

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIENCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
ENGENHARIA QUÍMICA – NIVEL DOUTORADO

**ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE MISTURAS CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> A BAIXAS PRESSÕES  
EMPREGANDO PROCESSO DE ADSORÇÃO CÍCLICA COM MODULAÇÃO DE  
PRESSÃO**

RAFAEL LUAN SEHN CANEVESI

**TOLEDO – PR – BRASIL**

**Fevereiro de 2019**

RAFAEL LUAN SEHN CANEVESI

**ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE MISTURAS CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> A BAIXAS PRESSÕES  
EMPREGANDO PROCESSO DE ADSORÇÃO CÍCLICA COM MODULAÇÃO DE  
PRESSÃO**

Tese de Doutorado apresentado ao programa de pós-graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em desenvolvimento de processos.

**Orientador:** Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

**Co-orientador:** Dr. Carlos Adolfo Grande

**Co-orientador:** Prof. Dr. Edson Antonio da Silva

**Co-orientador:** Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo

**TOLEDO – PR – BRASIL**

**Fevereiro de 2019**

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Canevesi, Rafael Luan Sehn

Estudo da separação de misturas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a baixas pressões empregando processo de adsorção cíclica com modulação de pressão / Rafael Luan Sehn Canevesi; orientador(a), Carlos Eduardo Borba; coorientador(a), Carlos Adolfo Grande, coorientador(a)II, Edson Antonio da Silva, 2019.

149 f.

Tese (doutorado), Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Campus de Toledo, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Adsorção gasosa. 2. Modelagem matemática. 3. Adsorção cíclica com modulação de pressão . 4. Peneira molecular de carbono. I. Borba, Carlos Eduardo. II. Grande, Carlos Adolfo . III. Silva, Edson Antonio da . IV. Título.

**RAFAEL LUAN SEHN CANEVESI**

Estudo da separação de misturas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> a baixas pressões empregando processo de adsorção cíclica com modulação de pressão

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos, linha de pesquisa Processos Químicos e Bioquímicos, APROVADO(A) pela seguinte banca examinadora:



Orientador(a) - Carlos Eduardo Borba

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Fernando Palu

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Reinaldo Aparecido Bariccatti

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Fabiano Bisinella Scheufele

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ (UTFPR)



Joel Gustavo Teleken

Universidade Federal do Paraná - Campus de Palotina (UFPR)

Toledo, 13 de março de 2019

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço acima de tudo à Deus, pela vida, pela alegria e motivação.

À minha esposa Fernanda, pelo carinho, compreensão e ajuda em todos os momentos.

À minha família, que sempre acreditou e apoiou.

Aos professores Dr. Carlos Eduardo Borba e Dr. Edson Antonio da Silva, pela orientação e todo o tempo gasto desde a iniciação científica até os dias atuais, incentivando e servindo como exemplo para minha formação como pesquisador.

Ao Dr. Carlos Adolfo Grande, pelos muitos ensinamentos, confiança e incentivo.

Ao Sintef, por ter me recebido e disponibilizado sua estrutura para a obtenção dos dados experimentais, em especial para Kari Anne Andreassem por todos os ensinamentos e apoio.

Ao Lati, pelas horas de discussão que contribuíram para o rumo desse trabalho.

Aos amigos e colegas de laboratório, pelas incontáveis horas de convívio, amizade, companheirismo e auxílio mútuo na realização dos trabalhos de pesquisa.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

This work was partly funded by the Innovation Fund Denmark (IFD) under File No. 5157-00008B, HiGradeGas ([www. higradegas.eu](http://www.higradegas.eu)).

*“Life's not fair, is it? You see, I... well, I shall never be king. And you... shall never see the light of another day. Hmm-hmm-hmm, adieu.”*

**Scar [Lion king, 1994]**

## INDICE

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>6</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>11</b>
<b>NOMENCLATURA</b> .....	<b>12</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>15</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>16</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 Motivação da Pesquisa .....	17
1.2 Objetivos .....	19
1.2.1 Objetivo Geral.....	19
1.2.2 Objetivos Específicos .....	20
1.3 Estrutura do Trabalho.....	20
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>22</b>
2.1 Fontes de Energia .....	22
2.1.1 Fontes de energias não renováveis.....	22
2.1.2 Fontes de Energia renováveis .....	24
2.2 Biogás .....	25
2.2.1 Rotas de produção de biogás.....	25
2.2.2 Fontes de biogás .....	27
2.2.3 Composição do Biogás.....	28
2.2.4 Regulamentação do Biometano (Gás Natural).....	29
2.3 Dióxido de Carbono.....	31
2.3.1 Formas de Remoção de dióxido de Carbono do Biogás .....	31
2.4 Adsorção .....	32
2.4.1 Adsorventes .....	33
2.4.1.1 Zeólitas.....	34
2.4.1.2 Carvão Ativado .....	36
2.4.1.3 Peneiras Moleculares de Carbono .....	36
2.5 Ciclo de adsorção Modulada .....	37
2.5.1 Etapas do Ciclo AMP.....	38
2.5.2 Projeto de um Ciclo AMP .....	40
2.6 Modelagem Matemática de Coluna de Leito Fixo .....	41
2.7 Modelagem Matemática de Ciclos AMP.....	43

2.8	Considerações Finais da Revisão Bibliográfica.....	44
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>46</b>
3.1	Materiais.....	46
3.2	Ordem Cronologica para a realização dos experimentos.....	46
3.3	Equilíbrio de adsorção.....	47
3.4	Cinéticas de adsorção monocomponente em Batelada .....	47
3.5	Cinéticas de adsorção binaria em coluna de Leito Fixo .....	47
3.6	Processo Cíclico de Adsorção com Modulação na Pressão .....	49
3.6.1	Ciclos do tipo Skarstrom com duas colunas.....	50
3.6.2	Ciclos com duas colunas e um tanque.....	51
3.6.3	Ciclos com três colunas e um tanque.....	53
<b>4</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA.....</b>	<b>56</b>
4.1	Modelo de equilíbrio de adsorção.....	56
4.2	Modelo de cinética em batelada.....	57
4.3	Modelo de cinética em coluna de Leito Fixo.....	59
4.4	Modelagem do processo cíclico de adsorção com modulação na pressão 63	
4.4.1	Parâmetros Utilizados nas Simulações .....	67
<b>5</b>	<b>RESULTADOS.....</b>	<b>69</b>
5.1	Equilíbrio de adsorção.....	69
5.2	Cinética de adsorção em batelada .....	70
5.3	Cinético em coluna de Leito Fixo.....	72
5.4	Processo Cíclico de Adsorção com Modulação na Pressão .....	77
5.4.1	Ciclos do tipo Skarstrom com duas colunas.....	77
5.4.2	Ciclos com duas colunas e um tanque.....	82
5.4.3	Ciclos com três colunas e um tanque.....	92
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>109</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>111</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>129</b>
	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>137</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Consumo de energia por fonte, no Brasil (a), na América Central e do Sul (b) e no mundo (c).....	22
Figura 2. Fluxograma da produção de Biogás.....	26
Figura 3. Etapas do Processo AMP. (1) Pressurização, (2) Operação, (3) Equalização, (4) Despressurização, (5) Purga. ....	39
Figura 4. Representação da dinâmica de transferência de massa na Coluna de Leito Fixo. ....	42
Figura 5. Fluxograma demonstrativo da dependência entre equações.....	43
Figura 6. Fluxograma experimental para a realização dos experimentos de adsorção.....	46
Figura 7. Arranjo experimental para os experimentos de cinética em leito Fixo. .	49
Figura 8. Esquema experimental utilizados para os cronogramas AMP de duas colunas.....	50
Figura 9. Cronograma de operação para o Ciclo AMP do tipo Skarstrom. (EQ↑ é equalização de pressurização, EQ↓ é equalização de despressurização, D.A.P. é a dessorção a alta pressão, D.B.P. é a dessorção a baixa pressão). ....	51
Figura 10. Esquema experimental utilizados para os cronogramas AMP de duas colunas e um tanque de equalização. ....	52
Figura 11. Cronograma de operação para o Ciclo AMP com duas colunas e um tanque. (EQ↑ é equalização de pressurização, EQ↓ é equalização de despressurização, D.A.P. é a dessorção a alta pressão, D.B.P. é a dessorção a baixa pressão).....	52
Figura 12. Esquema experimental utilizados para os cronogramas AMP de três colunas e um tanque de equalização. ....	54
Figura 13. Cronogramas de operação para o Ciclo AMP com três colunas e um tanque. (EQ↑ é equalização de pressurização, EQ↓ é equalização de despressurização, D.A.P. é a dessorção a alta pressão, B.B.P. e a dessorção a baixa pressão, AG é aguardando entrar em operação, P.P. é pressurização com produto).....	55
Figura 14. Dados experimentais e modelagem matemática de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono e metano em CMS KP 407 nas temperaturas de 298 e 343K.....	70

Figura 15. Dados experimentais e modelagem matemática da cinética de adsorção de dióxido de carbono e metano em CMS KP 407 nas temperaturas de 298 e 343K. ....	71
Figura 16. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo matemático da adsorção da mistura contendo 60% metano e 40% dióxido de Carbono em CMS KP 407 na pressão de 0,25 bar e temperatura de 305K. (superior) perfil de temperatura no interior da coluna em quatro diferentes pontos; (inferior) fração molar na saída da coluna. ....	73
Figura 17. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo matemático da adsorção da mistura contendo 60% metano e 40% dióxido de Carbono em CMS KP 407 na pressão de 0,50 bar e temperatura de 305K. (superior) perfil de temperatura no interior da coluna em quatro diferentes pontos; (inferior) fração molar na saída da coluna. ....	74
Figura 18. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo matemático da adsorção da mistura contendo 60% metano e 40% dióxido de Carbono em CMS KP 407 na pressão de 1,0 bar e temperatura de 305K. (superior) perfil de temperatura no interior da coluna em quatro diferentes pontos; (inferior) fração molar na saída da coluna. ....	75
Figura 19. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo matemático da adsorção da mistura contendo 60% metano e 40% dióxido de Carbono em CMS KP 407 na pressão de 5,0 bar e temperatura de 305K. (superior) perfil de temperatura no interior da coluna em quatro diferentes pontos; (inferior) fração molar na saída da coluna. ....	76
Figura 20. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão e vazão de saída de cada coluna durante o 20º ciclo do experimento AMP nº2, com tempo de alimentação de 12 min. ....	78
Figura 21. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo matemático para a temperatura em duas posições no interior da coluna para o experimento AMP nº2. (superior) 0,1m após a alimentação; (inferior) a 0,26 m da alimentação.....	79
Figura 22. Dados Experimentais e valores previstos pelo modelo para a pureza do metano na saída do processo AMP em diferentes tempos de Alimentação. — Simulação utilizando purga; -- simulação não utilizando purga.....	80

Figura 23. Dados Experimentais e valores previstos pelo modelo para a recuperação de metano na saída do processo AMP em diferentes tempos de Alimentação. — Simulação utilizando purga; -- simulação não utilizando purga.	81
Figura 24. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão em no tanque de equalização e nas colunas no 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento AMP nº 4.....	84
Figura 25. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para vazão de rejeito saindo do processo AMP durante o 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento nº 4. ....	85
Figura 26. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para vazão de produto saindo do processo AMP durante o 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento nº 4. ....	86
Figura 27. Perfil de pressão ao longo do tempo no tanque de equalização em diferentes volumes. ....	87
Figura 28. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pureza do metano produzido com tempo de alimentação de 15 min (a) e 13 min (b) em diferentes volumes de tanque de equalização e vazão de purga (dados experimentais: ■ maior vazão de purga, ● menor vazão de purga, e ▲ sem purga; modelagem: ... maior vazão de purga, -- menor vazão de purga, e — sem purga). .....	88
Figura 29. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a recuperação de metano com tempo de alimentação de 15 min (a) e 13 min (b) em diferentes volumes de tanque de equalização e vazão de purga (dados experimentais: ■ maior vazão de purga, ● menor vazão de purga, e ▲ sem purga; modelagem: ... maior vazão de purga, -- menor vazão de purga, e — sem purga). .....	89
Figura 30. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a produtividade de metano com tempo de alimentação de 15 min (a) e 13 min (b) em diferentes volumes de tanque de equalização e vazão de purga (dados experimentais: ■ maior vazão de purga, ● menor vazão de purga, e ▲ sem purga; modelagem: ... maior vazão de purga, -- menor vazão de purga, e — sem purga). .....	90
Figura 31. Valores previstos pelo modelo para o consumo energético do processo AMP para produzir metano com tempo de alimentação de 15 min (a) e 13 min (b)	

em diferentes volumes de tanque de equalização e vazão de purga (modelagem: ... maior vazão de purga, -- menor vazão de purga, e — sem purga). .....	91
Figura 32. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a Pureza de metano em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 1. ....	94
Figura 33. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a recuperação de metano em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 1. ....	95
Figura 34. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a produtividade de metano do adsorvente em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 1. ....	96
Figura 35. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a Pureza de metano em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 2. ....	97
Figura 36. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a recuperação de metano em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 2. ....	98
Figura 37. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a produtividade de metano do adsorvente em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 2. ....	99
Figura 38. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a Pureza de metano em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 3. ....	100
Figura 39. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a recuperação de metano em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 3. ....	101
Figura 40. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a produtividade de metano do adsorvente em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 3. ....	102
Figura 41. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a Pureza de metano em diferentes tempos de adsorção e a fração de metano sem recirculação empregando o cronograma 4. ....	103
Figura 42. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a recuperação de metano em diferentes tempos de adsorção e a fração de metano sem recirculação empregando o cronograma 4. ....	104

Figura 43. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a produtividade de metano do adsorvente em diferentes tempos de adsorção e fração de metano sem recirculação empregando o cronograma 4. ....	105
Figura 44. Valores previstos pelo modelo para a o gasto energético na etapa de dessorção, para a produção de metano em diferentes tempos de adsorção empregando os cronogramas 1-3. ....	106
Figura 45. Valores previstos pelo modelo para a o gasto energético na etapa de dessorção, para a produção de metano em diferentes tempos de adsorção e fração de metano sem recirculação, empregando o cronograma 4. ....	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição normalmente encontrada no biogás proveniente de diferentes fontes em termos percentuais (%).	29
Tabela 2. Especificação do biometano de acordo com a resolução nº8, de 30/01/2015.	30
Tabela 3. Especificação do Gás Natural segundo ANP.	30
Tabela 4. Condições do Leito Fixo e do adsorvente utilizadas nos experimentos.	48
Tabela 5. Experimentos de ciclo AMP do tipo Skarstrom realizados.	51
Tabela 6. Experimentos de ciclo AMP com duas colunas e um tanque realizados.	53
Tabela 7. Experimentos de ciclo AMP com três colunas e um tanque realizados	54
Tabela 8. Origem dos parâmetros utilizados nas simulações	67
Tabela 9. Parâmetros obtidos do ajuste dos modelos Langmuir multisítio aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção.	69
Tabela 10. Parâmetros do modelo cinético de dupla resistência proposto ajustados aos dados experimentais de cinética de adsorção	72
Tabela 11. Dados experimentais obtidos para os ciclos AMP com duas colunas.	77
Tabela 12. Desempenho do modelo na predição do Ciclo AMP do tipo Skarstrom.	82
Tabela 13. Dados experimentais obtidos para os ciclos AMP com duas colunas e tanque de equalização.	83
Tabela 14. Desempenho do modelo na predição do Ciclo AMP com 2 colunas e um tanque.	92
Tabela 15. Dados experimentais obtidos para os ciclos AMP com três colunas e um tanque de equalização	93
Tabela 16. Desempenho do modelo na predição do Ciclo AMP com 3 colunas e um tanque.	108

# NOMENCLATURA

## Letras Latinas

$a_w$	Razão entre área interna e volume da parede da coluna	$m^{-1}$
$a_{wL}$	Razão entre a média logarítmica da área interna e volume da parede da coluna	$m^{-1}$
$a_p$	Área específica da partícula	$m^{-1}$
$B_i$	Número de Biot para o componente i	-
$C_{0,i}$	Concentração inicial do componente i na fase gás	$mol\ m^{-3}$
$C_{Pg}$	Capacidade calorífica a pressão constante média do gás	$kJ\ K^{-1}$
$C_{Ps}$	Capacidade calorífica a pressão constante média do sólido	$kJ\ K^{-1}$
$C_{Pw}$	Capacidade calorífica a pressão constante média da parede	$kJ\ K^{-1}$
$C_T$	Concentração total na fase gás	$mol\ m^{-3}$
$C_{Vg}$	Capacidade calorífica a volume constante média do gás	$kJ\ K^{-1}$
$C_{Vi}$	Capacidade calorífica a volume constante do componente i	$kJ\ K^{-1}$
$C_i$	Concentração do componente i na fase gás	$mol\ m^{-3}$
$\bar{c}_i$	Concentração do componente i no interior dos macroporos	$mol\ m^{-3}$
$D_{P,i}$	Coeficiente de difusividade do componente i no macroporo	$s^{-1}$
$D_{ax,i}$	Coeficiente de dispersão axial do componente i	$s^{-2}$
$D_{\mu,i}$	Coeficiente de difusividade do componente i no microporo	$s^{-1}$
$d_w$	Diâmetro da parede da coluna de leito fixo	m
$e$	Rugosidade da parede da coluna de leito fixo	m
$h_f$	Coeficiente de transferência de calor por convecção entre gás e partícula	$kW\ m^{-2}\ K^{-1}$
$h_w$	Coeficiente de transferência de calor por convecção entre gás e parede	$kW\ m^{-2}\ K^{-1}$
$k_{0,i}$	Constante de adsorção a temperatura infinita do componente i	$bar^{-1}$
$k_{b,i}$	Resistência a transferência de massa do componente i na entrada do microporo	$s^{-1}$

$k_{f,i}$	Resistencia a transferência de massa do componente i externa a partícula	$s^{-1}$
$k_i$	Constante de adsorção do componente i	$bar^{-1}$
$m_s$	Massa de sólido	kg
$nc$	Número de Componentes	-
$P$	Pressão	Pa
$P_{e i}$	Número de Péclet para o componente i	-
$P_{eT}$	Número de Péclet térmico	-
$q_i$	Quantidade adsorvida nos sítios ativos	$mol\ kg^{-1}$
$\bar{q}_i$	Quantidade media adsorvida nos microporos	$mol\ kg^{-1}$
$\bar{\bar{q}}_i$	Quantidade media adsorvida na partícula	$mol\ kg^{-1}$
$q_{eq}$	Concentração de adsorbato no adsorvente no equilíbrio	$mol\ kg^{-1}$
$q_{max}$	Máxima concentração de adsorbato no adsorvente no equilíbrio	$mol\ kg^{-1}$
$R$	Constante dos gases	$J\ K^{-1}\ mol^{-1}$
$R_p$	Raio da partícula	m
$r_w$	Raio externo da coluna	m
$T$	Temperatura	K
$T_s$	Temperatura do Solido	K
$T_w$	Temperatura da Parede	K
$u$	Velocidade intersticial	$m\ s^{-1}$
$U$	Coeficiente global de troca térmica entre a superfície externa da coluna e o ambiente	$kW\ K^{-1}$
$V$	Volume	$m^3$
$Y_i$	Fração molar do componente i na fase gás	-

### Letras Gregas

$\alpha_i$	Quantidade de sítios utilizadas pelo adsorbato no adsorvente	-
$\varepsilon$	Porosidade do leito adsorvente	-
$\varepsilon_p$	Porosidade da partícula de adsorvente	-

$\Delta H_i$	Calor isostérico de adsorção para o componente i	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\lambda_i$	Condutividade térmica	$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
$\rho_g$	Densidade média do gás	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_L$	Densidade do leito adsorvente	$\text{kg m}^{-3}$
$\rho_P$	Densidade da partícula de adsorvente	$\text{kg m}^{-3}$
$\mu_g$	Viscosidade média da fase gasosa	cP

# **ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE MISTURAS CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> A BAIXAS PRESSÕES EMPREGANDO PROCESSO DE ADSORÇÃO CÍCLICA COM MODULAÇÃO DE PRESSÃO**

**AUTOR: RAFAEL LUAN SEHN CANEVESI**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. CARLOS EDUARDO BORBA**

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85.903-000 – Toledo – PR, Brasil.

## **RESUMO**

Emissões de gases causadores do efeito estufa provenientes da queima de combustíveis fósseis podem vir a causar consequências catastróficas ao clima do planeta. Desde o estabelecimento do protocolo de Quioto, muitos países vêm procurando por novas fontes energéticas. O biogás destaca-se como uma das alternativas energéticas. Contudo, o teor elevado de CO<sub>2</sub> prejudica o uso do biogás como combustível, bem como seu transporte para os grandes centros populacionais. Assim, nos últimos anos a procura por tecnologias de refino de biogás a biometano se intensificaram. Uma das alternativas consiste na utilização de processos cíclicos de adsorção. Dessa forma, o presente trabalho tem por objetivo a análise da remoção de CO<sub>2</sub> do biogás empregando processo de adsorção cíclica com modulação de pressão (AMP). Dados batelada de cinética e equilíbrio monocomponente de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> foram usados para prever o comportamento do sistema binário em coluna de leito fixo e em ciclos de modulação da pressão a partir de modelagem matemática. Dados experimentais e modelagem matemática de diferentes de ciclos AMP foram obtidos para identificar a influência das diferentes etapas na eficiência do processo. O modelo matemático foi capaz de prever com eficiência o comportamento dos dados experimentais de curvas de ruptura e de ciclos AMP, a partir de dados experimentais de equilíbrio e cinética em batelada. Tanto os dados experimentais, quanto os valores obtidos pela modelagem matemática, mostram que os processos de modulação de pressão empregando peneiras moleculares de carbono podem fornecer metano com pureza superior a 97%. Os resultados obtidos também demonstram que o processo em questão possibilita uma elevada recuperação de metano, bem como baixos custos de instalação e operação.

**Palavras-chave:** Adsorção; Peneira molecular de carbono; Modelagem matemática.

# LOW PRESSURE SEPARATION OF CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> MISTURES BY PRESSURE SWING ADSORPTION PROCESS

**AUTHOR: RAFAEL LUAN SEHN CANEVESI**

**SUPERVISOR: Prof. Dr. CARLOS EDUARDO BORBA**

PhD Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85.903-000 – Toledo – PR, Brazil.

## ABSTRACT

The greenhouse gas emission from burning of fossil fuels can cause catastrophic consequences for the planet environment. Since the establishment of the Kyoto protocol, many countries have been looking for alternative energy sources. In this way, biogas stands out as an important alternative of energy source. However, biogas has only 60% of methane and for this reason yours use as car fuel or transportation to majors cities is not viable. In the last few years considerable efforts in research are undertaken in order to develop new techniques to upgrade biogas in biomethane. Adsorption processes such as pressure swing adsorption (PSA) have a great potential for this purpose. Thus, the main objective of this work was to analyze the CO<sub>2</sub> removal from biogas using pressure swing adsorption techniques. Adsorption equilibrium and diffusion of single components were used to predict the behavior of the binary system in fixed bed and in PSA process by mathematical modeling. Experimental and modeling data were obtained to identify the effects of different steps on process performance. The mathematical model was able to predict the behaviors of breakthrough curves and the PSA process from equilibrium and kinetic data. The experimental and model results showed that the PSA process with carbon molecular sieves can get biomethane with a purity greater than 97%. These results also showed that is possible to reach high recovery levels with low cost at small PSA units.

**Key words:** adsorption, carbon molecular sieves, mathematical modeling

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Motivação da Pesquisa

As condições climáticas globais vêm mudando durante os últimos anos em função do aumento da concentração de gases do efeito estufa na atmosfera (FLORIDES; CHRISTODOULIDES, 2009). Em virtude das mudanças climáticas observadas ocorreram alterações em fenômenos como níveis e correntes dos oceanos, emissões vulcânicas, órbita terrestre, entre outros (DEUTSCH et al., 2008). Entre os principais gases causadores do efeito estufa, encontram-se o dióxido de carbono, metano, óxido nitroso e clorofluorcarbonetos (LASHOF; AHUJA, 1990).

As fontes de emissão de CO<sub>2</sub> gasoso na atmosfera são, em sua maioria, provenientes da queima de combustíveis fósseis, tanto na geração de energia elétrica quanto no transporte rodoviário (METZ et al., 2005). Contudo, o potencial causador do efeito estufa do metano é 28 vezes maior que o do dióxido de carbono (IPCC, 2013).

Desde o estabelecimento do protocolo de Quioto, existe uma pressão para redução das emissões dos gases causadores do efeito estufa, o que fez com que muitos países substituíssem os combustíveis fósseis por energias renováveis como energia eólica, hidroelétrica e biogás, em sua matriz energética (CAVENATI et al., 2006; SONG, 2006). A substituição dos combustíveis fósseis por biogás representa uma situação de dupla vitória, pois além de substituir os combustíveis fósseis, está se evitando a liberação no ambiente de um gás bastante influente no efeito estufa (WU et al., 2015).

O biogás consiste em uma importante fonte de metano, a qual pode ser considerada uma alternativa para a substituição de combustíveis fósseis (POESCHL; WARD; OWENDE, 2012a). Contudo a composição de biogás varia de 40 a 70% de metano (XUAN et al., 2009), restringindo o seu uso *in natura* a locais próximos das unidades produtoras, bem como, somente para a produção de energia elétrica ou aquecimento (POESCHL; WARD; OWENDE, 2012b). Uma importante alternativa para a utilização do biogás consiste na sua utilização como combustíveis nos meios de transporte, ou mesmo a sua injeção nas redes de

distribuição de gás natural (PAOLINI et al., 2018). Para tanto, se faz necessário a purificação do biogás (PAOLINI et al., 2018; PELLEGRINI; DE GUIDO; LANGÉ, 2017; PÖSCHL; WARD; OWENDE, 2010).

O principal contaminante do biogás consiste no dióxido de carbono (JIANG et al., 2017) e a sua presença no biogás ocasiona um aumento nos custos de compressão e transporte, bem como a redução da capacidade calorífica do mesmo, e o tornando um gás corrosivo (WU et al., 2015; ZHANG et al., 2013). Dessa forma, o maior obstáculo para a utilização do biogás como biometano consiste na remoção do CO<sub>2</sub> presente no mesmo (LI et al., 2014).

Na literatura são apresentados diversos métodos para a remoção de dióxido de carbono do biogás, como membranas (KAPOOR et al., 2017; LI et al., 2018), absorção (NIE et al., 2013; PELLEGRINI; DE GUIDO; LANGÉ, 2017; WYLOCK; BUDZIANOWSKI, 2017), destilação criogênica (MOREIRA et al., 2017) e adsorção (CAVENATI; GRANDE; RODRIGUES, 2005a; FERELLA et al., 2017). Processos adsorptivos como adsorção com modulação de pressão (AMP) apresentam grande potencial para a utilização na purificação de biogás (GRANDE; BLOM, 2012a). Entre as vantagens da utilização desse tipo de processo pode-se citar a elevada pureza de biometano obtida; o baixo consumo energético; elevada capacidade de automação; não requer o uso de nenhum insumo além do adsorvente; como também, apresenta rápida instalação e fácil operação (ANDRIANI et al., 2014; SINGHAL et al., 2017).

Para o projeto de processos do tipo AMP a escolha mais importante consiste em qual adsorvente será utilizado, pois o mesmo deve ter elevada seletividade, durabilidade e ser de fácil regeneração (GRANDE; BLOM, 2012b). Alguns adsorventes vem sendo usados com sucesso em processos AMP, tais como *Engelhard Titanium Silicate 4* (ETS-4) (AMAROLI et al., 2000; BHADRA; FAROOQ, 2011; LIU et al., 2011a; NEISHABORI SALEHI; RAHIMPOUR; SHARIFNIA, 2017), Zeólitos (TLILI; GRÉVILLOT; VALLIÈRES, 2009; XIAO et al., 2008), *Metal Organic Framework* (MOFs) (AGUEDA et al., 2015; ARMSTRONG et al., 2017; BACSIK et al., 2016) e peneiras moleculares de carbono (PMC) (CANEVESI et al., 2018; ROCHA; ANDREASSEN; GRANDE, 2017; YANG et al., 2014). Uma forma de induzir seletividade no adsorvente consiste em modificar a estrutura do microporo, de forma que o dióxido de carbono consiga penetrar facilmente e o metano sofra

limitações difusionais (SILVESTRE-ALBERO et al., 2009). Um bom exemplo desse tipo de modificação são as Peneiras moleculares de Carbono (PMCs). Dessa forma, a maioria dos adsorventes do tipo PMCs presentes no mercado, não apresentam significativa diferença nas capacidades de adsorção em equilíbrio entre metano e dióxido de carbono (ROCHA; ANDREASSEN; GRANDE, 2017). Contudo, a velocidade de penetração das moléculas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$ , apresenta significativa diferença (O'KOYE; BENHAM; THOMAS, 1997).

Contudo, após a escolha do material adsorvente, para garantir a máxima eficiência do processo de adsorção por modulação de pressão, se faz necessária a obtenção de diferentes parâmetros, como pressões onde se operam as etapas de adsorção e regeneração, vazões de alimentação e purga, tempos específicos para cada etapa, tamanho e quantidades das colunas, bem como, quais etapas utilizar (WEBLEY et al., 2017; YAVARY; EBRAHIM; FALAMAKI, 2015). Para reduzir a quantidade necessária de experimentos para avaliar a influência destes parâmetros, a modelagem matemática pode vir a ser uma importante ferramenta (MARING; WEBLEY, 2013)

Dessa forma, se faz necessário a obtenção de modelos fenomenológicos robustos, capazes de descrever a interação das espécies com o adsorvente nas diferentes etapas do processo, prever variações de pressão e temperatura ao longo dos leitos fixos e ainda, o número de leitos fixos necessário (ISAH et al., 2015).

Assim, o presente trabalho teve por objetivo a análise da remoção de  $\text{CO}_2$  da mistura  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , empregando processo de adsorção cíclica do tipo adsorção com modulação de pressão (AMP), sendo necessário para tanto, a elaboração de um modelo matemático fenomenológico capaz de simular as diferentes etapas que poderiam ser utilizadas em um ciclo do tipo AMP.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo Geral**

Análise da remoção de  $\text{CO}_2$  da mistura  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , empregando processo de adsorção cíclica do tipo adsorção com modulação de pressão (AMP) utilizando como adsorvente peneiras moleculares de carbono (PMCs).

### 1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho consistiram em:

- Obtenção de dados experimentais de equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> usando como adsorvente Peneiras Moleculares de Carbono;
- Obtenção de dados experimentais da adsorção de CO<sub>2</sub> em CH<sub>4</sub> em coluna de leito fixo empacotada com Peneiras Moleculares de Carbono;
- Obtenção de dados experimentais de adsorção/dessorção de CO<sub>2</sub> em CH<sub>4</sub> em ciclos AMP usando como adsorvente Peneiras Moleculares de Carbono;
- Desenvolvimento e validação de um modelo matemático para descrição do processo de remoção de CO<sub>2</sub> em CH<sub>4</sub> em coluna de leito fixo;
- Desenvolvimento e validação de um modelo matemático para descrição do processo cíclico de adsorção e dessorção do tipo AMP.

### 1.3 Estrutura do Trabalho

Dentro desse contexto, o presente trabalho é dividido em quatro capítulos, além desta introdução.

O Capítulo 2 apresenta uma breve revisão bibliográfica, na qual são abordados temas como fontes energéticas, biogás e seus contaminantes, formas de purificação de biogás, conceitos de adsorção, adsorventes e métodos cíclicos de adsorção.

O Capítulo 3, denominado materiais e métodos, apresenta as etapas que foram utilizadas neste trabalho para a obtenção de dados experimentais de adsorção em coluna de leito fixo e em processos cíclicos do tipo AMP.

O Capítulo 4 é destinado a descrever os modelos e métodos matemáticos usados para representar os dados experimentais obtidos, bem como, avaliar a eficiência do modelo proposto.

O Capítulo 5 apresenta a comparação dos resultados obtidos na modelagem matemática com os dados obtidos experimentalmente de equilíbrio de adsorção, cinética de adsorção em batelada e em coluna de leito fixo, bem como dados obtidos de processos cíclicos de adsorção do tipo AMP.

Por fim, no último capítulo são apresentadas as conclusões finais obtidas no presente estudo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Fontes de Energia

Alternativas energéticas consistem em todas as possíveis fontes energéticas primárias, bem como tecnologias de transformação e conversão, que objetivam a produção e uso final de energia na forma de eletricidade, calor ou movimento (CEMIG, 2012).

Entre os tipos de energias mais utilizados na atualidade pode-se destacar a energia proveniente do petróleo, carvão mineral, energia nuclear e geotérmica, energia eólica, energia solar, biomassa, bem como o gás natural. Na Figura 1 pode-se observar a distribuição do uso das fontes energéticas no Brasil e no Mundo.

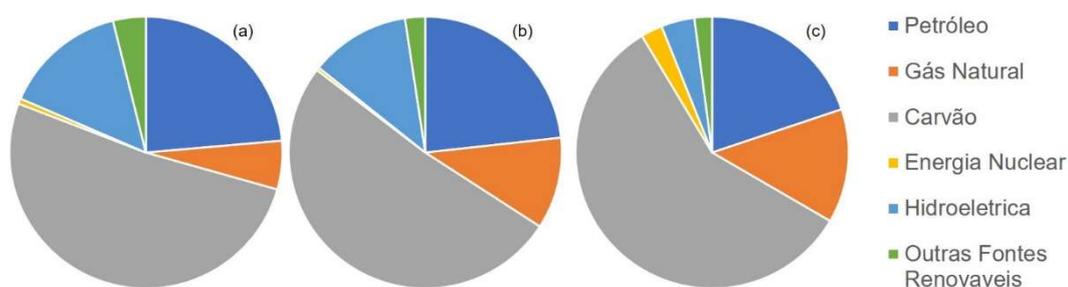


Figura 1. Consumo de energia por fonte, no Brasil (a), na América Central e do Sul (b) e no mundo (c).

Fonte: (BP STATISTIC, 2018)

#### 2.1.1 Fontes de energias não renováveis

As fontes de energias não renováveis são encontradas em larga escala na natureza, entretanto apresentam a desvantagem de que uma vez esgotadas, não podem ser regeneradas. Ou seja, apresentam reservas finitas e demandam de um longo período de tempo para a sua obtenção de forma natural. São exemplos de energias não renováveis: os combustíveis fósseis como os derivados do petróleo, gás natural, e o carvão mineral; bem como a energia nuclear.

O petróleo consiste em um líquido oleoso composto por diferentes hidrocarbonetos, com sua cor variando entre o preto e o âmbar, capaz de gerar por

seu refino uma série de compostos de elevado valor agregado, consistindo em uma fonte energética importante e fornecedor de matéria-prima para muitas cadeias produtivas. O petróleo se encontra distribuído pelo globo, sendo que as maiores reservas de petróleo conhecidas (cerca de 48%) encontram-se nos países do Oriente Médio, América Central e do Sul (cerca de 20%), América do Norte (cerca de 13%), como também em menor quantidade em reservas na Ásia (cerca de 11%) e na África (cerca de 8%). Contudo, a utilização do petróleo como fonte de energia apresenta pontos negativos relacionados ao aquecimento global, em virtude de sua combustão emitir gases formadores do efeito estufa (BP STATISTIC, 2018; DA SILVA, 2012).

O carvão mineral, consiste em um combustível de origem fóssil, sendo uma das primeiras fontes energéticas empregadas em larga escala pelo homem. Sua utilização em máquinas a vapor consistiu em um dos pilares da Primeira Revolução Industrial. Contudo, com o advento e expansão da utilização dos motores a explosão, essa fonte de energia perdeu espaço na matriz energética mundial para o petróleo e o gás natural. Na década de 70, em virtude do aumento drástico do preço do petróleo, novamente o carvão mineral voltou a ser utilizado em grande escala como fonte energética. Todavia, o principal empecilho para a utilização do carvão consiste no impacto socioambiental provocado em todas as etapas do processo de produção (ANEEL, 2016).

A energia nuclear vem se destacando como fonte energética por apresentar uma das melhores eficiências de geração de calor entre as fontes térmicas de geração, bem como, não emitir gases causadores do efeito estufa. Se caracteriza pela produção de energia em larga escala em uma pequena área, empregando um combustível potente e de preço competitivo. Nesse cenário, os Estados Unidos se apresentam na vanguarda, sendo responsáveis pela produção de um terço da energia de origem nuclear. Contudo, a principal barreira na utilização desse tipo de fonte energética consiste na segurança das usinas geradoras e a disposição dos resíduos geradores (ELETROBRAS, 2016)

## 2.1.2 Fontes de Energia renováveis

As fontes de energias renováveis se apresentam na natureza de forma inesgotável ou de fácil reposição, de modo espontâneo ou por intervenção humana. Esse tipo de fonte energética, também conhecida como fontes ecológicas, desempenham um papel fundamental no desenvolvimento sustentável. Outra característica desse tipo de energia consiste no fato de não contribuírem para o efeito estufa e apresentarem impacto ambiental reduzido, quando comparada a outras fontes de energia. Entre as fontes de energias renováveis podemos citar a energia hidroelétrica, eólica, solar, das marés, geotérmica e a proveniente de biomassa, como o biogás, biodiesel, etanol entre outros.

A utilização da energia eólica teve início há milhares de anos no oriente. A partir da idade média, houve um aumento na escala da utilização da energia proveniente dos ventos, principalmente em virtude das grandes navegações. Durante a primeira grande crise do petróleo na década de 70, ocorreram grandes esforços para a obtenção de tecnologias que possibilitassem a utilização da energia eólica em larga escala. Nesse aspecto, a energia eólica apresenta-se como uma fonte de energia renovável com pequenos impactos ambientais, não emitindo nenhum gás causador do efeito estufa (DO AMARANTE et al., 2001).

A captação de energia solar surgiu em virtude do crescimento da demanda de energia, bem como, à inerente possibilidade de redução da oferta de combustíveis tradicionais, juntamente com a crescente preocupação com a preservação do meio ambiente. Contudo, a participação da energia solar na matriz energética brasileira é incipiente, sendo empregada em sua maioria, somente para o aquecimento de água em residências (DA SILVA, 2012).

Já a utilização de biomassa como fonte de energia, abrange a utilização de sólidos e líquidos provenientes de seres vivos. Entre os combustíveis líquidos de origem biológica destaca-se o etanol, que consiste em um líquido incolor volátil e inflamável. A principal forma de obtenção de etanol consiste na fermentação alcoólica da glicose por leveduras. Inicialmente foi empregado principalmente como combustível para aquecimento e iluminação, sendo que em 1896, Henry Ford construiu o primeiro automóvel empregando esse combustível como fonte de energia. As altas do preço do petróleo, aliadas as preocupações com o fim das

reservas de petróleo, mudanças climáticas e criação de uma economia sustentável, colocaram o etanol como destaque no cenário energético. Entre suas vantagens encontra-se o fato de existir uma tecnologia consolidada para a produção de etanol para seu uso como combustível, além de tratar-se de um combustível renovável (DA SILVA, 2012).

Em um cenário recente, o biogás era visto unicamente como um subproduto da pecuária, da decomposição do lixo urbano ou do tratamento de esgoto doméstico. Contudo, o aumento do preço dos combustíveis tradicionais em virtude da escassez do petróleo, bem como o acelerado crescimento nos meios de produção industrial, fizeram com que a utilização da energia proveniente do biogás se tornasse uma valiosa alternativa energética, principalmente para setores com elevada produção de resíduos orgânicos (PECORA, 2006).

## **2.2 Biogás**

O biogás consiste em uma mistura gasosa com potencial combustível, proveniente da digestão anaeróbica. A descoberta do mesmo remota ao ano de 1667. Nas décadas de 50 e 60 na China e Índia tem-se início a utilização do biogás como fonte energética, com o desenvolvimento dos primeiros projetos de biodigestores. Somente na década de 70 com a crise do petróleo, que a tecnologia de digestão anaeróbica foi trazida para o Brasil (NOGUEIRA, 1986).

Atualmente, o biogás vem se difundindo pelo mundo como uma forma alternativa de obtenção de energia. Assim, com o crescente desenvolvimento econômico e a alta dos preços dos combustíveis vem encorajando sua utilização, bem como a investigação de novas tecnologias para a produção e a utilização do biogás.

### **2.2.1 Rotas de produção de biogás**

O Biogás é produzido a partir da digestão anaeróbica, em que o material orgânico é decomposto pela ação de microrganismos e convertido em complexos orgânicos, principalmente Metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), contendo também outros compostos como nitrogênio, amônia, gás sulfídrico entre outros gases ácidos com baixo peso molecular (LEITE et al., 2008).

Entre os microrganismos responsáveis por este processo, se destacam as bactérias, entretanto o processo pode ocorrer na presença de outros organismos como protozoários, fungos imperfeitos e leveduras, necessitando de uma intensa cooperação da biota presente e um elevado grau de especialização metabólica nos organismos (FERREIRA et al., 2017).

O processo de produção de biogás realizado por bactérias hidrolíticas, bactérias acidogênicas, bactérias acetogênicas e microrganismos metanogênicos, ocorre a partir da conversão de matéria orgânica na ausência de oxigênio em metano, como representado na Figura 2 (ALI SHAH et al., 2014; CARDINALI-REZENDE et al., 2012).

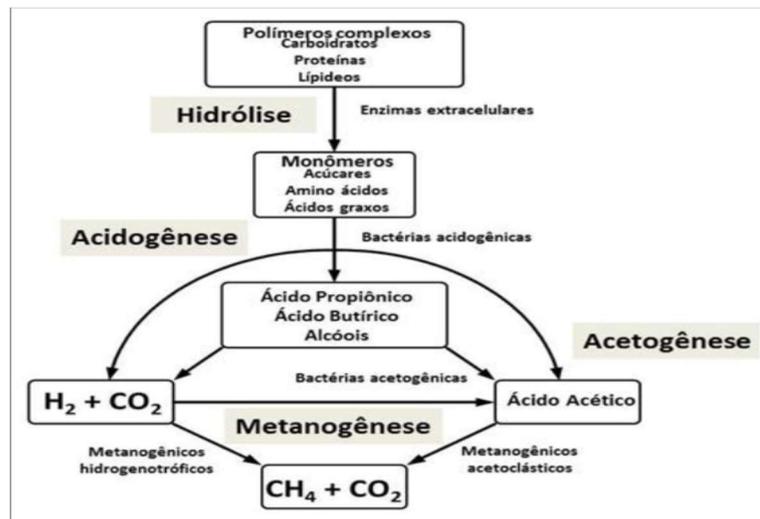


Figura 2. Fluxograma da produção de Biogás.

Fonte: (LIN e LAY, 2011)

As reações de hidrólise são realizadas pelas bactérias fermentativas hidrolíticas, onde os compostos como carboidratos, proteínas e gorduras, tem suas cadeias quebradas, sendo estes transformados em compostos moleculares menores como monossacarídeos, aminoácidos e ácidos. Na etapa de acidogênese, realizada pelas bactérias fermentativas acidogênicas, ocorre a transformação dos compostos resultantes da hidrólise, em composto orgânicos de cadeia curta, em álcoois, em aldeídos, em ácido carboxílico e hidrogênio (CARDINALI-REZENDE et al., 2012).

Na Acetogênese, realizada nas bactérias acetogênicas, ocorre a transformação dos produtos obtidos na fase anterior em acetato e hidrogênio. Na etapa de Metanogênese, realizada pelas bactérias metanobactérias, ocorre a transformação do acetato e do hidrogênio, em Metano e Dióxido de Carbono, onde cerca de 70% do metano produzido é proveniente da redução de acetato, enquanto que aproximadamente 30% provêm da redução de CO<sub>2</sub> com H<sub>2</sub> (ALI SHAH et al., 2014). Dessa maneira, a quantidade de biogás produzida depende diretamente da composição da fonte de matéria orgânica utilizada para a produção de biogás.

### 2.2.2 Fontes de biogás

A produção do biogás se dá a partir de processos fermentativos de matéria orgânica, ou proveniente de diversos resíduos com elevada carga orgânica como esterco de animais, lodo de esgoto, lixo doméstico, resíduos agrícolas efluentes industriais entre outros. As fontes de biomassa direcionadas à produção de biogás podem ser classificadas de acordo com diversos critérios como: por sua origem (animal ou vegetal); ou pelo setor econômico que o gerou (agricultura, industrial ou municipal) (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013).

O biogás de origem agrícola é obtido da fermentação da biomassa proveniente de dejetos animais é o mais comumente utilizado no mundo. Estima-se que atualmente exista mais de 750 plantas de produção de biogás provenientes de rejeitos agrícolas na Europa (FORD, 2007; VON LAMPE, 2010).

Em virtude do crescente número da população urbana, outra importante fonte de biogás a ser explorada consiste no tratamento de esgotos urbanos (DEMIRBAS; TAYLAN; KAYA, 2016). O processo de digestão anaeróbica estabiliza e reduz a quantidade de lodo no tratamento de esgotos (FORD, 2007).

O lixo orgânico doméstico recolhido pelas prefeituras também consiste em uma fonte importante para a produção de biogás. Contudo para a sua utilização, se faz necessária a segregação do lixo orgânico dos demais, para então ser submetido ao processo fermentativo e a obtenção do biogás. Nesse caso, o biogás aparece como uma forma de “reciclar” a energia dispendida na produção de alimentos, bem como, nutrientes que são retornados ao setor agrícola na forma de biofertilizantes (FORD, 2007).

Também podem ser utilizados resíduos da indústria de alimentos e de bebidas, da indústria de papel e celulose, da agroindústria, entre outros ramos industriais em que os resíduos contenham elevada carga orgânica (FORD, 2007; TABATABAEI; GHANAVATI, 2018). A composição final do biogás obtido depende em grande parte da matéria prima utilizada em sua produção, dessa forma, a quantidade de metano no biogás obtido nas diferentes matérias primas citadas acima, difere.

### 2.2.3 Composição do Biogás

O biogás é principalmente composto por duas moléculas, metano ( $\text{CH}_4$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Contudo, existe a presença de outros componentes em concentrações minoritárias, como sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), amônia ( $\text{NH}_3$ ), hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), oxigênio ( $\text{O}_2$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), entre outros. Também o biogás obtido, na maioria das vezes, encontra-se saturado com vapor de água, bem como, existe a possibilidade de existência de partículas sólidas em suspensão (CHEN et al., 2015; MAKARUK; MILTNER; HARASEK, 2010).

O poder calorífico do biogás produzido é proporcional ao teor de metano presente no mesmo. A concentração recomendada de metano para sua utilização em motores de combustão interna é em torno de 90%. A presença de água, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e amônia provoca além da redução do poder calorífico, corrosão dos equipamentos utilizados na transformação do biogás em energia elétrica, mecânica ou calor (LI et al., 2014).

A composição do biogás é alterada principalmente de acordo com a origem da matéria-prima utilizada em sua obtenção, sendo apresentada para três diferentes matérias-primas, conforme Tabela 1.

Tabela 1. Composição normalmente encontrada no biogás proveniente de diferentes fontes em termos percentuais (%).

Componente	Rejeitos Agrícolas	Aterros Sanitários	Rejeitos Industriais
Metano (CH <sub>4</sub> )	50-80	50-80	50-70
Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> )	30-50	20-50	30-50
Sulfeto de Hidrogênio (H <sub>2</sub> S)	0,7	0,1	0,8
Hidrogênio (H <sub>2</sub> )	0-2	0-5	0-2
Nitrogênio (N <sub>2</sub> )	0-1	0-3	0-1
Oxigênio (O <sub>2</sub> )	0-1	0-1	0-1
Monóxido de Carbono (CO)	0-1	0-1	0-1
Amônia (NH <sub>3</sub> )	<1	<1	<1
Água (H <sub>2</sub> O)	saturado <sup>1</sup>	saturado	saturado

Fonte: (CHEN et al., 2015)

Uma alternativa para a utilização em larga escala, bem como sua fácil distribuição a centros de consumos distantes das unidades geradoras, consiste na purificação do mesmo para biometano, o qual possui as mesmas características do gás natural, podendo usar desde equipamentos projetados para o mesmo como gasodutos construídos para a sua distribuição (PAOLINI et al., 2018; PELLEGRINI; DE GUIDO; LANGÉ, 2017; PÖSCHL; WARD; OWENDE, 2010).

#### 2.2.4 Regulamentação do Biometano (Gás Natural)

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, em sua portaria nº 8, de 30 de Janeiro de 2015, estabelece a especificação do biometano a ser comercializado no Brasil, as quais se encontram na Tabela 2.

<sup>1</sup> Solubilidade máxima da água no gás para a temperatura em que o mesmo se encontra.

Tabela 2. Especificação do biometano de acordo com a resolução nº8, de 30/01/2015.

Componente	Limite
Metano (min)	90,0 (%mol)
Oxigênio (máx.)	0,8 (%mol)
Dióxido de Carbono (máx)	3,0 (%mol)
Inertes	10,0 (%mol)
Enxofre total (máx)	70 (mg m <sup>-3</sup> )
Gás Sulfídrico (máx.)	10 (mg m <sup>-3</sup> )

Fonte: (ANP, 2015)

Contudo quando o biometano for misturado ao gás natural, a mistura resultante deve obrigatoriamente se adequar a resolução 16, de 17 de junho de 2008, que estabelece a especificação do gás natural, de origem nacional ou importado, a ser comercializado no país, as quais se encontram na Tabela 3.

Tabela 3. Especificação do Gás Natural segundo ANP.

Componente	Limite
Metano (min)	85,0 (%mol)
Etano (máx.)	12,0 (%mol)
Propano (máx.)	6,0 (%mol)
Butano e superiores (máx.)	3,0 (%mol)
Oxigênio (máx.)	0,5 (%mol)
Inertes	8,0 (%mol)
Enxofre total (máx.)	70 (mg m <sup>-3</sup> )
Gás Sulfídrico (máx.)	13 (mg m <sup>-3</sup> )
Mercúrio (máx.)	1 (µg m <sup>-3</sup> )

Fonte: (ANP, 2008)

Comparando-se a Tabela 1 com as Tabela 2 e Tabela 3, observa-se que se faz necessário alguns tratamentos no biogás para que o mesmo seja comercializado como biometano, ou mesmo, misturado ao gás natural e transportado e comercializado de acordo com as especificações estabelecidas pela ANP.

## **2.3 Dióxido de Carbono**

Entre os principais tratamentos necessários ao biogás, o principal consiste na remoção do dióxido de carbono que representa em termos percentuais o maior contaminante do biometano (ARYA et al., 2015). Dessa forma, faz-se necessário a utilização de tecnologias para a purificação do biogás e sua comercialização como biometano.

### **2.3.1 Formas de Remoção de dióxido de Carbono do Biogás**

Para tanto, existem novas metodologias para a remoção do CO<sub>2</sub>, entre elas absorção, membranas e a adsorção (CANEVESI et al., 2018). A absorção empregando água, promove a separação do dióxido de carbono do metano, em virtude da elevada solubilidade do CO<sub>2</sub> em água. Esse tipo de processo é realizado em elevadas pressões (FORD, 2007). Contudo, apesar dessa técnica apresentar o menor custo de produção, ela apresenta ainda um elevado consumo de água, necessitando de grande volume operacional, apresenta algumas dificuldades operacionais, e produz uma quantidade elevada de resíduo líquido (ANDRIANI et al., 2014).

O processo de absorção também pode ser realizado empregando aminas, o qual apresenta elevado índice de recuperação de metano e menores volumes operacionais quando comparada com a adsorção usando água. Contudo, os insumos utilizados apresentam um custo significativo, sendo necessário a regeneração da corrente líquida contendo o CO<sub>2</sub> (KADAM; PANWAR, 2017).

As impurezas presentes no biogás também podem ser removidas com a utilização de membranas, em virtude de suas diferentes permeabilidades na mesma. A utilização de membranas consiste no método mais recente para o beneficiamento do biogás, podendo apresentar purezas finais de biometano, em

uma faixa em torno de 99% (MILTNER; MAKARUK; HARASEK, 2017). Contudo, essa tecnologia consiste em um alternativa custosa, e de elevada sensibilidade à composição do biogás bruto (SINGHAL et al., 2017).

Também, processos cíclicos de adsorção vem sendo usados com sucesso na purificação de biogás (ARYA et al., 2015; SANTOS; GRANDE; RODRIGUES, 2011a). A remoção por processos adsorptivos se baseia nas diferentes afinidades no equilíbrio de cada componente e/ou nas diferentes velocidades de penetração apresentadas pelos diferentes componentes (MILTNER; MAKARUK; HARASEK, 2017). Entre as vantagens dos processos baseados na adsorção, pode-se citar o consumo energético, baixa emissão de poluentes líquidos e gasosos, fácil instalação e operação, bem como elevada pureza de biometano (GRANDE; RODRIGUES, 2007; MOFARAHI; GHOLIPOUR, 2014).

## **2.4 Adsorção**

O processo de adsorção consiste em um método efetivo, amplamente aplicado para a remoção de contaminantes de misturas líquidas ou gasosas (DĄBROWSKI, 2001). Consiste em uma operação unitária que envolve a transferência de massa da fase gasosa ou líquida para a fase sólida, na qual é explorada a afinidade de certos tipos de sólidos em acumular substâncias em sua superfície (FOUST et al., 2006).

A espécie química de interesse a ser removida da fase fluída (soluto), se desloca do seio da fase fluída até a interface com o sólido (adsorvente), por um processo de transferência de massa, onde a força motriz consiste na diferença de potencial químico. Posteriormente, uma nova transferência de massa ocorre, dessa vez o soluto difunde-se da interface para os macro, meso e microporos, onde adsorvem nos sítios ativos do material (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993).

A adsorção nos sítios ativos pode-se realizar de duas maneiras distintas em relação à interação entre adsorvato e adsorvente, que podem ser químicas ou físicas. A adsorção física ou fisissorção, ocorre quando as forças de interação entre as moléculas da fase fluída são menores que as forças de atração entre elas e a fase sólida. A principal vantagem desse tipo de adsorção reside na reutilização dos

adsorventes, uma vez que as moléculas de adsorvato podem ser removidas com a alteração da força atrativa da fase móvel (RUTHVEN, 1984).

Na adsorção química, ocorre a formação de ligações químicas entre o adsorvente e adsorvato. Diferentemente da adsorção física que pode ocorrer em multicamadas, a quimissorção somente acontece em monocamadas (RUTHVEN, 1984).

Para o desenvolvimento e utilização de processos adsorptivos é necessário levar em conta a natureza da adsorção predominante, dependendo da necessidade ou não da regeneração do adsorvente em virtude do custo elevado dos mesmos (DĄBROWSKI, 2001).

#### 2.4.1 Adsorventes

A escolha do adsorvente que apresente o maior potencial de remoção da espécie de interesse, é de fundamental importância para análise de viabilidade do processo de adsorção. A maioria dos materiais no estado sólido apresenta capacidade adsorptiva, mas somente alguns apresentam características que viabilizam sua utilização como adsorventes (HEUMANN, 1997).

Os adsorventes podem ser substâncias encontradas na natureza, resíduos de processos diversos, ou mesmo sintetizados para esse fim, sendo que todos os tipos devem apresentar poros acessíveis e seletividade entre adsorvente adsorvato (SARATALE; GRANDE; RODRIGUES, 2013).

Contudo, existe a necessidade da busca de adsorventes de maior eficiência e baixo custo, sendo uma alternativa a utilização de resíduos industriais e agrícolas (RAFATULLAH et al., 2010). Inúmeros materiais estão sendo empregados como adsorvente, entre eles se destacam os carvões ativados de diversas fontes, materiais naturais como argilas e terras raras, resíduos industriais como bagaço de cana, escamas de peixe e bioadsorventes (CRINI, 2006).

Entre as características mais procuradas nos sólidos adsorventes, consistem: na capacidade de adsorção; elevada área superficial; seletividade; cinética favorável; baixa solubilidade; resistência mecânica; baixo custo; bem como, estabilidade térmica e química (GOEL; BHUNIA; BAJPAI, 2016).

A maioria dos adsorventes possui uma estrutura porosa complexa, apresentando poros de diferentes tamanhos e formas, dessa forma os poros podem ser classificados em três grupos (ROUQUEROLT et al., 1994; THOMMES et al., 2015) :

1. Microporos: são definidos como os poros que não excedam diâmetro de 2 nm (20 Å);
2. Mesoporos: poros que possuem diâmetro entre 2 e 50 nm (20 Å e 500 Å);
3. Macroporos: poros de diâmetro maior que 50 nm (500 Å).

Entre os adsorventes largamente utilizados podemos citar os carvões ativados e as zeólitas. O carvão ativado, consiste no adsorvente mais comumente aplicado para o tratamento de efluentes industriais (NASSAR; EL-GEUNDI, 1991). Entretanto, a utilização dos carvões ativados comerciais apresenta uma desvantagem, que consiste em sua baixa seletividade (YOUNAS et al., 2016).

Dessa forma, pode-se facilmente alterar a estrutura de poros dos carvões ativados, fazendo-os apresentar elevada seletividade cinética. Esses novos adsorventes, produzidos a partir de modificações na estrutura de poros dos carvões ativados, são comumente chamados de peneira molecular de carbono (PMC) (ROCHA; ANDREASSEN; GRANDE, 2017; SIRIWARDANE et al., 2001; SRINIVASAN; AUVIL; SCHORK, 1995). Outra alternativa de adsorvente, largamente empregada para a adsorção de dióxido de carbono, em virtude do custo e da elevada seletividade, consiste nas Zeólitas (AREFI POUR et al., 2015; CAVENATI; GRANDE; RODRIGUES, 2004; HU et al., 2014).

#### 2.4.1.1 Zeólitas

A primeira zeólita foi descoberta em 1756, pelo mineralogista sueco Axel Fredrick Crönsted. Em virtude dos cristais exibirem intumescência quando aquecidos, o mineral foi denominado como “zeólita”, das palavras gregas “zeo” e “lithos”, que significam “ferver” e “pedra” (BRECK, 1973).

As zeólitas consistem em sólidos inorgânicos com estrutura cristalina porosa, tridimensional e tipicamente composta por átomos de alumínio, silício e

oxigênio. Estes três átomos formam unidades tetraédricas que compõem os blocos primários de construção das zeólita. As unidades primárias se combinam formando as unidades secundárias com um variedade de estruturas, dimensões e porosidade (BAERLOCHER; MCCUSKER; OLSON, 2007). Mais de 230 tipos de estruturas de zeólitas já foram obtidas experimentalmente e reconhecidas pela Associação Internacional de Zeólitas, contudo, através de simulação computacional e modelagem, acredita-se que milhões de estruturas secundárias sejam possíveis (DAWSON et al., 2012).

As zeólitas podem ser utilizadas para a adsorção de uma grande variedade de adsorbatos, no entanto, suas propriedades adsorptivas podem variar muito em virtude da distribuição de tamanho de poros e sua composição (HEDSTRÖM et al., 2012). Esse tipo de adsorvente vem sendo empregado em diversos processos industriais, para remoção de gases como CO<sub>2</sub> (GRANDE et al., 2009; SANTOS; GRANDE; RODRIGUES, 2011b; SARKER; AROONWILAS; VEAWAB, 2017), tratamento de água, troca iônica e catálise (GUINET; GILSON, 2002).

As zeólitas possuem carga negativa em virtude do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos Si e Al. Dessa forma, como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas por um simples processo de troca iônica (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

Elas também podem ser classificadas em X e Y dependendo entre a razão de suas composições (RÜSCHER et al., 2006), sendo consideradas do tipo X quando a razão entre os mols de silício e alumínio forem menor ou igual a 1,5 enquanto que valores maiores as classificam como do tipo Y (FRISING; LEFLAIVE, 2008).

Atualmente existe uma crescente utilização de zeólitas Y, com alto teor de dessalinização para a purificação de gases residuais e recuperação de solventes orgânicos, em virtude de sua superfície altamente hidrofóbica, podendo substituir com segurança os carvões ativados (SAKUTH; MEYER; GMEHLING, 1998).

#### 2.4.1.2 *Carvão Ativado*

O carvão ativado é utilizado na purificação da água por mais de dois milênios (WEBER; SMITH, 1986). Atualmente, consiste no adsorvente mais comumente aplicado em processos industriais (ESTEVES et al., 2008; NASSAR; EL-GEUNDI, 1991; WEBER; SMITH, 1986). Dessa forma, é possível utilizá-lo para tratamento de água potável, como também para quase todos os tipos de efluentes industriais, sendo eles líquidos ou gasosos (ANJANEYULU; SREEDHARA CHARY; SAMUEL SUMAN RAJ, 2005; SIRIWARDANE et al., 2001).

A capacidade adsorptiva dos carvões ativados comerciais depende da origem dos carbonos presentes nele, bem como das características do adsorvato (ROBINSON et al., 2001). Entretanto, a utilização dos carvões ativados comerciais apresenta uma série de desvantagens, como seu elevado custo e baixa seletividade (CHUE et al., 1995). Contudo, o carvão ativado possui como vantagem em relação às zeólitas, o fato de em geral possuir valores de calor de adsorção menores, o que faz com que seu uso em processos cíclicos de adsorção não sofra severos efeitos térmicos (MA et al., 2012).

#### 2.4.1.3 *Peneiras Moleculares de Carbono*

Peneiras Moleculares de Carbono (PMC) são um tipo especial de carvão ativado, não estando claramente definido as diferenças entre esses dois tipos de adsorventes (ADINATA; WAN DAUD; AROUA, 2007). Contudo, PMCs apresentam a maioria de seus poros na faixa molecular, dessa forma possibilitando a separação, não por sua capacidade de adsorção e sim, pelas diferentes taxas de adsorção (CHAGGER et al., 1995). Sendo preparadas pela deposição de carbono, produzida pela pirolise de hidrocarbonetos em um carvão ativado, limitando o diâmetro de poros a um valor que seja propício a separação desejada (MOORE; TRIMM, 1977).

As PMCs, diferentemente de outras peneiras moleculares, não apresentam estrutura cristalina (CHAGGER et al., 1995). As PMCs apresentam algumas vantagens quando comparadas a outras peneiras moleculares que apresentam estrutura cristalina, como resistência a temperaturas elevadas, estabilidade em

meio ácido e podem ser usadas em meios de elevada umidade (SILVESTRE-ALBERO et al., 2009). As PMCs também apresentam calores de adsorção menores que outros tipos de peneiras moleculares, não sofrendo decréscimos na capacidade de adsorção em virtude de severos efeitos térmicos (CHAGGER et al., 1995).

Outra vantagem consiste no fato de que o diâmetro dos poros na maioria dos casos é controlado pelo método de preparação, e é ajustada para o diâmetro cinético de gases que não deseja-se adsorver, como em muitos casos o metano (CHAGGER et al., 1995).

Dessa forma, PMCs vem sendo amplamente usadas para diversas aplicações como purificação de ar (FREITAS; FIGUEIREDO, 2001), hidrogênio (CHU et al., 2015), vapor d'água (RIBEIRO; GRANDE; RODRIGUES, 2011), metano e dióxido de carbono (SONG et al., 2017).

## **2.5 Ciclo de adsorção Modulada**

Uma alternativa para a aplicação do processo de adsorção em escala industrial consiste na utilização de processos cíclicos, os quais vem sendo bastante estudados e empregados. A principal diferença entre os diferentes processos está na etapa de regeneração do adsorvente. Analisando os diferentes métodos de regeneração, dois processos são considerados de elevada viabilidade, o processo de adsorção com modulação na pressão e os ciclos de adsorção com modulação na temperatura (AMT) (BEN-MANSOUR et al., 2016; NTIAMOAH et al., 2016; QAZVINI; FATEMI, 2015).

No processo AMT, o ciclo de adsorção e o de dessorção operam em diferentes isotermas, sendo a adsorção realizada em baixas temperaturas enquanto que a dessorção em temperaturas elevadas. Apresenta-se vantajoso quando empregado em adsorbatos que se encontram quimicamente ligados ao adsorvente, porém provoca a degradação antecipada do adsorvente, bem como representa um elevado gasto energético (JOSS; GAZZANI; MAZZOTTI, 2017; TLILI; GRÉVILLOT; VALLIÈRES, 2009).

Já o processo AMP, emprega alterações entre pressões de operação para efetuar a regeneração do adsorvente à baixas pressões, onde ocorre a dessorção, enquanto que em pressões mais elevadas realiza-se o processo de adsorção. O referido processo tem como vantagem seu baixo custo energético e de implantação (KRISHNA e VAN BATEN, 2012).

Analisando ambos os processos cíclico apresentados, observa-se que o processo AMP consiste em um melhor opção em relação ao AMT, em virtude da elevada variabilidade das condições de operação, baixo consumo energético e baixo custo de implantação apresentando pelos processos AMP (ALONSO-VICARIO et al., 2010; AUGELLETTI; CONTI; ANNESINI, 2017; MARING; WEBLEY, 2013).

### 2.5.1 Etapas do Ciclo AMP

Um processo AMP, pode ser dividido em 5 etapas como mostrado na Figura 3. Na etapa de pressurização (1), o leito é somente alimentado com a corrente do gás a ser purificada até o momento que a pressão de operação seja alcançada, nessa etapa inicia-se o processo de Adsorção. Após pressurizado, inicia-se a etapa de operação da coluna (2), onde ocorre a separação das espécies em virtude das seletividades de equilíbrio e cinética, sendo a coluna alimentada por uma corrente gasosa contendo uma mistura de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>, e produzindo uma corrente rica em CH<sub>4</sub>. Esta etapa perdura até que a concentração de saída da coluna seja próxima ao mínimo estabelecido. O leito saturado pressurizado é ligado a outro leito parado e regenerado, realizando uma equalização de pressão, com o intuito de iniciar a pressurização do mesmo (3), empregando parte da energia contida na pressurização do leito saturado.

Após a equalização do sistema, a pressão remanescente no interior do leito saturado é reduzida até a pressão de regeneração, onde ocorre o processo de dessorção (4) a partir da redução da pressão interna da coluna. Quando o processo de dessorção estiver completo, a última etapa do ciclo AMP consiste na purga na coluna por um gás inerte ou produto (5).

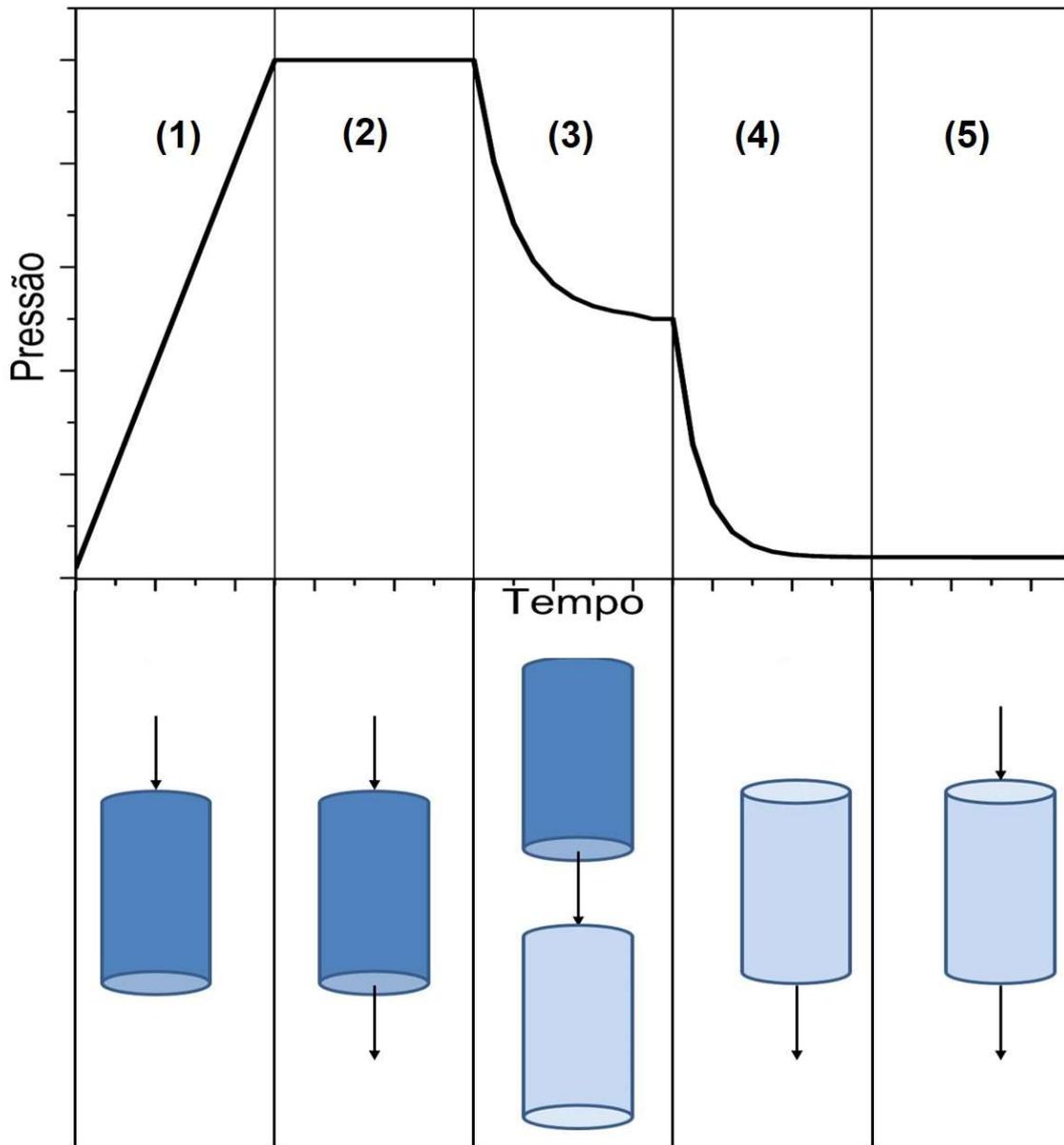


Figura 3. Etapas do Processo AMP. (1) Pressurização, (2) Operação, (3) Equalização, (4) Despressurização, (5) Purga.

Fonte: AUTOR

A etapa de purga reversa é de grande importância, pois garante que os adsorvatos mais fortemente adsorvidos, sejam removidos a partir da entrada no leito de um gás inerte ou produto puro em uma quantidade suficiente, que seja capaz de preencher completamente os espaços vazios dentro do leito, e remover qualquer componente fortemente adsorvido (HASSAN; RUTHVEN, 1987).

Quando empregado adsorventes que apresentem seletividade cinética, a zona de transferência de massa é relativamente grande. Com o intuito de evitar a

contaminação da corrente rica em CH<sub>4</sub>, a etapa de adsorção é interrompida, resultando em baixos valores de recuperação. Entretanto, empregando o conceito LEAD/TRIM o gás que deixa a coluna (rico em CH<sub>4</sub> e ainda com contaminação de CO<sub>2</sub>), é realimentado em uma segunda coluna aonde a contaminação residual de CO<sub>2</sub> é removida, o que propicia a primeira coluna a trabalhar com tempos mais longos de adsorção. Dessa maneira, nas etapas de LEAD/TRIM duas colunas operam como se fosse uma única, com o dobro do comprimento (GRANDE, 2011; ROUSSEAU, 1987).

### 2.5.2 Projeto de um Ciclo AMP

O primeiro passo para a implantação de um processo adsorptivo em escala industrial consiste na escolha do adsorvente que apresente elevada seletividade a ao produto desejado, bem como, elevadas capacidades de remoção e fácil regeneração. Outra característica desejável consiste em apresentar baixo custo, uma vez que em processos AMP yem a maior parte de seu custo composta pelo custo de implantação (DANTAS et al., 2011; HEUMANN, 1997).

Para o projeto e correto dimensionamento de ciclos AMP, é de extrema importância se conhecer o equilíbrio de todos os componentes da corrente gasosa a ser purificada com o adsorvente escolhido em diferentes temperaturas (DELGADO et al., 2006).

Outra importante ferramenta para o projeto, dimensionamento e *scale-up* de ciclos AMP, consiste no emprego de modelos matemáticos que consigam descrever com eficiência a dinâmica de adsorção e dessorção em uma coluna de leito fixo, bem como a influência do transporte de massa no interior do mesmo (AGUEDA et al., 2015; DANTAS et al., 2011; HU et al., 2014; LIU et al., 2011b).

## 2.6 Modelagem Matemática de Coluna de Leito Fixo

A utilização da adsorção em processos industriais é recente e foi desenvolvida aplicando-a na forma de leito fixo e fluidizados, colocando os adsorventes em contato com uma corrente fluida (RUTHVEN, 1984).

Para a sua utilização, além da escolha de um adsorvente que viabilize o processo, devem ser conhecidas algumas informações sobre o mesmo, como a sua capacidade adsortiva e as respectivas taxas de transferência de massa. Para a obtenção do comportamento do sistema em coluna de leito fixo, se monitora a concentração de entrada e saída passando por uma coluna empacotada, onde a razão entre a concentração de saída pela de entrada em função do tempo é denominada curva de ruptura (LIU et al., 2011b; SANTOS; GRANDE; RODRIGUES, 2011c).

Devido ao fluxo contínuo do fluido ocorre a saturação do leito em uma determinada posição, e pode-se estabelecer que a zona de transferência de massa (ZTM) ou a distribuição de concentração, apresentara comportamento semelhante ao representado pela Figura 4.

As curvas de rupturas apresentam um comportamento em forma de S, como pode ser visualizado na Figura 4, é na ZTM que ocorre a transferência de massa mais acentuada, sendo ela deslocada para o final do leito com o decorrer do tempo, conforme ocorre a saturação do adsorvente (ROUSSEAU, 1987; RUTHVEN, 1984).

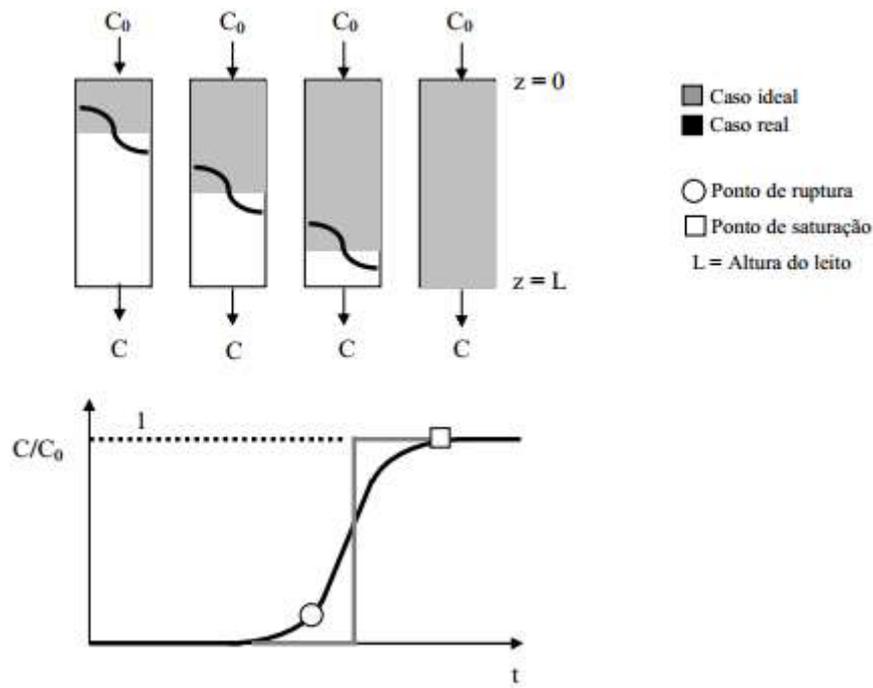


Figura 4. Representação da dinâmica de transferência de massa na Coluna de Leito Fixo.

Fonte: (BORBA, 2009).

Em virtude de a variável concentração em um sistema gasoso consistir em uma grandeza de estado termodinâmico, a partir da regra das fases, ela é dependente de duas outras variáveis termodinâmicas (caso monocomponente), como no caso a temperatura e a pressão.

Dessa forma, é de grande interesse que o modelo matemático a ser empregado para descrever o processo de adsorção leve em conta o balanço de energia e, dessa forma, a sua influência no perfil de concentração do adsorbato.

Além do fato da concentração ser uma grandeza de estado que depende da temperatura e pressão, para o cálculo do balanço de energia apresentado na equação 3 é necessário conhecer a pressão do sistema. Em virtude de se tratar de um meio poroso, sabe-se que ocorre uma perda de carga ao longo do leito e, dessa forma, quando uma maior precisão dos balanços de massa e energia é requerida, necessita-se conhecer o perfil de pressão ao longo do leito e tempo.

Como visto anteriormente, o modelo é composto por balanços de massa, energia e quantidade de movimento. As equações de balanço compartilham variáveis como concentração (densidade molar), pressão e temperatura, o que torna necessário que ambas sejam resolvidas de forma conjunta. No esquema

representado na Figura 5 apresenta-se a dependência entre as diferentes equações de balanço.

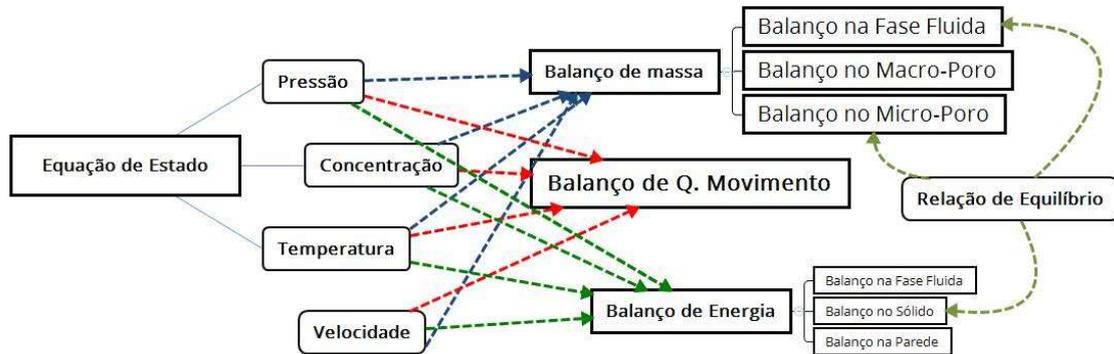


Figura 5. Fluxograma demonstrativo da dependência entre equações.

Fonte: AUTOR

## 2.7 Modelagem Matemática de Ciclos AMP

A modelagem matemática de ciclos AMP é bastante comum na literatura, contudo, existe uma grande variedade de considerações feitas por diferentes autores que investigaram a adsorção de CO<sub>2</sub> e elaboraram modelos matemáticos empregando a aproximação de força motriz linear (FML), para descrever a resistência da transferência de massa e desconsiderando as variações térmicas e de momento (DIAGNE; GOTO; HIROSE, 1996; HWANG; JUN; LEE, 1995; HWANG; LEE, 1994; SHAFEEYAN; WAN DAUD; SHAMIRI, 2014; TAKAMURA et al., 2001).

Outra abordagem bastante utilizada consiste na utilização de modelos matemáticos considerando aproximação FML, bem como o leito não isotérmico. Contudo, essas abordagens desconsideraram as variações de pressão ao longo do leito (CHUE et al., 1995; MULGUNDMATH et al., 2012).

Outro procedimento que é frequentemente empregado na modelagem matemática de colunas de adsorção, consiste na utilização de aproximação do tipo FML para transferência de massa, bem como, a consideração de que o sistema se comporte de forma isotérmica e a queda de pressão ao longo do leito, possa ser

descrita utilizando a equação de Darcy (AGARWAL; BIEGLER; ZITNEY, 2009; BISWAS; AGRAWAL; SINHA, 2010).

Uma grande quantidade de autores empregaram modelos baseados na aproximação FML, considerando o leito não isotérmicos e empregando a correlação de Ergun para descrever a queda de pressão ao longo do leito (AGUEDA et al., 2015; CAVENATI; GRANDE; RODRIGUES, 2004, 2005b; DANTAS et al., 2011; DELGADO, 2006; DELGADO et al., 2007; GRANDE et al., 2013; SANTOS; GRANDE; RODRIGUES, 2011b; SCHELL et al., 2013).

## **2.8 Considerações Finais da Revisão Bibliográfica**

A utilização do biogás como fonte energética ou utilização do biometano junto ao gás natural, apresentam-se como alternativas de elevado valor frente a um cenário de escassez de petróleo, bem como o controle de sua utilização em virtude da liberação de gases causadores do efeito estufa, os quais vêm sendo limitados por acordos internacionais como o protocolo de Quioto, e mais recentemente o acordo de Paris.

Contudo, o biogás bruto apresenta em sua composição diversos contaminantes como dióxido de carbono, compostos de enxofre, amônia, entre outros. Dessa forma, para a sua utilização em locais distantes das unidades geradoras, se faz necessário o transporte de forma eficiente e posterior comercialização, tornando-se nesse cenário, extremamente vantajoso a remoção desses contaminantes.

A utilização da adsorção como processo de tratamento para a remoção dos contaminantes do biogás vem se mostrando bastante viável, principalmente quando se trata de processos cíclicos como o AMP e AMT. Os processos cíclicos de adsorção da forma AMP apresentam baixo custo operacional, bem como facilidade em sua aplicação, apresentando ótimos resultados quando aplicados para concentrar correntes gasosas de interesse comercial.

Com o intuito de viabilizar a utilização de processos adsorptivos, se faz necessário a utilização de adsorventes que apresentem grande seletividade e

capacidade adsorptiva, bem como um baixo custo é desejável. As PMCs em virtude do controle exercido sobre a geometria dos poros, e dessa forma, da cinética de difusão dos diferentes gases, vem se mostrando um adsorvente promissor para a utilização em colunas de leito fixo na remoção de contaminantes de correntes gasosas. Desta forma, a PMCs apresentam-se como uma boa alternativa para a remoção de dióxido de carbono do biogás.

Contudo, para o projeto de sistemas AMP se faz necessário primeiramente conhecer o equilíbrio em diferentes pressões e temperaturas, bem como, dispor de um modelo matemático fenomenológico que consiga descrever todas as etapas de transferência de massa, energia e momento, envolvidas na coluna de leito fixo, em todas as etapas envolvidas no ciclo. Também, se faz necessário a utilização de relações constitutivas eficientes para a obtenção dos parâmetros de transferência de massa energia e momento.

Deve-se ressaltar que os modelos matemáticos elaborados a partir de balanços de massa, energia e quantidade de movimento encontram-se em quantidade incipiente na literatura.

Dessa forma, para a realização do aumento de escala empregando a simulação matemática como ferramenta, se faz necessário a elaboração de um modelo matemático que considere a influência da queda de pressão no processo de adsorção, e que não somente calcule a perda de carga ao longo do leito como os modelos presentes na literatura em sua maioria.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os resultados experimentais apresentados nesta tese de doutorado foram obtidos no laboratório *Sorbent Technologies in SINTEF Industry* na cidade de Oslo-Noruega.

#### 3.1 Materiais

Foi empregado como adsorvente a Peneira Molecular de Carbono CMS KP 407, fornecida pela *Japan Enviro Chemicals*, com formato cilíndrico e diâmetro médio de 0,9 mm e comprimento de 1,8 mm.

Para a realização dos ensaios laboratoriais foram utilizados gases de elevada pureza, fornecida pela empresa *Yara Norway*. Os gases utilizados e suas respectivas purezas foram: Hélio (>99,996%), Argônio (>99,996%), CO<sub>2</sub> (99,9992%) e CH<sub>4</sub> (99,9995%).

#### 3.2 Ordem Cronologica para a realização dos experimentos

A ordem de realização dos experimentos e a interdependência dos mesmos é mostrada pelo fluxograma apresentado na Figura 6

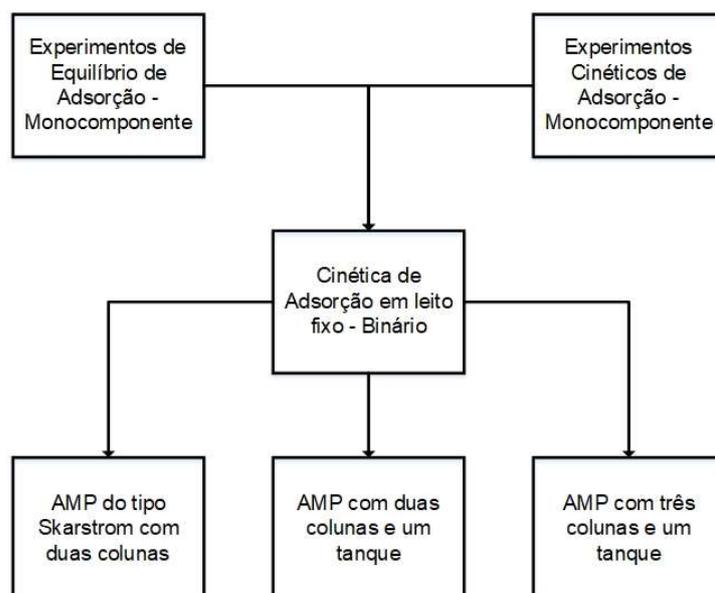


Figura 6. Fluxograma experimental para a realização dos experimentos de adsorção.

Observa-se que primeiramente foram realizados os experimentos de equilíbrio e cinético em batelada de adsorção, seguidos dos experimentos cinéticos de adsorção em colunas de leito fixo. O último grupo de experimentos a ser realizado consistiu nos experimentos AMP com diferentes configurações, como diferentes números de colunas, utilização ou não de tanque de equalização e etapa de purga entre outras modificações em parâmetros operacionais.

### **3.3 Equilíbrio de adsorção**

Os experimentos de equilíbrio foram realizados no equipamento Belsorp-HP, que possibilita a medição de isotermas monocomponente a partir de medidas da variação da pressão na câmara onde se encontra o adsorvente. Primeiramente o adsorvente foi submetido a um pré-tratamento, que consistia em submeter o sólido a vácuo menor de 1Pa e temperatura de 593K durante um período de 12 horas.

Após o pré-tratamento foi realizado a medição das isotermas de adsorção para metano e dióxido de carbono em duas diferentes temperaturas (298 e 343K).

### **3.4 Cinéticas de adsorção monocomponente em Batelada**

Os experimentos cinéticos em batelada foram realizados no equipamento Belsorp-HP. O equipamento possibilita medir a pressão em intervalos pequenos de tempo, possibilitando acompanhar a variação de pressão até que o estado de equilíbrio fosse devidamente atingido. Convertendo os valores de pressão para moles dos referidos gases, e com o conhecimento da quantidade molar inicial do gás, torna-se possível mensurar a quantidade de gás adsorvida. Foram obtidas curvas cinéticas para os gases metano e dióxido de carbono monocomponente em duas diferentes temperaturas (25 e 70°C)

### **3.5 Cinéticas de adsorção binária em coluna de Leito Fixo**

Os dados cinéticos de coluna de leito fixo foram obtidos em uma unidade AMP de bancada de 4 colunas totalmente automatizada. As colunas eram

constituídas de aço inoxidável, empregando as condições experimentais apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições do Leito Fixo e do adsorvente utilizadas nos experimentos.

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Comprimento	0,56	m
Diâmetro	0,021	m
Porosidade	0,377	
Temperatura	305	K
Pressão	5,0	bar
Vazão	0,71	SLPM <sup>2</sup>
Composição molar de alimentação	60	% CH <sub>4</sub>
Diâmetro do adsorvente	9.0 10 <sup>-4</sup>	m
Comprimento	1.8·10 <sup>-3</sup>	m
Formato	Cilíndrico	
Densidade de partícula	1060	kg m <sup>-3</sup>
Porosidade da partícula	46	%

O arranjo montado no equipamento para a obtenção de curvas de ruptura é apresentado na Figura 7. As concentrações remanescentes na saída da coluna foram quantificadas com a utilização de um analisador de gases da OMNISTAR modelo GSD 320, contendo um espectrômetro de massa de quadrupolo, representado nas Figuras 7, 8, 10 e 12 pela sigla MS.

<sup>2</sup> Standard Litre Per Minute, vazão volumétrica na temperatura de 273K e 1 atm.

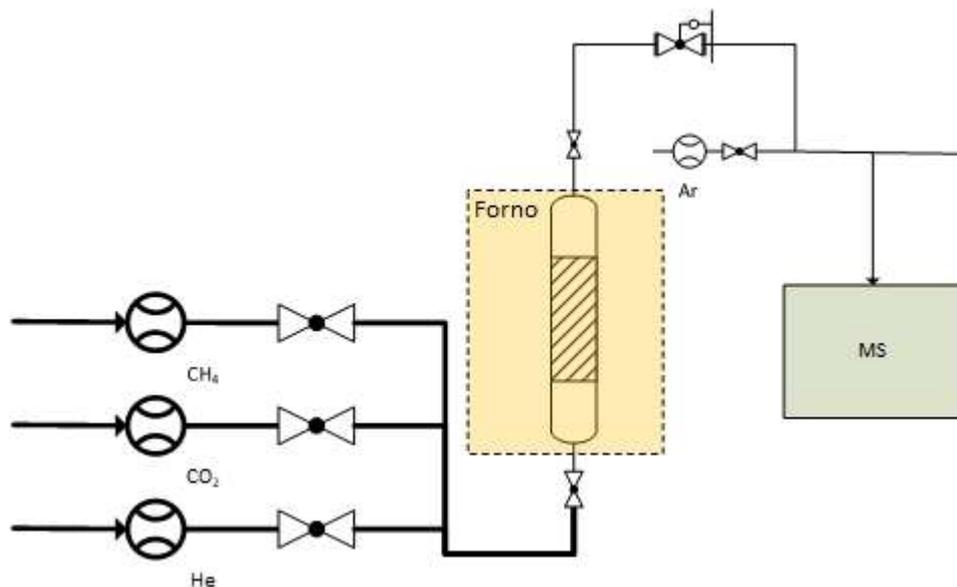


Figura 7. Arranjo experimental para os experimentos de cinética em leito Fixo.  
Fonte: AUTOR

### 3.6 Processo Cíclico de Adsorção com Modulação na Pressão

Diferentes cronogramas de operação foram testados experimentalmente, com o intuito de verificar a influência da configuração do processo de adsorção cíclica com modulação de pressão (AMP) em seu desempenho frente a quatro diferentes indicadores, sendo eles: pureza do biometano; recuperação de metano; produtividade do adsorvente; e consumo energético (Apêndice II). Inicialmente foi testado uma configuração consolidada na literatura (SKARSTROM, 1960). Outras configurações de duas e três colunas utilizando um tanque para recebimento da corrente de equalização proposta por Krishnamurthy et al., (1989), utilizando purga proveniente do tanque de equalização, bem como o conceito de *LEAD/TRIM* sugerido por Santos et al., (2011b) e Rousseau, (1987).

Com o intuito de facilitar o entendimento, os cronogramas de operação foram separados de acordo com a quantidade de colunas/tanques que foram utilizados, ou seja, em duas colunas; duas colunas e um tanque; e três colunas e um tanque. Em todos os casos os experimentos foram realizados na temperatura de 30°C empregando a pressão de 5,0 e 0,1 bar respectivamente para a adsorção e a dessorção respectivamente. A alimentação utilizada foi de 0,62SLPM com 60%

metano e 40% dióxido de carbono. A vazão de saída do AMP foi monitorada com a utilização de uma corrente de 0,1 SLPM de Argônio como gás de traço. A composição da corrente gasosa que deixa ambas as correntes gasosas do processo AMP foi obtida empregando um analisador de gases da OMNISTAR modelo GSD 320, contendo um espectrômetro de massa de quadrupolo. O adsorvente foi ativado a pressão de 0,1 bar e temperatura de 150°C com fluxo constante de Hélio de 0,1SLPM. As características do leito e do adsorvente são apresentadas na Tabela 4.

### 3.6.1 Ciclos do tipo Skarstrom com duas colunas

Usando apenas duas colunas, foram obtidos dados experimentais de ciclos do tipo Skarstrom (Figura 8), com seis estágios: adsorção; equalização de despressurização e pressurização; purga; e dessorção. Com o intuito de proteger a bomba de vácuo de choques hidráulicos, a dessorção foi dividida em duas distintas etapas, dessorção de alta pressão (acima da atmosférica) e dessorção de baixa pressão (abaixo da atmosférica).

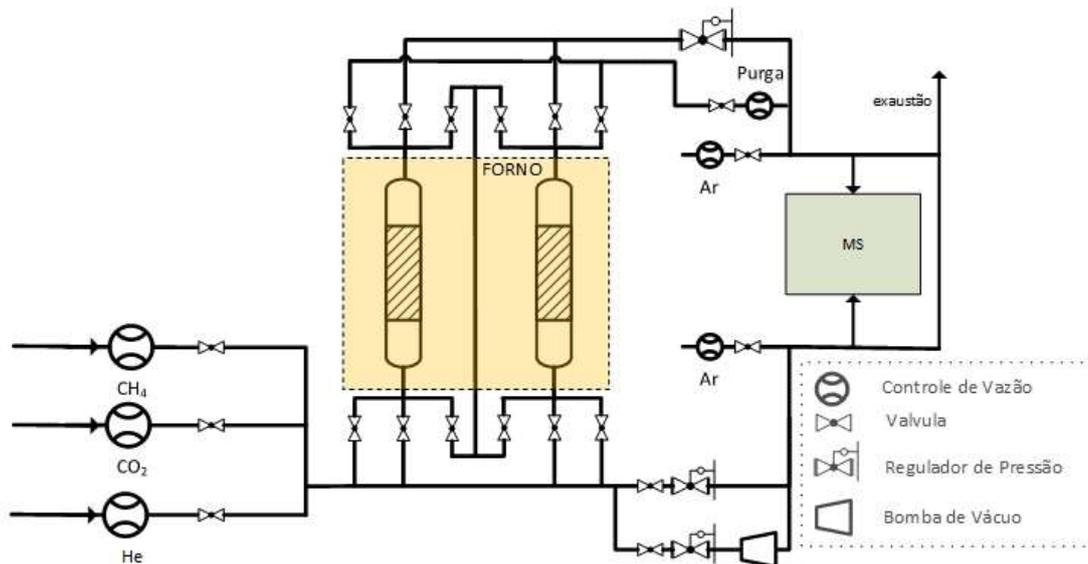


Figura 8. Esquema experimental utilizados para os cronogramas AMP de duas colunas.  
Fonte: AUTOR

O cronograma de operação é apresentado na Figura 9.

<b>Adsorção</b>			<b>EQ↓</b>	<b>D. A. P.</b>	<b>D. B. P.</b>	<b>Purga</b>	<b>EQ↓</b>
<b>D. A. P.</b>	<b>D. B. P.</b>	<b>Purga</b>	<b>EQ↑</b>	<b>Adsorção</b>			<b>EQ↑</b>

Figura 9. Cronograma de operação para o Ciclo AMP do tipo Skarstrom. (EQ↑ é equalização de pressurização, EQ↓ é equalização de despressurização, D.A.P. é a dessorção a alta pressão, D.B.P. é a dessorção a baixa pressão).

Fonte: AUTOR

Foram realizados testes empregando a pressão de adsorção de 5 bar e a pressão de dessorção de 0,1 bar, com dois diferentes tempos de adsorção, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5. Experimentos de ciclo AMP do tipo Skarstrom realizados.

Experimento	Duração da etapa (min)				
	Adsorção	Dessorção a alta pressão	Dessorção a baixa pressão	Purga	Equalização
1	9	1	7,25	0,75	0,5
2	12	1	10,25	0,75	0,5

### 3.6.2 Ciclos com duas colunas e um tanque

Com ciclos contendo duas colunas e um tanque (Figura 10) foram realizados diferentes experimentos empregando a pressão de adsorção de 5 bar e a pressão de dessorção de 0,1 bar, com o intuito de identificar a influência do tamanho do tanque na eficiência do processo de AMP.

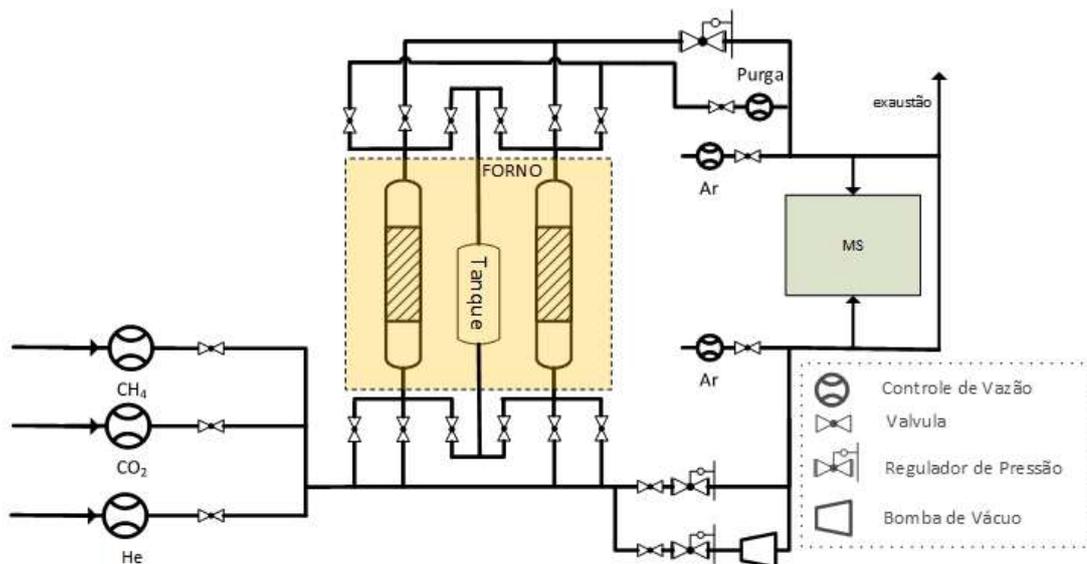


Figura 10. Esquema experimental utilizados para os cronogramas AMP de duas colunas e um tanque de equalização.

Fonte: AUTOR

O cronograma de operação é apresentado na Figura 11.

<b>Adsorção</b>					<b>EQ↓</b>	<b>D. A. P.</b>	<b>D. B. P.</b>	<b>Purga</b>	<b>EQ↑</b>
<b>EQ↓</b>	<b>D. A. P.</b>	<b>D. B. P.</b>	<b>Purga</b>	<b>EQ↑</b>	<b>Adsorção</b>				

Figura 11. Cronograma de operação para o Ciclo AMP com duas colunas e um tanque. (EQ↑ é equalização de pressurização, EQ↓ é equalização de despressurização, D.A.P. é a dessorção a alta pressão, D.B.P. é a dessorção a baixa pressão).

Fonte: AUTOR

Também foi avaliado a influência da presença do estágio purga. Para esses cronogramas de operação, a purga é oriunda do tanque de equalização, diferente dos ciclos anteriormente apresentados, onde tal corrente gasosa era oriunda da corrente de produto. Foram realizados testes com diferentes tempos de adsorção, volumes de tanque de equalização e presença ou não de purga, apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Experimentos de ciclo AMP com duas colunas e um tanque realizados.

Experimento	Duração da etapa (min)					Volume do Tanque (ml)
	Adsorção	Dessorção a alta pressão	Dessorção a baixa pressão	Purga	Equalização	
3	15	1	13	0	0,5	300
4	15	1	13	0	0,5	600
5	15	1	13	0	0,5	1000
6	15	1	12	1	0,5	300
7	15	1	12	1	0,5	600
8	15	1	12	1	0,5	1000
9	15	1	12	1	0,5	300
10	15	1	12	1	0,5	600
11	15	1	12	1	0,5	1000
12	13	1	11	0	0,5	300
13	13	1	11	0	0,5	600
14	13	1	11	0	0,5	1000
15	13	1	10	1	0,5	300
16	13	1	10	1	0,5	600
17	13	1	10	1	0,5	1000
18	13	1	10	1	0,5	300
19	13	1	10	1	0,5	600
20	13	1	10	1	0,5	1000

### 3.6.3 Ciclos com três colunas e um tanque

Com três colunas e um tanque de equalização (Figura 12) foram realizados diferentes cronogramas de operação empregando a pressão de adsorção de 5 bar e a pressão de dessorção de 0,1 bar, com o intuito de avaliar a influência da posição

do estágio aguardando para entrar em operação no desempenho do processo AMP.

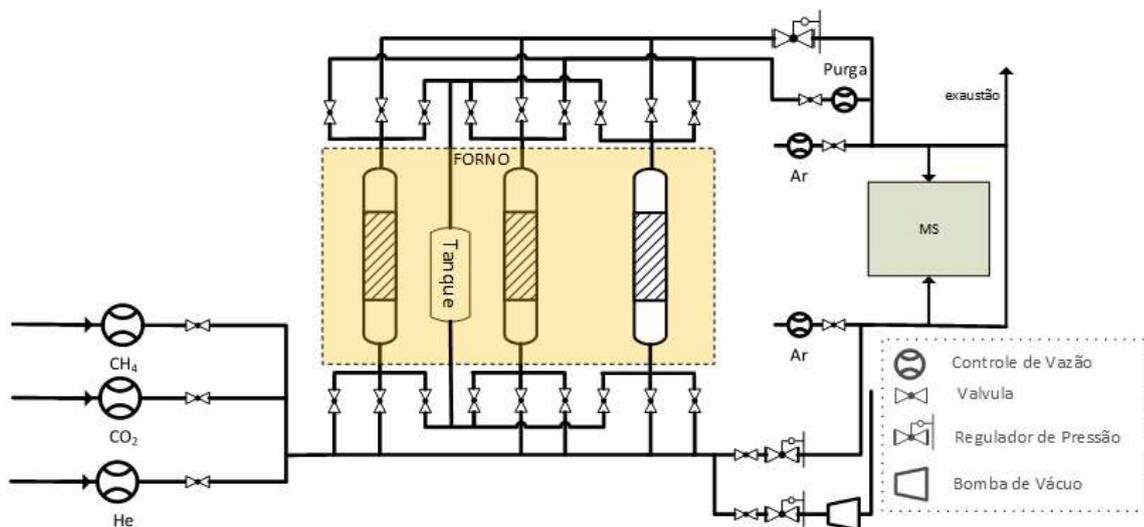


Figura 12. Esquema experimental utilizados para os cronogramas AMP de três colunas e um tanque de equalização.

Fonte: AUTOR

Também foi investigada a substituição desse estágio por um estágio de pressurização com produto rico em metano. Por último, investigou-se a influência da utilização do conceito *LEAD/TRIM* na eficiência do processo AMP. Os quatro diferentes cronogramas de operação são apresentados na Figura 13.

Os experimentos realizados com três colunas e um tanque nos quatro diferentes cronogramas de operação são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Experimentos de ciclo AMP com três colunas e um tanque realizados

Expe.	Crono.	Duração da etapa (min)						
		Adsorção	Dessorção a alta pressão	Dessorção a baixa pressão	Eq.	Ag. Operação	Pres. com Produto	Lead/Trim
21	1	15	0,75	14	0,5	13,5	-	-
22	1	13	0,75	12	0,5	11,5	-	-
23	2	15	0,75	14	0,5	13,5	-	-
24	2	13	0,75	12	0,5	11,5	-	-
25	3	15	1,5	13	0,5	-	13,75	-
26	3	13	1,5	11	0,5	-	11,75	-
27	4	8	1	11	0,5	-	6	5
28	4	8	1	13	0,5	-	6	7
29	4	10	1	11	0,5	-	8	3
30	4	10	1	13	0,5	-	8	5

(1)	C1	D.B.P.			EQ↑ 2	EQ↑ 1	Adsorção			AG	EQ↓ 1	EQ↓ 2	D.A.P.
	C2	AG	EQ↓ 1	EQ↓ 2	D.A.P.	D.B.P.			EQ↑ 2	EQ↑ 1	Adsorção		
	C3	Adsorção			AG	EQ↓ 1	EQ↓ 2	D.A.P.	D.B.P.			EQ↑ 2	EQ↑ 1
	TQ	EQ		EQ		EQ		EQ		EQ		EQ	

(2)	C1	D.B.P.			EQ↑ 2	EQ↑ 1	Adsorção			EQ↓ 1	AG	EQ↓ 2	D.A.P.
	C2	EQ↓ 1	AG	EQ↓ 2	D.A.P.	D.B.P.			EQ↑ 2	EQ↑ 1	Adsorção		
	C3	Adsorção			EQ↓ 1	AG	EQ↓ 2	D.A.P.	D.B.P.			EQ↑ 2	EQ↑ 1
	TQ	EQ	EQ		EQ	EQ		EQ	EQ	EQ		EQ	

(3)	C1	Adsorção			EQ↓ 1	EQ↓ 2	D.B.P.			EQ↑ 2	EQ↑ 1	P.P.
	C2	D. B. P.	EQ↑ 2	EQ↑ 1	P.P.	Adsorção			EQ↓ 1	EQ↓ 2	D.B.P.	
	C3	EQ↓ 1	EQ↓ 2	D.B.P.			EQ↑ 2	EQ↑ 1	P.P.	Adsorção		
	TQ	EQ	EQ		EQ	EQ		EQ	EQ	EQ		EQ

(4)	C1	Trim	Adsorção			Lead	EQ↓ 1	EQ↓ 2	D.B.P.			EQ↑ 2	EQ↑ 1	P.P.
	C2	D.B.P.		EQ↑ 2	EQ↑ 1	P.P.	Trim	Adsorção			Lead	EQ↓ 1	EQ↓ 2	D. B. P.
	C3	Lead	EQ↓ 1	EQ↓ 2	D.B.P.			EQ↑ 2	EQ↑ 1	P.P.	Trim	Adsorção		
	TQ	EQ		EQ		EQ		EQ		EQ		EQ		

Figura 13. Cronogramas de operação para o Ciclo AMP com três colunas e um tanque. (EQ↑ é equalização de pressurização, EQ↓ é equalização de despressurização, D.A.P. é a dessorção a alta pressão, B.B.P. e a dessorção a baixa pressão, AG é aguardando entrar em operação, P.P. é pressurização com produto).

## 4 MODELAGEM MATEMÁTICA

### 4.1 Modelo de equilíbrio de adsorção

O modelo de Langmuir multisítio (NITTA; KURO-OKA; KATAYAMA, 1984) foi utilizado para descrever os dados de equilíbrio monocomponente. Este modelo considera que o adsorvente possui um número limitado de sítios de adsorção e que cada molécula de adsorbato, ocupa um determinado número desses sítios. O modelo matemático é descrito pela seguinte equação:

$$\frac{q_{eq}}{q_{max}} = K \cdot P \left(1 - \frac{q_{eq}}{q_{max}}\right)^{\alpha} \quad (1)$$

em que  $q_{eq}$  e  $q_{max}$  são a concentração de adsorbato no adsorvente no equilíbrio e máxima,  $P$  é a pressão do gás,  $\alpha$  é a quantidade de sítios utilizadas pelo adsorbato e  $k$  é constante de adsorção do componente. O parâmetro  $K$  é obtido pela seguinte equação:

$$K = K_0 e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2)$$

em que  $\Delta H$  é o calor de adsorção,  $K_0$  é a constante de adsorção em temperatura infinita,  $R$  a constante dos gases ideais e  $T$  a temperatura em que foi realizado o experimento de equilíbrio.

No modelo proposto por Nitta, o  $q_{max}$  representa a máxima capacidade de adsorção para um determinado adsorbato, enquanto que  $\alpha$  representa o espaço ocupado por cada molécula de um determinado adsorbato. Dessa forma, para que o modelo possua significado termodinâmico, é necessário que o produto entre a máxima capacidade de adsorção e a quantidade de sítios utilizada pelo adsorbato seja igual a uma constante, para o mesmo adsorvente, indiferente do adsorbato utilizado (SIRCAR, 1995).

Para sistemas binários, foi empregado a equação estendida de Langmuir multisítio para prever o comportamento de equilíbrio utilizando os parâmetros obtidos dos dados monocomponente. O modelo estendido para multicomponentes é expresso pela seguinte equação:

$$\frac{q_{eq,i}}{q_{max,i}} = K_i \cdot P_i \left( 1 - \sum_{i=1}^{n_c} \frac{q_{eq,i}}{q_{max,i}} \right)^{\alpha_i} \quad (3)$$

em que  $i$  representa a espécie e  $n_c$  o número total de componentes. A constante de adsorção é calculada pela equação 4:

$$K_i = K_{0,i} e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (4)$$

Para o ajuste dos parâmetros do modelo aos dados experimentais monocomponentes, foi usado o método *Simplex* (NELDER et al., 1964) utilizando um código escrito em linguagem *Python*.

## 4.2 Modelo de cinética em batelada

As partículas do adsorvente podem ser consideradas um sólido bi disperso, com micro e macro poros. No entanto, para os gases utilizados nos experimentos, a resistência a transferência de massa se encontra nos microporos. Essa resistência pode estar na difusão no microporo ou localizada na entrada do mesmo, em virtude da barreira gerada quando a PMC foi criada.

Para estimar a resistência a transferência de massa no microporo do gás puro, um modelo considerando a resistência combinada de transferência de massa nos microporos ( $D_\mu$ ), e a resistência em virtude da barreira presente na entrada do microporo ( $k_b$ ), foi ajustado aos dados experimentais de cinética em batelada. Para evitar os efeitos da não linearidade da isoterma de adsorção, e para assumir a temperatura constante, unicamente as cinéticas dos primeiros pontos da isotermas foram utilizados.

Na adsorção em batelada, o balanço molar entre o tempo 0 e qualquer outro tempo  $t$ , é obtido pela seguinte equação:

$$C(t) = \left( C_0 - \frac{m_s}{V} \bar{q} \right) \quad (5)$$

em que  $C(t)$  e  $C_0$  são respectivamente a concentração na fase gás no tempo  $t$  e 0,  $m_s$  é a massa de adsorvente,  $V$  é o volume da célula de adsorção e  $\bar{q}$  é a quantidade média adsorvida calculada pela seguinte equação:

$$\bar{q} = \frac{2}{R_p^2} \int_0^{R_p} \bar{q} R dR \quad (6)$$

em que  $R_p$  é o raio da partícula, e  $\bar{q}$  a quantidade média adsorvida nos microporos. O balanço de massa na partícula é descrito pela seguinte equação:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} + \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{D_p}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial C_p}{\partial R} \right) \quad (7)$$

em que  $D_p$  é a difusividade do macroporo,  $\rho_p$  e  $\varepsilon_p$  são a densidade e a porosidade da partícula respectivamente,  $C_p$  é a concentração no macroporo. A quantidade média adsorvida nos microporos é calculada pela seguinte equação:

$$\bar{q} = \frac{1}{r_\mu} \int_0^{r_\mu} q dr \quad (8)$$

em que  $r_\mu$  é o raio das micropartículas,  $q$  é a quantidade de adsorbato adsorvida nas micropartículas. A difusão nas micropartículas obedece a lei de Fick, podendo ser representada matematicamente pela equação:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_\mu \frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (9)$$

em que  $D_\mu$  é a difusão no microporo.

As equações 9-13 são resolvidas empregando as seguintes condições iniciais:

$$C_p(R, 0) = 0 \quad (10)$$

$$q(r, 0) = 0 \quad (11)$$

Bem como as seguintes condições de contorno espaciais:

$$\varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial R} \Big|_{(t, R_p)} = k_f \left( C - C_p \Big|_{(t, R_p)} \right) \quad (12)$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial R} \Big|_{(t, 0)} = 0 \quad (13)$$

$$\frac{3D_\mu}{r_\mu} \frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{(t, r_\mu)} = k_b \left( q_{eq,i} - q \Big|_{(t, r_\mu)} \right) \quad (14)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} \Big|_{(t, 0)} = 0 \quad (15)$$

em que  $k_f$  e  $k_b$  são as resistências a transferência de massa externa à partícula e da barreira do microporo, respectivamente,  $q_{eq,i}$  é a concentração de equilíbrio em equilíbrio com  $C_{p(r, R)}$ .

O modelo matemático foi resolvido empregando gPROMS (*PSE enterprise, UK*). Para a discretização na direção radial da partícula e do microporo empregou-se colocação ortogonal em volumes finitos de terceira ordem. O sistema de equações diferenciais resultante foi resolvido empregando o método DASOLV (JARVIS, 1993).

### 4.3 Modelo de cinética em coluna de Leito Fixo

A peneira molecular de carbono (PMC) consiste em um material bi-disperso e em virtude disso, a resistência a transferência de massa pode ser controlada pela: resistência no macro e mesoporo; resistência no microporo; resistência no filme externo; ou mesmo uma combinação das mesmas. Por essa razão um modelo construído para descrever o comportamento da curva de ruptura de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> deve levar em conta tais resistências.

As condições assumidas para a elaboração do modelo matemático são as seguintes:

- Gás Ideal;
- Propriedades do Leito Fixo constantes ao longo do leito;
- Sistema multicomponente;
- Não isotérmico;
- Não isobárico;
- Propriedade do gás variam somente ao longo do eixo axial;

Com essas considerações o modelo matemático de coluna de leito fixo é descrito pelas seguintes equações. O balanço de massa para cada componente na fase gasosa é representado pela seguinte equação:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{ax,i} \frac{\partial}{\partial z} \left( C_T \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial (u C_i)}{\partial z} - \frac{(1 - \varepsilon) a_p k_{f,i}}{\varepsilon \left( 1 + \frac{B_{i,i}}{5} \right)} (C_i - \bar{c}_i) \quad (16)$$

Em que  $C_i$  é a concentração do componente  $i$  no seio da fase gasosa,  $D_{ax,i}$  é o coeficiente de dispersão axial do componente  $i$ ,  $u$  é a velocidade intersticial na

direção axial,  $\varepsilon$  é a porosidade da coluna,  $y_i$  é a fração molar  $k_{f,i}$  é o coeficiente de transferência de massa no filme,  $\bar{c}_i$  é a concentração média do componente  $i$  no interior dos macroporos,  $C_T$  é a concentração total no seio da fase gasosa,  $a_p$  é a área específica da partícula e  $Bi_i$  é o número de Biot para o componente  $i$  descrito pela seguinte equação:

$$Bi_i = \frac{R_p k_{f,i}}{5\varepsilon D_{p,i}} \quad (17)$$

Em que  $R_p$  é o raio da partícula adsorvente e  $D_{p,i}$  é o coeficiente de transferência de massa nos macro e mesoporos.

Empregando a seguinte condição inicial:

$$C_i(0, z) = x_{i,in} \frac{P_{in}}{ZRT_{in}} \quad (18)$$

Onde  $P_{in}$ ,  $T_{in}$  e  $x_{in}$  são respectivamente a pressão, temperatura e composição inicial na coluna de leito fixo.

Já no interior dos macros e mesoporos, assume-se um comportamento de força motriz linear (FML), representada pela seguinte equação de balanço:

$$\frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} = -\frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \frac{\partial q_i}{\partial t} + 5(k_g + 1) \frac{\bar{D}_{p,i}}{R_p^2} \frac{Bi_i}{1 + Bi_i} (C_i - \bar{c}_i) \quad (19)$$

Em que  $\varepsilon_p$  e  $\rho_p$  são respectivamente a porosidade e a densidade da partícula adsorvente e  $k_g$  consiste no parâmetro inerente a geometria considerada para a partícula (placas planas  $k_g=0$ , cilindros  $k_g=1$  e esferas  $k_g=2$ ).

Empregando a seguinte condição inicial:

$$c_i(0, z) = x_{i,in} \frac{P_{in}}{ZRT_{in}} \quad (20)$$

Já o perfil FML no interior do sólido adsorvente, é representada pela seguinte equação:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 5(k_g + 1) \frac{\bar{D}_{\mu,i}}{R_C^2} (q_{eq} - \bar{q}_i) \quad (21)$$

Onde  $q_{eq}$  e  $\bar{q}_i$  consistem na concentração do adsorbato no cristal no equilíbrio e média ao longo do tempo, respectivamente,  $k=$  é o parâmetro geométrico considerado para a unidade adsorvente ( $k_g=0$  para placa plana,  $k_g=1$

para cilindros, e  $k_g=2$  para esferas) e  $\bar{D}_{\mu,i}$  é a difusividade média do componente  $i$  na unidade adsorvente.

Por sua vez, a difusão no interior dos microporos, apresenta uma dependência com a pressão, representada pela lei de Darken (equação 22) (YANG, 1987).

$$D_{\mu,i} = D_{\mu,i}^{\infty} \frac{d \ln(P_i)}{d \ln(q_i)} \quad (22)$$

Empregando a seguinte condição inicial:

$$q_i(0, z) = 0 \quad (23)$$

O balanço de energia é avaliado nas três fases presentes no sistema, no gás, no sólido e na parede da coluna. Para a fase gasosa o balanço de energia é representado pela seguinte equação:

$$\begin{aligned} -\varepsilon_c C_T C_{Vg} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) - C_T C_{Pg} \frac{\partial (uT)}{\partial z} + \varepsilon R \cdot T \frac{\partial C_T}{\partial t} \\ - (1 - \varepsilon) a_p h_f (T - T_s) - \frac{2h_w}{r_w} (T - T_w) \end{aligned} \quad (24)$$

em que:  $T$ ,  $T_s$  e  $T_w$  são respectivamente a temperatura no gás, na partícula e na parede da coluna,  $C_{Vg}$  e  $C_{Pg}$  são respectivamente a capacidade calorífica à volume e pressão constante média do gás,  $\lambda$  é o coeficiente de dispersão axial térmica,  $r_w$  é o raio externo da coluna,  $h_f$  e  $h_w$  são os coeficientes de transferência de calor por convecção entre gás e partícula, e gás e parede da coluna externa respectivamente.

O balanço de energia no sólido adsorvente é representado pela seguinte equação:

$$\begin{aligned}
& \left[ \varepsilon_P \sum_{i=1}^{nc} (\bar{c}_i C_{V,i}) + \rho_P \sum_{i=1}^{nc} (q_i C_{V,ads,i}) + \rho_P C_{Ps} \right] \frac{\partial T_S}{\partial t} \\
& = \left[ \varepsilon_P R \cdot T_S \sum_{i=1}^{nc} \left( \frac{\partial \bar{c}_i}{\partial t} \right) + a_P h_f (T - T_S) \right] \\
& + \frac{\rho_L}{(1 - \varepsilon)} \sum_{i=1}^{nc} \left( -\Delta H_i \frac{\partial q_i}{\partial t} \right)
\end{aligned} \tag{25}$$

em que:  $n_c$  é o número de componentes presentes no sistema,  $C_{V,ads,i}$  é a capacidade calorífica a volume constante para o componente  $i$  adsorvido  $\rho_L$  é a densidade do leito,  $\Delta H_i$  é o calor isostérico de adsorção para o componente  $i$ .

O balanço de energia na parede é representado pela seguinte equação:

$$\rho_W C_{Pw} \frac{\partial T_W}{\partial t} = \alpha_w h_w (T - T_W) - \alpha_{wl} U (T_W - T_\infty) \tag{26}$$

em que:  $U$  é o coeficiente global de troca térmica entre a superfície externa da coluna e o ambiente,  $\rho_w$  e  $C_{Pw}$  são respectivamente a densidade da coluna e a capacidade calorífica a volume constante,  $T_\infty$  é a temperatura do ambiente. Já os parâmetros  $\alpha_w$  e  $\alpha_{wl}$  são representados pelas seguintes equações:

$$\alpha_w = \frac{d_w}{e(d_w + e)} \tag{27}$$

$$\alpha_{wl} = \frac{1}{(d_w + e) \ln \left( \frac{d_w + e}{d_w} \right)} \tag{28}$$

em que:  $d_w$  e  $e$  são respectivamente o diâmetro interno e a espessura da coluna.

Empregando as seguintes condições iniciais para os balanços de energia:

$$T(0, z) = T_{in} \tag{29}$$

$$T_s(0, z) = T_{in} \tag{30}$$

$$T_w(0, z) = T_{in} \tag{31}$$

No presente modelo para o balanço de quantidade de movimento serão apenas considerados os termos de quedas de pressão e variação de velocidade ao longo da direção axial do leito, representados pela equação de Ergun, apresentada na equação abaixo:

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -150 \frac{\mu_g (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u - 1,75 \frac{\rho_g (1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3 d_p} u \cdot |u| \quad (32)$$

em que:  $P$  é a pressão no interior da coluna ao longo da direção axial do leito,  $d_p$  é o diâmetro de partícula,  $\rho_g$  é a densidade mássica media do gás e  $\mu_g$  é a viscosidade media do gás.

O modelo matemático foi resolvido empregando gPROMS (*PSE enterprise, UK*). Para a discretização na direção axial da coluna de leito fixo empregou-se colocação ortogonal em volumes finitos de terceira ordem. O sistema de equações diferenciais resultante foi resolvido empregando o método DASOLV (JARVIS, 1993).

#### 4.4 Modelagem do processo cíclico de adsorção com modulação na pressão

Para a simulação dos processos cíclicos de adsorção com modulação de pressão, utilizou-se a modelagem cinética de leito fixo, alterando-se as condições de contorno de acordo com a etapa do processo cíclico.

Dessa forma para a etapa de adsorção foram empregadas as seguintes condições de contorno:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = Pe(C_i(0) - C_{i,al}) \quad (33)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (34)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = Pe_T(T(0) - T_{al}) \quad (35)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (36)$$

$$u(0) = u_{al} \quad (37)$$

$$P(L) = P_{ad} \quad (38)$$

em que  $Pe$  e  $Pe_T$  são respectivamente os números de Peclet mássico e térmico,  $L$  é o comprimento do Leito,  $u_{al}$ ,  $C_{i,al}$  e  $T_{al}$  são respectivamente a velocidade, a concentração do componente  $i$  e a temperatura na corrente de alimentação.

Já para a etapa de equalização de despressurização, empregou-se as seguintes condições de contorno:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (39)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (40)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (41)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (42)$$

$$u(0) = 0 \quad (43)$$

$$P(L) = P_{ad} + (P_{eq} - P_{ad})(1 - e^{-t}) \quad (44)$$

em que  $P_{eq}$  é a pressão de equalização.

Na etapa de dessorção em alta pressão foram empregadas as seguintes condições de contorno:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (45)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (46)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (47)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (48)$$

$$u(L) = 0 \quad (49)$$

$$P(0) = P_{eq} + (P_{des,1} - P_{eq})(1 - e^{-t}) \quad (50)$$

em que  $P_{des,1}$  é a pressão de dessorção. Para a dessorção a baixa pressão substitui-se a equação 51, pela seguinte equação:

$$P(0) = P_{des,1} + (P_{des,2} - P_{des,1})(1 - e^{-t}) \quad (51)$$

em que  $P_{des,2}$  é a pressão de dessorção a baixas pressões.

Na etapa de purga foram consideradas as seguintes condições de contorno:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = -Pe(C_i(L) - C_{i,pur}) \quad (52)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (53)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = -Pe_T(T(L) - T_{pur}) \quad (54)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (55)$$

$$u(L) = u_{pur} \quad (56)$$

$$P(0) = P_{des,2} \quad (57)$$

em que  $u_{pur}$ ,  $C_{i,pur}$  e  $T_{pur}$  são respectivamente a velocidade, a concentração do componente  $i$  e a temperatura na corrente de purga.

Já para a equalização de pressurização foram consideradas as seguintes condições de contorno:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = -Pe(C_i(L) - C_{i,eq}) \quad (58)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (59)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = -Pe_T(T(L) - T_{eq}) \quad (60)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (61)$$

$$u(0) = 0 \quad (62)$$

$$P(L) = P_{des,2} + (P_{eq} - P_{des,2})(1 - e^{-t}) \quad (63)$$

em que  $C_{i,eq}$  e  $T_{eq}$  são respectivamente, a concentração do componente  $i$  e a temperatura na corrente de equalização.

Para a pressurização com a corrente de alimentação, foram consideradas as seguintes condições de contorno:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = -Pe(C_i(L) - C_{i,PR}) \quad (64)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (65)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = -Pe_T(T(L) - T_{PR}) \quad (66)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (67)$$

$$u(L) = 0 \quad (68)$$

$$P(0) = P_{eq} + (P_{ad} - P_{eq})(1 - e^{-t}) \quad (69)$$

em que  $C_{i,PR}$  e  $T_{PR}$  são respectivamente a concentração do componente  $i$  e a temperatura na corrente de produto.

Para a pressurização com o produto, foram consideradas as seguintes condições de contorno:

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (70)$$

$$\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right|_{z=L} = Pe(C_i(L) - C_{i,PR}) \quad (71)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (72)$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = Pe_T(T(L) - T_{PR}) \quad (73)$$

$$u(0) = 0 \quad (74)$$

$$P(L) = P_{eq} + (P_{ad} - P_{eq})(1 - e^{-t}) \quad (75)$$

em que  $C_{i,PR}$  e  $T_{PR}$  são respectivamente a concentração do componente  $i$  e a temperatura na corrente de produto.

Todas as simulações de processos cíclicos realizadas até 100 ciclos, em virtude de que em torno dessa quantidade de ciclos é possível garantir que o regime permanente do cíclico foi atingido (RUTHVEN; FAROOQ; KNAEBEL, 1992).

O modelo matemático foi resolvido empregando gPROMS (*PSE enterprise, UK*). Para a discretização na direção axial da coluna de leito fixo empregou-se colocação ortogonal em volumes finitos de terceira ordem. O sistema de equações diferenciais resultante foi resolvido empregando o método DASOLV (JARVIS, 1993).

#### 4.4.1 Parâmetros Utilizados nas Simulações

Os parâmetros especificados nas seções anteriores, e necessário para a obtenção das simulações de ciclos de AMP foram obtidos de diferentes formas. Na Tabela 8 é especificada a origem de cada parâmetro do modelo utilizado

Tabela 8. Origem dos parâmetros utilizados nas simulações

Parâmetro	Descrição	Forma de Obtenção
$D_{ax,i}$	Coeficiente de dispersão axial do componente i	Correlação (apêndice I)
$k_{f,i}$	Resistencia a transferência de massa do componente i externa a partícula	Dados experimentais cinéticos monoccomponente
$\bar{D}_{p,i}$	Coeficiente de difusividade do componente i no macroporo	Correlação (apêndice I)
$D_{\mu,i}$	Coeficiente de difusividade do componente i no microporo	Dados experimentais cinéticos monoccomponente
$\lambda$	Condutividade térmica	Correlação (apêndice I)
$h_w$	Coeficiente de transferência de calor por convecção entre gás e parede	Correlação (apêndice I)
$h_f$	Coeficiente de transferência de calor por convecção entre gás e partícula	Correlação (apêndice I)
$U$	Coeficiente global de troca térmica entre a superfície externa da coluna e o ambiente	Experimentalmente da Coluna
$K_{0,i}$	Constante de adsorção a temperatura infinita do componente i	Dados experimentais de equilíbrio monoccomponente
$\alpha_i$	Quantidade de sítios utilizadas pelo adsorvato no adsorvente	Dados experimentais de equilíbrio monoccomponente
$q_{max,i}$	Máxima concentração de adsorbato no adsorvente no equilíbrio	Dados experimentais de equilíbrio monoccomponente
$\mu_g$	Viscosidade média da fase gasosa	Correlação (apêndice I)

Conforme mostrado na Tabela 8, alguns parâmetros foram obtidos a partir de correlações presentes na literatura (ANEXO 1), enquanto outros foram obtidos a partir do ajuste de parâmetros de modelos matemáticos à dados experimentais de equilíbrio e cinético em batelada.

Todos os ajustes de parâmetros de modelos matemáticos no presente trabalho foram realizados empregando como função objetiva o somatório do erro quadrático apresentado pela equação 75, empregando o método de otimização Downhill Simplex (NELDER et al., 1964).

$$FOB = \sum_{j=1}^{nd} (Y_{EXP,i} - Y_{MOD,i})^2 \quad (76)$$

Em que  $FOB$  é a função objetiva calculada,  $Y_{EXP,i}$  e  $Y_{MOD,i}$  são respectivamente o valor experimental e o valor previsto pelo modelo,  $nd$  é o número total de pontos envolvidos no ajuste de parâmetro.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Equilíbrio de adsorção

Dados experimentais de equilíbrio de adsorção de metano e dióxido de carbono monocomponente em duas diferentes temperaturas (298 e 343K) em CMS KP-407 foram obtidos, e são apresentados juntamente com o modelo Langmuir multisítio (NITTA; KURO-OKA; KATAYAMA, 1984) na Figura 14. O adsorvente apresentou seletividade ligeiramente maior para o dióxido de carbono. Os dados obtidos apresentam comportamento análogo a dados de equilíbrio de adsorção em materiais semelhantes previamente apresentados na literatura para metano (ROCHA; ANDREASSEN; GRANDE, 2017; RUTHERFORD et al., 2003; SHIRANI; EIC, 2016a; YANG et al., 2014) e para dióxido de carbono (BAE; LEE, 2005; CAVENATI; GRANDE; RODRIGUES, 2005a; KAPOOR; YANG, 1989; REID; THOMAS, 1999; ROCHA; ANDREASSEN; GRANDE, 2017; SIRIWARDANE et al., 2001). Os parâmetros obtidos no ajuste do modelo Langmuir multisítio monocomponente são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros obtidos do ajuste dos modelos Langmuir multisítio aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção.

<b>Parâmetros de equilíbrio</b>					
	$q_{max}$ [mol kg <sup>-1</sup> ]	$K_0$ [bar <sup>-1</sup> ]	$-\Delta H$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$\alpha$	$\alpha \cdot q_{max}$ [mol kg <sup>-1</sup> ]
CH <sub>4</sub>	4,03	1,31 x 10 <sup>-4</sup>	20,065	2,77	11,15
CO <sub>2</sub>	4,71	5,15 x 10 <sup>-5</sup>	23,387	2,36	11,15

O modelo matemático utilizado foi capaz de descrever os dados experimentais de equilíbrio com relativa eficiência, como pode ser visualizado na Figura 14. O modelo de equilíbrio em questão apresenta a vantagem de possuir uma extensão que possibilita a predição do comportamento do equilíbrio em sistemas binários, utilizando para isso, apenas os parâmetros ajustados aos conjuntos de dados monocomponente. Essa propriedade é de grande utilidade na predição de curvas de rupturas e o comportamento do processo AMP.

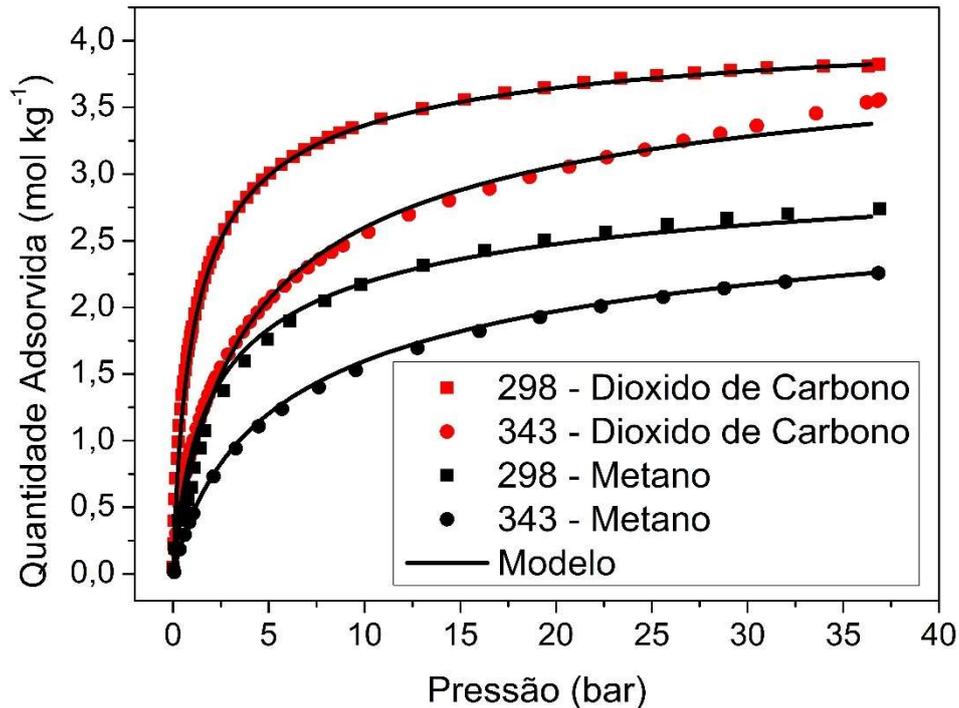


Figura 14. Dados experimentais e modelagem matemática de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono e metano em CMS KP 407 nas temperaturas de 298 e 343K.

## 5.2 Cinética de adsorção em batelada

As curvas cinéticas monocomponente para ambos os gases em duas diferentes temperaturas (298 e 343K) são apresentados na Figura 15. Pode-se notar que a difusão do dióxido de carbono em ambas as temperaturas foi consideravelmente maior. Para o metano a 298K, o equilíbrio de adsorção somente é atingido após 24h de contato entre o gás e o adsorvente, enquanto que o equilíbrio do dióxido de carbono na mesma temperatura, é alcançado após cerca de 15 min. Esse comportamento foi reportado em trabalhos anteriores utilizando adsorventes do tipo PMC (BAE; LEE, 2005; CAVENATI; GRANDE; RODRIGUES, 2005a; KAPOOR; YANG, 1989). Essa diferença no comportamento cinético entre dióxido de carbono e metano é atribuída à diferença de diâmetro molecular existente entre os dois gases(CAVENATI; GRANDE; RODRIGUES, 2005a; REID; THOMAS, 2001; ROCHA; ANDREASSEN; GRANDE, 2017), mas também pode ser atribuída à diferentes características eletrônicas ou mesmo, à diferentes formas espaciais para as moléculas (BAE; LEE, 2005; SHIRANI; EIC, 2016b). O tempo na

Figura 15 é mostrado na forma de raiz quadrada, com o intuito de destacar o efeito da resistência de transferência de massa na entrada do microporo para a cinética de adsorção de metano (CHAKRABORTY et al., 2008; SRINIVASAN; AUVIL; SCHORK, 1995).

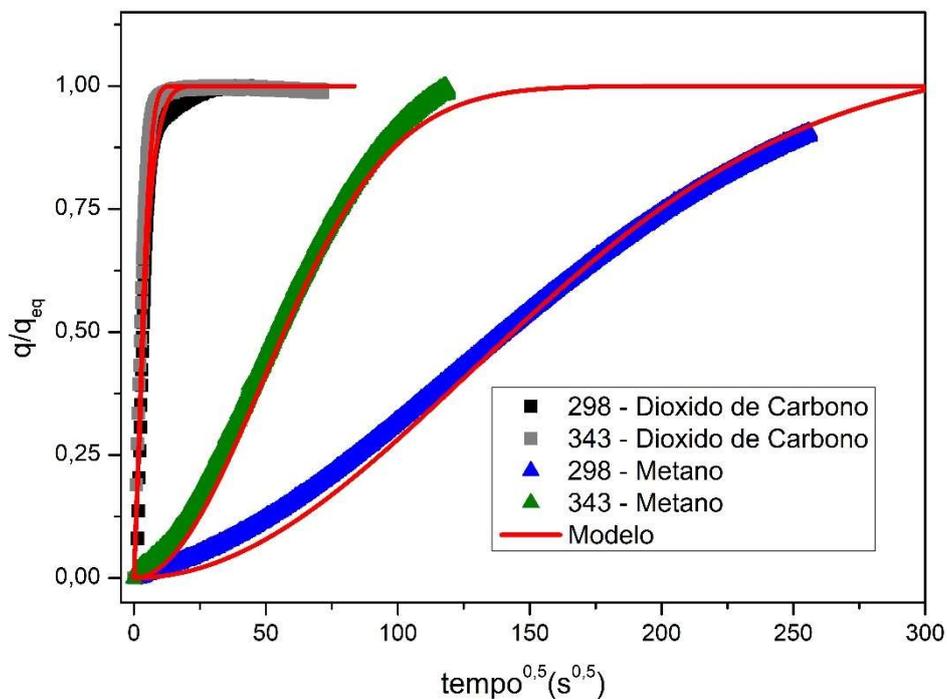


Figura 15. Dados experimentais e modelagem matemática da cinética de adsorção de dióxido de carbono e metano em CMS KP 407 nas temperaturas de 298 e 343K.

Como pode ser visualizado na Figura 15 o modelo matemático proposto apresentou-se eficiente para descrever os dados cinéticos experimentais. Os parâmetros obtidos no ajuste do modelo proposto, que considera as resistências de difusão no microporo e os efeitos causado pela barreira presente na entrada do microporo, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros do modelo cinético de dupla resistência proposto ajustados aos dados experimentais de cinética de adsorção

<b>Parâmetros Cinéticos</b>			
	$D_{\mu}$ [ $s^{-1}$ ]	$k_b$ [ $s^{-1}$ ]	Temperatura (K)
CH <sub>4</sub>	$2,70 \times 10^{-04}$	$3,00 \times 10^{-05}$	298
CO <sub>2</sub>	$1,9 \times 10^{-03}$		298
CH <sub>4</sub>	$7,0 \times 10^{-04}$	$3,5 \times 10^{-04}$	343
CO <sub>2</sub>	$8,9 \times 10^{-03}$		343

Como pode ser visto pelo comportamento cinético apresentado na Figura 15, bem como, pelos valores dos parâmetros apresentados na Tabela 10, a resistência no microporo controla a cinética de adsorção do dióxido de carbono, enquanto que o controle da cinética de adsorção de metano é dividido entre a resistência nos microporos e pela barreira presente na entrada destes.

### 5.3 Cinético em coluna de Leito Fixo

Foram obtidas curvas de ruptura na temperatura de 303 K em quatro diferentes pressões totais: 0,25, 0,5, 1.0 e 5 bar. Os perfis de concentração na saída da coluna, bem como a temperatura em quatro diferentes pontos da coluna são apresentados nas Figura 16 aFigura 19. Nas figuras também é possível visualizar que os perfis de concentração na saída de coluna apresentam comportamento análogo aos apresentados pelos perfil de temperatura na mesma posição, mostrando a grande interdependência entre massa e energia.

Os experimentos foram conduzidos de forma não isotérmica e não adiabática. O comportamento obtido nos dados experimentais são próximos aos obtidos por outros trabalhos que investigaram a adsorção desses gases usando adsorventes do tipo PMC em coluna de leito fixo (CAVENATI; GRANDE; RODRIGUES, 2005a; ROCHA; ANDREASSEN; GRANDE, 2017).

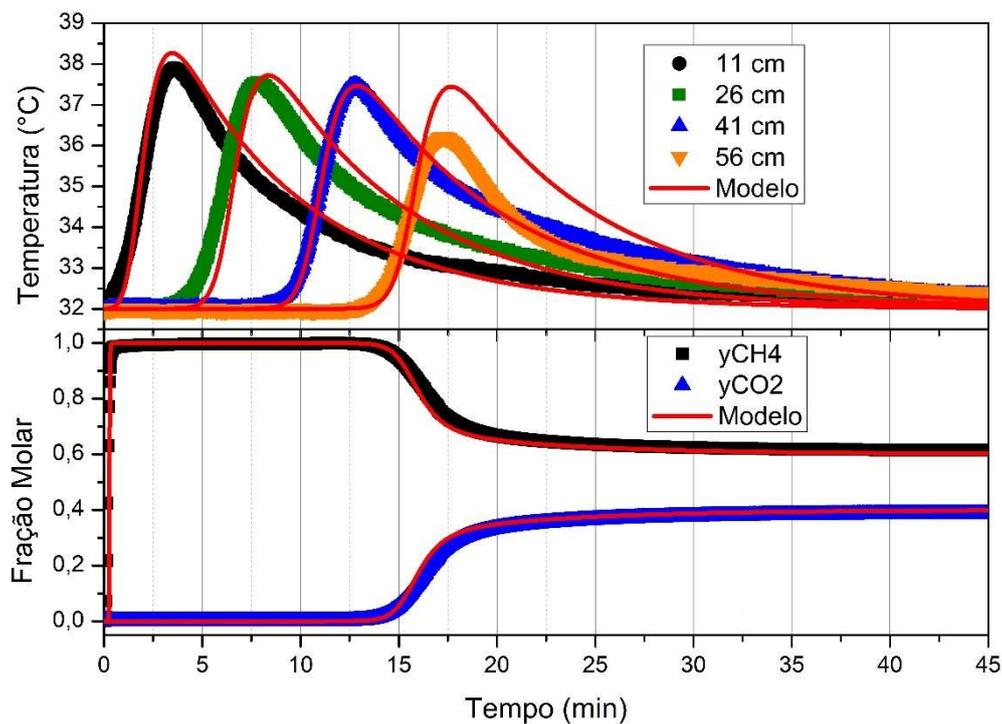


Figura 16. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo matemático da adsorção da mistura contendo 60% metano e 40% dióxido de Carbono em CMS KP 407 na pressão de 0,25 bar e temperatura de 305K. (superior) perfil de temperatura no interior da coluna em quatro diferentes pontos; (inferior) fração molar na saída da coluna.

Também são apresentados nas Figura 16 Figura 19 os valores preditos pelo modelo matemático a partir dos parâmetros obtidos dos dados experimentais de equilíbrio e cinética monocomponente em batelada. O modelo apresentou-se eficiente em predizer o comportamento do perfil de concentração na saída do leito. Contudo, algumas diferenças são notadas quando comparados os valores preditos com os obtidos experimentalmente para a temperatura na extremidade da coluna. Essa diferença de valores possivelmente deve-se ao fato de um termopar multiponto confeccionado em material metálico ser inserido no centro da coluna, causando um pequeno, mas perceptível transporte axial de calor no interior da mesma. Outro fator consiste no fato de que a maior parte da massa da coluna se encontrar em suas extremidades, o que poderia causar um efeito térmico dissipativo que não é levado em conta no modelo matemático.

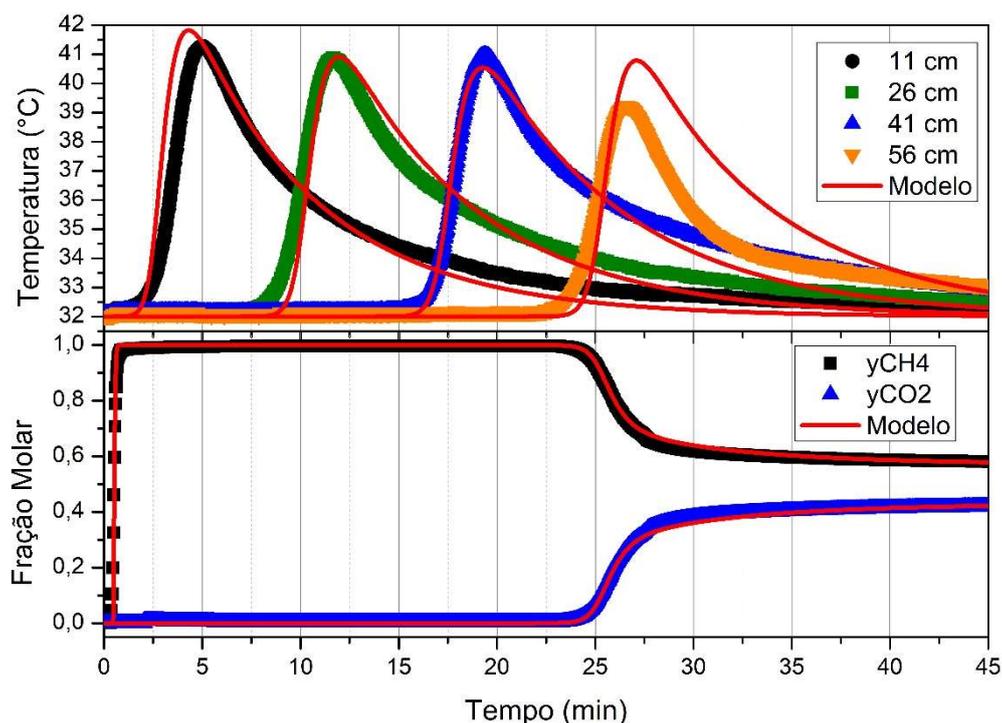


Figura 17. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo matemático da adsorção da mistura contendo 60% metano e 40% dióxido de Carbono em CMS KP 407 na pressão de 0,50 bar e temperatura de 305K. (superior) perfil de temperatura no interior da coluna em quatro diferentes pontos; (inferior) fração molar na saída da coluna.

Os resultados obtidos em todas as pressões estudadas mostram que o metano praticamente não é adsorvido pela PMC KP-407, enquanto que o dióxido de carbono é retido no interior da coluna. O efeito da não linearidade da isoterma de dióxido de carbono é observado nas curvas de ruptura à baixas pressões, onde a inclinação da curva de ruptura é menos acentuada, aumentando a inclinação com a acréscimo da pressão.

A pressão também se mostrou influente no perfil de temperatura obtido no interior da coluna durante os experimentos de curva de ruptura. Enquanto que na pressão de 0,25 bar o acréscimo de temperatura em virtude do calor gerado pela adsorção não foi maior que 5 K, na pressão de 5,0 bar esse acréscimo de temperatura foi próximo a 30 K. Caso os experimentos fossem realizados em condições adiabáticas, tais diferenças poderiam vir a ser ainda maiores.

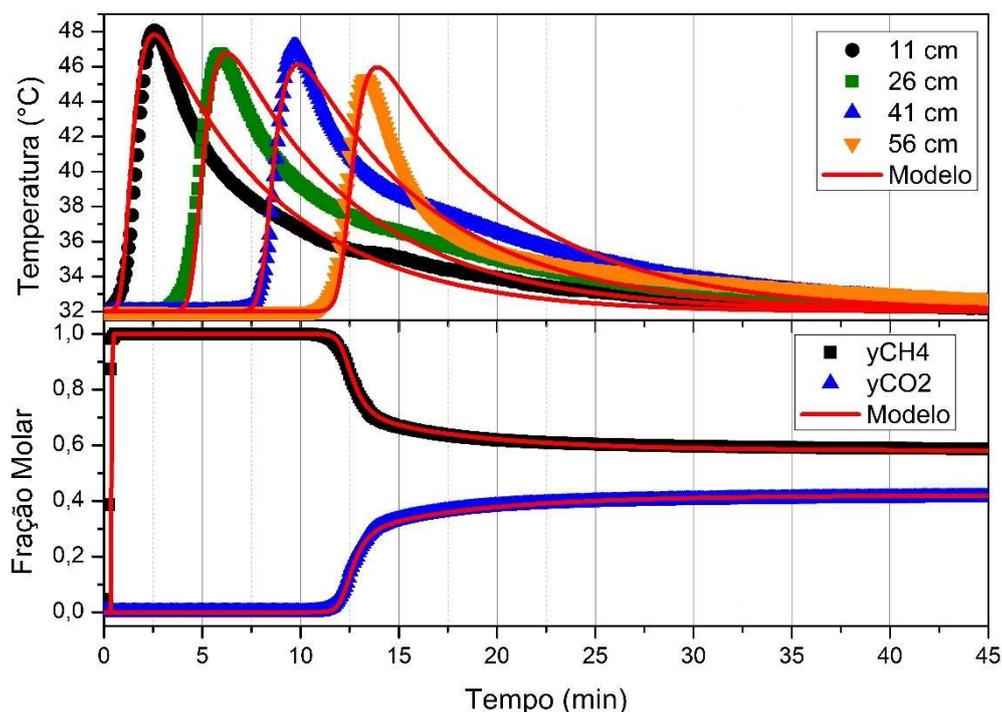


Figura 18. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo matemático da adsorção da mistura contendo 60% metano e 40% dióxido de Carbono em CMS KP 407 na pressão de 1,0 bar e temperatura de 305K. (superior) perfil de temperatura no interior da coluna em quatro diferentes pontos; (inferior) fração molar na saída da coluna.

Os resultados obtidos na modelagem matemática utilizaram os parâmetros cinético constante e iguais aos obtidos para a temperatura de 298K. A boa eficiência em prever os dados experimentais da curva de ruptura mostra que a omissão da dependência de tais parâmetros em relação a temperatura não resulta em grandes desvios. Contudo, faz-se necessário o uso da relação de Darken para relacionar a dependência da difusão com a quantidade adsorvida, principalmente quando o intuito for a utilização de altas pressões (BEN-MANSOUR et al., 2016; GRANDE; RODRIGUES, 2007).

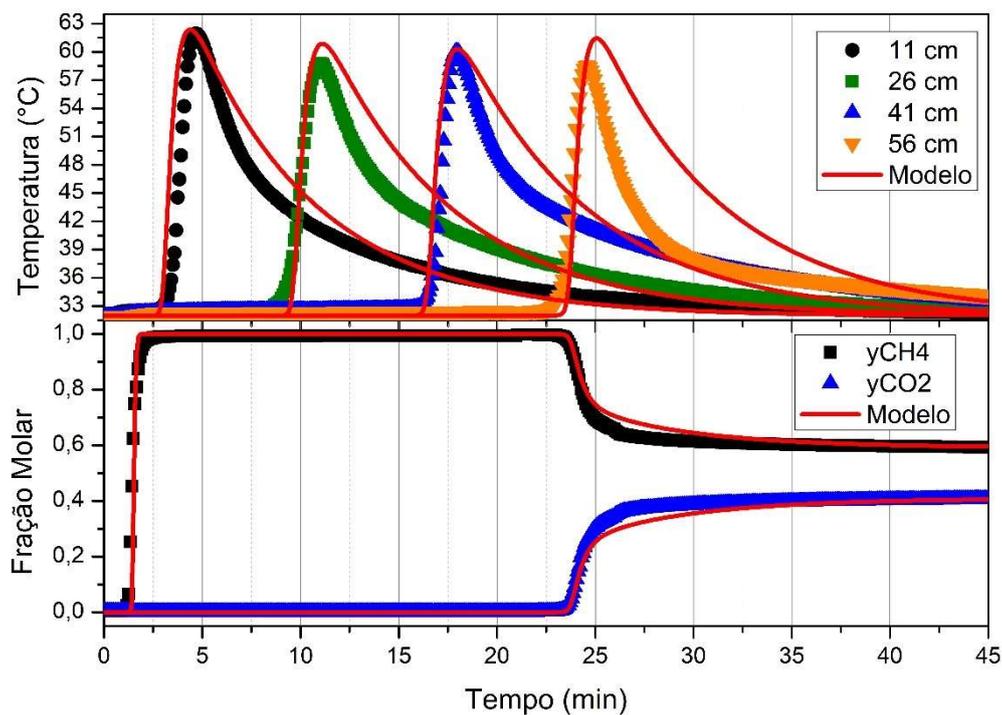


Figura 19. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo matemático da adsorção da mistura contendo 60% metano e 40% dióxido de Carbono em CMS KP 407 na pressão de 5,0 bar e temperatura de 305K. (superior) perfil de temperatura no interior da coluna em quatro diferentes pontos; (inferior) fração molar na saída da coluna.

Os resultados mostrados nas Figura 16 Figura 19 demonstram a elevada seletividade dinâmica do adsorvente CMS KP-407 para com o dióxido de carbono. Os dados obtidos também possibilitaram avaliar a eficiência do modelo matemático de leito fixo na predição do comportamento de sistemas de adsorção em leito fixo em diferentes pressões. O modelo deve ser capaz de descrever o processo em pressões na faixa de 5 bar (pressões usualmente empregadas na etapa de adsorção de ciclos AMP) e pressões abaixo da atmosfera (usualmente empregadas para a dessorção em ciclos AMP). Dessa forma, o modelo apresentou-se eficiente na predição do comportamento do processo de adsorção em todos os casos estudados, o que possibilita o seu uso na predição/simulação de processos AMP para a produção de metano.

## 5.4 Processo Cíclico de Adsorção com Modulação na Pressão

### 5.4.1 Ciclos do tipo Skarstrom com duas colunas

Um ciclo AMP do tipo Skarstrom com uma equalização de pressão e purga com produto foi utilizado para a produção de metano. O processo foi alimentado com uma corrente gasosa contendo 60% metano e 40% dióxido de carbono em uma vazão de 0,7 SLPM. As colunas contendo o adsorvente estavam posicionadas no interior de um forno com controle da temperatura em 305K. Foram testados dois diferentes tempos de alimentação, e os valores obtidos para os indicadores de eficiência são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Dados experimentais obtidos para os ciclos AMP com duas colunas.

Exp.	Tempo de Pres. (min)	Tempo de Ads. (min)	Pur. de Metano (%)	Rec. de Metano (%)	Produtividade (mol h <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )
1	1	8	99,7	91,7	3,50
2	1	11	99,0	93,8	6,65

Os dados do experimento 1 e os valores obtidos pela modelagem matemática das concentrações nas saídas de baixa e alta pressão bem como a pressão de cada coluna ao longo do ciclo AMP para o 20º ciclo são apresentados na Figura 20. Um gráfico similar para o experimento 2 encontra-se no apêndice.

O adsorvente empregado (CMS KP-407) consiste em um adsorvente que apresenta seletividade cinética, e por esse motivo, o estado cíclico estacionário é atingido após a realização de cerca de 100 ciclos AMP.

A predição do perfil de temperatura em diferentes posições no interior da coluna mostrou-se eficiente. Observou-se que as diferenças entre os valores preditos e os obtidos experimentalmente foram menores que as obtidas nos experimentos de curva de ruptura.

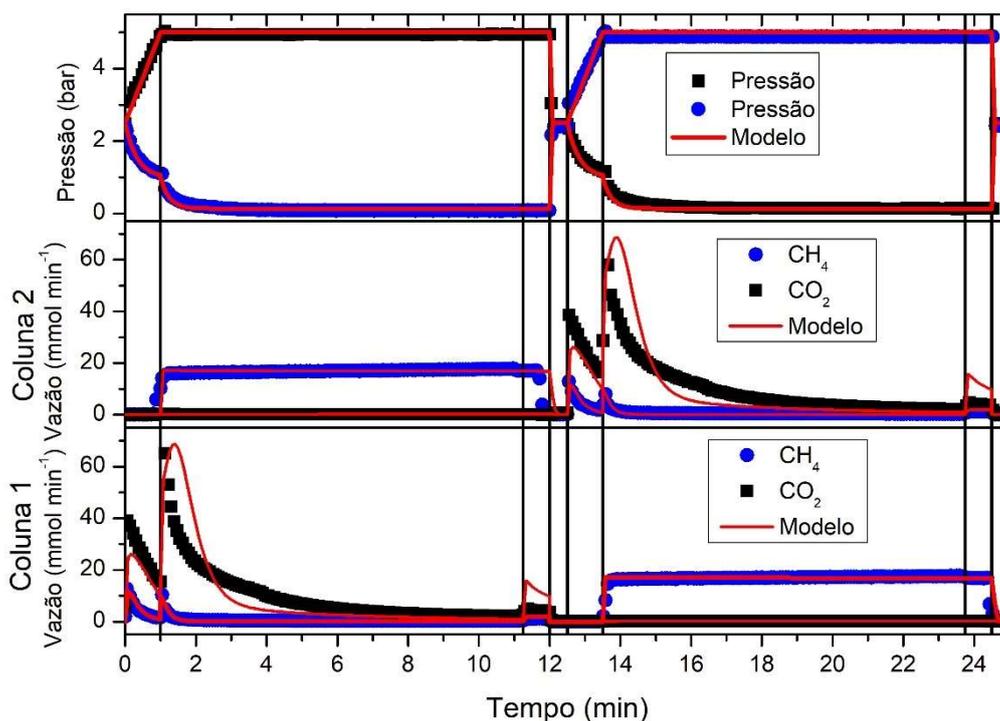


Figura 20. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão e vazão de saída de cada coluna durante o 20º ciclo do experimento AMP nº2, com tempo de alimentação de 12 min.

Na Figura 21 é mostrado o perfil de temperatura em uma coluna de leito fixo ao longo de vários ciclos. Percebe-se na Figura 21 que a partir do 15º ciclo as diferenças entre o perfil de temperatura do ciclo e os próximos ciclos são imperceptíveis, o que permite concluir que o regime permanente da temperatura é atingido em torno de 15 ciclos. Contudo, o metano continua lentamente difundindo para o interior do adsorvente e como os calores de adsorção do metano e o dióxido de carbono são próximos, isso não fornece diferenças térmicas entre os ciclos perceptíveis.

A temperatura das colunas aumenta durante as etapas em que estas são alimentadas, em virtude do calor gerado pela adsorção, bem como, a mesma reduz nas etapas de despressurização onde ocorre a dessorção. Contudo, o aumento da temperatura do leito desfavorece a adsorção afetando de forma negativa a eficiência do processo AMP (SUN et al., 2015). Como pode ser visualizado na Figura 21 nos experimentos AMP a temperatura oscila em torno de 30 a 40K. Algumas técnicas vêm sendo propostas como alternativa para reduzir a variação

da temperatura da coluna ao longo do ciclo (LIVELY et al., 2009; YANG; CAN, 1986). Contudo, tais técnicas em virtude da necessidade de novos equipamentos, acabam por tornar mais caro o processo de obtenção de metano.

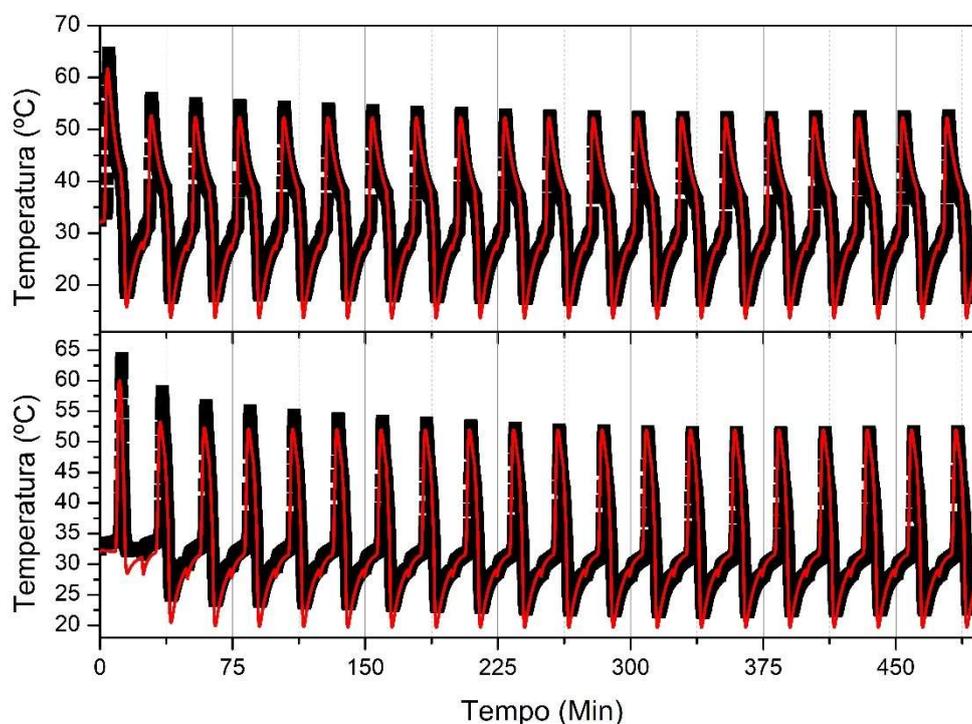


Figura 21. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo matemático para a temperatura em duas posições no interior da coluna para o experimento AMP nº2. (superior) 0,1m após a alimentação; (inferior) a 0,26 m da alimentação.

A Figura 20 e Figura 21 mostram que o modelo matemático conseguiu prever os dados AMP experimentais com boa precisão. Dessa forma, simulações com diferentes tempos de adsorção foram realizadas com a intenção de avaliar a resposta do sistema AMP a esta variável. Também foram realizadas simulações com os mesmos tempos de alimentação, porém não utilizando a etapa de purga. O comportamento da pureza do metano na saída do processo em diferentes tempos de alimentação é apresentado na Figura 22.

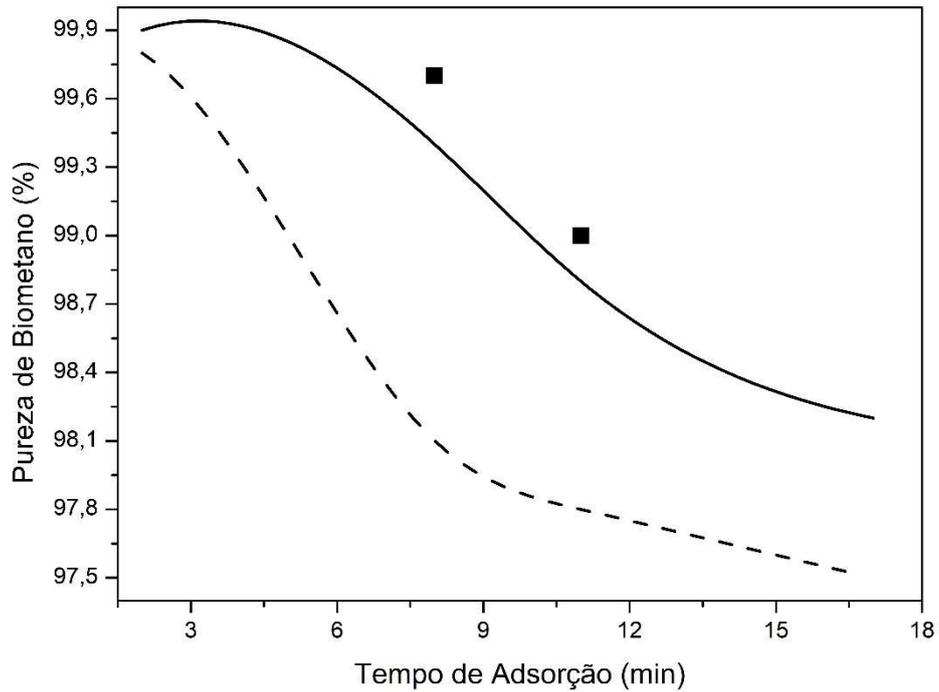


Figura 22. Dados Experimentais e valores previstos pelo modelo para a pureza do metano na saída do processo AMP em diferentes tempos de Alimentação. — Simulação utilizando purga; --- simulação não utilizando purga.

Na Figura 23 é apresentado o comportamento da recuperação de metano em diferentes tempos de alimentação com e sem o uso da etapa de purga. Pode-se observar a recuperação de metano aumenta com o acréscimo do tempo de alimentação. Em todos os casos simulados, o metano obtido apresenta-se dentro das especificações necessárias (pureza >97).

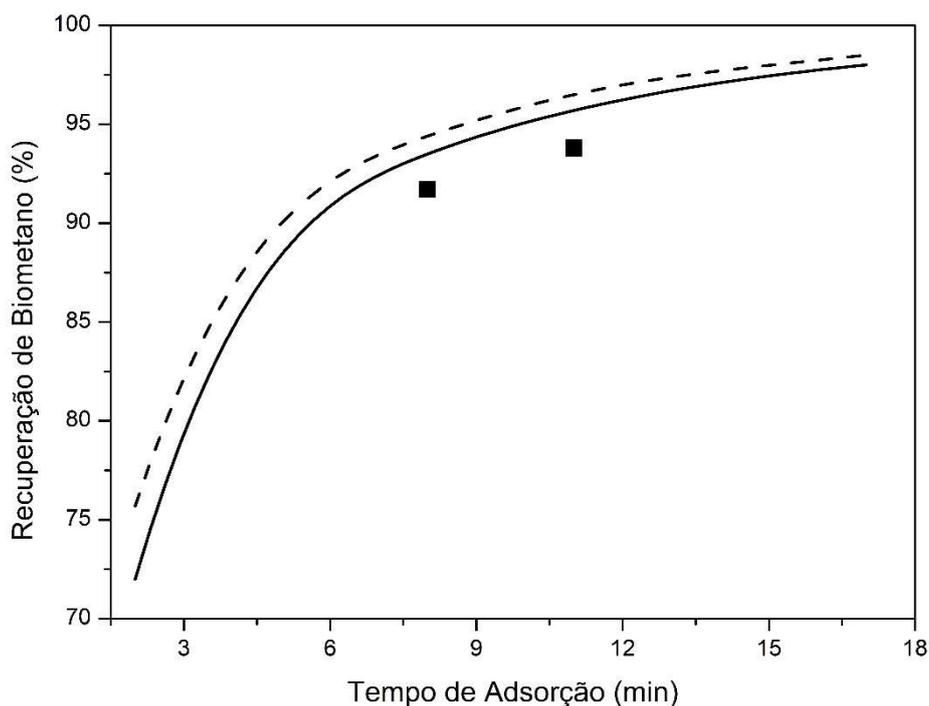


Figura 23. Dados Experimentais e valores previstos pelo modelo para a recuperação de metano na saída do processo AMP em diferentes tempos de Alimentação. — Simulação utilizando purga; --- simulação não utilizando purga.

Também pode-se observar nas Figura 22 e Figura 23 que a etapa de purga proporciona um acréscimo na pureza do metano produzida, contudo a etapa apresenta uma influência negativa na recuperação de metano, uma vez que uma quantidade de produto é utilizada nesta etapa.

Dessa forma, os resultados obtidos tanto experimentalmente quanto por modelagem matemática indicam que metano dentro das especificações requeridas pode ser obtido empregando o referido processo. Uma alternativa para reduzir as perdas de metano na etapa de purga e aumentar a recuperação do processo, consiste na remoção da etapa de purga do ciclo AMP. Contudo, outros experimentos podem ser realizados para aumentar a recuperação do metano sem perdas na qualidade, tais como a adição de novas etapas, de mais colunas, ou mesmo um tanque de equalização, com o intuito de aumentar a recuperação do metano sem perdas na sua qualidade.

Os erros relativos apresentados na predição dos indicadores dos indicadores de eficiência são mostrados na Tabela 12

Tabela 12. Desempenho do modelo na predição do Ciclo AMP do tipo Skarstrom.

Tempo de Alimentação (min)	Desvio na Pureza (%)	Desvio na Recuperação(%)
8	0,3	2,0
11	0,2	2,0

#### 5.4.2 Ciclos com duas colunas e um tanque

Nesta seção foram avaliados ciclos de AMP que utilizam além das duas colunas, um tanque de equalização, o que permite a alimentação de forma continua do processo. O Tanque de equalização também pode ser empregado para o fornecimento da corrente de purga. Um resumo das condições experimentais testadas, juntamente com os valores obtidos para três indicadores de eficiência (pureza, recuperação e produção) são apresentados na Tabela 13.

Foram realizados diferentes experimentos empregando uma etapa de equalização com um tanque, com e sem a etapa de purga. Nos experimentos em que foi utilizado a etapa da purga, o fluxo de gás empregado na mesma foi proveniente do tanque de equalização. Optou-se pela utilização do tanque de equalização como provedor da corrente de purga, com o intuito de reduzir a pressão no interior do mesmo e, dessa forma, aumentar a eficiência da próxima equalização.

Tabela 13. Dados experimentais obtidos para os ciclos AMP com duas colunas e tanque de equalização.

Exp,	Tempo de Ads, (min)	Vol, do Tanque (mL)	CV da vál, de Purga (SLPM Pa <sup>-1</sup> )10 <sup>8</sup>	Pur. de Metano (%)	Rec. de Metano (%)	Produtividade (mol h <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )
3	15	300	0	98,04	89,3	3,74
4	15	600	0	97,88	91,0	3,82
5	15	1000	0	97,81	90,3	3,79
6	15	300	0,8	98,61	87,6	3,65
7	15	600	0,8	98,35	88,2	3,68
8	15	1000	0,8	98,34	88,8	3,71
9	15	300	1,3	98,63	86,5	3,60
10	15	600	1,3	98,43	87,4	3,65
11	15	1000	1,3	98,38	88,3	3,69
12	13	300	0	98,70	87,7	3,65
13	13	600	0	98,57	87,5	3,64
14	13	1000	0	98,55	88,7	3,70
15	13	300	0,8	99,22	85,5	3,54
16	13	600	0,8	99,08	86,0	3,57
17	13	1000	0,8	99,11	86,5	3,58
18	13	300	1,3	99,36	83,8	3,46
19	13	600	1,3	99,16	85,0	3,52
20	13	1000	1,3	99,19	85,1	3,52

Como visto na subsecção anterior, o estado cíclico estacionário é atingido após cerca de 100 ciclos, em virtude da lenta difusão do metano para o interior do adsorvente. Contudo, após cerca de 15 ciclos atinge-se o estado estacionário térmico, e as mudanças no perfil mássico são relativamente pequenas. Dessa forma, o perfil experimental e previsto pelo modelo matemático de pressão no interior das colunas, bem como no tanque de equalização para o experimento n° 4 para o 20° ciclo são apresentados na Figura 24. Figuras similares para os experimentos 3, 5, 7 e 10 são apresentados no apêndice.

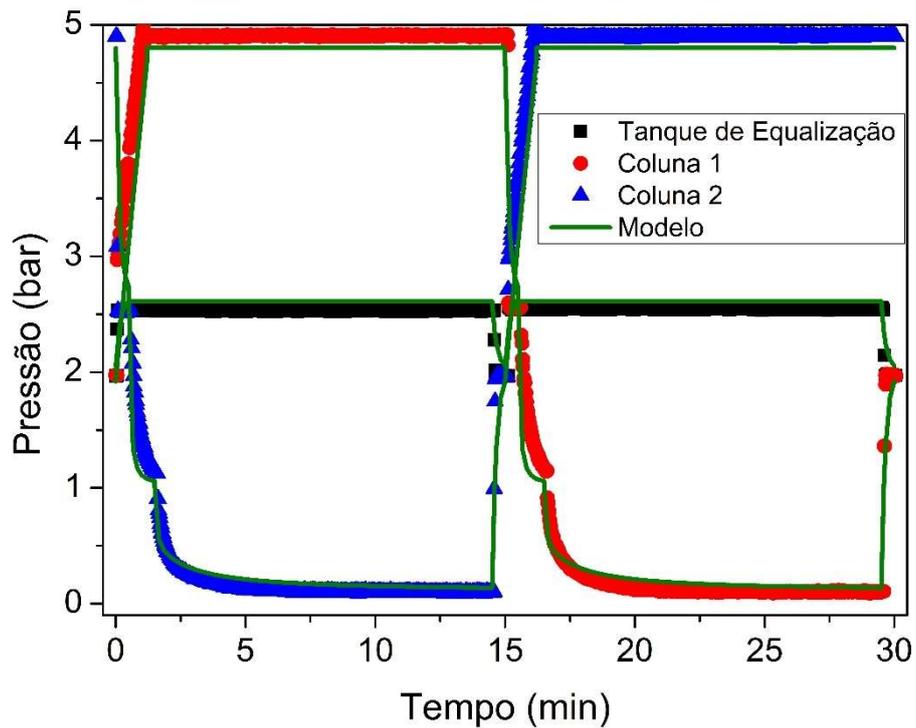


Figura 24. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão em no tanque de equalização e nas colunas no 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento AMP nº 4.

Outro perfil importante a ser analisado consiste na vazão volumétrica, uma vez que deixando o processo AMP na corrente de rejeito, ela nos permite identificar a quantidade de metano sendo perdida no processo. O gráfico da vazão volumétrica de rejeito obtido no experimento 4, após 21 ciclos é apresentado nas Figura 25 e Figura 26. Figuras similares para os experimentos 3, 5, 7 e 10 são apresentados nos apêndices.

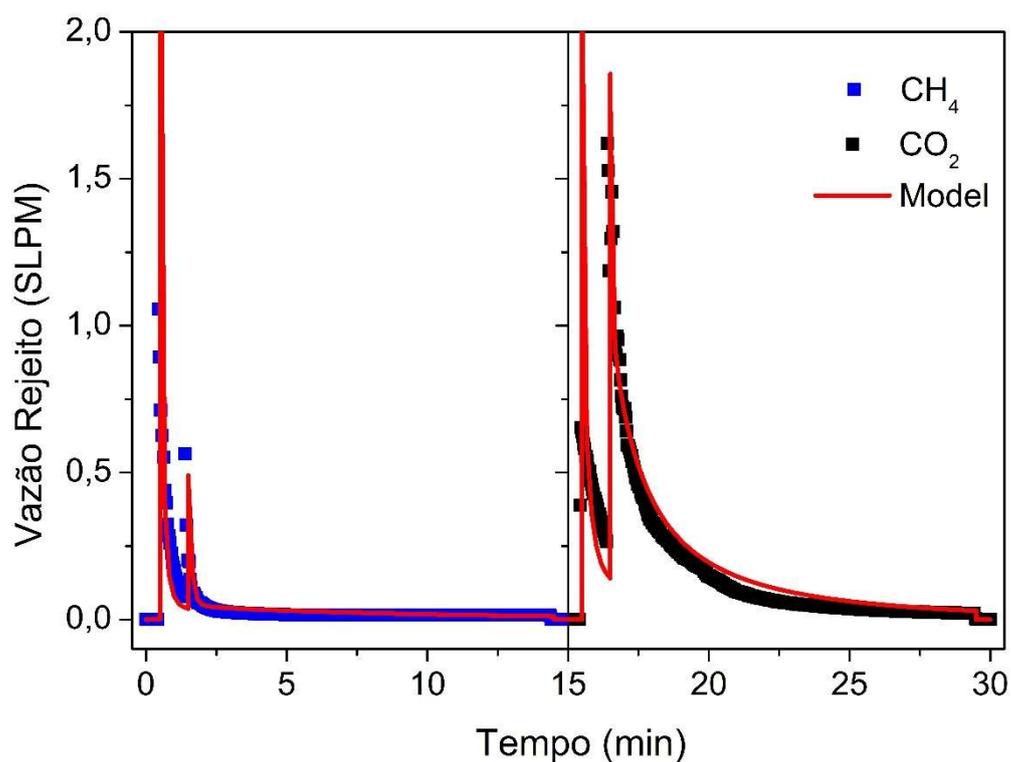


Figura 25. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para vazão de rejeito saindo do processo AMP durante o 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento nº 4.

Já para analisar a qualidade e a quantidade de metano produzida, faz-se necessário analisar a corrente de produto deixando o processo AMP. Dessa forma, a vazão de metano deixando o módulo experimental obtido no experimento 4, após 21 ciclos é apresentado na Figura 26. Figuras similares para os experimentos 3, 5, 7 e 10 são apresentados nos apêndices.

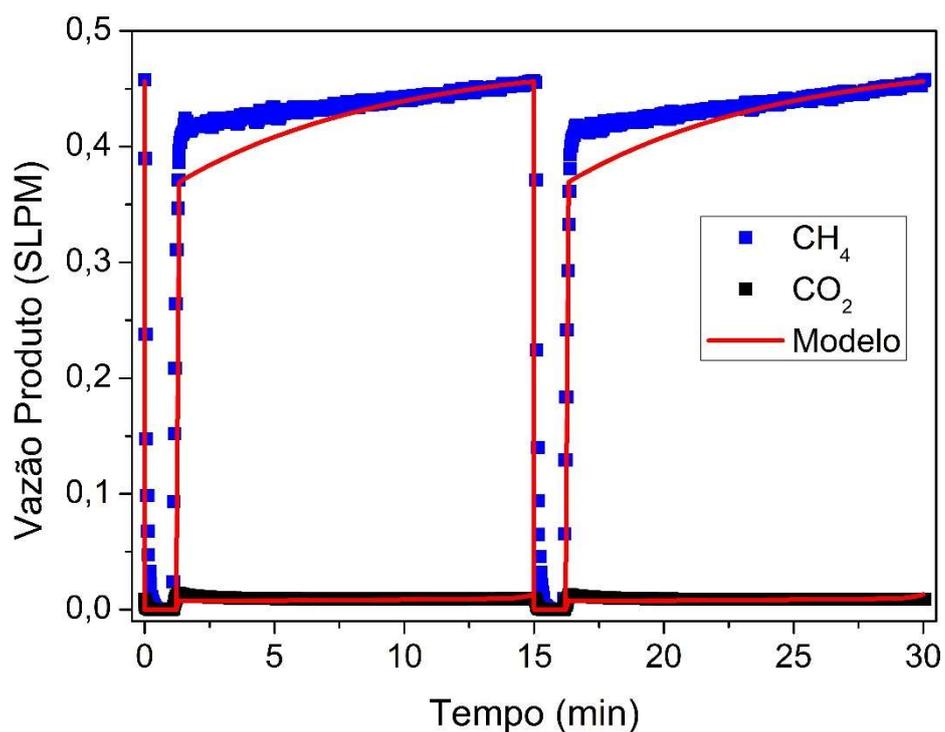


Figura 26. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para vazão de produto saindo do processo AMP durante o 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento nº 4.

Quando se utiliza um tanque de equalização no processo AMP adiciona-se mais uma variável a ser acompanhada para verificar o estado cíclico estacionário, uma vez que é necessário que o tanque de equalização também atinja tal patamar. Na Figura 27 apresenta-se o histórico da pressão no tanque de equalização em três diferentes volumes de tanque (experimentos 12, 13 e 14).

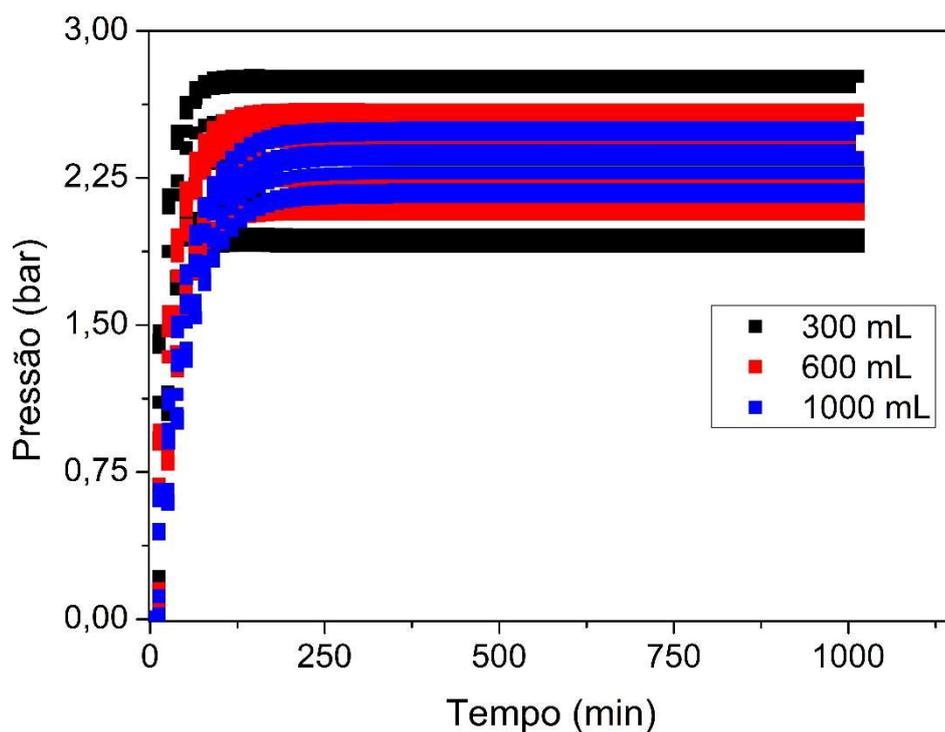


Figura 27. Perfil de pressão ao longo do tempo no tanque de equalização em diferentes volumes.

Pode-se observar que na faixa de volume de tanque de equalização investigada, o tamanho do tanque não influenciou significativamente na pressão final de equalização de tanque. Contudo, tanques de maior volume necessitaram de uma quantidade maior de ciclos para atingir o estado estacionário.

Um importante indicador de eficiência para os processos AMP consiste na pureza final do metano, sendo a mesma regulada pela ANP. Dessa forma na Figura 28 são apresentadas as purezas obtidas em diferentes volumes de tanque, tempo de alimentação e diferentes vazões de purga.

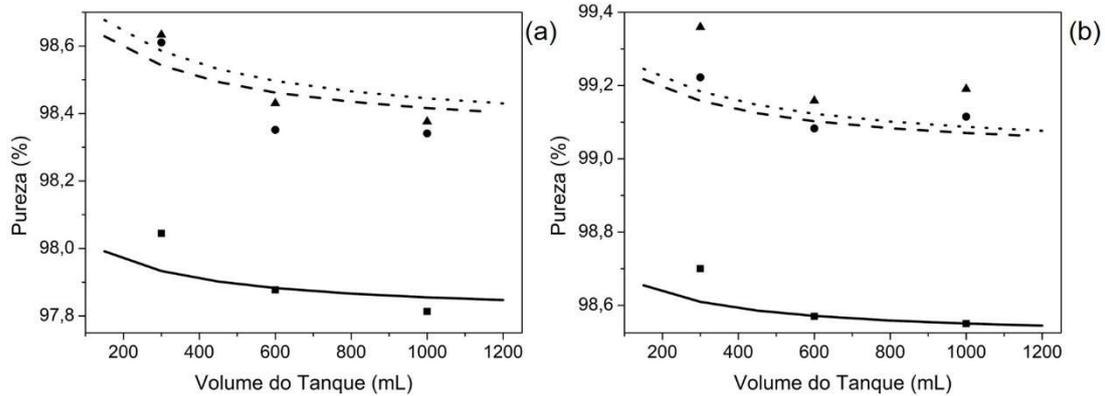


Figura 28. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pureza do metano produzido com tempo de alimentação de 15 min (a) e 13 min (b) em diferentes volumes de tanque de equalização e vazão de purga (dados experimentais: ■ maior vazão de purga, ● menor vazão de purga, e ▲ sem purga; modelagem: ... maior vazão de purga, -- menor vazão de purga, e — sem purga).

Os resultados apresentados na Figura 28 demonstram que em todos os casos investigados obteve-se pureza maior que 97,8% (regulamentação da ANP é maior que 97%). Contudo, pode-se observar que a presença da etapa de purga proporciona um acréscimo na pureza do metano produzido. O tempo de alimentação também se mostrou influente na pureza final do produto.

Outro importante indicador a ser analisado para a escolha do processo, em virtude de regulamentações com relação a quantidade de metano que pode ser liberada na corrente de resíduo, consiste na recuperação de metano. Na Figura 29 são apresentados os valores de recuperação obtidos para diferentes volumes de tanque de equalização, tempo de alimentação e empregando ou não a etapa de purga.

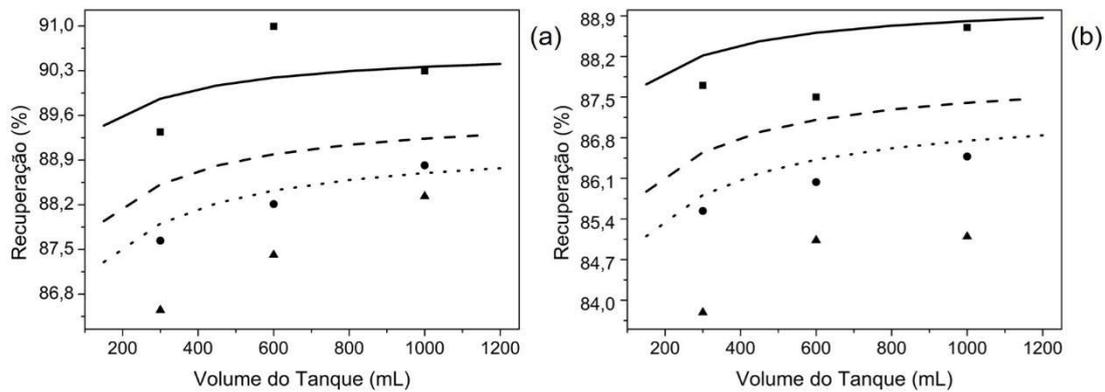


Figura 29. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a recuperação de metano com tempo de alimentação de 15 min (a) e 13 min (b) em diferentes volumes de tanque de equalização e vazão de purga (dados experimentais: ■ maior vazão de purga, ● menor vazão de purga, e ▲ sem purga; modelagem: ··· maior vazão de purga, -- menor vazão de purga, e — sem purga).

A Figura 29 mostra que a recuperação de metano no processo AMP aumenta quando a etapa de purga não é realizada. Contudo, o uso de purga aumenta a pureza do metano, tornando possível aumentar a vazão de alimentação ou mesmo o tempo da etapa de adsorção. De forma análoga à pureza, a recuperação de metano é mais afetada por alterações nas condições de alimentação (vazão e tempo de alimentação) que pelo volume do tanque de equalização. Outro indicador usado para escolha de processo e/ou do adsorvente usado consiste na produtividade do adsorvente, este indicador apresenta-se vantajoso por relacionar a quantidade de metano produzida com a quantidade de adsorvente necessária, e de forma paralela ao custo do processo e/ou o volume ocupado pelo equipamento. O comportamento da produtividade para as situações testadas é apresentado na Figura 30.

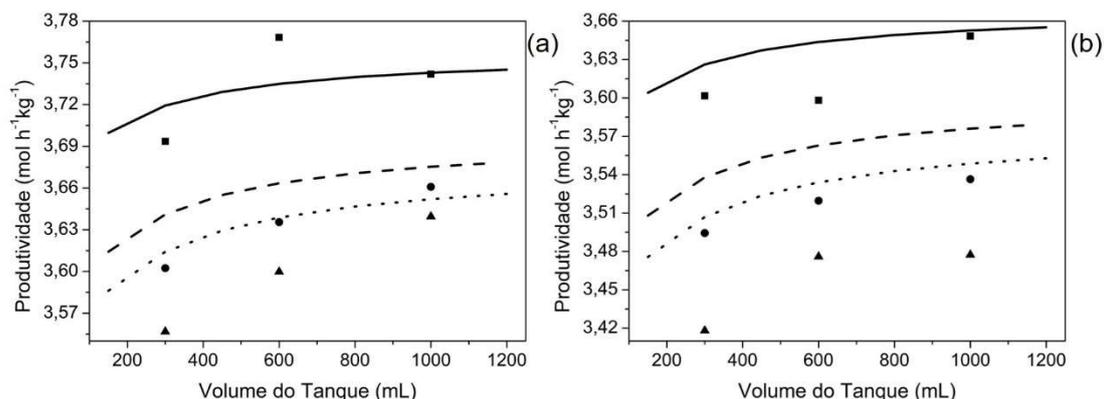


Figura 30. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a produtividade de metano com tempo de alimentação de 15 min (a) e 13 min (b) em diferentes volumes de tanque de equalização e vazão de purga (dados experimentais: ■ maior vazão de purga, ● menor vazão de purga, e ▲ sem purga; modelagem: ··· maior vazão de purga, -- menor vazão de purga, e — sem purga).

Novamente, a produtividade apresenta-se influenciada de forma mais evidente pelo tempo de adsorção e a presença da etapa purga, que pelo volume do tanque de equalização. Os dados mostram que a utilização de purga apresenta influência negativa na produtividade, já o tempo de adsorção apresenta uma dependência positiva com a produtividade do adsorvente.

Uma das vantagens da utilização da modelagem matemática como ferramenta na análise do processo e aumento de escala, consiste na estimativa da quantidade de energia consumida para produzir um mol de metano. Tal indicador apresenta relativa importância, uma vez que processos AMP não demandam de uma quantidade significativa de insumos, e desta forma, o custo operacional baseia-se basicamente nos gastos energéticos. Os gastos energéticos estimados para diferentes condições operacionais são apresentados na Figura 31.

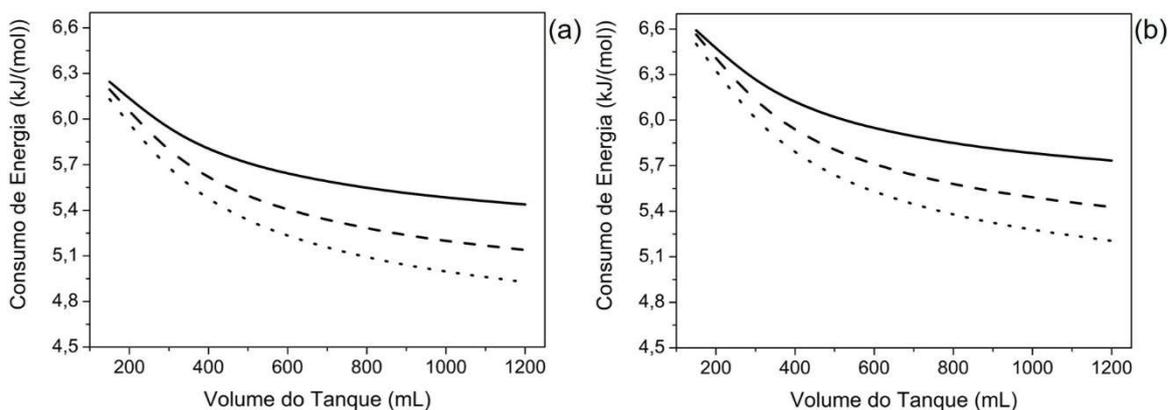


Figura 31. Valores previstos pelo modelo para o consumo energético do processo AMP para produzir metano com tempo de alimentação de 15 min (a) e 13 min (b) em diferentes volumes de tanque de equalização e vazão de purga (modelagem:  $\cdots$  maior vazão de purga,  $--$  menor vazão de purga, e  $-$  sem purga).

Pode-se visualizar na Figura 31 que de forma semelhante a recuperação e a produtividade, a energia gasta é influenciada de forma positiva pelo aumento do tempo de alimentação. Contudo, tanques menores que 600 ml apresentam um aumento expressivo no consumo de energia. Outro importante resultado consiste no fato que a presença da purga reduz a energia consumida, uma vez que aumenta a eficiência da equalização, aproveitando uma maior quantidade de gás presente no interior da coluna e reduzindo o trabalho necessário para remover o gás da coluna na etapa de dessorção.

Com os resultados obtidos, mostrou-se que é possível obter metano dentro das especificações requeridas pela ANP para ser comercializado como tal ou mesmo pressurizado e injetado em linhas de transmissão de gás natural usando processos AMP simplificados apresentando somente duas colunas. A substituição de uma coluna por um tanque de equalização mostrou-se uma alternativa vantajosa para a redução do custo de implantação, sem comprometer a continuidade dos processos que precedem o refino do biogás, como também mantendo a eficiência do processo. Outros cronogramas operacionais, com uma segunda etapa de equalização por exemplo, e/ou uma recirculação do produto, podem ser testadas no intuito de aumentar a eficiência do processo, quando empregado processos AMP com três ou mais colunas e/ou a utilização de um tanque de equalização.

Os erros relativos apresentados na predição dos indicadores dos indicadores de eficiência são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14. Desempenho do modelo na predição do Ciclo AMP com 2 colunas e um tanque.

Experimento	Desvio na Pureza (%)	Desvio na Recuperação(%)	Desvio na Produtividade(%)
3	0,1	0,6	0,7
4	0,0	0,9	0,9
5	0,0	0,1	0,0
6	0,1	1,0	1,1
7	0,1	0,9	0,8
8	0,1	0,5	0,4
9	0,0	1,6	1,6
10	0,1	1,2	1,1
11	0,1	0,4	0,3
12	0,1	0,6	0,7
13	0,0	1,3	1,3
14	0,0	0,1	0,1
15	0,1	1,2	1,2
16	0,0	1,2	1,2
17	0,0	1,1	1,1
18	0,2	2,4	2,6
19	0,0	1,6	1,7
20	0,1	1,9	1,7

#### 5.4.3 Ciclos com três colunas e um tanque

Um resumo das condições experimentais testadas empregando três colunas de adsorção e um tanque de equalização, juntamente com os valores obtidos para três indicadores de eficiência (pureza, recuperação e produção) são apresentados na Tabela 15.

Foram realizados diferentes experimentos, todos empregando duas etapas de equalização, nos quais foi alterada a posição da etapa de aguardo para entrar em operação (AG), entre antes e depois da primeira equalização de pressão (cronograma 1 e 2). Também, foi testado a substituição da etapa de AG por uma etapa de pressurização empregando o produto (metano) após a segunda equalização de pressurização (cronograma 3). No cronograma 4 foi testada a utilização de uma etapa de recirculação de metano, denominado *LEAD/TRIM*, e sua influência na pureza e recuperação.

Tabela 15. Dados experimentais obtidos para os ciclos AMP com três colunas e um tanque de equalização

Exp.	Cronograma	Tempo de Adsorção (min)	Pur. de Metano (%)	Rec. de Metano (%)	Produtividade (mmol h <sup>-1</sup> kg <sup>-1</sup> )
21	1	15	97,16	93,5	2,613
22	1	13	98,39	92,1	2,472
23	2	15	97,21	92,9	2,524
24	2	13	98,35	91,0	2,474
25	3	15	93,64	94,4	2,588
26	3	13	96,99	92,3	2,440
27	4	13	96,92	91,2	2,449
28	4	15	93,33	95,1	2,581
29	4	13	96,90	91,8	2,433
30	4	15	93,97	93,8	2,608

Analisando a qualidade do metano produzida, observa-se a partir da Tabela 15 que no cronograma 1 apresentou-se, em ambos os casos testados, pureza final satisfatória de acordo com os padrões exigidos pela Agência Nacional do Petróleo (ANP). Observa-se na Figura 32 que o modelo matemático descreveu de forma satisfatória os dados obtidos. A partir da análise dos dados obtidos pela modelagem matemática, observa-se que índices de pureza mais elevados podem ser obtidos com a redução do tempo da etapa de adsorção.

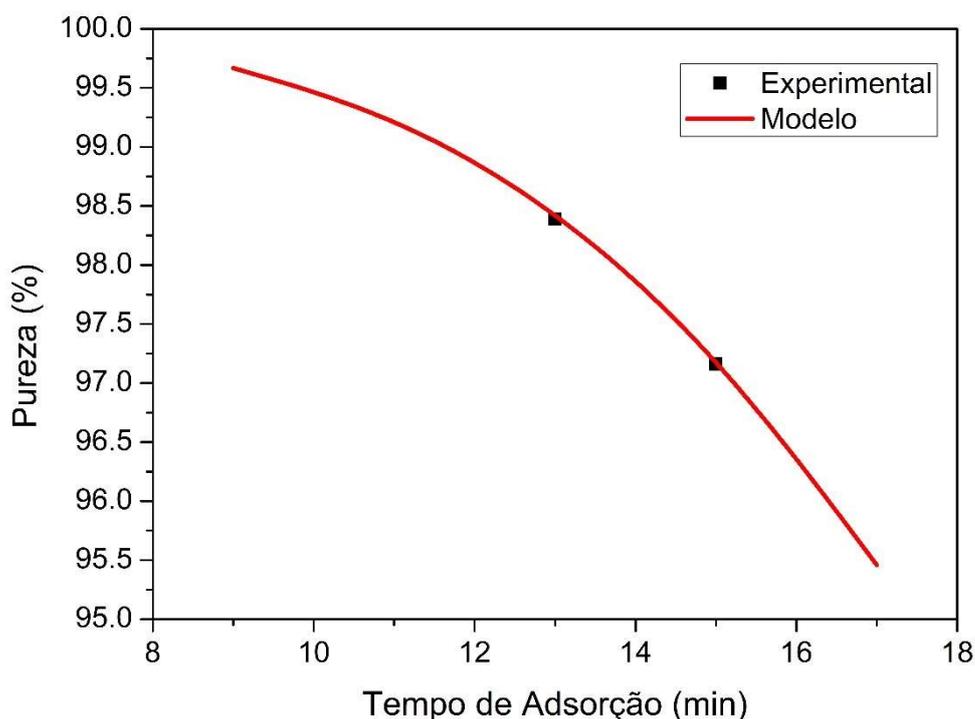


Figura 32. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a Pureza de metano em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 1.

Enquanto que a pureza de metano é inversamente dependente do tempo da etapa de adsorção, observa-se na Figura 33 que a recuperação de metano é diretamente dependente da duração da etapa de adsorção, alcançando valores mais elevados quanto maior for a duração desta etapa. Também, pode-se observar na Figura 33 que a modelagem matemática do processo se mostrou eficiente em prever o comportamento da recuperação de metano em função do tempo de adsorção.

Observa-se que as recuperações obtidas no cronograma 1 de três colunas foram superiores aos obtidos nos experimentos de 2 colunas, isso se deve principalmente a adição de uma etapa extra de equalização de pressão, a qual reduz a quantidade de metano perdida na corrente de dessorção. Dessa forma, em elevados tempos de adsorção tem-se baixos valores de pureza e elevados valores de recuperação, ocorrendo o contrário em baixos valores de tempo de adsorção.

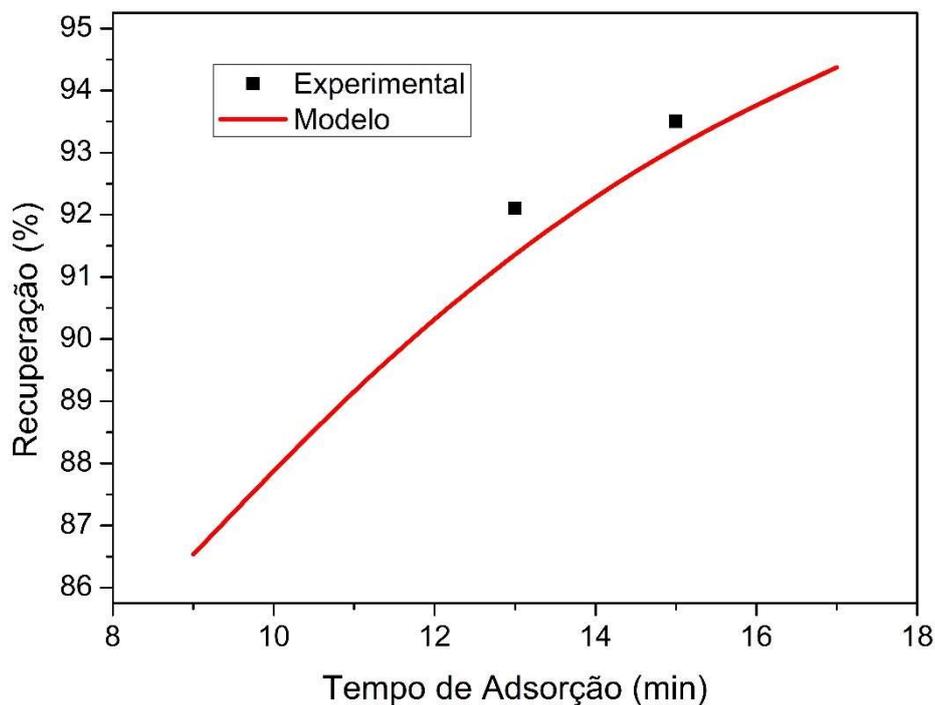


Figura 33. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a recuperação de metano em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 1.

Nesse cenário, um importante indicador consiste na produtividade por unidade mássica do adsorvente, sendo apresentado na Figura 34 os valores obtidos para os experimentos AMP de três colunas empregando o cronograma 1. Observa-se que a predição do modelo matemático apresenta uma boa predição do comportamento desse indicador. De forma semelhante à recuperação, a produtividade é favorecida por elevados valores de tempo de alimentação.

Em virtude da utilização de uma coluna extra, os ciclos AMP de três colunas utilizam 50% mais adsorvente que os ciclos de duas colunas e dessa forma, mesmo com o acréscimo adquirido na recuperação, os valores de produtividade dos ciclos de três colunas foram inferiores às apresentadas pelos ciclos de duas colunas. Baixos valores de produtividade representam custos de instalação maiores para uma mesma capacidade de produção de metano.

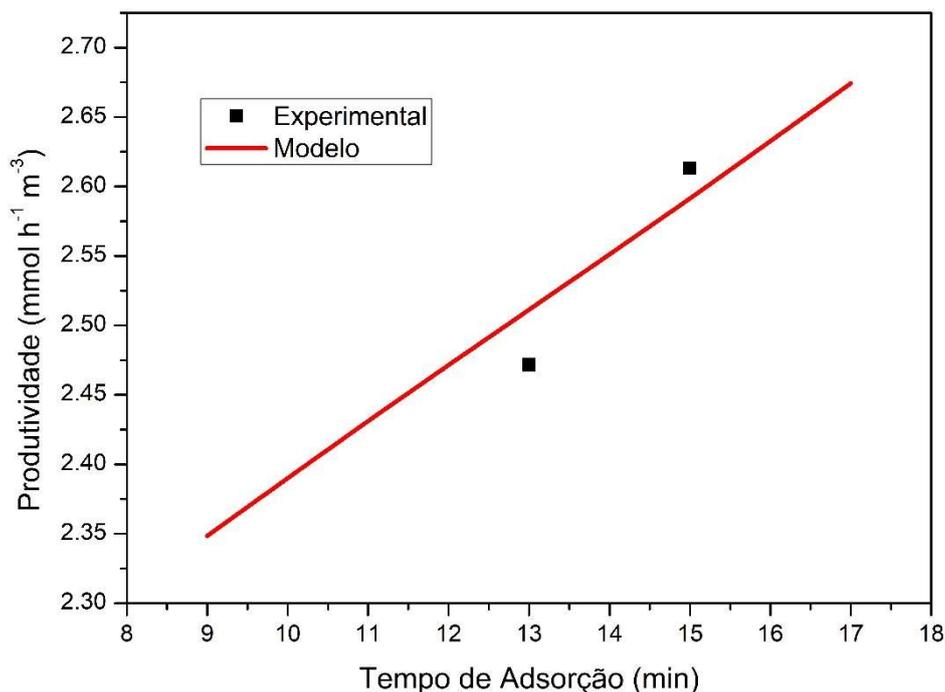


Figura 34. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a produtividade de metano do adsorvente em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 1.

Como citado anteriormente, as PMCs tem suas seletividades ao dióxido de carbono relacionada com a lenta difusão do metano no interior de seus microporos, que por sua vez, apresenta uma dependência com a pressão, representada pela lei de Darken (YANG, 1987). Dessa forma, a pressão no interior do leito durante a etapa de AG, pode vir a influenciar nas quantidades de metano na fase adsorvida e gasosa, e dessa forma, na recuperação do ciclo AMP.

Dessa maneira, os ciclos AMP utilizando o cronograma 1, realizavam esta etapa logo após a etapa de adsorção com o leito na pressão em torno de 5 bar, enquanto que os ciclos AMP que utilizaram o cronograma 2, realizaram a etapa AG após a primeira equalização de despressurização (ver Figura 13) onde a pressão no interior do leito de adsorção é reduzida para em torno de 3 bar. Assim, na Figura 35 é apresentada a pureza de metano obtida empregando ciclos AMP de três colunas operados de acordo com o cronograma 2.

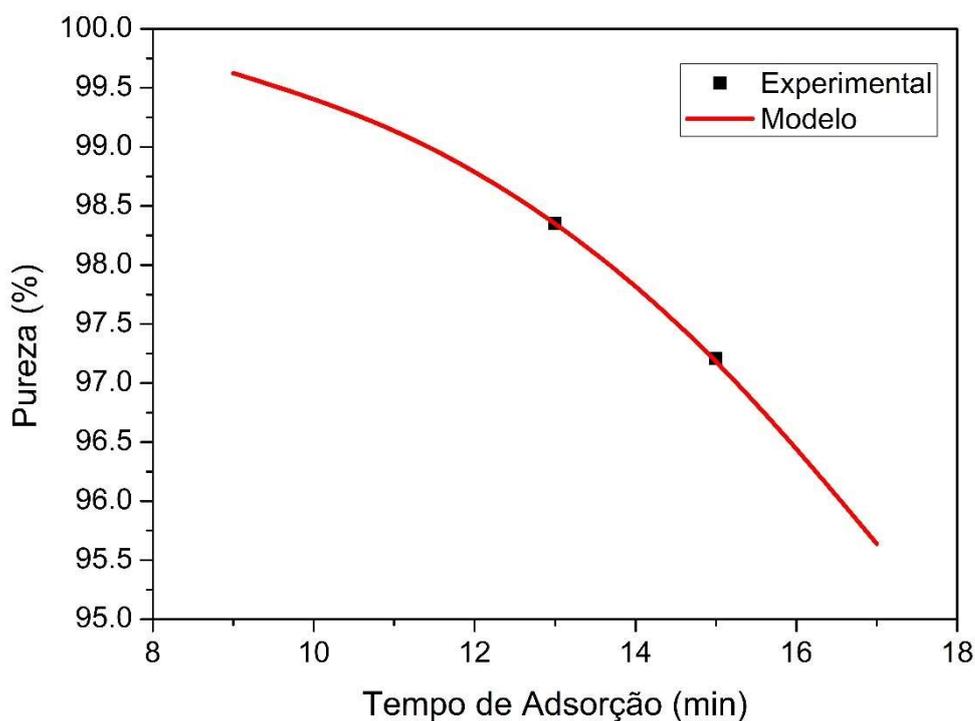


Figura 35. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a Pureza de metano em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 2.

Observa-se na Figura 35 que a predição obtida pela modelagem matemática representa com elevada eficiência os dados experimentais obtido. Comparando as Figura 35 Figura 32, como também a Tabela 15, percebe-se que a pureza de metano obtida com a utilização dos cronogramas 1 e 2 é bastante semelhante. Tal comportamento se deve ao fato de que ambos os cronogramas são semelhantes quando se trata das etapas de adsorção (equalização de pressurização e adsorção), e dessa forma a eficiência da adsorção não é alterada.

Na Figura 36 são apresentados os valores de recuperação de metano obtidos a partir da utilização de ciclos AMP empregando o cronograma 2. Observa-se que a predição do modelo matemático descreve com elevada eficiência os dados experimentais obtidos. Comparando as Figura 33 e Figura 36, observa-se que os valores de recuperação obtidos empregando o cronograma 2 foram menores que os apresentados pela utilização do cronograma 1, mostrando a influência da posição da etapa AG na dessorção.

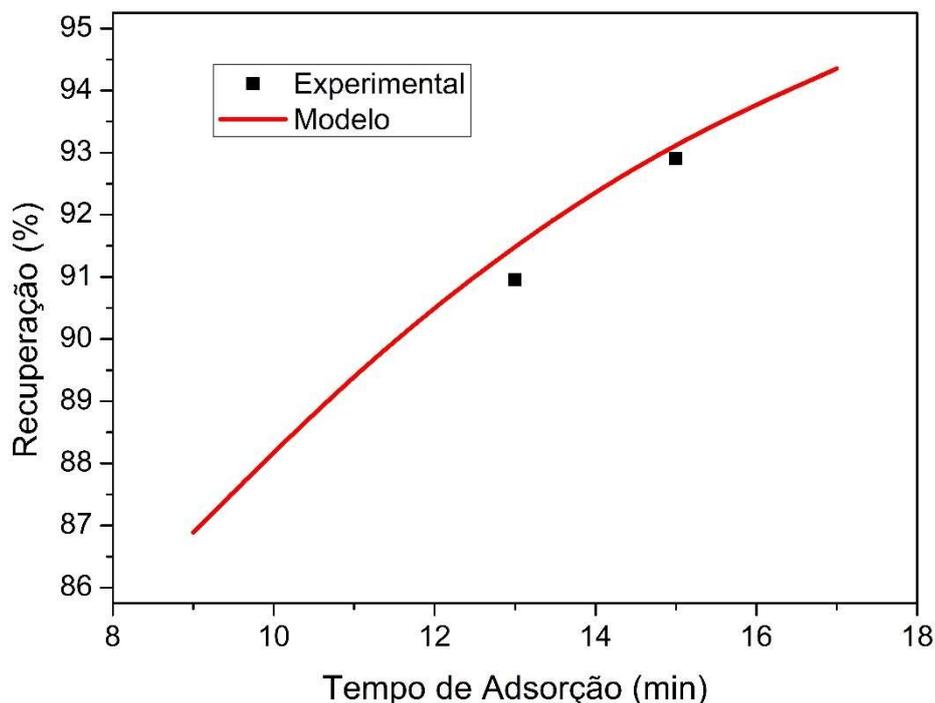


Figura 36. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a recuperação de metano em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 2.

A menor recuperação do cronograma 2 se deve ao fato de que a baixa difusão do metano afeta não somente a quantidade adsorvida de metano, como também a quantidade dessorvida. Nos ciclos AMP empregando o cronograma do tipo 2, o leito permanece por mais tempo em pressões abaixo da pressão de adsorção, o que aumenta o tempo fornecido para que ocorra a dessorção do metano, e por sua vez quantidade de metano removida do adsorvente. Este efeito, resulta em uma maior quantidade de metano perdida na etapa de dessorção, e dessa forma, uma menor recuperação. Assim, para adsorvente com seletividade cinética é desejável que a etapa de AG seja realizada em pressões próximas a qual é realizada a etapa de Adsorção.

Na Figura 37 é apresentada a produtividade de metano dos ciclos AMP empregando o cronograma 2. Pode-se observar que a modelagem matemática do processo se mostrou eficiente na predição dos valores experimentais. Em virtude da menor recuperação apresentada pela utilização do cronograma 2 em relação ao 1, as produtividades também se mostraram inferiores.

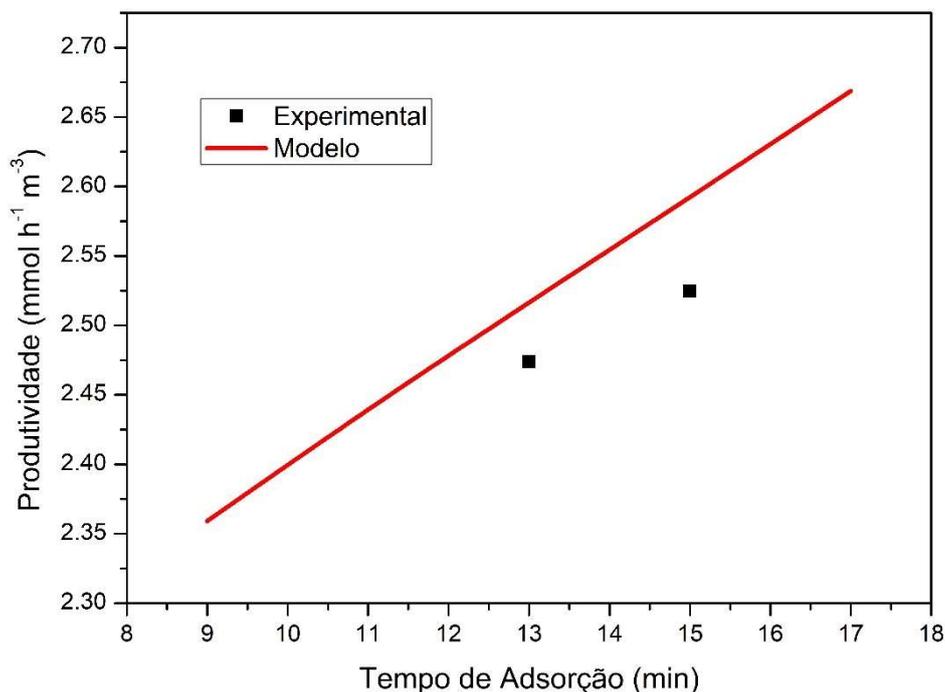


Figura 37. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a produtividade de metano do adsorvente em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 2.

Outra alternativa para a utilização de etapas AG em ciclos de 3 colunas consiste na substituição da pressurização com a alimentação pela pressurização com metano. A utilização da pressurização com o produto, torna a saída contínua com vazão variada, em virtude de que quando o leito entra em operação (etapa de adsorção) o mesmo já se encontra pressurizado, e a produção de metano inicia-se quase que simultaneamente ao início da etapa.

Na Figura 38 são apresentados os valores de pureza obtidos a partir dos experimentos AMP empregando o cronograma 3, juntamente com os valores previstos pela modelagem matemática. Observa-se que os valores previstos pela modelagem matemática representam de forma eficiente os dados experimentais.

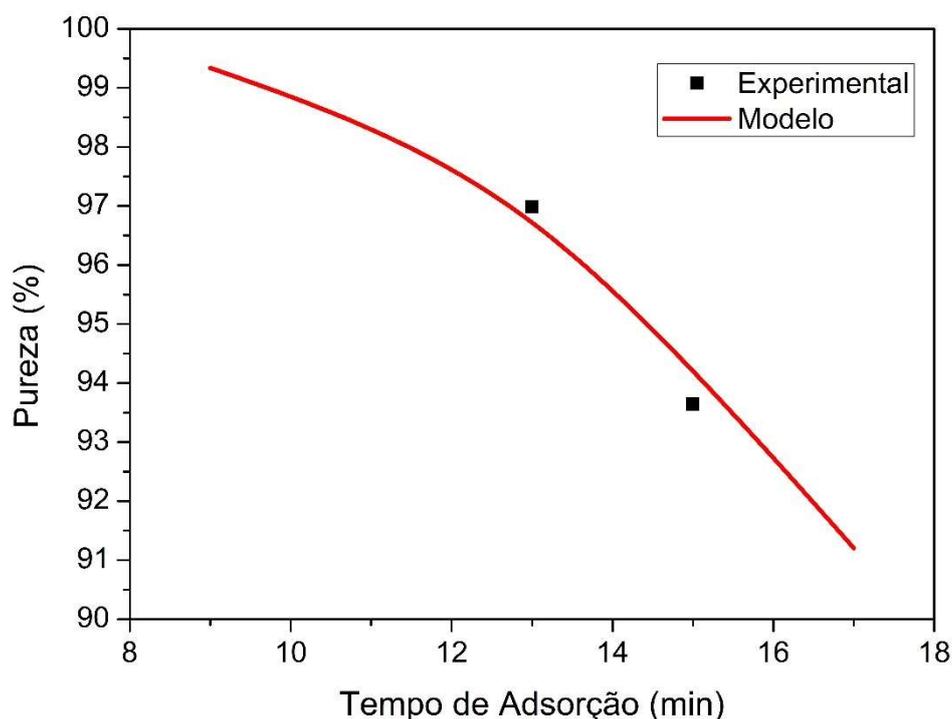


Figura 38. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a Pureza de metano em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 3.

Comparando os valores de pureza obtidos para os ciclos AMP empregando o cronograma 3, observa-se que os mesmos foram relativamente inferiores que os cronogramas 1 e 2. Isso se deve ao fato de que quando é realizada a pressurização com o produto, o adsorvente entra em contato com gás contendo alto teor de metano, fazendo com que os sítios ativos do adsorvente sejam preenchidos pelo mesmo. Quando a etapa de adsorção se inicia, é necessário a substituição das moléculas de metano adsorvida por dióxido de carbono.

Dessa forma, apesar da difusão do  $\text{CO}_2$  ser rápida, esse processo acaba por ser limitado pela difusão de saída do metano, ocasionando um decréscimo na quantidade de dióxido de carbono adsorvida e assim, redução da pureza final. Dessa maneira, o uso de pressurização com o produto deve ser evitado, deixando o seu uso restrito a casos em que é necessária a continuidade da vazão de saída. Para estes casos, um índice de pureza maior pode ser atingido a partir da redução do tempo de adsorção.

Na Figura 39 são apresentados os valores do índice de recuperação de metano obtidos experimentalmente e a partir da predição por modelagem matemática para os ciclos AMP empregando o cronograma 3. Observa-se que o modelo matemático do processo se mostrou eficiente na predição do índice de recuperação.

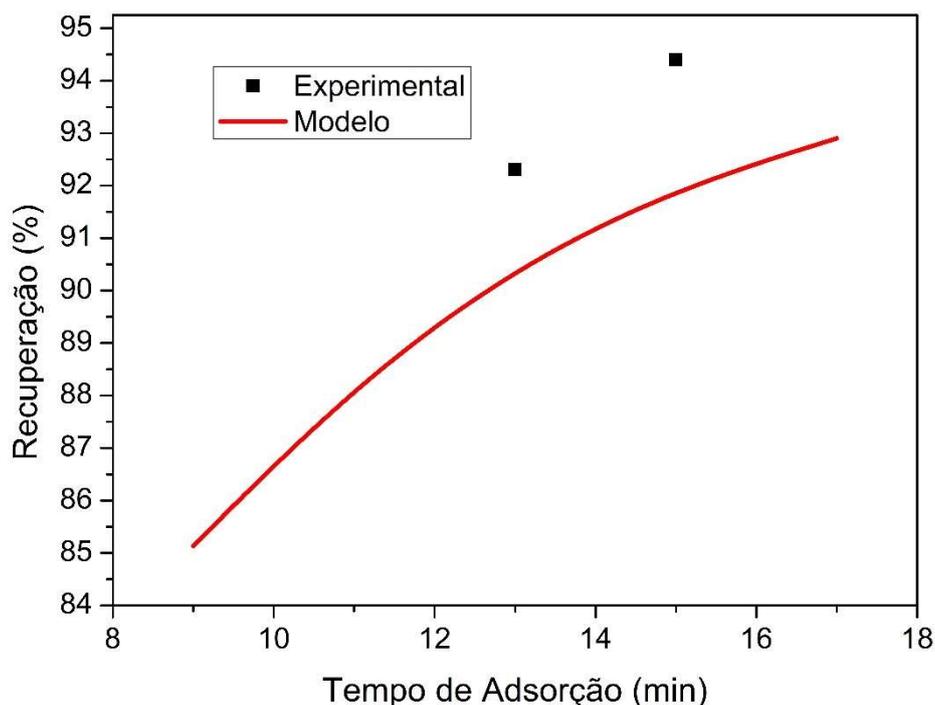


Figura 39. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a recuperação de metano em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 3.

Comparando os valores de recuperação apresentados na Figura 39 com os outros valores do referido índice para os outros cronogramas de 3 colunas apresentados anteriormente, percebe-se que os valores obtidos foram maiores. Isso está relacionado principalmente à ausência da etapa AG e à consequente realização das etapas de dessorção em forma sequencial e rápida, reduzindo a quantidade de metano dessorvida, e dessa forma, as perdas de metano.

Na Figura 40 são apresentados os valores do índice de produtividade obtidos experimentalmente e a partir da modelagem matemática do processo AMP empregando o cronograma de operação 3. Os resultados obtidos para o referido índice mostram que o modelo apresenta uma boa capacidade de predição, como

também, valores próximos aos obtidos a partir da utilização dos cronogramas de três colunas anteriores (1 e 2).

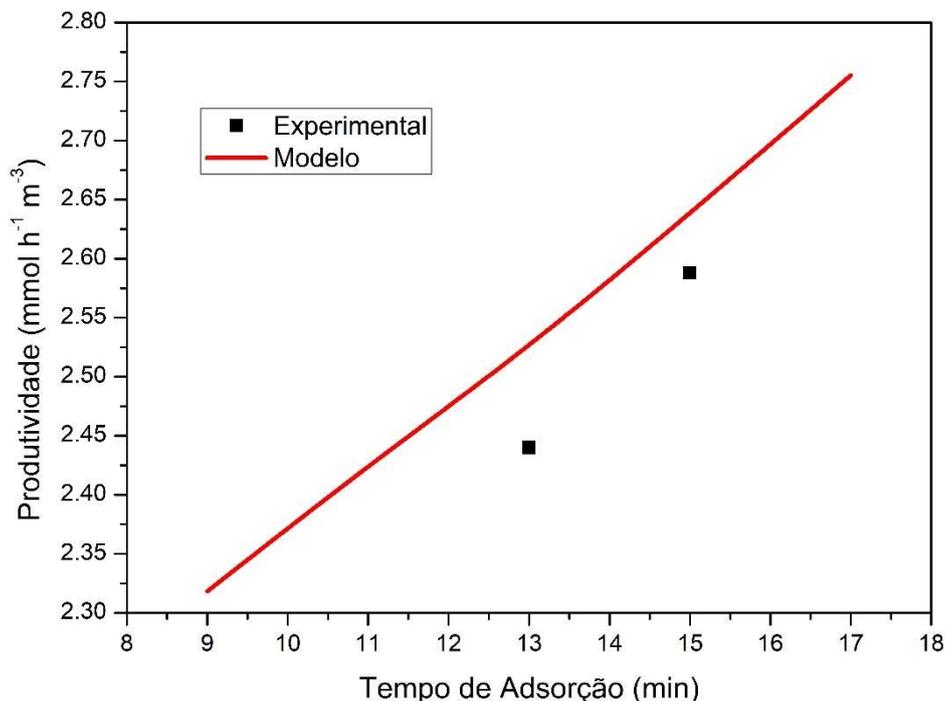


Figura 40. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a produtividade de metano do adsorvente em diferentes tempos de adsorção empregando o cronograma 3.

Outra alteração que pode ser realizada na parte adsortiva dos ciclos AMP consiste na inclusão de etapas *LEAD/TRIM*. Tais etapas consistem na prolongação da etapa de adsorção após a ruptura (*LEAD*) e a sua realimentação em uma segunda coluna previamente regenerada para adequação da concentração do gás, removendo a concentração de contaminante que exceda a especificação desejada (*TRIM*). Tais etapas podem ser eficientes no acréscimo de recuperação e produtividade, quando grandes zonas de transferência de massa estão presentes no interior do leito, como no caso da utilização de adsorventes de seletividade cinética.

Na Figura 41 são apresentados os valores obtidos experimentalmente, juntamente com a superfície contendo os valores preditos pela modelagem matemática do processo em função do tempo total de adsorção e da fração do mesmo que não foi empregada recirculação do produto. Observa-se que o tempo

total de adsorção se mostra mais influente na pureza que a fração de recirculação. Os resultados obtidos foram semelhantes aos obtidos no cronograma 3. A baixa pureza de metano obtida se deve principalmente a utilização de pressurização com o produto, semelhantemente com o ocorrido no cronograma 3.

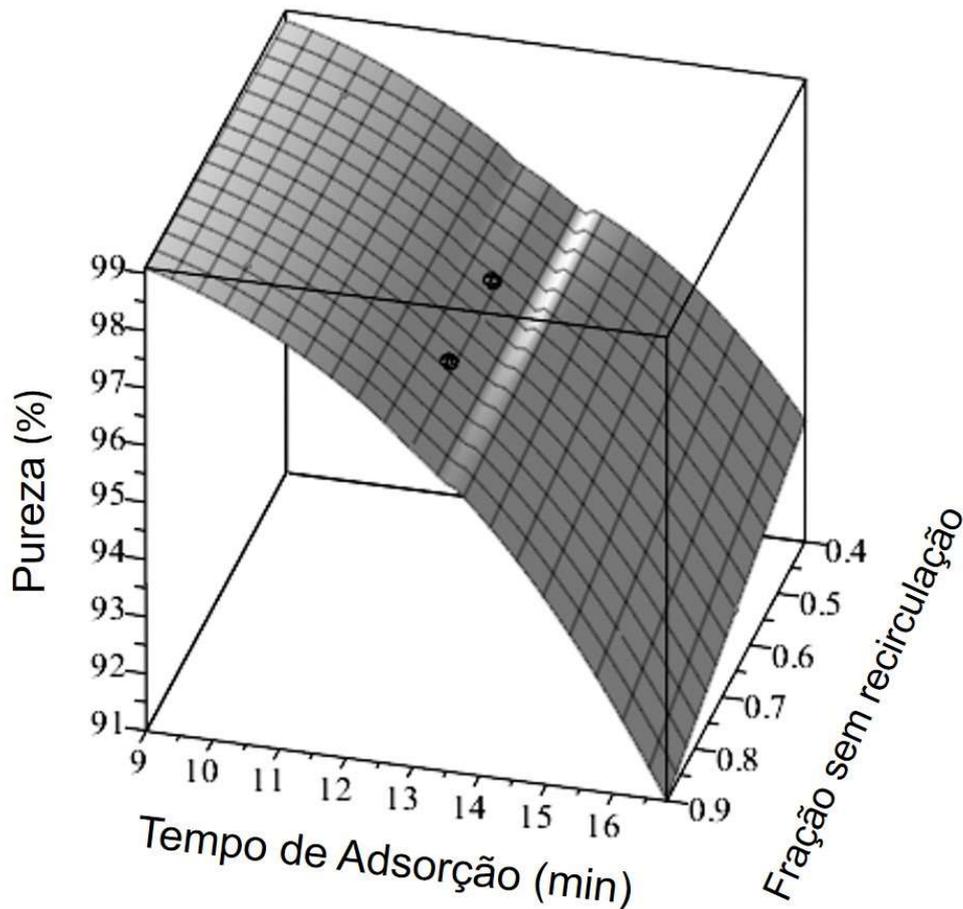


Figura 41. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a Pureza de metano em diferentes tempos de adsorção e a fração de metano sem recirculação empregando o cronograma 4.

Os valores de recuperação de metano, obtidos experimentalmente e preditos pelo modelo do processo em função do tempo de adsorção e da fração do mesmo realizada sem recirculação, são apresentados na Figura 42. De forma semelhante ao ocorrido com a pureza, a fração do tempo total de adsorção empregada como recirculação se mostrou menos influente na recuperação obtida que o tempo total de adsorção.

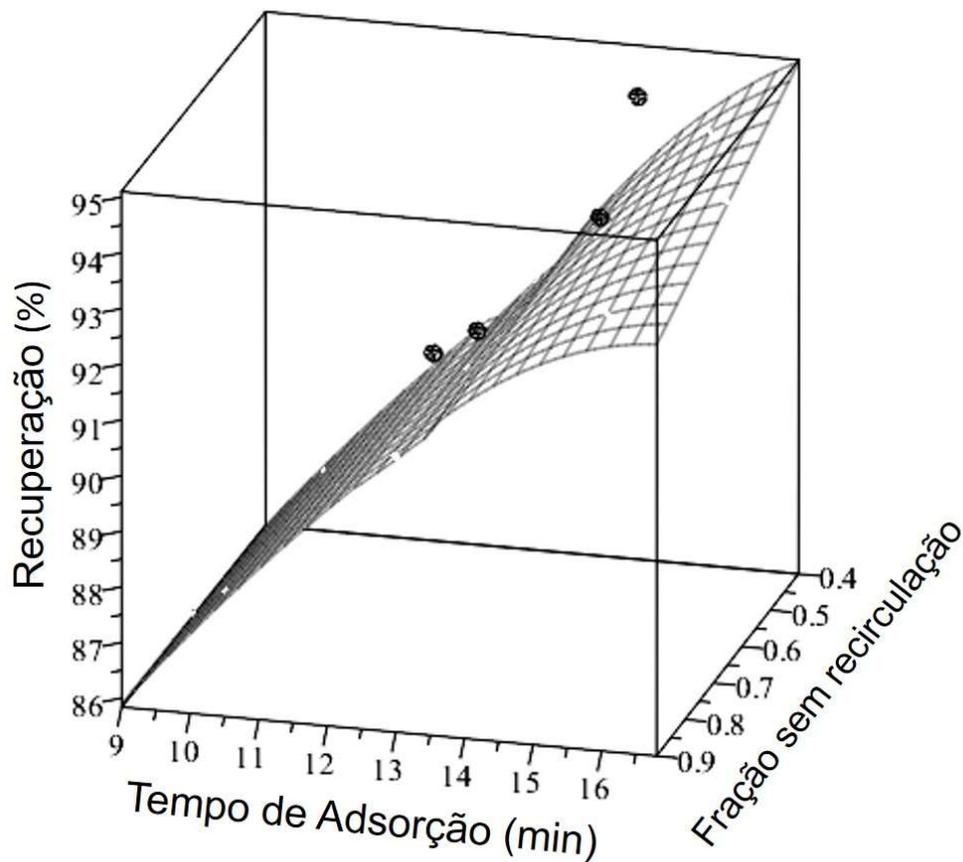


Figura 42. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a recuperação de metano em diferentes tempos de adsorção e a fração de metano sem recirculação empregando o cronograma 4.

A ineficácia na melhoria dos indicadores de pureza e recuperação de metano, pode ser justificada pelo fato de que a cinética de difusão é lenta unicamente para o metano, e dessa forma, a utilização de etapas *RINSE/TRIM* não favorecem adsorção do dióxido de carbono. Assim, a utilização dessa etapa não proporciona acréscimos na pureza obtida.

O índice de produtividade do adsorvente obtido experimentalmente e previsto pela modelagem matemática são apresentados na Figura 43. De forma análoga aos cronogramas anteriores, a produtividade é favorecida por acréscimos no tempo total de adsorção, sofrendo pouca influência pela fração de tempo de adsorção utilizada sem recirculação.

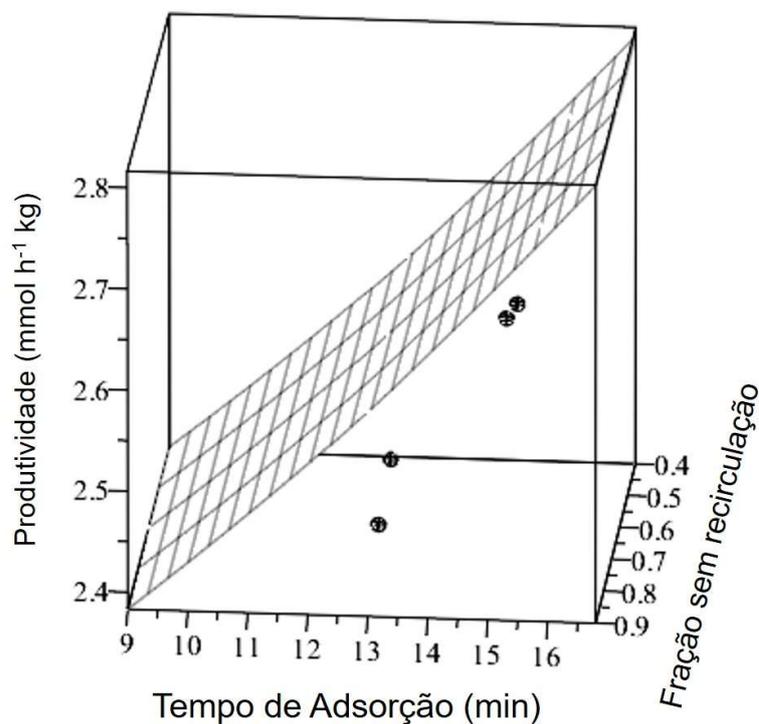


Figura 43. Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a produtividade de metano do adsorvente em diferentes tempos de adsorção e fração de metano sem recirculação empregando o cronograma 4.

Na Figura 44 são apresentados o consumo energético na etapa de dessorção, em diferentes tempos de adsorção em ciclos AMP empregando os cronogramas 1-3. Pode-se se observar que os cronogramas 1 e 2 apresentaram inclinação semelhante, sendo que em todos os casos o cronograma 2 demandou uma quantidade maior de energia. Tal comportamento se deve ao fato de que a posição da etapa AG no cronograma 2, ocasiona a presença de uma maior quantidade de gás (em sua maioria metano) a ser removida pela bomba de vácuo na etapa de dessorção, ocasionando um maior consumo energético.

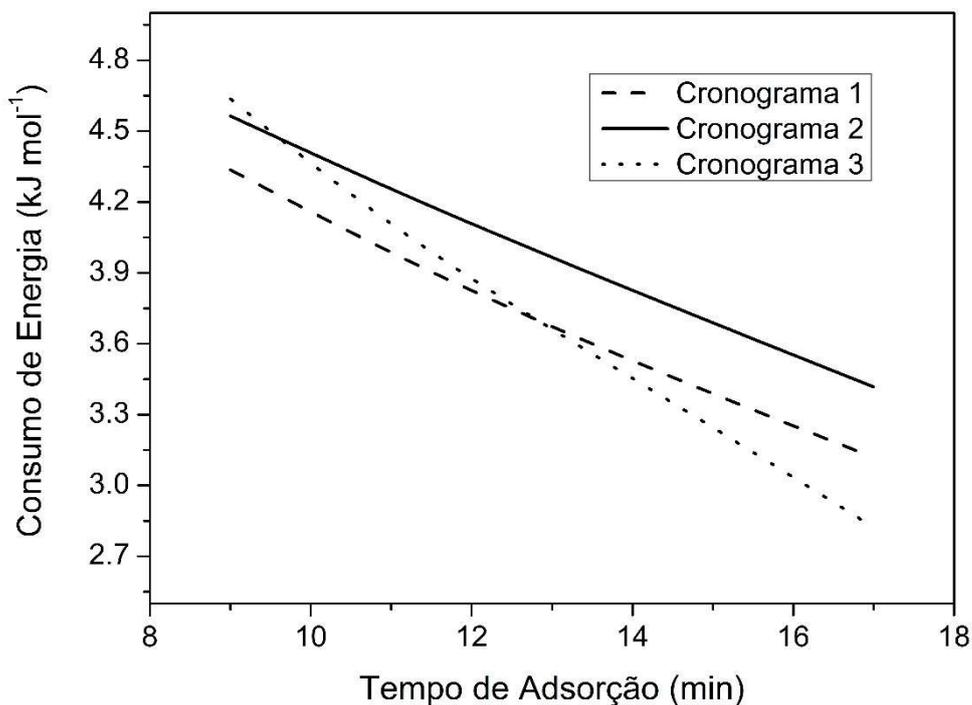


Figura 44. Valores previstos pelo modelo para o gasto energético na etapa de dessorção, para a produção de metano em diferentes tempos de adsorção empregando os cronogramas 1-3.

O consumo energético do ciclo AMP empregando o cronograma 3 por sua vez, apresenta uma diferença de inclinação em virtude de alterações na quantidade de dióxido de carbono adsorvido. Os consumos energéticos previstos a partir da modelagem matemática para os ciclos AMP empregando o cronograma 4 em diferentes tempos totais de adsorção e frações de não recirculação, são apresentados na Figura 45. De forma análoga a pureza, recuperação e produtividade, o consumo energético mostrou forte dependência em relação ao tempo total de adsorção, enquanto que fraca dependência à variações na fração de não recirculação.

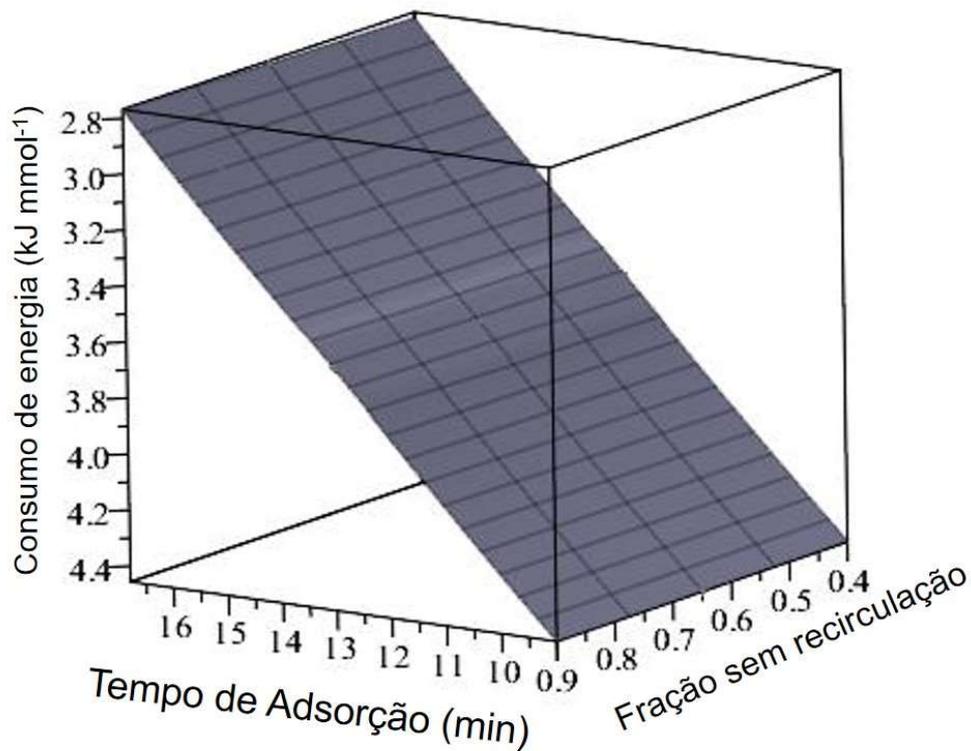


Figura 45. Valores previstos pelo modelo para a o gasto energético na etapa de dessorção, para a produção de metano em diferentes tempos de adsorção e fração de metano sem recirculação, empregando o cronograma 4.

Comparando os diferentes ciclos AMP de 3 colunas estudados nesta seção, percebe-se que a maior recuperação foi obtida em ciclos que apresentam pressurização com o produto, entretanto estes mesmos ciclos se mostraram ineficientes quanto ao indicador pureza. Por sua vez, os melhores valores do indicador pureza foram apresentados pelos ciclos AMP utilizando os cronogramas 1 e 2. Em todos os ciclos AMP com 3 colunas a produtividade do adsorvente obtida foi significativamente inferior a apresentada pelos ciclos AMP de duas colunas.

Os erros relativos apresentados na predição dos indicadores dos indicadores de eficiência são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16. Desempenho do modelo na predição do Ciclo AMP com 3 colunas e um tanque.

Tempo de Alimentação (min)	Desvio na Pureza (%)	Desvio na Recuperação(%)	Desvio na Produtividade(%)
21	1,4	2,2	3,9
22	1,1	1,2	4,8
23	1,2	1,4	0,3
24	1,1	2,5	4,8
25	3,5	4,2	2,4
26	2,8	0,4	8,1
27	1,0	0,1	1,6
28	1,1	1,2	1,1
29	1,2	1,2	0,3
30	1,4	2,0	1,7

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se o processo de adsorção modulada usando peneira molecular de carbono para a separação de uma mistura contendo metano e dióxido de carbono. Inicialmente foram obtidos dados de equilíbrio e cinético de adsorção em batelada para os sistemas monocomponente. O segundo passo adotado consistiu em avaliar o comportamento do adsorvente frente à mistura dos gases em coluna de fixo. Por último, avaliou-se o desempenho de diferentes cronogramas de operação na eficiência de processos AMP para a produção de metano. As conclusões obtidas foram as seguintes:

- O modelo de Langmuir multísítio proposto por Nitta (1984) apresentou-se eficiente em descrever os dados de equilíbrio monocomponente, bem como em prever o comportamento do sistema binário;
- O modelo cinético proposto, considerando as resistências a difusão no interior do microporo, bem como à resistência em virtude de uma barreira na entrada do microporo, representou de forma eficiente os dados experimentais.
- Os dados de equilíbrio e cinéticos mostraram a presença de uma seletividade elevada do material para com o dióxido de carbono;
- Os dados cinéticos binários em coluna de leito fixo mostraram que o adsorvente apresenta grande potencial de ser utilizado na separação da mistura, apresentando elevada seletividade para com o dióxido de carbono.
- O modelo de leito fixo apresentou elevada eficiência em prever o comportamento tanto da composição na saída do leito como o perfil de temperatura no interior do leito;
- O processo AMP do tipo Skarstrom mostrou-se capaz de produzir metano a partir de uma mistura contendo 60% de CH<sub>4</sub> e 40% de CO<sub>2</sub>, com teor superior ao exigido pela ANP;
- A utilização de um tanque de equalização mostrou-se uma alternativa válida para redução do custo de implantação e de operação bem

como para manter a continuidade do processo de produção de biogás sem grandes perdas de eficiência;

- A posição da etapa AG no cronograma de operação de ciclos AMP se mostrou influente na recuperação de metano e pouco influente na pureza obtida;
- A utilização de pressurização com produto ocasionou um acréscimo no indicador recuperação de metano, entretanto apresentou influência negativa na pureza obtida;
- A utilização de etapas *LEAD/TRIM* não se mostrou eficaz para nenhum dos indicadores analisados;
- Ciclos AMP de duas colunas apresentaram maiores perdas de metano, entretanto mostraram índices de produtividade de metano por massa de adsorvente melhores que os obtidos em ciclos de três colunas.
- Para o caso de pequenas unidades, torna-se viável a utilização de ciclos AMP de duas colunas e um tanque, em virtude de seu menor custo de instalação quando comparado a ciclos com 3 colunas e a possibilidade de alimentação de forma contínua;
- Pode-se ressaltar que a modelagem matemática se mostrou eficiente na predição do comportamento dos ciclos AMP, podendo ser utilizada dessa forma na otimização e no projeto de plantas para a utilização da tecnologia junta as unidades produtoras de biogás.

Dessa forma, os resultados obtidos mostram que processos do tipo AMP podem ser otimizados para diferentes usos, desde grandes unidades industriais à pequenas granjas, de duas formas, que podem ser aplicadas em conjunto ou separadamente. A primeira consiste na escolha de um adsorvente que apresenta boa seletividade e baixo custo, e a outra é representada pelas escolhas operacionais, como número de colunas, presença de tanque de equalização e origem da corrente de purga.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADINATA, Donni; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri; AROUA, Mohd Kheireddine. Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbon by pore sizes modification with benzene for methane selective separation. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 88, n. 6, p. 599–605, 2007.

AGARWAL, Anshul; BIEGLER, Lorenz T.; ZITNEY, Stephen E. Simulation and Optimization of Pressure Swing Adsorption Systems Using Reduced-Order Modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 48, n. 5, p. 2327–2343, 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie071416p>>

AGUEDA, Vicente I. et al. Adsorption and diffusion of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in UTSA-16 metal-organic framework extrudates. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 124, p. 159–169, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2014.08.039>>

ALI SHAH, Fayyaz et al. Microbial ecology of anaerobic digesters: The key players of anaerobiosis. **The Scientific World Journal**, [s. l.], v. 2014, n. February, 2014.

ALONSO-VICARIO, A. et al. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 134, n. 1–3, p. 100–107, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.014>>

AMAROLI, T. et al. A study of ETS-4 molecular sieves and of their adsorption of water and ammonia. **Journal of Materials Chemistry**, [s. l.], v. 10, p. 1699–1705, 2000.

ANDRIANI, Dian et al. A Review on Optimization Production and Upgrading Biogas Through CO<sub>2</sub> Removal Using Various Techniques. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [s. l.], v. 172, n. 4, p. 1909–1928, 2014. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s12010-013-0652-x>>

ANEEL. Atlas de Energia Elétrica do Brasil Parte III, Fontes não-renováveis. In: [s.l: s.n.]. p. 129–141.

ANJANEYULU, Y.; SREEDHARA CHARY, N.; SAMUEL SUMAN RAJ, D. Decolourization of industrial effluents - Available methods and emerging technologies - A review. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 245–273, 2005.

ANP. ANP 16/2008Brasil, 2008. p. 2008–2010.

ANP. Ranp 8 - 2015Brasil, 2015.

AREFI POUR, A. et al. Performance evaluation of clinoptilolite and 13X zeolites in CO<sub>2</sub> separation from CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [s. l.], v. 26, p. 1246–1253, 2015.

ARMSTRONG, Mitchell R. et al. Adsorption and diffusion of carbon dioxide on the metal-organic framework CuBTB. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 167, p. 10–17, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.03.049>>

ARYA, Aarti et al. Upgrading biogas at low pressure by vacuum swing adsorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 54, n. 1, p. 404–413, 2015.

AUGELLETTI, Rosaria; CONTI, Maria; ANNESINI, Maria Cristina. Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 140, p. 1390–1398, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.013>>

BACSIK, Zoltán et al. Selective separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for biogas upgrading on zeolite NaKA and SAPO-56. **Applied Energy**, [s. l.], v. 162, p. 613–621, 2016.

BAE, Y. S.; LEE, C. H. Sorption kinetics of eight gases on a carbon molecular sieve at elevated pressure. **Carbon**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 95–107, 2005.

BAERLOCHER, Christian; MCCUSKER, Lynne B.; OLSON, David H. **Atlas of Zeolite Framework Types**. New York: Elsevier, 2007.

BEN-MANSOUR, R. et al. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. **Applied Energy**, [s. l.], v. 161, p. 225–255, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.011>>

BHADRA, S. J.; FAROOQ, S. Separation of methane-nitrogen mixture by pressure swing adsorption for natural gas upgrading. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 50, n. 24, p. 14030–14045, 2011.

BIRD, R. Byron; STEWART, Warren E.; LIGHTFOOT, Edwin N. **Fenômenos de Transporte**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

BISWAS, P.; AGRAWAL, S.; SINHA, S. Modeling and Simulation for Pressure Swing Adsorption System for Hydrogen Purification. **Chem. Biochem. Eng. Q.**, [s. l.], v. 24, n. 4, p. 409–414, 2010.

BORBA, Carlos Eduardo. **Estudo Do Processo De Troca Iônica Do Sistema Multicomponente Cobre-Zinco-Sódio Utilizando a Resina Amberlite Ir 120**. 2009. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP, [s. l.], 2009.

BP STATISTIC. **67 th edition Contents is one of the most widely respected**. [s.l: s.n.].

BRECK, Donald w. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. New York: Wiley, 1973.

CANEVESI, R. L. S. et al. Pressure swing adsorption for biogas upgrading with carbon molecular sieve. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, p. 8057–8067, 2018.

CARDINALI-REZENDE, Juliana et al. Prokaryotic diversity and dynamics in a full-scale municipal solid waste anaerobic reactor from start-up to steady-state conditions. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 119, n. 2012, p. 373–383, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.136>>

CAVENATI, S.; GRANDE, C. a; RODRIGUES, A E. Adsorption equilibrium of methane, carbon dioxide, and nitrogen on zeolite 13X at high pressures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [s. l.], v. 49, n. 4, p. 1095–1101, 2004.

CAVENATI, Simone; GRANDE, Carlos A.; RODRIGUES, Alírio E. Upgrade of Methane from Landfill Gas by Pressure Swing Adsorption. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 19, n. 6, p. 2545–2555, 2005. a. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef050072h>>

CAVENATI, Simone; GRANDE, Carlos A.; RODRIGUES, Alrio E. Layered Pressure Swing Adsorption for Methane Recovery from CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Streams.

**Adsorption**, [s. l.], v. 11, n. 1, p. 549–554, 2005. b.

CHAGGER, Harnit K. et al. Kinetics of adsorption and diffusional characteristics of carbon molecular sieves. **Carbon**, [s. l.], v. 33, n. 10, p. 1405–1411, 1995.

CHAKRABORTY, Anutosh et al. Theory and experimental validation on isosteric heat of adsorption for an adsorbent + adsorbate system †. [s. l.], v. 37, p. 109–117, 2008.

CHEN, Xiao Yuan et al. Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 31, p. 24399–24448, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA00666J>>

CHU, Xiao-Zhong et al. Adsorption dynamics of hydrogen and deuterium in a carbon molecular sieve bed at 77K. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 146, p. 168–175, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.036>>

CHUE, K. T. et al. Comparison of Activated Carbon and Zeolite 13X for CO<sub>2</sub> Recovery from Flue Gas by Pressure Swing Adsorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 34, n. 2, p. 591–598, 1995.

CRINI, Grégorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 97, n. 9, p. 1061–1085, 2006.

DA SILVA, Cláudio Homero Ferreira. **Alternativas Energéticas: uma visão CEMIG**. Belo Horizonte: CEMIG, 2012.

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DANTAS, T. L. P. et al. MODELING OF THE FIXED-BED ADSORPTION OF CARBON DIOXIDE AND A CARBON DIOXIDE- NITROGEN MIXTURE ON ZEOLITE 13X. [s. l.], v. 28, n. 03, p. 533–544, 2011.

DAWSON, Colby J. et al. Flexibility as an indicator of feasibility of zeolite frameworks. **Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 116, n. 30, p. 16175–16181, 2012.

DELGADO, J. M. P. Q. A critical review of dispersion in packed beds. **Heat**

**and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, [s. l.], v. 42, n. 4, p. 279–310, 2006.

DELGADO, José A. et al. Fixed-bed adsorption of carbon dioxide/methane mixtures on silicalite pellets. **Adsorption**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 5–18, 2006.

DELGADO, José A. et al. Carbon Dioxide/Methane Separation by Adsorption on Sepiolite. **Journal of Natural Gas Chemistry**, [s. l.], v. 16, n. 3, p. 235–243, 2007.

DEMIRBAS, Ayhan; TAYLAN, Osman; KAYA, Durmus. Biogas production from municipal sewage sludge (MSS). **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects**, [s. l.], v. 38, n. 20, p. 3027–3033, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/15567036.2015.1124944>>

DEUTSCH, C. A. et al. Impacts of climate warming on terrestrial ectotherms across latitude. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 105, n. 18, p. 6668–6672, 2008. Disponível em: <<http://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0709472105>>

DIAGNE, Doudou; GOTO, Motonobu; HIROSE, Tsutomu. Numerical analysis of a dual refluxed PSA process during simultaneous removal and concentration of carbon dioxide dilute gas from air. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [s. l.], v. 65, n. 1, p. 29–38, 1996.

DO AMARANTE, ODILON A. CAMARGO et al. **Atlas do Potencial Eólico Brasileiro**. Brasília.

ELETROBRAS. **Panorama da Energia Nuclear no Mundo**. [s.l: s.n.].

ESTEVES, Isabel A. A. C. et al. Adsorption of natural gas and biogas components on activated carbon. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 62, n. 2, p. 281–296, 2008.

FERELLA, Francesco et al. Separation of carbon dioxide for biogas upgrading to biomethane. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 164, p. 1205–1218, 2017.

FERREIRA, Natalí Acioly de Luna et al. Avaliação das concentrações de metano gerado em um biorreator de bancada com base em parâmetros físico-químicos. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 22, n. 3, p. 473–479, 2017.

Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1413-41522017000300473&lng=pt&tlng=pt](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522017000300473&lng=pt&tlng=pt)>

FLORIDES, Georgios A.; CHRISTODOULIDES, Paul. Global warming and carbon dioxide through sciences. **Environment International**, [s. l.], v. 35, n. 2, p. 390–401, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2008.07.007>>

FORD, Simon. **Advances in Biogas**. Surrey: Pira International Ltd, 2007. v. 44

FOUST, Alan S. et al. **Principios de operaciones unitarias**. [s.l: s.n.].

FREITAS, M. M. A.; FIGUEIREDO, J. L. Preparation of carbon molecular sieves for gas separations by modification of the pore sizes of activated carbons. **Fuel**, [s. l.], v. 80, n. 1, p. 1–6, 2001.

FRISING, T.; LEFLAIVE, P. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 114, n. 1–3, p. 27–63, 2008.

GOEL, Chittrakshi; BHUNIA, Haripada; BAJPAI, Pramod K. Novel nitrogen enriched porous carbon adsorbents for CO<sub>2</sub> capture: Breakthrough adsorption study. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 346–356, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.017>>

GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Biogas to Fuel by Vacuum Pressure Swing Adsorption I. Behavior of Equilibrium and Kinetic Adsorbents. **Ind. Eng. Chem. Res.**, [s. l.], v. 46, p. 4595–4605, 2007.

GRANDE, Carlos A. et al. Electric swing adsorption as emerging CO<sub>2</sub> capture technique. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 1219–1225, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2009.01.160>>

GRANDE, Carlos A. Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption. In: **Biofuel's Engineering Process Technology**. [s.l.] : InTechOpen, 2011.

GRANDE, Carlos A. et al. High-pressure separation of CH<sub>4</sub> / CO<sub>2</sub> using activated carbon. [s. l.], v. 89, p. 10–20, 2013.

GRANDE, Carlos A.; BLOM, Richard. Utilization of Dual-PSA Technology for Natural Gas Upgrading and Integrated CO<sub>2</sub> Capture. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 26,

n. 1876, p. 2–14, 2012. a. Disponível em:  
<<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2012.06.004>>

GRANDE, Carlos A.; BLOM, Richard. Dual Pressure Swing Adsorption Units for Gas Separation and Purification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 51, n. 25, p. 8695–8699, 2012. b. Disponível em:  
<<http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie300341v>>

GUISNET, Michel; GILSON, Jean-Pierre. **Zeolites for Cleaner Technologies**. London: Imperial College Press, 2002. Disponível em:  
<<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1351418003005579>>

HASSAN, M. M.; RUTHVEN, D. M. Pressure swing air separation on a carbon molecular sieve - ii. Investigation of a modified cycle with pressure equalization and no purge. [s. l.], v. 42, n. 8, p. 2037–2043, 1987.

HEDSTRÖM, H. et al. Radon capture with silver exchanged zeolites. **Radiochimica Acta**, [s. l.], v. 100, n. 6, p. 395–399, 2012.

HEUMANN, W. L. **Industrial air pollution control systems**. [s.l.] : Macgraw-Hill, 1997.

HU, Xiayi et al. Diffusion mechanism of CO<sub>2</sub> in 13X zeolite beads. **Adsorption**, [s. l.], v. 20, n. 1, 2014.

HWANG, Kye Soon; JUN, Jae Ho; LEE, Won Kook. Fixed-bed adsorption for bulk component system. Non-equilibrium, non-isothermal and non-adiabatic model. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 50, n. 5, p. 813–825, 1995.

HWANG, Kye Soon; LEE, Won Kook. The Adsorption and Desorption Breakthrough Behavior of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Activated Carbon. Effect of Total Pressure and Pressure-Dependent Mass Transfer Coefficients. **Separation Science and Technology**, [s. l.], v. 29, n. 14, p. 1857–1891, 1994.

IPCC. Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. **Intergovernmental Panel on Climate Change, Working Group I Contribution to the IPCC Fifth Assessment Report (AR5)(Cambridge Univ Press, New York)**, [s. l.], p. 1535, 2013.

ISAH, Umar A. et al. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [s. l.], v. 102, p. 265–273, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.04.006>>

JARVIS, Richard Barry. **ROBUST DYNAMIC SIMULATION OF CHEMICAL ENGINEERING**. 1993. Imperial College of Science, Technology and Medicine, [s. l.], 1993.

JIANG, Yangyang et al. Simultaneous Biogas Purification and CO<sub>2</sub> Capture by Vacuum Swing Adsorption Using Zeolite NaUSY. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894717320120>>

JOSS, Lisa; GAZZANI, Matteo; MAZZOTTI, Marco. Rational design of temperature swing adsorption cycles for post-combustion CO<sub>2</sub> capture. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 158, n. October 2016, p. 381–394, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.10.013>>

KADAM, Rahul; PANWAR, N. L. Recent advancement in biogas enrichment and its applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 73, n. February, p. 892–903, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.167>>

KAPOOR, A.; YANG, R. T. Kinetic separation of methane-carbon dioxide mixture by adsorption on molecular sieve carbon. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 44, n. 8, p. 1723–1733, 1989.

KAPOOR, Rimika et al. Factors affecting methane loss from a water scrubbing based biogas upgrading system. **Applied Energy**, [s. l.], v. 208, n. August, p. 1379–1388, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.09.017>>

LASHOF, D. a; AHUJA, D. R. Relative Contributions of Greenhouse Gas Emissions to Global Warming. **Nature**, [s. l.], v. 344, n. 6266, p. 529–531, 1990. Disponível em: <<http://www.nature.com/doi/10.1038/344529a0>>

LEITE, José A. C. et al. Application of an anaerobic packed-bed bioreactor for the production of hydrogen and organic acids. **International Journal of Hydrogen Energy**, [s. l.], v. 33, n. 2, p. 579–586, 2008.

LI, Jinping et al. Experiments and simulations on separating a CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture using K-KFI at low and high pressures. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 184, p. 21–27, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.09.026>>

LI, Yifu et al. Surface modification to produce superhydrophobic hollow fiber membrane contactor to avoid membrane wetting for biogas purification under pressurized conditions. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 194, n. November 2017, p. 222–230, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.041>>

LIU, Liying et al. Synthesis and adsorption properties of titanosilicates ETS-4 and ETS-10 from fly ash. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 195, p. 340–345, 2011. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.046>>

LIU, Zhen et al. Multi-bed Vacuum Pressure Swing Adsorption for carbon dioxide capture from flue gas. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 81, n. 3, p. 307–317, 2011. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.037>>

LIVELY, Ryan P. et al. Hollow Fiber Adsorbents for CO<sub>2</sub> Removal from Flue Gas. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 48, n. 15, p. 7314–7324, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie9005244>%5Cn<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie9005244>%5Cn<http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ie9005244>%5Cn<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie9005244>>

LUNA, Fernando J.; SCHUCHARDT, Ulf. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Quimica Nova**, [s. l.], v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.

MA, Jinghong et al. CO<sub>2</sub>adsorption on zeolite X/activated carbon composites. **Adsorption**, [s. l.], v. 18, n. 5–6, p. 503–510, 2012.

MAKARUK, A.; MILTNER, M.; HARASEK, M. Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. **Separation and Purification**

**Technology**, [s. l.], v. 74, n. 1, p. 83–92, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.05.010>>

MARING, Brian Joseph; WEBLEY, Paul A. A new simplified pressure/vacuum swing adsorption model for rapid adsorbent screening for CO<sub>2</sub> capture applications. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [s. l.], v. 15, p. 16–31, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2013.01.009>>

MCCABE, Warren; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Petter. **Unit operations of chemical engineering**. New York: McGraw Hill, 1993. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0009250957850349>>

MILTNER, Martin; MAKARUK, Alexander; HARASEK, Michael. Review on Available Biogas Upgrading Technologies and Innovations Towards Advanced Solutions. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617312143>>

MOFARAH, Masoud; GHOLIPOUR, Fatemeh. Gas adsorption separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> system using zeolite 5A. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 200, n. August, p. 1–10, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.08.022>>

MOORE, S. V.; TRIMM, D. L. The preparation of carbon molecular sieves by pore blocking. **Carbon**, [s. l.], v. 15, n. 3, p. 177–180, 1977. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0008622377900549>>

MOREIRA, Mariana A. et al. Cryogenic pressure temperature swing adsorption process for natural gas upgrade. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 173, p. 339–356, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2016.09.044>>

MULGUNDMATH, V. P. et al. Fixed bed adsorption for the removal of carbon dioxide from nitrogen: Breakthrough behaviour and modelling for heat and mass transfer. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 85, p. 17–27, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2011.07.038>>

NASSAR, Mamdouh M.; EL-GEUNDI, Mohammad S. Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 50, n. 2, p. 257–264, 1991.

NEISHABORI SALEHI, Rasoul; RAHIMPOUR, Farshad; SHARIFNIA, Sahram. Adsorption of carbon dioxide, nitrogen and methane on modified titanosilicate type molecular sieves. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, [s. l.], v. 46, p. 730–737, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jngse.2017.07.033>>

NELDER, J. A. et al. A simplex method for function minimization. **Computer Journal**, [s. l.], v. 7, p. 308–313, 1964. Disponível em: <[http://apps.isiknowledge.com.gate6.inist.fr/full\\_record.do?product=WOS&search\\_mode=GeneralSearch&qid=2&SID=R1L1cN2N12FbagJN87d&page=1&doc=2](http://apps.isiknowledge.com.gate6.inist.fr/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=2&SID=R1L1cN2N12FbagJN87d&page=1&doc=2)>

NIE, Hong et al. Comparison of water scrubbing and propylene carbonate absorption for biogas upgrading process. **Energy and Fuels**, [s. l.], v. 27, n. 6, p. 3239–3245, 2013.

NITTA, Tomoshige; KURO-OKA, Masayuki; KATAYAMA, Takashi. An adsorption isotherm of multi-site occupancy model for heterogeneous surface. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, [s. l.], v. 17, n. 1, p. 45–52, 1984.

NOGUEIRA, L. A. H. **Biodigestão, a alternativa energética**. 1. ed. São Paulo: Editora Nobel, 1986.

NTIAMOAH, Augustine et al. CO<sub>2</sub>Capture by Temperature Swing Adsorption: Use of Hot CO<sub>2</sub>-Rich Gas for Regeneration. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 55, n. 3, 2016.

O'KOYE, I. P.; BENHAM, M.; THOMAS, K. M. Adsorption of Gases and Vapors on Carbon Molecular Sieves. **Langmuir**, [s. l.], v. 13, n. 15, p. 4054–4059, 1997. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la961040c>>

PAOLINI, Valerio et al. Environmental impact of biogas: A short review of current knowledge. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, [s. l.], v. 53, n. 10, p. 899–906, 2018. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10934529.2018.1459076>>

PECORA, Vanessa. **Implantação de uma Unidade Demosntrativa de Geração de Energia Elétrica a partir do Biogás de Tratamento do Esgoto Residencial da USP - estudo de caso**. 2006. [s. l.], 2006. Disponível em: <[http://www.iee.usp.br/producao/2006/Teses/tese\\_vanessapecora.pdf](http://www.iee.usp.br/producao/2006/Teses/tese_vanessapecora.pdf)>

PELLEGRINI, Laura Annamaria; DE GUIDO, Giorgia; LANGÉ, Stefano. Biogas to liquefied biomethane via cryogenic upgrading technologies. **Renewable Energy**, [s. l.], v. 124, p. 75–83, 2017.

POESCHL, Martina; WARD, Shane; OWENDE, Philip. Environmental impacts of biogas deployment - Part I: Life Cycle Inventory for evaluation of production process emissions to air. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 24, p. 168–183, 2012. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.10.039>>

POESCHL, Martina; WARD, Shane; OWENDE, Philip. Environmental impacts of biogas deployment - Part II: Life Cycle Assessment of multiple production and utilization pathways. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 24, p. 184–201, 2012. b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.10.030>>

PÖSCHL, Martina; WARD, Shane; OWENDE, Philip. Evaluation of energy efficiency of various biogas production and utilization pathways. **Applied Energy**, [s. l.], v. 87, n. 11, p. 3305–3321, 2010.

QAZVINI, Omid Taheri; FATEMI, Shohreh. Modeling and simulation pressure – temperature swing adsorption process to remove mercaptan from humid natural gas; a commercial case study. **SEPARATION AND PURIFICATION TECHNOLOGY**, [s. l.], v. 139, p. 88–103, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.09.031>>

RAFATULLAH, Mohd et al. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 177, n. 1–3, p. 70–80, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>>

REID, C. R.; THOMAS, K. M. Adsorption of gases on a carbon molecular sieve used for air separation: Linear adsorptives as probes for kinetic selectivity. **Langmuir**, [s. l.], v. 15, n. 9, p. 3206–3218, 1999.

REID, C. R.; THOMAS, K. Mark. Adsorption kinetics and size exclusion properties of probe molecules for the selective porosity in a carbon molecular sieve used for air separation. **Journal of Physical Chemistry B**, [s. l.], v. 105, n. 43, p. 10619–10629, 2001.

REID, Robert C.; PRAUSNITZ, John M.; SHERWOOD, Thomas K. **The**

**properties of gases and liquids** McGraw-Hill (1977), 1977. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/aic.690240634>>

RIBEIRO, Rui P. P. L.; GRANDE, Carlos A.; RODRIGUES, Alírio E. Adsorption of water vapor on carbon molecular sieve: Thermal and electrothermal regeneration study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 50, n. 4, p. 2144–2156, 2011.

ROBINSON, Tim et al. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 77, n. 3, p. 247–255, 2001.

ROCHA, Luis A. M.; ANDREASSEN, Kari Anne; GRANDE, Carlos A. Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> using carbon molecular sieve (CMS) at low and high pressure. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 164, p. 148–157, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009250917300830>>

ROUQUEROLT, J. et al. **Recommendations for the characterization of porous solids** *Pure & Appl. Chem.* [s.l: s.n.].

ROUSSEAU, Ronald W. **Handbook of Separation Porcess Technology**. New York: John Wiley & Sons, 1987.

RÜSCHER, C. H. et al. Relation between growth-size and chemical composition of X and Y type zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 92, n. 1–3, p. 309–311, 2006.

RUTHERFORD, S. W. et al. Characterization of carbon molecular sieves using methane and carbon dioxide as adsorptive probes. **Langmuir**, [s. l.], v. 19, n. 20, p. 8335–8342, 2003.

RUTHVEN, DM. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984. Disponível em: <<http://aevnmont.free.fr/SACH-BOOKS/Adsorption/Ruthven-Adsorption.pdf>>

RUTHVEN, Douglas; FAROOQ, S;; KNAEBEL, K; **Pressure Swing Adsorption**, 1992.

SAKUTH, M.; MEYER, J.; GMEHLING, J. Measurement and prediction of binary adsorption equilibria of vapors on dealuminated Y-zeolites (DAY). **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 37, n. 4, p. 267–

277, 1998.

SANTOS, Mónica P. S.; GRANDE, Carlos A.; RODRIGUES, Alírio E. Pressure swing adsorption for biogas upgrading. Effect of recycling streams in pressure swing adsorption design. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 50, n. 2, p. 974–985, 2011. a.

SANTOS, Mónica S.; GRANDE, Carlos A.; RODRIGUES, Alírio E. New cycle configuration to enhance performance of kinetic PSA processes. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 66, n. 8, p. 1590–1599, 2011. b.

SANTOS, S.; GRANDE, Carlos A.; RODRIGUES, E. New cycle configuration to enhance performance of kinetic PSA processes. [s. l.], v. 66, p. 1590–1599, 2011. c.

SARATALE, Rijuta G.; GRANDE, Carlos a.; RODRIGUES, Alírio E. Dynamic study of the pressure swing adsorption process for biogas upgrading and its responses to feed disturbances. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, n. 15, p. 5445–5454, 2013.

SARKER, Ariful Islam; AROONWILAS, Adisorn; VEAWAB, Amornvadee. Equilibrium and Kinetic Behaviour of CO<sub>2</sub> Adsorption onto Zeolites, Carbon Molecular Sieve and Activated Carbons. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 114, n. November 2016, p. 2450–2459, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876610217315795>>

SATTERFIELD, Charles N. **Heterogeneous Catalysis**. [s.l.] : M.I.T Press, 1970. v. 54 Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.201410738>>

SCHELL, Johanna et al. Precombustion CO<sub>2</sub> Capture by Pressure Swing Adsorption (PSA): Comparison of Laboratory PSA Experiments and Simulations. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 52, p. 8311–8322, 2013.

SHAFEEYAN, M. S.; WAN DAUD, W. M. A.; SHAMIRI, A. A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 92, n. 5, p. 961–988, 2014. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-84899901210&partnerID=40&md5=0a35d437824f198e0d38e072e5dced18>>

SHIRANI, Babak; EIC, Mladen. Equilibrium and kinetics of methane and ethane adsorption in carbon molecular sieve. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 887–898, 2016. a.

SHIRANI, Babak; EIC, Mladen. Kinetic behaviours of carbon dioxide and carbon monoxide on carbon molecular sieve. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 94, n. 10, p. 2023–2034, 2016. b. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/cjce.22585>>

SILVESTRE-ALBERO, Ana Ma et al. Carbon molecular sieves prepared from polymeric precursors: porous structure and hydrogen adsorption properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 48, n. 15, p. 7125–7131, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ie900091n>>

SINGHAL, Shailey et al. Upgrading techniques for transformation of biogas to bio-CNG: a review. **International Journal of Energy Research**, [s. l.], v. 41, n. 12, p. 1657–1669, 2017. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/er.3719>>

SIRCAR, Shivaji. Influence of adsorbate size and adsorbent heterogeneity of IAST. **AIChE Journal**, [s. l.], v. 41, n. 5, p. 1135–1145, 1995.

SIRIWARDANE, Ranjani V. et al. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon. **Energy & Fuels**, [s. l.], v. 15, n. 2, p. 279–284, 2001. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0035263231&partnerID=tZOtx3y1>>

SKARSTROM, Charles W. **Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption**, 2944627, 1960.

SONG, Xue et al. Adsorption equilibrium and thermodynamics of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on carbon molecular sieves. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 396, p. 870–878, 2017. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433216324072>>

SRINIVASAN, R.; AUVIL, S. R.; SCHORK, J. M. **Mass transfer in carbon molecular sieves-an interpretation of Langmuir kinetics** **The Chemical Engineering Journal and The Biochemical Engineering Journal**, 1995.

SUN, Weina et al. A Systematic Simulation and Proposed Optimization of the Pressure Swing Adsorption Process for N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation

under External Disturbances. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 54, n. 30, p. 7489–7501, 2015.

TABATABAEI, Meisam; GHANAVATI, Hossein. **Biogas: Fundamentals, Process and Operation**. Galway, Ireland: Springer, 2018.

TAKAMURA, Y. et al. Evaluation of dual-bed pressure swing adsorption for CO<sub>2</sub> recovery from boiler exhaust gas. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 24, n. 3, p. 519–528, 2001.

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

TLILI, Nabil; GRÉVILLOT, Georges; VALLIÈRES, Cécile. Carbon dioxide capture and recovery by means of TSA and/or VSA. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [s. l.], v. 3, n. 5, p. 519–527, 2009.

VON LAMPE, Martin. **Bioheat, Biopower and Biogas: development and implications fro agriculture**. [s.l.] : OECD, 2010.

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

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated carbon adsorption: the state of the art. **Environmental Science**, [s. l.], v. 29, p. 455–492, 1986.

WEBLEY, Paul A. et al. A New Multi-bed Vacuum Swing Adsorption Cycle for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas Streams. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 114, n. November 2016, p. 2467–2480, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1398>>

WELLINGER, Arthur; MURPHY, Jerry; BAXTER, David. **The Biogas Handbook: Science, Production and Applications**. Cambridge: woodhead Publishing, 2013.

WU, Bin et al. Assessment of the energy consumption of the biogas upgrading process with pressure swing adsorption using novel adsorbents. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 101, p. 251–261, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.03.082>>

WYLOCK, Christophe E.; BUDZIANOWSKI, Wojciech M. Performance evaluation of biogas upgrading by pressurized water scrubbing via modelling and simulation. **Chemical Engineering Science**, [s. l.], v. 170, p. 639–652, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.012>>

XIAO, Penny et al. Capture of CO<sub>2</sub> from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption. **Adsorption**, [s. l.], v. 14, n. 4–5, p. 575–582, 2008. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s10450-008-9128-7>>

XUAN, Jin et al. A review of biomass-derived fuel processors for fuel cell systems. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [s. l.], v. 13, n. 6–7, p. 1301–1313, 2009.

YANG, R. T.; CAN, P. L. Improved Pressure Swing Adsorption Processes for Gas Separation: By Heat Exchange Between Adsorbers and by Using High-Heat-Capacity Inert Additives. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, [s. l.], v. 25, n. 1, p. 54–59, 1986.

YANG, Ralph T. **Gas Separation by Adsorption Processes**. [s.l: s.n.]. v. 2

YANG, Ying et al. Adsorption Equilibrium and Kinetics of Methane and Nitrogen on Carbon Molecular Sieve. **Ind Eng Chem Res**, [s. l.], 2014.

YAVARY, Milad; EBRAHIM, Habib Ale; FALAMAKI, Cavus. The effect of number of pressure equalization steps on the performance of pressure swing adsorption process. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s. l.], v. 87, p. 35–44, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2014.11.003>>

YOUNAS, M. et al. Feasibility of CO<sub>2</sub> adsorption by solid adsorbents: a review on low-temperature systems. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 13, n. 7, p. 1839–1860, 2016. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s13762-016-1008-1>>

ZHANG, Yuan et al. Current status and development of membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, [s. l.], v. 12, p. 84–107, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.10.009>>



## **ANEXOS**

## ÍNDICE

I	Correlação de Parâmetros .....	131
II	Indicadores de eficiência para o processo AMP .....	135

## I Correlação de Parâmetros

A difusão no interior do poro ( $D_{p,i}$ ) pode ser aproximada pela equação de Bosanquet (SATTERFIELD, 1970) como uma boa aproximação:

$$\frac{1}{\bar{D}_{p,i}} = \tau \left( \frac{1}{D_{m,i}} + \frac{1}{D_{k,i}} \right) \quad (1)$$

Em que  $\tau$  é o fator de tortuosidade da partícula,  $D_{m,i}$  é o coeficiente de difusão molecular do componente  $i$  na mistura,  $D_{k,i}$  é o coeficiente de difusão de Knudsen. A difusão molecular do componente  $i$  na mistura pode ser estimada a partir das difusividades binárias pela seguinte equação:

$$D_{m,i} = \frac{1 - y_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{n_c} \frac{y_j}{D_{i,j}}} \quad (2)$$

Em que  $y$  é a fração molar do componente  $i$  e  $j$  respectivamente, e  $D_{i,j}$  é a difusividade binária calculada pela equação de Chapman-Enskog apresentada a seguir:

$$D_{i,j} = 1,8829 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{T^3 \left( \frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)}}{P \sigma_{i,j}^2 \Omega_{D_{i,j}}} \quad (3)$$

Em que  $T$  e  $P$  são a temperatura e pressão do gás respectivamente,  $M$  a massa molecular do componente,  $\sigma_{i,j}$  é o parâmetro de Leonard-Jones, que é calculado pela seguinte equação:

$$\sigma_{i,j} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j) \quad (4)$$

Já o termo  $\Omega_{D_{i,j}}$  é calculado pela seguinte equação

$$\Omega_{D_{i,j}} = \frac{A_1}{\omega^{B_1}} + \frac{A_2}{\exp(\omega B_2)} + \frac{A_3}{\exp(\omega B_3)} + \frac{A_4}{\exp(\omega B_4)} \quad (5)$$

Em que o parâmetro  $\omega$  é calculado pela seguinte equação:

$$\omega = \frac{\kappa T}{\epsilon_{i,j}} \quad (6)$$

E o parâmetro  $\epsilon_{i,j}$  calculado pela média geométrica dos componentes  $i$  e  $j$ , representado matematicamente pela seguinte equação:

$$\epsilon_{i,j} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (7)$$

Já os coeficientes A e B da equação (26) são apresentados na Tabela A1.

Tabela A1 Coeficientes da integral de colisão para o cálculo da difusividade molecular (REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977)

<i>i</i>	<i>A<sub>i</sub></i>	<i>B<sub>i</sub></i>
1	1,06036	0,15610
2	0,19300	0,47635
3	1,03587	1,52996
4	1,76474	3,89411

A difusividade de Knudsen pode ser calculada pela seguinte equação (SATTERFIELD, 1970):

$$D_{k,i} = 9,7 \cdot 10^{-9} r_p \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (8)$$

Em que  $r_p$  é o raio do poro.

Já o coeficiente de dispersão axial ( $D_{z,i}$ ) para o componente *i* é calculado pela seguinte correlação matemática (WAKAO; FUNAZKRI, 1978) válida na faixa de Reynolds de 3 a 10000.

$$\frac{\epsilon D_{z,i}}{D_{m,i}} = 20 + 0,5 S_{c,i} Re \quad (9)$$

Em que  $S_{c,i}$  e  $Re$  são os números de Schmidt e Reynolds respectivamente.

Já a dispersão axila térmica pode ser calculada pela seguinte expressão:

$$\frac{\lambda}{k_g} = 3,0 + 0,5 Pr Re \quad (10)$$

Em que  $Pr$  é o número de Prandtl,  $k_g$  é a condutividade térmica da mistura gasosa calculada pela seguinte equação (REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977):

$$k_g = \sum_{i=1}^{n_c} \frac{y_i k_{g,i}}{\sum_{i=1}^{n_c} y_i \Phi_{i,j}} \quad (11)$$

Em que a condutividade para o monocomponente é calculada pela seguinte equação:

$$k_{g,i} = \left( C_{pg,i} + \frac{5}{4} \frac{R}{M_i} \right) \mu_i \quad (12)$$

Em que  $C_{pg,i}$  é a capacidade calorífica a pressão constante do gás  $i$ ,  $R$  é a constante dos gases e  $\mu_i$  é a viscosidade do componente  $i$  calculada pela seguinte equação (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004):

$$\mu_i = 2,6693 \cdot 10^{-5} \frac{\sqrt{M_i T}}{\sigma_i^2 \Omega_\mu} \quad (13)$$

Em que  $\Omega_\mu$  é calculada pela seguinte equação (REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977):

$$\Omega_\mu = \frac{A_1}{\omega_\mu^{B_1}} + \frac{A_2}{\exp(\omega_\mu B_2)} + \frac{A_3}{\exp(\omega_\mu B_3)} \quad (14)$$

Em que os parâmetros  $A_i$  e  $B_i$  são apresentados na Tabela A2 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e  $\omega$  calculado pela seguinte equação:

$$\omega_\mu = \frac{\kappa T}{\epsilon_i} \quad (15)$$

Tabela A2 Coeficientes da integral de colisão para o cálculo da viscosidade (REID; PRAUSNITZ; SHERWOOD, 1977)

$i$	$A_i$	$B_i$
1	1,16145	0,1484
2	0,52487	0,77320
3	2,16178	2,43787

Já a viscosidade da mistura gasosa pode ser calculada pela seguinte equação (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004):

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{n_c} y_i \mu_i}{\sum_{i=1}^{n_c} y_i \Phi_{i,j}} \quad (16)$$

Em que o termo  $\Phi_{i,j}$  é calculado pela seguinte equação:

$$\Phi_{i,j} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{M_i}{M_j}\right)^{\frac{1}{4}}\right]^2 \quad (17)$$

Já o coeficiente interno de transferência de massa por convecção pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\frac{h_w d_{in}}{k_g} = 140 + 0,013396 \frac{d_{in}^2}{d_p k_g} Re \quad (18)$$

Em que  $d_p$  é o diâmetro característico da partícula.

O modelo matemático foi resolvido empregando gPROMS (*PSE enterprise, UK*). Para a discretização na direção radial empregou-se colocação ortogonal em volumes finitos de terceira ordem.

## II Indicadores de eficiência para o processo AMP

Com o intuito de comparar as diferentes variações testadas nos processos AMP, faz-se necessário a elaboração de critérios para a avaliação do desempenho de cada ciclo testado. Para tanto, quatro indicadores serão empregados, pureza do produto, recuperação de metano, produtividade por massa de adsorvente e consumo energético. O cálculo de todos os indicadores baseia-se no fluxograma de processo apresentado na figura a seguir:

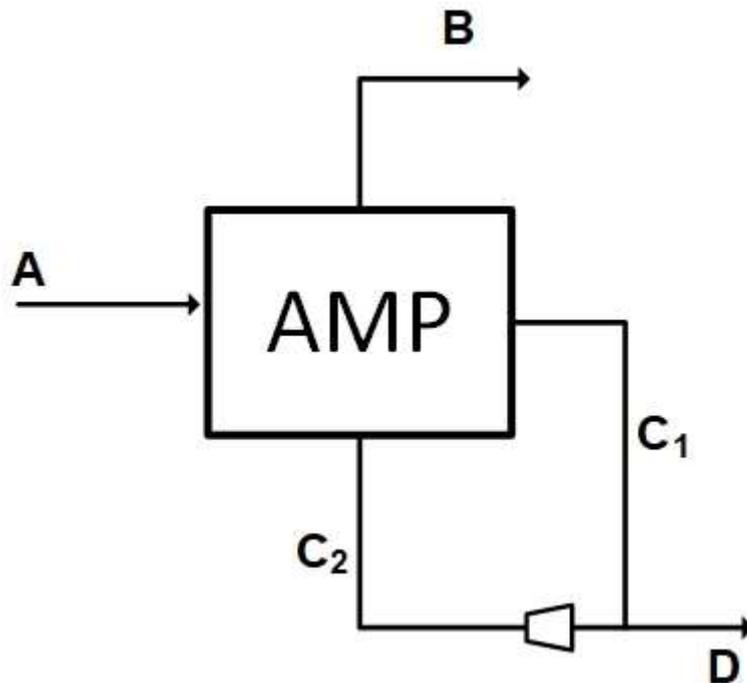


Figura A1 Fluxograma de processo empregado para o cálculo dos indicadores

A pureza do produto consiste na concentração média de metano na saída do processo AMP, representada matematicamente pela equação (1).

$$\text{Pureza} = \frac{\int_0^{t_T} \dot{B}_{CH_4} dt}{\int_0^{t_T} \dot{B}_T dt} \quad (1)$$

Em que  $t_T$  é o tempo total para a realização de um ciclo AMP e  $\dot{B}_{CH_4}$  e  $\dot{B}_T$  são respectivamente a vazão molar de metano e total deixando o processo na corrente de produto.

Já a recuperação de metano pelo processo é calculada pela razão entre a quantidade média de metano que deixa o processo na corrente de produto (B) pela quantidade de metano que entrou na alimentação (A) seguinte equação:

$$\text{Recuperação} = \frac{\int_0^{t_T} \dot{B}_{CH_4} dt}{\int_0^{t_T} \dot{A}_{CH_4} dt} \quad (2)$$

Já a produtividade por massa de adsorvente é calculada pela seguinte equação:

$$\text{Produtividade} = \frac{\int_0^{t_T} \dot{B}_T dt}{t_T N_C m_{ads}} \quad (3)$$

Em que  $N_C$  é o número de colunas e  $m_{ads}$  é a massa de adsorvente em cada coluna.

Já o consumo energético é calculado pela seguinte equação:

$$CE = \frac{\gamma R_g}{B_T 1000 \eta (\gamma - 1)} \int_0^{t_{vc}} T_{C_2} \left[ \left( \frac{P_{C_2}}{P_{des,2}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \dot{C}_2 dt \quad (4)$$

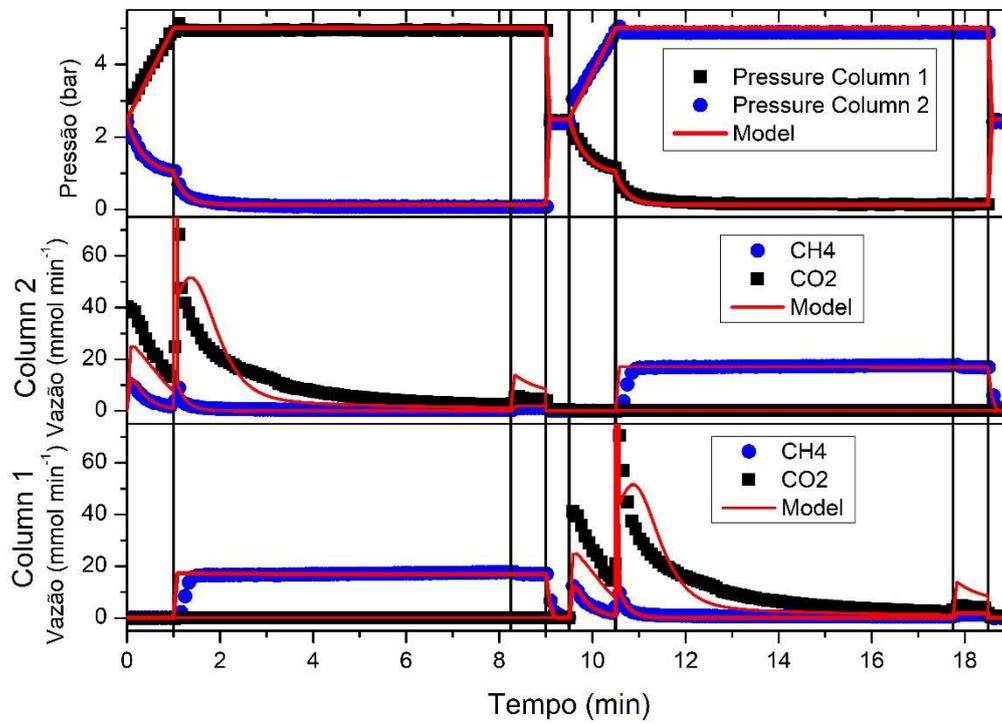
Em que  $\eta$  é a eficiência do processo de despressurização, igual a 0,8,  $\gamma$  é a razão entre  $C_p$  e  $C_v$ ,  $R_g$  é a constante dos gases,  $B_T$  é a quantidade de metano produzida no ciclo,  $t_{vc}$  é o tempo que a bomba de vácuo está operando em cada ciclo.

## **APÊNDICES**

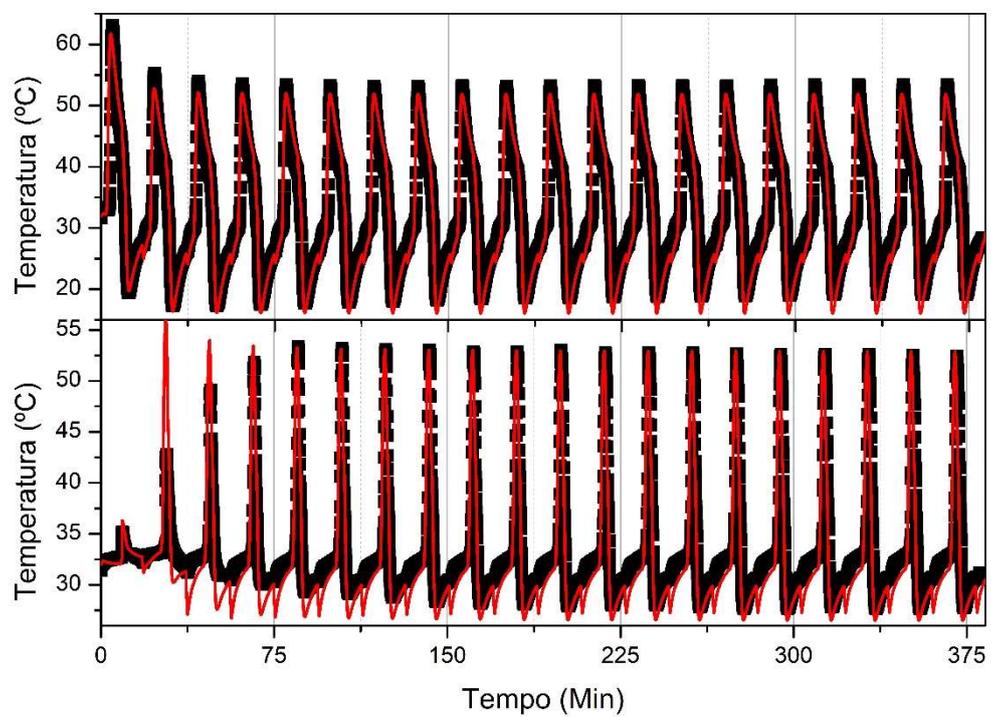
## ÍNDICE

I	Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão e vazão de saída de cada coluna durante o 20º ciclo do experimento AMP nº1 .....	139
II	Dados experimentais e valores previstos pelo modelo matemático para a temperatura em duas posições no interior da coluna para o experimento AMP nº1	140
III	Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão em no tanque de equalização e nas colunas, vazão de produto e rejeito no 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento AMP nº 3. ....	141
IV	Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão em no tanque de equalização e nas colunas, vazão de produto e rejeito no 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento AMP nº 5. ....	143
V	Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão em no tanque de equalização e nas colunas, vazão de produto e rejeito no 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento AMP nº 7. ....	145
VI	Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão em no tanque de equalização e nas colunas, vazão de produto e rejeito no 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento AMP nº 10. ....	147

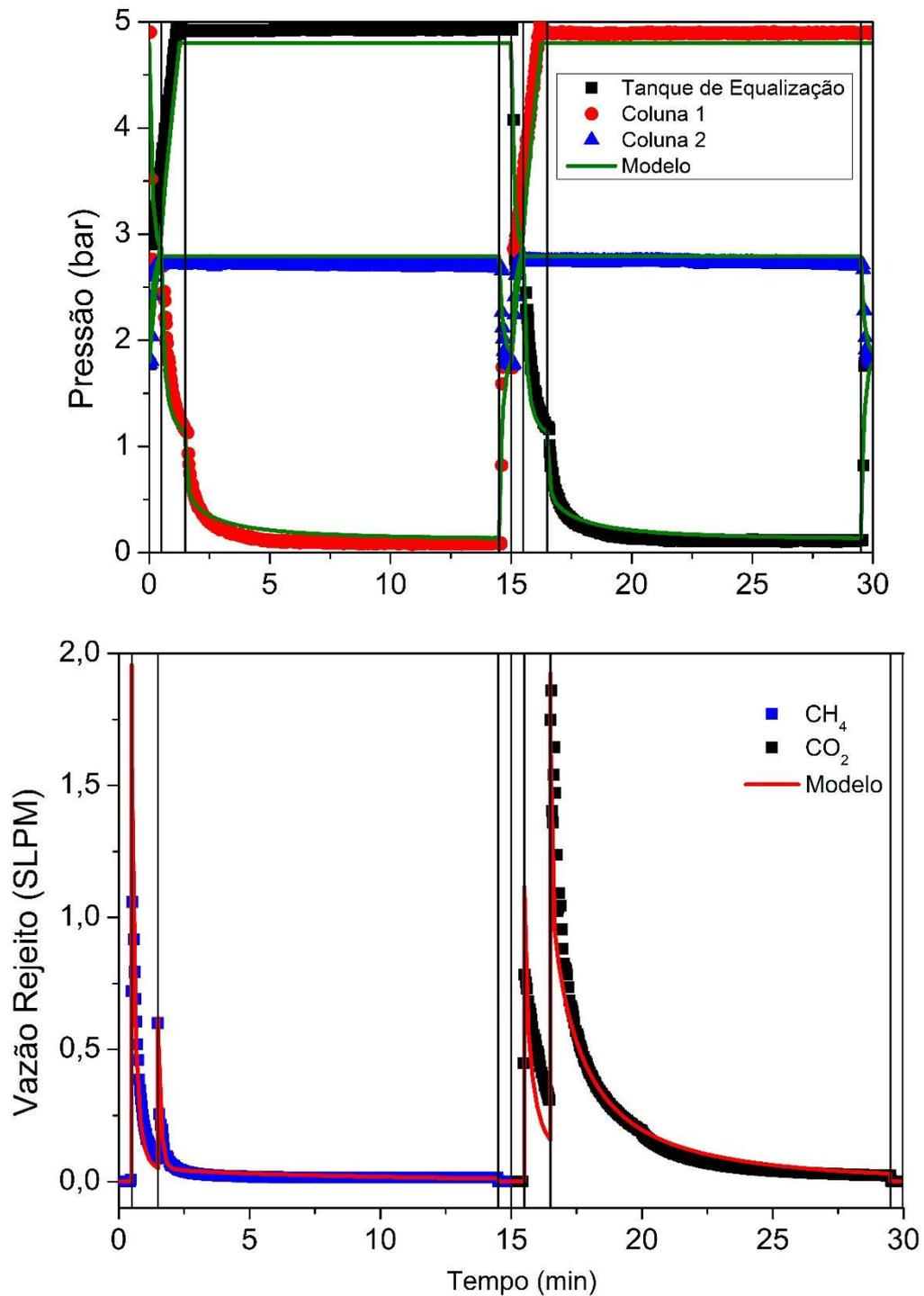
- I Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão e vazão de saída de cada coluna durante o 20º ciclo do experimento AMP nº1

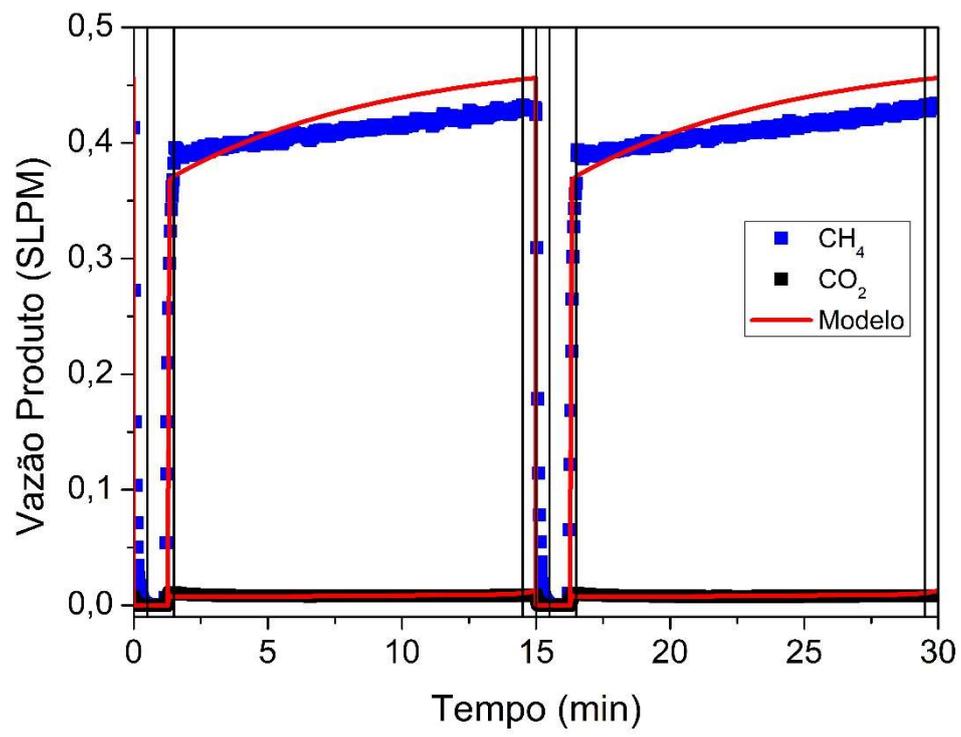


II Dados experimentais e valores previstos pelo modelo matemático para a temperatura em duas posições no interior da coluna para o experimento AMP n°1

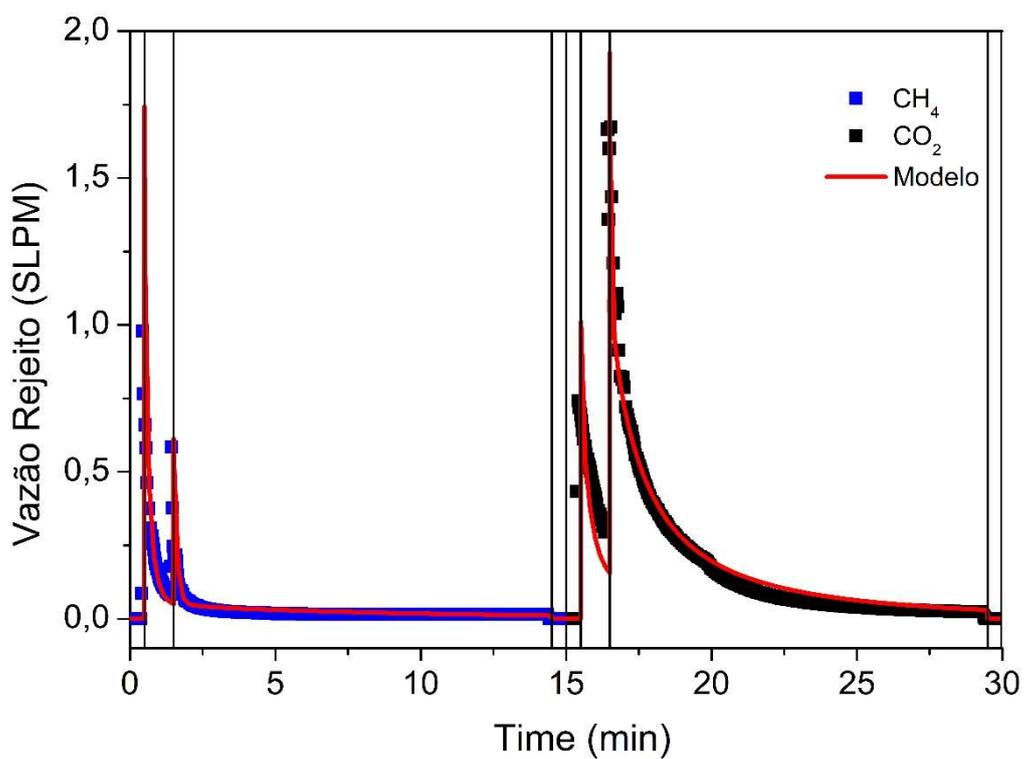
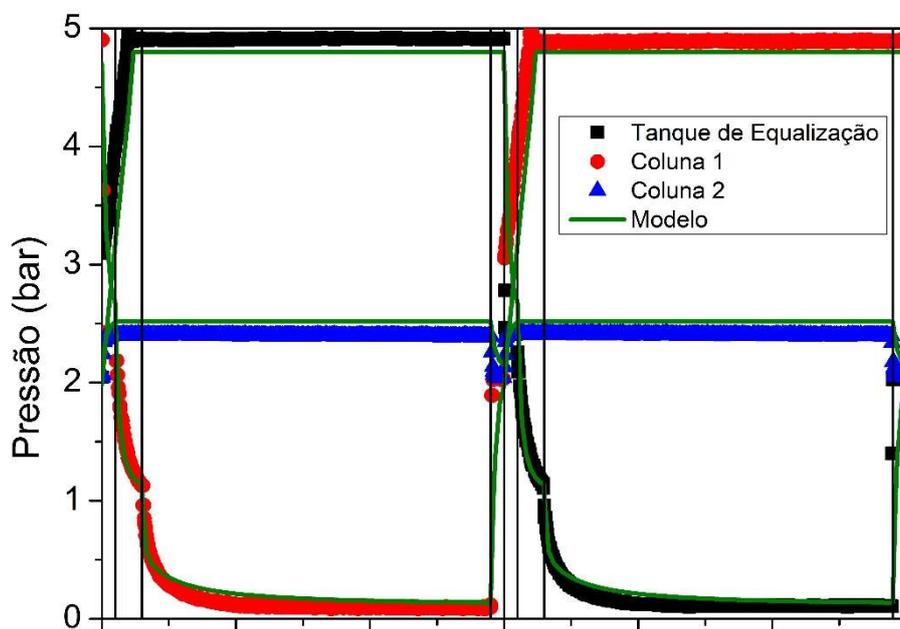


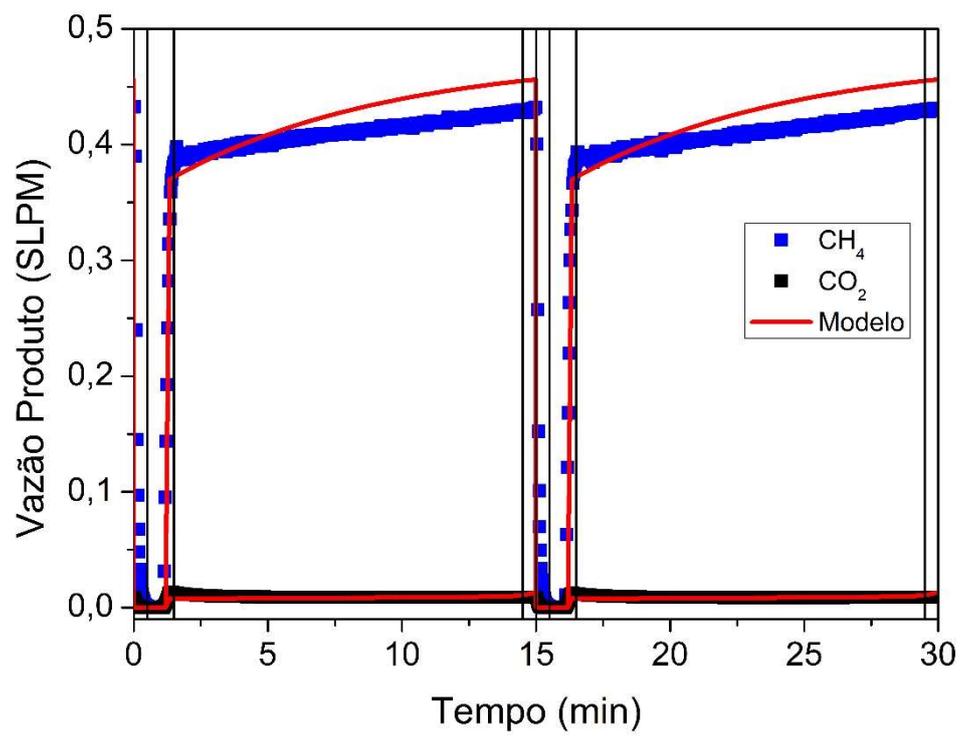
III Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão em no tanque de equalização e nas colunas, vazão de produto e rejeito no 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento AMP nº 3.



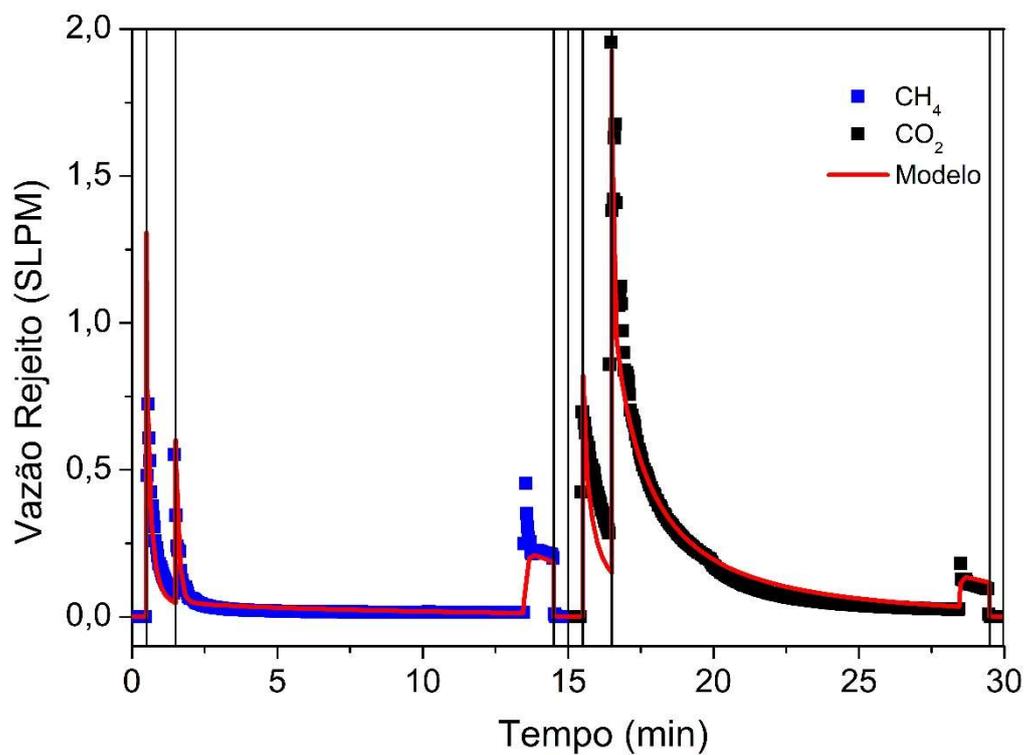
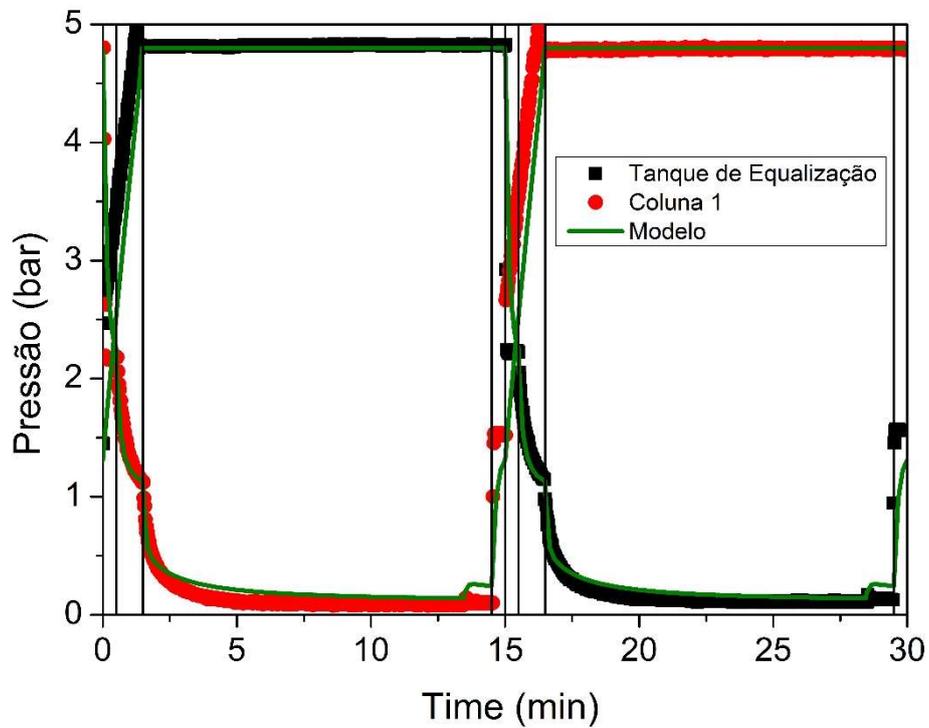


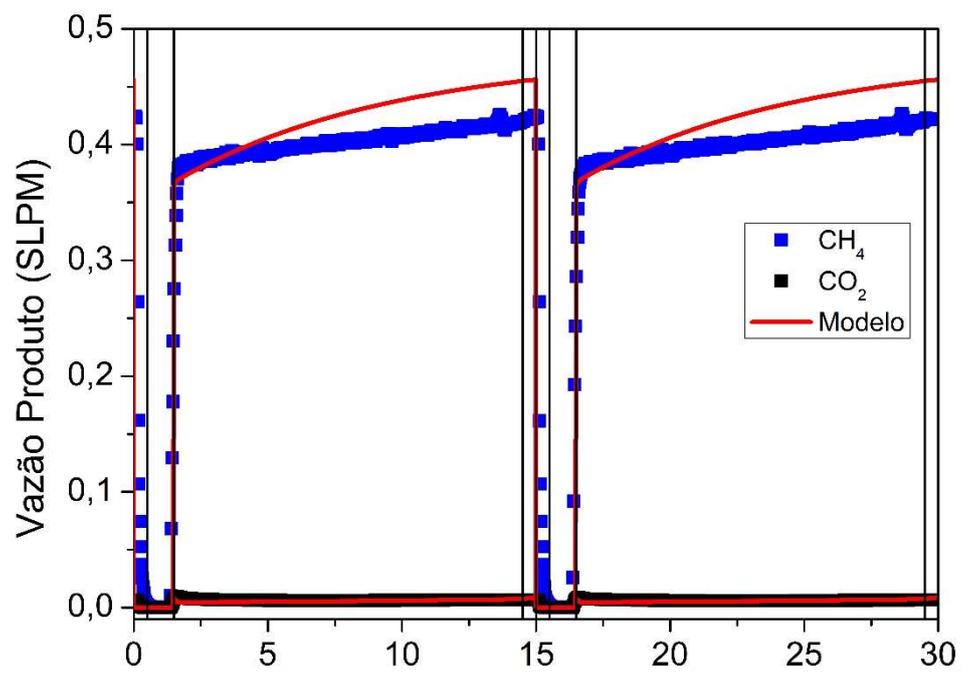
IV Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão em no tanque de equalização e nas colunas, vazão de produto e rejeito no 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento AMP nº 5.





V Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão em no tanque de equalização e nas colunas, vazão de produto e rejeito no 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento AMP nº 7.





VI Dados experimentais e valores previstos pelo modelo para a pressão em no tanque de equalização e nas colunas, vazão de produto e rejeito no 20 ciclo de modulação de pressão para o experimento AMP nº 10.

