path in zeolites from ZLC desorption curves, *Zeolites*, **18**, n.4 (1997), 282-285.
- CHAMPAGNIE, A. M., TSOTSIS, T. T., MINET, R. G., WEBSTER, I. A.; High temperature catalytic membrane reactor for ethane dehydrogenation, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, n.8 (1990), 2423-2429.
- CHEN, D., LODENG, R., ANUNDSKAS, A., OLSVIK, O., HOLMEN, A.; Deactivation during carbon dioxide reforming of methane over Ni catalyst: Microkinetic analysis, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, n.4 (2001), 1371-1379.
- CHEN, Y. D., RITTER, J. A., YANG, R. T.; Nonideal adsorption from multicomponent gas mixtures at elevated pressures on a 5A molecular sieve, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, n.9 (1990), 2877-2894.
- CHO, B. K., ARIS, R., CARR, R. W.; A continuous chromatographic reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **35**, n.1-2 (1980), 74-81.

- CHOUHDARY, V. R. and RAJPUT, A. M.; Simultaneous carbon dioxide and steam reforming of methane to syngas over NiO-CaO catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, n.11 (1996), 3934-3939.
- CHRISTNER, L. G. and WALKER Jr., P. L.; Molecular sieve character of carbons derived from cellulosic precursors, *Carbon*, **31**, n.7 (1993), 1149-1158.
- CHU, C. and TSANG, L. C.; Behavior of chromatographic reactor, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **10**, n.1 (1971), 47-53.
- COLUCCIA, S., MARCHESE, L., MARTRA, G.; Characterization of microporous and mesoporous materials by adsorption of molecular probes: FTIR and UV-Vis studies, *Microporous and Mesoporous Materials*, **30**, n.1 (1999), 43-56.
- CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1975.
- DA SILVA, F. A. and RODRIGUES, A. E.; Adsorption equilibria and kinetics for propylene and propane over 13X and 4A zeolite pellets, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, n.5 (1999), 2051-2057.
- DING, Y. and ALPAY, E.; Adsorption-enhanced steam reforming, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, n.18 (2000a), 3929-3940.
- DING, Y. and ALPAY, E.; Equilibria and kinetics of CO₂ adsorption on hydrotalcite adsorbent, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, n.17 (2000b), 3461-3474.
- DUNCAN, W. L. and MOLLER, K. P.; A 'Zero Length Criterion' for ZLC chromatography, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, n.22 (2000), 5415-5420.
- EDWARDS, J. H. and MAITRA, A. M.; The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications, *Fuel Proc. Tech.*, **42**, n.2-3 (1995), 269-289.
- EDWARDS, M. F. and RICHARDSON, J. F.; Gas dispersion in packed beds, *Chem. Eng. Sci.*, **23**, n.2 (1968), 109-123.
- EIC, M. and RUTHVEN, D. M.; A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity, *Zeolites*, **8**, n.1 (1988), 40-45.
- ESUMI, K. and YAMAMOTO, S.; Adsorption of sodium dodecyl sulfate on hydrotalcite and adsolubilization of 2-naphthol, *Colloids and Surfaces A*, **137**, n.1-3 (1998), 385-388.
- FIGUEIREDO, J. L. e RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- GLUECKAUF, E.; Theory of chromatography. part 10. formulae for diffusion into spheres, theory of chromatography, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, n.11 (1955), 1540-1551.

- GLUUD, W., KELLER, K., SCHONFELDER, R., KLEMPT, W.; Production of Hydrogen, U.S. Patent 1,816,523 (1931).
- GOLDEN, T. C. and SIRCAR, S.; Activated carbon adsorbent for PSA dryers, *Carbon*, **28**, n.5 (1990), 683-690.
- GRANDE, C. A. and RODRIGUES, A. E.; Adsorption equilibria and kinetics of propane and propylene in silica gel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, n.7 (2001), 1686-1693.
- GRANDE, C. A.; GIGOLA, C.; RODRIGUES, A. E.; Adsorption of propane and propylene in pellets and crystals of 5A zeolite, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, n.1 (2002), 85-92.
- GUNARDSON, H. **Industrial Gases In Petrochemical Processing**. M. Dekker, 1998.
- FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. New Jersey: Prentice Hall, 1992.
- HAN, M., YIN, X., JIN, Y., CHEN, S.; Diffusion of aromatic hydrocarbon in ZSM-5 studied by the improved zero length column method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, n.8, (1999), 3172-3175.
- HAYASHI, H., TANIUCHI, J., FURUYASHIKI, N., SUGIYAMA, S., HIRANO, S., SHIGEMOTO, N., NONAKA, T.; Efficient recovery of carbon dioxide from flue gases of coal-fired power plants by cyclic fixed-bed operations over K₂CO₃-on-carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, n.1 (1998), 185-191.
- HIBINO, T., YAMASHITA, Y., KOSUGE, K., TSUNASHIMA, A.; Decarbonation behavior of Mg-Al-CO₂ hydrotalcite-like compounds during heat treatment, *Clays Clay Miner.*, **43**, n.4 (1995), 427-432.
- HOOK, J. V.; Methane steam-reforming, *Cat. Ver. Sci. Eng.*, **21** (1980), 1-51.
- HOU, K. and HUGHES, R.; The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O catalyst, *Chem. Eng. Jour.*, **82**, n.1-3 (2001), 311-328.
- HSIEH, H. P.; Inorganic Membrane Reactors - A Review, *AIChE Symp. Ser.*, **85** (1989), 53-67.
- HU, Y. and RUCKENSTEIN, E.; The characterization of a highly effective NiO/MgO solid solution catalyst in the CO₂ reforming of methane, *Catalysis Letters*, **43**, n.1 (1997), 71-77.
- HUFTON, J. R., MAYORGA S., SIRCAR, S.; Sorption-Enhanced reaction process for hydrogen production, *AIChE Journal*, **45**, n.2 (1999), 248-256.
- HUFTON, J. R. and RUTHVEN, D. M.; Diffusion of light alkanes in silicate studied by the zero length column method, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, n.10 (1993), 2379-2386.

- HUFTON, J. R., WALDRON, W., WEIGEL, S., RAO, M., NATARAJ, S., SIRCAR, S.; Sorption enhanced reaction process (SERP) for the production of hydrogen, *Proc. U. S. DOE Hydrogen Program Rev.*, **1** (2000), 70-81.
- ITOH, N., XU, W. C., SATHE, A. M.; Capability of permeate hydrogen through palladium-based membranes for acetylene hydrogenation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, n.11 (1993), 2614-2619.
- JACHUCK, R. J. J. and RAMSHAW, C.; Process intensification: Polymer film compact heat exchanger (PFCHE), *Chem. Eng. Res. Design*, **72**, n.A2 (1994), 255-262.
- JAGTOYEN, M., GROppo, J., DERBYSHIRE, F.; Activated carbons from bituminous coals by reaction with H₃PO₄: The influence of coal cleaning, *Fuel Proc. Tech.*, **34**, n.2 (1993), 85-96.
- JUNTGEN, H., KNOBLAUCH, K., HARDER, K.; Carbon molecular sieves: Production from coal and application in gas separation, *Fuel*, **60**, n.9 (1981), 817-822.
- KAPOOR, A. and YANG, R.T.; Kinetic separation of methane – Carbon dioxide mixture by adsorption on molecular sieve carbon, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, n.8 (1989), 1723-1733.
- KIKKINIDES, E. S., YANG, R. T., CHO, S. H.; Concentration and recovery of CO₂ from gas by pressure swing adsorption, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, n.11 (1993), 2714-2720.
- KOCHLOEFL, K. “**Steam-reforming**” - **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. Edited by G. Ertl, H. Knozinger and Weitkamp, v. 04, Wiley-VHC, 1997.
- KRUGLOV, A. V.; Methanol synthesis in a simulated countercurrent moving bed adsorptive catalytic reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, n. 24A (1994), 4699-4716.
- KUNG, H. H. and KO, E. I.; Preparation of oxidized catalysts and catalyst supports – A review of recent advances, *The Chem. Eng. Jour.*, **64**, n.2 (1996), 203-214.
- LEE, I. D. and KADLEC, R. H.; Effects of adsorbent and catalyst distributions in pressure swing reactors, *AIChE Symp. Ser.*, **84**, n.1 (1989), 167-176.
- LEITÃO, A. and RODRIGUES, A. E.; The simulation of solid-liquid adsorption in activated carbon columns using estimates of intraparticle kinetic parameters obtained from continuous stirred tank reactor experiments, *Chem. Eng. Jour. and Bioch. Eng. Jour.*, **58**, n.3 (1995), 239-244.
- LOPEZ, M., LABADY, M., LAINE, J.; Preparation of activated carbon from wood monolith, *Carbon*, **34**, n.6 (1996), 825-827.

- LÓPEZ-SALINAS, E., GARCÍA-SANCHEZ, M., LLANOS-SERRANO, M. E., NAVARRETE-BOLAÑOS, J.; Formation of base sites on calcined Mg-Ga hydrotalcite-like $[\text{Mg}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{OH})_2](\text{CO}_3)_{x/2}\cdot n\text{H}_2\text{O}$, *J. Phys. Chem. B*, **101**, n.26 (1997), 5112-5117.
- LU, Z. P. and RODRIGUES, A. E.; Pressure swing adsorption reactors: Simulation of three-step one-bed process, *AIChE J.*, **40**, n.7 (1994), 1118-1137.
- LUA, A. C. and GUO, J.; Preparation and characterization of chars from oil palm waste, *Carbon*, **36**, n.11 (1998), 1663-1670.
- MA, L., JIANG, C., ADESINA, A. A., TRIMM, D. L., WAINWRIGHT, M. S.; Simulation studies of autothermal reactor system for H_2 production from methanol steam reforming, *The Chem. Eng. Jour. and Bioch Eng. Jour.*, **62**, n.2 (1996a), 103-111.
- MA, L., TRIMM, D. L., JIANG, C.; The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons, *Applied Catalysis A*, **138**, n.2 (1996b), 275-283.
- MA, Y. H. and MANCEL, C.; Diffusion studies of CO_2 , NO , NO_2 , and SO_2 on molecular sieve zeolites by gas chromatography, *AIChE J.*, **18**, n.6 (1972), 1148-1152.
- MA, Y. H. and ROUX, A. J.; Multicomponent rates of sorption of SO_2 and CO_2 in sodium mordenite, *AIChE J.*, **19**, n.5 (1973), 1055-1059.
- MADIA, G. S., BARBIERI, G., DRIOLI, E.; Theoretical and experimental analysis of methane steam reforming in a membrane reactor, *The Canad. Journ. Chem. Eng.*, **77**, n.4 (1999), 698-706.
- MADSEN, N. K. and SINCOVEC, R. F.; PDECOL: General collocation software for partial differential equations, *ACM Trans. Math. Software*, **5**, n.3 (1979), 326-351.
- MAGEE, E. M.; The course of a reaction in a chromatographic column, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **2**, n.1 (1963), 32-39.
- MALEQ, A. and FAROOQ, S.; Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon, *AIChE J.*, **42**, n.11 (1996), 3191-3201.
- MATROS, Y. S. and BUNIMOVICH, G. A.; Control of volatile organic compounds by the catalytic reverse process, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, n. 5 (1995), 1630-1640.
- MCKENZIE, A. L.; FISCHER, C. T.; DAVIS, R. J.; Investigation of the surface structure and basic properties of calcined hydrotalcites, *J. Catal.*, **138**, n.2 (1992), 547-561.

- MEDINA, F., DUTARTRE, R., TICHIT, D., COQ, B., DUNG, N. T., SALAGRE, P., SUEIRAS, J. E.; Characterization and activity of hydrotalcite-type catalysts for acetonitrile hydrogenation, *J. Molec. Cat. A:Chem.*, **119**, n.1-3 (1997), 201-212.
- MOREIRA, R. F. P. M. **Preparação e caracterização de CMS por deposição de película de polímero**. Porto. 1999. (Relatório de Pós-Doutoramento) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto-DEQ, LSRE.
- MOREIRA, R. F. P. M. **Estudos sobre a formação de sulfeto de carbono e redução de dióxido de enxofre em diversas matrizes carbonáceas**. Florianópolis. 1994. (Tese de Doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina-Depto de Química.
- MOREIRA, R. F. P. M., JOSÉ, H. J., RODRIGUES, A. E.; Modification of pore size in activated carbon by polymer deposition and its effects on molecular sieve selectivity, *Carbon*, **39**, n.15 (2001), 2269-2276.
- NGUYEN, C. and DO, D. D.; Preparation of carbon molecular sieves from macadamia nut shells, *Carbon*, **33**, n.12 (1995), 1717-1725.
- NIR, A. and PISMEN, L.; Simultaneous intraparticle forced convection, diffusion and reaction in a porous catalyst, *Chem. Eng. Sci.*, **32**, n.1 (1977), 35-41.
- NORONHA, F. B., FENDLEY, E. C., SOARES, R. R., ALVAREZ, W. E., RESASCO, D. E.; Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO₂ reforming of methane over Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ catalysts, *Chem. Eng. Jour.*, **82**, n.1-3 (2001), 21-31.
- OMORJAN, R. P., PAUNOVIC, R. N., TEKIC, M. N.; Applicability of a double-membrane reactor for thermal decomposition of water: A computer analysis, *J. Memb. Sci.*, **154**, n.2 (1999), 273-280.
- OOKUBO, A., OOI, K., TANI, F., HAYASHI, H.; Phase transition of Cl⁻ - Intercalated hydrotalcite-like compound during ion exchange with phosphates, *Langmuir*, **10**, n.2 (1994), 407-411.
- OSTROWSKI, T. and MLECZKO, L.; Simulations of the effect of hydrodynamic conditions and properties of membranes on the catalytic performance of a fluidized-bed membrane reactor for partial oxidation of methane, *Can. Jour. Chem. Eng.*, **77**, n.2 (1999), 363-369.
- PAVAN, P. C., CREPALDI, E. L., GOMES, G. A., VALIM, J. B.; Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like compound. Effect of temperature, pH and ionic strength, *Colloids and Surfaces A*, **154**, n.3 (1999), 399-410.

- PECK, J. D. and YANG, R. T.; Effect of binary cross-term diffusivities in molecular sieve on adsorber dynamics, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, n.21 (1995), 3487-3491.
- PERRY, R. H. and CHILTON, C. H. **Manual de Engenharia Química**. 5^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois, 1982.
- PETROULAS, T., ARIS, R., CARR, R. W.; Analysis and performance of a countercurrent moving bed chromatographic reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **40**, n.12 (1985), 2233-2240.
- PIS, J. J., MAHAMUD, M., PAJARES, J. A., PARRA, J. B., BANSAL, R. C.; Preparation of active carbons from coal - Part III: Activation of char, *Fuel Processing Technology*, **57**, n.3 (1998), 149-161.
- QIN, D. and LAPSZEWICZ, J.; Study of mixed steam and CO₂ reforming of CH₄ to syngas on MgO-supported metals, *Catalysis Today*, **21**, n.2-3 (1994), 551-560.
- QUANTACHROME. **Quantachrome Corporation Catálogo**. An Introduction to BET Theory, p. 4-6, 2000.
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1988.
- RODRÍGUEZ-REINOSO, F., MOLINA-SABIO, M., GONZÁLEZ, M. T.; The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons, *Carbon*, **33**, n.1 (1995), 15-23.
- ROGINSKII, S. Z., YANOVSKII, M. J., GRAZIEV, G. A.; Catalytic reactions and catalysis under chromatographic reactor, *Kinet. Catal.*, **3**, n. 2 (1962), 529-540.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; Production of synthesis gas, *Catalysis Today*, **18**, n.4 (1993), 305-324.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. 1^a ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- RUTHVEN, D. M.; Measurement of diffusion in microporous solids, *Anais I^o Encontro Brasileiro sobre Adsorção*, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (1997), 21-44.
- RUTHVEN, D. M. and XU, Z.; Diffusion of oxygen and nitrogen in 5A zeolite crystals and commercial 5A pellets, *Chem. Eng. Sci.*, **48**, n.18 (1993), 3307-3312.
- SALINGER, A. G. and EIGENBERGER, G.; Direct calculation of periodic states of the reverse flow reactor. I. Methodology and propane combustion results, *Chem. Eng. Sci.*, **51**, n.21 (1996), 4903-4913.

- SHEN, J., KOBE, J. M., CHEN, Y., DUMESIC, J. A.; Synthesis and surface acid/base properties of magnesium-aluminum mixed oxides obtained from hydrotalcites, *Langmuir*, **10**, n.10 (1994), 3902-3908.
- SIEVERS, W. and MERSMANN, A.; Single and multicomponent adsorption equilibria of carbon dioxide, nitrogen, carbon monoxide and methane in hydrogen purification process, *Chem. Technol.*, **17**, n.5 (1994), 325-337.
- SILVA, F. A. and RODRIGUES, A. E.; Adsorption equilibria and kinetics for propylene and propane over 13X and 4A zeolite pellets, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, n.5 (1999), 2051-2057.
- SILVA, J. A. C. **Separation of n/iso – paraffins by adsorption process**. Porto. 1998. (Ph.D. Thesis) – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- SILVA, J. A. C. and RODRIGUES, A. E.; Analysis of ZLC technique for diffusivity measurements in bidisperse porous adsorbent pellets, *Gas. Sep. Purif.*, **10**, n.4 (1996), 207-224.
- SILVA, J. A. C. and RODRIGUES, A. E.; Sorption and diffusion of n-pentane in pellets of 5A zeolite, *Ind. Chem. Eng. Res.*, **36**, n.2 (1997), 493-500.
- SILVA, V. M. T. M., RODRIGUES, A. E.; (2001) Diethylacetal synthesis with acid resin catalyst: dynamics of a fixed bed adsorptive reactor. *Nascre I Conference*. Houston, Texas, USA.
- SIRCAR, S., GOLDEN T. C., RAO, M. B.; Activated carbon for gas separation and storage, *Carbon*, **34**, n.1 (1996), 1-12.
- SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. 1^a ed., Amsterdam: Elsevier, 1990.
- TAKEUCHI, K., and URAGUCHI, Y.; Experimental studies of a chromatographic moving bed reactor, *J. Chem. Eng. Japan*, **10**, n.6 (1977), 455-460.
- TENG, H., HO, J. A., HSU, Y. F., HSIEH, C. T.; Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO₂ activation. 1.Effects of oxygen content in raw coals, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, n.11 (1996), 4043-4049.
- TENG, H. and LIN, H. C.; Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO₂ activation, *AIChE Journal*, **44**, n.5 (1998), 1170-1177.
- TENG, H. and YEH, T. S.; Preparation of activated carbons from bituminous coals with zinc chloride activation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, n.1 (1998), 58-65.

- TONKOVICH, A. L. Y. and CARR, R. W.; A simulated countercurrent moving bed chromatographic reactor for the oxidative coupling of methane: Experimental results, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, n.24A (1994a), 4647-4656.
- TONKOVICH, A. L. Y. and CARR, R. W.; Modeling of the simulated countercurrent moving bed reactor used for the oxidative coupling of methane, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, n.24A (1994b), 4657-4665.
- TROMBETTA, M., RAMIS, G., BUSCA, G., MONTANARI, B., VACCARI, A.; Ammonia adsorption and oxidation on Cu/Mg/Al mixed oxide catalysts prepared via hydrotalcite-type precursors, *Langmuir*, **13**, n.17 (1997), 4628-4637.
- TSOTSIS, T. T., CHAMPAGNIE, A. M., VASILEIADIS, S. P., ZRAKA, Z. D., MINET, R. G.; Packed bed catalytic membrane reactor, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, n.9-11 (1992), 2903-2908.
- TWIGG, M. V. **Catalyst Handbook**. "Steam Reforming," England: Wolfe Publishing Ltd, 1989 p. 225-282.
- UEMIYA, S., SATO, N., ANDO, H., KIKUCHI, E.; The water gas shift reaction assisted by a palladium membrane reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, n.3 (1991), 585-589.
- USMANI, T. H., AHMED, T. W., AHMED, S. Z.; Preparation and characterization of activated carbon from a low rank coal, *Carbon*, **34**, n.1 (1996), 77-82.
- VALENZUELA, D. P. and MYERS, A. L. **Adsorption Equilibrium Data Handbook**. Englewood : Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1989, p. 39-59.
- VAN DER BROEKE, L. J. P. **The Maxwell-Stefan Theory for micropore diffusion**. Amsterdam. 1994. (PhD Thesis) – Universiteit van Amsterdam.
- VAPORCIYAN, G. G. and KADLEC, R. H.; Equilibrium limited periodic separating reactors, *AIChE J.*, **33**, n.8 (1987), 1334-1343.
- VAPORCIYAN, G. G. and KADLEC, R. H.; Periodic separating reactors: Experiments and theory, *AIChE J.*, **35**, n.5 (1989), 831-844.
- WALDRON, W. E., HUFTON, J. R., SIRCAR, S.; Production of hydrogen by cyclic sorption enhanced reaction process, *AIChE J.*, **47**, n.6 (2001), 1477-1479.
- WU, J. C. S., GERDES, T. E., PSZCZOKLOWSKI, J. L., BHAVE, R. R., LIU, P. K. T., MARTIN, E. S.; Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene using commercial ceramic membranes as reactors, *Sep. Sci. Tech.*, **25**, n. 13-15 (1990), 1489-1510.
- XIU, G. H., LI, P.; Prediction of breakthrough curves for adsorption of lead (ii) on activated carbon fibers in a fixed bed, *Carbon*, **38**, n.7 (2000), 975-981.

- XIU, G. H., LI, P., RODRIGUES, A. E.; Sorption-enhanced reaction process with reactive regeneration, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, n. 18 (2002b), 3893-3908.
- XIU, G. H., SOARES, J. L., LI, P., RODRIGUES, A. E.; Pressure swing adsorptive reactors: Simulation of five-step one-bed sorption-enhanced reaction process, *AIChE Journal*, **48**, n. 12 (2002a), 2817-2832.
- XU, J. and FROMENT, G. F.; Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I Intrinsic kinetics, *AIChE J.*, **35**, n.1 (1989), 88-96.
- YAMAMOTO, T., KODAMA, T., HASEGAWA, N., TSUJI, M., TAMAURA, Y.; Synthesis of hydrotalcite with high layer charge for CO₂ adsorbent, *Energy Convers. Mgmt.*, **36**, n.6-9 (1995), 637-640.
- YANG, R. T. **Gas Separation by Adsorption Processes**. Boston: Butterworths, 1987.
- YANG, R. T., KIKKINIDES, E. S., CHO, S. H.; Concentration and recovery of CO₂ from fuel gas by pressure swing adsorption, *Ind. Chem. Eng.*, **32**, n.11 (1993), 2714-2720.
- YAO, K., TANIGUCHI, M., NAKATA, M., TAKAHASHI, M., YAMAGISHI, A.; Nanoscale imaging of molecular adsorption of metal complexes on the surface of a hydrotalcite crystal, *Langmuir*, **14**, n.9 (1998), 2410-2414.
- YONG, Z., MATA, V., RODRIGUES, A. E.; Adsorption of carbon dioxide onto hydrotalcite-like compounds (Htlcs) at high temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **4**, n.1 (2001a), 204-209.
- YONG, Z., MATA, V., RODRIGUES, A. E.; Adsorption of carbon dioxide on chemically modified high surface area carbon-based adsorbents at high temperature, *Adsorption*, **7**, n.1 (2001b), 41-50.
- YONG, Z. and RODRIGUES, A. E.; Hydrotalcite-like compounds as adsorbents for carbon dioxide, *Energ. Conv. Manang.*, **43**, n.14 (2002), 1865-1876.
- YONGSUNTHON, I. and ALPAY, E.; Conversion-temperature trajectories for well-mixed adsorptive reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **53**, n.4 (1998), 691-696.
- YONGSUNTHON, I. and ALPAY, E.; Design of periodic adsorptive reactors for the optimal integration of reaction, separation and heat exchange, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, n.13-14 (1999), 2647-2657.