



NATHALIA CRISTINA RAMOS LIMA

**PROCESSO PSA DE CO₂ EM CARVÃO ATIVADO EM DOIS
SISTEMAS EM SÉRIE: SIMULAÇÃO USANDO ASPEN
ADSIM[®]**

NATHALIA CRISTINA RAMOS LIMA

**PROCESSO PSA DE CO₂ EM CARVÃO ATIVADO EM DOIS
SISTEMAS EM SÉRIE: SIMULAÇÃO USANDO ASPEN
ADSIM[®]**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Colegiado de Curso da 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 Efren Jaimes Figueroa

Lima, Nathalia Cristina Ramos.

Processo PSA de CO₂ em carvão ativado em dois sistemas em série: simulação usando ASPEN ADSIM® / Nathalia Cristina Ramos Lima. - 2019.

56 f.

Orientador(a): Jaiver Efren Jaimes Figueroa.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

1. Adsorção. 2. Sequestro de Carbono. 3. Sistema PSA. I. Figueroa, Jaiver Efren Jaimes. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

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

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

Prof. Dra. ANNAMARIA S. DORIA VIDOTTI
DEEQ/CCET/UFMA

17 de dezembro de 2019

DADOS CURRICULARES**Nathalia Cristina Ramos Lima**

NASCIMENTO 21/08/1996 – SÃO LUÍS / MA

FILIAÇÃO Nilva Tereza Ramos Lima
Sergio Emilio Lindoso Lima

2015/2020 Curso de Graduação
Engenharia Química - Universidade Federal do Maranhão

Dedico este trabalho aos meus pais e minha avó Nair, que sempre acreditaram no poder transformador da educação.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida, pelo seu amor e proteção. Aos meus pais, Sergio E. L. Lima e Nilva T. R. Lima, pelo amor, apoio, por ensinarem os melhores valores, principalmente que, a educação pode mudar o mundo. A minha irmã Thais C. R. L. Pasklan, pelo amor, pelos incentivos e acima de tudo por acreditar em mim, às vezes, mais que eu mesma. E ainda as minhas avós Nair Ramos e Faraildes Lima, por serem exemplos de mulheres guerreiras na minha vida.

Ao Leandro Pasklan, por sempre incentivar meus sonhos e ter orgulho de mim, e a Catarina Pasklan, por seu amor e fofura.

Aos amigos que a vida me presenteou, Ana Carolina, André Leite, Caroline Tavares, Felipe Mota, Jessica Lauane, Leonardo Tavares, Tiago Santos, e aos que a universidade me proporcionou, Emilio Guimarães, Julles Mitoura, Ronaldo Costa, Vinicius Ferreira, Neuzivette Abecassis e Vanessa Pereira, que estiveram presentes nos momentos alegres e tristes, me fazendo sempre sorrir e espero que estejam sempre em minha vida. Eu amo vocês do fundo do coração. Ao Demetrio M. P. Junior, por seu amor, apoio, paciência e principalmente ajuda ao longo dessa jornada.

Ao meu orientador, Prof. Jaiver Figueroa, pelo incentivo, orientação, auxílio e principalmente por momentos de força, até mesmo sem ele saber.

Ao Layrton Silva, por me ajudar, ter paciência e disposição a tirar dúvidas. Posso dizer que, você é um exemplo de pesquisador a ser seguido.

Ao tio Chico Lopes, tia Nilde Monteiro e minhas irmãs Priscila e Patrícia Lima, pelo incentivo e acreditar que sou capaz de realizar meus sonhos. A Inailde Monteiro, por seus conselhos e contribuição na correção ortográfica.

Ao prof. José Roberto, por ser meu orientador de pesquisa, e por ensinar muito do que sei sobre Adsorção e técnicas de laboratório.

Aos professores Wendell de La Salles e Paulo Coelho, por aceitarem desenvolver e orientar projetos nascidos na minha gestão do Centro Acadêmico de Engenharia Química. Vocês nos ajudaram a realizar sonhos e por isso minha imensa admiração.

Ao grupo Alquimistas, pelos momentos de descontração, vocês me ensinaram que sorrir é o melhor remédio para se viver momentos ruins.

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

“Nem tudo está perdido como parece... sabe, coisas extraordinárias só acontecem a pessoas extraordinárias, vai ver é um sinal que você tem um destino extraordinário, algum destino maior do que você pode ter imaginado.”

C.S. Lewis - As Crônicas de Nárnia

LIMA, N. C. R. **Processo PSA de CO₂ em carvão ativado em dois sistemas em série: simulação usando Aspen ADSIM®**. 2019. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

RESUMO

Processos de adsorção envolvendo a captura e o sequestro de dióxido de carbono (do inglês CCS – *Carbon Capture and Storage*) vêm sendo objeto de diferentes estudos. Um dos problemas típicos analisados é a separação do CO₂, a partir dos gases de queima emitidos em plantas energéticas. O intuito é obter o dióxido de carbono com maior pureza e recuperações, de forma que possa ser reaproveitado para outros processos, além da contribuição para mitigar o efeito estufa. A tecnologia PSA (do inglês – *Pressure Swing Adsorption*) em carvão ativado é uma das alternativas apresentadas para solucionar estes problemas. Adotou-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. Nove condições de processo de adsorção foram executadas para avaliar a purificação de CO₂ de alimentação contendo fração molar 0,15 de dióxido de carbono, em sistema PSA para um ciclo completo. Também, determinou-se quando foi atingido o estado estacionário cíclico (do inglês CSS – *Cyclic Steady State*) passo que levou por volta de 20 ciclos para ser atingido. Através das simulações executadas encontrou-se a maior recuperação de 47,58% a uma pureza de 91,26% de CO₂, tal processo teve produtividade de 4,35 mol·kg⁻¹·h⁻¹. Após esta determinação, a corrente de produto da simulação com maior recuperação foi levada a um segundo sistema, que estava em série com o primeiro. O resultado obtido foi 51,20% de recuperação, a uma pureza de 84,28% de CO₂ e a produtividade de 0,52 mol·kg⁻¹·h⁻¹ para o conjunto dos dois sistemas. O uso de dois sistemas é recomendável para CO₂ de alta pureza, o que já não acontece para altas recuperações.

Palavras-chave: Sequestro de carbono. Sistema PSA. Adsorção.

LIMA, N. C. R. **PSA CO₂ activated carbon process in two series systems: simulation using Aspen ADSIM®**. 2019. 56 f. Final Graduation Dissertation (Graduation in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2019.

ABSTRACT

Adsorption processes involving carbon dioxide capture and storage have been the issue of different studies. One of the typical problems analyzed is the separation of CO₂ from the flue gases emitted in power plants. The aim is to obtain carbon dioxide with greater purity and recoveries, so that it can be recycled for other processes, besides contributing to mitigate the greenhouse effect. Pressure Swing Adsorption (PSA) technology on activated carbon is one of the alternatives presented to solve these problems. An experimental study of the literature was adopted as reference, this study evaluated the adsorption on commercial activated carbon of brand Calgon Carbon Filtrasorb 400 (denoted F600-900) at temperature (323K) and pressure (1atm) through a fixed bed to the balance point. Nine adsorption process conditions were performed to evaluate the purification of CO₂ from feed containing mole fraction 0.15 of carbon dioxide, in PSA system for a complete cycle. Also, it was determined when the Cyclic Steady State (CSS) was reached, which took about 20 cycles to reach. Through the simulations performed it was found the highest recovery of 47.58% at a purity of 91.26% of CO₂, such process had productivity of 4,35 mol·kg⁻¹·h⁻¹. After this determination, the product stream of the highest recovery simulation was taken to a second system, which was in series with the first. And the result was 51.20% of recovery, at a purity of 84.28% de CO₂ and a productivity of 0.52 mol·kg⁻¹·h⁻¹ for the range of two systems. The use of two systems is recommended for high purity CO₂, which is no longer the case for high recoveries

Keywords: Carbon sequestration. System PSA. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Equilíbrio de Adsorção	08
Figura 2 – Ciclo básico PSA com 2 leitos 4 passos	09
Figura 3 – Ícone de que representa a programação do ciclo	12
Figura 4 – Funcionamento dos ciclos VSA com 2 leitos 4 estágios.....	15
Figura 5 – Fluxograma do processo PSA	19
Figura 6 – Fluxograma em Aspen Adsim® do ciclo de adsorção com duas colunas com carvão ativado como adsorvente.....	20
Figura 7 – Esquema da ferramenta Cycle Organizer do simulador Aspen Adsim®.....	21
Figura 8 – Perfil de pressão obtido em um ciclo completo de adsorção com duas colunas...	22
Figura 9 – Concentração na corrente de refinado (P1) para o primeiro ciclo	22
Figura 10 – Concentração na corrente de extrato (W1) para o primeiro ciclo	23
Figura 11 – Perfil axial no leito 1 durante o primeiro ciclo	24
Figura 12 – Perfil axial no leito 1 ao fim de 4 ciclos	25
Figura 13 – Composição na corrente refinado (P1) até o CSS	26
Figura 14 – Pureza e Recuperação no tempo de adsorção	27
Figura 15 – Pureza e Recuperação na pressão de adsorção.....	28
Figura 16 – Produtividade pelo tempo de adsorção	29
Figura 17 – Produtividade pelo Pressão de adsorção	29
Figura 18 – Concentração na corrente de refinado (P1) para o primeiro ciclo	31
Figura 19 – Concentração na corrente de extrato (W1) para o primeiro ciclo	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações das colunas do processo	13
Tabela 2 – Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio para PSA	14
Tabela 3 – Especificação das válvulas para os 4 passos nos ciclos	16
Tabela 4 – Variáveis analisadas para o processo.....	18
Tabela 5 – Passos do ciclo PSA da simulação.....	21
Tabela 6 – Resultados alcançados no CSS	25
Tabela 7 – Resultados das simulações para os 9 sistemas.....	30
Tabela 8 – Passos do ciclo PSA da simulação do segundo sistema	31
Tabela 9 – Comparação entres os resultados dos sistemas.....	32
Tabela 10 – Resultados comparados com a literatura	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CA	Carbono ativado
CCS	<i>Carbon Capture and Storage</i>
CSS	<i>Cyclic Steady State</i>
NOAA	<i>National Organic & Atmospheric Administration</i>
PGSA	<i>Purge Gas Stripping Adsorption</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
TSA	<i>Temperature Swing Adsorption</i>
UDS	<i>Upwind differencing scheme</i>
VSA	<i>Vacuum Swing Adsorption</i>
ZTM	Zona de Transferência de Massa

LISTA DE SÍMBOLOS

c_v	Constante linear da válvula	$\text{kmol}\cdot\text{bar}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$D_{m,i}$	Difusividade binária da molécula i com respeito a molécula j	cm^2/s
$D_{p,i}$	Difusividade intraparticular da molécula i	cm^2/s
D_b	Diâmetro do leito	M
d_s	Diâmetro salter	Mm
ε_L	Porosidade do leito	---
ε_p	Porosidade intraparticular	---
F_t	Vazão molar do sistema	kmol/s
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
M_{ads}	Massa de adsorvente no leito	Kg
P_i	Pressão parcial do gás i	Bar
P	Pressão total do sistema	Bar
P_{ads}	Pressão de adsorção	Bar
P_{des}	Pressão de dessorção	Bar
ρ_p	Densidade da partícula adsorvente	kg/m^3
t	Tempo	S
t_{ads}	Tempo da etapa de adsorção	S
T_{ads}	Temperatura de adsorção	K
Γ_i	Potencial arbitrário	---
Y_i	Composição molar da substância i	---
z	Dimensão axial	M

SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	Ii
	DADOS CURRICULARES.....	iii
	DEDICATÓRIA.....	Iv
	AGRADECIMENTOS.....	V
	EPÍGRAFE.....	Vi
	RESUMO.....	vii
	ABSTRACT.....	viii
	LISTA DE FIGURAS.....	Ix
	LISTA DE TABELAS.....	X
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	Xi
	LISTA DE SÍMBOLOS.....	xii
	SUMÁRIO.....	xiii
1	INTRODUÇÃO.....	01
2	OBJETIVOS.....	02
2.1	Objetivos gerais.....	02
2.2	Objetivos específicos.....	02
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
3.1	Diretrizes gerais para a estruturação do texto de revisão de literatura.....	04
3.2	Tipos de citação que podem aparecer no texto.....	04
3.3	Adsorventes.....	05
3.3.1	Carvão ativado.....	06
3.4	Adsorção por Oscilação de Pressão –PSA.....	07
3.5	Modelagem de um leito PSA	10
3.5.1	Aumento do número de ciclos.....	10
3.6	Simulador Aspen Adsorption – ADSIM®	10
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	13
4.1	Simulação do PSA.....	13
4.1.1	Rotina do ciclo.....	14
4.1.2	Sistemas de válvulas.....	16
4.1.3	Estudo das variáveis do processo.....	17
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18

5.1	Simulação PSA.....	18
5.1.1	Estabelecimento do primeiro ciclo.....	18
5.1.1.1	Correntes de saída e eficiência dos leitos.....	18
5.1.1.2	Perfis Axiais para os leitos.....	22
5.1.2	Simulação até o estado cíclico estável.....	23
5.1.2.1	Resultados CSS nas variáveis de resposta.....	26
5.1.3	Estudo das variáveis do processo.....	27
5.1.3.1	Pureza e Recuperação.....	27
5.1.3.2	Produtividade de CO ₂	28
5.1.2	Segundo Sistema.....	30
5.1.2.1	Estudo das variáveis do processo para dois ciclos.....	32
6	CONCLUSÃO.....	35
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	36
7.1	Pureza e Recuperação na variação de pressão de adsorção.....	36
7.2	Uso de outros adsorventes.....	36
	REFERÊNCIAS.....	37

1 INTRODUÇÃO

Dados da Administração Oceânica e Atmosférica Nacional dos Estados Unidos mostram que o nível de gás carbônico na atmosfera da Terra cresceu pelo sétimo ano consecutivo. Em 2018, os níveis médios de emissão foram de 414,7 ppm, maior marca desde 1958 (NOAA, 2018). A principal emissão desse gás vem da liberação do dióxido de carbono, que, por sua vez, é produzido a partir da queima dos combustíveis fósseis, que são a fonte principal no mercado global para energia primária. Conseqüentemente o dióxido de carbono (CO₂) é considerado um dos principais precursores da mudança climática. A captura de carbono (CCS) é uma solução viável para a utilização de combustíveis fósseis, reduzindo simultaneamente as emissões de CO₂ para a atmosfera, e atenuando assim, a mudança climática global.

Portanto, entre as alternativas atualmente pesquisadas para a captura de carbono, as tecnologias de separação por adsorção têm chamado atenção, especialmente, por produzirem fluxos de alta pureza com baixo consumo de energia. Para isso, o processo utiliza-se de um sólido capaz de reter o dióxido de carbono na superfície. Autores como Leung, Caramanna e Maroto-valer (2014) afirmaram que outra vantagem da adsorção é a reversibilidade do processo, que consiste na reciclagem do adsorvente. Neste contexto, existem duas rotas de processos bem distintas: uma que consiste em uma recuperação pela oscilação de temperatura (TSA – *Temperature Swing Adsorption*) e a alternativa que consiste em uma oscilação na pressão (PSA – *Pressure Swing Adsorption*).

O PSA consiste em uma tecnologia usada para separar espécies gasosas contidas em uma mistura sob pressão, de acordo com as características moleculares e a afinidade das espécies com o adsorvente. Em outras palavras, é um processo que utiliza a variação de pressão para efetuar a adsorção e a dessorção em uma determinada corrente e capturar um composto de interesse.

Tendo em vista que o PSA é desafiadora as aplicação em escalas menores, a simulação é uma alternativa de análise de viabilidade e otimização do processo. Sendo assim, este trabalho visa à separação de CO₂ em um processo com o uso de dois sistemas idênticos, em um processo de pós-combustão, utilizando simulações no simulador comercial de processos ADSIM[®] de ASPENTECH.

2 OBJETIVOS

Esta pesquisa fornecerá informações da simulação de um sistema de retirada de dióxido de carbono, em processo de dois sistemas em série. Trabalhos como estes, são importantes, tendo em vista, que é necessário desenvolver soluções para diminuir a emissões de CO₂ para atmosfera. Esta operação será aplicada em um processo de queima tradicional de uma planta de termoelétrica (pós-combustão).

2.1 Objetivo geral

Estudar o processo PSA através de simulações de um sistema em escala laboratorial usando dois sistemas em série, para a adsorção do CO₂ usando carvão ativado comercial (F600-900, Calgon Carbon Filtrasorb 400), no software comercial ADSIM[®] de ASPENTECH

2.1 Objetivos específicos

- Simular o processo com variação de pressão e tempo de adsorção;
- Determinar a partir modelo teórico, as condições operacionais para dois sistemas;
- Estudar a influência das variáveis de processo (pressão e tempo) na pureza, produtividade e recuperação de dióxido de carbono;
- Estudar a influência do uso de dois sistemas em série na pureza, produtividade e recuperação de dióxido de carbono.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica a ser apresentada neste capítulo contempla inicialmente uma introdução sobre Captura e armazenamento de dióxido de carbono (CCS), e o processo de adsorção, seus fundamentos e adsorventes, com destaque para o carvão ativado. Posteriormente, uma ênfase é dada para o processo de adsorção por oscilação de pressão, e a modelagem e simulação dos leitos para o sistema proposto.

3.1 Sistemas de captura de dióxido de carbono– CCS

A emissão de gases de efeito estufa de origem antropogênica, especialmente o CO₂, resulta de um amplo conjunto de atividades humanas, principalmente aquelas associadas com a geração de energia na área de transportes, ambientes urbanos e setores industriais (MONTZKA; DLUGOKENCKY; BUTLER, 2011; SONGOLZADEH et al., 2014; WANG et al., 2015; BRUHN; NAIMS; OLFE-KRÄUTLEIN, 2016; YAUMI; ABU BAKAR; HAMEED, 2017). As emissões de CO₂ para atmosfera continuam aumentando em ritmo acelerado e têm provocado alterações profundas no ecossistema (NOAA, 2017; YAUMI; ABU BAKAR; HAMEED, 2017).

Estima-se que a concentração atmosférica global de dióxido de carbono tenha aumentado desde 1750 (pré-revolução industrial) de um valor de cerca de 280 ppm para 379 ppm em 2005, com um aumento da temperatura média global da terra de 0,6 °C para 1,0 °C dentro deste período (YAUMI; ABU BAKAR; HAMEED, 2017). As projeções do Painel Internacional de Alterações Climáticas (IPCC) indicam que, até 2100, a concentração atmosférica global de CO₂ atinja 570 ppm com um aumento médio de temperatura de 1,9°C (YAUMI; ABU BAKAR; HAMEED, 2017). Em janeiro de 2017, a concentração alcançou valores próximos a 406,13 ppm, com tendência de aumento, devido à enorme demanda global por combustíveis fósseis (NOAA, 2017; YAUMI; ABU BAKAR; HAMEED, 2017).

Assim, faz-se necessário reduzir os níveis crescentes de CO₂ na atmosfera, tornando-se vital para a vida, diminuir os impactos causados pelo aquecimento global e as mudanças climáticas imprevisíveis.

Existem diversas opções para a redução das emissões de CO₂, 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 armazenamento 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 dióxido de carbono 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).

Segundo Silva (2018), os sistemas de captura são divididos em quatro categorias, que necessitam de diferentes abordagens, as quais são:

- Pós-combustão: onde há a captura de CO₂ 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 CO₂ 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 de energia e também ser aplicadas em outras indústrias emissoras de CO₂ (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 CO₂ (3-20 %), contendo impurezas como SO_x e NO_x.

As opções atualmente identificadas para captura em sistemas de pós-combustão incluem as seguintes tecnologias (WONG e BIOLETTI, 2002):

- Fixação do carbono;
- Absorção;
- Destilação a baixa temperatura;
- Separação por membranas;
- Adsorção.

Um processo de adsorção consiste de duas etapas: adsorção e dessorção. A possibilidade técnica deste processo é dedicada à etapa de adsorção e a etapa de dessorção controla a viabilidade econômica. Uma forte afinidade do adsorvente com o adsorvato é desejada para a eficiente separação do componente encontrado na mistura dos demais compostos. A maior vantagem deste tipo de processo em relação à absorção é a simples e eficiente operação energética e a regeneração que pode ser atingida com mudanças de pressão e/ou temperatura. Portanto, esta metodologia é adequada para recuperação de dióxido de carbono a partir de Sistema Integrado de Ciclo Combinado (WONG e BIOLETTI, 2002).

3.2 Adsorção

Adsorção, em geral, pode ser definida como um processo em que moléculas ou átomos (puros ou em mistura) de um sistema fluido em fase líquida, gasosa ou até mesmo supercrítica tendem a se concentrar na superfície de um sólido, sob efeito de interações intermoleculares entre a fase fluida (adsorbato) e a fase sólida (adsorvente) (KHAJURIA, 2011). Este fenômeno depende de toda a extensão da zona interfacial, ou seja, é diretamente proporcional à área específica do sólido. As moléculas adsorvidas podem ter seu lugar na superfície do sólido e retornar para a fase gasosa, fenômeno conhecido como dessorção (ROUQUEROL et al., 1999; KELLER; STAUDT, 2005).

A adsorção se baseia nas propriedades termodinâmicas de uma substância para se deslocar a partir da fase gasosa e juntar-se a um material sólido. Este pode ser tanto físico (fisiossorção) quanto químico (quimiossorção). A adsorção abrange a remoção seletiva de CO₂ a partir de um fluxo de gás no adsorvente (por exemplo: zeólita ou carvão ativado), seguida de regeneração (dessorção), a qual pode ser conseguida por redução da pressão ou por aumento da temperatura ou pela passagem de uma corrente elétrica através do adsorvente (OLAJIRE, 2010).

De acordo com Ruthven (1984), existem quatro tipos de regeneração que podem ser aplicadas a este tipo de captura: regeneração por modulação de temperatura (TSA – *Thermal Swing Adsorption*), regeneração por arraste com purga de gás (PGSA – *Purge Gas Stripping Adsorption*), regeneração por deslocamento químico (*Displacement Desorption*) e regeneração por modulação de pressão (PSA – *Pressure Swing Adsorption*).

Parâmetros tais como o tempo de ciclo; equilíbrio e propriedades cinéticas do processo selecionado; a estabilidade hidrotérmica e a perda de desempenho devido à presença de impurezas na corrente de alimentação também devem ser estudadas, pois, podem influenciar na eficiência, rendimento do sistema (HANDFORD et al, 2014).

Assim, o melhor adsorvente deve ter alta capacidade de seletividade de CO₂ em baixa pressão, rápida cinética de adsorção/dessorção, propriedades mecânicas e alta estabilidade química e hidrotérmica (HANDFORD et al, 2014).

3.3 Adsorventes

Para se obter um processo de adsorção eficiente para a separação e purificação de dióxido de carbono, o passo chave é selecionar um adsorvente com alta seletividade e capacidade para o CO₂, uma vez que a eficiência desse sistema depende fortemente do

desempenho do adsorvente (BAE et al., 2008; GHOUFI et al., 2009). Adicionalmente, o material deve apresentar alta capacidade de adsorção, alta taxa de cinética de adsorção, facilidade de regeneração, boa resistência mecânica e baixo custo (DENG, 2004). Portanto, uma variedade de materiais microporosos, como carbono ativado, zeólitas e estruturas metalorgânicas têm sido avaliados, examinados e desenvolvidos para separar esse gás (BAE et al., 2008; BELMABKHOUT e SAYARI, 2009).

3.3.1 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um adsorvente bastante eficiente utilizado para remoção de diferentes compostos. Pode ser obtido a partir de ossos, materiais lignocelulósicos, sementes, polímeros sintéticos e outros. É um material carbonáceo com elevada área superficial específica, poroso, e que possui uma área superficial interna que se estende de $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Suas principais características são forma, tamanho de partícula, volume de poro, área superficial, estrutura do microporo, distribuição de tamanho de poro e características físicas e químicas da superfície. Todos esses parâmetros podem ser modificados, obtendo-se diferentes tipos de carvão e de características melhoradas, o que lhes confere maior capacidade de adsorção (ROCHA, 2006).

A estrutura, textura e área superficial, são propriedades que afetam significativamente a capacidade de adsorção do carvão ativado. Estas propriedades estão diretamente relacionadas com as características do material de origem e as etapas de carbonização e ativação (SCHIMMEL, 2008).

Os carvões ativados são obtidos por meio da pirólise do precursor seguida da ativação. Os parâmetros de maior influência para a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a taxa de aquecimento, a temperatura final, a vazão de gás de arraste e natureza da matéria-prima (MARSH e REINOSO, 2006).

Como o carvão possui uma estrutura porosa fracamente desenvolvida, há a necessidade de sua ativação, onde irá ocorrer a formação de novos poros e o aumento no tamanho dos poros já existentes. A ativação pode ser física, química ou assistida a plasma. Na ativação física são usados gases oxidantes (vapor de água, gás carbônico ou oxigênio) em temperaturas maiores que as empregadas na pirólise. Na ativação química, a matéria-prima é impregnada com uma solução aquosa de agentes desidratantes (podendo ser utilizado ácido fosfórico, ácido sulfúrico, hidróxido de sódio, cloreto de zinco, entre outros). Na ativação assistida por plasma a frio, a

matéria-prima é tratada com plasma de caráter oxidante antes da carbonização (DI BERNARDO et al., 2002).

3.4 Adsorção por Oscilação de Pressão – PSA

O processo denominado *Pressure Swing Adsorption* (PSA) é largamente usado em processos de separação de gases. Este processo opera entre duas pressões diferentes, a pressão de adsorção e de dessorção, sendo sempre a pressão de adsorção maior do que a pressão de dessorção. A quantidade acumulada no leito (q), em cada ciclo é calculada pela diferença entre a quantidade adsorvida, na pressão mais alta, e a quantidade dessorvida, na pressão mais baixa. A grande vantagem deste tipo de processo em relação ao TSA é a não utilização de etapas de aquecimento e resfriamento, podendo-se operar com ciclos mais rápidos, reduzindo-se o tamanho do leito adsorvente, além de ser bom para espécies de difíceis adsorção requeridas em alta pureza (CRITTENDEN; THOMAS, 1998).

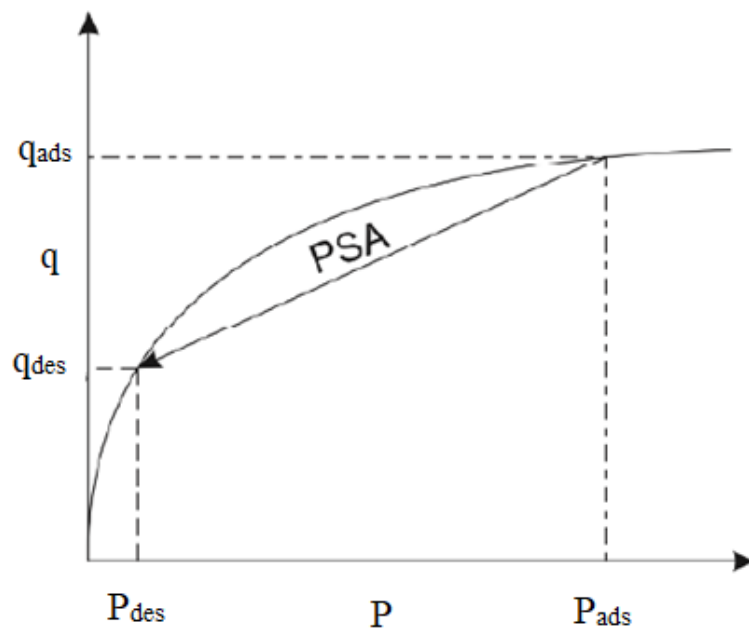
Embora a adsorção seja um tipo de operação aplicada para remoção de compostos em baixas concentrações, existe um grande número de aplicações em que se trabalham com misturas gasosas que possuem altas concentrações de adsorvatos. Estes tipos de problemas são enfrentados através de processos específicos de adsorção, chamados de processos cíclicos, os quais têm como objetivo um produto refinado ou extraído com a maior pureza possível. Dentre estes processos, encontra-se o PSA ou adsorção por oscilação de pressão (McCABE; SMITH; HARRIOT, 2005).

Um dos processos PSA é a separação baseada no equilíbrio. Neste 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, adsorção, em que há a captura da molécula desejada pela superfície sólida, e o segundo, regeneração (chamada também de dessorção), onde ocorre a remoção do adsorbato para a posterior reutilização do adsorvente. O processo PSA obtém duas correntes de produtos, a corrente de gás livre do componente adsorvido (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 1 (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1993).

Figura 1 – Equilíbrio de Adsorção



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

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 CO₂ de combustão é feita por um processo VSA, embora, por simplicidade, a nomenclatura tradicional será empregada, ou seja, PSA.

3.5 Modelagem de um leito PSA

3.5.1 AUMENTO DO NÚMERO DE CICLOS

Um ciclo do processo pode ser considerado como uma sequência de etapas elementares, que variam de processo a processo. Três etapas são básicas a todo processo PSA, a saber: pressurização, adsorção e despressurização. As unidades de PSA que compreendem apenas estas três etapas produzem uma corrente de produto com baixa pureza e têm baixo rendimento. Adicionando novas etapas ao ciclo, como por exemplo, evacuação do leito após a despressurização ou uma etapa de purga, e atuando sobre as variáveis operacionais como o tempo de ciclo e pressão de adsorção, é possível aumentar o rendimento e a pureza do produto simultaneamente. A maioria dos processos PSA comerciais utiliza vários leitos para gerar um produto gasoso contínuo (NEVES e SCHVARTZMAN, 2005).

3.6 Simulador Aspen Adsorption – ADSIM®

Nos últimos anos, houve um aumento do interesse industrial por pacotes computacionais de modelagem e simulação de processos, devido à necessidade de fatores como: integração dos processos a partir de reciclo de massa e de energia, melhores rendimentos de produção, análise de segurança e de riscos, redução das emissões de poluentes e reprodutibilidade do produto de alta qualidade (SECCHI, 1995). Um ponto a ser ressaltado é de que quanto mais complexo é um processo, maior é a necessidade de técnicas de análise dos problemas relacionados ao seu projeto e à sua operação. Com a utilização de simuladores, há redução do tempo gasto e dos custos de ensaios laboratoriais e em planta piloto. Portanto, nota-se que é necessário a utilização de softwares no desenvolvimento, no acompanhamento e na otimização de processos industriais.

Há diversos tipos de simuladores comerciais utilizados na indústria química, como *DWSIM*, *CHEMCAD*, *gPROMS*, *Petro-SIM*, *PETROX*, *ProSim*, *Aspen Plus*, *Aspen HYSYS* etc. A AspenTech® apresenta ainda o pacote Aspen Adsorption, voltado para dimensionamento, simulação, otimização e análise de processos industriais de adsorção envolvendo líquidos e gases, incluindo adsorção com reação, troca-iônica e processos cíclicos como pressure-swing, temperature-swing e vacuum-swing. O software é capaz ainda de selecionar o adsorvente mais rentável, otimizar os ciclos de adsorção e melhorar o funcionamento geral do processo, sendo possível também ajustar dados experimentais e de processo através de ferramentas de estimativa de parâmetros (PEIXOTO, 2015).

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 1 e 2 representam a discretização de uma variável no UDS1, para a primeira e segunda derivada, respectivamente.

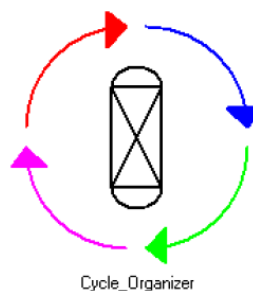
$$\frac{\partial \Gamma_i}{\partial z} = \frac{\Gamma_i - \Gamma_{i-1}}{\Delta z} \quad (1)$$

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

O método USD1 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 do número de nós (CHAPRA e 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 ele é ativado no fluxograma do processo, o ícone representado pela Figura 3 aparece, e toda simulação dinâmica irá seguir rigorosamente os passos previamente configurados através do aplicativo (SILVA,2018).

Figura 3 – Ícone de que representa a programação do ciclo



Fonte: AspenTech (2019)

Para outros tipos de avaliação, o Aspen Adsorption ainda apresenta os parâmetros fluidodinâmicos para os leitos. Alguns desses parâmetros incluem o número de Reynolds e velocidade de adsorção do leito.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste item, será apresentada a metodologia utilizada para a simulação do processo PSA no simulador Aspen ADSIM. Terá foco na descrição do sistema, sendo dividido em 2 partes: Simulação do ciclo PSA completo, identificando a dinâmica do processo, incluindo o sistema de válvulas; e os estudos das variáveis do processo.

4.1 Simulação do PSA

Diversas condições de adsorção PSA serão abordadas usando a sub-rotina Aspen ADSIM nas condições de processo apresentadas na tabela 1. A configuração completa do processo consiste em quatro leitos em escala laboratorial, com 0,9 m de altura e 0,0412 m de diâmetro interno. Eles estão dispostos em dois sistemas, cada um contendo dois leitos, que serão operados um seguido ao outro. Segundo Silva (2018), a simulação implica na resolução do mesmo conjunto de equações diferenciais acopladas especialmente para o leito simples. A tabela 2 contém os dados de equilíbrio, bem como a difusividade calculada para a nova pressão de operação, calculado de acordo com Silva (2018).

Tabela 1- Especificações das colunas do processo

Nome	Símbolo	Unidade	Valor
Leito adsorvente			
Altura do leito	H_b	M	0,9000
Diâmetro do leito	D_b	M	0,0412
Porosidade do leito	ϵ_L	-	0,4700
Massa do Adsorvente	M_{ads}	kg	0,015
Especificações do Adsorvente Carvão Ativado (CA)			
Porosidade do CA	ϵ_p	-	0,14
Diâmetro Sauter	d_s	μm	843,00
Densidade do CA	ρ_p	kg/m^3	519,00
Condições da Alimentação			
Composição de entrada CO_2	Y_{in,CO_2}	-	0,15
Composição de entrada N_2	Y_{in,N_2}	-	0,85
Temperaturas	T_{ads}	K	323,00

Fonte: Autor (2019)

Tabela 2 - Parâmetros Cinéticos e de Equilíbrio para PSA

Nome	Símbolo	Unidade	Valor
Parâmetros – Cinética e Equilíbrio			
Difusividade molecular do CO₂	Dm,CO ₂	m ² /s	1,120·10 ⁻⁵
Difusividade molecular do N₂	Dm,N ₂	m ² /s	1,120·10 ⁻⁵
Difusividade intraparticular do CO₂	Dp,CO ₂	m ² /s	3,23·10 ⁻⁸
Difusividade intraparticular do N₂	Dp,N ₂	m ² /s	0
Parâmetro 1 da Isoterma do CO₂	IP1_CO ₂	mol/(kg·bar)	2,2841
Parâmetro 1 da Isoterma do N₂	IP1_N ₂	mol/(kg·bar)	0
Parâmetro 2 da Isoterma do CO₂	IP2_CO ₂	1/bar	0,91
Parâmetro 2 da Isoterma do N₂	IP2_N ₂	1/bar	0

Fonte: Silva (2018), Adaptado.

4.1.1 Rotina do Ciclo

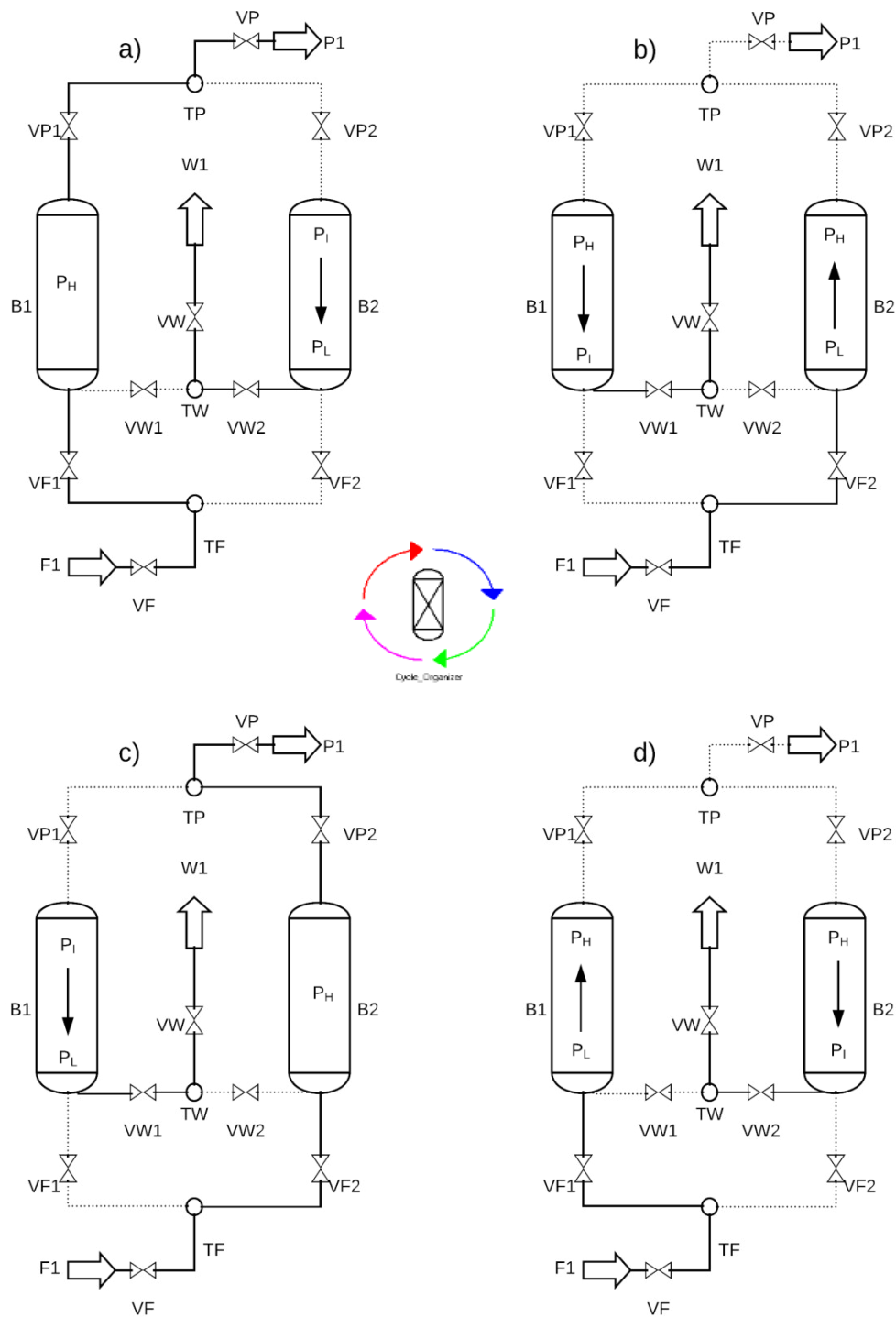
Cada um dos processos foi operado através de 4 etapas; adsorção e dessorção, que ocorreram simultaneamente nos leitos 1 e 2, assim como, as etapas de despressurização e pressurização. Na figura 1, o processo efetuado no simulador é descrito detalhadamente para o sistema 1. As linhas cinzas indicam as correntes que estão fechadas e as linhas pretas indicam correntes com válvulas abertas. A corrente de entrada do processo é definida como F1, o produto leve (refinado) é P1 e a corrente de produto adsorvido é definida como W1.

Na etapa a), tem-se a adsorção no leito 1 (B1) e a dessorção no leito 2 (B2), portanto a corrente de alimentação é continuamente inserida e retirada do primeiro leito. No leito 2, uma bomba de vácuo reduz a pressão até 0,1 bar e efetua a retirada do produto adsorvido (recuperação da coluna). O período de tempo definido para esta etapa é de 30 segundos.

Na etapa b), o B1, após atingir a saturação, passa por um processo de despressurização, em que a pressão do sistema é rapidamente reduzida para uma pressão intermediária de 0,3 bar. Simultaneamente, a coluna B2 sofre um processo de pressurização com a corrente de alimentação, que leva a mesma até a pressão de 2,0 bar. Esta etapa acontece por um intervalo de tempo menor, apenas 16 segundos. Para os passos c) e d) as colunas têm suas funções invertidas e seguem o mesmo procedimento descritos em a) e b).

Após o sistema 1 efetuar todo o processo descrito acima, a corrente de saída W1 foi introduzida como corrente de alimentação (F1) no sistema 2. O segundo sistema segue a mesma rotina do sistema 1, para as 4 etapas.

Figura 4 – Funcionamento dos ciclos PSA com 2 leitos 4 estágios



4.1.2 Sistema de válvulas

A manipulação adequada das válvulas para que ocorra a oscilação de pressão no sistema é necessária. No ADSIM, as válvulas se configuraram com característica linear e podem ser operadas em quatro modos:

- 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 3, que indica 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.

$$c_v = \frac{F_t}{\Delta P} \quad (3)$$

É fundamental configurar as válvulas, tendo em vista, que elas tenham as devidas especificações em intervalos de tempo distintos.

Para as etapas de pressurização e despressurização, o fluxo através das válvulas teve que ser determinado para que se possa atingir estágio de pressão desejado, ou seja, sair da menor pressão até a maior pressão, no intervalo de tempo desejado. Utilizou-se a equação 2 para a determinação do c_v para as válvulas VF1, VF2, VW1, VW2.

$$c_v = \frac{100V}{RT\Delta t} \ln \left(\frac{P_{leito-inicio} - P_{saída}}{P_{leito-fim} - P_{saída}} \right) \quad (4)$$

Em que:

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);

Δt 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.

A tabela 3 apresenta as especificações que serão atribuídas as válvulas para que o ciclo ocorra como o programado.

Tabela 3 – Especificação das válvulas para os 4 passos nos ciclos

	Passo 1	Passo 2	Passo 3	Passo 4
VF	2	2	2	2
VF_cv (kmol·bar⁻¹·s⁻¹)	0,010153	0,010153	0,010153	0,010153
VW	2	1	2	1
VW_cv (kmol·bar⁻¹·s⁻¹)	0,01015	-	0,01015	-
VP	1	0	1	0
VP_cv (kmol·bar⁻¹·s⁻¹)	-	-	-	-
VF1	1	0	0	2
VF1_cv (kmol·bar⁻¹·s⁻¹)	-	-	-	3,315·10 ⁻⁵
VF2	0	2	1	0
VF2_cv (kmol·bar⁻¹·s⁻¹)	-	3,315·10 ⁻⁵	-	-
VW1	0	2	1	0
VW1_cv (kmol·bar⁻¹·s⁻¹)	-	7,38·10 ⁻⁶	-	-
VW2	1	0	0	2
VW2_cv (kmol·bar⁻¹·s⁻¹)	-	-	-	7,38·10 ⁻⁶
VP1	1	0	0	0
VP1_cv (kmol·bar⁻¹·s⁻¹)	-	-	-	-
VP2	0	0	1	0
VP2_cv (kmol·bar⁻¹·s⁻¹)	-	-	-	-

Fonte: Silva (2018), adaptado

4.1.3 Estudo das variáveis dos Processos

O desempenho das diferentes experiências e simulações foi avaliado de acordo com três parâmetros básicos: a pureza, a produtividade e a recuperação do produto.

- Pureza do produto (Pur %): é determinada pela concentração média de CO₂ na corrente W1.
- Recuperação do produto (Rec %): mede a quantidade do CO₂. Nesse caso, é o produto de interesse contido na corrente de produto, dividida pela quantidade do mesmo componente na alimentação.
- Produtividade: pode ser calculada pela relação do fluxo no ciclo por quantidade de adsorvente.

$$Pu(\%) = 100 \cdot \frac{N_{CO_2} \text{ na corrente W1}}{N_T \text{ na corrente W1}} \quad (5)$$

$$Re(\%) = 100 \cdot \frac{N_{CO_2} \text{ na corrente W1}}{N_{CO_2} \text{ na corrente F1}} \quad (6)$$

$$Prod \left(\frac{kmol}{kmol} \right) = \frac{N_{CO_2} \text{ na corrente W1 por ciclo}}{(Massa \text{ de Adsorvente}) \cdot (Tempo \text{ do ciclo})} \quad (7)$$

O efeito da pressão de adsorção e do tempo de adsorção sobre o desempenho global do processo foi analisado para o Cyclic Steady State – CSS. A simulação base para análise foi tomada a partir do sistema com melhor desempenho encontrado no trabalho do autor Silva (2018); tempo de adsorção de 30 segundos e pressão de adsorção de 2,0 bar, apresentado como o sistema 8. A tabela 4 descreve quais os valores de pressões selecionados para a comparação sistema 8.

Tabela 4- Variáveis analisadas para o processo

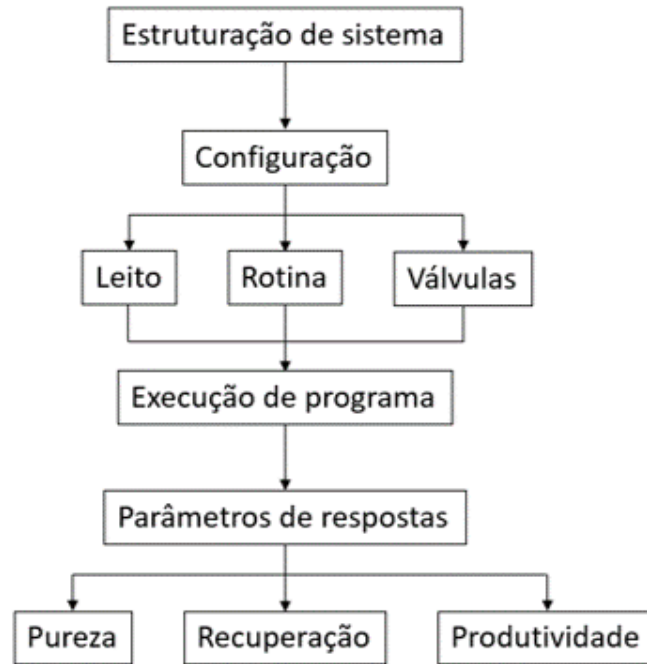
Sistema	P _{ads} (bar)	P _{des} (bar)	t _{abs} (s)
1	1,6	0,1	24
2	1,6	0,1	30
3	1,6	0,1	60
4	1,8	0,1	24
5	1,8	0,1	30
6	1,8	0,1	60
7	2,0	0,1	24
8	2,0	0,1	30
9	2,0	0,1	60

Fonte: Autor (2019)

Após o estudo de tempo de adsorção, pressão de adsorção e avaliação dos parâmetros (pureza, recuperação e produtividade), o melhor resultado entre os sistemas avaliados passa

para o sistema 2 e, ao fim é avaliado os parâmetros de estudo. A figura 5 apresenta o fluxograma para a execução da metodologia.

Figura 5 – Fluxograma do processo PSA



Fonte: Autor (2019)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item os resultados serão apresentados em duas partes, a primeira mostra os resultados obtidos do estudo do primeiro ciclo e do ciclo estável do sistema e estudo das variáveis do processo. Na segunda parte, tem-se os resultados obtidos com o uso do segundo sistema em série.

5.1 Simulação do PSA

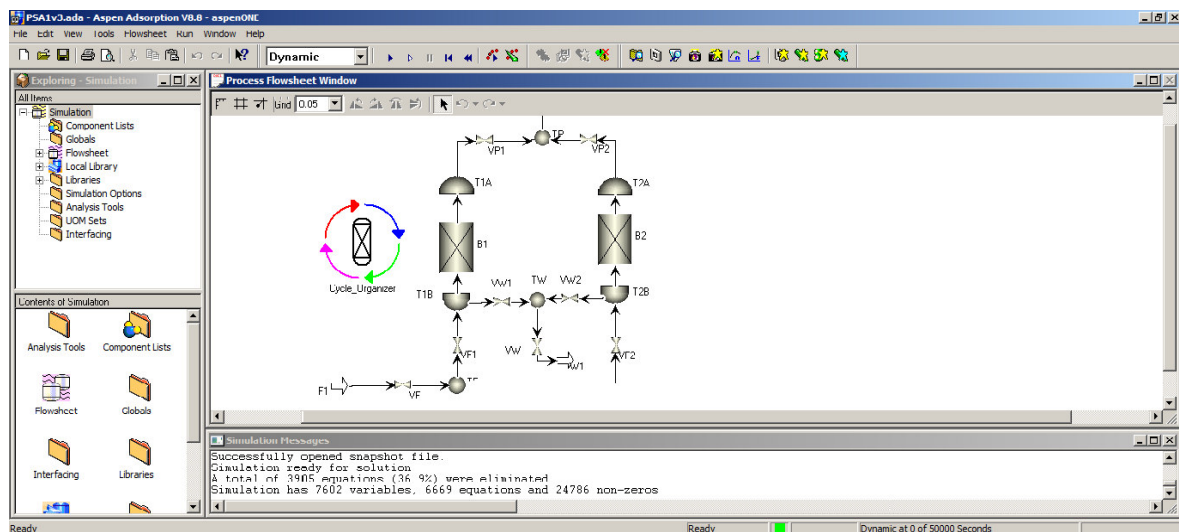
5.1.1 ESTABELECIMENTO DO PRIMEIRO CICLO

5.1.1.1 Correntes de saída e eficiência dos leitos

A rotina do PSA programada através do Cycle Organizer deve conter, como explanado, 4 passos, denominados adsorção-dessorção, despressurização-pressurização, depois a inversão dos leitos e, conseqüentemente, dos passos, tornando assim: dessorção-adsorção e pressurização-despressurização.

A simulação do ciclo PSA seguiu a metodologia explicada no item 4.1.1. As especificações das colunas (concentração) foram apresentadas na tabela 1. Na figura 6, é apresentado um fluxograma do ciclo completo no simulador Aspen Adsim®.

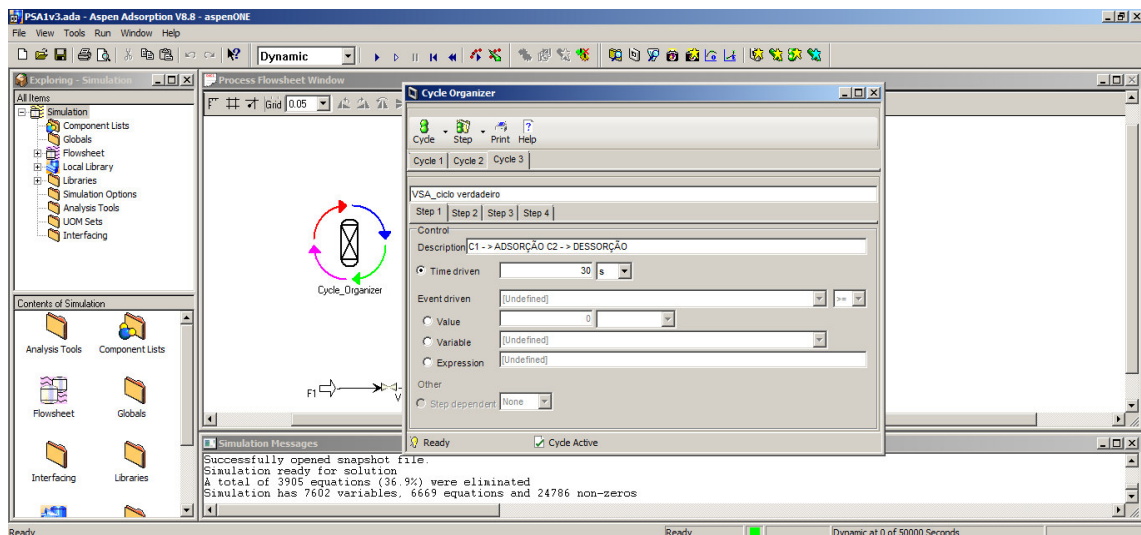
Figura 6 – Fluxograma em Aspen Adsim® do ciclo de adsorção com duas colunas com carvão ativado como adsorvente.



Fonte: Autor (2019).

Na Figura 7, pode-se observar o esquema da ferramenta Cycle Organizer do simulador Aspen Adsim®, a qual foi usada para definir cada passo do ciclo por meio da manipulação de variáveis específicas. Como se nota, é preciso definir o tempo ou o evento que domina cada um dos passos no ciclo, assim como as variáveis manipuladas em cada um deles.

Figura 7 – Esquema da ferramenta Cycle Organizer do simulador Aspen Adsim®



Fonte: Autor (2019).

No ciclo, estabeleceu-se uma série de instruções usadas no controle da operação dinâmica em cada passo de adsorção e regeneração. O ciclo consiste em quatro passos apresentados na tabela 5.

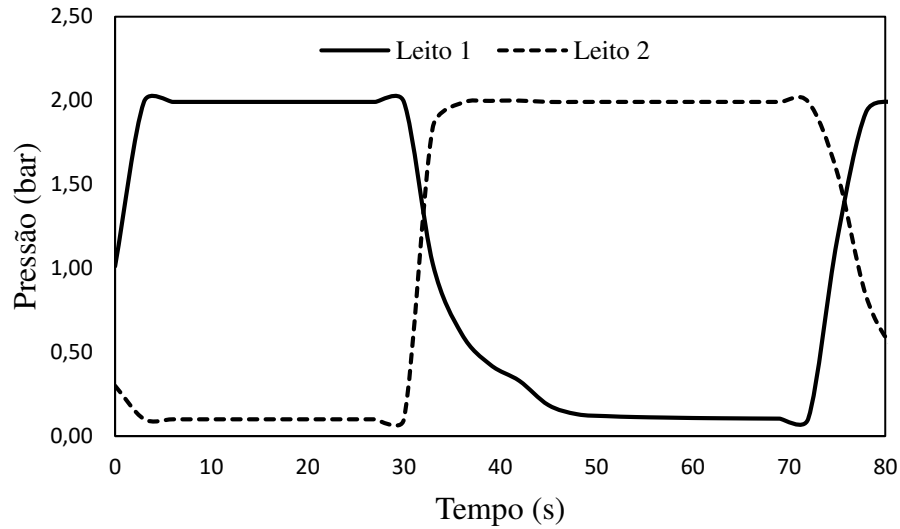
Tabela 5 – Passos do ciclo PSA da simulação.

Passo	Coluna 1	Coluna 2	Tempo (s)
1	Adsorção	Dessorção	30
2	Despressurização	Pressurização	16
3	Dessorção	Adsorção	46
4	Pressurização	Despressurização	72

Fonte: Autor (2019).

Como apresentado na figura 8, cada leito é administrado com as pressões designadas, no intervalo de tempo pré-determinado. Assim, pode-se determinar qual o efeito das variações de pressão na concentração do produto nas correntes de saída e eficiência global do sistema.

Figura 8 - Perfil de pressão obtido em um ciclo completo de adsorção com duas colunas.

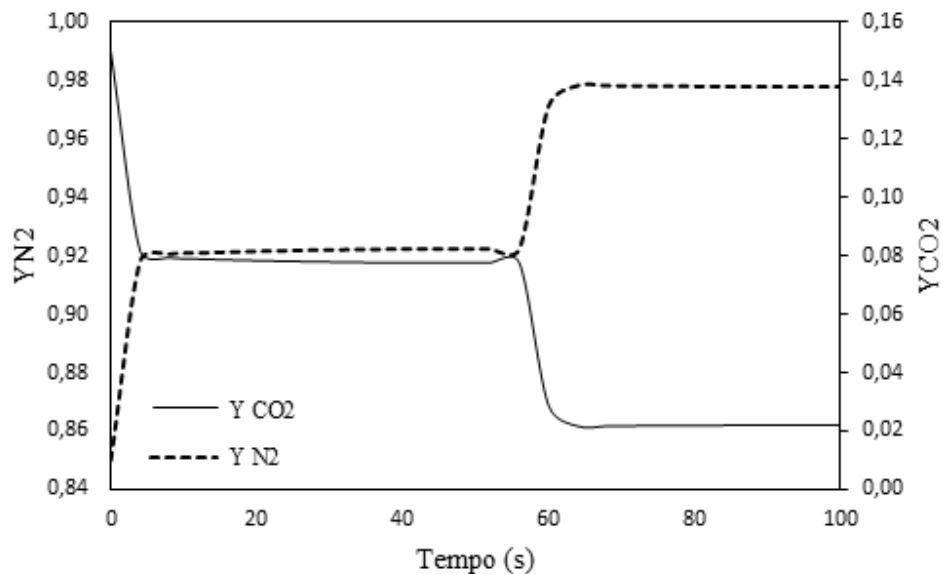


Fonte: Autor (2019).

A partir da figura 8 pode se observar o comportamento típico das pressões durante um ciclo de adsorção operando com duas colunas. Nota-se que o passo de adsorção nas duas colunas é feito sob pressão constante, enquanto a etapa de regeneração é dada pela queda de pressão, novamente a pressurização.

A figura 9 contém o perfil de composição para os produto refinado (corrente P1)

Figura 9 – Concentração na corrente de refinado (P1) para o primeiro ciclo



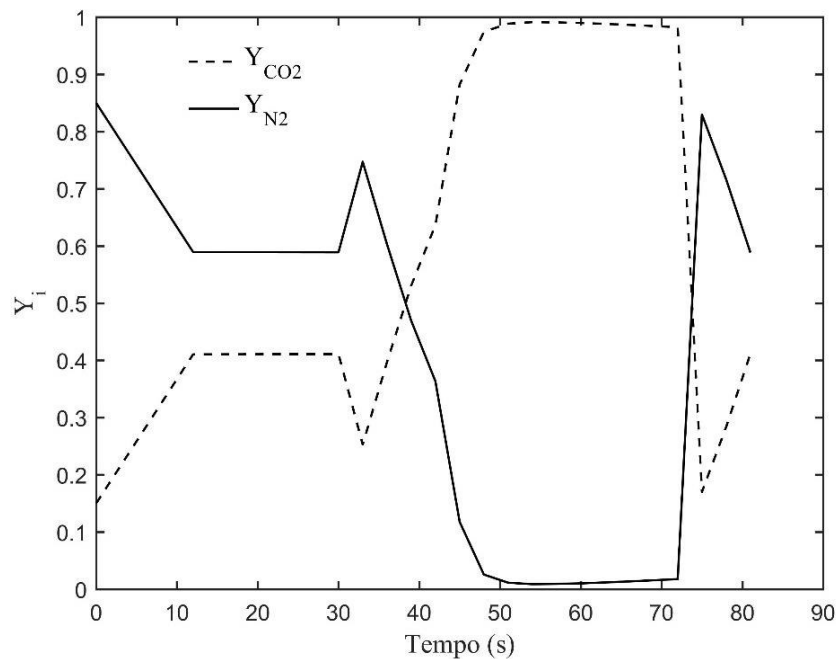
Fonte: Autor (2019).

Como se pode observar na figura 9, a concentração molar do nitrogênio no refinado aumenta ao longo do tempo e a concentração do carbono diminui, pois esta vai sendo retida no

carvão ativado ao longo da coluna. Após 56 segundos é que a composição aumenta devido a troca de coluna de adsorção da coluna 1 à coluna 2, a qual já foi regenerada.

É possível notar que, no processo de adsorção, mais especificamente no momento do enriquecimento abrupto da concentração de nitrogênio, existe uma grande diferença entre a concentração no leito 1 e no leito 2, alcançando uma diferença de 6%. A figura 10 apresenta o principal gráfico de interesse para a captura de CO₂.

Figura 10 – Concentração na corrente de extrato (W1) para o primeiro ciclo



Fonte: Autor (2019).

A figura 10 indica qual a composição molar da corrente dentro do sistema. Pode-se observar que é necessária a execução de um ciclo completo para haver uma grande purificação na corrente W1 e que, no processo de dessorção, é possível chegar próximo da composição molar de YCO₂, próxima a 1.

A corrente de fundo W1 será analisada, pois nesta corrente encontra-se o produto de interesse para o processo de captura de CO₂. Devido a isto, as análises de pureza, recuperação e produtividade do CO₂ serão efetuadas nesta corrente.

5.1.1.2 Perfis Axiais para os leitos

Uma outra forma de análise detalhada quanto a adsorção é através dos perfis axiais de concentração no leito, apresentada na figura 11.

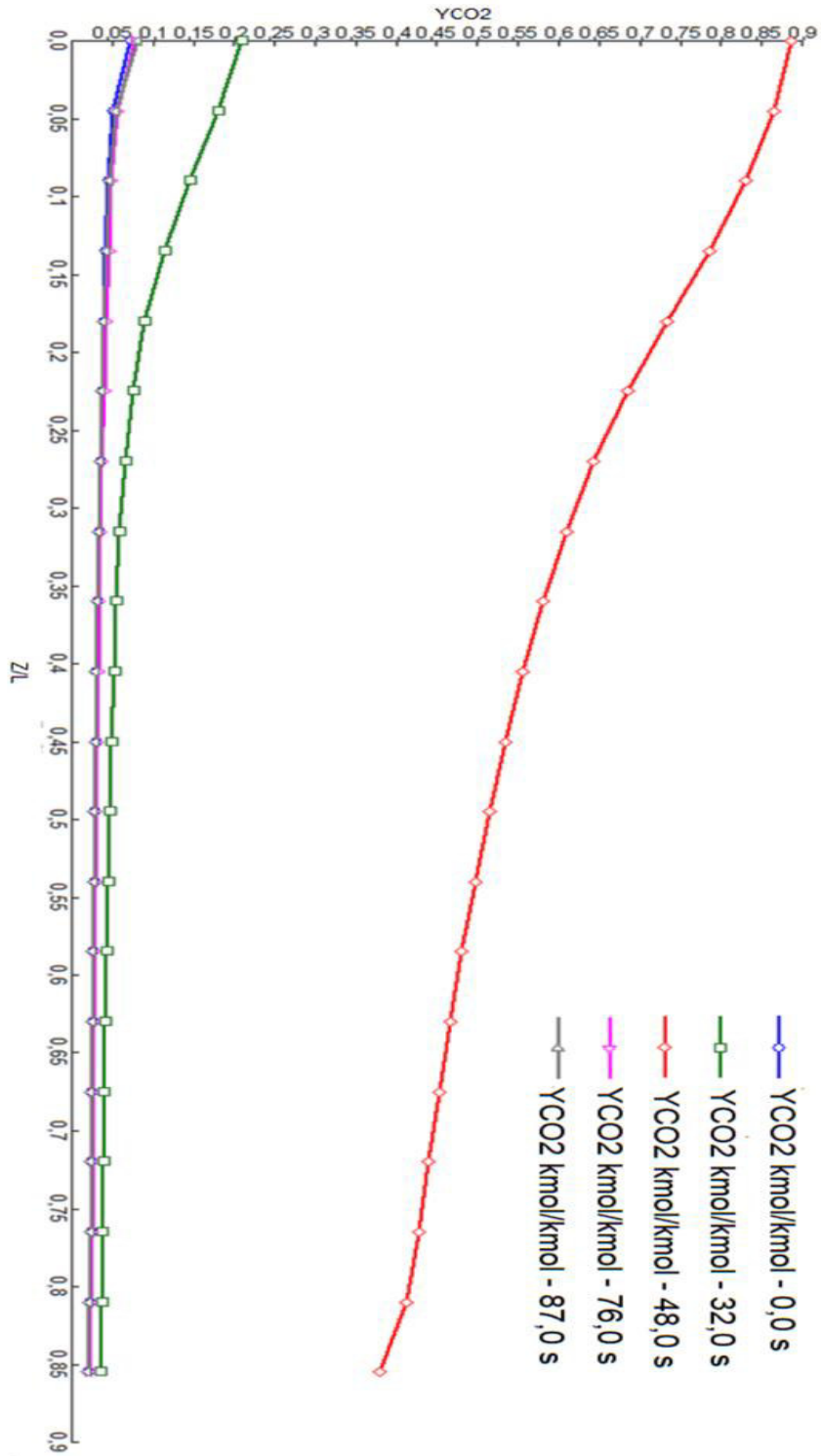


Figura 11 – Perfil axial no leito 1 durante o primeiro ciclo com concentrações mensuradas na corrente W1

Fonte: AspenTech (2019) Adaptado.

O tempo total deste ciclo, ou seja, da soma das 4 etapas do processo, é de 87 segundos. No ciclo, a etapa de despressurização e de pressurização, é de 18 segundos e 30 segundos para cada uma das etapas de adsorção. No início do processo, temos que o sistema está inicialmente pressurizado, nota-se que este passo é realizado de forma tão acelerada que é registrado um perfil de concentração do dióxido de carbono aproximadamente constante. Durante os primeiros 30 segundos, ocorre adsorção no leito, gerando uma leve queda na concentração. Após este passo, na despressurização inicial, a queda da pressão faz com que o dióxido de carbono deixe a fase adsorvida e passe para o fluido do leito. Na etapa de dessorção tem-se a característica de preencher quase totalmente o leito com dióxido de carbono, este fato explica o pico de CO₂ na corrente W1, que pode ser observado na figura 9, e nota-se também o pico no começo do tempo de 48 segundos. A finalização do ciclo é com a pressurização do leito com a alimentação, fazendo com que o leito atinja uma concentração ainda menor em relação ao passo anterior, devido à grande parte do CO₂ foi expulso da coluna.

5.1.2 SIMULAÇÃO ATÉ O ESTADO CÍCLICO ESTÁVEL

O sistema foi simulado até o *Cyclic Steady State* – CSS, com uma convergência de 1×10^{-4} entre ciclos, isto é, quando dois ciclos consecutivos possuem um desvio de ordem de grandeza menor que 1×10^{-4} , é dito que a simulação atingiu o CSS e o simulador para de efetuar os cálculos para os ciclos posteriores. A simulação usada como base levou 20 ciclos, ao longo de 25800 segundos (7,16 horas) de tempo computacional. Uma concentração de dióxido de carbono de 0,626 kmol/kmol foi atingida no produto (P1). Os resultados podem ser observados na tabela 6.

Tabela 6 – Resultados alcançados no CSS (*Cyclic Steady State*).

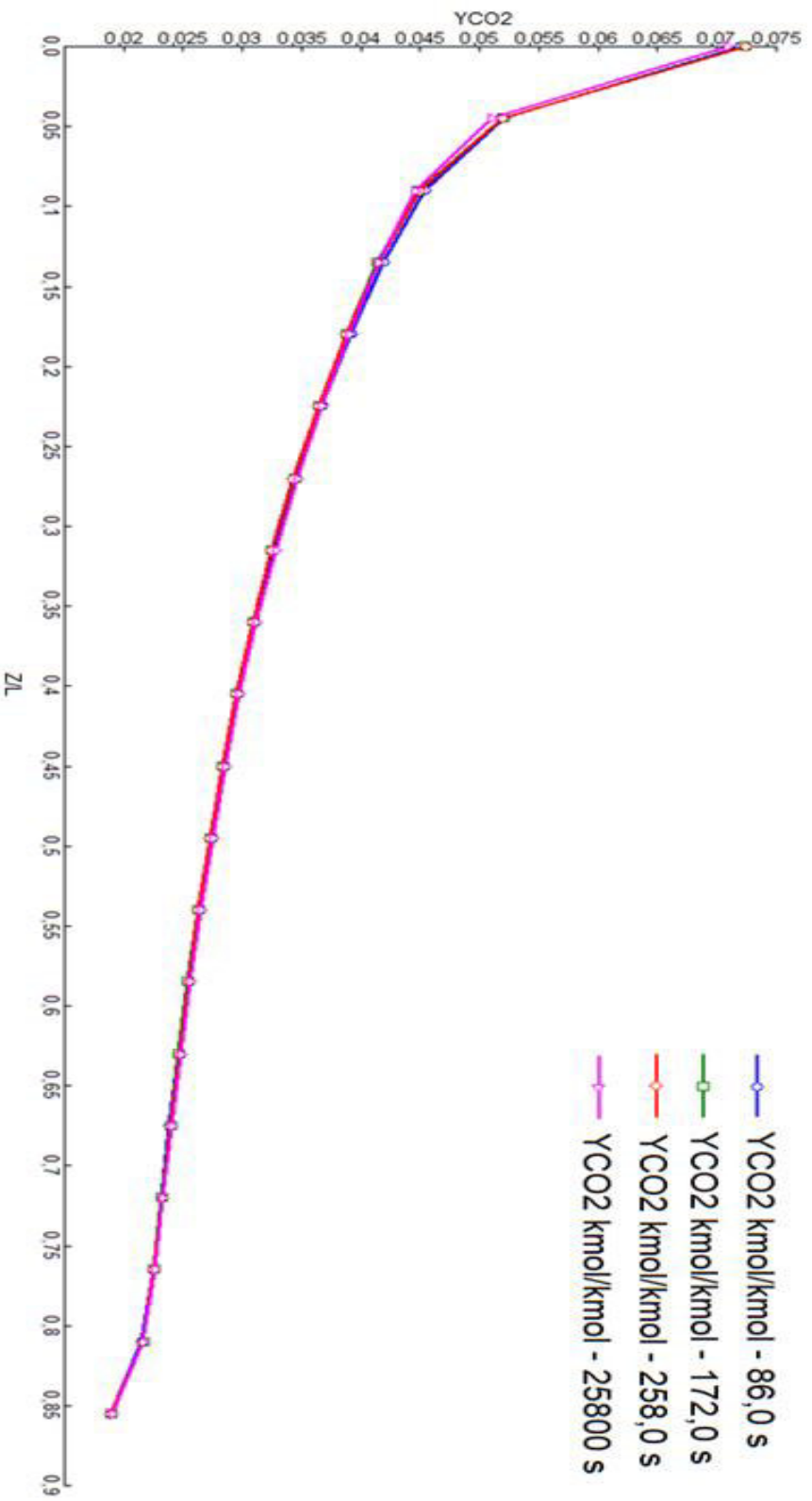
Variável	Valor	Unidades
Fluxo	$1,43 \cdot 10^{-6}$	kmol/s
Y_CO ₂	0,626	kmol/kmol
Y_N ₂	0,374	kmol/kmol
P	0,1	Bar

Fonte: Autor (2019).

A figura 12 representa a variação da composição na fase fluida do CO₂ ao longo do leito em diversos momentos da simulação. Estes momentos são os términos dos ciclos dentro

do sistema, ou seja, 87 segundos representa o primeiro ciclo completo, 172 segundos representa o tempo acumulado de dois ciclos e assim até chegar a 25800, que representa o fim da simulação. A principal observação deste gráfico está na pequena ruptura para a corrente P1, revelando uma pequena limitação do sistema na recuperação do composto desejado. Outro ponto a ser analisado é o comportamento da concentração do CO₂ ao longo do leito, revelando uma conformidade de concentração ao longo dos ciclos.

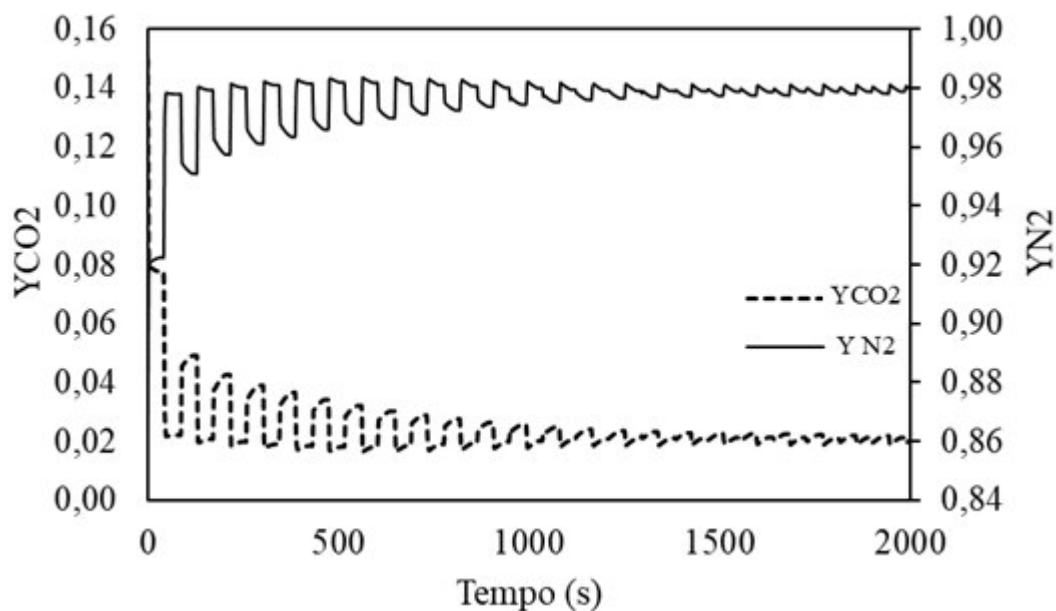
Figura 12 – Perfil axial no leito 1 ao fim de 4 ciclos com concentrações mensuradas na corrente W1



Fonte: AspenTech (2019) Adaptado.

A figura 13 demonstra o comportamento do enriquecimento da corrente de produto refinado (P1) durante a simulação.

Figura 13 – Composição na corrente refinado (P1) até o CSS (*Cyclic Steady State*).



Fonte: Autor (2019).

Na corrente P1, verifica-se um aumento súbito da fração molar de nitrogênio e este valor atinge aproximadamente um valor médio de 98%. Assim, observa-se a existência de uma grande purificação no nitrogênio.

Ressalta-se que, mesmo que a corrente P1 não seja o alvo de estudo deste trabalho, é importante notar que esta corrente será descartada no ambiente, então se faz necessário que ela possua a menor quantidade de CO₂ possível, o que pode ser observado no gráfico (0,022 kmol/kmol).

5.1.2.1 Resultados CSS nas variáveis de resposta

No final do CSS, foi avaliada a pureza, a recuperação e a produtividade do produto assim:

- Pureza do produto (Pur %)_{CSS}: 91,26%;
- Recuperação do produto (Rec %): 47,58%;
- Produtividade: 4,35 kmol/kmol.

Esses parâmetros são importantes, pois o CSS representa o estado real de operação do PSA, logo estes são os valores de referência para os sistemas estudados.

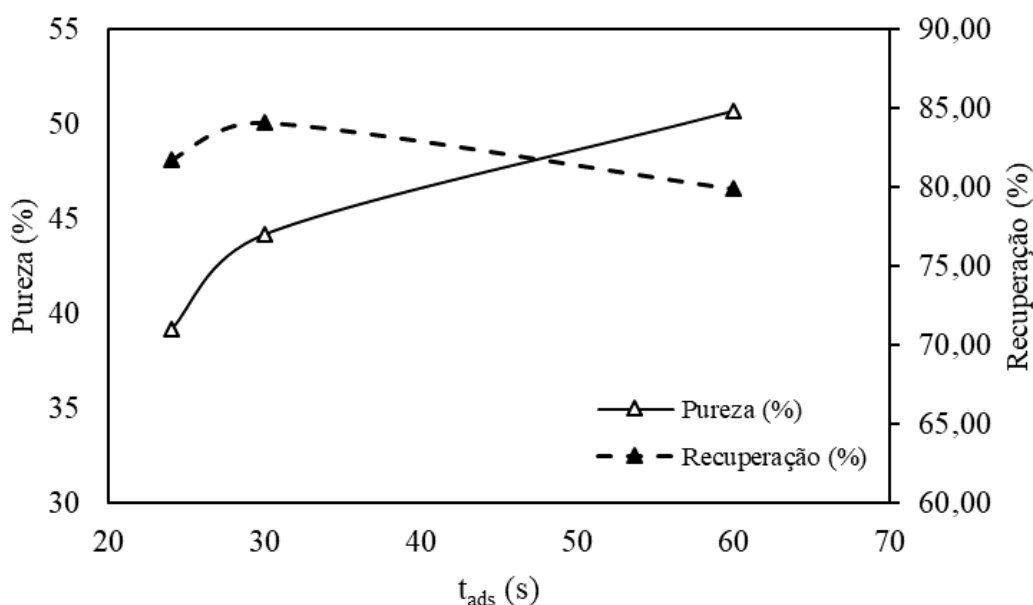
5.1.3 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO PROCESSO

Como visto no item 4.1.3, o processo de separação pode ser avaliado em termos de três parâmetros: a pureza, a recuperação e a produtividade, os quais estão inter-relacionados.

5.1.3.1 Pureza e Recuperação

O estudo das variáveis do processo analisou os efeitos da pressão e o tempo na etapa de adsorção (P_{ads} e t_{ads}). A figura 14 apresenta a influência do tempo de adsorção.

Figura 14 – Pureza e Recuperação no tempo de adsorção



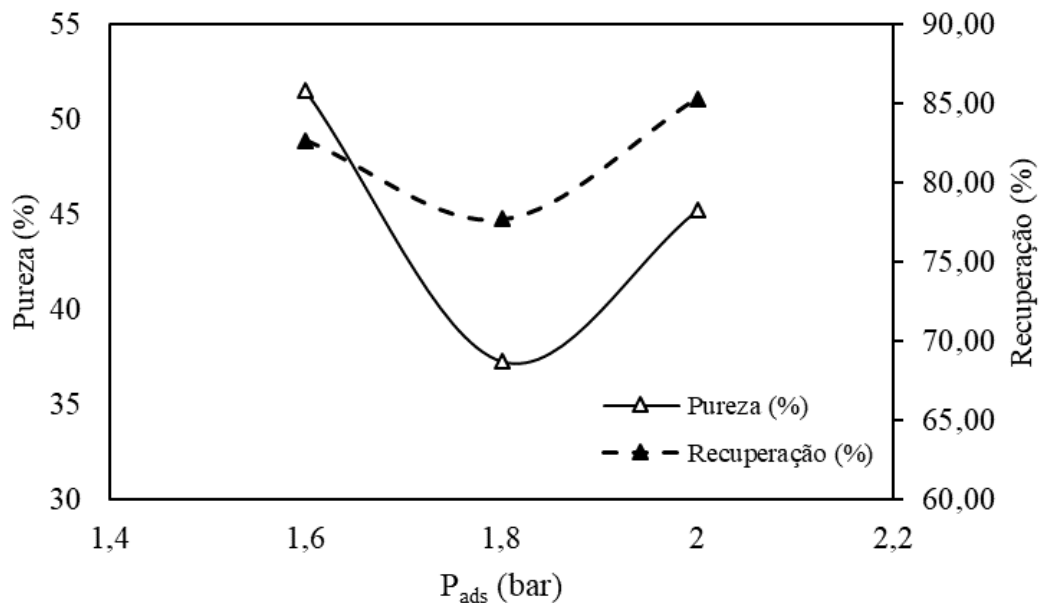
Fonte: Autor (2019).

Observa-se que o tempo de adsorção sobre o sistema tem efeitos inversos sobre a pureza e recuperação de CO_2 , enquanto a pureza aumenta com o tempo, a recuperação é diminuída. Compreende-se que, para a definição de tais processos, a escolha do efeito mais desejável, alta pureza ou alta recuperação de dióxido de carbono, deve ser favorecida. Segundo Shen et al. (2012), para tempos crescentes de adsorção há penetração da zona de transferência de massa (ZTM) do CO_2 , aumentando a pureza durante o passo de dessorção. Entretanto, uma

maior quantidade de CO₂ é perdida durante o passo de adsorção que resulta em uma diminuição na recuperação.

A figura 15 apresenta a influência da pressão de adsorção nos parâmetros.

Figura 15 – Pureza e Recuperação na pressão de adsorção



Fonte: Autor (2019).

Para a pressão, nota-se uma implicação direta, a qual é resultado do comportamento advindo da isoterma de adsorção. Observa-se um comportamento crescente para dois pontos (pressão 1,6 e 2,0) que é explicado pela isoterma favorável, permitindo, assim, uma maior adsorção de dióxido de carbono. Entretanto houve um ponto em declínio na pressão de 1,8. Os estudos de Shen et al. (2010) e Reynolds, Ebner e Ritter (2005) relatam o mesmo comportamento crescente para o resultado desses parâmetros na variação da pressão em um sistema VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption). Descrever melhor a figura

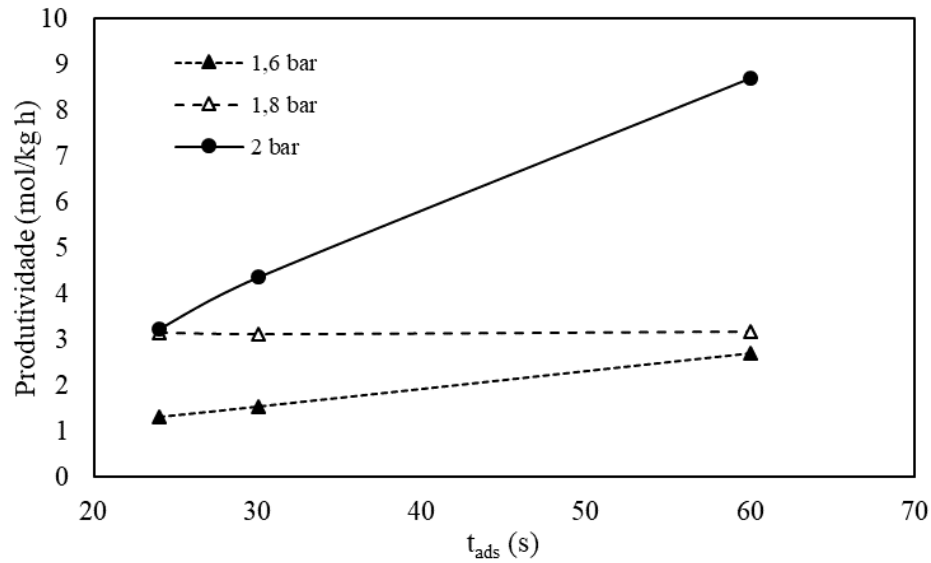
5.1.3.2 Produtividade de CO₂

Segundo Khajuria (2011), a pureza e recuperação são variáveis que têm grande relevância em custos operacionais. Isto ocorre, devido as suas definições conter informações referentes 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 possui grande influência econômica.

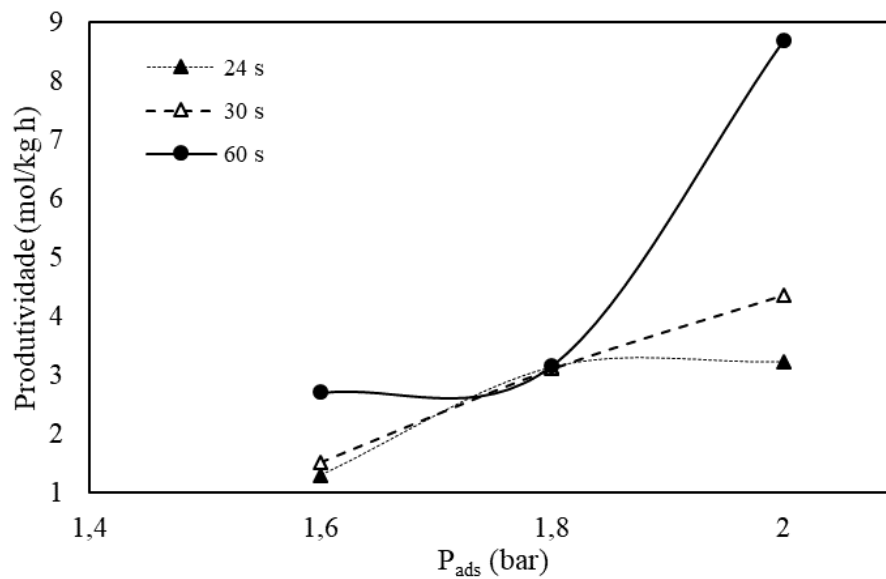
As figuras 16 e 17 apresentam o comportamento da variação da pressão e tempo de adsorção.

Figura 16 – Produtividade pelo tempo de adsorção



Fonte: Autor (2019).

Figura 17 – Produtividade pelo Pressão de adsorção



Fonte: Autor (2019).

Os gráficos nas figuras 16 e 17 mostram como as variáveis P_{ads} e t_{ads} interferem na produtividade. Observa-se que, para ambas as variações de tempo e pressão, há um aumento da produtividade. Este comportamento já era esperado, pois considerado o tempo de adsorção, isso acontece devido ao fato de quanto maior a duração do ciclo mais tempo para a adsorver, tornando o tempo de 60 segundos a melhor condição. Quando a pressão, 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, já que para uma isoterma favorável, maiores pressões implicarão em mais massa sendo adsorvida, tornando a pressão de 2,0 a melhor.

A tabela 7 resume os resultados de todas as simulações executadas. Por se tratar de captura do CO_2 , em que o principal objetivo é a maior recuperação, escolheu-se o sistema 8. Para o uso desse sistema é preferível usar altas recuperações e produtividade em comparação a altas purezas.

Tabela 7 - Resultados das simulações para os 9 sistemas

Sistema	P_{ads} (bar)	P_{des} (bar)	t_{abs} (s)	Pureza (%)	Recuperação (%)	Prod (mol/kg·h)
1	1,6	0,1	24	45,83	87,07	1,29
2	1,6	0,1	30	49,28	83,23	1,52
3	1,6	0,1	60	59,56	77,71	2,70
4	1,8	0,1	24	35,93	78,98	3,14
5	1,8	0,1	30	36,04	78,83	3,10
6	1,8	0,1	60	39,87	75,35	3,16
7	2,0	0,1	24	35,83	79,14	3,23
8	2,0	0,1	30	47,58	91,26	4,35
9	2,0	0,1	60	52,63	86,62	8,69

Fonte: Autor (2019).

5.1.2 SEGUNDO SISTEMA

Para a aplicação do segundo sistema, foram adotados os mesmos dados do primeiro sistema, tornando-os quase idênticos. O que os difere é a concentração da corrente de entrada (P1). Após análise, dentre os 9 sistemas testados, o sistema que obteve melhores valores para

os parâmetros de estudo teve sua corrente W1 levada para o sistema 2 como corrente de alimentação.

A disposição e valores dos leitos e válvulas, são os mesmos apresentados na seção 4.1.

Assim como o primeiro sistema, os ciclos se estabeleceram em uma série de instruções usadas no controle da operação dinâmica em cada passo de adsorção e regeneração, conforme apresentado na tabela 8.

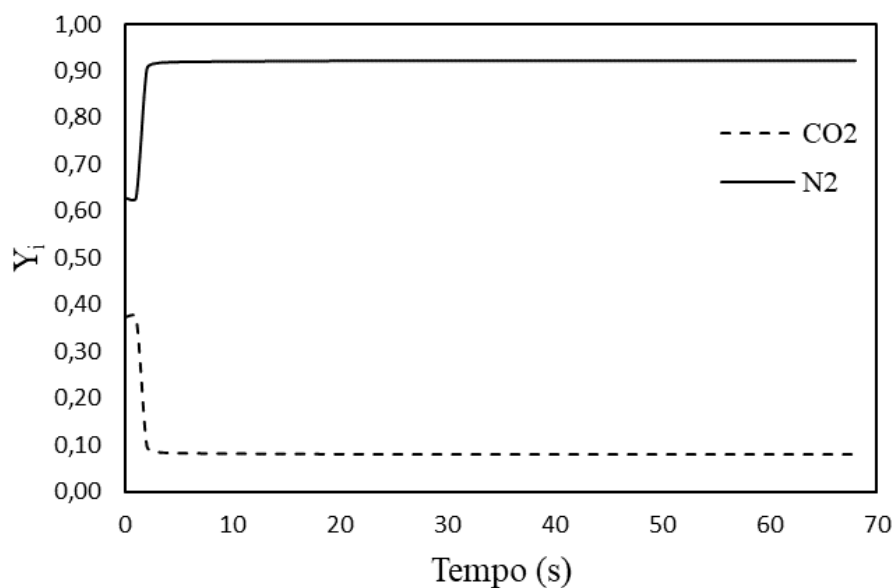
Tabela 8 – Passos do ciclo PSA da simulação no segundo sistema.

Passo	Coluna 1	Coluna 2	Tempo (s)
1	Adsorção	Dessorção	30
2	Despressurização	Pressurização	10
3	Dessorção	Adsorção	67
4	Pressurização	Despressurização	-

Fonte: Autor (2019).

Dois dos passos programados não foram realizados completamente. O sistema atingiu o estado de equilíbrio no passo de dessorção do primeiro leito e adsorção do segundo leito, ou seja, alcançou sua capacidade máxima de adsorção. A figura 18 contém o perfil de composição para o produto refinado (corrente P1).

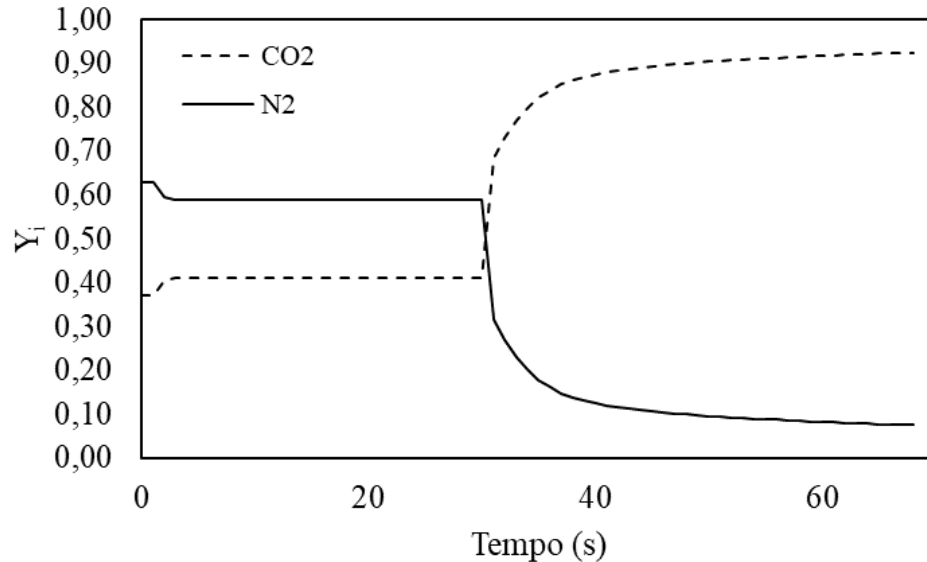
Figura 18 – Concentração na corrente de refinado (P1) para o primeiro ciclo



Fonte: Autor (2019).

A figura 19 apresenta o principal gráfico de interesse para a captura de CO₂.

Figura 19 – Concentração na corrente de extrato (W1) para o primeiro ciclo



Fonte: Autor (2019).

A figura 19 demonstra qual a composição molar da corrente dentro do sistema. Observa-se que apenas um ciclo foi executado e que este conseguiu promover uma grande purificação na corrente W1. Nota-se que no processo é possível chegar próximo da composição molar de Y_{CO₂} próximo de 1.

5.1.2.1 Estudo das variáveis do processo para dois ciclos

No final da execução do segundo sistema foi avaliado a pureza, a recuperação e a produtividade do produto, obteve-se:

- Pureza (Pur %): 84,28%;
- Recuperação (Rec %): 56,10%;
- Produtividade: 1,86 kmol/kmol.

A tabela 9 apresenta uma comparação entre a composição da corrente W1 do primeiro sistema e do segundo sistema, assim como a pureza, recuperação e produtividade. Apresenta ainda os parâmetros de estudos para a somatória dos dois sistemas.

Tabela 9 – Comparação entre os resultados dos sistemas.

Parâmetros	Sistema 1	Sistema 2	Sistemas 1 + 2
Y_CO ₂	0,626	0,925	0,925
Y_N ₂	0,374	0,074	0,074
Pureza	47,58	84,28	84,28
Recuperação	91,26	56,10	51,20
Produtividade	4,35	1,86	0,52

Fonte: Autor (2019).

Analisando os parâmetros entre os dois sistemas, apresentado na tabela 9, nota-se uma melhora nas concentrações dos gases na corrente de saída. Quanto à pureza, observa-se um aumento, o que já era esperado, tendo em vista que a isoterma deste sistema é classificada como isoterma favorável, o que implica um segundo ciclo favorecido a transferência de massa na direção do sólido, sendo o grande atrativo do uso de um segundo sistema em série.

Para a recuperação e a produtividade, obteve-se uma diminuição nos valores, devido à maior quantidade de CO₂ que é perdida durante o passo de adsorção, gerando assim um comportamento para esses parâmetros contrário a tendência da pureza.

Vale ressaltar que o uso de dois sistemas em série fica a critério da escolha do efeito mais desejável no processo, alta pureza ou alta recuperação de dióxido de carbono. Para o estudo abordado neste trabalho, de captura e armazenamento de dióxido de carbono, é favorecida a recuperação, fazendo com que o dióxido de carbono fique sequestrado em uma corrente com maior pureza. E por desfavorecer a recuperação, fica dispensado o uso de um segundo sistema, apenas se a intenção for melhorar a pureza do adsorvido.

Trabalhos que usam dois sistemas em séries não foram reportados na literatura para que possa ser feita uma comparação com este trabalho, entretanto, ao compararmos com o trabalho do Nitiamoah et al. (2015), que utiliza a mesma quantidade de leitos (4 leitos) e mais passos (16 passos). Observa-se na tabela 10, que a configuração usada neste trabalho gerou uma pureza mais alta, entretanto, gerou uma recuperação e produtividade mais baixa apresentado. Concluindo-se que o processo é susceptível à otimização.

Tabela 10 – Resultados comparados com a literatura

Autor	Tipo	Leitos	Passos	Pureza (%)	Recuperação (%)	Produtividade (mol/kg · h)
Presente Trabalho	PSA	4	8	84,28	51,20	0,52
Nitiamoah et al. (2015)	VSA	4	16	70,50	91,30	0,977

Fonte: Autor (2019).

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi avaliado o desempenho do processo PSA na simulação dinâmica do processo PSA para purificação de uma corrente de dióxido de carbono e nitrogênio utilizando-se dois sistemas em série, aplicado em um processo de pós-combustão. Todos os sistemas levaram cerca de 20 ciclos para atingir o estado estacionário cíclico. As simulações confirmaram que a alteração no tempo e na pressão de adsorção, geraram melhora nos parâmetros de pureza, recuperação e produtividade. O sistema com melhor resultado obteve pureza de 47,28%, na recuperação de 90,16% e produtividade de 4,35 mol/(kg·h).

Os resultados obtidos para o uso de dois sistemas em série, mostram-se favoráveis para processos que visam a uma maior purificação do dióxido de carbono, obtendo um valor de 82,28%, maior que a de sistemas com configuração parecida, reportados na literatura. Para processos que focam na maior recuperação se torna dispensável o uso do segundo sistema.

Estudos como este, contribuem para desenvolvimento de tecnologias e processos para diminuir o acúmulo de CO₂ na atmosfera. O Aspen ADSIM[®] se apresenta como uma ferramenta de simulação, design e otimização para desenvolver estes processos, evitando possíveis custos com aplicação dessas tecnologias em plantas pilotos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Esta seção tem como objetivo apresentar sugestões para futuros trabalhos. Com base nos resultados obtidos e nas análises, quais sejam:

7.1 Pureza e Recuperação na variação de pressão de adsorção

Dentre as análises dos parâmetros de estudo, a análise de pureza e recuperação para a variação de pressão de adsorção apresentou um comportamento parabólico. O trabalho de Silva (2018) reporta que deveria haver um comportamento linear crescente, mas o autor não utilizou as mesmas variações de pressão deste trabalho. É oportuno um estudo mais aprofundado da variação da pressão, já que se trata de um sistema PSA, em que a pressão é fator alterante de variáveis do sistema.

7.2 Uso de outros adsorventes

Os adsorventes são de fundamental importância na adsorção, pois é através da relação de interatividade do adsorvato ao material, que acontece todo o processo de adsorção. Por isso, é válido o estudo de outros adsorventes como o Zeólita 13x, polímeros ou sílica gel para o sistema apresentado neste trabalho, na tentativa de melhorar os parâmetros obtidos. Outro ponto que pode ser analisado é configurações do adsorvente no leito, como por exemplo cada um dos leitos com um tipo de adsorvente diferente.

REFERÊNCIAS

BAE, Y.; MULFORT, K.L.; FROST, H.; RYAN, P.; PUNNATHANAM, S.; BROADBELT, L.J.; HUPP, J.T.; SNURR, R.Q.; **Separation of CO₂ from CH₄ Using Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks**, *Langmuir*, 24, 8592-8598, 2008.

BELMABKHOUT, Y.; SAYARI, A.; Adsorption of CO₂ from Dry Gases on MCM-41 Silica at Ambient Temperature and High Pressure. 2: Adsorption of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ Binary Mixtures, **Chemical Engineering Science**, v. 64, p. 3729-3735, 2009.

BRUHN, T.; NAIMS, H.; OLFE-KRÄUTLEIN, B. Separating the debate on CO₂ utilisation from carbon capture and storage. **Environmental Science and Policy**, v. 60, p. 38–43, 2016.

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

CRITTENDEN, B., THOMAS, W. J. **Adsorption technology and design**. Oxford: Elsevier, 1998, 288p.

DENG, S.G.; Sorbent Technology, submitted to **Encyclopedia of Chemical Processing** Ed.by S. Lee, Marcel Dekker, Inc. New York-NY ,2004.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.; **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água**; RiMa: São Carlos, 2002.

GHOULI, A.; GABEROVA, L.; ROUQUEROL, J.; VINCENT, D.; LLEWELLYN, P.L.; MAURIN, G.; Adsorption of CO₂, CH₄ and their Binary Mixture in Faujasite NaY: A Combination of Molecular Simulations with Gravimetry–manometry and Microcalorimetry Measurements, **Microporous and Mesoporous Materials**, 119, 117-128, 2009.

HANDFORD, et al. Carbon capture and storage update. **Energy & Environmental Science**, Vol. 7, p. 130-189, 2014.

KHAJURIA, H.; Model-based Design, **Operation and Control of Pressure Swing Adsorption Systems**. PhD Thesis – Imperial College London, United Kingdom, 2011.

KELLER, J.U; STAUDT, R.; **Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms**, Springer, Boston ,2005.

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.; REINOSO, F.R.; **Activated Carbon**; Elsevier: Amsterdam, Netherlands. 2006.

McCABE, W. L; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. Ed. 7, New York: Mc Graw Hill Higher Education, 1140 p., 2005.

MONTZKA, S. A.; Dlugokencky, E. J.; Butler, J. H. Non-CO₂ greenhouse gases and climate change. **Nature**, v. 476, n. 7358, p. 43–50, 2011

NEVES, C. de F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. de A. M. A separação de CO₂ por meio da tecnologia PSA. **Química Nova**, Vol. 28, No. 4, 622-628, 2005.

NOAA – NATIONAL ORGANIC & ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **Trends in Atmospheric carbon Dioxide – Mauna Loa**, 2017.

NOAA – NATIONAL ORGANIC & ATMOSPHERIC ADMINISTRATION. **Trends in Atmospheric carbon Dioxide – Mauna Loa**, 2018.

NTIAMOAH, A.; LING, J.; XIAO, P.; WEBLEY, P. A.;ZHAI, Y. CO₂ capture by vacuum swing adsorption: role of multiple pressure equalization steps. **Adsorption**, v. 21, n. 6-7, p. 509-522, 2015.

OLAJIRE, A. A. CO₂ capture and separation Technologies for end-of-pipe applications – a review. **Energy**, V. 35, p.2610 – 2628, 2010.

PEIXOTO, H. R. **Modelagem da separação de CO₂ em processos de pós-combustão por PSA**. 2015. 110 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015

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.

ROCHA, W. D., **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) - Ouro Preto – MG. Dissertação (mestrado) 2006.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; Adsorption by Powders & Porous Solids. **Academic Press**, Vol.1, San Diego, CA ,1999.

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

SCHIMMEL, D., **Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial**., Programa de Pós-Graduação “STRICTO SENSU”em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) - Toledo – PR. Dissertação (mestrado) 2008.

SHEN, C.; LIU, Z.; LI, P.; YU, J. Two-stage VPSA process for CO₂ capture from flue gas using activated carbon beads. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 5011-5021, 2012

SECCHI, A. R.; **Modelagem e Simulação de Processos – Parte I: Introdução**, Apostila do Curso de Modelagem e Simulação de Processos – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (1995).

SILVA, L. J. S. **Simulação dinâmica de adsorção de CO₂ em carvão ativado: processo PSA usando ASPEN ADSIMTM**. 2018. 62 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

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

SONGOLZADEH, M.; Soleimani, M.; Takht Ravanchi, M.; Songolzadeh, R. Carbon dioxide separation from flue gases: A technological review emphasizing reduction in greenhouse gas emissions. **The Scientific World Journal**, v. 2014, n. Figure 1, 2014.

SPIGARELLI, B. P.; KAWATRA, S. K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 1, p. 69-87, 2013.

WANG, M.; Joel, A. S.; Ramshaw, C.; Eimer, D.; Musa, N. M. Process intensification for post combustion CO₂ capture with chemical absorption: A critical review. **Applied Energy**, v. 158, p. 275–291, 2015.

WONG, S.; BIOLETTI, R. Carbon dioxide Separation Technologies. **Carbon & Energy Management**, Alberta Research Council, Edmonton, Alberta, Canadá, 2002.

YAUMI, A. L.; ABU BAKAR, M. Z.; HAMEED, B. H. Recent advances in functionalized composite solid materials for carbon dioxide capture. **Energy**, 2017.