



**LAYRTON JOSÉ SOUZA DA SILVA**

**SIMULAÇÃO DINÂMICA DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM  
CARVÃO ATIVADO: PROCESSO PSA USANDO ASPEN  
ADSIM<sup>TM</sup>**

**LAYRTON JOSÉ SOUZA DA SILVA**

**SIMULAÇÃO DINÂMICA DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> EM  
CARVÃO ATIVADO: PROCESSO PSA USANDO ASPEN  
ADSIM™**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Jaiver Éfren Jaimes Figueroa

São Luís  
2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Silva, Layrton José Souza da.

Simulação dinâmica de adsorção de CO<sub>2</sub> em carvão ativado: Processo PSA usando ASPEN ADSIM / Layrton José Souza da Silva. - 2018.

63 f.

Orientador(a): Jaiver Éfren Jaimes Figueroa.  
Monografia (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, 2018.

1. Adsorção por oscilação de pressão. 2. ASPEN ADSIM.  
3. Captura e armazenamento de dióxido de carbono. 4.  
Estado estacionário cíclico. I. Figueroa, Jaiver Éfren Jaimes. II. Título.

**BANCA EXAMINADORA:**

Prof. Dr. JAIVER ÉFREN JAIMES FIGUEROA  
Orientador – COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. VALTER NUNES TRINDADE JUNIOR  
COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dra. LAMIA ZUNIGA LINAN  
COEQ/CCET/UFMA

**13 de dezembro de 2018**

**DADOS CURRICULARES****Layrton José Souza da Silva**

**NASCIMENTO** 01/05/1995 – AÇAILÂNDIA/MA

**FILIAÇÃO** Antonia Maria Souza da Silva  
Lenoir José da Silva

**2013/2018** Curso de Graduação  
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

*DEDICATÓRIA*

Aos meus pais, Lenoir e Antonia que moveram montanhas para que eu pudesse chegar onde eu cheguei.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço profundamente aos meus pais, sempre me mostrando o valor do trabalho duro e do estudo disciplinado. Me guiando com carinho e quando necessário com firmeza.

Aos meus irmãos Leônidas, Marlynsson, Lenderson por serem figuras de companheirismo e amizade em toda a minha vida.

À Prof. Audirene que cuidou de mim em toda a graduação, uma amiga para a vida toda e uma figura de quem sempre tiro inspiração para me tornar uma pessoa melhor.

Aos meus amigos que conseguiram durante as dificuldades do curso. Jorge, Dyogo, Carol, Dani, Nohan, Marcos Paulo, Saulo, João Pedro, Rodrigo, J.T, Maurício, Drielle e Thiago S.S. Que trilharam esse caminho da Engenharia Química junto comigo. No sofrimento das disciplinas, na iminência do fim do curso, na falta de disciplinas ou de professores.

Aos meus amigos João Vitor D. e Neuzivette, com quem eu posso conversar sobre animes, mangás, quando estávamos saturados desse curso.

Aos amigos Prof. Consuelo, Ricardo, Mário, Ilmo, Thamires, Bismarque, Fabiana, Nilton e Miquéias pelas risadas e momentos de descontração no laboratório de otimização.

Aos professores do COEQ pelo esforço em fornecer uma formação de qualidade para os estudantes, apesar de todas as limitações existentes.

Ao professor Jaiver por ter me guiado nesta derradeira etapa, além de ser um grande educador. Tenho grande orgulho em dizer que fui seu aluno.

Ao Professor Wendell, por ser o melhor professor de todos, me ensinou a ter gosto pelo aprendizado da engenharia química.

Ao Professor Elder, o grande mestre do cálculo que me introduziu a este mundo louco de engenharia com os problemas mais difíceis que eu vi na minha vida.

Aos meus amigos Pedro, Thiago, Carla, Julyene, Nágyla, Stefânia e Artenisia por todo o companheirismo nas horas vagas. Sempre dispostos a me ajudar sempre que eu precisei.

Ao Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado (LOPCA), em nome do Prof. Dr. Rubens Maciel Filho da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), pela parceria na realização deste trabalho.

## EPÍGRAFE

“Para uma mente ampla, nada é Pequeno”  
*Sherlock Holmes – Sir Arthur Conan Doyle*

SILVA, L. J. S. **Simulação dinâmica de adsorção de CO<sub>2</sub> em carvão ativado: processo PSA usando ASPEN ADSIM<sup>TM</sup>**. 2018. 63 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

## RESUMO

O aumento no consumo de combustíveis fósseis através de usinas termoeletricas e a crescente emissão de dióxido de carbono motiva o estudo de novas formas de capturar e armazenar o dióxido de carbono (do inglês CCS – *Carbon Capture and Storage*). Para este fim, novos processos são desenhados de forma que possa ser obtido o CO<sub>2</sub> com maior pureza e recuperações de forma que este produto seja redirecionado para outros processos, sendo assim, alcança-se uma maior integração entre processos industriais. O sistema de adsorção por oscilação de pressão (do inglês *Pressure Swing Adsorption*) em carvão ativado é uma das alternativas apresentadas para remediar este problema. O design de tais processos necessita de uma elevada gama de dados experimentais. Tomou-se como referência um estudo experimental da literatura, que avaliou a adsorção em carvão ativado comercial da marca Calgon Carbon Filtrasorb 400 (denotado de F600-900) à temperatura de 323 K e pressão de 1 atm através de um leito fixo até o ponto de equilíbrio. Os dados experimentais foram utilizados para a validação da simulação com o modelo de escoamento dinâmico proposto pelo próprio autor, utilizando a isoterma de Langmuir para representar o equilíbrio de fases e os balanços material e de momento para representar o processo de transferência de massa no leito de carvão ativado. Em posse dos dados da validação, nove simulações dinâmicas foram executadas para avaliar a purificação de CO<sub>2</sub> de alimentação contendo fração molar 0,15 de dióxido de carbono, em sistema PSA para um ciclo completo. Após isto, determinou-se quando foi atingido o estado estacionário cíclico (do inglês CSS – *Cyclic Steady State*) passo que levou por volta de 16 ciclos para ser atingido. Através das simulações executadas a maior recuperação de 92,78 % a uma pureza de 51,5 % de CO<sub>2</sub>, tal processo teve produtividade de 3,19 mol·kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, trabalhando a 2 bar de pressão total e 30 segundos para o tempo de adsorção.

**Palavras-chave:** Adsorção por oscilação de pressão. Captura e armazenamento de dióxido de carbono. Estado estacionário cíclico. ASPEN ADSIM<sup>TM</sup>

SILVA, L. J. S. **Dynamic simulation of the adsorption of CO<sub>2</sub> in activated carbon: PSA process using ASPEN ADSIM™**. 2018. 63 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

### ABSTRACT

The increase in fossil fuel consumption of power plants and the rising levels of carbon dioxide emission motivates the study of new paths for the capture and storage of carbon dioxide (CCS – Carbon Capture and Storage). With this objective, new processes are designed in which more of the CO<sub>2</sub> can be obtained with higher purities and recoveries so this product can be redirected to other processes, thus, achieving a greater integration among processes. The PSA system (Pressure Swing Adsorption) in activated carbon is one of the alternatives put forward as a possible solution to this problem. The design of the so-called PSA processes need a high amount of experimental data. An experimental study from the literature was taken as reference, where the adsorption of commercial activated carbon of Calgon Carbon Filtrasorb 400 brand (denoted as F600-900) was evaluated in a fixed bed until equilibrium, at the temperature of 323 K and total gas pressure of 1 atm. The experimental data were utilized during the validation process of the dynamic flow model proposed by the author, using the Langmuir equation to describe the phase equilibrium and the material and momentum balances to represent the mass transfer process along the activated carbon bed. In possession of the validation data, nine dynamic simulations were conducted in order to evaluate the purification of CO<sub>2</sub> from a feed containing a molar fraction of carbon dioxide equals 0.15, for a PSA system during a full cycle. Afterwards the cyclic steady state was determined; this step took about 16 cycles to be accomplished. Through the carried out simulations the greater recovery attained was 92.78 % at a 51.5 % purity of CO<sub>2</sub>, this process had a productivity of 3.19 mol·kg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, working at 2 bar total pressure and 30 seconds adsorption time.

**Keywords:** Pressure Swing Adsorption. Carbon capture and storage. Cyclic steady state. ASPEN ADSIM™

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 – Fluxograma do processo de adsorção para captura de CO <sub>2</sub> .....	5
Figura 2 – Classificação de isotermas de equilíbrio .....	8
Figura 3 – Os 5 Tipos de Isotermas de Adsorção .....	9
Figura 4 – Zona de transferência de massa em leito fixo.....	12
Figura 5 – Equilíbrio de adsorção em um processo PSA .....	13
Figura 6 - Sequência de um ciclo básico PSA com 2 leitos 4 passos.....	14
Figura 7 – Custos de um processo PSA.....	16
Figura 8 – Perfil de concentrações sobre uma partícula adsorvente.....	21
Figura 9 - Ícone de organizador de ciclos .....	23
Figura 10 – Leito para a validação através da curva de ruptura .....	25
Figura 11 – Ciclo PSA completo 2 leitos 4 estágios .....	28
Figura 12 – Curvas de ruptura experimental e simulada .....	32
Figura 13 – Perfil de pressões para ambos os leitos no primeiro ciclo .....	33
Figura 14 – Composição na corrente de refinado (P1) para o primeiro ciclo .....	34
Figura 15 – Composição na corrente de extrato (W1) para o primeiro ciclo .....	34
Figura 16 – Perfil axial no leito 1 durante o primeiro ciclo .....	35
Figura 17 – Perfil axial no leito 1 ao fim de 4 ciclos distintos .....	36
Figura 18 – Composição na corrente P1 até o CSS.....	36
Figura 19 – Pureza e Recuperação pelo tempo de adsorção.....	37
Figura 20 – Pureza e Recuperação pela pressão de adsorção.....	38
Figura 21 – Produtividade pela pressão e tempo de adsorção.....	39

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Distribuição típica de tamanhos de poros no carvão ativado .....	7
Tabela 2 – Vantagens e desvantagens de um processo PSA .....	15
Tabela 3 – Especificações da coluna de adsorção para ruptura.....	25
Tabela 4 – Parâmetros da cinética e equilíbrio.....	26
Tabela 5 – Especificações das colunas PSA.....	26
Tabela 6 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio para PSA.....	27
Tabela 7 – Especificações das válvulas para os 4 passos do ciclo .....	29
Tabela 8 – Variáveis de processo analisadas.....	31
Tabela 9 – Comparação entre os tempos de ruptura do modelo e experimental.....	32
Tabela 10 – Resultados das simulações para os 9 sistemas.....	39
Tabela 11 – Resultados em paralelo com a literatura.....	40

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Modelo Matemático da Isoterma de Langmuir .....	10
Equação 2 – Balanço material em um leito fixo .....	17
Equação 3 – Condição inicial sobre as partículas de adsorvente .....	18
Equação 4 – Condição inicial sobre o fluido no leito.....	18
Equação 5 – Condição de contorno na entrada do leito .....	18
Equação 6 – Condição de contorno na saída do leito .....	18
Equação 7 – Equação de Edwards e Richardson .....	19
Equação 8 – Equação de Wilke e Lee .....	19
Equação 9 – Média harmônica de massas moleculares .....	19
Equação 10 – Diâmetro de colisão .....	19
Equação 11 – Diâmetro médio de colisão.....	19
Equação 12 – Energia máxima de atração molecular.....	19
Equação 13 – Energia máxima de atração molecular entre duas moléculas .....	19
Equação 14 – Temperatura reduzida .....	19
Equação 15 – Integral de colisão.....	20
Equação 16 – Balanço material em uma partícula de adsorvente .....	20
Equação 17 – Condição inicial sobre uma partícula de adsorvente.....	21
Equação 18 – Condição de contorno na superfície da partícula.....	21
Equação 19 – Condição de simetria sobre a partícula adsorvente.....	21
Equação 20 – Relação de Wakao e Funazkri .....	22
Equação 21 – Número de Sherwood .....	22
Equação 22 – Número de Reynolds modificado .....	22
Equação 23 – Número de Schmidt modificado .....	22
Equação 24 – Equação de Ergun .....	22
Equação 25 – Diferenças finitas progressivas para derivadas de primeira ordem .....	23
Equação 26 – Diferenças finitas centrais para derivadas de segunda ordem .....	23
Equação 27 – Constante linear da válvula.....	29
Equação 28 – Estimativa da constante linear da válvula.....	30
Equação 29 – Pureza do produto extraído .....	30
Equação 30 – Recuperação do produto extraído .....	30
Equação 31 – Produtividade do produto extraído .....	30

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Constante da integral de colisão	---
B	Constante da integral de colisão	---
C	Constante da integral de colisão	---
$C^{\text{in}}$	Concentração de entrada do leito	$\text{kmol}/\text{m}^3$
$C_i$	Concentração do adsorvente na fase fluida	$\text{kmol}/\text{m}^3$
$C^*$	Concentração da fase fluida em equilíbrio com um sólido adsorvente	$\text{kmol}/\text{m}^3$
$c_v$	Constante linear da válvula	$\text{kmol}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
D	Constante da integral de colisão	---
$D_{\text{ax}}$	Coefficiente de dispersão axial	$\text{cm}^2/\text{s}$
$D_{\text{m},i}$	Difusividade binária da molécula i com respeito a molécula j	$\text{cm}^2/\text{s}$
$D_{\text{p},i}$	Difusividade intraparticular da molécula i	$\text{cm}^2/\text{s}$
$D_b$	Diâmetro do leito	m
$d_s$	Diâmetro salter	$\mu\text{m}$
E	Constante da integral de colisão	---
$\varepsilon_L$	Porosidade do leito	---
$\varepsilon_p$	Porosidade intraparticular	---
$\epsilon_i$	Energia máxima de atração da molécula i	$\text{N}\cdot\text{m}$
$\epsilon_{ij}$	Energia máxima de atração da mistura ij	$\text{N}\cdot\text{m}$
F	Constante da integral de colisão	---
$F_t$	Vazão molar do sistema	$\text{kmol}/\text{s}$
G	Constante da integral de colisão	---
H	Constante da integral de colisão	---
$H_b$	Altura do leito	m
IP1	Primeira constante da isoterma de Langmuir	$\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$
IP2	Segunda constante da isoterma de Langmuir	1/bar
$K_H$	Constante de Henry	$\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{bar}^{-1}$
$k_{\text{ext}}$	Constante de transferência de massa	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
k	Constante de Boltzmann	$\text{m}^2\cdot\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$
L	Comprimento total do leito	m
$M_i$	Massa molecular do componente i	$\text{kg}/\text{kmol}$
$M_{ij}$	Édia harmônica das massas moleculares	$\text{kg}/\text{kmol}$
$M_{\text{ads}}$	Massa de adsorvente no leito	kg
$N_i$	Número de mols do composto i	kmol
$\sigma_i$	Diâmetro de colisão da molécula i	$\text{Å}$
$\sigma_{ij}$	Diâmetro de colisão da mistura ij	$\text{Å}$
$\Omega_D$	Integral de colisão	---
$P_i$	Pressão parcial do gás i	bar
P	Pressão total do sistema	bar
$P_{\text{ads}}$	Pressão de adsorção	bar
$P_{\text{des}}$	Pressão de dessorção	bar
$\rho_p$	Densidade da partícula adsorvente	$\text{kg}/\text{m}^3$
$\rho_g$	Densidade da fase gasosa	$\text{kg}/\text{m}^3$
R	Constante dos gases	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$r_p$	Raio da partícula adsorvente	$\mu\text{m}$
Re	Número de Reynolds	---
Sh	Número de Sherwood	---
Sc	Número de Schmidt	---

$t$	Tempo	s
$t_{ads}$	Tempo da etapa de adsorção	s
$T$	Temperatura absoluta	K
$T^*$	Temperatura reduzida	---
$\Gamma_i$	Potencial arbitrário	---
$u$	Velocidade do fluido	m/s
$\mu$	Viscosidade da fase gasosa	Pa·s
$V_{bi}$	Volume molecular na temperatura normal de ebulição da molécula $i$	cm <sup>3</sup> /mol
$w_i$	Massa adsorvida do gás $i$ por kg de sólido adsorvente	mol/kg
$w_{máx}$	Massa adsorvida do gás $i$ por kg de sólido adsorvente no limite de saturação	mol/kg
$\psi$	Fator de forma da partícula adsorvente	---
$Y_i$	Composição molar da substância $i$	---
$z$	Dimensão axial	m

## SUMÁRIO

RESUMO .....	VII
ABSTRACT .....	VIII
LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE TABELAS .....	X
LISTA DE EQUAÇÕES .....	XI
LISTA DE SÍMBOLOS .....	XII
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>2</b>
2.1 Objetivo geral .....	2
2.2 Objetivos específicos .....	2
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
3.1 Captura e armazenamento de dióxido de carbono – CCS .....	3
3.2 Adsorção .....	5
3.3 Carvão Ativado .....	7
3.4 Equilíbrio de Adsorção .....	8
3.4.1 A isoterma de langmuir .....	10
3.5 Curva de Ruptura .....	11
3.6 Adsorção por Oscilação de Pressão – PSA .....	12
3.7 Modelagem de um leito PSA .....	17
3.7.1 Balanço material .....	17
3.7.2 Difusão e dispersão .....	18
3.7.3 Cinética de adsorção .....	20
3.7.4 Quedas de pressão .....	22
3.8 Simulador Aspen Adsorption – ADSIM <sup>TM</sup> .....	22
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>24</b>
4.1 Validação do Simulador – Curva de Ruptura .....	24
4.2 Simulação do PSA .....	26
4.2.1 Rotina do ciclo .....	27
4.2.2 Sistema de válvulas .....	29
4.2.3 Estudo das variáveis do processo .....	30
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>32</b>
5.1 Validação do simulador .....	32

5.2 Simulação do PSA .....	33
5.2.1 Simulação do primeiro ciclo.....	33
5.2.2 Simulação até o css.....	35
5.2.3 Estudo das variáveis de processo.....	37
5.3 Comparação com a literatura e vida .....	39
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>41</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>42</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>43</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A primeira reunião Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança Climática – UNFCCC (do inglês *United Nations Framework Convention on Climate Change*), conduzida em 1992, introduziu ao globo a ideia da mudança climática devido a emissão de gases de efeito estufa. Desde então, a preocupação com os efeitos danosos de tais gases só tem aumentado, tais como aumento da temperatura global, a elevação do nível e acidificação dos oceanos e a multiplicação de tempestades e enchentes. Dentro deste contexto, o foco tem se voltado para o desenvolvimento de meios para a captura do dióxido de carbono, o principal gás estufa (SREENIVASULU et al., 2015).

O carvão mineral ainda é a principal fonte de energia na atualidade, e este cenário não demonstra recuo em um futuro próximo. Estima-se que cerca de 40 % de todo o dióxido de carbono produzido por fontes antropogênicas seja gerado por usinas elétricas (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013). Portanto, estas plantas industriais são ambientes propícios para a aplicações de estratégias para a captura e armazenamento de carbono por serem uma das principais estratégias para a mitigação do efeito estufa.

A adsorção é uma das operações que podem ser utilizadas para a captura de CO<sub>2</sub>, neste processo utiliza-se um sólido capaz de reter o gás carbônico em sua superfície, o adsorvente. Segundo Leung, Caramanna e Maroto-valer (2014) a adsorção tem a vantagem de ser um processo reversível, onde o adsorvente pode ser reciclado diversas vezes, além disso é possível obter uma eficiência alta no processo maior que 85 %.

A recuperação do adsorvente possui duas rotas que caracterizam processos distintos, a primeira consiste em uma recuperação pela oscilação de temperatura (TSA – *Temperature Swing Adsorption*) e a segunda alternativa consiste em uma oscilação na pressão (do inglês PSA – *Pressure Swing Adsorption*) (SREENIVASULU et al., 2015).

PSA é um processo industrial que utiliza a variação de pressão entre duas colunas para efetuar a adsorção e dessorção em uma determinada corrente e capturar um composto de interesse. Estes tipos de processos são difíceis de projetar e apresentam grandes gastos em construções em escala piloto. Tendo em vista isto, a simulação é uma boa rota pela qual é possível analisar a viabilidade e gerar a otimização de um processo deste tipo, reduzindo, portanto, custos inerentes ao planejamento de um processo de separação. Sendo assim, o presente trabalho pretende avaliar, através de simulações com o ADSIM<sup>TM</sup> de ASPENTECH, as condições adequadas para a separação do CO<sub>2</sub> de um sistema pós-combustão.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho é estudar um sistema para a adsorção de CO<sub>2</sub> usando carvão ativado comercial (F600-900, Calgon Carbon Filtrasorb 400) através da simulação de um processo PSA (*Pressure Swing Adsorption*) utilizando como ferramenta computacional o software ASPEN ADSORPTION™.

### 2.2 Objetivos específicos

- Estabelecer as propriedades do meio adsorvente;
- Determinar do modelo teórico e as condições operacionais do leito;
- Estimar os parâmetros necessários para a simulação do sistema, difusividade molecular;
- Simular um processo PSA com dois leitos (adsorção e dessorção) com carvão ativado;
- Estudar a influência das variáveis de processo (pressão e tempo de adsorção) na pureza, produtividade e recuperação de dióxido de carbono.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Captura e armazenamento de dióxido de carbono – CCS

O crescimento econômico acelerado contribui atualmente para a alta demanda por energia e por novas fontes de energia. Consequência natural deste fato é o aumento no consumo de combustíveis que, seguindo a tendência atual, são principalmente de natureza fóssil. Contudo, o uso em abundância desses combustíveis tem sido a principal causa de preocupação na comunidade internacional, em particular devido aos efeitos adversos que a queima de tais combustíveis causa ao meio ambiente, dentre eles a emissão de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na atmosfera, um dos gases causadores do efeito estufa antropogênico (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

Segundo Janssens-Maenhout et al. (2017) em 2016 a emissão global de CO<sub>2</sub>, foi de 35 bilhões de toneladas, o que representa um aumento de 40 % em relação a uma década atrás. Sendo assim a concentração atmosférica de CO<sub>2</sub> também tende a sofrer um aumento, que conforme IPCC (*International Panel on Climate Change*) (2015), desde o período da revolução industrial chegando a um valor de 400 ppm em 2013. Isto corresponde a um acréscimo na temperatura superficial global de 0,8 °C; sem que ocorram as medidas apropriadas para a mitigação das causas danosas do efeito estufa, é estimado um aumento entre 25-90 % até 2030 (hipóteses mais otimista e mais pessimista, respectivamente). Este panorama provoca a preocupação global em 2 prismas: o primeiro se refere aos efeitos clássicos dos gases do efeito estufa e o segundo é o resultado que estes poluentes têm sobre a saúde de populações em todo o planeta.

O dióxido de carbono também é responsável, conforme explica IPCC (2015), por alguns efeitos que não são climáticos, tais como a acidificação dos oceanos. Este fato resulta em riscos sobre espécies marinhas que necessitam de calcificação, como recifes de corais. Embora o CO<sub>2</sub> não seja considerado um poluente que oferece um risco imediato a saúde (nas concentrações atuais), foi reportado na literatura que concentrações maiores que 1000 ppm provocam uma redução da performance mental (SATISH et al., 2012).

Existem diversas opções para a redução das emissões de CO<sub>2</sub>, como conservação no lado da demanda, aumento da eficiência do lado da oferta, crescimento na utilização de fontes de energia nuclear ou renováveis e sistemas de captura e estoque de carbono, os CCS (do inglês *Carbon Capture and Storage*), dentre todas as opções presentes os CCS's são tidos como as formas mais práticas de abordar o problema da emissão de gás carbônico a longo prazo uma

vez que a tendência mundial é a manutenção da utilização de combustíveis fósseis como a principal fonte de energia (SPIGARELLI ;KAWATRA, 2013).

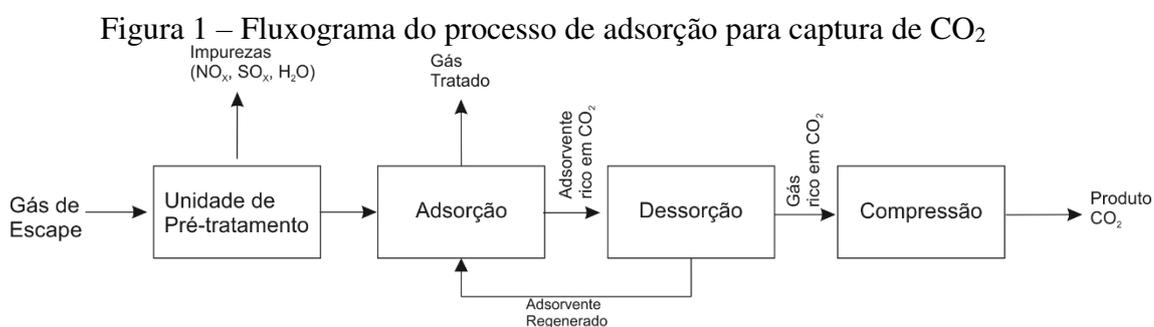
O dióxido de carbono capturado tem diversas aplicações, dependendo da pureza e regeneração (quantidade) do produto obtido através do processo CCS. Dooley, Davidson e Dahowski (2009) relataram um sistema em Luzhou, China capaz de utilizar o CO<sub>2</sub> capturado (160 toneladas por dia) na produção de uréia. Outra aplicação comum é a utilização no processo de carbonatação na indústria de bebidas (DURACCIO; GNONI; VALERIO, 2015). Ainda é possível fazer o armazenamento geológico, por exemplo, através da injeção de dióxido de carbono em poços de petróleo em processo de esgotamento. Tal processo aumenta o aproveitamento de até 40 % do óleo residual retido no poço após a extração primária (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014).

Dentro destas três etapas, é estimado que a captura seja a mais onerosa para o processo, contribuindo em cerca de 70-80 % do custo de um processo CCS completo, ou seja, um grande esforço é feito na otimização e diminuição de custos energéticos e operacionais de tais processos (BLOMEN; HENDRINKS; NEELE, 2009). Os sistemas de captura são divididos em quatro categorias, que necessitam de diferentes abordagens a captura de CO<sub>2</sub>, estes são:

- Pós-combustão: onde há a captura de CO<sub>2</sub> de exaustão originados pela combustão de combustíveis com o ar;
- Pré-combustão: a captura do dióxido de carbono do gás de síntese antes da combustão;
- Oxy-combustão: captura de dióxido de carbono em gases de exaustão gerados durante a combustão com o oxigênio;
- Combustão por looping químico: captura de CO<sub>2</sub> de gases de exaustão gerados pela combustão do oxigênio transportado via um óxido metálico.

Segundo Spigarelli e Kawatra (2013) as tecnologias de captura pós-combustão são as que possuem maior potencial na redução das emissões pois elas podem realimentar plantas de geração energia e também ser aplicada a outras indústrias emissoras de CO<sub>2</sub> (como a indústria do cimento). As correntes gasosas obtidas para estes processos estão geralmente em baixa pressão (cerca de 1 bar) e relativamente pouco concentradas em CO<sub>2</sub> (3-20 %), contendo impurezas como SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>. Uma das alternativas para tratar de tais sistemas gasosos é a fisissorção do dióxido de carbono.

Sistemas de fisissorção, tal como mostrado na Figura 1, necessitam de algumas etapas prévias ao sistema de captura propriamente dito. É necessário um pré-tratamento e secagem desse efluente industrial para a remoção de óxidos indesejáveis que podem concorrer com o gás carbônico. Após esta etapa a corrente é enviada para uma unidade de adsorção por um tempo predeterminado, e logo depois a unidade irá sofrer um processo de dessorção para a recuperação do adsorvente utilizado (RASHIDI e YUSUP, 2014). O PSA (do inglês *Pressure Swing Adsorption*) é um processo que se encontra nesta categoria, onde se utiliza uma variação cíclica pressão para fazer a recuperação do adsorvente, de forma que se possa operar todo o sistema de forma aproximadamente estacionária.



Fonte: Rashidi e Yusup (2014), Adaptado

### 3.2 Adsorção

Adsorção é definida como sendo um processo de separação, no qual componentes de uma fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido chamado de adsorvente. Em geral, o adsorvente particulado é mantido em leito fixo, enquanto o fluido é continuamente escoado através deste leito. No momento em que o sólido se encontra perto de sua saturação, a corrente é transferida para um segundo leito, até que o primeiro seja regenerado ou substituído. Dessa forma, nota-se um processo caracterizado por dois tipos de operação, o primeiro, onde fluxo é contínuo através do processo e o segundo em que a operação de cada coluna é dita como descontínua. No projeto de tais processos é necessário o conhecimento das relações de equilíbrio sólido-líquido bem como das taxas de transferência de massa, de tal forma que seja possível separar componentes poluentes ou que se possa purificar correntes vitais para o processo (McCABE; SMITH; HARRIOT, 1993).

O processo de adsorção ocorre quando se transporta uma mistura através de um leito que, ao entrar em contato com um componente insolúvel, o adsorvente sólido, promove-se a

separação. Existem dois tipos de fenômenos de adsorção, estes são caracterizados pela natureza das ligações entre as fases adsorvida e a fase adsorvente no sistema empregado.

A adsorção física, é um fenômeno reversível em princípio, que resulta de forças intermoleculares de atração entre as moléculas do sólido e do adsorbato. É necessário, portanto, que as forças atrativas entre o sólido e o gás sejam maiores do que aquelas que existem entre as moléculas gasosas. O resultado da transferência é dado pela condensação do gás sobre a superfície e a subsequente liberação de calor. A substância adsorvida não irá invadir a estrutura cristalina do material, apenas será retida sobre a superfície. Contudo, caso o sólido seja altamente poroso o adsorbato será armazenado nos interstícios do sólido. Em operações industriais, a fácil reversibilidade deste tipo de fenômeno é altamente desejada, uma vez que isto implica no aproveitamento do sólido. Esta etapa contrária é chama de dessorção (TREYBAL, 1980).

O segundo tipo de adsorção é denominado de adsorção química. Esta é resultado de uma reação química entre o sólido e a substância adsorvida. A força da reação química varia de forma considerável, entretanto um composto químico no sentido usual não é formado, embora, pela natureza da ligação (onde ocorre troca eletrônica) a força adesiva das ligações e o calor liberado têm, em geral, uma ordem de grandeza muito maior do que a adsorção física. O processo é frequentemente irreversível e na dessorção a substância original em geral sofre uma mudança química. A aplicação principal da quimiossorção está na área de catálise (TREYBAL, 1980).

Segundo Nascimento et al. (2014) um processo de adsorção pode ser influenciado por diversos fatores, dentre eles a área superficial disponível, as propriedades do adsorvente e do adsorbato, temperatura do sistema, natureza do solvente, pH do meio, tamanho do poro, densidade da partícula, polaridade. O conjunto de tais fatores deve ser selecionado de forma prévia à aplicação sobre qualquer projeto de tal forma que o desenho ótimo de processo seja atingido. A desconsideração de tais fatores pode acarretar, portanto, a *misdesigns*, isto é, o design impróprio para o processo.

O requerimento de uma capacidade adequada de adsorção restringe a escolha de adsorventes para processos práticos de separação entre adsorventes com alguns Ångstroms até algumas dezenas de Ångstroms de diâmetro de poro. Neste intervalo estão compreendidos os adsorventes microporosos tradicionais (por exemplo, carvão ativado e sílica gel), bem como, as peneiras moleculares (como as diversas Zeolitas) (RUTHVEN, 1984).

O efeito da microporosidade de carvão ativado em adsorção de CO<sub>2</sub> foi pesquisado intensivamente (MONTAGNARO et al., 2015); (BALSAMO et al, 2013); (AN; FENG; SU,

2009). Isto ocorre devido à alta atratividade entre a superfície do carvão ativado e o CO<sub>2</sub>. Isto somado a um custo relativamente baixo e a estrutura composta por microporosidade, portanto, gera alta área superficial e a meso e macroporosidade são facilitadores da difusão do adsorbato para a porosidade interna (MARSH; RODRIGUES-REINOSO, 2006).

### 3.3 Carvão Ativado

O carvão ativado na definição mais abrangente é um termo que inclui uma grande variedade de materiais carbonáceos amorfos que possuem um alto grau de porosidade e uma grande área superficial. Eles são produzidos através do processo de decomposição térmica, seguida pela ativação com vapor ou dióxido de carbono à elevadas temperaturas (700 a 1100 °C) (BANSAL; MEENAKSHI, 2005). Segundo Carvalho (2006) diversos materiais podem ser utilizados como matéria-prima do carvão ativado, entre eles a madeira, cascas de arroz, resíduos de refinarias, lignina, carvão, cascas de coco. Sendo o fator que mais impacta a escolha do material é o alto teor de carbono e o baixo nível de compostos orgânicos. O controle do diâmetro e da área superficial dependem tanto do tipo de matéria-prima escolhida quanto do processo de fabricação desejado.

O carvão ativado é um adsorvente que pode possuir uma extensa variação no tamanho de poro, fator importante para a compreensão do mecanismo de adsorção. Dependendo do tamanho de poro o carvão pode ser classificado como microporoso (poros de diâmetro menor que 2 nm), mesoporoso (diâmetro entre 2 e 50 nm) e macroporoso (poros com diâmetro maior que 50 nm) (CRITTENDEN; THOMAS, 1998). Os microporos contribuem mais para a adsorção pois são responsáveis pelo aumento substancial da área superficial e volume específico. Contudo, a presença de uma distribuição de tamanhos de poros se prova um elemento importante para o adsorvente, uma vez que poros de tamanhos pequenos não podem adsorver moléculas grandes e poros de tamanhos grandes não conseguem adsorver moléculas pequenas.

Tabela 1 – Distribuição típica de tamanhos de poros no carvão ativado

	Microporos	Mesoporos	Macroporos
Diâmetro (nm)	<2	2-50	>50
Volume de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	100-1000	10-100	0,5-2
(Densidade de partícula: 0,6 – 0,9 g/cm <sup>3</sup> ; porosidade 0,4 – 0,6)			

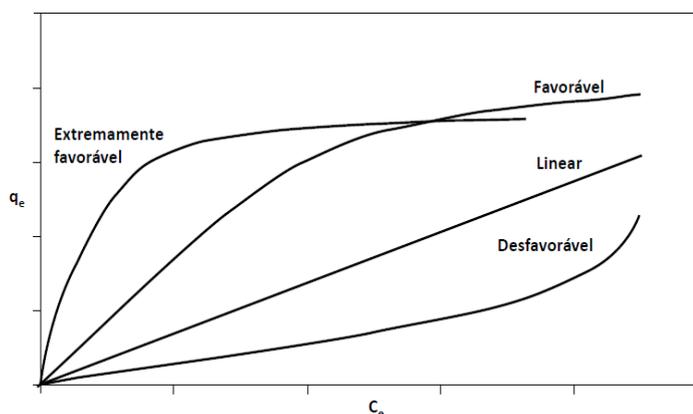
Fonte: Ruthven, 1984

Para adsorção em fase gasosa é necessário que o carvão ativo tenha menores diâmetros de poro, ao passo que para adsorção em fase líquida deseja-se poros maiores, da ordem de grandeza de 3 nm. A superfície do carvão ativado é essencialmente apolar, embora a superfície de oxidação possa levar ao surgimento de uma leve polaridade. Esta superfície é produzida, caso necessário, através de aquecimento com ar a 300 °C ou por tratamento químico com ácido nítrico. A escolha do tratamento utilizado para a ativação viabilizará algumas aplicações e inviabilizará outras ao passo que a superfície irá tender a ser hidrofóbica ou hidrofílica. Uma superfície mais hidrofílica, portanto, irá favorecer a adsorção de compostos polares e causará dificuldades na adsorção de compostos orgânicos. Embora, em geral, por ser hidrofóbico tendo aplicações em tratamento de água na adsorção de compostos de baixa polaridade, recuperação de solvente e purificação de ar (CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

### 3.4 Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio dentro da adsorção é um dos principais aspectos necessários para a definição de um sistema adsorvente-adsorbato. Quando uma quantidade de um determinado sólido (adsorvente ou adsorbente) entra em contato com um fluido que possui uma substância que pode ser adsorvida (adsorbato) o fenômeno de adsorção, como já explicado, irá ocorrer, e prosseguirá até que o equilíbrio seja atingido (NASCIMENTO et al., 2014). Ou seja, quando há o contato as moléculas do adsorbato tendem a se mover do meio aquoso para a superfície do sólido, até que a concentração da fase fluida atinja um valor constante, este valor é chamado de  $C_e$ . Por definição tal sistema é dito em equilíbrio e a capacidade de adsorção no equilíbrio do adsorvente é determinada  $q_e$ . Para estudar as relações de equilíbrio isotermas experimentais podem ser determinadas, tal como mostra a Figura 2.

Figura 2 – Classificação de isotermas de equilíbrio

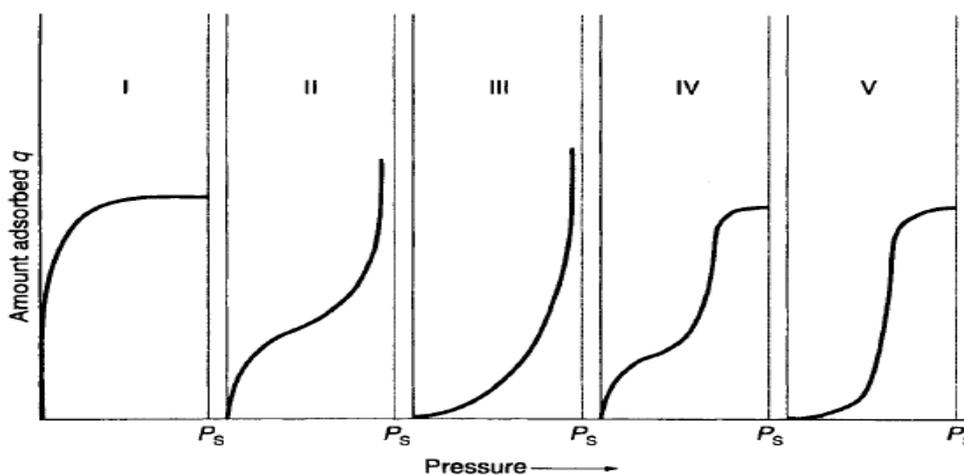


Fonte: Nascimento et al. 2014

O formato da isoterma fornece informações relevantes sobre como o processo de adsorção ocorre. Como mostra a Figura 2, caso a isoterma seja linear significa que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração de equilíbrio do adsorbato na fase líquida. Por outro lado, a isoterma favorável informa que a massa retida é alta para baixas concentrações de adsorbato na fase fluida. Por fim a isoterma desfavorável revela que a quantidade adsorvida é baixa para qualquer concentração de adsorbato em solução.

Dada uma quantidade de vapor “ $w_i$ ” adsorvida por um sólido poroso à temperatura constante e de pressão parcial do gás “ $P_i$ ”, a relação funcional entre estas duas quantidades para um intervalo de pressões é chamada de isoterma de equilíbrio. As isotermas de equilíbrio podem ter cinco formatos, classificação utilizada pela primeira vez por Brunauer et al. (1940), tal como mostra a Figura 3.

Figura 3 – Os 5 Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: Crittenden e Thomas, 1998

Isotermas do tipo 1 são observadas para sistemas onde a adsorção é limitada pelo preenchimento do espaço disponível para a formação da monocamada de adsorbato sobre a superfície do adsorvente, característica comum na adsorção de substâncias gasosas em sólidos microporosos e o total esgotamento de espaços corresponde à quantidade máxima possível, representado pelo máximo atingido pela curva.

Isotermas do tipo 2, por outro lado, não apresentam limites de saturação. Nas proximidades do primeiro ponto de inflexão ocorre o preenchimento da monocamada e esta é sucedida pela adsorção de camadas posteriores. Este comportamento surge em adsorventes que possuem uma distribuição bem dispersa de tamanhos de poros. Da mesma forma que a isoterma do tipo 2, o tipo 3 apresenta um crescimento contínuo da capacidade de adsorção conforme

ocorre um aumento da pressão relativa, e, portanto, há uma distribuição larga de tamanhos de poros. Em sistemas do tipo 4 é sugerida a formação de duas camadas sobre a superfície ou a parede do poro. Por fim, isotermas do tipo 5 são observadas quando há atração intermolecular no adsorbato.

A aplicação de modelagem nas equações fornece diversos tipos de relações matemáticas para as isotermas. Esta relação entre a carga adsorvida e a concentração no seio do fluido no equilíbrio pode ser dentro de sistemas industriais (COONEY, 1999).

### 3.4.1 A ISOTERMA DE LANGMUIR

A isoterma de Langmuir é um modelo teórico idealizado do comportamento de adsorção para adsorventes microporosos. Ela assume a relação funcional descrita pela Equação 1.

$$W_i = \frac{IP1 \cdot P_i}{1 + IP2 \cdot P_i} \quad (1)$$

Onde:

$W_i$  é a carga da substância adsorvida (kmol/kg de sólido);

$P_i$  é a pressão parcial de adsorbato;

IP1 e IP2 são as constantes do modelo de Langmuir.

Segundo Ruthven, Farooq e Knaebel (1993) a equação descrita tende a um comportamento assintótico, isto é, a expressão se aproxima da lei de Henry para baixas concentrações e atinge um limite de saturação ( $w_i \rightarrow W_{m\acute{a}x}$ ). IP2 é uma constante de equilíbrio e pode ser utilizada para determinar diretamente a constante de Henry do sistema ( $K_H = IP2 \cdot W_{m\acute{a}x}$ ). Em linhas gerais o modelo tem as seguintes considerações.

- Existe, sobre a superfície do sólido, um número finito de sítios de adsorção e cada sítio consegue adsorver somente uma molécula;
- Só existe a possibilidade da formação de monocamada sobre a superfície e na condição de esgotamento total de sítios disponíveis o valor de carga máxima  $W_{m\acute{a}x}$  é definido;
- Não existe interação entre moléculas vizinhas;
- Todos os sítios são homogêneos e uniformes, logo, a energia é igualmente distribuída entre todos os sítios.

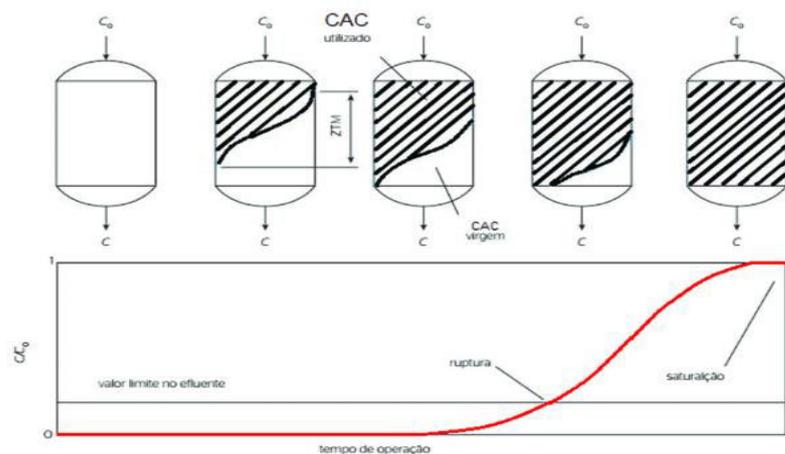
Muito embora existam poucos sistemas que são descritos de forma precisa pela isoterma de Langmuir, uma grande quantidade de sistemas possui um comportamento suficientemente aproximado a esta isoterma. Além disto, existe a vantagem gerada pela consistência termodinâmica do modelo, isto é, o fato deste se reduzir à lei de Henry no limite de baixas pressões. Por estas razões o modelo de Langmuir é o mais amplamente utilizado em aplicações qualitativas e semi-quantitativas para sistemas PSA (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1993).

### 3.5 Curva de Ruptura

A realização de operações em estado estacionário com adsorventes sólidos levaria a dispendiosos gastos operacionais com o transporte contínuo do sólido adsorvente. Como processos contínuos possuem esta limitação econômica, é comum durante a operação de processos de adsorção a fixação do sólido adsorvente em um leito e o fluido sendo escoado através deste, chamado de leito fixo. Conforme o fluido passa pelo sólido, uma quantidade cada vez maior de adsorbato é acumulada dentro do leito, caracterizando, portanto, um processo em estado não-estacionário (TREYBAL, 1980). Por este motivo, as concentrações tanto da fase líquida quanto na fase sólida irão se modificar com o tempo e com a posição no leito, gerando um perfil de concentração através do leito. A adsorção, portanto, acontece majoritariamente em uma região em particular da coluna, chamada de zona de transferência de massa (ZTM).

A zona de transferência de massa progride através do leito conforme o tempo passa, tal como mostra a Figura 4. Não existem formas precisas de determinar a posição da ZTM para todos os momentos. Mas é bem fácil medir a concentração do adsorbato que deixa a coluna. Neste momento, é dito que o sistema iniciou a ruptura e a partir deste ponto a concentração de saída irá aumentar até que atinja o valor de entrada ( $C^{in}$ ) (CRITTENDEN; THOMAS, 1998). O projeto de tais leitos é feito de tal forma que a ruptura nunca ocorra, ou que ocorra até uma concentração mínima permitida, por isso o estudo destas curvas fornece uma poderosa ferramenta para o design de equipamentos capazes de realizar operações industriais por um período economicamente satisfatório.

Figura 4 – Zona de transferência de massa em leito fixo



Fonte: ARAÚJO, et al. (2017)

Quanto mais alongada é a curva, maior é a resistência à transferência de massa. Na condição de baixas resistências, o sistema chega na condição de idealidade e a curva suave demonstrada na Figura 4, toma um formato de degrau, aumentando bruscamente a concentração de saída após o ponto de ruptura (NASCIMENTO et al., 2014). É imperativo que após a ruptura seja feito um processo de dessorção na coluna, de forma que o adsorvente possa ser reutilizado novamente. Esta é uma das maiores vantagens deste tipo de processo.

O estudo da captura de dióxido de carbono através de sistemas de leitos contínuos é descrito por diversos autores na literatura, tendo como objetivo determinar as capacidades de diferentes tipos de adsorventes esta aplicação, como o trabalho feito com carvão ativado por Montagnaro et al. (2015) ou com hidrotalcita descrito por Ding e Alpay (2000).

### 3.6 Adsorção por Oscilação de Pressão – PSA

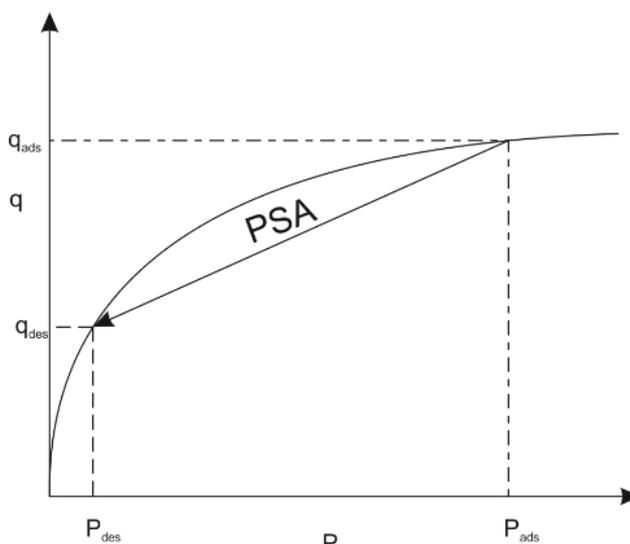
Embora a adsorção seja um tipo de operação aplicada para remoção de compostos em baixas concentrações, existe um grande número de aplicações em que se trabalham com misturas gasosas que possuem altas concentrações de adsorbatos. Estes tipos de problemas são enfrentados através de processos específicos de adsorção, chamados de processos cíclicos, têm como objetivo obter um produto refinado ou extraído com a maior pureza possível. Dentre estes processos se encontra o PSA ou adsorção por oscilação de pressão (McCABE; SMITH; HARRIOT, 1993).

Em geral, processos PSA são classificados em duas categorias: separações baseadas no equilíbrio e separações que são conduzidas pela taxa de transferência de massa. No primeiro caso utiliza-se a relação de equilíbrio entre a fase adsorvida no sólido no seio da fase fluida,

sendo assim, durante a fase de adsorção, a pressão é mantida no maior valor possível enquanto a regeneração é fixada em uma pressão significativamente menor. Por outro lado, caso a cinética de adsorção seja mais significativa, o design do processo e as características do poro são fatores vitais para que se obtenha uma separação eficiente (KHAJURIA, 2011).

Naturalmente todo processo de adsorção é composto por 2 passos essenciais; o primeiro é adsorção, com a captura da molécula desejada pela superfície sólida, e o segundo, a regeneração (chamada também de dessorção) onde ocorre a remoção do adsorbato para a posterior reutilização do adsorvente. Como é usual na área de engenharia química, a corrente de produto obtida após o processo de adsorção é chamada de refinado e a corrente que contém em maior concentração a espécie adsorvida, obtida ao fim da dessorção, é chamada de extrato ou produto extraído. A principal característica de um processo *Pressure Swing Adsorption* (PSA) ocorre durante a etapa de regeneração. Nesta fase há a remoção do adsorbato pela redução da pressão total do sistema, sendo assim é possível operar o sistema de forma aproximadamente isotérmica, e a diferença entre quantidade adsorvida entre as duas etapas, equivale ao caminhar dentro da mesma isoterma para um ponto de menor pressão, tal como mostra a Figura 5 (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1993).

Figura 5 – Equilíbrio de adsorção em um processo PSA



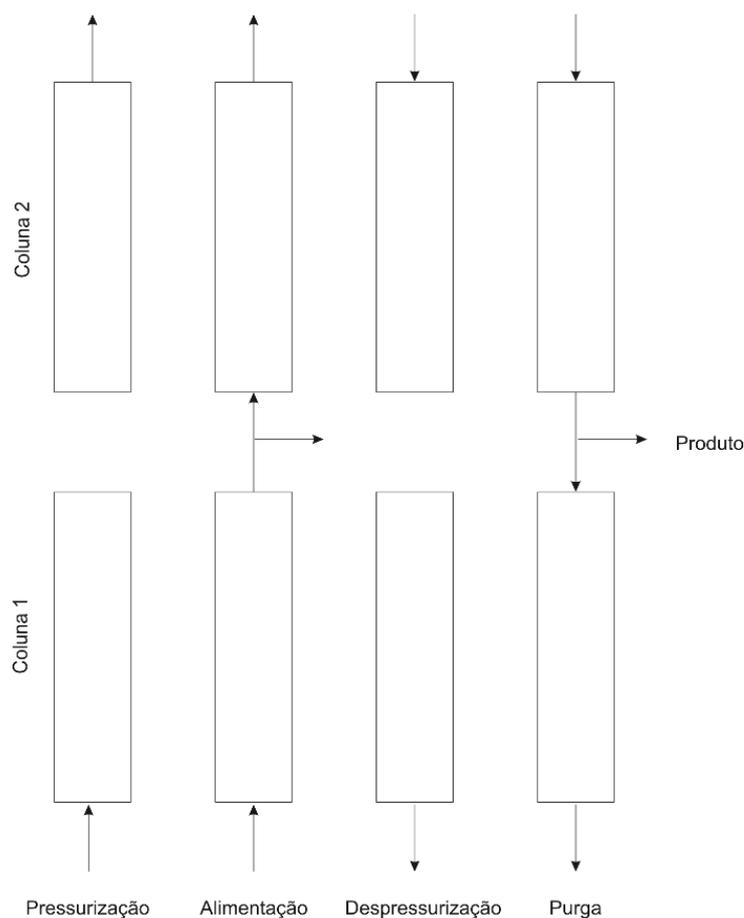
Fonte: Ruthven, Farooq e Knaebel (1993), Adaptado.

O tipo de configuração mais simples de PSA foi inventado por Skarstrom (1960), Figura 6, onde são utilizados dois leitos adsorventes, contínuos. Cada leito funciona de forma alternada como um adsorvedor e regenerador até que um ciclo de eventos pré-programados aconteça. Este ciclo possui 4 etapas básicas, dadas por:

- Pressurização com a alimentação;
- Adsorção da alimentação;
- Despressurização em contracorrente;
- Purga em contracorrente com produto.

Durante a etapa de pressurização a alimentação ou uma corrente desviada de produto é enviada para a coluna com objetivo de fazer com que esta unidade tenha sua pressão interna elevada para que a próxima etapa possa acontecer. A etapa de adsorção ocorre logo em seguida; o leito é operado da mesma forma que um leito simples, sendo assim, ocorre a formação de uma zona de transferência de massa (ZTM) dentro do mesmo. Após um período pré-determinado de adsorção a saída do leito é fechada e o mesmo prossegue para o próximo passo. A despressurização, que em processos do tipo PSA, é feita em uma pressão menor quando se compara com a alimentação, com esta ocorrerá uma diminuição da pressão interna e, por conseguinte, a dessorção. Por fim ocorrerá purga do produto extraído.

Figura 6 – Sequência de um ciclo básico PSA com 2 leitos 4 passos



Fonte: Crittenden e Thomas (1998).

Quando a pressão da alimentação está apenas um pouco acima da pressão atmosférica, é necessário a utilização de uma bomba de vácuo para a regeneração na fase de purga. Alguns autores utilizam a terminologia de VSA (*Vacuum Swing Adsorption*). Segundo Khajuria (2011) durante a etapa de purga, a utilização de uma bomba a vácuo aumenta consideravelmente a pureza do produto extraído, muito embora isto ocorra sob um aumento em custo, ocasionado pela produção do vácuo. A regeneração do CO<sub>2</sub> de combustão é feita por um processo VSA, embora, por simplicidade a nomenclatura tradicional será empregada, ou seja, PSA.

Como todo processo industrial, o PSA possui características próprias que o tornam viável para certas aplicações e inviável para outras. A Tabela 2 possui um resumo das vantagens e desvantagens de tais processos, estas devem ser avaliadas antes de qualquer decisão quanto a aplicação desta tecnologia.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens de um processo PSA

<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
Recuperação de produto refinado com alta pureza	Baixo rendimento, pequena quantidade de produto em alta pureza
Uso eficiente de adsorvente através de ciclos curtos	Utiliza energia mecânica que é consideravelmente mais cara do que calor Baixa pureza no produto extraído - adsorbato

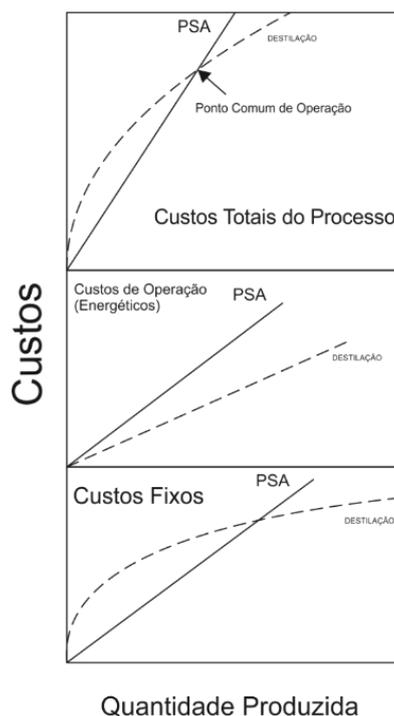
Fonte: Ruthven, Farooq e Knaebel (1993), Adaptado.

A viabilidade econômica deste tipo de processo é seu principal atrativo. Segundo Ruthven, Farooq e Knaebel (1993) os custos de um sistema PSA são uma função linear da quantidade de efluente tratado, sendo assim, ocorre um favorecimento para o PSA para faixas de vazões moderada e baixa, tal como mostra a Figura 7. É possível notar também que a partir de um ponto de operação, para vazões maiores, o PSA deixa de ser atrativo pois outros tipos de processos de separação passam a ter custos menores.

Crittenden e Thomas (1998) argumentaram que o design de tais processos, por serem sistemas dinâmicos (que mudam com o tempo), é complexo. Em geral a solução passa pela modelagem de um sistema de equações diferenciais parciais acopladas e que são, em geral, de natureza rígida. Conseqüentemente, para a predição com acuidade das propriedades do sistema é necessária uma grande quantidade de dados experimentais com qualidade estatística e constantes físicas do sistema. A modelagem, no sentido mais rigoroso produz seis grupos de equações sendo elas:

- Balanço material para cada componente, levando em consideração convecção e dispersão axial (caso seja pertinente) em conjunto com a taxa de adsorção na fase fluida;
- Balanço de energia da fase fluida em um pequeno elemento diferencial, para que sejam levados em consideração os efeitos térmicos, caso sejam suficientemente elevados;
- Balanço de energia executado sobre as partículas de adsorvente;
- Equações empíricas para a descrição da queda de pressão dentro do leito;
- Relações para a transferência de massa, sendo que estas são derivadas das hipóteses para a resolução do problema;
- Isotermas de adsorção, que irão relacionar a relação entre a concentração no seio da fase fluida e a quantidade de material adsorvido no equilíbrio.

Figura 7 – Custos de um processo PSA



Fonte: Ruthven, Farooq e Knaebel (1993), Adaptado.

Existem diversas estratégias para o design de um processo PSA, uma delas é a simulação do processo sob as condições desejadas de separação. O Simulador comercial aplicado por este trabalho, ADSIM<sup>TM</sup>, da AspenTech utiliza o software SPEEDUP<sup>TM</sup> para a resolução de equações. Este simulador possui três facetas principais, um pré-processador capaz de gerar os leitos adsorventes sob diferentes hipóteses, uma livreria que consiste possui uma

gama de modelos auxiliares para a simulação como válvulas, tanques de vácuo, bombas, e, por fim, um administrador de ciclos (do inglês *Cycle Organizer*) este é especificado para a aplicação em operações cíclicas, como é o caso do PSA, sendo possível programar quais serão as etapas executadas pelo processo para instantes de tempo posteriores (CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

Para qualquer processo de adsorção em leito fixo, a concentração de adsorbato nas fases fluida e sólida são funções do tempo e da localização. Isto resulta em um movimento das frentes de concentração pelo leito. Ou seja, os processos que operam com leito fixo são de natureza não-estacionária, e, portanto, o modelo que descreve o processo não pode ser descrito através de relações algébricas. Contudo, em processos cíclicos como o PSA os perfis de concentração, que são dinâmicos, atingem o chamado estado estacionário cíclico ou CSS (do inglês *Cyclic steady state*). Nesta condição o movimento dos perfis de concentração ao longo do leito é repetido para cada ciclo subsequente. Em aplicações práticas de PSA o processo é operado no CSS, e a performance do processo é avaliada durante este estado (SMITH; WESTERBERG, 1992) e (BECK et al., 2012).

### 3.7 Modelagem de um leito PSA

#### 3.7.1 BALANÇO MATERIAL

A modelagem do leito de um sistema PSA passa pelo mesmo equacionamento utilizado para a modelagem de um leito simples. Conforme descrito por Ruthven (1984) são necessárias equações de balanço que descrevam como a concentração do gás, pressão e temperatura irão variar dentro do sistema. Um conjunto de equações diferenciais devem ser resolvidas simultaneamente.

A Equação 2 representa o balanço material de um componente adsorvido dentro do sistema. É usual considerar que haja dentro do sistema dispersão axial, denotada por  $D_{ax}$ . O segundo termo representa o fluxo convectivo através do leito, onde  $u$  é a velocidade do gás o terceiro termo é um termo de acúmulo e o último representa a taxa de adsorção. Esta, segundo Crittenden e Thomas (1998), pode ser tomada como função da concentração da fase fluida e também do carregamento na fase sólida.

$$\varepsilon_L D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \frac{\partial u C_i}{\partial z} + \varepsilon_L \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial w_i}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

Onde:

$w_i$  é a carga da substância adsorvida (kmol/kg de sólido);

$C_i$  é a concentração da substância alvo (kmol/m<sup>3</sup>);

$D_{ax}$  é o coeficiente de dispersão axial (m<sup>2</sup>/s);

$\varepsilon_L$  é a porosidade do leito;

$u$  é a velocidade do fluido (m/s);

$\rho_p$  é a densidade da partícula (kg/m<sup>3</sup>).

Para a solução numérica rigorosa desses conjuntos de equações é necessário definir um conjunto de condições sob os limites, as chamadas condições iniciais e de contorno. Para o sistema em questão, define-se que no instante inicial o adsorvente está livre do adsorbato em toda a extensão do leito (Equação 3). A segunda condição, dada pela Equação 4, é de que o leito está livre da molécula alvo em todos os pontos menos no ponto inicial. A Equação 5 define que para todos os instantes a concentração de entrada é constante e igual a  $C_i^{in}$ , e a última condição de contorno dada ao fim do leito, define que o composto alvo deixa o reator exclusivamente como uma função do escoamento, sendo assim, a dispersão não afeta a taxa de saída do reator (Equação 6).

$$w_i(t = 0, z) = 0 \quad (3)$$

$$C_i(t = 0, z - \{0\}) = 0 \quad (4)$$

$$C_i(t, z = 0) = C_i^{in} \quad (5)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{(t, z=L)} = 0 \quad (6)$$

### 3.7.2 DIFUSÃO E DISPERSÃO

A dispersão axial é uma variável que indica se o fluxo através do leito é pistonado (ideal) ou tem dispersão, se aproximando de um escoamento real. Para estudos de leitos adsorventes é imperativo a aplicação de equações empíricas derivadas na literatura, estas ajudarão a estimar, com boa acurácia, a dispersão através do leito. Pela aplicação da equação de Edwards e Richardson (1970) (Equação 7), é possível determinar qual o grau de dispersão, e, portanto, aproximar o comportamento do esperado para um processo em um leito fixo.

$$D_{ax} = 0,76 \cdot D_{m,i} + \frac{u \cdot r_p}{\varepsilon_L \left( 1 + \frac{9,49 \cdot \varepsilon_L D_{m,i}}{2 \cdot u \cdot r_p} \right)} \quad (7)$$

Para a determinação da dispersão axial, através do modelo de Edwards e Richardson (1970) é necessário aplicar uma expressão que possa estimar com precisão o coeficiente de difusão molecular da molécula alvo “i” na molécula diluente “j”. Uma das expressões que consegue prever o caso envolvendo pares de moléculas apolares é a relação derivada por Wilke e Lee (1955), definida pela Equação 8. Esta deve ser calculada através de uma série de passos sequenciais, que envolve o cálculo de uma média harmônica entre as massas moleculares (Equação 9), seguido da determinação do diâmetro de colisão para as moléculas individuais e do diâmetro médio de colisão da mistura “ij” (Equações 10 e 11).

$$D_{m,i} = \frac{[3,03 - (0,98/M_{ij}^{1/2})]T^{3/2}}{PM_{ij}^{1/2} \sigma_{ij}^2 \Omega_D} \quad (8)$$

$$M_{ij} = 2 \left[ \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right]^{-1} \quad (9)$$

$$\sigma_i = 1,18V_{bi}^{1/3} \quad (10)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (11)$$

Segundo Poling, Prausnitz e O’Connell (2004) a variável  $\Omega_D$  (integral de colisão) é uma função da temperatura, tal como definido pela Equação 15 e depende da escolha do modelo de forças intermoleculares escolhido para representar a colisão entre as moléculas. O cálculo desta variável depende da definição das energias máximas de atração da molécula i e também da mistura (Equações 12 e 13, respectivamente), para o cálculo da temperatura reduzida  $T^*$ , na Equação 14. As constantes de “A” até “H” foram determinadas por Neufeld, Janzen e Aziz (1972).

$$\frac{\epsilon_i}{k} = 1,15T_{bi} \quad (12)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_i \epsilon_j)^{1/2} \quad (13)$$

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon_{ij}} \quad (14)$$

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{e^{DT^*}} + \frac{E}{e^{FT^*}} + \frac{G}{e^{HT^*}} \quad (15)$$

Onde:

$D_{mi}$  é o coeficiente de difusividade molecular de uma mistura binária ( $m^2/s$ );

$M_i$  é a massa molecular da substância  $i$  ( $kg/kmol$ );

$P$  é a pressão do sistema ( $bar$ );

$V_{bi}$  é o volume molar da fase líquida no ponto de ebulição normal ( $cm^3/mol$ );

$T_{bi}$  é a temperatura no ponto de ebulição normal,  $P = 1 \text{ atm}$ , ( $K$ );

$T$  é a temperatura do absoluta sistema ( $K$ );

$k$  é a constante de Boltzmann ( $m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$ ).

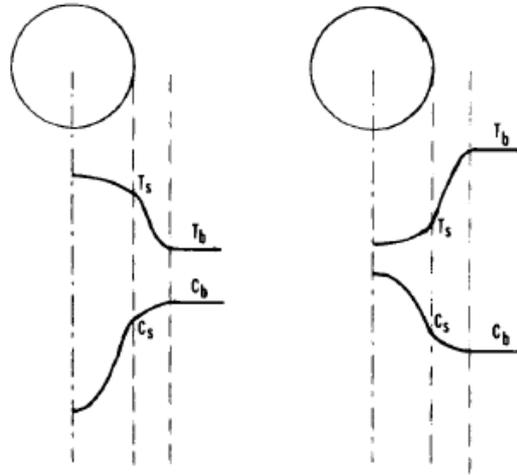
### 3.7.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Diversas abordagens podem ser tomadas para descrever a taxa de absorção, uma bastante aceita na literatura consiste na aplicação de um balanço material rigoroso sobre as partículas adsorventes, e a partir dessa, calcular a taxa de adsorção através do leito. Este procedimento matemático é descrito pela Equação 16. Como hipóteses tem-se que o adsorvente é de estrutura uniforme e que as difusividades efetivas ( $D_{p,i}$ ) são independentes da localização dentro da partícula.

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} - D_{p,i} \cdot \left[ \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial w_i}{\partial r} + \frac{\partial^2 w_i}{\partial r^2} \right] = 0 \quad (16)$$

Tal como mostra a Figura 8, a partícula é considerada aproximadamente esférica, para as condições de contorno assume-se que a superfície do adsorvente entra instantaneamente em equilíbrio com o fluido e a taxa de transferência através da superfície do sólido é limitada por uma resistência interpartícula, em uma fina camada fluida ( $k_{ext}$ ). Também é considerado que existe uma resistência intrapartícula, de natureza difusional, causada pela difusão do gás e da fase adsorvida. Por conta disso um perfil de concentrações, transiente, se estabelece dentro da partícula. Nesta etapa, é necessário aplicar uma relação de equilíbrio, definida experimentalmente, para o cálculo da concentração da fase adsorvida no equilíbrio com o seio do fluido.

Figura 8 – Perfil de concentrações sobre uma partícula adsorvente



Fonte: Yang (1987)

A condição inicial dada pela Equação 17 define que não há adsorção no instante inicial em toda a extensão do sólido adsorvente. A Equação 18, por sua vez, representa que se estabelece instantaneamente equilíbrio entre o seio do fluido (com concentração  $C$ ) e a superfície do sólido (com concentração  $C^*$ ) sendo que a taxa de transferência através da superfície sólida ( $r = r_p$ ) é limitada por uma resistência convectiva sobre uma película fluida. A terceira condição de contorno, Equação 19, chamada de condição de simetria, expressa a não existência de um fluxo resultante de massa através do centro da partícula, sendo assim, o centro representará um mínimo na concentração (na adsorção) ou um máximo (na dessorção).

$$w_i(t = 0, r) = 0 \quad (17)$$

$$\alpha \rho_p \left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{(t, r=r_p)} = \alpha(1 - \varepsilon_L) k_{ext}(C - C^*) \quad (18)$$

$$\left. \frac{\partial w}{\partial r} \right|_{(t, r=0)} = 0 \quad (19)$$

O coeficiente de transferência de massa no contorno da partícula deve ser calculado através de uma equação empírica específica, a relação de Wakao e Funazkri (1978), Equação 20, com números de Sherwood, Reynolds e Schmidt modificados (Equações 21 a 23). O trabalho destes pesquisadores permitiu a correção de correlações anteriores. Esta equação faz a estimativa com precisão de sistemas de leitos empacotados onde há ocorrência de evaporação, sublimação ou adsorção tendo validade para  $3 < Re < 10^4$ .

$$Sh = 2 + 1,1Sc^{1/3}Re^{0,6} \quad (20)$$

$$Sh = \frac{2r_p k_{ext}}{D_{m,i}} \quad (21)$$

$$Re = \frac{2r_p u M_i \rho_g}{\mu} \quad (22)$$

$$Sc = \frac{\mu}{D_{m,i} \rho_g M_i} \quad (23)$$

### 3.7.4 QUEDAS DE PRESSÃO

Um gás fluindo através de um leito empacotado sofre queda de pressão. O efeito combinado das paredes do tudo e das partículas do leito exercem uma força de fricção que depende tanto do regime de escoamento bem como das propriedades do gás (WOOD; LIU; YU, 2018). A velocidade instantânea, é calculada através da queda de pressão no leito. A equação de Ergun (1952) (Equação 24) descreve como a velocidade do fluido varia através do leito fixo, esta terceira equação deve ser acoplada ao balanço material, para a resolução rigorosa, uma vez que a velocidade deixará de ser constante através do leito empacotado.

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \left[ \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \cdot (1 - \varepsilon_L)^2}{(2r_p \psi)^2 \cdot \varepsilon_L^3} \mu \cdot u + \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot M \cdot \rho_g (1 - \varepsilon_p)}{2r_p \psi \varepsilon_p^3} u^2 \right] \quad (24)$$

### 3.8 Simulador Aspen Adsorption – ADSIM™

Na modelagem e simulação de processos químicos é possível percorrer dois caminhos distintos. Aplicação direta de modelagem matemática em códigos e rotinas computacionais, ou a utilização de softwares capazes de modelar e simular tais sistemas. A ASPENTECH® é uma empresa especializada em fornecer soluções e meios para o design, otimização, simulação e controle processos químicos através de uma vasta gama de pacotes computacionais (ASPENTECH, 2018). Um desses pacotes computacionais é o Aspen Adsorption ou ADSIM.

Através deste é possível executar a simulação, otimização para diversos processos industriais de adsorção gasosa e líquida, isto inclui processos cíclicos de adsorção como o PSA. Desse modo, é uma poderosa ferramenta para escolha e design de adsorventes, condições de operação e configuração de ciclos de adsorção. Ele permite modelar leitos horizontais, radiais,

dispersão para uma vasta livreria de modelos cinéticos. É possível modificar livremente o sistema de forma que seja possível observar como variáveis como, vazão, pressão de adsorção e temperatura de adsorção alteram a pureza dos produtos obtidos (ASPENTECH, 2018).

Para a resolução de tais sistemas, o ADSIM possui uma vasta livreria de métodos de discretização pré-programados. Estas são variedades do método de diferenças finitas. Cada método tem suas vantagens e desvantagens. Para a resolução dos problemas no presente trabalho, será aplicado o método UDS1 (do inglês *upwind differencing scheme*). Como definido por Chapra e Canale (2016) as Equações 25 e 26 representam a discretização de uma variável no UDS1, para as primeira e segunda derivada, respectivamente.

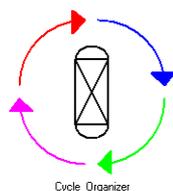
$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial z} = \frac{\Gamma_i - \Gamma_{i-1}}{\Delta z} \quad (25)$$

$$\frac{\partial^2 \Gamma_i}{\partial z^2} = \frac{\Gamma_{i+1} - 2\Gamma_i + \Gamma_{i-1}}{\Delta z^2} \quad (26)$$

O método UDS1 tem a vantagem de ser incondicionalmente estável, isto é, não produz oscilações durante a solução, possui um menor tempo de simulação por exigir uma baixa capacidade de processamento. Como desvantagens, apenas a derivada de primeira ordem é precisa, além disso é possível que o sistema dê um grande número de resultados falsos (a chamada difusão numérica), embora tal problema seja resolvido apenas pelo aumento no número de nós (CHAPRA; CANALE, 2016).

O organizador de ciclos é a ferramenta fundamental para a criação e administração de eventos cíclicos discretos. Através dele é possível criar um grande número de passos, definir o período de cada passo, e as condições nas quais cada etapa irá ocorrer. Quando ela é ativada no fluxograma do processo, o ícone representado pela Figura 9 é ativado, e toda simulação dinâmica irá seguir rigorosamente os passos previamente configurados através da ferramenta.

Figura 9 – Ícone de organizador de ciclos



Fonte: AspenTech (2018)

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Validação da simulação – Curva de Ruptura

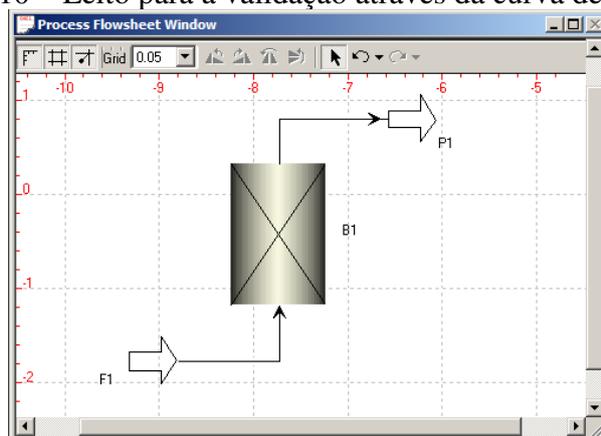
Primeiramente, avaliou-se a curva de ruptura simulada para o sistema, com o objetivo de determinar se o simulador fornece valores coerentes com os valores experimentais obtidos na literatura. Para esta finalidade, utilizou-se o estudo experimental de Montagnaro et al. (2015), para a adsorção em leito fixo e a temperatura constante de carvão ativado comercial, marca *Calgon Carbon Filtrasorb 400*, categoria F600-900, o que significa dizer que o diâmetro das partículas está entre 600 e 900  $\mu\text{m}$ . Tal avaliação experimental forneceu os dados de equilíbrio do sistema  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  bem como a curva de ruptura.

Para a resolução do sistema, foi necessário primeiramente, configurar o leito, isto é alimentar o sistema com todas as hipóteses de resolução. Em seguida especificou-se o leito teórico com as mesmas dimensões e condições operacionais do trabalho experimental de Montagnaro et al. (2015). Como mostra a Figura 10, para definição do fluxograma basta a inserção do leito (B1) e das correntes de entrada (F1) e saída (P1). Uma série de passos sistemáticos deve ser executada no simulador para efetuar simulação da forma correta, estes passos são:

- Definir o modelo do leito. Para tal, levou-se em conta a presença de dispersão axial no leito (Equação 2) e a isoterma de Langmuir (Equação 1);
- Definir qual o sistema adsorvente (Nitrogênio – Dióxido de Carbono) e modelo para cálculo da queda de pressão (Equação 24);
- Especificar as propriedades do leito de carvão ativado e todos os dados de entrada pertinentes, isto é, as dimensões do leito, porosidade intraparticular e interparticular ( $\varepsilon_p$  e  $\varepsilon_L$ , respectivamente), constantes de equilíbrio, difusividade molecular (estimada através das Equações 8 até 15) e difusividade efetiva;
- Inserir as condições de operação, sendo assim, pressão de alimentação, vazão de alimentação, composição e temperatura.

O conjunto de todos os parâmetros de entrada está disposto na Tabela 3 abaixo, o resultado da simulação será comparado com os resultados experimentais para determinar a validade do simulador na solução de leitos adsorventes. Para o sistema considerado, estabeleceu-se que a ruptura ocorre quando a razão entre a concentração de saída e a concentração de entrada atingem 0.05 ( $C/C^{\text{in}} = 0.05$ ).

Figura 10 – Leito para a validação através da curva de ruptura



Fonte: Autor (2018)

Tabela 3 – Especificações da coluna de adsorção para ruptura

Nome	Simbologia	Unidade	Valor
<b>Leito Adsorvente</b>			
Altura do leito	$H_b$	m	0,092
Diâmetro interno	$D_b$	m	0,02
Porosidade do leito	$\varepsilon_L$	--	0,47
Massa de Adsorvente	$M_{ads}$	kg	0,015
<b>Especificações do Adsorvente Carvão Ativado (CA)</b>			
Porosidade do CA	$\varepsilon_p$	--	0,14
Diâmetro Sauter	$d_s$	$\mu\text{m}$	843
Densidade do CA	$\rho_p$	$\text{kg/m}^3$	519
<b>Condições da Alimentação</b>			
Vazão molar	$F_t$	kmol/s	$1,039 \cdot 10^{-6}$
Pressão de Alimentação	$P$	bar	1
Composição de entrada $\text{CO}_2$	$Y_{in,\text{CO}_2}$	--	0,15
Composição de entrada $\text{N}_2$	$Y_{in,\text{N}_2}$	--	0,85

Fonte: Montagnaro et al. (2015)

A Tabela 4 expõe o conjunto de parâmetros de equilíbrio determinados por Montagnaro et al. (2015), bem como os valores de difusividade molecular estimados pela equação de Wilke e Lee (1955) para as pressões e temperaturas de operação do leito. Os valores de equilíbrio para o nitrogênio são nulos, pois, conforme relatado por Montagnaro et al. (2015), a adsorção de  $\text{N}_2$  pelo adsorvente era praticamente desprezível. Pela mesma razão, pode-se considerar desprezível a difusividade intraparticular uma vez que não há tendência de o nitrogênio adentrar o adsorvente. Para a resolução do leito, utilizou-se o método USD1, onde leito foi discretizado em 20 nós, através desse método de discretização as derivadas terão as formas das equações 25 e 26.

Tabela 4 – Parâmetros da cinética e equilíbrio

Variável	Temperaturas (K)		303	323	353
	Símbolo	Unidades	Valor		
Difusividade molecular do CO <sub>2</sub>	D <sub>m,CO<sub>2</sub></sub>	m <sup>2</sup> /s	1,70·10 <sup>-5</sup>	1,91·10 <sup>-5</sup>	2,25·10 <sup>-5</sup>
Difusividade molecular do N <sub>2</sub>	D <sub>m,N<sub>2</sub></sub>	m <sup>2</sup> /s	1,70·10 <sup>-5</sup>	1,91·10 <sup>-5</sup>	2,25·10 <sup>-5</sup>
Difusividade intraparticular do CO <sub>2</sub>	D <sub>p,CO<sub>2</sub></sub>	m <sup>2</sup> /s	5,76·10 <sup>-9</sup>	3,23·10 <sup>-8</sup>	9,328·10 <sup>-8</sup>
Difusividade intraparticular do N <sub>2</sub>	D <sub>p,N<sub>2</sub></sub>	m <sup>2</sup> /s	0	0	0
Parâmetro 1 da Isoterma do CO <sub>2</sub>	IP1_CO <sub>2</sub>	mol/(kg·bar)	5,1957	2,2841	1,004
Parâmetro 1 da Isoterma do N <sub>2</sub>	IP1_N <sub>2</sub>	mol/(kg·bar)	0	0	0
Parâmetro 2 da Isoterma do CO <sub>2</sub>	IP2_CO <sub>2</sub>	1/bar	2,07	0,91	0,40
Parâmetro 2 da Isoterma do N <sub>2</sub>	IP2_N <sub>2</sub>	1/bar	0	0	0

Fonte: Autor (2018)

## 4.2 Simulação do PSA

Tendo validado a simulação, o sistema PSA será simulado sob as especificações do sistema estão descritas na Tabela 5. Para este passo serão utilizados dois leitos em escala laboratorial, com 0,9 m de altura e 0,0412 m de diâmetro interno. A simulação implica na resolução do mesmo conjunto de equações diferenciais acopladas especificadas para o leito simples. As dimensões e condições de operação do leito foram baseadas nos trabalhos experimentais de Na et al. (2001).

Tabela 5 – Especificações das colunas PSA

Nome	Simbologia	Unidade	Valor
<b>Leito Adsorvente</b>			
Altura do leito	H <sub>b</sub>	m	0,9
Diâmetro interno	D <sub>b</sub>	m	0,0412
Porosidade do leito	ε <sub>L</sub>	--	0,47
<b>Especificações do Adsorvente Carvão Ativado (CA)</b>			
Porosidade do CA	ε <sub>p</sub>	--	0,14
Diâmetro Sauter	d <sub>s</sub>	μm	843
Densidade do CA	ρ <sub>p</sub>	kg/m <sup>3</sup>	519
<b>Condições da Alimentação</b>			
Pressão de adsorção	P <sub>ads</sub>	bar	1,6
Composição de entrada CO <sub>2</sub>	Y <sub>in,CO<sub>2</sub></sub>	--	0,15
Composição de entrada N <sub>2</sub>	Y <sub>in,N<sub>2</sub></sub>	--	0,85
Temperaturas	T <sub>ads</sub>	K	323

Fonte: Autor (2018)

A Tabela 6 contém os dados de equilíbrio bem como as difusividades intraparticulares obtidos da literatura para a nova pressão de operação. A difusividade molecular foi estimada através da equação de Wilke e Lee (1955) para o sistema binário N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

Tabela 6 – Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio para PSA

<b>Parâmetros – Cinética e Equilíbrio</b>			
Difusividade molecular do CO <sub>2</sub>	D <sub>m,CO<sub>2</sub></sub>	m <sup>2</sup> /s	1,120·10 <sup>-5</sup>
Difusividade molecular do N <sub>2</sub>	D <sub>m,N<sub>2</sub></sub>	m <sup>2</sup> /s	1,120·10 <sup>-5</sup>
Difusividade intraparticular do CO <sub>2</sub>	D <sub>p,CO<sub>2</sub></sub>	m <sup>2</sup> /s	3,23·10 <sup>-8</sup>
Difusividade intraparticular do N <sub>2</sub>	D <sub>p,N<sub>2</sub></sub>	m <sup>2</sup> /s	0
Parâmetro 1 da Isoterma do CO <sub>2</sub>	IP1_CO <sub>2</sub>	mol/(kg·bar)	2,2841
Parâmetro 1 da Isoterma do N <sub>2</sub>	IP1_N <sub>2</sub>	mol/(kg·bar)	0
Parâmetro 2 da Isoterma do CO <sub>2</sub>	IP2_CO <sub>2</sub>	1/bar	0,91
Parâmetro 2 da Isoterma do N <sub>2</sub>	IP2_N <sub>2</sub>	1/bar	0

Fonte: Autor (2018)

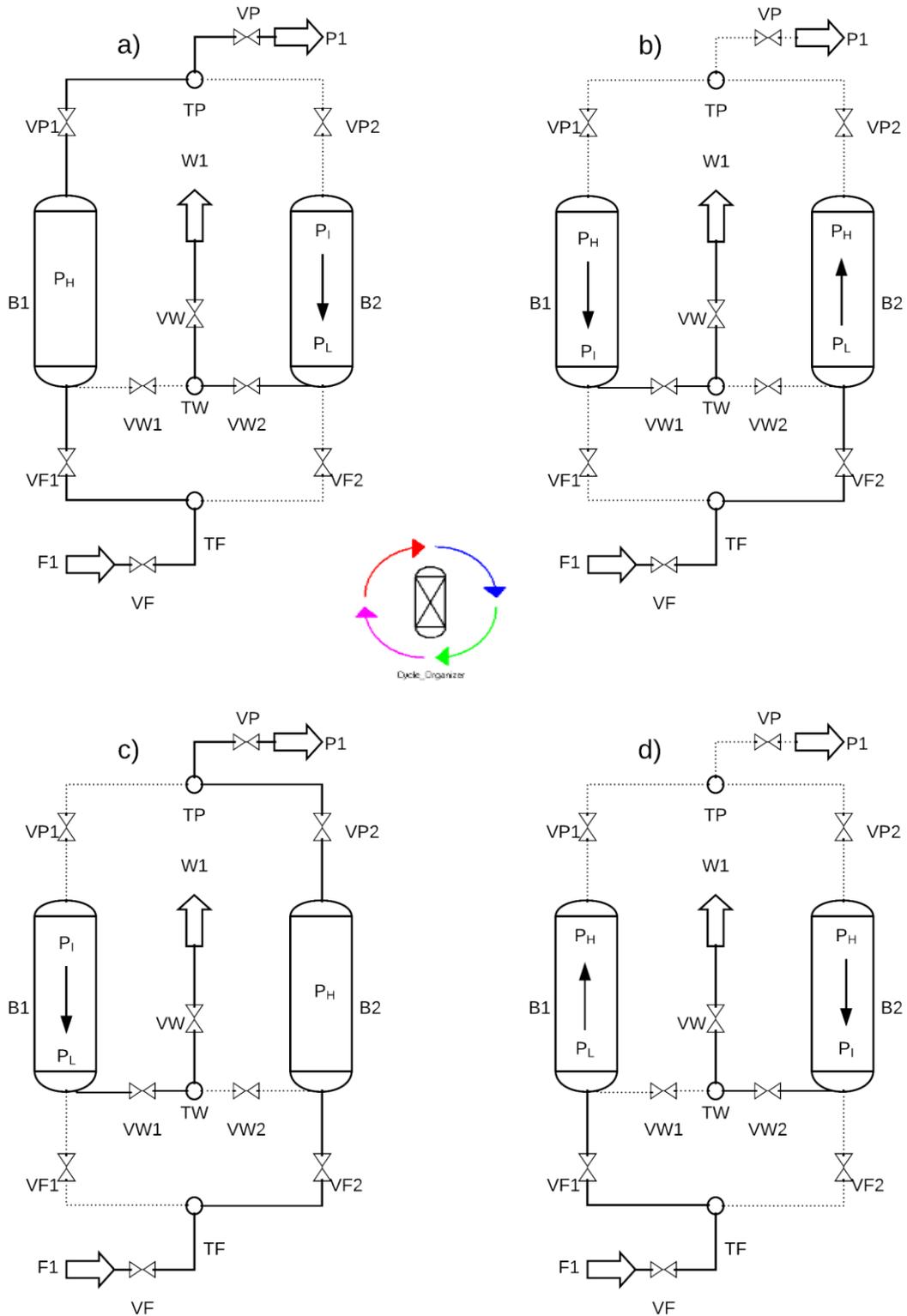
#### 4.2.1 ROTINA DO CICLO

O processo foi operado através de 4 etapas, adsorção e dessorção ocorrerão concomitantemente nos leitos 1 e 2 (B1 e B2, respectivamente), bem como, as etapas de depressurização e pressurização. Na Figura 11, o processo é mostrado detalhadamente. As linhas pontilhadas indicam as correntes que estão fechadas e as linhas contínuas indicam correntes com válvulas abertas. A corrente de entrada do processo é definida como F1, o produto leve é P1 e a corrente de produto adsorvido é definida como W1.

A etapa a) representa a adsorção, no leito 1, e dessorção no segundo leito. Portanto, a corrente de alimentação é continuamente inserida no primeiro leito e continuamente retirada. No leito 2, uma bomba de vácuo reduz a pressão até 0,1 bar e efetua a retirada do produto adsorvido (recuperação da coluna). A princípio foi definido um período de 60 segundos para esta etapa, este tempo é o tempo de ruptura do leito.

Na etapa b) o primeiro leito, após atingir a saturação, passa por um processo de depressurização, onde a pressão do sistema é rapidamente reduzida para uma pressão intermediária de 0,3 bar. Simultaneamente a coluna 2 sofre um processo de pressurização com a corrente de alimentação, que leva a mesma até a pressão de 1,6 bar, esta etapa acontece por um intervalo de tempo menor, apenas 13 segundos. Para os passos c) e d) as colunas tem suas funções invertidas e seguem o mesmo procedimento descritos em a) e b).

Figura 11 – Ciclo PSA completo 2 leitos 4 estágios



Fonte: Autor (2018)

#### 4.2.2 SISTEMA DE VÁLVULAS

Para o sistema de oscilação de pressão, é necessário manipular as válvulas de forma adequada. Portanto é fundamental definir quais variáveis são importantes na descrição desses blocos na simulação. No ADSIM™ as válvulas possuem quatro configurações distintas:

- Completamente fechada (Especificação = 0);
- Totalmente aberta (Especificação = 1);
- Constante da válvula linear (Especificação = 2);
- Controle de vazão (Especificação = 3);

A constante linear da válvula segue a Equação 27, definida pela especificação tipo 2 do ADSIM™. Através desta, define-se que a vazão através da válvula é uma função linear da queda de pressão, sendo que a constante da válvula,  $c_v$ , é o termo que define a proporcionalidade. Se faz necessário, portanto, configurar as válvulas para que elas tenham as devidas especificações em intervalos de tempo distintos. A Tabela 7 apresenta qual rotina será adotada, e, portanto, quais especificações serão atribuídas as válvulas para que o ciclo ocorra tal como programado.

$$c_v = \frac{F_t}{\Delta P} \quad (27)$$

Tabela 7 – Especificações das válvulas para os 4 passos do ciclo

	Passo 1	Passo 2	Passo 3	Passo 4
VF	2	2	2	2
VF <sub>c<sub>v</sub></sub> (kmol·bar <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	0,010153	0,010153	0,010153	0,010153
VW	2	1	2	1
VW <sub>c<sub>v</sub></sub> (kmol·bar <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	0,01015	---	0,01015	---
VP	1	0	1	0
VP <sub>c<sub>v</sub></sub> (kmol·bar <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	---	---	---	---
VF1	1	0	0	2
VF1 <sub>c<sub>v</sub></sub> (kmol·bar <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	---	---	---	3,315·10 <sup>-5</sup>
VF2	0	2	1	0
VF2 <sub>c<sub>v</sub></sub> (kmol·bar <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	---	3,315·10 <sup>-5</sup>	---	---
VW1	0	2	1	0
VW1 <sub>c<sub>v</sub></sub> (kmol·bar <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	---	7,38·10 <sup>-6</sup>	---	---
VW2	1	0	0	2
VW2 <sub>c<sub>v</sub></sub> (kmol·bar <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	---	---	---	7,38·10 <sup>-6</sup>
VP1	1	0	0	0
VP1 <sub>c<sub>v</sub></sub> (kmol·bar <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	---	---	---	---
VP2	0	0	1	0
VP2 <sub>c<sub>v</sub></sub> (kmol·bar <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	---	---	---	---

Fonte: Autor (2018)

Para as etapas de pressurização e despressurização, o fluxo através destas teve que ser determinado de tal forma que se possa atingir o patamar de pressão desejado, isto é, sair da menor pressão até a maior pressão, no intervalo de tempo desejado. Para tanto, utilizou-se a Equação 28, esta expressão é sugerida pela ferramenta de ajuda do simulador, sendo utilizada para a estimativa dos coeficientes das válvulas dadas as condições do sistema. Na simulação esta equação foi utilizada para a determinação do  $c_v$  para as válvulas VF1, VF2, VW1, VW2.

$$c_v = \frac{100V}{RT\Delta t} \ln \left( \frac{P_{leito-inicio} - P_{saída}}{P_{leito-fim} - P_{saída}} \right) \quad (28)$$

Onde:

V é o volume efetivo do leito ( $m^3$ );

R é a constante dos gases ( $J/mol \cdot K$ );

T é a temperatura do sistema (K);

$\Delta t$  é o tempo de operação desejado (s);

$P_{leito}$  é o patamar de pressão do leito;

$P_{saída}$  é a pressão a montante (pressurização) ou jusante (despressurização) do processo.

#### 4.2.3 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO

Para a análise da eficiência do PSA, são necessárias algumas definições, estas são, pureza, recuperação e produtividade. Como definidas pelo trabalho de Khajuria (2011) são grandezas descritas através das Equações 29 até 31, respectivamente.

$$Pu (\%) = 100 \frac{N_{CO_2} \text{ na corrente } W1}{N_T \text{ na corrente } W1} \quad (29)$$

$$Re (\%) = 100 \frac{N_{CO_2} \text{ na corrente } W1}{N_{CO_2} \text{ na corrente } F1} \quad (30)$$

$$Prod \left( \frac{mol}{kg \cdot h} \right) = \frac{N_{CO_2} \text{ na corrente } W1 \text{ por ciclo}}{(Massa \text{ de Adsorvente}) \cdot (tempo \text{ do ciclo})} \quad (31)$$

Analisou-se o efeito da pressão de adsorção e do tempo de adsorção sobre o desempenho global do processo, no CSS. A simulação base para análise foi tomada como o processo onde o tempo de adsorção é de 60 segundos e a pressão de adsorção é 1,6 bar. A Tabela 8 descreve quais os valores de pressões selecionados para a comparação.

Tabela 8 – Variáveis de processo analisadas

Sistema	P <sub>ads</sub> (bar)	P <sub>des</sub> (bar)	t <sub>abs</sub> (s)
1	1,01325	0,1	30
2	1,6	0,1	30
3	2	0,1	30
4	1,01325	0,1	60
<b>5</b>	<b>1,6</b>	<b>0,1</b>	<b>60</b>
6	2	0,1	60
7	1,01325	0,1	90
8	1,6	0,1	90
9	2	0,1	90

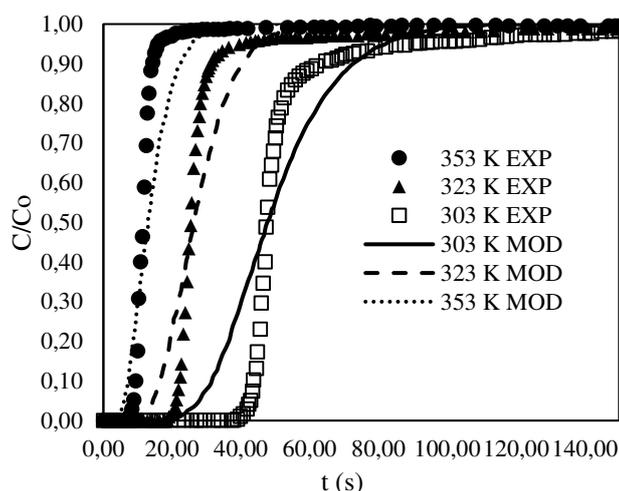
Fonte: Autor (2018)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Validação da simulação

A Figura 12 contém a comparação gráfica entre o leito experimental de Montagnaro et al. (2015) e os resultados simulados através do software ASPEN ADSORPTION™. É possível observar que o resultado da simulação foi satisfatório na predição do comportamento resultante da adsorção. Nota-se também que para maiores temperaturas ocorre uma diminuição no tempo de ruptura, isto pode ser explicado, conforme argumentado por Balsamo et al. (2013), pelo efeito da temperatura sobre a cinética, isto é, para maiores temperaturas a cinética de adsorção tende a ser mais acelerada, e, portanto, há um maior transporte resultante do seio do fluido para a fase adsorvida.

Figura 12 – Curvas de ruptura experimental e simulada



Fonte: Autor (2018)

A Tabela 9 dispõe das comparações entre os tempos de ruptura simulados e os resultados experimentais de Montagnaro et al. (2015), há uma proximidade entre os tempos do início da ruptura, bem como a inclinação súbita após a ruptura se iniciar, é possível apreciar que a semelhança entre os dados experimentais e os resultados da simulação é maior a altas temperaturas do que a baixas.

Tabela 9 – Comparação entre os tempos de ruptura do modelo e experimental

Temperatura (K)	303	323	353
Tempo de ruptura experimental (s)	42,80	21,27	8,84
Tempo de ruptura do modelo (s)	28,02	14,55	6,10
Erro (%)	34,6	31,6	31

Fonte: Autor (2018)

O modelo selecionado falhou em prever com exatidão o comportamento à temperatura de 303 K, isto pode ser explicado pela redução brusca da difusão na menor temperatura e o efeito do quase equilíbrio que resultam em um perfil com cauda longa que não é previsto pelo modelo aplicado (MONTAGNARO et al, 2015).

## 5.2 Simulação do PSA

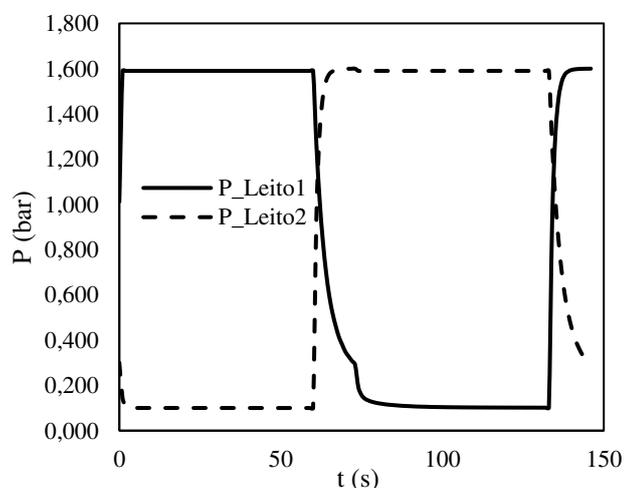
### 5.2.1 SIMULAÇÃO DO PRIMEIRO CICLO

A rotina do PSA programada através do *Cycle Organizer* deve conter, como explanado, 4 passos, nomeadamente adsorção-dessorção, despressurização-pressurização e mais 2 passos que são compostos pela inversão dos leitos, sendo assim, dessorção-adsorção e pressurização-despressurização.

#### 5.2.1.1 Correntes de saída e eficiência global

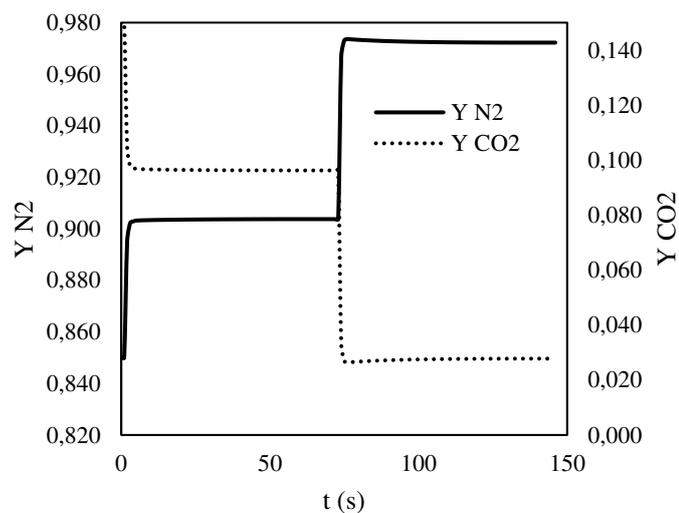
Tal como mostra a Figura 13, cada leito é conduzido aos patamares de pressão desejados, no intervalo de tempo pré-determinado, resta, portanto, determinar qual o efeito das variações de pressão na pureza do produto. A Figura 14 contém o perfil de composição para o produto refinado. É possível notar que no processo de adsorção, há prontamente um enriquecimento brusco na concentração de nitrogênio obtido em P1, elevando este até um patamar de 90 % na adsorção no leito 1 e de quase 98 % quando o leito 2 passa a fazer adsorção.

Figura 13 – Perfil de pressões para ambos os leitos no primeiro ciclo



Fonte: Autor (2018)

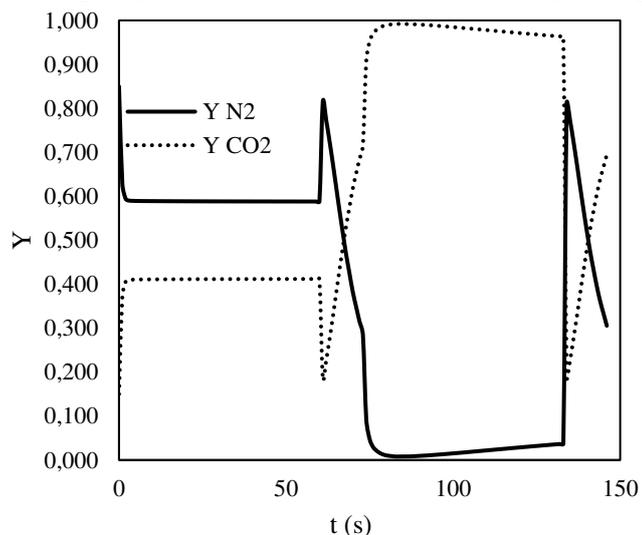
Figura 14 – Composição na corrente de refinado (P1) para o primeiro ciclo



Fonte: Autor (2018)

A Figura 15 mostra qual a composição molar da corrente dentro do sistema, é necessário apenas um ciclo completo para promover uma grande purificação na corrente W1, no processo de dessorção é possível chegar próximo da composição molar de  $Y_{CO_2} = 1$ . É importante notar que, para o processo de captura de  $CO_2$ , o produto de interesse está majoritariamente na corrente de fundo, W1. É sobre esta corrente que serão feitas as análises de pureza, recuperação e produtividade do  $CO_2$  no processo.

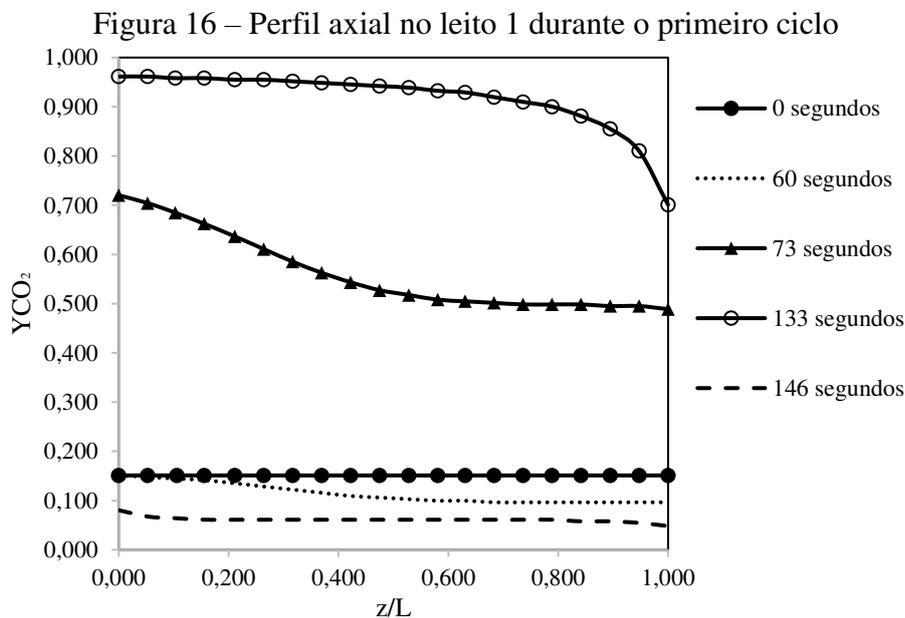
Figura 15 – Composição na corrente de extrato (W1) para o primeiro ciclo



Fonte: Autor (2018)

### 5.2.1.2 Perfis Axiais para os leitos

O sistema pode ser analisado com mais profundidade, com respeito ao processo de adsorção, através dos perfis axiais de concentração no leito, Figura 16. O tempo total deste ciclo é de 146 segundos, sendo 13 segundos para as etapas de despressurização e pressurização e 60 segundos para cada uma das etapas de adsorção. Como é possível observar o sistema está inicialmente pressurizado com a alimentação, isto é mostrado através do perfil constante da composição de dióxido de carbono. Durante os primeiros 60 segundos ocorre adsorção do no leito, o que faz com que a concentração caia levemente. Entre 60 e 73 segundos, na despressurização, a queda da pressão faz com que o CO<sub>2</sub> deixa a fase adsorvida, enriquecendo o fluido do leito. E a etapa de dessorção propriamente dita faz com que o leito fique quase totalmente preenchido com dióxido de carbono, este fato explica o pico de CO<sub>2</sub> na corrente W1. O ciclo é finalizado com a pressurização do leito com a alimentação, isto faz com que o leito atinja uma concentração, ainda menor em relação ao passo anterior, uma vez que grande parte do CO<sub>2</sub> foi expulso da coluna. A zona de transferência de massa ainda penetra o sistema, contudo a uma menor concentração, mostrando que houve uma considerável purificação no sistema.



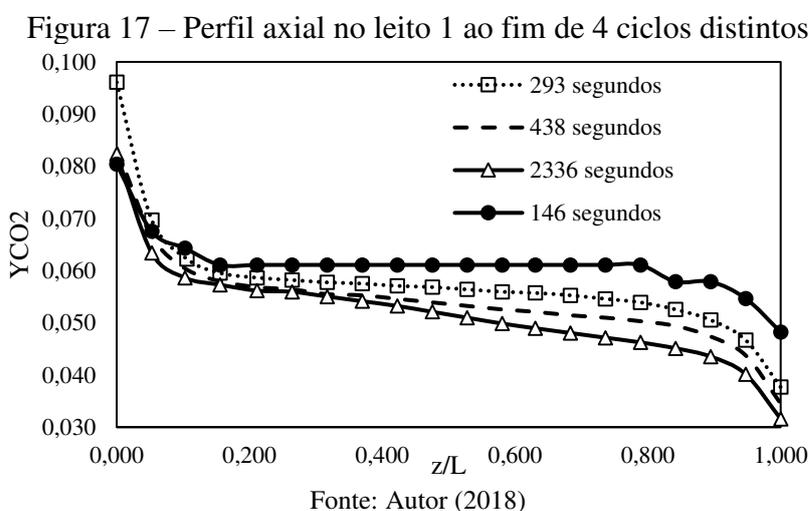
Fonte: Autor (2018)

### 5.2.2 SIMULAÇÃO ATÉ O CSS

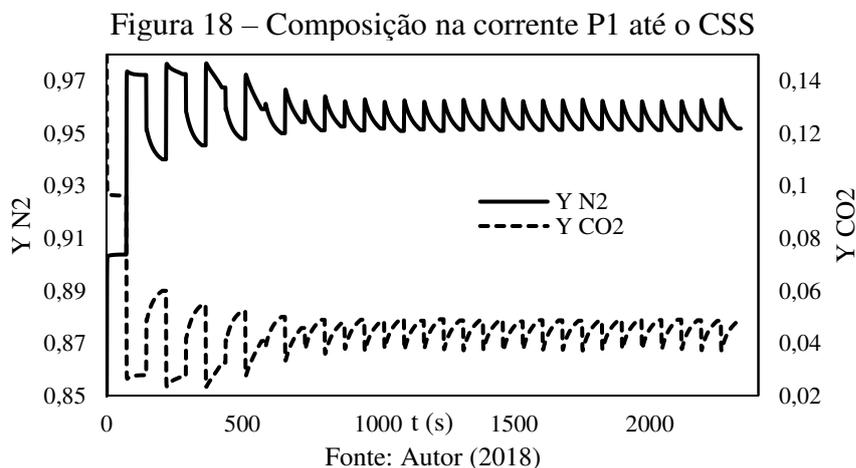
O sistema foi simulado até o *Cyclic Steady State* – CSS, com uma convergência de  $1 \cdot 10^{-4}$  entre ciclos, isto é, quando dois ciclos consecutivos possuem um desvio de ordem de

grandeza menor que  $1 \cdot 10^{-4}$  é dito que a simulação atingiu o CSS e o simulador para de efetuar os cálculos para os ciclos posteriores. A simulação base levou 16 ciclos para atingir o CSS, portanto, o real estado de operação do PSA.

A Figura 17 permite a análise do sistema, após um pequeno número de ciclos (16 ciclos), o sistema se aproxima do estado estacionário cíclico, como mostrado o dióxido de carbono passa a ter uma pequena ruptura para a corrente P1, representado pela onda composição molar de 0,03 na saída da coluna. Este fato revela uma pequena limitação do sistema na recuperação do composto desejado, uma vez que se perde uma parte da alimentação no CSS.



A Figura 18 demonstra como ocorre o enriquecimento da corrente de produto refinado (P1) durante a simulação. Na corrente P1, verifica-se um aumento súbito da fração molar de nitrogênio e este valor atinge assintoticamente um valor médio de 96 %, sendo assim, fornecendo uma grande purificação em nitrogênio. Embora não seja o objetivo principal desta operação, é importante notar que esta corrente será descartada no ambiente, sendo assim é necessário que ela possua a menor quantidade de  $\text{CO}_2$ .

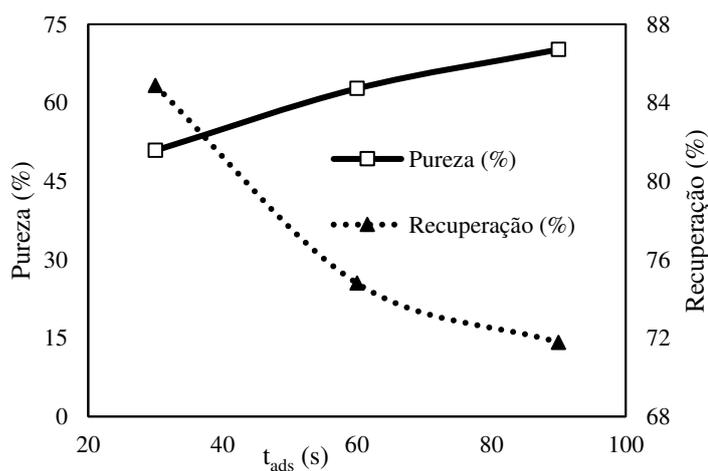


## 5.2.3 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

### 5.2.3.1 Pureza e Recuperação

O estudo das variáveis de processo prosseguiu para a análise dos efeitos da pressão e o tempo na etapa de adsorção ( $P_{\text{das}}$  e  $t_{\text{ads}}$ ). A Figura 19 mostra que o tempo de adsorção tem efeitos inversos sobre a pureza e recuperação de  $\text{CO}_2$  no sistema, sendo assim, para o design de tais processos, a escolha do efeito mais desejável, alta pureza ou alta recuperação de dióxido de carbono deve ser favorecida. Shen et al (2012) explica que o para tempos crescentes de adsorção há penetração da ZTM do  $\text{CO}_2$ , aumentando a pureza durante o passo de dessorção. Contudo, uma maior quantidade de  $\text{CO}_2$  é perdida durante o passo de adsorção, resultando em uma diminuição na recuperação.

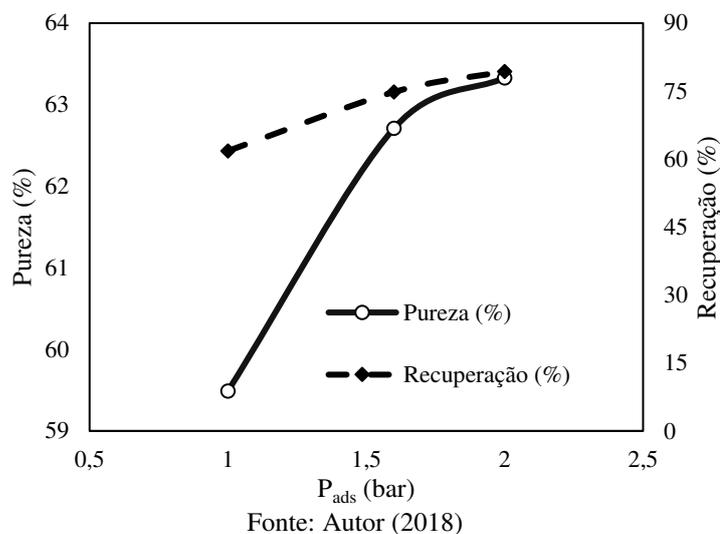
Figura 19 – Pureza e Recuperação pelo tempo de adsorção



Fonte: Autor (2018)

O resultado das simulações do aumento da pressão de adsorção sobre o sistema está disposto na Figura 20. A pressão demonstra ter uma implicação mais direta, resultante do comportamento da isoterma de adsorção. O  $\text{CO}_2$  está sendo adsorvido em um sistema pelo carvão ativado em uma isoterma favorável, isto permite que haja uma maior adsorção de dióxido de carbono, e, portando, aumenta a recuperação e pureza durante a etapa de regeneração do leito. Os estudos de Shen et al. (2010) e Reynolds, Ebner e Ritter (2005) relatam o mesmo resultado para a variação da pressão em sistemas VPSA (*Vacuum Pressure Swing Adsorption*) para a captura de carbono.

Figura 20 – Pureza e Recuperação pela pressão de adsorção



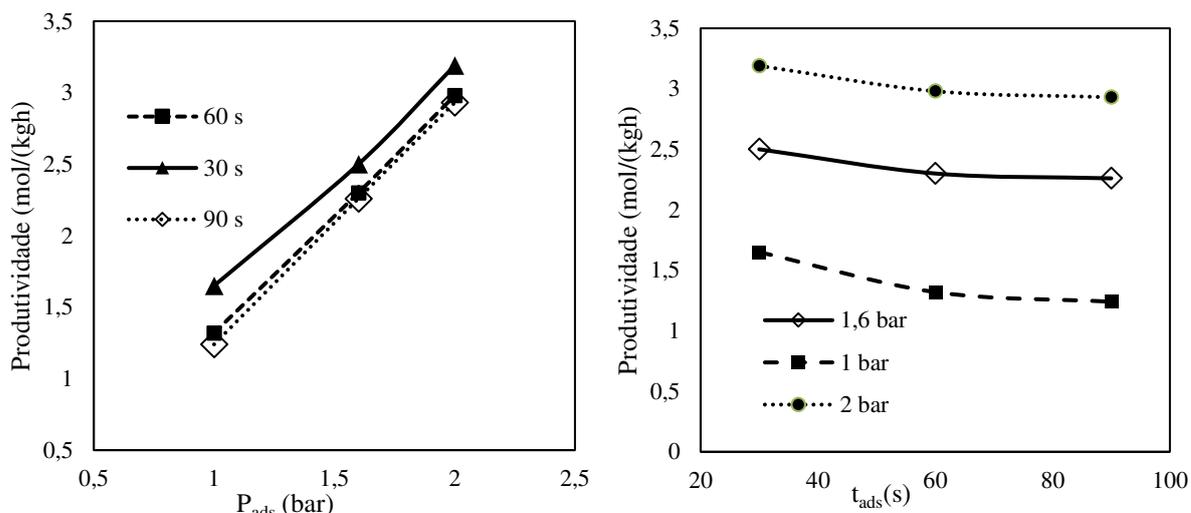
### 5.2.3.2 Produtividade de CO<sub>2</sub>

A pureza e recuperação são variáveis que têm grande importância em custos operacionais. Isto ocorre, pois, suas definições incorporam informações relativas as correntes de alimentação e produto no sistema. Diferentemente destas, a produtividade é uma variável que mede a eficiência do sistema com respeito a utilização do adsorvente, que é uma despesa significativa sobre o custo fixo do processo e, portanto, representa uma variável que tem um grande interesse econômico (KHAJURIA, 2011).

A Figura 21 mostra como as variáveis  $P_{ads}$  e  $t_{ads}$  interferem na produtividade, como já era esperado, pela definição, a produtividade é uma função inversa do tempo do ciclo, para ciclos de duração mais longa ocorre uma diminuição na produtividade. Por outro lado, por ser uma variável que depende da quantidade produzida no processo, tende a ter a mesma resposta da pureza quando ocorrem modificações na pressão de adsorção, uma vez que, para uma isoterma favorável, maiores pressões implicarão em maior quantidade de matéria sendo adsorvida.

Nota-se também que a produtividade tem uma maior sensibilidade para variações de pressão. Observa-se através de ambos os gráficos que, caso a pressão seja duplicada, a produtividade também é multiplicada por, aproximadamente, um fator de 2. Este é um comportamento consistente para todos os tempos de adsorção testados. O tempo de adsorção tem uma menor influência sobre a produtividade,

Figura 21 – Produtividade pela pressão e tempo de adsorção



Fonte: Autor (2018)

A Tabela 10 resume os resultados de todas as simulações executadas. O sistema 3 teve a maior recuperação de dióxido de carbono, pelo fato da captura do  $\text{CO}_2$  ser o principal objetivo desta operação, são preferíveis altas recuperações e produtividades em relação a altas purezas.

Tabela 10 – Resultados das simulações para os 9 sistemas

Sistema	Pu (%)	Re (%)	Prod (mol/kg·h)
1	49,8	77,82	1,65
2	50,87	84,87	2,5
<b>3</b>	<b>51,7</b>	<b>92,78</b>	<b>3,19</b>
4	59,49	61,8	1,32
5	62,71	74,8	2,3
6	63,33	79,33	2,98
7	65,72	56,72	1,24
8	70,17	71,78	2,26
9	71,2	74,2	2,93

Fonte: Autor (2018)

### 5.3 Comparação com a literatura e vida

A Tabela 11 possui diversos valores da literatura com diferentes tipos de adsorventes, condições de operação e tipos de ciclo. As tecnologias VSA, PSA e VPSA para a separação e captura de dióxido de carbono têm sido extensivamente estudada, e existe uma grande aplicabilidade para sistemas industriais. Como pode se notar, outros trabalhos apresentaram purezas e recuperações muito maiores quando comparados com o presente estudo. Contudo o presente trabalho possui a maior produtividade no CSS.

É possível observar, portanto, o impacto da configuração do ciclo e das pressões do sistema na performance global. As condições de operação devem ser estáveis o suficiente para garantir que não haja contaminação da corrente de alimentação, caso isto ocorra a vida útil do adsorvente será drasticamente alterada. Aliado a este fato, os ciclos curtos e as pequenas variações de temperaturas dentro do leito resultam em uma vida útil estendida no PSA em comparação com o TSA (*Temperature Swing Adsorption*) (RAHIMPOUR et al. 2013).

Tabela 11 – Resultados em paralelo com a literatura

Autor	Tipo	N° de Leitos	N° de Passos	P <sub>ads</sub> /P <sub>des</sub>	Pu (%)	Re (%)	Prod (mol/kg·h)
<b>Presente Trabalho</b>	<b>PSA</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>16</b>	<b>51,7</b>	<b>92,78</b>	<b>3,19</b>
SHEN et al. (2010)	VPSA	1	4	32,4	63,04	96,16	2,46
ZHANG; WEBLEY; XIAO (2007)	VSA	3	6	27	82,00	60,00	N/A
NTIAMOAH et al. (2015)	VSA	4	16	23	70,50	91,30	0,977
HO; ALLINSON; WILEY (2008)	VSA	2	4	30	48	85	N/A

Fonte: Autor (2018)

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho avaliou as capacidades de purificação de uma corrente de dióxido de carbono e nitrogênio, provenientes de um processo de queima tradicional de uma planta de termoelétrica (pós-combustão). Demonstrou-se através da validação que o modelo teórico para o leito e os parâmetros estimados para a difusão foram adequados para a representação do sistema.

A análise feita através da simulação com ASPEN ADSORPTION™ de um processo PSA operando entre a pressão de obtenção do efluente para adsorção e 0,1 bar para a dessorção. Todos os sistemas levaram poucos ciclos para atingir o estado estacionário cíclico, cerca de 16 ciclos.

As simulações demonstraram que o processo teve seus indicadores (pureza, recuperação e produtividade) melhorados pelo aumento da pressão do processo, obtendo uma pureza de 51,70 %, 92,78 % na recuperação e 3,13 mol/(kg·h) em produtividade. Por outro lado, como esperado, a relação entre pureza e recuperação tem uma associação com vantagens e desvantagens quando avaliados sobre o prisma do tempo de adsorção, ou seja, para pequenos tempos de adsorção foi possível recuperar uma grande parcela da corrente de entrada, mas a baixa pureza. Enquanto que para maiores tempos a recuperação teve uma diminuição enquanto a pureza demonstrou um acréscimo.

Atingiu-se um pico na pureza de 71,20 % e recuperação 92,78 %, mas em condições de operações distintas. O interesse corrente em tecnologias para mitigar o acúmulo de CO<sub>2</sub> na atmosfera demonstra a importância de estudos que investiguem adsorventes e processos mais eficientes. Através deste estudo foi possível demonstrar a capacidade de simulação com o ADSIM™ como uma importante ferramenta no design, predição e otimização de processos de adsorção de complexidade crescente, diminuindo possíveis custos com operação de plantas-piloto.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O presente trabalho tenta mostrar a importância do estudo de sistemas cíclicos na purificação de correntes de CO<sub>2</sub>, tendo em vista que este tipo de tecnologia vai estar em evidência nos próximos anos. Bem como o poder de análise que o ASPEN ADSIM<sup>TM</sup> dá ao engenheiro sobre o design e simulação de tais processos. Dados os resultados deste trabalho é possível avaliar que o ADSIM<sup>TM</sup> pode trabalhar com sistemas com maior complexidade, bem como simular o controle em tais processos e ainda avaliar as trocas térmicas sob hipóteses mais realistas.

Algumas hipóteses de interesse podem levar em conta ciclos industriais em operação, com 4 ou 6 leitos, inserindo passos de equalização de pressão, de forma a conservar a energia mecânica total gasta no sistema. Tais estudos podem permitir uma análise econômica mais detalhada sobre os custos de operação e implantação um processo PSA, sendo esta outra hipótese viável de linha de pesquisa.

## REFERÊNCIAS

AN, H.; FENG, B.; SU, S. CO<sub>2</sub> capture capacities of activated carbon fibre-phenolic resin composites. **Carbon**. v. 47, n. 10, p. 2396-2405, 2009

ARAÚJO, D. A.; CURBELO, F. D. S.; BRAGA, R. M.; GARNICA, A. I. C. Remoção do óleo da água produzida utilizando carvão ativado commercial. **HOLOS**, Natal, v. 8, p. 12-29, 2017.

ASPENTECH. About ASPENTECH®, 2018. Disponível em: <<https://www.aspentech.com/en/about-aspentech>>. Acesso em: 15 out, 2018.

BALSAMO, M.; BUDINOVA, T.; ERTO, A.; LANCIA, A.; PETROVA, B.; PETROV, N.; TSYNTSARSKI, B. CO<sub>2</sub> adsorption onto synthetic activated carbon: Kinetic, thermodynamic and regeneration studies. **Separation and Purification Technology**, v. 116, p. 214-221, 2013.

BANSAL, R. C.; MEENAKSHI, G. **Activated Carbon Adsorption**. 1. ed. New York: CRC Press, 2005.

BECK, J.; FRIEDRICH, D.; BRANDANI, S.; GUILLAS, S.; FRAGA, E. S. Surrogate based optimisation for design of pressure swing adsorption systems. **Computer Aided Chemical Engineering**. v. 30, p. 1217-1221, 2012.

BLOMEN, E.; HENDRINKS, C.; NEELE, F. Capture technologies: Improvements and promising developments. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 1505-1512, 2009.

BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. On a theory of the van der Waals Adsorption of Gases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 67, n. 7, p. 1723-1732, 1940.

CARVALHO, G. B. M. **Utilização de carvão ativo, resinas e terra diatomácea para o tratamento do hidrolisado de eucalipto na produção biotecnológica de xilitol**. 2006. 129 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia Industrial) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2006.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Métodos Numéricos para Engenharia**. 7. ed. Porto Alegre: McGraw-Hill Education, 2016.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. 1. ed. Florida: CRC Press, 1999.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. **Adsorption Technology & Design**. 1 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998.

DING, Y.; ALPAY, E. Equilibria and kinetics of CO<sub>2</sub> adsorption on hydrotalcite adsorbent. **Chemical Engineering Science**. v. 55, n. 17, p. 3461-3474, 2000.

DOOLEY, J. J.; DAVIDSON, C. L.; DAHOWSKI, R. T. **Na assessment of the commercial availability of carbon dioxide capture and storage Technologies as of June 2009**. Relatório para US Department of Energy, 2009.

DURACCIO, V.; GNONI, M. G.; VALERIO, E. Carbon capture and reuse in an industrial district: A technical and economic feasibility study. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 10, p. 23-29, 2015.

EDWARDS, M. F.; RICHARDSON, J. F. The Correlation of axial dispersion data. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 48, p. 466-467, 1970.

ERGUN, S. Fluid flow through packed columns. **Chemical Engineering Progress**. v. 48, p. 89-94, 1952.

HO, M. T.; ALLINSSON, G. W.; WILEY, D. E. Reducing the cost of CO<sub>2</sub> capture from flue gases using pressure swing adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 47, n. 14, p. 4883-4890, 2008.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC). **Climate Change 2014: Synthesis Report**. 1. ed. Geneva: IPCC, 2015.

JANSSENS-MAENHOUT, G.; CRIPPA, M.; GUIZZARDI, D.; MUNTEAN, M.; SCHAAF, E.; OLIVIER, J. G. J.; PETERS, J. A. H. W.; SCHURE, K. M. **Fossil CO<sub>2</sub> Emissions of all World Countries**. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2017.

KHAJURIA, H. **Model-based Design, Operation and Control of Pressure Swing Adsorption Systems**. 2011. 203 f. Thesis (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering) – Department of Chemical Engineering, Imperial College London, London, 2011.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426-443, 2014.

MARSH, H.; RODRIGUES-REINOSO, F. **Activated Carbon**. 1. ed. Elsevier Science, 2006.

McCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. 5. ed. Singapore: McGraw-Hill Internationals, 1993.

MONTAGNARO, F.; SILVESTRE-ALBERO, A.; SILVESTRE-ALBERO, J.; RODRÍGUES-REINOSO, F.; ERTO, A.; LANCIA, A.; BALSAMO, M. Post-combustion CO<sub>2</sub> adsorption on activated carbons with different textural properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 209, p. 157-164, 2015.

NA, B.; KOO, K.; EUM, H.; LEE, H.; SONG, H. K. CO<sub>2</sub> recovery from flue gas by PSA process using activated carbon. **Korean Journal of Chemical Engineering**. v. 18, n. 2, p. 220-227, 2001.

NASCIMENTO, R. F. D. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

NEUFELD, P. D.; JANZEN, A. R.; AZIZ, R. A. Empirical equations to calculate 16 of the transport collision integrals  $\Omega^{(l,s)*}$  for the Lennard-Jones (12-6) Potencial. **Journal of Chemical Physics**. v. 57, p. 1100-1102, 1972.

NTIAMOAH, A.; LING, J.; XIAO, P.; WEBLEY, P. A.; ZHAI, Y. CO<sub>2</sub> capture by vacuum swing adsorption: role of multiple pressure equalization steps. **Adsorption**, v. 21, n. 6-7, p. 509-522, 2015.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. McGraw-Hill, 2004.

RAHIMPOUR, M. R.; GHAEMI, M.; JOKAR, S. M.; DEHGHANI, O.; JAFARI, M.; AMIRI, S.; RAESSI, S. The enhancement of hydrogen recovery in PSA unit of domestic petrochemical plant. **Chemical Engineering Journal**. v. 226, p. 444-459, 2013.

RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 13, p. 1-16, 2014.

REYNOLDS, S. P.; EBNER, A. D.; RITTER, J. A. New pressure swing adsorption cycles for carbon dioxide sequestration. **Adsorption**, v. 11, n. 1, p. 531-536, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: Wiley-Interscience, 1984.

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S. **Pressure Swing Adsorption**. 1 ed. VCH Publishers, 1993.

SATISH, U.; MENDELL M.J.; SHEKHAR K.; HOTCHI T.; SULLIVAN D.; STREUFERT S.; FISK, W.J. Is CO<sub>2</sub> an indoor pollutant? Direct effects of low-to-moderate CO<sub>2</sub> concentrations on human decision-making performance. **Environmental Health Perspectives**, v. 120, n. 12, p. 1671-1677, 2012.

SHEN, C.; YU, J.; LI, P.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Capture of CO<sub>2</sub> from flue gas by vacuum pressure swing adsorption using activated carbon beads. **Adsorption**, v. 17, n. 1, p.179-188, 2010.

SHEN, C.; LIU, Z.; LI, P.; YU, J. Two-stage VPSA process for CO<sub>2</sub> capture from flue gas using activated carbon beads. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 5011-5021, 2012.

SKARSTROM, C. W. **US Patent 2,944,627**, assigned to Exxon Research & Eng, 1960.

SMITH IV, O. J.; WESTERBERG, A. W. Acceleration of cyclic steady state convergence for pressure swing adsorption models. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 31, n. 6, p. 1569-1573, 1992.

SPIGARELLI, B. P.; KAWATRA, S. K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. **Journal of CO<sub>2</sub> Utilization**. v. 1, p. 69-87, 2013.

SREENIVASULU, B.; GAYATRI, D.V.; SREEDHAR, I.; RAGHAVAN, K. V. A journey into the process and engineering aspects of carbon capture technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 1324-1350, 2015.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3. ed. São Paulo: McGraw-Hill Internationals, 1980.

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

WILKE, C. R.; LEE, C. Y. Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors. **Industrial & Chemical Engineering**. v. 47, n. 6, p. 1253-1257, 1955.

WOOD, K. R.; LIU, Y. A.; YU, Y. **Design, Simulation and Optimization of Adsorptive and Chromatographic Separations**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2018.

YANG, R. T. **Gas Separation by Adsorption Processes**. 1. ed. Boston: Butterworth Publishers, 1987.

ZHANG, J.; WEBLEY, P. A.; XIAO, P. Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO<sub>2</sub> capture from flue gas. **Energy Conversion & Management**. v. 49, p. 346-356, 2007.