

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU”  
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE ADSORÇÃO COM MODULAÇÃO DE  
PRESSÃO PARA SEPARAÇÃO DA MISTURA  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  EMPREGANDO  
SIMULTANEAMENTE COMO ADSORVENTES A ZEÓLITA 13X E CARVÃO  
ATIVADO**

THIAGO YUDI SATO

TOLEDO – PR – BRASIL

Junho de 2024

THIAGO YUDI SATO

**SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE ADSORÇÃO COM MODULAÇÃO DE PRESSÃO PARA SEPARAÇÃO DA MISTURA CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O EMPREGANDO SIMULTANEAMENTE COMO ADSORVENTES A ZEÓLITA 13X E CARVÃO ATIVADO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

TOLEDO – PR - BRASIL

Junho de 2024

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

Sato, Thiago Yudi

Simulação de uma unidade de adsorção com modulação de pressão para separação da mistura CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O empregando simultaneamente como adsorventes a zeólita 13X e carvão ativado / Thiago Yudi Sato; orientador Carlos Eduardo Borba. -- Toledo, 2024.  
103 p.

Dissertação (Mestrado Acadêmico. Campus de Toledo) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2024.

1. Biometano. 2. Adsorção. 3. Modelagem matemática e simulação de processos. 4. Enriquecimento do biogás. I. Borba, Carlos Eduardo, orient. II. Título.

**THIAGO YUDI SATO**

Simulação de uma unidade de adsorção com modulação de pressão para separação da mistura  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  empregando simultaneamente como adsorventes a zeólita 13X e carvão ativado

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

Documento assinado digitalmente  
 **CARLOS EDUARDO BORBA**  
Data: 16/07/2024 09:25:08-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Orientador(a) - Carlos Eduardo Borba

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

Documento assinado digitalmente  
 **EDSON ANTONIO DA SILVA**  
Data: 03/07/2024 14:15:12-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Edson Antonio da Silva

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

Documento assinado digitalmente  
 **FABIANO BISINELLA SCHEUFELE**  
Data: 01/07/2024 11:27:06-0300  
Verifique em <https://validar.it.gov.br>

Fabiano Bisinella Scheufele

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Toledo, 13 de junho de 2024

## SUMÁRIO

|                                                                                                             |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| LISTA DE FIGURAS .....                                                                                      | iv        |
| LISTA DE TABELAS .....                                                                                      | vii       |
| LISTA DE NOMENCLATURAS .....                                                                                | viii      |
| RESUMO .....                                                                                                | xii       |
| ABSTRACT .....                                                                                              | xiv       |
| 1. INTRODUÇÃO.....                                                                                          | 15        |
| 2. OBJETIVOS .....                                                                                          | 18        |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                                                               | 19        |
| <b>3.1 Biogás .....</b>                                                                                     | <b>19</b> |
| <b>3.2 Produção e composição do biogás .....</b>                                                            | <b>19</b> |
| <b>3.3 Purificação do Biogás .....</b>                                                                      | <b>22</b> |
| <b>3.4 Enriquecimento do biogás e técnicas de enriquecimento .....</b>                                      | <b>23</b> |
| <b>3.5 Adsorção com modulação de pressão (PSA –<i>Pressure swing Adsorption</i>) .....</b>                  | <b>26</b> |
| <b>3.6 Tipos de adsorventes para PSA .....</b>                                                              | <b>27</b> |
| <b>3.7 Equilíbrio de adsorção .....</b>                                                                     | <b>29</b> |
| <b>3.8. Cinética de adsorção .....</b>                                                                      | <b>34</b> |
| <b>3.9 Estado da Arte.....</b>                                                                              | <b>37</b> |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS .....                                                                                | 39        |
| <b>4.1 Caracterização da zeólita 13X.....</b>                                                               | <b>40</b> |
| <b>4.1.1 Avaliação de propriedades texturais por fisissorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.....</b>     | <b>40</b> |
| <b>4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA) .....</b>                                                          | <b>40</b> |
| <b>4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....</b> | <b>40</b> |
| <b>4.2 Experimentos de cinética de adsorção.....</b>                                                        | <b>40</b> |
| <b>4.2.1 Curvas de Ruptura diluídas (pseudomonocomponente) .....</b>                                        | <b>43</b> |
| <b>4.2.2 Curvas de ruptura binárias .....</b>                                                               | <b>43</b> |
| <b>4.3 Ciclos de adsorção por modulação de pressão (PSA) - Simulações....</b>                               | <b>43</b> |
| 5. MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO .....                                                                   | 44        |
| <b>5.1 Modelagem matemática do equilíbrio de adsorção .....</b>                                             | <b>44</b> |
| <b>5.2 Modelagem matemática da cinética de adsorção .....</b>                                               | <b>45</b> |
| <b>5.3 Modelagem matemática e simulação do PSA .....</b>                                                    | <b>49</b> |
| <b>5.4 Identificação de parâmetros e resolução de modelos .....</b>                                         | <b>52</b> |
| 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                                             | 54        |

|                                                                                                           |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>6.1 Características físicas e morfológicas da zeólita 13X .....</b>                                    | <b>54</b>  |
| <b>6.1.1 Fisissorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> .....</b>                                          | <b>54</b>  |
| <b>6.1.2 Análise termogravimétrica (TG) .....</b>                                                         | <b>57</b>  |
| <b>6.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) .....</b>                           | <b>58</b>  |
| <b>6.2 Equilíbrio – Zeólita 13X.....</b>                                                                  | <b>60</b>  |
| <b>6.2.1 Equilíbrio monocomponente .....</b>                                                              | <b>60</b>  |
| <b>6.2.2 Equilíbrio Multicomponente: binário e ternário – Simulação .....</b>                             | <b>65</b>  |
| <b>6.3 Carvão ativado de casca de coco de babaçu (CACC) .....</b>                                         | <b>69</b>  |
| <b>6.4 Cinética de adsorção – Zeólita 13X .....</b>                                                       | <b>72</b>  |
| <b>6.4.1 Curvas de Ruptura diluídas .....</b>                                                             | <b>72</b>  |
| <b>6.4.2 Curvas de Ruptura binárias .....</b>                                                             | <b>76</b>  |
| <b>6.4.3 Curvas de ruptura ternária (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) – Simulações .....</b> | <b>80</b>  |
| <b>6.4.3.1 Curvas de ruptura ternária – Leito em camadas (simulações) .....</b>                           | <b>84</b>  |
| <b>6.5 Ciclos de adsorção com modulação de pressão (PSA) – Simulações .....</b>                           | <b>86</b>  |
| <b>7.CONCLUSÃO.....</b>                                                                                   | <b>95</b>  |
| <b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                                                | <b>96</b>  |
| <b>ANEXO.....</b>                                                                                         | <b>101</b> |
| <b>APÊNDICE A .....</b>                                                                                   | <b>103</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 3.1.</b> Número de plantas de produção de Biogás no Brasil nos últimos anos. <b>Fonte:</b> CIBiogás (2023). .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 20 |
| <b>Figura 3.2</b> Perfis das isotermas de adsorção.. .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 30 |
| <b>Figura 3.3.</b> Isoterma de adsorção na zeólita 13X. a) $\bullet$ CO <sub>2</sub> em 293 K, $\circ$ CO <sub>2</sub> em 308 K; $\otimes$ CO <sub>2</sub> 323 K; b) $\blacksquare$ CH <sub>4</sub> em 293 K, $\square$ CH <sub>4</sub> em 308 K; $\boxtimes$ CH <sub>4</sub> em 323 K; c) $\blacktriangle$ H <sub>2</sub> em 293 K, $\triangle$ H <sub>2</sub> em 308 K; $\boxtimes$ H <sub>2</sub> em 323 K. <b>Fonte:</b> Park <i>et al.</i> (2016). .....    | 31 |
| <b>Figura 3.4.</b> Isotermas genéricas de CO <sub>2</sub> para dois diferentes adsorventes (1) e (2), indicando pressão de alimentação e pressão de regeneração. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 32 |
| <b>Figura 3.5.</b> Diagrama das resistências a transferência de massa do adsorvato. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 35 |
| <b>Figura 4.1.</b> Fluxograma das etapas do trabalho. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 39 |
| <b>Figura 4.2.</b> Configuração da unidade PSA para os experimentos de curva de ruptura: $\odot$ Entrada e controle de gás; $\circ$ Transdutor de pressão; $\ominus$ medidor de temperatura; $\square$ Medidor de vazão e pressão; $\boxtimes$ controlador de pressão. ....                                                                                                                                                                                      | 41 |
| <b>Figura 4.3.</b> Fluxograma da unidade de adsorção por modulação de pressão. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 44 |
| <b>Figura 6.1.</b> Distribuição do diâmetro de poros pelos métodos DFT (2 a 15 Å) e BJH (>30 Å) para a zeólita 13X (a); isoterma de fisissorção de N <sub>2</sub> (b); isoterma de Fisissorção de CO <sub>2</sub> (c). ....                                                                                                                                                                                                                                      | 56 |
| <b>Figura 6.2.</b> — Curva termogravimétrica (TG); e — curva derivada (DTG) para zeólita 13X. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 58 |
| <b>Figura 6.3.</b> Espectro de infravermelho da zeólita 13X. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 59 |
| <b>Figura 6.4.</b> Isoterma de equilíbrio de adsorção do CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> para zeólita 13X: $\blacksquare$ CH <sub>4</sub> a 298 K; $\square$ CH <sub>4</sub> a 308 K; $\boxtimes$ CH <sub>4</sub> a 323 K; $\bullet$ CO <sub>2</sub> a 298 K; $\circ$ CO <sub>2</sub> a 308 K; $\otimes$ CO <sub>2</sub> a 323 K; — Modelo de Langmuir, - - Modelo de Langmuir Multissítios. Fonte: dados experimentais de Cavenati <i>et al.</i> (2004). .... | 61 |
| <b>Figura 6.5.</b> Isoterma de equilíbrio de adsorção do vapor de água para zeólita 13X: $\blacksquare$ H <sub>2</sub> O 293 K, $\bullet$ H <sub>2</sub> O 303 K, $\blacktriangle$ H <sub>2</sub> O 313 K, - Modelo de Langmuir, - - Modelo de Langmuir Multissítios. Fonte: dados experimentais de Kim <i>et al.</i> (2016). ....                                                                                                                               | 63 |
| <b>Figura 6.6.</b> Simulação do equilíbrio binário para a mistura CH <sub>4</sub> (60 vol%) e CO <sub>2</sub> (40 vol%) a 298 K para a zeólita 13X; (a) quantidade adsorvida de cada componente: - Langmuir para CO <sub>2</sub> , - - Langmuir multissítios para o CO <sub>2</sub> , - Langmuir para o CH <sub>4</sub> , - - Langmuir Multissítios para o CH <sub>4</sub> ; (b) quantidade total adsorvida: - Langmuir, - - Langmuir Multissítios. ....         | 66 |
| <b>Figura 6.7.</b> Seletividade da zeólita 13X ao CO <sub>2</sub> em relação ao CH <sub>4</sub> em uma mistura CH <sub>4</sub> -CO <sub>2</sub> (60:40 vol%) a 298 K na faixa de pressão de 0,05 a 5 bar. ....                                                                                                                                                                                                                                                   | 67 |
| <b>Figura 6.8.</b> Simulação da isoterma de adsorção ternária na zeólita 13X para a mistura CH <sub>4</sub> (59,5 vol%), CO <sub>2</sub> (39,5 vol%) e H <sub>2</sub> O (1 vol%); - Langmuir para o CH <sub>4</sub> , - Langmuir para CO <sub>2</sub> , - Langmuir H <sub>2</sub> O - - Langmuir Multissítios CH <sub>4</sub> , - - Langmuir Multissítios CO <sub>2</sub> , - - Langmuir Multissítios H <sub>2</sub> O. ....                                     | 68 |
| <b>Figura 6.9.</b> Curvas de ruptura diluídas experimentais e simuladas na concentração de 5 vol% de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> : T = 298 K, Q = 0,5 NL min <sup>-1</sup> , $\blacksquare$ CH <sub>4</sub> (a) e CO <sub>2</sub> (b); — modelo LDF; - - modelo Bi-LDF para a zeólita 13X. ....                                                                                                                                                            | 73 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 6.10.</b> Curva de ruptura diluída para o CO <sub>2</sub> (5 vol%) para a zeólita 13X e perfil da temperatura ao longo do processo: T = 298 K, Q = 0,5 NL min <sup>-1</sup> , P= 1 bar; ■ dados experimentais da composição, □ dados experimentais da temperatura. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 75 |
| <b>Figura 6.11.</b> Curva de ruptura diluída para o CO <sub>2</sub> (5 vol%) para a zeólita 13X e perfil da vazão ao longo do processo: T = 298 K, Q = 0,5 SL min <sup>-1</sup> , P= 1 bar, ■ dados experimentais da composição, □ comportamento da vazão ao longo da curva de ruptura diluída. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 76 |
| <b>Figura 6.12.</b> Curvas de ruptura binárias experimentais e simuladas para a zeólita 13X: ● CO <sub>2</sub> ; ■ CH <sub>4</sub> ; - CH <sub>4</sub> modelo LDF; - CO <sub>2</sub> modelo LDF; - - CH <sub>4</sub> modelo Bi-LDF; - - CO <sub>2</sub> modelo Bi-LDF; Q = 0,5 SL min <sup>-1</sup> ; T = 298 K; P= 1 bar, y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,6; y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,4 (a) P= 1 bar; y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,7; y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,3 (b), P= 3 bar, y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,6; y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,4 (c) P= 3 bar, y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,7; y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,3 (d) P= 5 bar, y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,6; y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,4 (e) P= 5 bar, y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,7; y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,3 (f). .... | 77 |
| <b>Figura 6.13.</b> Perfil da temperatura ao longo da curva de ruptura binária para a zeólita 13X: ■ dados experimentais, — Modelo; P= 1 bar, y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,6; y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,4 (a) P= 1 bar; y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,7; y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,3 (b), P= 3 bar, y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,6; y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,4 (c) P= 3 bar, y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,7; y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,3 (d) P= 5 bar, y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,6; y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,4 (e) P= 5 bar, y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 0,7; y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 0,3 (f). ....                                                                                                                                                                              | 79 |
| <b>Figura 6.14.</b> Curva de ruptura ternária simulada na zeólita 13X: CH <sub>4</sub> modelo, CO <sub>2</sub> modelo, H <sub>2</sub> O modelo, Q = 0,5 NL min <sup>-1</sup> , T= 298 K, P = 1 bar; y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 59,5%, y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 39,5%, y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1%, Z/L=1: fração molar (%) na saída (a); quantidade adsorvida (mol kg <sup>-1</sup> ) no sólido (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 81 |
| <b>Figura 6.15.</b> Curva de ruptura ternária simulada no carvão 8X30: CH <sub>4</sub> modelo, CO <sub>2</sub> modelo, H <sub>2</sub> O modelo, Q = 0,5 NL min <sup>-1</sup> , T= 298 K, P = 1 bar; y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 59,5%, y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 39,5%, y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1%, Z/L=1: fração molar (%) na saída (a); quantidade adsorvida (mol kg <sup>-1</sup> ) no sólido (b). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 82 |
| <b>Figura 6.16.</b> Curvas de dessorção de vapor de água na zeólita 13X ( ) e no carvão ativado ( ): P=1bar, T= 298K. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 83 |
| <b>Figura 6.17.</b> Curva de ruptura ternária simulada no leito em camadas de carvão ativado 8X30 e zeólita 13X: CH <sub>4</sub> modelo, CO <sub>2</sub> modelo, H <sub>2</sub> O modelo, Q = 0,5 NL min <sup>-1</sup> , T= 298 K, P = 1 bar; y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 59,5%, y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 39,5%, y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1%: fração molar (%) na saída do leito. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 84 |
| <b>Figura 6.18.</b> Comportamento da fase fluida e da fase sólida na curva de ruptura ternária simulada no leito em camadas de carvão ativado e zeólita 13X: CH <sub>4</sub> modelo, CO <sub>2</sub> modelo, H <sub>2</sub> O modelo, Q = 0,5 NL min <sup>-1</sup> , T= 298 K, P = 1 bar; y <sub>CH<sub>4</sub></sub> = 59,5%, y <sub>CO<sub>2</sub></sub> = 39,5%, y <sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1%: quantidade adsorvida (mol kg <sup>-1</sup> ) em fase sólida na fração 0,495 do leito (a) fração molar (%) na fase fluida na fração 0,495 do leito (b); quantidade adsorvida (mol kg <sup>-1</sup> ) em fase sólida na fração 0,501 do leito fração molar (c); (%) na fase fluida na fração 0,501 do leito (d). ....                                                                                                                 | 85 |
| <b>Figura 6.19.</b> Simulação da fração molar dos componentes na saída do produto dos ciclos PSA para o leito em camadas sem a presença de umidade; P <sub>ads</sub> = 3 bar, Q = 0,75 NL min <sup>-1</sup> , T=298,15 K: - CH <sub>4</sub> , - CO <sub>2</sub> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 87 |
| <b>Figura 6.20.</b> Efeito da pressão na pureza e recuperação após 10 ciclos: ■ Pureza, ■ Recuperação. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 88 |
| <b>Figura 6.21.</b> Efeito da concentração na pureza e recuperação após 10 ciclos: ■ Pureza, ■ Recuperação. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 89 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 6.22.</b> Simulação da fração molar dos componentes na saída do produto dos ciclos PSA para o leito em camadas; $P_{ads} = 5$ bar, $Q = 0,75$ NL min <sup>-1</sup> , $T = 298,15$ K: CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O. ....                                                                                                                                                                     | 90  |
| <b>Figura 6.23.</b> Perfil da pressão simulado nas colunas de adsorção; $P_{ads} = 5$ bar, $Q = 0,75$ NL min <sup>-1</sup> , $T = 298,15$ K; — coluna 1, — coluna 2. ....                                                                                                                                                                                                                                                     | 91  |
| <b>Figura 6.24.</b> Perfil simulado da temperatura durante os ciclos PSA: $P_{ads} = 5$ bar, $Q = 0,75$ NL min <sup>-1</sup> , $T = 298,15$ K; — coluna 1, — coluna 2. ....                                                                                                                                                                                                                                                   | 92  |
| <b>Figura 6. 25.</b> Perfil dos componentes na linha de resíduo simulado; $P_{ads} = 5$ bar, $Q = 0,75$ NL min <sup>-1</sup> , $T = 298,15$ K: CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O. ....                                                                                                                                                                                                                     | 92  |
| <b>Figura 6.26.</b> Quantidade simulada de água na fase sólida ao longo dos ciclos (a) carvão ativado: $Z/L = 0,01$ ; (b) zeólita 13X: $Z/L = 0,255$ ; $P_{ads} = 5$ bar, $Q = 0,75$ NL min <sup>-1</sup> , $T = 298,15$ K. ....                                                                                                                                                                                              | 93  |
| <b>Figura A1.</b> Isotermas de equilíbrio de adsorção de H <sub>2</sub> O em carvão ativado de casca de coco: a) até a pressão de saturação; b) até 10% da pressão de saturação ( $P/P_{sat} = 0,1$ ); ■ 298 K; ● 323 K; — e — Modelo de Langmuir para 298 e 323 K, respectivamente. Fonte: Staudt (2023) e Staudt <i>et al.</i> (2024). ....                                                                                 | 101 |
| <b>Figura A2.</b> Isotermas ternárias simuladas de adsorção da mistura ternária (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O) em carvão ativado de casca de coco a 298 K (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O): - 48,5/48,5/3,0 vol%; ---- 58,2/38,8/3,0 vol%; e .... 67,9/29,1/3,0 vol%. Fonte: Staudt (2023) e Staudt <i>et al.</i> (2024). ....                                                      | 101 |
| <b>Figura A3.</b> Seletividades simuladas do carvão ativado de casca de coco ao CO <sub>2</sub> em relação ao CH <sub>4</sub> a 298 K para condições de ausência de umidade (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> ) e presença de umidade (CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O): a) composição binária 50/50 vol%, b) composição binária 60/40 vol% e c) composição binária 70/30 vol%. Fonte: Staudt (2023). .... | 102 |
| <b>Figura A4.</b> Curvas de ruptura diluídas experimentais e simuladas na concentração de 5 vol% de CH <sub>4</sub> e CO <sub>2</sub> : $T = 298$ K, $Q = 0,4$ NL min <sup>-1</sup> , ■ CO <sub>2</sub> (a) e CH <sub>4</sub> (b); — modelo LDF. Fonte: dados experimentais de Staudt (2023). ....                                                                                                                            | 102 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 3.1.</b> Composição do biogás de acordo com a origem da biomassa. ....                                                                                           | 21  |
| <b>Tabela 3.2.</b> Vantagens e desvantagens das técnicas de enriquecimento do biogás.<br>.....                                                                             | 25  |
| <b>Tabela 3.3.</b> Equações dos modelos de isoterma. ....                                                                                                                  | 34  |
| <b>Tabela 4.1.</b> Condições operacionais dos experimentos cinéticos.....                                                                                                  | 42  |
| <b>Tabela 5.1.</b> Modelos de equilíbrio de adsorção empregados para estimação de parâmetros.....                                                                          | 45  |
| <b>Tabela 5.2.</b> Condições de contorno para o processo PSA. ....                                                                                                         | 49  |
| <b>Tabela 5.3.</b> Parâmetros de eficiência do processo de adsorção por adsorção com modulação de pressão. ....                                                            | 52  |
| <b>Tabela 6.1.</b> Características físicas e morfológicas da zeólita 13X.....                                                                                              | 54  |
| <b>Tabela 6.2.</b> Propriedades texturais da zeólita 13X obtidas por fisissorção de N <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> . ....                                                | 56  |
| <b>Tabela 6.3.</b> Número de onda e bandas associados do espectro de infravermelho da zeólita 13X. ....                                                                    | 60  |
| <b>Tabela 6.4.</b> Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais. ....                                                                            | 62  |
| <b>Tabela 6.5.</b> Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais do vapor de água. ....                                                           | 64  |
| <b>Tabela 6.6.</b> Percentual de umidade em cada condição de temperatura e pressão. ....                                                                                   | 68  |
| <b>Tabela 6.7.</b> Propriedades físicas e texturais do carvão ativado de casca de coco de babaçu. ....                                                                     | 70  |
| <b>Tabela 6.8.</b> Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção para o carvão ativado de casca de coco de babaçu. .... | 70  |
| <b>Tabela 6.9.</b> Parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas de ruptura pseudomonocomponente para o carvão ativado de casca de coco de babaçu. ....                 | 72  |
| <b>Tabela 6.10.</b> Indicadores das curvas de ruptura diluídas experimentais. ....                                                                                         | 73  |
| <b>Tabela 6.11.</b> Parâmetros cinéticos estimados a partir dos dados experimentais das curvas de ruptura diluídas. ....                                                   | 74  |
| <b>Tabela 6.12.</b> Dados de quantidade adsorvida obtidos experimentalmente das curvas de ruptura binárias. ....                                                           | 78  |
| <b>Tabela 6.13.</b> Pureza e recuperação obtidos após 10 ciclos PSA em leito em camadas para cada condição de pressão testada. ....                                        | 88  |
| <b>Tabela A.1.</b> Análise paramétrica da razão entre tamanho do leito adsorvente referente ao carvão ativado e tamanho total para os ciclos PSA em leito em camadas.....  | 103 |

## LISTA DE NOMENCLATURAS

| Letras latinas                    | Nomenclatura                                                                                                                 | Unidade               |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $A_L$                             | Área da seção transversal do leito                                                                                           | $m^2$                 |
| $C_{i,in}$                        | Concentração de alimentação do componente $i$                                                                                | $mol\ m^{-3}$         |
| $C_{i,al}$                        | Concentração do componente $i$ na corrente de alimentação (ciclos)                                                           | $mol\ m^{-3}$         |
| $C_{i,out}$                       | Concentração de saída do componente $i$                                                                                      | $mol\ m^{-3}$         |
| $C_{m,i}$                         | Concentração do componente $i$ nos macro/mesoporos da partícula                                                              | $mol\ m^{-3}$         |
| $C_{i,pur}$                       | Concentração do componente $i$ na corrente de purga                                                                          | $mol\ m^{-3}$         |
| $C_{i,eq}$                        | Composição do componente $i$ na corrente de equalização                                                                      | $mol\ m^{-3}$         |
| $C_{i,PR}$                        | Composição do componente $i$ na corrente de produto                                                                          | $mol\ m^{-3}$         |
| $C_{pg}$                          | Capacidade calorífica da fase gás                                                                                            | $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$ |
| $C_{p,solid}$                     | Capacidade calorífica do sólido adsorvente                                                                                   | $J\ g^{-1}\ K^{-1}$   |
| $C_{p,w}$                         | Capacidade calorífica da parede da coluna                                                                                    | $J\ g^{-1}\ K^{-1}$   |
| $C_{S,i}$                         | Concentração do componente $i$ na interface gás-adsorvente                                                                   | $mol\ m^{-3}$         |
| $D_{ax}$                          | Coeficiente de dispersão axial                                                                                               | $m^2\ s^{-1}$         |
| $d_L$                             | Diâmetro do leito                                                                                                            | $m$                   |
| $d_p$                             | Diâmetro da partícula de adsorvente                                                                                          | $m$                   |
| $d_w$                             | Diâmetro externo da coluna                                                                                                   | $m$                   |
| $D_{p,i}$                         | Difusividade no macroporo do componente $i$                                                                                  | $m^2\ s^{-1}$         |
| $D_{u,i}$                         | Difusividade no microporo do componente $i$                                                                                  | $m^2\ s^{-1}$         |
| $e_w$                             | Espessura da parede da coluna                                                                                                | $m$                   |
| $F^{in}$                          | Vazão mássica de alimentação na fase fluida                                                                                  | $kg\ s^{-1}$          |
| $H_f$                             | Entalpia específica mássica na fase fluida                                                                                   | $kJ\ kg^{-1}$         |
| $H_f^{in}$                        | Entalpia específica mássica de entrada na fase fluida                                                                        | $kJ\ kg^{-1}$         |
| $H_{ref}$                         | Entalpia de referência                                                                                                       | $J\ mol^{-1}$         |
| $\tilde{H}_{ads,i} _{T_{pellet}}$ | Entalpia específica molar para o componente $i$ na fase adsorvida, à temperatura do pellet                                   | $kJ\ mol^{-1}$        |
| $\tilde{H}_{f,i} _{T_f}$          | Entalpia específica molar para o componente $i$ na fase adsorvida, à temperatura do fluido                                   | $kJ\ mol^{-1}$        |
| $\tilde{H}_i^\phi _{T_{pellet}}$  | Entalpia específica do componente puro na fase fluida para o componente $i$ à temperatura do pellet e pressão padrão (1 bar) | $kJ\ mol^{-1}$        |
| $h_{f-pellet}$                    | Coeficiente de transferência de calor entre a fase gás e o adsorvente                                                        | $W\ m^{-2}\ K^{-1}$   |
| $h_{f-w}$                         | Coeficiente de transferência de calor entre a fase gás e a parede da coluna                                                  | $W\ m^{-2}\ K^{-1}$   |

|             |                                                                                                                                   |                        |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| $h_{w-a}$   | Coeficiente de transferência de calor entre a parede da coluna para o ambiente                                                    | $W\ m^{-2}K^{-1}$      |
| $K_i$       | Constante de equilíbrio para o componente $i$                                                                                     | $bar^{-1}$             |
| $K_{1,i}$   | Constante pré-exponencial para dependência da temperatura de $K_i$                                                                | $bar^{-1}$             |
| $k_{f,i}$   | Coeficiente de transferência de massa do componente $i$ no filme externo                                                          | $m\ s^{-1}$            |
| $k_{p,i}$   | Coeficiente LDF ( <i>Linear driving force</i> ) de transferência de massa do componente $i$ nos macro/mesoporos.                  | $s^{-1}$               |
| $k_{c,i}$   | Coeficiente LDF ( <i>Linear driving force</i> ) de transferência de massa do componente $i$ nos microporos.                       | $s^{-1}$               |
| $k_{LDF,i}$ | Coeficiente LDF ( <i>Linear driving force</i> ) de transferência de massa para o componente $i$ nos macro/mesoporos e microporos. | $s^{-1}$               |
| $K_{2,i}$   | Termo exponencial para dependência da temperatura de $K_i$                                                                        | $K$                    |
| $L$         | Comprimento do Leito                                                                                                              | $m$                    |
| $l_w$       | Espessura da parede da coluna                                                                                                     | $m$                    |
| $MW_i$      | Massa molecular do componente $i$                                                                                                 | $kg\ mol^{-1}$         |
| $m_{ads}$   | Massa de adsorvente                                                                                                               | $kg$                   |
| $N$         | Número de medidas feitas durante os experimentos                                                                                  | —                      |
| $NE$        | Número de experimentos realizados                                                                                                 | —                      |
| $NM_{i,j}$  | Número de medidas da $j^{th}$ variável no $i^{th}$ experimento                                                                    | —                      |
| $NV_i$      | Número de variáveis medidas no $i^{th}$ experimento                                                                               | —                      |
| $P$         | Pressão                                                                                                                           | $bar$                  |
| $P_i$       | Pressão parcial do componente $i$                                                                                                 | $bar$                  |
| $P_{in}$    | Pressão de alimentação na fase fluida                                                                                             | $bar$                  |
| $P_{eq}$    | Pressão de equalização                                                                                                            | $bar$                  |
| $P_{des,1}$ | Pressão de dessorção                                                                                                              | $bar$                  |
| $P_{des,2}$ | Pressão de dessorção a baixas pressões                                                                                            | $bar$                  |
| $P_e$       | Número de Peclet mássico                                                                                                          | --                     |
| $P_{eT}$    | Número de Peclet térmico                                                                                                          | --                     |
| $\bar{q}_i$ | Quantidade média adsorvida no sólido adsorvente                                                                                   | $mol\ kg^{-1}$         |
| $q_j$       | Quantidade adsorvida no sólido adsorvente                                                                                         | $mol\ kg^{-1}$         |
| $q_{eq,i}$  | Concentração adsorvida do componente $i$ no equilíbrio                                                                            | $mol\ kg^{-1}$         |
| $q_0$       | Concentração adsorvida em diluição infinita                                                                                       | $mol\ kg^{-1}$         |
| $q_{max}$   | Capacidade máxima de adsorção do componente $i$                                                                                   | $mol\ kg^{-1}$         |
| $Q_{i,in}$  | Vazão volumétrica de entrada na coluna do componente $i$                                                                          | $L\ min^{-1}$          |
| $Q_{i,out}$ | Vazão volumétrica de saída da coluna do componente $i$                                                                            | $L\ min^{-1}$          |
| $R$         | Constante dos gases ideais                                                                                                        | $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$ |
| $R_p$       | Raio da Partícula                                                                                                                 | $m$                    |

|                       |                                                                          |                     |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| $R_c$                 | Raio da micropartícula                                                   | $m$                 |
| $R$                   | Constante dos gases ideais                                               | $J K^{-1} mol^{-1}$ |
| $T$                   | Temperatura                                                              | $K$                 |
| $T_a$                 | Temperatura ambiente                                                     | $K$                 |
| $T_{ref}$             | Temperatura de referência                                                | $K$                 |
| $T_{ref,solid}$       | Temperatura de referência no sólido adsorvente                           | $K$                 |
| $T_w$                 | Temperatura na parede da coluna                                          | $K$                 |
| $T_g$                 | Temperatura na fase gás                                                  | $K$                 |
| $T_a$                 | Temperatura ambiente                                                     | $K$                 |
| $T_f$                 | Temperatura na fase fluida                                               | $K$                 |
| $T_{in}$              | Temperatura de entrada na fase fluida                                    | $K$                 |
| $T_{pellet}$          | Temperatura do pellet                                                    | $K$                 |
| $T_{al}$              | Temperatura na corrente de alimentação                                   | $K$                 |
| $T_{pur}$             | Temperatura na corrente de purga                                         | $K$                 |
| $T_{eq}$              | Temperatura na corrente de equalização                                   | $K$                 |
| $T_{PR}$              | Temperatura na corrente do produto                                       | $K$                 |
| $t$                   | Coordenada de tempo                                                      | $s$                 |
| $U$                   | Coeficiente global de troca térmica                                      | $W m^{-2} K^{-1}$   |
| $\hat{U}_{ads+solid}$ | Energia por unidade de volume de espécies adsorvidas e sólido adsorvente | $kJ m^{-3}$         |
| $\hat{U}_{bed}$       | Energia interna por unidade de volume do leito                           | $kJ m^{-3}$         |
| $u_{al}$              | Velocidade do componente $i$ na corrente de alimentação                  | $m s^{-1}$          |
| $u_{pur}$             | Velocidade do componente $i$ na corrente de purga                        | $m s^{-1}$          |
| $V_L$                 | Volume do leito                                                          | $L$                 |
| $v_{sup}$             | Velocidade superficial da fase fluida                                    | $m s^{-1}$          |
| $w_i$                 | Fração mássica do componente $i$ na fase fluida                          | —                   |
| $w_{i,0}$             | Fração mássica do componente $i$ na fase fluida em $t = 0$               | —                   |
| $w_i^{in}$            | Fração mássica de entrada do componente $i$ na fase fluida               | —                   |
| $x_i$                 | Fração do componente $i$ na fase sólida                                  | —                   |
| $\bar{X}_{ijk}$       | $k^{th}$ valor medido da variável $j$ no experimento $i$                 | —                   |
| $X_{ijk}$             | $k^{th}$ valor variável $j$ no experimento $i$ predito pelo modelo       | —                   |
| $y_i$                 | Fração molar do componente $i$                                           | —                   |
| $y_{in}$              | Fração molar de entrada                                                  | —                   |
| $y_{out}$             | Fração molar de saída                                                    | —                   |
| $z$                   | Coordenada espacial                                                      | $m$                 |

| Letras gregas        | Nomenclatura                                                                                                                                 | Unidade                |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| $\alpha$             | Número de sítios de adsorvente ocupados pela molécula de adsorvato                                                                           | —                      |
| $\alpha_{pellet}$    | Área específica do pellet/partícula do adsorvente                                                                                            | $m^{-1}$               |
| $\Delta H_{ads}$     | Entalpia de adsorção                                                                                                                         | $J\ mol^{-1}$          |
| $\Delta H_{ads,i}$   | Entalpia de adsorção do componente $i$                                                                                                       | $kJ\ mol^{-1}$         |
| $\Delta C_{p,ads,i}$ | Varição da capacidade calorífica das espécies adsorvidas em relação de condições de referência (pressão e temperatura) para o componente $i$ | $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$ |
| $\varepsilon$        | Porosidade total                                                                                                                             | —                      |
| $\varepsilon_L$      | Porosidade do leito                                                                                                                          | —                      |
| $\varepsilon_p$      | Porosidade da partícula adsorvente                                                                                                           | —                      |
| $\theta$             | Grupo de parâmetros do modelo a serem estimados                                                                                              | —                      |
| $\rho_f$             | Densidade da fase fluida                                                                                                                     | $kg\ m^{-3}$           |
| $\rho_L$             | Densidade do leito                                                                                                                           | $kg\ m^{-3}$           |
| $\rho_p$             | Densidade do <i>pellet</i>                                                                                                                   | $kg\ m^{-3}$           |
| $\rho_w$             | Densidade mássica da parede da coluna                                                                                                        | $kg\ m^{-3}$           |
| $\sigma_{ijk}$       | Variância da $k^{k-ésima}$ medida da variável $j$ no experimento $i$                                                                         | —                      |
| $\lambda_{eff}$      | Condutividade térmica efetiva na fase fluida                                                                                                 | $W\ m^{-1}\ K^{-1}$    |
| $\lambda_w$          | Condutividade térmica do material da parede                                                                                                  | $W\ m^{-1}\ K^{-1}$    |
| $\mu_g$              | Viscosidade do gás                                                                                                                           | cP                     |
| $\mu_f$              | Viscosidade dinâmica da fase fluida                                                                                                          | Pa s                   |

# **SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE ADSORÇÃO COM MODULAÇÃO DE PRESSÃO PARA SEPARAÇÃO DA MISTURA CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O EMPREGANDO SIMULTANEAMENTE COMO ADSORVENTES A ZEÓLITA 13X E CARVÃO ATIVADO**

**AUTOR: THIAGO YUDI SATO**

**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: 85903 – Toledo-PR, Brasil, defendida em 13 de junho de 2024. 103 p.

## **RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da umidade na separação da mistura CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O pelo processo de adsorção com modulação de pressão utilizando um leito adsorvente composto por carvão ativado de casca de coco de babaçu (CACC) e a zeólita 13X. Para tanto, foi realizado um estudo do equilíbrio de adsorção para componentes puros, utilizando dados experimentais obtidos na literatura. Foram avaliados os modelos de isoterma de adsorção de Langmuir e Langmuir Multissítios e calculadas as seletividades em relação ao dióxido de carbono. Também foi realizado um estudo da cinética de adsorção dos componentes CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> a partir da obtenção de dados experimentais de curvas de ruptura diluídas (CH<sub>4</sub>:He e CO<sub>2</sub>:He) e, da avaliação de dois modelos matemáticos (LDF e Bi-LDF). Para validação dos estudos do equilíbrio e cinético em sistemas monocomponente, foram obtidos dados experimentais de curva de ruptura para o sistema binário CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> e comparadas com a predição dos modelos. E, posteriormente, foram realizadas simulações de uma unidade de adsorção com modulação de pressão (PSA), operando em ciclo tipo Skarstrom, com duas colunas empacotadas com CACC e a zeólita 13X em diferentes condições de pressão de adsorção (1 a 5 bar) visando a avaliar o impacto da umidade na separação da mistura CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. O estudo do equilíbrio indicou que até a pressão de 6 bar, ambas as isotermas descrevem de forma semelhante o equilíbrio de adsorção dos componentes puros e, partir desta pressão a isoterma de Langmuir Multissítios descreve melhor os dados experimentais. Nesta etapa, também se verificou que a zeólita 13X praticamente não possui seletividade ao CO<sub>2</sub> na presença de H<sub>2</sub>O, enquanto o CACC mantém a capacidade de remover CO<sub>2</sub> da mistura na presença de H<sub>2</sub>O. O estudo cinético (monocomponente e binário) indicou que ambos os modelos matemáticos avaliados (LDF e Bi-LDF) descrevem bem e de forma similar os dados experimentais. Por fim, as simulações da unidade PSA indicaram que o aumento da pressão de adsorção conduz à maiores valores de pureza de CH<sub>4</sub> e menores valores de recuperação do CH<sub>4</sub> ([1 bar, 71,9%, 87,2%]; [3 bar, 92,3%, 53,9%]; [5 bar, 95,5%, 21,8%]), sendo assim a utilização de um leito composto de

carvão ativado de casca de coco de babaçu e zeólita 13X, mostra-se como uma potencial alternativa para produção de biometano a partir do enriquecimento da mistura  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  na presença de até 1% mol de umidade.

Palavras-chave: Biometano, Umidade, Leito em camadas, PSA.

# **SIMULATION OF A UNIT OF PRESSURE SWING ADSORPTION FOR SEPARATION OF THE CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O MIXTURE SIMULTANEOUSLY USING ZEOLITE 13X AND ACTIVATED CARBON**

**AUTHOR: THIAGO YUDI SATO**

**SUPERVISOR: PROF. DR. CARLOS EDUARDO BORBA**

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 - Toledo - PR, Brazil, presented on June, 13th 2024. 103 p.

## **ABSTRACT**

The aim of this work was to evaluate the effect of moisture on the separation of the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture by the pressure swing adsorption process using an adsorbent bed composed of babassu coconut shell activated carbon (CACC) and zeolite 13X. For this purpose, an adsorption equilibrium study was conducted for pure components, using experimental data from literature. The Langmuir and Multisite Langmuir adsorption isotherm models were evaluated, and the selectivity in relation to carbon dioxide were calculated. A study of the adsorption kinetics of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> components was also made by obtaining experimental data from breakthrough curves in diluted systems (CH<sub>4</sub>:He and CO<sub>2</sub>:He) and by evaluating two mathematical models (LDF and Bi-LDF). For the validation of the equilibrium and kinetic studies in single-component systems, experimental breakthrough curve data for the binary CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> system were obtained and compared with the predictions of mathematical models (LDF and Bi-LDF). Subsequently, simulations of a pressure swing adsorption (PSA) unit were carried out, operating in a Skarstrom type cycle, with two columns packed with CACC and zeolite 13X under different adsorption pressure conditions (1 to 5 bar) to evaluate the impact of moisture on the separation of the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixture. The equilibrium study indicated that up to a pressure of 6 bar, both isotherms similarly describe the adsorption equilibrium of the pure components, and from this pressure, the Multisite Langmuir isotherm describes better the experimental data. At this stage, it was also found that zeolite 13X has practically no selectivity for CO<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub>O, while CACC maintains the ability to remove CO<sub>2</sub> from the mixture in the presence of H<sub>2</sub>O. The kinetic study (single-component and binary) indicated that both mathematical models evaluated (LDF and Bi-LDF) describe the experimental data well and similarly. Finally, the PSA unit simulations indicated that increasing the adsorption pressure leads to higher CH<sub>4</sub> purity values and lower values of CH<sub>4</sub> recovery ([1 bar, 71.9%, 87.2%]; [3 bar, 92.3%, 53.9%]; [5 bar, 95.5%, 21.8%]), therefore, the use of a bed composed of babassu coconut shell activated carbon and zeolite 13X is shown to be a potential alternative for the production of biomethane from the enrichment of the CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> mixture in the presence of up to 1%mol moisture.

Keywords: Biomethane, moisture, layered bed, PSA.

## 1. INTRODUÇÃO

Há uma grande preocupação nos últimos anos em encontrar alternativas para geração de energia, levando em conta a alta emissão de gases causadores do efeito estufa, provenientes principalmente da queima dos combustíveis fósseis. O que mostra a necessidade da transição dos combustíveis fósseis para fontes de energias renováveis (RAFIEE *et al.*, 2021). Sendo assim, a busca por fontes alternativas de energia que sejam mais limpas e renováveis vem se tornando cada vez mais importante.

Uma das fontes alternativas de energia que se destaca são as biomassas, que podem ser provenientes de diversos setores, como por exemplo do setor agrícola e industrial. A utilização das biomassas associa a produção de energia a uma melhor destinação para esses resíduos (HOLM-NIELSEN *et al.*, 2009; PANWAR *et al.*, 2011; AHMAD *et al.*, 2018). Dentre as aplicações das biomassas, a produção de biogás a partir do processo de digestão anaeróbia (ANGELIDAKI *et al.*, 2018), surge como alternativa para essa necessidade de maior demanda de geração de energia (KAPOOR *et al.*, 2019).

A utilização do biogás é vantajosa considerando a sua alta disponibilidade regional. De acordo com estudos do CIBiogás (2023) o estado do Paraná é o segundo estado brasileiro com maior número de plantas de produção de biogás no Brasil, possuindo 198 plantas em operação e produzindo 271 milhões de Nm<sup>3</sup> por ano, colocando o estado como o quarto em volume produzido. O biogás pode ser aplicado para produção de energia elétrica, combustível veicular (biometano) e para a produção de gás de síntese (ZAIN & MOHAMED, 2018). O biogás é composto majoritariamente de CH<sub>4</sub>, que está presente em uma concentração de 50 – 80%, o restante da composição do biogás, é de CO<sub>2</sub> (20-50%) e componentes minoritários, como vapor de água (H<sub>2</sub>O), gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), amônia (NH<sub>3</sub>) e outros componentes (KAPOOR *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2015). A presença desses contaminantes diminui a capacidade calorífica do biogás, que está diretamente relacionada a proporção de metano (PAOLINI *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2015; ANGELIDAKI *et al.*, 2018).

Para ser utilizado como combustível padrão, o biogás precisa passar por etapas de remoção de contaminantes. Inicialmente realiza-se a purificação do biogás, onde ocorre a remoção dos componentes minoritários, como principalmente o H<sub>2</sub>S, que causa problemas de corrosão. Em seguida deve ser realizado o enriquecimento

do biogás, que se trata da separação da mistura  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , com o intuito de aumentar a capacidade calorífica do biogás, obtendo o biometano, assim podendo incorporá-lo diretamente nas linhas de gás natural ou visando sua aplicação como combustível veicular (ANGELIDAKI *et al.*, 2018).

Em relação ao enriquecimento do biogás, muitos métodos vêm sendo aplicados, como, métodos utilizando membranas, absorção e adsorção (KAPOOR *et al.*, 2019). Dentre esses, destaca-se a adsorção com modulação de pressão (*pressure swing adsorption* - PSA), que apresenta baixo custo e grande eficiência de operação, ausência da utilização de agentes químicos com exceção do adsorvente, grande potencial de automação apesar de um alto investimento inicial para a montagem de uma unidade (GRANDE & BLOM, 2012; KAPOOR *et al.*, 2019). O processo em PSA também apresenta flexibilidade em seu uso, que permite até mesmo a remoção da umidade do biogás, dependendo da escolha do adsorvente (GRANDE, 2011), o que reduziria uma das etapas de purificação do biogás, a remoção de umidade pelo processo de condensação (RYCKEBOSCH; DROUILLON; VERVAEREN, 2011), a partir da utilização de trocadores de calor.

Portanto, a escolha do adsorvente a ser utilizado é de fundamental importância (BAHRUN *et al.*, 2022). O adsorvente a ser escolhido deve possuir algumas características específicas, como elevada seletividade ao  $\text{CO}_2$  e ser fácil de regenerar (GRANDE 2011; GRANDE & BLOM, 2012). Alguns adsorventes amplamente utilizados para esse processo são, zeólitas e peneiras moleculares de carbono (PMCs) (CANEVESI *et al.*, 2018; KAPOOR *et al.*, 2019). No entanto, as zeólitas apresentam grande afinidade com a água em fase vapor (KIM *et al.*, 2016), assim em sistema de enriquecimento do biogás na presença de umidade (seja residual do processo de purificação ou não), a capacidade da zeólita em separar a mistura majoritária do biogás será prejudicada, assim como também a de dessorção durante os ciclos PSA, considerando a forte interação adsorvente-água, o que torna o processo ineficiente (GRANDE, 2011; KIM *et al.*, 2016). Assim, a utilização de mais um material adsorvente para a remoção da umidade surge como uma alternativa, de modo que não se perca a capacidade do material de referência na adsorção do  $\text{CO}_2$  e ainda possa realizar o enriquecimento do biogás na presença de umidade, explorando a versatilidade da técnica de adsorção com modulação de pressão.

De acordo com Durán *et al.* (2018) os carvões ativados apresentam potencial para adsorção de água, gerando a possibilidade de atuar em ciclos de adsorção para

enriquecimento do biogás na presença de umidade. Assim, visando a remoção da umidade da fase fluida durante cada ciclo do processo PSA, a proposição da utilização de um leito composto por carvão ativado e a zeólita 13X mostra-se uma alternativa em potencial. Outros trabalhos na literatura reportam o uso de dois adsorventes para separação de misturas, como no trabalho de Cavenati *et al.* (2006), utilizou-se um leito composto de dois adsorventes (zeólita 13X e PMC 3K) para a separação da mistura ternária  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-N}_2$  e no trabalho de Zhang *et al.* (2021) para separar a mistura  $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-CO-N}_2\text{-CO}_2$ , utilizando um carvão ativado e zeólita 5A.

Associado à necessidade de seleção de adsorventes eficientes que apresente seletividade na adsorção do  $\text{CO}_2$ , permitindo a obtenção de  $\text{CH}_4$  em alta índices de pureza e recuperação, a modelagem matemática e simulação de processos mostra-se uma ferramenta capaz de auxiliar na descrição do processo, visando a escolha das melhores condições operacionais.

Dessa forma, esse trabalho buscou por meio da modelagem matemática e simulação de processos estudar a implementação de um leito em camadas de carvão ativado de casca de coco de babaçu e zeólita 13X, para aplicar no enriquecimento do biogás na presença de umidade.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Avaliar a utilização de um leito adsorvente composto carvão ativado de casca de coco de babaçu e zeólita 13X em unidade PSA para a separação da mistura  $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ , visando a obtenção do biometano com elevada pureza.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Realizar a modelagem matemática do equilíbrio de adsorção para cada componente da mistura ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) a partir de dados da literatura e simular o equilíbrio binário e ternário na zeólita 13X;
- Avaliar experimentalmente e por meio da modelagem e simulação a cinética de adsorção do  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  na zeólita 13X para sistemas monocomponente e binário;
- Propor um leito de carvão ativado de casca de coco de babaçu e zeólita 13X para o enriquecimento do biogás;
- Simular o processo de adsorção com modulação de pressão em unidade *PSA* com leito em camadas (carvão ativado e zeólita 13X) para obtenção de biometano.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

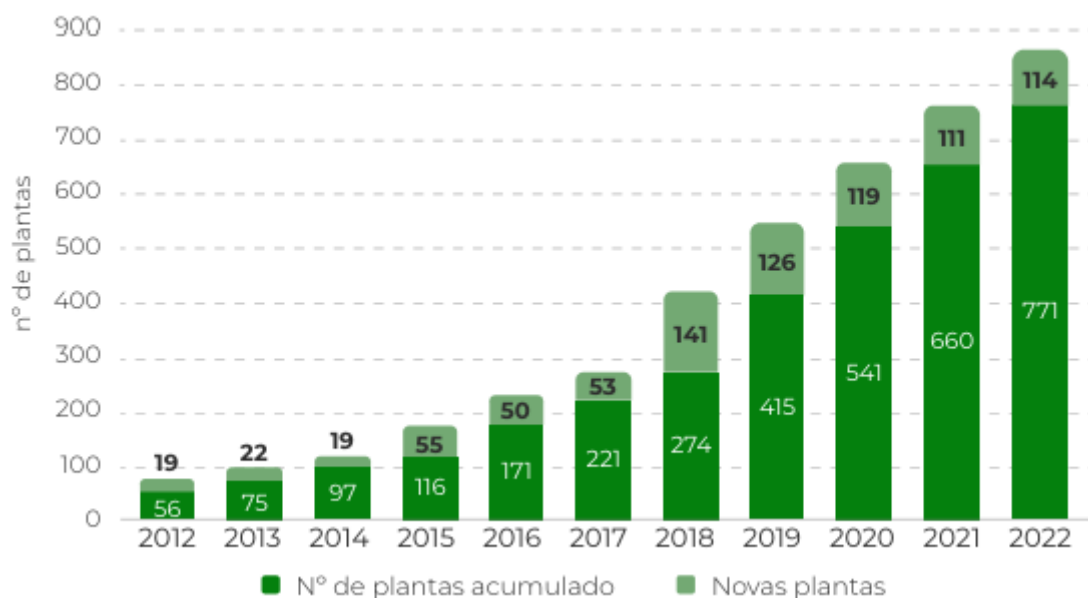
#### **3.1 Biogás**

O biogás é uma fonte de energia renovável, sendo produzido pelo processo de digestão anaeróbica da matéria orgânica. O biogás pode ser obtido a partir de diferentes matérias-primas orgânicas (biomassas), como resíduos agrícolas, resíduos domésticos, industriais, da pecuária e outras fontes (PANWAR *et al.*, 2011; KVIST & ARYAL, 2019; ANDLAR *et al.*, 2021).

Além de ser uma fonte de energia renovável, a produção e a utilização do biogás trazem benefícios no que tange um melhor aproveitamento dos resíduos orgânicos, redução do desperdício e das emissões de gases causadores do efeito estufa (ANDLAR *et al.*, 2021; KAPOOR *et al.*, 2019), o qualificando como uma ótima alternativa para suprir a alta demanda energética atual (KAPOOR *et al.*, 2019).

#### **3.2 Produção e composição do biogás**

O número de plantas de produção do biogás em operação e volume produzido tem aumentado nos últimos anos no Brasil, de acordo com estudos apresentados pelo Centro Internacional de Energias Renováveis (CIBiogás) (CIBiogás, 2023). O número de plantas de produção do biogás em operação no Brasil era de 885 em 2022, 15% a mais que no ano anterior, gerando de 2,88 bilhões de  $\text{Nm}^3 \text{ ano}^{-1}$  de biogás (Figura 3.1). O Brasil ainda apresenta potencial teórico de produção de biogás a curto prazo de 10,8 bilhões de  $\text{Nm}^3 \text{ ano}^{-1}$  e um potencial total a longo prazo de até 84,6 bilhões de  $\text{Nm}^3 \text{ ano}^{-1}$  de biogás produzido (CIBiogás, 2023). Dados que mostram o grande potencial e toda evolução do biogás no cenário nacional.



**Figura 3.1.** Número de plantas de produção de Biogás no Brasil nos últimos anos. **Fonte:** CIBiogás (2023).

No mesmo estudo do CIBiogás (2023), que apresenta dados de 2022, o estado do Paraná é um dos destaques no cenário nacional quanto ao número de plantas de biogás em operação, ficando em segundo lugar (com 198 plantas) ficando atrás somente do estado de Minas Gerais (que possui 274 plantas em operação). Em volume de biogás produzido o estado do Paraná se encontra na quarta colocação no Brasil, com um volume produzido de 271 milhões de  $\text{Nm}^3 \text{ ano}^{-1}$ , ficando atrás dos estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais, respectivamente.

No sentido da aplicação do biogás no Brasil, o estudo do CIBiogás (2023), aponta a produção de energia elétrica como a principal destinação do biogás, sendo o equivalente a 72% do volume total de biogás produzido sendo utilizado para isso, no qual equivale a 86% do número de plantas em operação. A energia térmica ocupa 11% das unidades em operação e 5% do volume total de biogás produzido. Enquanto o equivalente a 22% do volume produzido é destinado a produção de biometano, somando 20 plantas de geração de biometano no Brasil, um aumento de 82% em relação ao ano anterior. À medida que ocorre o aumento do número de plantas de biogás utilizados para a geração de biometano no Brasil, fica evidente o potencial cada vez maior, no sentido da obtenção do biometano para aplicação como combustível, podendo incorporá-lo nas linhas de gás natural, ou para autoconsumo.

A composição do biogás varia de acordo com a fonte de origem da matéria-prima. O biogás tem em sua composição o metano ( $\text{CH}_4$  – 50 a 80 %mol) e o dióxido

de carbono ( $\text{CO}_2$  – 20 a 50%mol) como componentes encontrados em maiores quantidades, possuindo também componentes em menores concentrações como, ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S} < 1\%\text{mol}$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2 < 3 \%\text{mol}$ ), monóxido de carbono ( $\text{CO} < 1\%\text{mol}$ ), oxigênio ( $\text{O}_2 < 1\%\text{mol}$ ), amônia ( $\text{NH}_3 < 1\%\text{mol}$ ), água ( $\text{H}_2\text{O}$  1-5%mol), entre outros (KAPOOR *et al.*, 2019; CHEN *et al.*, 2015; SUN *et al.*, 2015). A Tabela 3.1 mostra a composição média encontrada de cada componente no biogás de acordo com a origem da matéria-prima.

**Tabela 3.1.** Composição típica do biogás de acordo com a origem da biomassa.

| Componente                                     | Resíduos agrícola (%) | Aterros sanitários (%) | Resíduos industriais (%) |
|------------------------------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| Metano ( $\text{CH}_4$ )                       | 50-80                 | 50-80                  | 50-70                    |
| Dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ )           | 30-50                 | 20-50                  | 30-50                    |
| Sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) | <1                    | <1                     | <1                       |
| Hidrogênio ( $\text{H}_2$ )                    | 0-2                   | 0-2                    | 0-2                      |
| Nitrogênio ( $\text{N}_2$ )                    | 0-1                   | 0-3                    | 0-1                      |
| Oxigênio ( $\text{O}_2$ )                      | 0-1                   | 0-1                    | 0-1                      |
| Monóxido Carbono ( $\text{CO}$ )               | 0-1                   | 0-1                    | 0-1                      |
| Amônia ( $\text{NH}_3$ )                       | Traços                | Traços                 | Traços                   |
| Siloxanos                                      | Traços                | Traços                 | Traços                   |
| Água ( $\text{H}_2\text{O}$ )                  | Saturação             | Saturação              | Saturação                |

**Fonte:** Adaptado de CHEN *et al.* (2015) e KAPOOR *et al.* (2019).

As especificações quanto a qualidade do biogás para ser utilizado como combustível veicular ou para a sua inserção nas linhas de gás natural dependem de cada país. No Brasil o que regulamenta a qualidade do biometano que pode ser comercializado é a Agência Nacional do Petróleo (ANP), mais especificamente pela resolução nº 8, de 30 de janeiro de 2015 (ANP, 2015), na qual estabelece um limite mínimo de 90 %mol de metano e estabelece limites máximos para outros componentes. Pela resolução ANP nº 16 de 17 de junho de 2008, estabelece para as regiões Sul, Sudeste e Centro-Oeste um limite mínimo de 85 %mol de metano para que o gás possa ser incorporado as linhas de gás natural.

Dessa forma, o biogás *in natura* não pode ser comercializado por não atender as resoluções. Os componentes que estão presentes em menores concentrações devem ser removidos para que o biogás possa ser aplicado como combustível padrão (ANDLAR *et al.*, 2021), com exceção do metano os outros componentes são considerados contaminantes (ANGELIDAKI *et al.*, 2018). A presença desses componentes diminui a capacidade calorífica do biogás, que está relacionada a quantidade de metano (PAOLINI *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2015; ANGELIDAKI *et al.*, 2018), quanto maior a quantidade de metano maior o potencial de geração energética do biogás. Para isso, o biogás deve passar por duas etapas de remoção desses contaminantes. O primeiro processo é chamado de purificação do biogás, que busca remover os compostos em menores concentração, e o segundo processo é chamado de enriquecimento do biogás, que busca principalmente a separação da mistura de  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  (ANGELIDAKI *et al.*, 2018).

### 3.3 Purificação do Biogás

No processo que busca a obtenção de metano em elevada pureza para ser aplicado como combustível padrão, inicialmente, deve-se realizar a purificação do biogás. A etapa de purificação faz-se necessária para a remoção de componentes que estão em baixas concentrações ( $\text{H}_2\text{S}$ , compostos orgânicos voláteis (VOCs),  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ , vapor de água) que são componentes que podem ser tóxicos, podem causar danos por corrosão a equipamentos e que causam a diminuição da capacidade calorífica do biogás. (ANGELIDAKI *et al.*, 2018; CANEVESI *et al.*, 2018; SAHOTA *et al.*, 2018). No geral, todos esses componentes devem ser removidos do biogás, visando a aplicação como combustível (ANDLAR *et al.*, 2021). Apesar que para alguns usos não se tem a necessidade de remoção de determinados componentes (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

Alguns métodos comuns para a purificação do biogás são baseados em processos como absorção, adsorção, além de processos de precipitação e tratamento biológico, para a remoção do  $\text{H}_2\text{S}$ , por exemplo (ANDLAR *et al.*, 2021; RYCKEBOSCH *et al.*, 2011). Por sua vez, o vapor de água que pode estar presente no biogás na faixa de concentração de 1-5% (SUN *et al.*, 2015), pode ser removido por adsorção com sílica gel, carvão ativado e peneiras moleculares, como também pelo processo de refrigeração (condensação) (KAPOOR *et al.*, 2019). A técnica mais aplicada para a

remoção de umidade é a de condensação, dessa forma evita o contato da água com outras tubulações e outros equipamentos, diminuindo o efeito da corrosão. No entanto para atender as normas de injeção do gás como combustível, de modo a remover qualquer umidade residual, o vapor da água precisa ser removido por um processo de adsorção ou absorção em altas pressões, sendo utilizado alumina ou zeólitas no processo de adsorção (RYCKEBOSCH *et al.*, 2011).

### 3.4 Enriquecimento do biogás e técnicas de enriquecimento

Após a purificação do biogás, a etapa seguinte é o enriquecimento do biogás. Essa etapa tem como objetivo o aumento da capacidade calorífica do gás, principalmente pela remoção do CO<sub>2</sub> presente em alta concentração (SAHOTA *et al.*, 2018), tornando o produto em um combustível padrão, chamado de biometano (ANGELIDAKI *et al.*, 2018).

Atualmente tem-se acesso a diferentes técnicas para o enriquecimento do biogás, algumas que se destacam são: absorção com água (*water scrubbing*), absorção com reagente químico (*chemical scrubbing*), processo de separação por membranas (PSM), separação criogênica, adsorção por modulação de pressão (do inglês *Pressure Swing Adsorption – PSA*) (SAHOTA *et al.*, 2018; ANGELIDAKI *et al.*, 2018; KAPOOR *et al.*, 2019).

A técnica de adsorção por modulação de pressão (PSA) parte da alimentação do biogás pressurizado em uma coluna de adsorção, na qual contém um material adsorvente seletivo ao CO<sub>2</sub>, assim permitindo a saída do metano purificado (95-98%) do outro lado da coluna. O processo opera em ciclos de adsorção-dessorção, utilizando mais do que uma coluna de adsorção, assim permitindo um processo contínuo. Alguns dos adsorventes utilizados para separação dos gases são zeólitas, peneiras moleculares de carbono (KAPOOR *et al.*, 2019). Para essa técnica o H<sub>2</sub>S precisa ser removido previamente, devido à irreversibilidade do processo de adsorção envolvendo esse gás, além de possíveis danos ao sistema (SUN *et al.*, 2015). Por outro lado, a umidade contida no biogás pode ser removida junto do CO<sub>2</sub>, dependendo de características do material adsorvente (geralmente carvões ativados) que será utilizado no processo (GRANDE, 2011), assim reduzindo ou eliminando a necessidade de remoção prévia de umidade. Considerando a possibilidade da remoção de umidade do biogás pela técnica PSA e, levando em conta o alta consumo

energético proveniente da utilização de um trocador de calor para a remoção de umidade por condensação na etapa de purificação do biogás, a remoção do vapor de água simultaneamente a etapa de enriquecimento do biogás, faz-se uma alternativa energeticamente interessante.

O enriquecimento do biogás por absorção com água (*water scrubbing*), consiste na remoção do CO<sub>2</sub> pela sua absorção na água, levando em conta a solubilidade dos gases, assim obtendo metano em alta pureza (95-98%). Nessa técnica o biogás é pressurizado e alimentado pela parte inferior de uma coluna de absorção, na qual passa por uma espécie de lavagem, em que a água em fluxo contrário absorve o dióxido de carbono. Durante o processo o H<sub>2</sub>S também pode ser removido do biogás, necessitando apenas realizar a secagem (remoção da umidade) do biometano (ANGELIDAKI *et al.*, 2018; KAPOOR *et al.*, 2019).

A técnica de absorção química (*chemical scrubbing*), possui o princípio parecido da absorção com água, nesse caso ocorre substituição da água por um solvente orgânico, normalmente aminas, assim ocorrendo reações químicas com o CO<sub>2</sub>, levando à remoção do mesmo da mistura do biogás (ANGELIDAKI *et al.*, 2018). O solvente pode ser regenerado, por meio do aquecimento, no qual rompe as ligações químicas formadas entre as aminas e o CO<sub>2</sub> (SAHOTA *et al.*, 2018).

Outra alternativa para o enriquecimento do biogás é o processo de separação por membranas (PSM), o princípio dessa técnica se baseia na permeabilidade seletiva. As membranas são normalmente feitas de polímeros, podendo também ser membranas inorgânicas que a partir de suas características vão ser capazes de separar os componentes do biogás (SAHOTA *et al.*, 2018). Em uma das formas de operação do sistema de separação do biogás utilizando membranas, a mistura de gases difunde pela membrana, a qual retém o CH<sub>4</sub> e tem o CO<sub>2</sub> e traços de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>S como permeados. A técnica apresenta como desvantagem a baixa recuperação de CH<sub>4</sub>, chegando a aproximadamente 92% (KAPOOR *et al.*, 2019).

A técnica de separação criogênica do CO<sub>2</sub> tem como base a diminuição da temperatura do biogás, assim gerando a separação do metano, do dióxido de carbono e dos outros componentes. Nesse processo o biogás é pressurizado até 80 bar e em seguida resfriado para -110 °C, com isso os componentes em baixas concentrações e o CO<sub>2</sub> que está em maior concentração são removidos, de modo a obter o metano em alta pureza (>97%) (ANGELIDAKI *et al.*, 2018; KAPOOR *et al.*, 2019). A técnica ainda demanda alguns aperfeiçoamentos, além da questão do alto gasto energético

para seu funcionamento, são alguns dos pontos negativos da técnica (ANGELIDAKI *et al.*, 2018).

Algumas características de cada técnica de enriquecimento do biogás, são apresentadas na Tabela 3.2.

| <b>Tabela 3.2.</b> Vantagens e desvantagens das técnicas de enriquecimento do biogás. |                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Técnica                                                                               | Vantagens                                                                                                                                                                                            | Desvantagens                                                                                                                                                                                   |
| <i>Pressure swing adsorption</i> (PSA)                                                | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta eficiência (95-98% de CH<sub>4</sub>);</li> <li>- Baixo consumo de energia;</li> <li>- Ausência de compostos químicos;</li> <li>- Compacto.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto investimento inicial;</li> <li>- Necessidade de remoção prévia de H<sub>2</sub>S.</li> </ul>                                                     |
| <i>Water scrubbing</i> (Absorção com água)                                            | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Fácil operação;</li> <li>- Remove o H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> simultaneamente;</li> <li>- Possibilidade de regeneração.</li> </ul>                    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto investimento;</li> <li>- Alto custo operacional;</li> <li>- Baixa flexibilidade.</li> </ul>                                                      |
| <i>Chemical scrubbing</i> (Absorção química com aminas)                               | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Operação de baixo custo;</li> <li>- Possibilidade de regeneração;</li> <li>- Baixa perda de metano (&lt;0,1%).</li> </ul>                                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto investimento;</li> <li>- Risco de Corrosão;</li> <li>- Precipitação de sais;</li> <li>- Necessidade de calor externo.</li> </ul>                 |
| Processo de separação por membranas (PSM)                                             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Construção simples e compacta;</li> <li>- Fácil operação;</li> <li>- Não possui necessidade do uso de calor ou reagentes químicos.</li> </ul>               | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Necessidade de muitas etapas para se obter alta pureza;</li> <li>- Baixa seletividade das membranas;</li> <li>- Potencial perda de metano.</li> </ul> |
| Separação criogênica                                                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alta pureza de metano;</li> <li>- Baixa perda de metano;</li> </ul>                                                                                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Alto investimento de construção e operação;</li> <li>- Necessidade de pré-tratamento para remoção de contaminantes;</li> </ul>                        |

**Fonte:** Adaptado de Kapoor *et al.* (2019) e Ryckebosch *et al.* (2011).

### 3.5 Adsorção com modulação de pressão (PSA –*Pressure swing Adsorption*)

A técnica de adsorção com modulação de pressão (PSA – do inglês *Pressure swing adsorption*), que pode ser aplicada para o enriquecimento do biogás, tem como base o processo de adsorção. A adsorção é uma operação unitária, sendo um processo físico-químico de superfície (RUTHVEN, 1984). A fim de tornar o processo mais viável, a capacidade de regeneração do adsorvente é importante, para que possa operar em ciclos (KAPOOR *et al.*, 2019).

Além da adsorção com modulação de pressão (PSA), outras técnicas semelhantes também se destacam, como, TSA (*Temperature Swing Adsorption*), VSA (*Vacuum swing Adsorption*), ESA (*Electrical Swing Adsorption*). Essas técnicas são nomeadas dessa forma devido a diferença na forma em que a etapa de regeneração é feita, seja pela variação da temperatura, aplicação de vácuo, aplicação de uma voltagem ou pela variação da pressão, como é para o caso do PSA (SHAH *et al.*, 2021).

O PSA considera a variação da pressão nas colunas de adsorção ao longo das etapas dos ciclos de adsorção para realizar a regeneração do adsorvente, podendo até mesmo aplicar-se o vácuo (VPSA) para isso (SHAH *et al.*, 2021). O PSA apresenta vantagens quando a possibilidade de operar em diversas configurações, além do baixo consumo energético durante a operação e a capacidade de obter o biometano em alta pureza (MILTNER; MAKARUK; HARASEK, 2017; ANGELIDAKI *et al.*, 2018; AUGELLETTI; CONTI; ANNESINI, 2017). Estudos sobre o PSA datam da década de 1930, possuindo registros de aplicação para purificação do biogás no início dos anos 2000 (SHAH *et al.*, 2021).

O processo de operação de uma planta PSA pode correr em diferentes configurações, sendo um processo dinâmico. Para o enriquecimento do biogás, o gás previamente purificado (sem a presença de qualquer traço de H<sub>2</sub>S) é pressurizado e alimentado a um sistema que possua pelo menos duas colunas de adsorção, contendo um material adsorvente que seja capaz de separar a mistura de gases de interesse. O processo de enriquecimento do biogás ocorre inicialmente em uma coluna, à medida que o adsorvente se aproxima da saturação o processo de adsorção passa para a outra coluna, enquanto a coluna que contém o adsorvente quase saturado é regenerada pelo processo de dessorção, mantendo o processo contínuo (CHEN *et al.*, 2015; ANGELIDAKI *et al.*, 2018). As colunas operam paralelamente em

diferentes etapas do ciclo, seja pressurização, adsorção, equalização, despressurização ou purga, por exemplo (ANGELIDAKI *et al.*, 2018). Um dos tipos de ciclo que consideram o processo de adsorção e regeneração é o ciclo Skarstrom (SKARSTROM, 1960) o qual ocorre em 6 etapas, sendo elas: pressurização, operação (adsorção), equalização 1, despressurização, purga e equalização 2.

### 3.6 Tipos de adsorventes para PSA

A eficiência do processo de enriquecimento do biogás por PSA depende de diversos fatores, como, tamanho do poro do adsorvente, pressão parcial do adsorvato, temperatura do sistema, interações do adsorvato-adsorvente, configurações do ciclo. Também, o conhecimento acerca da seletividade e capacidade de regeneração do adsorvente se faz muito importante, de modo que o material possa atuar de maneira eficiente ao longo dos ciclos PSA (KAPOOR *et al.*, 2019; CANEVESI *et al.*, 2018). Com isso, para a implementação de uma unidade PSA para o enriquecimento do biogás, a escolha do adsorvente é uma etapa de grande importância (BAHRUN *et al.*, 2022), sempre com o objetivo de obter o metano em alta pureza, assim, o adsorvente deve ser seletivo ao CO<sub>2</sub> de modo que retenha esse componente da mistura majoritária do biogás.

Os principais mecanismos que ocorrem para a separação do CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub> no enriquecimento do biogás estão baseados na exclusão por tamanho da molécula (CO<sub>2</sub> 3,4 Å e CH<sub>4</sub> 3,8 Å) e pela afinidade com o adsorvente. De modo geral, o mecanismo de adsorção é baseado em seletividade de equilíbrio, também chamada de seletividade termodinâmica e/ou seletividade cinética (KAPOOR *et al.*, 2019).

A seletividade cinética tem relação com dependência do tempo do processo (TAGLIABUE *et al.*, 2009), tendo como base a taxa de difusão do adsorvato nos poros do adsorvente. Um exemplo de adsorvente que possui essa característica são as peneiras moleculares de carbono (PMCs) (BAHRUN *et al.*, 2022; KAPOOR *et al.*, 2019), sendo chamado de adsorvente cinético. Já, a seletividade de equilíbrio ou seletividade termodinâmica está associado as diferenças de interações do gás com a superfície porosa do material no equilíbrio do processo, por exemplo, para o enriquecimento do biogás, as interações do CO<sub>2</sub> com a superfície do adsorvente devem ser mais fortes que as interações do CH<sub>4</sub>, esses adsorventes são chamados

de adsorventes de equilíbrio. Alguns exemplos de adsorventes de equilíbrio são, as zeólitas, os carvões ativados e MOFs (KAPOOR *et al.*, 2019).

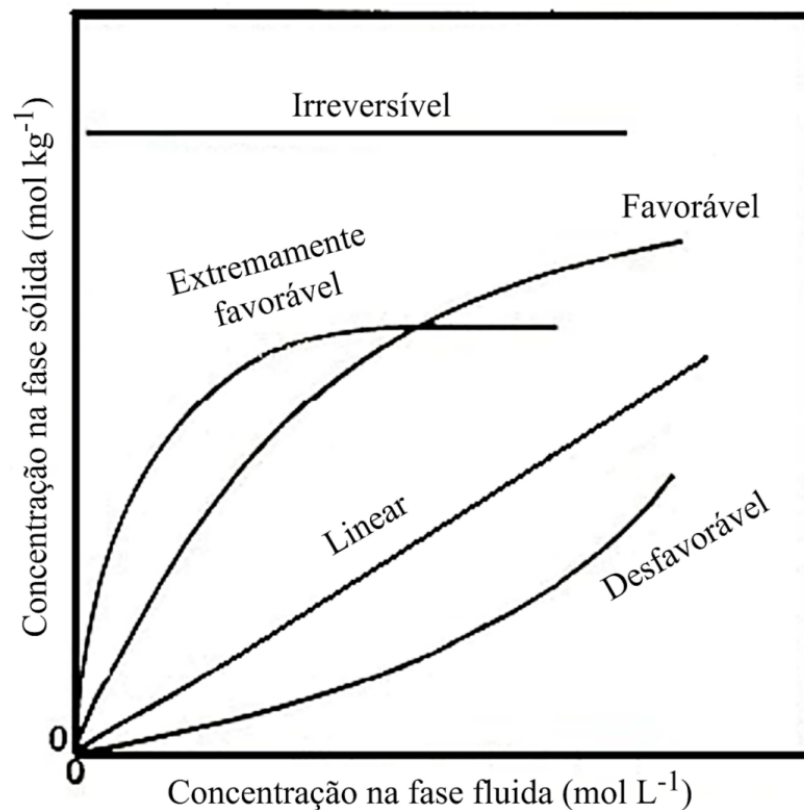
Os principais adsorventes utilizados para o enriquecimento do biogás por PSA, são materiais a base de carbono e zeólitas (KAPOOR *et al.*, 2019). Um dos adsorventes a base de carbono são as PMCs, as quais são muito utilizadas por causa da sua uniformidade em questão de tamanho de poros. No geral, busca-se que os poros apresentem diâmetro cinético que permita a adsorção do CO<sub>2</sub> com mais facilidade do que a do metano. No entanto, apesar de muito aplicado para o enriquecimento do biogás, as PMCs podem apresentar uma menor seletividade ao CO<sub>2</sub> em relação ao metano, do que as zeólitas. Isso pode ser observado pelos valores de calor de adsorção obtidos no trabalho de Canevesi *et al.*, (2018), em que utilizou-se a PMC KP407 e obteve valores de 23,34 e 20,06 kJ mol<sup>-1</sup> para o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente, no trabalho de Rocha *et al.*, (2017) utilizando também uma PMC KP407 onde obteve valores de calor de adsorção de 23,20 e 21,41 kJ mol<sup>-1</sup> para o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, e no estudo de Cavenati *et al.* (2005), utilizando a PMC-3K em que foi obtido valores de calor de adsorção de 38,94 e 33,67 kJ mol<sup>-1</sup> para o CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, respectivamente. Já, para as zeólitas observa-se uma maior diferença nos valores de calor de adsorção para cada um dos gases, como, 34,44 kJ mol<sup>-1</sup> e 15,86 kJ mol<sup>-1</sup> para a zeólita beta (LI & TEZEL, 2007), 31,16 e 20,85 kJ mol<sup>-1</sup> para a zeólita 13X (SANTOS; GRANDE; RODRIGUES, 2011), mostrando a alta interação do CO<sub>2</sub> com as zeólitas.

Outros adsorventes, que podem ser utilizados são os carvões ativados. Os carvões ativados podem possuir poros de diferentes tamanhos, indo de 0,4 nm até 4 nm, dessa forma considerando o diâmetro médio dos poros, os carvões dificilmente podem ser atribuídos como adsorventes cinéticos, caracterizando-os como adsorventes de equilíbrio. Apesar de possuírem alta capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub>, os carvões ativados no geral possuem uma menor eficiência se comparadas às zeólitas (BAHRUN *et al.*, 2022). No entanto, quando se considera a presença de outros componentes na fase gás (além do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>), como por exemplo, o vapor de água, que é outro componente do biogás, esse pode ser removido em conjunto com o CO<sub>2</sub> pelos carvões ativados dependendo de suas características (DURÁN *et al.*, 2018; GRANDE, 2011), já as zeólitas apresentam grande afinidade com a água, o que prejudica sua capacidade de adsorção de outros componentes e torna o processo de regeneração mais difícil (KIM *et al.*, 2016; GRANDE, 2011).

### 3.7 Equilíbrio de adsorção

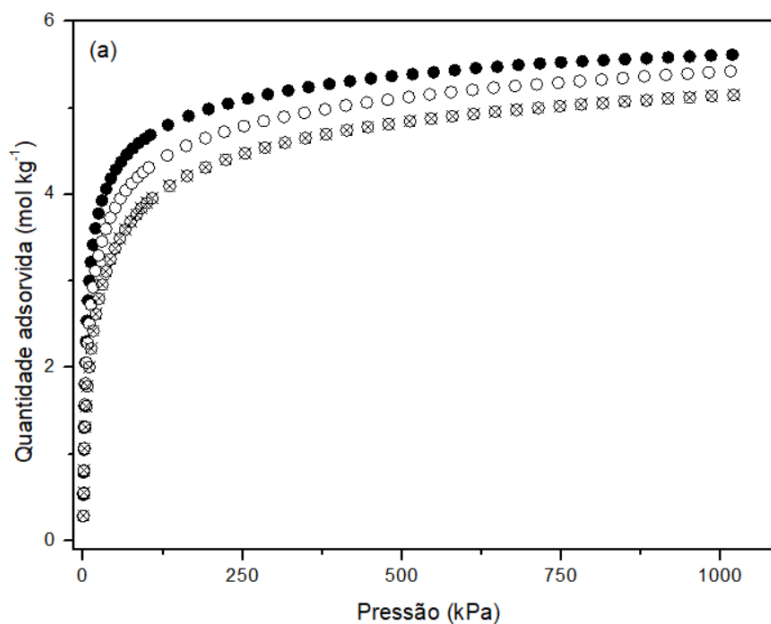
Uma das etapas mais importantes no desenvolvimento de um processo de adsorção é a determinação do equilíbrio de adsorção, auxiliando a verificar a seletividade de equilíbrio anteriormente mencionada. O equilíbrio de adsorção é obtido a partir das chamadas isotermas de adsorção, em que se obtêm a quantidade adsorvida de uma determinada espécie, em uma determinada concentração (para líquidos) ou pressão parcial (para gases) na fase fluida, tudo isso a uma temperatura constante, por isso é chamada de isoterma. A partir do perfil da isoterma de adsorção é possível definir se o processo é favorável ou não, e as características do mecanismo do processo de adsorção, além dos níveis de interação do adsorvato com o adsorvente (DA SILVA FREITAS, 1999; RUTHVEN, 1984), podendo apresentar comportamentos diferentes para um mesmo adsorvente, dependendo da afinidade do sólido com a espécie em fase fluida.

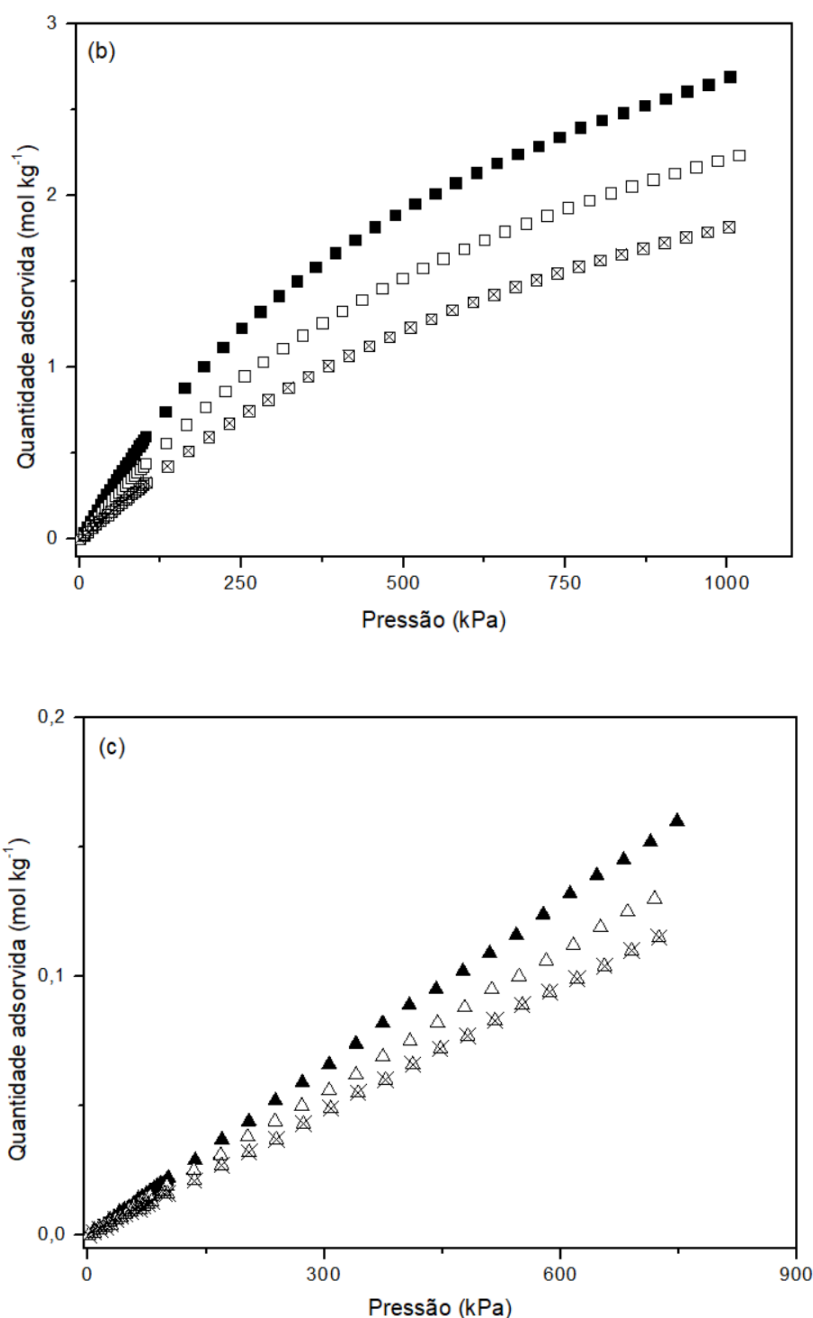
Em relação ao perfil das isotermas de adsorção, elas podem ser descritas como favoráveis, quando apresentam um formato côncavo para baixo, o mesmo caso de quando são extremamente favoráveis, com a diferença de possuir uma maior inclinação ao longo da curva da isoterma. Por sua vez, curvas que apresentem o formato côncavo para cima são desfavoráveis. Isoterma que apresentem o comportamento linear indicam a proporcionalidade entre a quantidade adsorvida e a concentração em fase fluida. Também se tem as isotermas irreversíveis, as quais apresentam um comportamento constante da quantidade adsorvida em relação a concentração do adsorvato (MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993). Os comportamentos das isotermas de adsorção são apresentados na Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Perfis das isotermas de adsorção.  
**Fonte:** Adaptado de MCCABE *et al.* (2001).

Por exemplo, no trabalho de Park *et al.*, (2016), foi realizada as isotermas experimentais de adsorção para seis gases puros em diferentes temperaturas, utilizando a zeólita 13X. Considerando três gases como exemplo, é possível observar três diferentes perfis de isoterma, como pode ser observado na Figura 3.3.

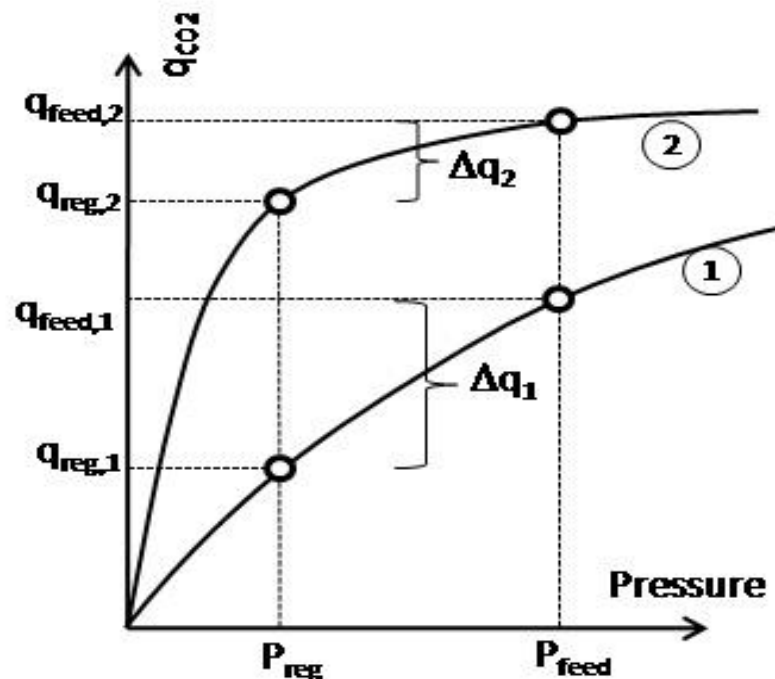




**Figura 3.3.** Isotherma de adsorção na zeólita 13X. a) ●CO<sub>2</sub> em 293 K; ○CO<sub>2</sub> em 308 K; ⊗CO<sub>2</sub> 323 K; b) ■ CH<sub>4</sub> em 293 K, □CH<sub>4</sub> em 308 K; ⊗ CH<sub>4</sub> em 323 K; c) ▲ H<sub>2</sub> em 293 K, △H<sub>2</sub> em 308 K; ⊗H<sub>2</sub> em 323 K. **Fonte:** Park *et al.* (2016).

Na Figura 3.3, observa-se o comportamento côncavo para baixo da das isothermas do CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub>, no entanto nota-se uma inclinação muito maior para o CO<sub>2</sub>, o qual indica um perfil de isoterma extremamente favorável, enquanto a do CH<sub>4</sub> se encaixa com o tipo de comportamento favorável. Já, para o hidrogênio observa-se um comportamento de isoterma linear. Também, é possível notar a capacidade de adsorção de cada componente pela zeólita 13X sendo o CO<sub>2</sub> o mais adsorvido, seguido do CH<sub>4</sub> e por último o H<sub>2</sub>.

O comportamento das curvas de isotermas de adsorção também auxiliam na escolha do adsorvente que será aplicado para o enriquecimento do biogás por adsorção com modulação de pressão (*PSA*), isso a partir da determinação da capacidade de trabalho. A capacidade de trabalho é definida como a variação da quantidade adsorvida ( $\Delta q$ ) de um determinado gás no adsorvente entre a pressão de adsorção ( $P_{ads}$ ) e a pressão de dessorção ( $P_{des}$ ) (CHUE *et al.*, 1995). De modo a exemplificar na Figura 3.4, é apresentada um gráfico de equilíbrio de adsorção de  $CO_2$  em dois adsorventes diferentes. É possível observar um comportamento favorável para o adsorvente 1 e um comportamento extremamente favorável para o adsorvente 2, o qual também possui uma maior capacidade de adsorção de  $CO_2$  por toda faixa de pressão.



**Figura 3.4.** Isotermas genéricas de  $CO_2$  para dois diferentes adsorventes (1) e (2), indicando pressão de alimentação e pressão de regeneração.  
**Fonte:** Grande (2011).

Dessa forma considerando um processo de adsorção cíclica, no qual busca-se principalmente a separação da mistura de gases, é importante a definição de condições experimentais, tais quais as pressões de adsorção e a pressão de regeneração. Considerando o formato da isoterma é possível definir qual adsorvente pode ser mais bem aplicado para um processo de ciclos de adsorção, visto que um adsorvente que possui uma isoterma com inclinação mais íngreme (como o

adsorvente 2) irá possuir uma maior capacidade de adsorção total do  $\text{CO}_2$ . No entanto, por possuir uma menor capacidade de trabalho necessitará de um gasto energético consideravelmente maior para apresentar uma mesma capacidade de regeneração que um adsorvente que apresente uma isoterma mais próxima de um comportamento linear (adsorvente 1), pois será necessária uma diminuição ainda mais significativa da pressão (e/ou um maior tempo) para regenerar o adsorvente. Dessa forma, adsorventes que apresentem isotermas de equilíbrio com comportamentos mais próximos do linear podem ser melhor aplicados para processos de ciclos de adsorção (GRANDE, 2011).

Para sistemas gasosos, visando a aplicação para enriquecimento do biogás por adsorção com modulação de pressão (PSA), é de grande importância ter o conhecimento sobre o equilíbrio de adsorção, pois com auxílio da modelagem do equilíbrio de adsorção é possível determinar parâmetros, que podem auxiliar na definição do adsorvente para separar a mistura de gases de interesse.

Além, do comportamento das curvas, a obtenção e análise de valores dos parâmetros de equilíbrio determinados também podem ser utilizados para definir a afinidade e seletividade entre os gases e o adsorvente. Os parâmetros de equilíbrio que auxiliam na compreensão da afinidade de diferentes adsorvatos com o adsorvente, são provenientes do ajuste de modelos de isoterma de adsorção aos dados experimentais. Um dos modelos mais tradicionais é o de Langmuir, que considera o adsorvente um sólido homogêneo, que possui sítios ativos energeticamente equivalentes, onde apenas uma molécula de adsorvato pode ser adsorvida, sendo assim adsorção em monocamada (LANGMUIR, 1918). Uma alternativa ao modelo de Langmuir é o modelo de Langmuir Multissítios (NITTA; KURO-OKA; KATAYAMA, 1984), onde considera um determinado número de sítios que podem ser ocupados por uma mesma molécula.

Outros modelos bem difundidos na literatura são os modelos de Toth e Sips. O modelo de Toth considera a possível heterogeneidade do adsorvente. Já Sips, relaciona os modelos de Langmuir e de Freundlich (FREUNDLICH, 1906). As equações dos modelos são apresentadas na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3.** Equações dos modelos de isoterma.

| Modelo                   | Equação                                                                                                     | Referência                                             |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Freundlich               | $q_{eq,i} = K_i P_i \left( \sum_{j=1} a_{ij} P_j \right)^{n_i-1}$                                           | (FREUNDLICH, 1906; SHEINDORF; REBHUN; SHEINTUCH, 1981) |
| Langmuir                 | $\frac{q_{eq,i}}{q_{max,i}} = \frac{K_i P_i}{1 + \sum_{j=1} K_j P_j}$                                       | (LANGMUIR, 1918)                                       |
| Sips                     | $q_{eq,i} = \frac{q_{max,i} (K_{eq,i} P_i)^{\frac{1}{n_s}}}{1 + \sum_{j=1} (K_{eq,i} P_j)^{\frac{1}{n_s}}}$ | (SIPS, 1948)                                           |
| Toth                     | $q = \frac{q_{max} K_{eq} P_i}{\left( 1 + \sum_{j=1} (K_{eq} P_j)^n \right)^{\frac{1}{n}}}$                 | (TOTH, 1971)                                           |
| Langmuir<br>Multissítios | $\frac{q_{eq,i}}{q_{max,i}} = K_i P_i \left( 1 - \sum_{j=1} \frac{q_{eq,j}}{q_{max,j}} \right)^{\alpha_i}$  | (NITTA <i>et al.</i> , 1984)                           |

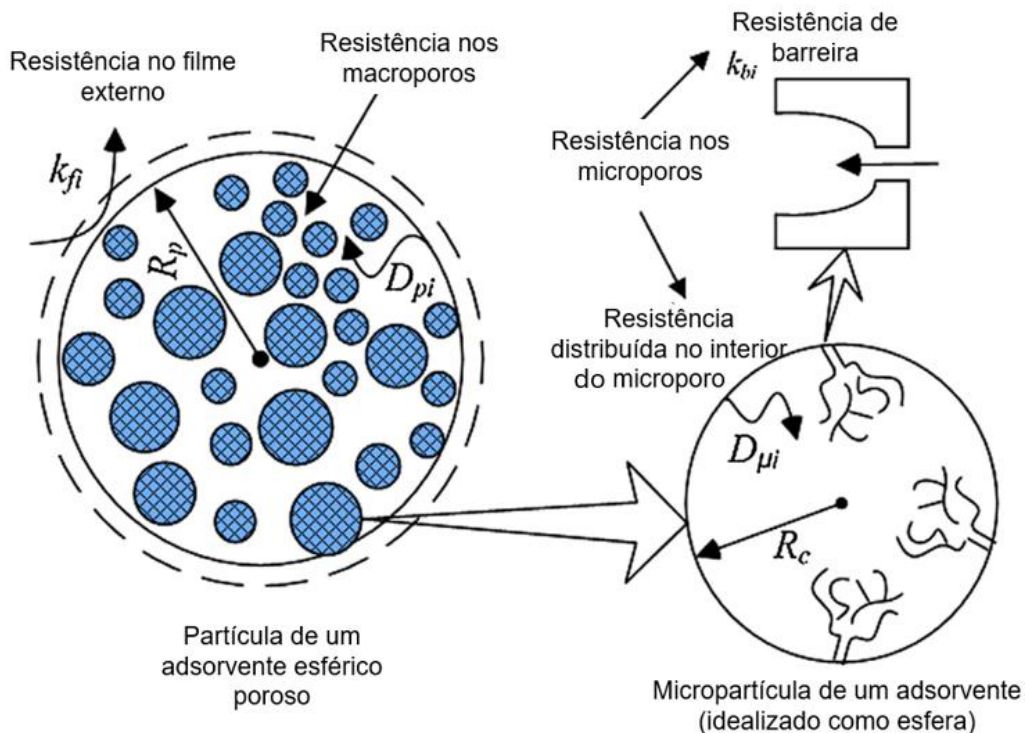
### 3.8. Cinética de adsorção

Visando a aplicação para separação de gases, o conhecimento da velocidade em que ocorre o processo de adsorção de cada componente é também muito importante, auxiliando no dimensionamento de um sistema de adsorção, como uma coluna de adsorção (QIU, *et al.*, 2009). Considerando um processo dinâmico como o PSA, isso se faz essencial.

Durante o equilíbrio de adsorção ocorre um equilíbrio dinâmico entre as moléculas em fase fluida e as moléculas adsorvidas, em determinadas condições de pressão/concentração e temperatura. À medida que o sistema é perturbado pela alteração de alguma dessas variáveis, o processo será direcionado para um novo estado de equilíbrio, o que leva algum tempo para acontecer. O tempo necessário para atingir esse novo estado de equilíbrio depende das resistências encontradas na superfície do adsorvente (GRANDE, 2004).

Dessa forma, a cinética de adsorção trata-se da transferência de massa de uma espécie em fase fluida para o sólido adsorvente em função do tempo.

Usualmente para sólidos porosos o processo de transferência de massa pode ocorrer em diferentes etapas, podendo cada etapa ser a limitante do processo cinético dependendo do adsorvente (SHAFEEYAN *et al.*, 2014). Por exemplo, em sistemas de separação de gases ocorre a resistência da difusão das moléculas do adsorvato nos poros do material adsorvente (normalmente microporos considerando o tamanho das moléculas de gases) (CAVENATI *et al.*, 2006). As resistências no filme externo, nos macroporos e microporos podem ser observadas na representação da Figura 3.5.



**Figura 3.5.** Diagrama das resistências a transferência de massa do adsorvato.  
**Fonte:** Adaptado de Shafeeyan *et al.* (2014).

Como já mencionado a etapa limitante da cinética de adsorção pode variar, sendo dependente das características do sólido (se possui macro e microporos) e da molécula do adsorvato (tamanho da molécula). A resistência à transferência de massa no filme externo ocorre pela diferença de concentração na camada limite que envolve o adsorvente e a concentração no seio da fase fluida, sendo afetada por fatores como o fluxo convectivo da fase fluida, essa usualmente é uma etapa rápida. A resistência à transferência de massa nos macro/mesoporos, ocorre devido ao tamanho médio dos macros e mesoporos, para gases em que as moléculas são consideravelmente menores que o diâmetro médio dos poros o processo é dominado pela difusão de Knudsen. Por sua vez a resistência nos microporos ocorre quando o diâmetro do poro

não é muito maior que o da molécula, assim as moléculas não são capazes de escapar do campo de força das paredes dos poros, tal mecanismo é chamado de difusão de microporos (SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

Para descrever a cinética de adsorção diversos modelos foram propostos, podendo ser classificados como modelos de difusão e reacionais. Os modelos difusionais partem da difusão no filme externo, a segunda etapa é a difusão nos macroporos e nas paredes do poro, e a terceira e última etapa é a difusão nos microporos. Por sua vez os modelos de adsorção reacional consideram todo o processo de adsorção (QIU *et al.*, 2009; LAZARIDIS & ASOUHIDOU, 2003).

Um dos modelos utilizados que para descrever a cinética de adsorção, considera um sistema mais simplificado, o modelo LDF (*Linear driving force*), considera a taxa de adsorção de uma determinada espécie em fase fluida proporcional a diferença linear de concentração entre a fase fluida e a fase sólida. Neste modelo proposto por Glueckauf & Coates (1947), as resistências a transferência de massa são todas consideradas em um único parâmetro. Há também o modelo bi-LDF que considera o material como biporoso, considerando os balanços de massa nos macroporos e microporos separadamente (SHAFEEYAN *et al.*, 2014).

### 3.9 Estado da Arte

As biomassas são uma grande fonte de energia renovável (HOLM-NIELSEN *et al.*, 2009; PANWAR *et al.*, 2011; AHMAD *et al.*, 2018), com destaque para a geração de biogás, que surge como alternativa aos combustíveis fósseis. O biogás é produzido a partir do processo de digestão anaeróbia da matéria orgânica (ANDLAR, *et al.*, 2021; ANGELIDAKI, *et al.*, 2018). O componente do biogás de maior valor agregado é o metano, podendo ser aplicado para geração de energia (térmica, elétrica e mecânica), como combustível veicular e até mesmo para as reações de reforma, visando a obtenção do gás de síntese (em especial o hidrogênio) (ZAIN & MOHAMED, 2018). Com isso a obtenção do biometano proveniente do biogás em alta pureza (<90%), vem ganhando cada vez mais importância. O biometano pode ser obtido pelo processo de enriquecimento do biogás, no qual separa-se o metano do CO<sub>2</sub> da mistura majoritária do biogás (ANGELIDAKI, *et al.*, 2018). Nesse contexto, a técnica de adsorção cíclica com modulação de pressão - *PSA* (do inglês - *Pressure Swing Adsorption*) pode ser utilizada para a obtenção do biometano, por meio do enriquecimento do biogás, sendo uma técnica que se destaca pela sua eficiência, baixo custo de operação e flexibilidade (GRANDE & BLOM, 2012; CANEVESI *et al.*, 2018).

A primeira patente do processo *PSA* é datada da década de 1930, enquanto sua aplicação para processos envolvendo o biogás tiveram início nos anos 2000 (SHAH *et al.*, 2021). Inúmeros estudos relacionados ao processo *PSA* vem sendo desenvolvidos, com diferentes materiais adsorventes sendo aplicados. Assim, tem-se disponível na literatura muitas informações do equilíbrio de adsorção desses materiais, para sistemas adsorvente-CO<sub>2</sub> e adsorvente-CH<sub>4</sub> e adsorvente-H<sub>2</sub>O. No entanto há muito para se desenvolver na área, visando um processo de adsorção cíclica capaz de enriquecer o biogás pela remoção do CO<sub>2</sub> na presença de umidade, para a obtenção de metano de alta pureza.

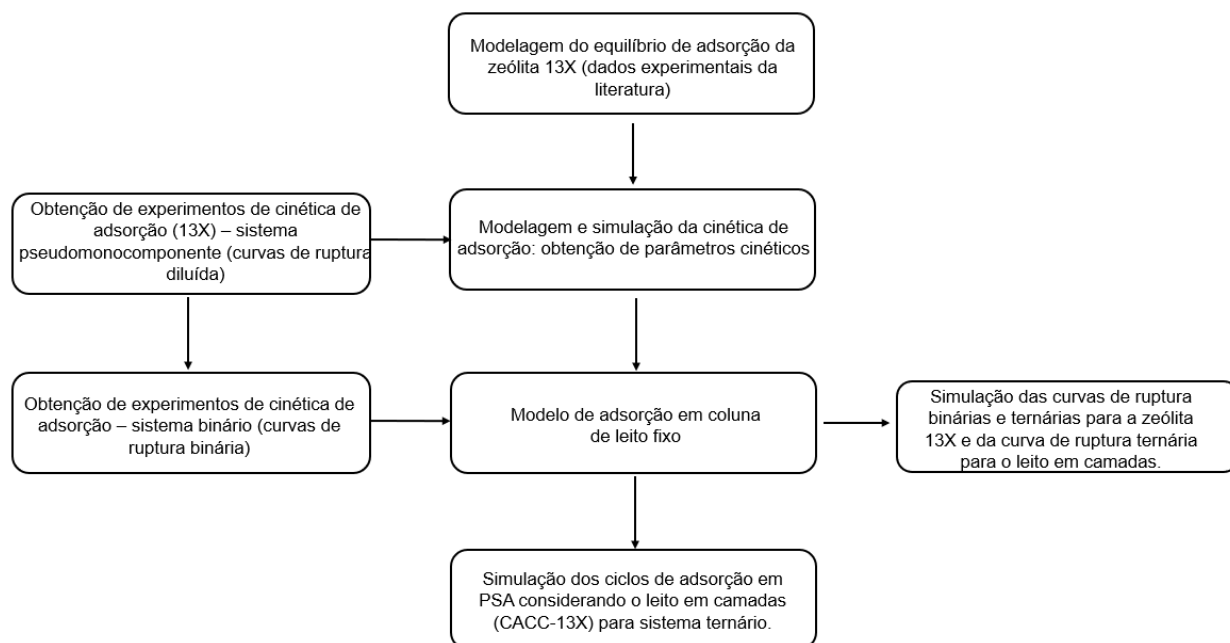
Nesse sentido, a obtenção de dados cinéticos de adsorção para os sistemas citados anteriormente se faz de grande importância, sendo fundamentais para posteriores projetos e otimização do processo de separação de um sistema de mistura CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. A seleção do material adsorvente que será aplicado ao processo *PSA* é fundamental, tendo em vista que o material deve possuir alta seletividade ao CO<sub>2</sub> e boa capacidade de regeneração (GRANDE 2011; BAHRUN *et*

*al.*, 2022). Visando a aplicação para um processo de adsorção cíclica, a zeólita 13X destaca-se na capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> (CAVENATI; GRANDE; RODRIGUES, 2004). Porém, a presença de umidade dificulta o processo, devido à alta afinidade da zeólita 13X com a água (KIM *et al.*, 2016), o qual prejudica o processo de dessorção nos ciclos, diminuindo a efetividade da separação dos gases e da obtenção do metano ao longo dos ciclos. Assim, a utilização de uma camada de outro material anterior ao leito da zeólita, como o carvão ativado do coco de babaçu (CACC) surge como alternativa. O carvão ativado que é capaz de remover a umidade (STAUDT, 2023), no entanto apresenta uma menor afinidade com a água na fase vapor se comparada a zeólita, apresentando potencial de aplicação ao longo dos ciclos, não prejudicando a capacidade da zeólita 13X em capturar o CO<sub>2</sub>.

Dessa forma, acredita-se que o presente trabalho é capaz de contribuir cientificamente, pela avaliação do processo de separação da mistura CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, utilizando um leito de adsorção em camadas (carvão ativado e zeólita) reduzindo a necessidade da etapa de remoção do vapor de água no processo de purificação do biogás. Também, utilizar um modelo matemático capaz de prever as melhores condições operacionais para o processo enriquecimento do biogás na presença de umidade por adsorção cíclica, com intuito de obter metano em elevada pureza.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentadas as etapas que foram realizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Para isso foi realizado a caracterização da zeólita 13X, obtenção de curvas de ruptura diluídas pseudomonocomponente e curvas de ruptura binárias experimentais de  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  com a zeólita 13X em coluna de leito fixo. Também foi realizada a etapa de modelagem e simulação do equilíbrio de adsorção dos componentes puros ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) a partir de dados da literatura, assim como a simulação do equilíbrio binário ( $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ ) e ternário ( $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ) e do processo de separação da mistura  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  em coluna de leito fixo e, da separação da mistura ternária  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  em coluna de leito fixo, considerando a zeólita 13X, o carvão ativado 8X30 (STAUDT, 2023) e o leito em camadas como adsorventes. Foi realizada a simulação dos ciclos de adsorção em PSA, utilizando o leito composto do carvão ativado de casca de coco de babaçu (CACC) e zeólita 13X para separação da mistura  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Um fluxograma das etapas do desenvolvimento do trabalho é apresentado na Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Fluxograma das etapas do trabalho.

## **4.1 Caracterização da zeólita 13X**

### **4.1.1 Avaliação de propriedades texturais por fisissorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>**

Com o intuito de avaliar as propriedades texturais do adsorvente foi realizada a fisissorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> para a zeólita 13X, dados obtidos por Staudt (2023). Para isso as amostras foram secas em estufa a 100 °C por 24 horas, seguida pelo processo de desgaseificação a 250 °C por 12 horas. Após o preparo das amostras realizou-se isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a temperatura de 77 K e de CO<sub>2</sub> a temperatura de 273 K, utilizando o equipamento Quantachrome (NOVA 2000e). As propriedades texturais da zeólita foram obtidas pelos métodos BJH e DFT.

### **4.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)**

Para avaliar a estabilidade térmica da zeólita 13X foi utilizada a análise termogravimétrica (TGA), com auxílio de um equipamento Perkin Elmer STA 600. Para a análise utilizou-se gás Hélio como gás de arraste na vazão de 30 mL min<sup>-1</sup>, taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> e temperatura de análise de 30 a 500 °C.

### **4.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

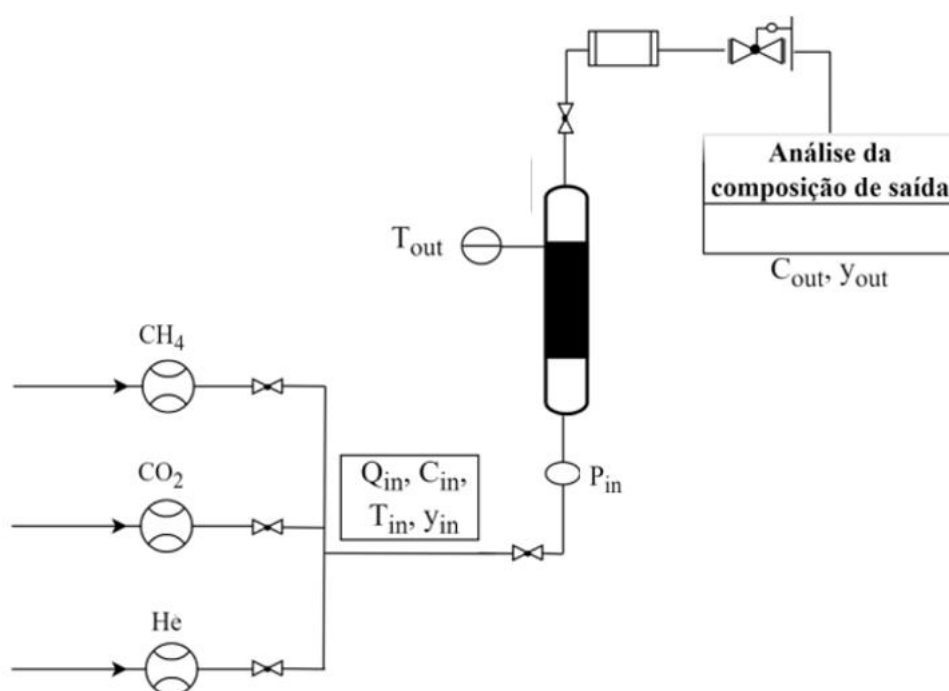
Visando a avaliação dos grupos funcionais presentes na superfície da zeólita 13X utilizou-se a técnica de FTIR com auxílio do equipamento FTIR/NIR Spectrum - Perkin Elmer-Frontier. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos dentro da faixa de número de onda de 4000 cm<sup>-1</sup> a 450 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 acumulações.

## **4.2 Experimentos de cinética de adsorção**

Os experimentos cinéticos foram realizados em uma planta piloto de PSA, a partir obtenção de curvas de ruptura pseudomonocomponente e binárias. Não foi possível realizar experimentos de curvas de ruptura ternária (na presença de umidade) devido às limitações do módulo. Os experimentos foram realizados seguindo metodologia adaptada do trabalho de Staudt (2023).

De maneira prévia a cada experimento, foi realizado o pré-tratamento do leite, composto pela zeólita 13X que havia sido empacotada na coluna de adsorção. As

condições de pré-tratamento foram, a temperatura de 250 °C, a pressão atmosférica e fluxo constante de gás Hélio de 0,1 NL min<sup>-1</sup> por duas horas, para realizar o arraste de umidade e impurezas residuais. Após cada experimento a coluna passava por um processo de diminuição da pressão com auxílio de uma bomba a vácuo (FISATOM – 826T) de modo que ocorresse a dessorção dos gases adsorvidos, assim promovendo a regeneração do adsorvente. Para os experimentos os gases de trabalho foram alimentados ao sistema em concentração, temperatura, pressão e vazão previamente determinadas. O arranjo do módulo PSA utilizado para os experimentos cinéticos é apresentado na Figura 4.2, sendo utilizado apenas uma coluna.



**Figura 4.2.** Configuração da unidade PSA para os experimentos de curva de ruptura: ⊕ Entrada e controle de gás; ○ Transdutor de pressão; ⊖ medidor de temperatura; □ Medidor de vazão e pressão; ▢ controlador de pressão. Fonte: Adaptado de Staudt (2023).

De acordo com a unidade experimental, a quantidade de cada gás que foi alimentada ao sistema era determinada por um controlador de vazão mássica (AALBORG GFC) para cada gás. A pressão total do sistema durante a operação foi ajustada na presença de fluxo de gás Hélio e utilizando um regulador de pressão (*back pressure regulator* – BRONKHORST) antes da alimentação dos gases a serem adsorvidos. A temperatura do leito foi ajustada com auxílio de um controlador NOVUS - N480D. A temperatura dentro do leito foi medida por um Termopar tipo “K” Multiponto (INTRUFIBER). Um medidor de fluxo (OMEGA 1605A) foi usado na saída da coluna para medir a vazão de saída dos gases e a pressão da linha. A medida da composição

na saída da coluna foi feita utilizando um analisador de gases (Dräger X-am 7000) equipado com sensores para quantificar CH<sub>4</sub> e o CO<sub>2</sub>. O equipamento foi calibrado usando uma mistura de gases padrão. As condições de operação e do leito utilizadas para os experimentos de cinética de adsorção são apresentadas na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1.** Condições operacionais dos experimentos cinéticos.

| Parâmetro                     | Valor    | Unidade              |
|-------------------------------|----------|----------------------|
| Comprimento do Leito          | 9,3      | cm                   |
| Diâmetro externo da<br>coluna | 2,54     | cm                   |
| Diâmetro do leito             | 2,11     | cm                   |
| Porosidade do leito           | 0,5233   | ---                  |
| Pressão de alimentação        | 1, 3 e 5 | bar                  |
| Vazão total de<br>alimentação | 0,5      | NL min <sup>-1</sup> |
| Temperatura                   | 298,15   | K                    |

\*Condições padrão: P=1 bar e T= 298,15 K.

Para calcular a quantidade adsorvida de cada componente ( $q_i$ ) foi utilizado o balanço de massa apresentado na Equação 4.1, em que  $C_{i,in}$  e  $C_{i,out}$  foram calculados pela equação do gás ideal (Equação 4.2). Foi considerada a massa do adsorvente ( $m_{ads}$ ) seco utilizada. A porosidade do leito ( $\varepsilon_L$ ) foi determinada seguindo a Equação 4.3, a densidade do leito ( $\rho_L$ ) foi calculada pelas Equações 4.4. A porosidade de partícula ( $\varepsilon_p$ ) e a densidade do *pellet* ( $\rho_p$ ) foram obtidas a partir de dados encontrados na literatura para esse material (valores apresentados na seção 6.1).

$$q_i = \frac{\int_0^{t_{sat}} Q_{in} C_{i,in} dt - \int_0^{t_{sat}} Q_{out} C_{i,out} dt - V_L C_{i,in} \varepsilon_L}{m_{ads}} \quad (4.1)$$

$$C_i(z, t) = \frac{y_i P_i(z, t)}{RT(z, t)} \quad (4.2)$$

$$\varepsilon_L = 1 - \left( \frac{\rho_L}{\rho_p} \right) \quad (4.3)$$

$$\rho_L = \left( \frac{m_{ads}}{V_L} \right) \quad (4.4)$$

A temperatura, vazão volumétrico, pressão, também foram monitorados durante os experimentos.

#### **4.2.1 Curvas de Ruptura diluídas (pseudomonocomponente)**

Inicialmente, curvas de ruptura diluídas (CRD) foram obtidas com o intuito de avaliar a cinética de adsorção dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  na zeólita 13X e determinar os coeficientes de transferência de massa para cada adsorvato em relação ao adsorvente.

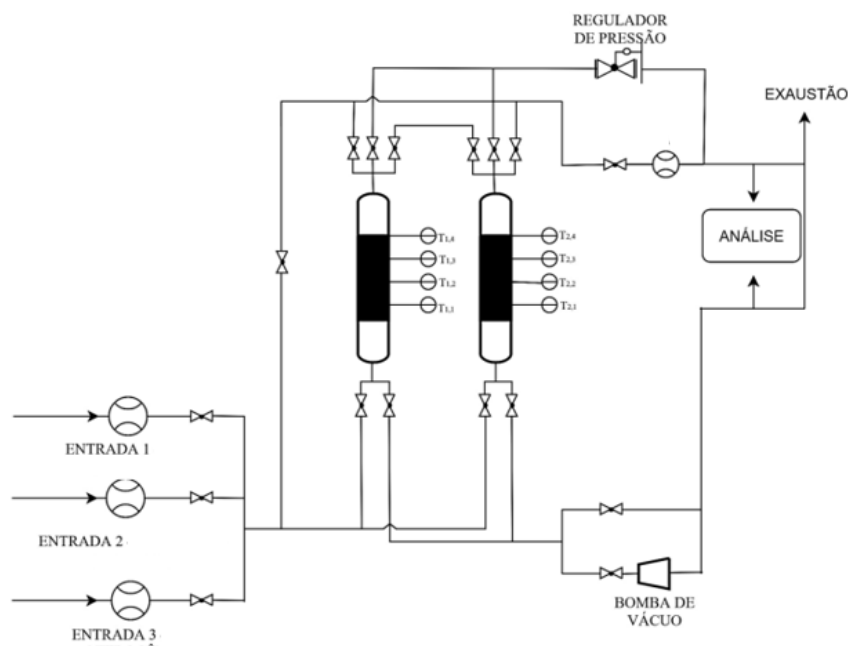
Dessa forma foram obtidas curvas de ruptura na temperatura de 25 °C para cada um dos gases. Foram alimentadas concentrações de 5 vol% do adsorvato com o gás inerte Hélio ( $\text{CH}_4$ -He,  $\text{CO}_2$ -He). A vazão total de trabalho foi de 0,5 NL min<sup>-1</sup> na pressão de 1 bar para o sistema  $\text{CO}_2$ -He e de 3 bar para o sistema  $\text{CH}_4$ -He. Também foi possível calcular as quantidades adsorvidas no equilíbrio do processo.

#### **4.2.2 Curvas de ruptura binárias**

Os experimentos de curva de ruptura binária (CRB) foram realizados para avaliar a cinética a separação da mistura majoritária do biogás ( $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ ). Foram obtidas seis CRBs, nas concentrações de alimentação de 60 e 70 vol% para o  $\text{CH}_4$  e 40 e 30 vol% para o  $\text{CO}_2$ , que correspondem a concentrações médias dos componentes que podem ser encontrados após a purificação do biogás. A vazão total utilizada foi de 0,5 NL min<sup>-1</sup>, nas pressões totais de 1, 3 e 5 bar a temperatura inicial de 25 °C.

#### **4.3 Ciclos de adsorção por modulação de pressão (PSA) - Simulações**

Para as simulações dos ciclos de adsorção por modulação de pressão (PSA), foi considerada a configuração do tipo Skarstrom (SKARSTROM, 1960). O sistema é apresentado na Figura 4.3, constituído por duas colunas de adsorção. As diferentes etapas consideradas nas simulações foram: pressurização, adsorção, equalização, dessorção, purga e equalização 2, essas etapas foram inicialmente propostas por Skarstrom (1960).



**Figura 4.3.** Fluxograma da unidade de adsorção por modulação de pressão. Fonte: Adaptado de Staudt (2023).

As simulações dos ciclos de adsorção foram feitas para sistema ternária ( $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ) considerando um leito de carvão ativado (CACC-8X30) e zeólita 13X. Os tempos das etapas foram de 120 segundos para adsorção, 50 segundos pressurização e 5 segundos equalização. Simulações foram realizadas com uma vazão de alimentação de  $0,75 \text{ NL min}^{-1}$ , na temperatura de  $25^\circ\text{C}$  em diferentes pressões (1, 3 e 5 bar). O tamanho total do leito utilizado para as simulações foi de 30 cm, sendo 7,5 cm de carvão ativado e 22,5 cm de zeólita 13X.

## 5. MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO

A etapa de modelagem e simulação foi realizada utilizando o *software* gProms Process Academic (PROCESS SYSTEMS ENTERPRISE, 2022), essa etapa foi dividida em modelagem matemática do equilíbrio de adsorção e modelagem matemática da cinética de adsorção (STAUDT, 2023).

### 5.1 Modelagem matemática do equilíbrio de adsorção

Para o desenvolvimento desta etapa foram utilizados dados de trabalhos encontrados na literatura para os gases puros  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  (CAVENATI; GRANDE; RODRIGUES, 2004) e para vapor de água (KIM *et al.*, 2016) na zeólita 13X. Os

modelos de isotermas de adsorção empregados nesse trabalho foram o de Langmuir (L) e Langmuir Multissítios (LM), as equações que descrevem os modelos são apresentadas na Tabela 5.1:

**Tabela 5.1.** Modelos de equilíbrio de adsorção empregados para estimação de parâmetros.

| Modelo                | Equação                                                                                                    | Referência                       |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Langmuir              | $\frac{q_{eq,i}}{q_{max,i}} = \frac{K_i P_i}{1 + \sum_{j=1} K_j P_j}$                                      | (LANGMUIR, 1918)                 |
| Langmuir Multissítios | $\frac{q_{eq,i}}{q_{max,i}} = K_i P_i \left( 1 - \sum_{j=1} \frac{q_{eq,j}}{q_{max,j}} \right)^{\alpha_i}$ | (NITTA; KURO-OKA; KATYAMA, 1984) |

As Equações 5.1 e 5.2 descrevem respectivamente, a dependência do parâmetro  $K_i$  em relação à temperatura e o calor de adsorção associado ao termo exponencial  $K_2$  da Equação 5.1.

$$K_i = K_{1,i} e^{K_{2,i} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (5.1)$$

$$\Delta H_{ads} = K_{2,i} R \quad (5.2)$$

Também, o equilíbrio do sistema binário e ternário foi simulado utilizando os modelos de isotermas competitivos de Langmuir e Langmuir Multissítios, a partir da simulação dos perfis binários e ternários, considerando os parâmetros obtidos para os sistemas monocomponentes.

A seletividade do adsorvente ao  $\text{CO}_2$  em relação ao  $\text{CH}_4$  foi calculada com base na quantidade adsorvida de cada um dos componentes e na pressão parcial, como apresentado na Equação 5.3.

$$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \left( \frac{q_{\text{CO}_2}}{q_{\text{CH}_4}} \right) \left( \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CO}_2}} \right) \quad (5.3)$$

## 5.2 Modelagem matemática da cinética de adsorção

Os modelos utilizados para descrever a cinética de adsorção para os sistemas pseudomonocomponente ( $\text{CH}_4$ -He e  $\text{CO}_2$ -He), para o sistema binário ( $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ ) e sistema ternário ( $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ) são os implementados no *software* gPROMS

Process Academic 2022.1.0 (PROCESS SYSTEMS ENTERPRISE, 2022), no módulo gSW-1145 gML: Separações – Adsorção. O modelo matemático considera: balanços de massa na fase fluida e na fase sólida, balanço de energia no leito, balanço de energia nas partículas do adsorvente, e na parede da coluna, queda de pressão e a equação de equilíbrio de adsorção, como descrito por Staudt (2023):

A Equação 5.4 descreve o balanço de massa na fase fluida para um determinado componente ( $i$ ), a equação leva em conta a transferência de massa por difusão e convecção na direção axial, taxa de acúmulo e transferência de massa entre as fases.

$$\varepsilon \frac{\partial(w_i \rho_f)}{\partial t} = - \frac{\partial(w_i \rho_f v_{sup})}{\partial z} + \varepsilon_L \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{ax} \rho_f \frac{\partial w_i}{\partial z} \right) - \rho_L MW_i \left( \frac{1000 \alpha_{pellet} k_{f,i}}{\rho_p} \left( \frac{\rho_f w_i}{1000 MW_i} - C_{s,i} \right) \right) \quad (5.4)$$

A descrição da transferência de massa dos componentes em fase fluida para fase adsorvida foi feita utilizando o modelo LDF (do inglês *linear driving force*), representado pela Equação 5.5 e, também pelo modelo Bi-LDF, representado pelas Equações 5.7 e 5.8.

#### I. Modelo LDF:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_{LDF,i} (q_{eq,i} - \bar{q}_i) \quad (5.5)$$

No modelo LDF, o parâmetro  $k_{LDF}$  incorpora as resistências a transferência de massa no filme externo, nos macroporos e microporos, conforme Equação 5.6.

$$\frac{1}{k_{LDF,i}} = \frac{R_p q_0}{3k_{f,i} C_0} + \frac{R_p^2 q_0}{15\varepsilon_{p,i} D_{p,i} C_0} + \frac{R_c^2}{15D_{u,i}} \quad (5.6)$$

#### II. Modelo Bi-LDF:

Para o modelo Bi-LDF, a taxa de transferência de massa entre a fase fluida e a fase sólida é descrita pela transferência de massa nos macro/mesoporos e pela transferência de massa nos microporos. A transferência de massa nos macro/mesoporos é descrita pela resistência no filme entre a fase fluida e a superfície externa do adsorvente, taxa de acúmulo na fase fluida contida nos macro/mesoporos e taxa de transferência de massa nos microporos (Equação 5.7).

$$k_{p,i}(C_{s,i} - C_{m,i}) = \varepsilon_p \frac{\partial C_{m,i}}{\partial t} + \frac{\rho_p}{1000} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \quad (5.7)$$

A taxa de transferência de massa nos microporos é descrita pela taxa de acúmulo nos microporos e taxa de transferência de massa nos microporos (Equação 5.8).

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_{c,i}(\bar{q}_i^*|_{C_{m,i}} - \bar{q}_i) \quad (5.8)$$

Para a transferência de massa no filme externo, considera-se que o fluxo de massa do componente  $i$  pelo filme externo é igual ao fluxo que chega nos macro/mesoporos do adsorvente (Equação 5.9):

$$\frac{3 k_{f,i}}{\varepsilon_p k_{p,i} R_p} (C_i - C_{s,i}) = (C_{s,i} - C_{m,i}) \quad (5.9)$$

O balanço de energia no leito leva em conta a taxa de acúmulo no leito, a transferência de energia associados a difusão e convecção na direção axial e, a troca de calor por convecção entre a fase fluida e a parede da coluna de adsorção (Equação 5.10).

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{U}_{bed}}{\partial t} = & \varepsilon_L \frac{\partial}{\partial z} \left( \rho_f D_{ax} \frac{\partial H_f}{\partial z} \right) - \frac{\partial (v_{sup} \rho_f H_f)}{\partial z} + \frac{1}{1000} \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_{eff} \frac{\partial T_f}{\partial z} \right) - \\ & \frac{4}{d_L} \frac{1}{1000} h_{f-w} (T_f - T_w) \end{aligned} \quad (5.10)$$

A energia interna é dividida em contribuições da fase fluida e da fase sólida, sendo essa subdividida em contribuição do que está em fase fluida, do que está adsorvido e do adsorvente, como apresentado nas Equações 5.11, 5.12 e 5.13.

$$\hat{U}_{bed} = \varepsilon (\rho_f H_f - 10^2 P) + \hat{U}_{ads+solid} \quad (5.11)$$

$$\hat{U}_{ads+solid} = \rho_L \left( \left( \sum_i \bar{q}_i \tilde{H}_{ads,i} \right) |_{T_{pellet}} + C_{p,solid} (T_{pellet} - T_{ref,solid}) \right) \quad (5.12)$$

$$\tilde{H}_{ads,i} |_{T_{pellet}} = \tilde{H}_i^\phi |_{T_{pellet}} + \Delta H_{ads,i} + \Delta C_{p,ads,i} (T_{pellet} - T_{ref}) \quad (5.13)$$

O balanço de energia nas partículas do adsorvente considera a taxa de fluxo de energia interna na fase sólida (adsorvente + espécie adsorvida) sendo

determinada pelo fluxo líquido de energia adsorvente-espécie adsorvida (Equação 5.14).

$$\frac{\partial \hat{U}_{ads+solid}}{\partial t} = \frac{1-\varepsilon_L}{1000} h_{f-pellet} \alpha_{pellet} (T_f - T_{pellet}) + \sum_i \left( \rho_L \left( \frac{1000 \alpha_{pellet} k_{f,i}}{\rho_p} \left( \frac{\rho_f w_i}{1000 MW_i} C_{s,i} \right) \right) \right) \tilde{H}_{f,i} \Big|_{T_f} \quad (5.14)$$

O balanço de energia na parede da coluna, considera a taxa de acúmulo de energia na coluna, transferência de energia associados a efeitos difusivos, transferência de energia por convecção entre a parede da coluna e o fluido e transferência de energia entre a parede da coluna e o ambiente (Equação 5.15).

$$\rho_w C_{p,w} \frac{\partial T_w}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \lambda_w \frac{\partial T_w}{\partial z} \right) + h_{f-w} \frac{d_L}{\left( \frac{d_L}{2} + l_w \right)^2 - \left( \frac{d_L}{2} \right)^2} (T_f - T_w) + h_{w-a} \frac{d_L + 2 l_w}{\left( \frac{d_L}{2} + l_w \right)^2 - \left( \frac{d_L}{2} \right)^2} (T_a - T_w) \quad (5.15)$$

Para o balanço da quantidade de movimento considera-se a queda de pressão no leito adsorvente, calculada pela Equação de Ergun (Equação 5.16):

$$\frac{\partial P}{\partial z} = -150 \mu_f \frac{(1-\varepsilon_L)^2 v_{sup}}{\varepsilon_L^3 d_p^2} - 1,75 \frac{(1-\varepsilon_L) \rho_f v_{sup}^2}{\varepsilon_L^3 d_p} \quad (5.16)$$

Para o modelo matemático também necessita de uma equação de um modelo de equilíbrio de adsorção (Tabela 5.1) e uma equação de estado (gás ideal), o modelo também é composto das condições iniciais e de contorno, apresentadas pelas Equações 5.17 até 5.28.

$$(w_i \rho_f) \Big|_{t=0} = w_{i0} \rho_{f0} \quad (5.17)$$

$$C_{m,i} \Big|_{t=0} = C_{m,i} \quad (5.18)$$

$$\bar{q}_i \Big|_{t=0} = 0 \quad (5.19)$$

$$T_f \Big|_{t=0} = T_{pellet} \Big|_{t=0} = T_w \Big|_{t=0} = T_{in} \quad (5.20)$$

$$P \Big|_{t=0} = P_{in} \quad (5.21)$$

$$\frac{F^{in} w_i^{in}}{A_L} = v_{sup} w_i \rho_f \Big|_{z=0} - \varepsilon_L D_{ax} \rho_f \frac{\partial w_i}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (5.22)$$

$$\varepsilon_L D_{ax} \rho_f \frac{\partial w_i}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (5.23)$$

$$\frac{F_{H_f}^{in}}{A_{bed}} = v_{sup} \rho_f H_f \Big|_{z=0} - \varepsilon_L D_{ax} \rho_f \frac{\partial H_f}{\partial z} \Big|_{z=0} - \frac{1}{1000} \lambda_{eff} \frac{\partial T_f}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (5.24)$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (5.25)$$

$$T_w \Big|_{z=0} = T_{in} \quad (5.26)$$

$$\frac{\partial T_w}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (5.27)$$

$$P \Big|_{z=0} = P_{in} \quad (5.28)$$

### 5.3 Modelagem matemática e simulação do PSA

Para o desenvolvimento do modelo de ciclos de adsorção com modulação de pressão, utilizou-se o modelo de cinética de adsorção em coluna de leito fixo descrito anteriormente, alterando as condições de contorno visando o sistema em ciclos (Staudt, 2023), as condições de contorno são apresentadas na Tabela 5.2:

**Tabela 5.2.** Condições de contorno para o processo PSA.

| Etapa    | Condições de contorno                                                 |
|----------|-----------------------------------------------------------------------|
| Adsorção | $\frac{\partial C_i}{\partial z} \Big _{z=0} = Pe(C_i(0) - C_{i,al})$ |
|          | $\frac{\partial C_i}{\partial z} \Big _{z=L} = 0$                     |
|          | $\frac{\partial T}{\partial z} \Big _{z=0} = Pe_T(T(0) - T_{al})$     |
|          | $\frac{\partial T}{\partial z} \Big _{z=L} = 0$                       |
|          | $u(0) = u_{al}$                                                       |
|          | $P(L) = P_{ad}$                                                       |

|                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>Equalização</p>                | $\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right _{z=0} = 0$ $\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right _{z=L} = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=0} = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=L} = 0$ $u(0) = 0$ $P(L) = P_{ad} + (P_{eq} - P_{ad})(1 - e^{-t})$                    |
| <p>Dessorção em alta pressão</p>  | $\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right _{z=0} = 0$ $\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right _{z=L} = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=0} = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=L} = 0$ $u(L) = 0$ $P(0) = P_{eq} + (P_{des,1} - P_{eq})(1 - e^{-t})$                 |
| <p>Dessorção em baixa pressão</p> | $P(0) = P_{des,1} + (P_{des,2} - P_{des,1})(1 - e^{-t})$                                                                                                                                                                                                                                                              |
| <p>Purga</p>                      | $\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right _{z=L} = -Pe(C_i(L) - C_{i,pur})$ $\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right _{z=0} = 0$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=L} = -Pe_T(T(L) - T_{pur})$ $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=0} = 0$ $u(L) = u_{pur}$ $P(0) = P_{des,2}$ |

|                                           |                                                                                 |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| Equalização de pressurização              | $\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right _{z=L} = -Pe(C_i(L) - C_{i,eq})$ |
|                                           | $\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right _{z=L} = 0$                      |
|                                           | $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=L} = -Pe_T(T(L) - T_{eq})$     |
|                                           | $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=L} = 0$                        |
|                                           | $P(L) = P_{des,2} + (P_{eq} - P_{des,2})(1 - e^{-t})$                           |
| Pressurização com corrente de alimentação | $\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right _{z=0} = -Pe(C_i(L) - C_{i,PR})$ |
|                                           | $\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right _{z=L} = 0$                      |
|                                           | $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=L} = -Pe_T(T(L) - T_{eq})$     |
|                                           | $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=L} = 0$                        |
|                                           | $u(L) = 0$                                                                      |
|                                           | $P(0) = P_{eq} + (P_{ad} - P_{eq})(1 - e^{-t})$                                 |
| Pressurização com o produto               | $\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right _{z=0} = 0$                      |
|                                           | $\left. \frac{\partial C_i}{\partial z} \right _{z=L} = Pe(C_i(L) - C_{i,PR})$  |
|                                           | $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=0} = 0$                        |
|                                           | $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right _{z=L} = Pe_T(T(L) - T_{PR})$      |
|                                           | $u(0) = 0$                                                                      |
|                                           | $P(L) = P_{eq} + (P_{ad} - P_{eq})(1 - e^{-t})$                                 |

Do apresentado na Tabela 5.2, tem-se que:  $Pe$  e  $Pe_T$  são os números de Peclet mássico e térmico respectivamente,  $L$  é o comprimento do leite.  $u_{al}$ ,  $C_{i,al}$  e  $T_{al}$  são a velocidade, a concentração do componente  $i$  e a temperatura na alimentação do processo, respectivamente.  $P_{eq}$  é a pressão de equalização,  $P_{des,1}$  é a pressão de dessorção em alta pressão,  $P_{des,2}$  é a pressão de dessorção a baixas pressões,  $u_{pur}$ ,  $C_{i,pur}$  e  $T_{pur}$  são a velocidade, a concentração do componente  $i$  e a temperatura na

linha de purga, respectivamente.  $C_{i,eq}$  e  $T_{eq}$  são a concentração do componente  $i$  e a temperatura na linha de equalização,  $C_{i,PR}$  e  $T_{PR}$  são a concentração do componente  $i$  e a temperatura na linha de produto, respectivamente.

Os níveis de eficiência do processo de adsorção com modulação de pressão, como: pureza do metano e recuperação de metano são calculados pelas equações na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3.** Parâmetros de eficiência do processo de adsorção com modulação de pressão.

| Parâmetro   | Equação                                                                               |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Pureza      | $Pureza = \frac{\int_0^{t_T} \dot{B}_{CH_4} dt}{\int_0^{t_T} \dot{B}_T dt}$           |
| Recuperação | $Recuperação = \frac{\int_0^{t_T} \dot{B}_{CH_4} dt}{\int_0^{t_T} \dot{A}_{CH_4} dt}$ |

Do apresentado na Tabela 5.3, tem-se que:  $t_T$  é o tempo total de um ciclo,  $\dot{B}_{CH_4}$  é a vazão molar de metano na saída do processo,  $\dot{B}_T$  é a vazão molar total que deixa o processo na linha de produto;  $\dot{A}_{CH_4}$  é a quantidade molar de metano alimentado no processo.

#### 5.4 Identificação de parâmetros e resolução de modelos

Assim, como as etapas anteriores de modelagem e simulação, a etapa de estimação de parâmetros e resolução do modelo, foram feitos utilizando o *software* gPROMS Process Academic a partir de métodos implementados no *software*.

Alguns parâmetros dos modelos podem ser obtidos por correlação e outros são provenientes da literatura. Outros parâmetros são ajustados pelos modelos matemáticos a partir de dados experimentais, dentre eles:  $q_{max,i}$ ,  $k_{1,i}$ ,  $k_{2,i}$ ,  $k_{LDF}$ ,  $k_p$ ,  $k_c$ .

Os parâmetros foram estimados utilizando um procedimento de identificação não linear a partir de dados experimentais obtidos, e o método de Validação do Modelo de Máxima Verossimilhança dada pela função objetivo apresentada na Equação 5.29.

$$FO = \frac{N}{2} \ln(2\pi) + \frac{1}{2} \theta \left\{ \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NV_i} \sum_{k=1}^{NM_{i,j}} \left[ \ln(\sigma_{ijk}^2) + \frac{(\bar{X}_{ijk} - X_{ijk})^2}{\sigma_{ijk}^2} \right] \right\} \quad (5.29)$$

Foi utilizado o método dos volumes finitos com 100 elementos foi utilizado para discretização das equações na direção axial. Para resolução do sistema de equações utilizou-se o método DASOLV.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção são apresentados os resultados relacionados as características físicas, químicas e texturais da zeólita 13X, a partir de informações obtidas experimentalmente e na literatura. São apresentados resultados da modelagem e simulação do equilíbrio de adsorção do CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O (vapor) para a zeólita 13X a partir de dados da literatura, assim como informações sobre o carvão ativado de casca de babaçu (CACC), também obtidos na literatura. Também, são apresentados os resultados obtidos da cinética de adsorção (experimental, modelagem e simulação), além do desenvolvimento da simulação dos ciclos de adsorção por PSA. Vale ressaltar que todos os dados de equilíbrio e cinética relacionados ao CACC foram obtidos por Staudt (2023) e Staudt *et al.*, (2024).

### 6.1 Características físicas e morfológicas da zeólita 13X

Os parâmetros apresentados na Tabela 6.1 foram obtidos na literatura. Esses parâmetros foram utilizados para cálculos de quantidade adsorvida experimental e como informações de entrada para os modelos matemáticos na etapa de estimação de parâmetros e simulações da cinética de adsorção em coluna de leito fixo, assim como foram utilizados na simulação dos ciclos PSA.

**Tabela 6.1.** Características físicas e morfológicas da zeólita 13X.

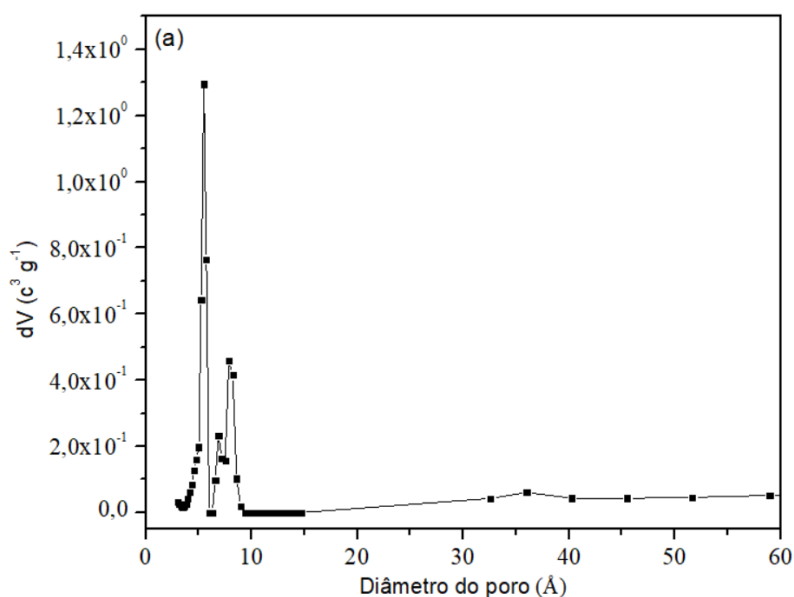
| Parâmetro                                                  | Valor | Referência                  |
|------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------|
| Densidade do <i>pellet</i> (kg m <sup>-3</sup> )           | 1324  | SANTOS <i>et al.</i> , 2011 |
| Porosidade do <i>pellet</i>                                | 0,338 | SANTOS <i>et al.</i> , 2011 |
| Calor específico (J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )     | 900   | SANTOS <i>et al.</i> , 2011 |
| Condutividade Térmica (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | 0,2   | CHAN <i>et al.</i> , 2012   |
| Tortuosidade                                               | 2,17  | HU <i>et al.</i> , 2014     |

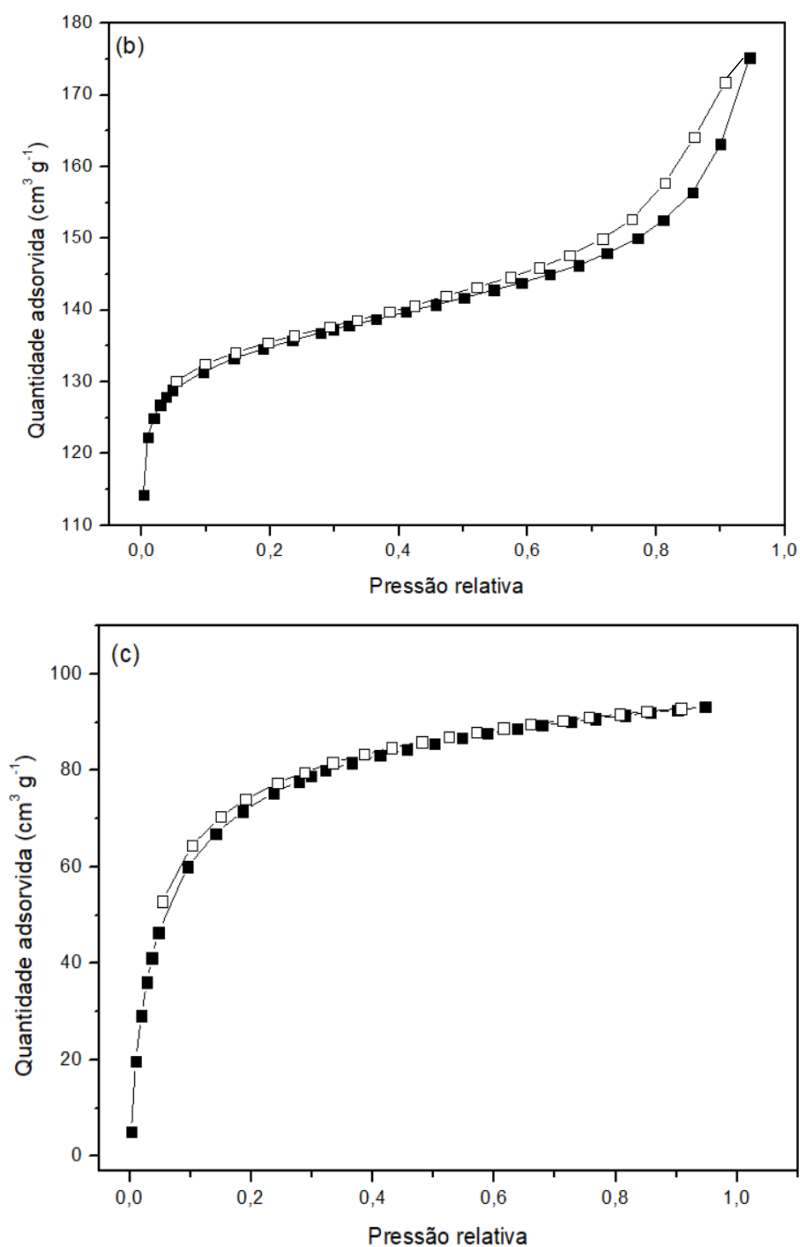
#### 6.1.1 Fisissorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>

Ainda, em relação as características texturais da zeólita 13X, foram obtidos dados de fisissorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> por Staudt (2023). A distribuição do tamanho de poros foi realizada utilizando o gás CO<sub>2</sub> pelo método DFT, o qual analisa a distribuição dos poros na região dos microporos, e a análise da distribuição dos poros na região mesoporosa pelo método BJH, utilizando o gás N<sub>2</sub>. A distribuição de tamanho de

poros na zeólita 13X é apresentado pela Figura 6.1a. Nota-se, picos de maiores intensidades na região microporosa ( $<20 \text{ \AA}$ ) (THOMMES *et al.*, 2015), podendo assim estimar o tamanho médio do poro em aproximadamente  $5,5 \text{ \AA}$ , pelo calculado pelo método DFT. No estudo de Zhang *et al.* (2010), em que também se utilizou a zeólita 13X, obteve-se tamanho médio de poro de aproximadamente  $1 \text{ nm}$  ( $10 \text{ \AA}$ ), o que também caracteriza o material como microporoso. Apesar de possuir majoritariamente microporos, a zeólita 13X também possui uma quantidade menos significativa de mesoporos, como pode-se visualizar na Figura 6.1a.

Outra informação que confirma o caráter microporoso da zeólita 13X está presente na isoterma de Fisissorção de  $\text{N}_2$  (Figura 6.1b), é a histerese em baixas pressões relativas ( $p/p_0 < \sim 0,3$ ). Ainda, na Figura 6.1b é possível observar todo o comportamento da isoterma de Fisissorção de  $\text{N}_2$ , caracterizada como uma isoterma de tipo IV(a), de acordo com a classificação da IUPAC, que é caracterizada pela presença da histerese acompanhada do preenchimento dos poros do adsorvente pelo processo de condensação capilar, indicando a presença de mesoporos. Na Figura 6.1c que mostra a isoterma de Fisissorção do  $\text{CO}_2$ , nota-se o comportamento de uma isoterma do tipo I(b), que pode indicar a presença de microporos mais largos e mesoporos mais estreitos (THOMMES *et al.*, 2015).





**Figura 6.1.** Distribuição do diâmetro de poros pelos métodos DFT (2 a 15 Å) e BJH (>30 Å) para a zeólita 13X (a): Fonte: Staudt (2023); isoterma de fisissorção de N<sub>2</sub> (b); isoterma de Fisissorção de CO<sub>2</sub> (c).

Na Tabela 6.2 são apresentadas propriedades texturais da zeólita 13X obtidas pela fisissorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

**Tabela 6.2.** Propriedades texturais da zeólita 13X obtidas por fisissorção de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>.

| Propriedades                                                     | Método |         |
|------------------------------------------------------------------|--------|---------|
|                                                                  | DFT    | BJH/BET |
| Raio dos poros (Å)                                               | 2,74   | 17,9    |
| Área superficial específica<br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | 346,88 | 258,8   |
| Volume dos poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )              | 0,102  | 0,071   |

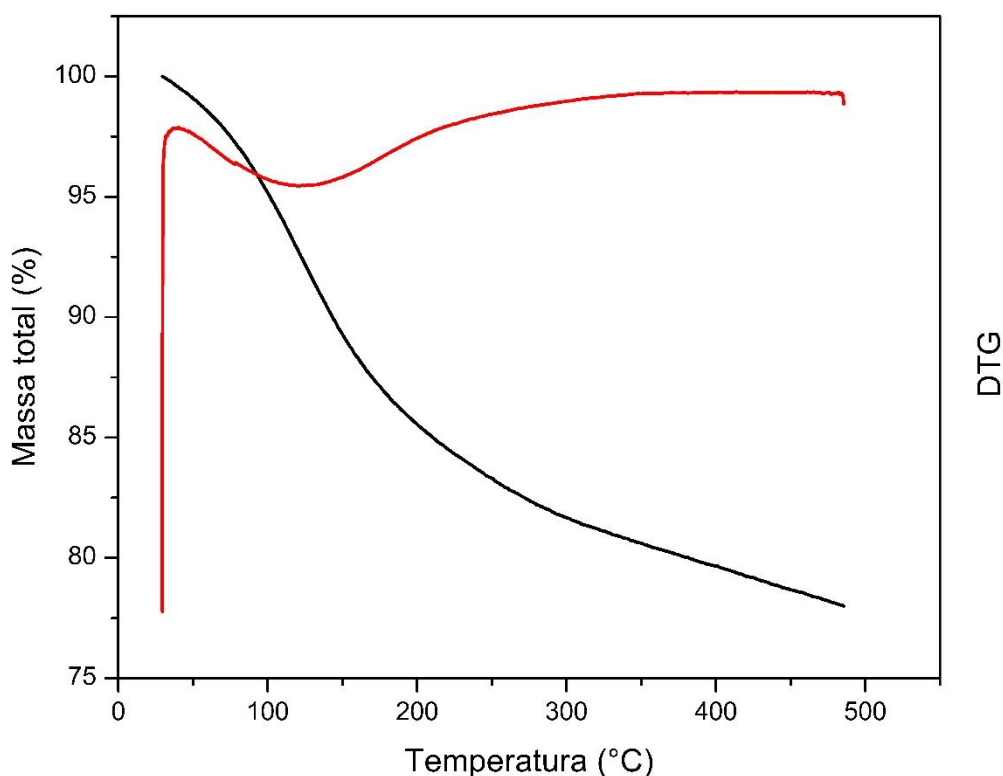
Fonte: Dados obtidos por Staudt (2023).

A distribuição dos poros do adsorvente é de grande importância, quando se avalia a seletividade cinética do adsorvente, levando em conta os diâmetros cinéticos das moléculas de CO<sub>2</sub>, da molécula do CH<sub>4</sub> e da molécula de água (KAPOOR *et al.*, 2019), todas as espécies poderiam difundir nos poros da zeólita 13X, levando em conta o tamanho médio de poro de quase 5,5 Å. Assim, a seletividade de equilíbrio, que leva em conta a afinidade do adsorvato com superfície do adsorvente se faz muito importante, de modo a determinar qual das espécies vai ter maior adsorção na zeólita.

### **6.1.2 Análise termogravimétrica (TG)**

Na Figura 6.2 apresenta-se a curva termogravimétrica (TG) da zeólita 13X e sua derivada (DTG). Ao analisar a Figura 6.2 é possível observar um evento térmico que tem início próximo aos 50 °C e fim após 200 °C como apresentada na curva de DTG. Esse evento térmico está associado a dessorção da água presente no material. Na curva de TG pode-se observar a perda de massa da zeólita ao longo da análise, no qual o material apresentou uma perda de aproximadamente 22% de massa. Algo similar foi observado por Khoramzadeh *et al.* (2019) (KHORAMZADEH; MOFARAH; LEE, 2019) na qual os mesmos eventos térmicos para a zeólita 13X sintetizada pelos autores foram obtidas.

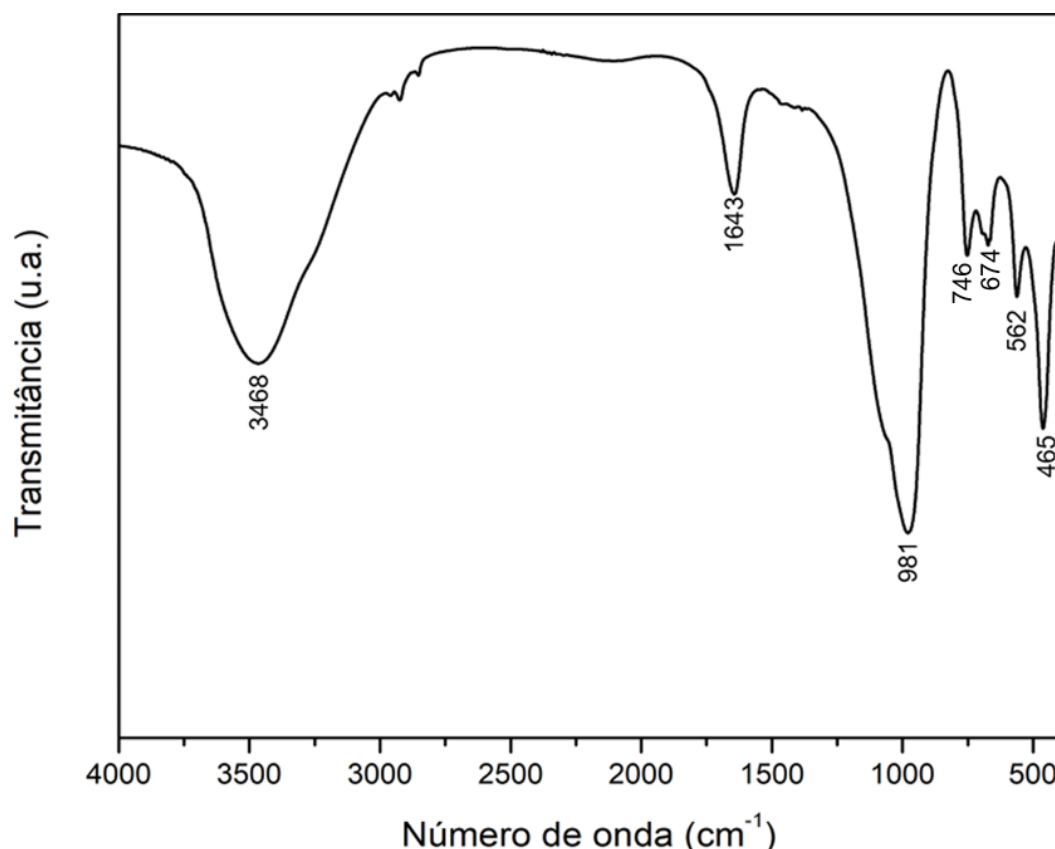
A umidade é algo comum na estrutura das zeólitas, como apresentado no trabalho Khoramzadeh *et al.* (2019), em que, além da presença do evento térmico que marca a dessorção de água da 13X, outras zeólitas também apresentam comportamentos similares, como as zeólitas 5A e 4A. O que evidencia a necessidade da utilização de altas temperaturas para remoção de toda a umidade ligada a estrutura do material.



**Figura 6.2.** — Curva termogravimétrica (TG); e — curva derivada (DTG) para zeólita 13X.

### 6.1.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

O espectro de infravermelho da zeólita 13X é apresentado na Figura 6.3, no qual as características químicas da estrutura do adsorvente são mostradas. A zeólita 13X é um aluminossilicato possuindo também a presença de cátions, podendo ser  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^+$  ou  $\text{Mg}^+$ . De acordo com as informações do fabricante, o íon presente nessa zeólita é o  $\text{Na}^+$  (MERCK BRAZIL, 2024).



**Figura 6.3.** Espectro de infravermelho da zeólita 13X.

No espectro de infravermelho é possível observar a presença de algumas bandas específicas, uma das mais evidentes é a presente em aproximadamente 3468  $\text{cm}^{-1}$  associada ao estiramento O-H da molécula de água presente na estrutura do material (CHEN *et al.*, 2012; MA *et al.*, 2014), a presença de água no material a temperatura ambiente é evidenciada pela análise termogravimétrica apresentada na seção 6.1.2. A banda apresentada em 1643  $\text{cm}^{-1}$  está associada a deformação da molécula de água causada pela sua remoção incompleta. As bandas na região de 465  $\text{cm}^{-1}$ , 562  $\text{cm}^{-1}$ , 674  $\text{cm}^{-1}$ , 981  $\text{cm}^{-1}$  estão associadas a ligação Si-O ou Al-O, os anéis duplos de seis membros (associados as ligações Si-O-Al) (CHEN *et al.*, 2012; MA *et al.*, 2014), ao estiramento assimétrico e estiramento simétrico do (Al ou Si) $\text{O}_4$  (ZHOU *et al.*, 2013), respectivamente. Ainda, a banda na região de 746  $\text{cm}^{-1}$  associada a vibração de Si(Al)-O (ZHOU *et al.*, 2013). A Tabela 6.3 apresenta um resumo das principais bandas do espectro de infravermelho da zeólita 13X.

**Tabela 6.3.** Número de onda e bandas associados do espectro de infravermelho da zeólita 13X.

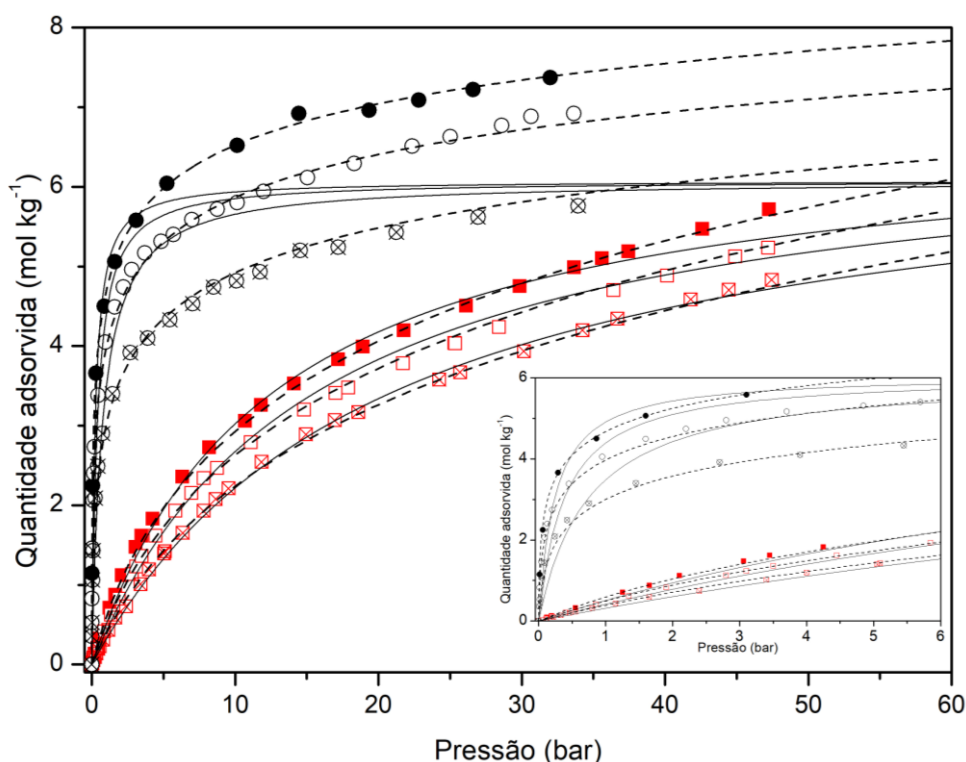
| Número de Onda (cm <sup>-1</sup> ) | Banda associada                                                           |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 3468                               | Estiramento (O-H) da molécula de água                                     |
| 1643                               | Deformação da molécula de água (H <sub>2</sub> O)                         |
| 981                                | Estiramento simétrico (Al ou Si)O <sub>4</sub>                            |
| 746                                | Vibração de Si(Al)-O                                                      |
| 674                                | Estiramento assimétrico (Al ou Si)O <sub>4</sub>                          |
| 562                                | Anéis duplos de seis membros (Si-O-Al) da estrutura octaédrica da zeólita |
| 465                                | Vibração da ligação Al-O ou Si-O                                          |

## 6.2 Equilíbrio – Zeólita 13X

Nesta seção são apresentados os resultados de modelagem e simulação do equilíbrio monocomponente (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O), binário (CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>) e ternário (CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O). Os dados experimentais foram retirados da literatura, dos trabalhos de Cavenati *et al.* (2004) e Kim *et al.* (2016), assim como a estimação dos parâmetros do modelo de Langmuir, realizada por Staudt (2023) e Staudt *et al.* (2024).

### 6.2.1 Equilíbrio monocomponente

Os dados experimentais das isotermas de adsorção dos gases CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em diferentes temperaturas para a zeólita 13X que foram obtidas por Cavenati *et al.* (2004), assim como o ajuste dos modelos de Langmuir (L) e Langmuir Multissítios (LM) são apresentados na Figura 6.4.



**Figura 6.4.** Isoterma de equilíbrio de adsorção do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> para zeólita 13X: ■ CH<sub>4</sub> a 298 K; □ CH<sub>4</sub> a 308 K; ▣ CH<sub>4</sub> a 323 K; ● CO<sub>2</sub> a 298 K; ○ CO<sub>2</sub> a 308 K; ⊠ CO<sub>2</sub> a 323 K; – Modelo de Langmuir, - - Modelo de Langmuir Multissítios. Fonte: dados experimentais de Cavenati *et al.* (2004)

Como é possível observar na Figura 6.4, a zeólita 13X apresenta uma maior capacidade de adsorção de dióxido de carbono em relação ao metano nas diferentes condições de pressão e temperatura, como esperado. Também, nota-se o efeito da temperatura, na qual desfavoreceu a adsorção de ambos os gases. O aumento da temperatura desfavorecer o processo de adsorção corrobora com o caráter exotérmico do processo de adsorção, algo já observado no trabalho de outros autores, como por exemplo, o trabalho de Canevesi *et al.* (2018), no qual foi utilizada uma peneira molecular de carbono (PMC), também no estudo de Mofarahi & Gholipour (2014) que utilizaram a zeólita 5A e no trabalho de Durán *et al.* (2018), em que foi utilizado um carvão de palha de pinheiro.

Fica evidente na Figura 6.4 que ambos os modelos foram capazes de descrever os comportamentos dos dados experimentais do CH<sub>4</sub>, por sua vez, apenas o modelo de LM foi capaz de descrever o comportamento do CO<sub>2</sub> por toda a faixa de pressão, enquanto Langmuir apresenta um melhor ajuste em baixas pressões (até 6 bar), com exceção para os dados em 323 K, onde observa-se um maior desvio do modelo aos dados experimentais. O bom ajuste demonstrado pelo modelo de LM pode ser explicado pelo tamanho das moléculas dos adsorvatos serem levados em conta no modelo, dessa forma considera-se um determinado número de sítios

disponíveis do adsorvente que podem ser ocupados pelas moléculas dos gases (NITTA; KURO-OKA; KATAYAMA, 1984). Esse número de sítios ativos está associado ao parâmetro  $\alpha$  do modelo. Por sua vez, o modelo de Langmuir considera a adsorção de apenas uma molécula por sítio ativo do adsorvente, sem interação entre elas (LANGMUIR, 1918), assim não descrevendo adequadamente a adsorção do CO<sub>2</sub> em pressões maiores, nas quais poderia ocorrer a adsorção de mais de uma molécula por sítio ativo, considerando as fortes interações dos elétrons livre do oxigênio na molécula do CO<sub>2</sub> com cátions presentes na estrutura da zeólita (KOLLE; FAYAZ; SAYARI, 2021). Além disso, a molécula de CO<sub>2</sub> possui um diâmetro menor que a molécula do CH<sub>4</sub>, podendo ocorrer a adsorção de mais de uma molécula por sítio do adsorvente ( $\alpha \neq 1$ ).

Outro fator a se observar é a inclinação das curvas de equilíbrio, em que a do CO<sub>2</sub> é muito mais inclinada que a do CH<sub>4</sub>, logo, o dióxido de carbono possui uma maior afinidade a zeólita 13X, se comparado ao metano. Isso, é ainda mais evidente quando é comparado os valores dos parâmetros  $K_1$  e  $K_2$  dos modelos de equilíbrio, que estão presentes para o cálculo de parâmetro  $K_i$  que é referente a afinidade entre adsorvente-adsorvato e está presente no cálculo do calor de adsorção (Seção 5.1), respectivamente. Os parâmetros de equilíbrio estimados para os modelos de Langmuir e Langmuir Multissítios, a partir dos dados de Cavenati *et al.* (2004) são apresentados na Tabela 6.4.

**Tabela 6.4.** Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais.

| Modelo                | Adsorvato       | $q_{max}^*$<br>(mol kg <sup>-1</sup> ) | $K_1$<br>(bar <sup>-1</sup> ) | $K_2$<br>(K) | $\alpha^*$ | $\Delta H_{ads}$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------|-----------------|----------------------------------------|-------------------------------|--------------|------------|---------------------------------------------|
| Langmuir**            | CO <sub>2</sub> | 6,08                                   | 16,24                         | 4396,9       | -          | 36,55                                       |
| Langmuir Multissítios |                 | 17,9                                   | 150,12                        | 7740,91      | 13,12      | 64,35                                       |
| Langmuir**            | CH <sub>4</sub> | 6,76                                   | 0,147                         | 1944,03      | -          | 16,16                                       |
| Langmuir Multissítios |                 | 28,87                                  | 0,042                         | 1841,83      | 8,136      | 15,31                                       |

\*Para estimação dos parâmetros referentes ao modelo de Langmuir Multissítios os valores dos parâmetros  $q_{max}$  e  $\alpha$  foram fixados, considerando o ajuste realizado por Cavenati *et al.*, 2004.

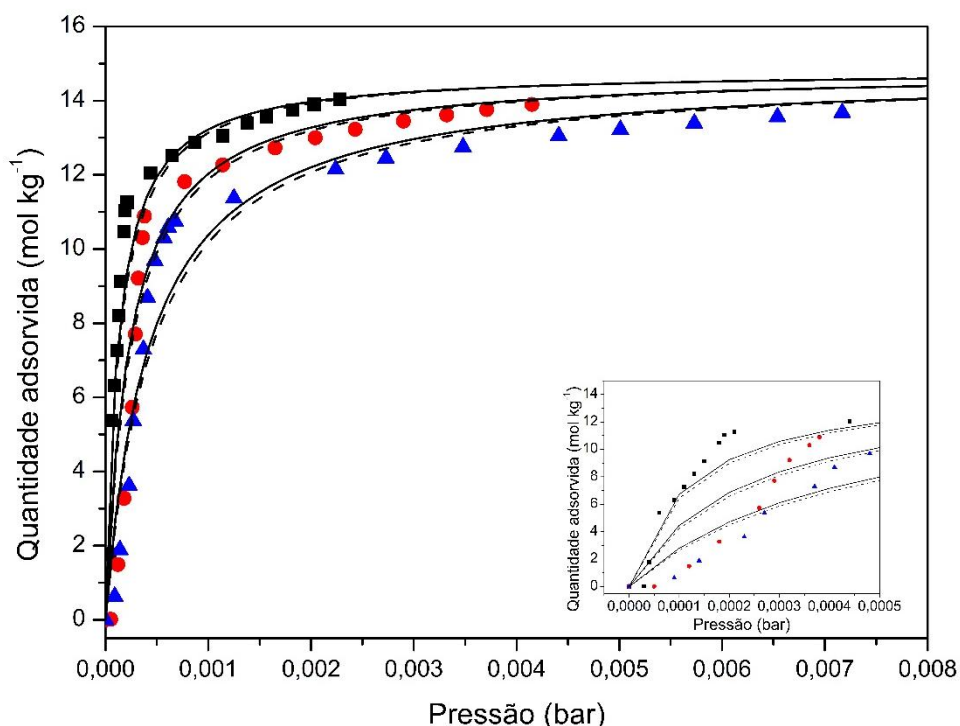
\*\*Parâmetros estimados por Staudt (2023) e Staudt *et al.* (2024).

Ademais, nota-se que o metano possui um valor de  $q_{max}$  maior que o dióxido de carbono, mostrando que a diferença na afinidade é tão grande que se sobressai,

impedindo que o  $\text{CH}_4$  apresente valores maiores de quantidade adsorvida no equilíbrio, como visto na Figura 6.4.

Também, pode-se observar os valores do calor de adsorção, em que, para ambos os modelos, os valores referentes ao  $\text{CO}_2$  são consideravelmente maiores do que para o  $\text{CH}_4$ . Alguns valores de calor de adsorção para o  $\text{CO}_2$  retratados na literatura para outras adsorventes são 31,93, 30,19, e 25,08  $\text{kJ mol}^{-1}$  para as zeólitas 5A, 4A e beta, respectivamente (KHORAMZADEH *et al.*, 2019). Já no trabalho de Bao *et al.*, (2011), em que foi utilizado como adsorvente Mg-MOF-74 obteve 73  $\text{kJ mol}^{-1}$  de calor de adsorção para o  $\text{CO}_2$  e 18,5  $\text{kJ mol}^{-1}$  para o  $\text{CH}_4$ . Ainda, no estudo de Li & Tezel, (2007) os valores de calor de adsorção observados para o  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  na zeólita beta foram de 34,44  $\text{kJ mol}^{-1}$  e 15,86  $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente. É importante observar a diferença nos valores desse parâmetro entre o  $\text{CO}_2$  e o  $\text{CH}_4$ , que demonstra também o potencial de adsorção de cada espécie.

Já na Figura 6.5, é apresentado dados experimentais da isoterma de adsorção para o vapor de água obtido por Kim *et al.* (2016), assim como o ajuste dos modelos de Langmuir e Langmuir Multissítios aos dados. Como esperado e da mesma forma como o observado na Figura 6.4 a temperatura também desfavorece o processo de adsorção para o vapor de água.



**Figura 6.5.** Isotherma de equilíbrio de adsorção do vapor de água para zeólita 13X: ■  $\text{H}_2\text{O}$  293 K, ●  $\text{H}_2\text{O}$  303 K, ▲  $\text{H}_2\text{O}$  313 K, - Modelo de Langmuir, - - Modelo de Langmuir Multissítios. Fonte: dados experimentais de Kim *et al.* (2016).

Observa-se na Figura 6.5, que o vapor de água apresenta uma elevada afinidade com o adsorvente, visto a inclinação acentuada das curvas, o que fica ainda mais evidente quando se observa os valores dos parâmetros ajustados ( $K_1$  e  $K_2$ ) aos modelos de equilíbrio (Tabela 6.5).

**Tabela 6.5.** Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais do vapor de água.

| Modelo                   | Adsorvato        | $q_{max}$<br>(mol kg <sup>-1</sup> ) | $K_1$<br>(bar <sup>-1</sup> ) | $K_2$<br>(K) | $\alpha$ | $\Delta H_{ads}$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|--------------------------|------------------|--------------------------------------|-------------------------------|--------------|----------|---------------------------------------------|
| Langmuir**               | H <sub>2</sub> O | 14,806                               | 35737,8                       | 5822,9       | --       | 48,4116                                     |
| Langmuir<br>Multissítios |                  | 14,841                               | 32545,9                       | 5773,9       | 1*       | 48,004                                      |

\*Visando a obtenção do ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir Multissítios a restrição ( $\alpha \cdot q_{max}(H_2O) = \alpha \cdot q_{max}(CH_4/CO_2)$ ), não foi obedecida.

\*\*Parâmetros estimados por Staudt (2023) e Staudt *et al.* (2024).

Dos parâmetros ajustados aos modelos de equilíbrio destaca-se os valores de  $K_1$  (que possui uma maior contribuição para o cálculo do parâmetro  $K$ , como visto na Seção 5.1, relacionado a afinidade adsorvato-adsorvente), em que observa um valor maior do que se comparado até mesmo ao CO<sub>2</sub>, o que corrobora com a alta afinidade da zeólita com a água, algo já demonstrado pela análise de TGA. Também, o valor de calor de adsorção mostra o quão favorável é o processo de adsorção da água na zeólita 13X. No trabalho de Kim *et al.* (2016), em que também foram obtidas isotermas de adsorção do vapor de água na zeólita 3A e na zeólita DAY, obteve-se valores de calor de adsorção de 75 até 45 kJ mol<sup>-1</sup>, onde valores do maior para o menor foram da zeólita 3A, seguida da 13X e por último a zeólita DAY.

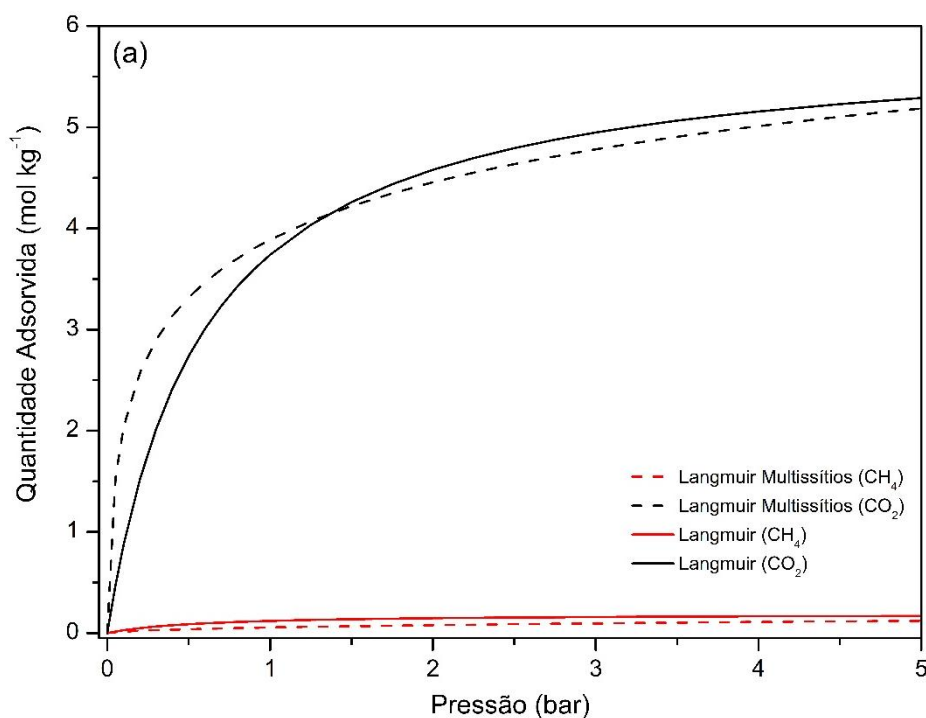
A alta afinidade entre a zeólita 13X se dá em partes pelas características da estrutura da zeólita. Uma vez que os arranjos da estrutura cristalina das zeólitas levam à formação de “canais” de tamanho molecular (TATLIER; MUNZ; HENNINGER, 2018). Dessa forma, possibilita a entrada da molécula de água nesses canais, interagindo fortemente com a zeólita. A molécula de água possui diâmetro cinético de 2,65 Å, que é menor do que os respectivos 3,8 Å e 3,4 Å das moléculas de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (KAPOOR *et al.*, 2019), o que pode permitir uma entrada mais facilitada da molécula de água. Além do tamanho da molécula de água ser menor que dos outros adsorvatos, a interação das moléculas de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O com os cátions presentes na estrutura da zeólita 13X também favorecem o processo de adsorção. O fato da molécula de água possuir um grande momento de dipolo gera interações mais fortes,

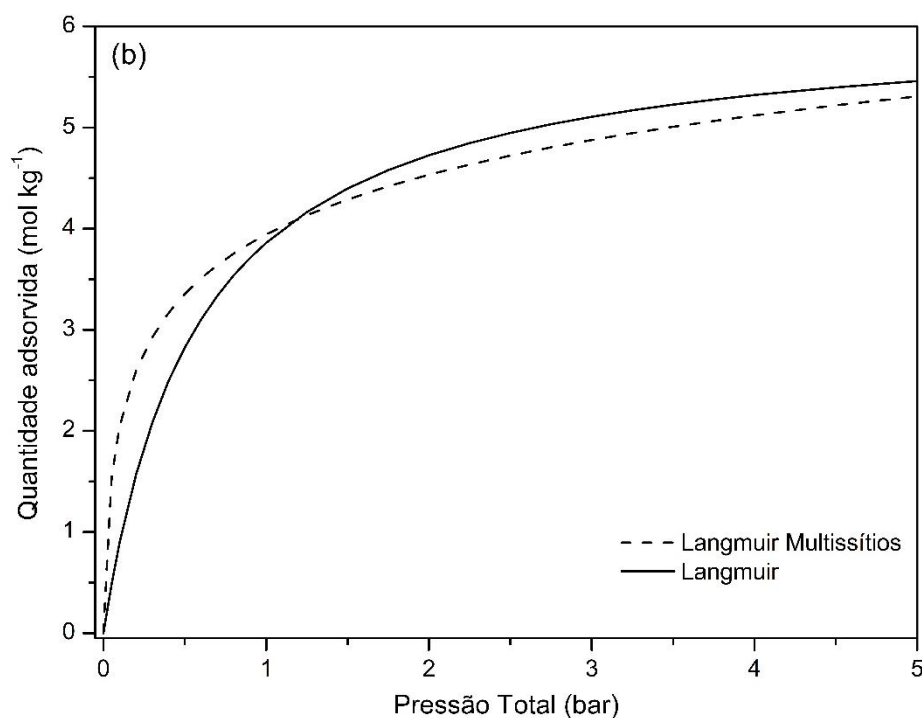
assim favorecendo a adsorção da água, se comparada até mesmo o CO<sub>2</sub> (KOLLE; FAYAZ; SAYARI, 2021).

### 6.2.2 Equilíbrio Multicomponente: binário e ternário – Simulação

Os ajustes dos modelos de equilíbrio de Langmuir e Langmuir Multissítios aos dados experimentais das isotermas de adsorção do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> obtidas por Cavenati *et al.* (2004) e da isoterma de adsorção do vapor de água (H<sub>2</sub>O), obtida por Kim *et al.* (2016), foram apresentadas na seção anterior (6.2.1), assim a partir dos parâmetros das isotermas monocomponentes, o equilíbrio binário (CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>) e ternário (CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O) foram simulados utilizando os modelos de Langmuir e Langmuir Multissítios competitivos, na composição de 60 vol% de CH<sub>4</sub> e 40 vol% de CO<sub>2</sub> e temperatura de 298 K.

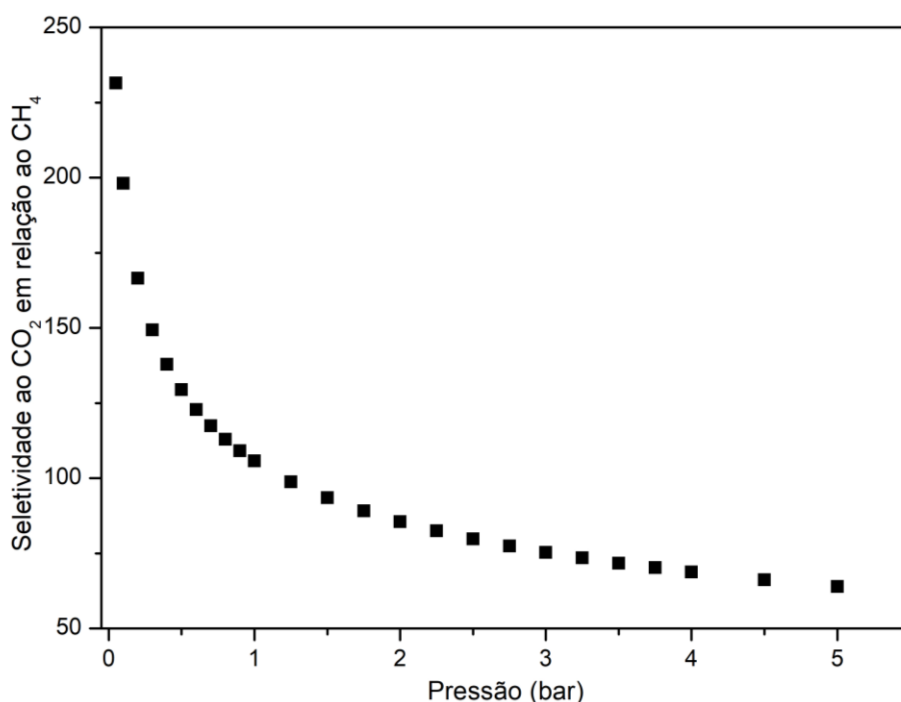
Na Figura 6.6 é apresentada a simulação do equilíbrio binário, assim como o total adsorvido da mistura pela zeólita 13X na faixa de pressão de 1-5 bar. Pela simulação é possível observar uma clara preferência do adsorvente pelo CO<sub>2</sub> em relação ao CH<sub>4</sub> em um sistema competitivo, considerando os dois modelos testados. Kareem *et al.* (2018), observou o mesmo comportamento na predição do equilíbrio binário CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> utilizando o modelo de Langmuir estendido para o mesmo adsorvente até maiores pressões. Já, Mofarahi & Gholipour (2014) observaram para a zeólita 5A um comportamento similar, porém com uma maior adsorção de metano.





**Figura 6.6.** Simulação do equilíbrio binário para a mistura CH<sub>4</sub> (60 vol%) e CO<sub>2</sub> (40 vol%) a 298 K para a zeólita 13X; (a) quantidade adsorvida de cada componente:- Langmuir para CO<sub>2</sub>, - - Langmuir multissítios para o CO<sub>2</sub>, - Langmuir para o CH<sub>4</sub>, - - Langmuir Multissítios para o CH<sub>4</sub>; (b) quantidade total adsorvida: - Langmuir, - - Langmuir Multissítios.

A seletividade da zeólita 13X ao CO<sub>2</sub> em relação ao CH<sub>4</sub> (ver Figura 6.7), em uma mistura de 60 vol% de metano e 40 vol% de dióxido de carbono, na faixa de pressão de 0,05 bar até 5 bar foi calculada utilizando o modelo de LM, que apresentou um melhor ajuste para o equilíbrio dos componentes puros. É possível observar a diminuição da seletividade com o aumento da pressão, isso corrobora com o fato da diminuição da inclinação da curva da isoterma de equilíbrio monocomponente do CO<sub>2</sub>, enquanto a do metano apresenta uma diminuição da inclinação menos drástica. Mofarahi & Gholipour (2014), também observaram a diminuição da seletividade com o aumento da pressão para a zeólita 5A.



**Figura 6.7.** Seletividade da zeólita 13X ao CO<sub>2</sub> em relação ao CH<sub>4</sub> em uma mistura CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> (60:40 vol%) a 298 K na faixa de pressão de 0,05 a 5 bar.

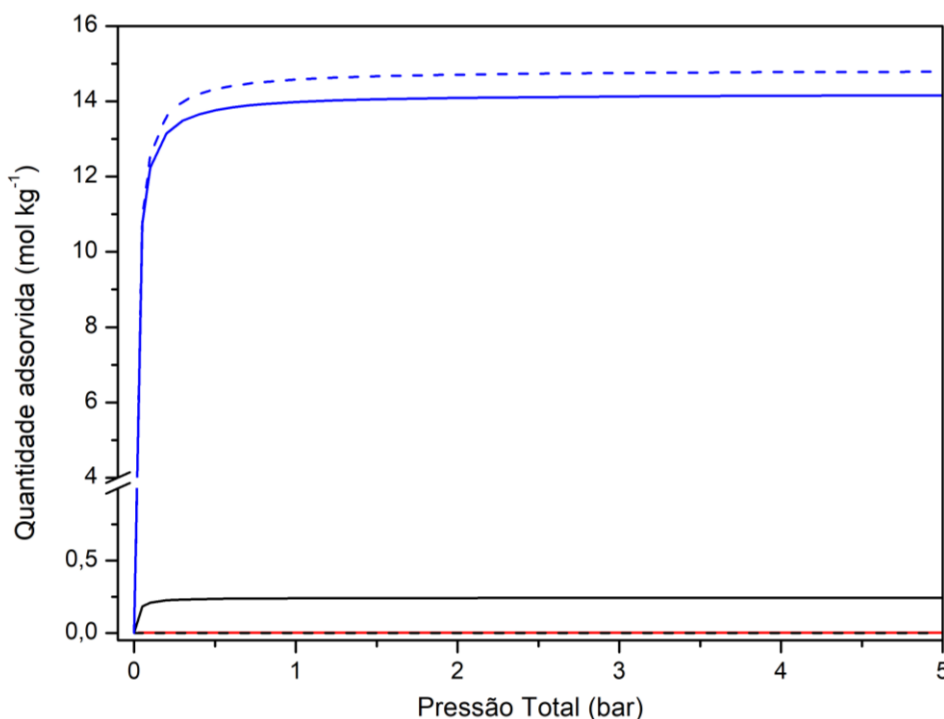
Dada a alta seletividade de equilíbrio da zeólita 13X ao CO<sub>2</sub> em relação ao CH<sub>4</sub>, confirma o potencial do adsorvente na separação da mistura binária, visando obter o biometano em alta pureza.

No entanto, pensando na aplicação em um sistema ternário, na presença de umidade foi realizada a simulação do equilíbrio ternário utilizando os modelos de Langmuir e Langmuir Multissítios competitivos. Para avaliar uma faixa com possíveis condições de simulação, foi calculada a umidade (%) em diferentes condições de pressão (1 a 5 bar) e temperatura (1 a 30 °C), utilizando a pressão de saturação da água, obtida a partir da equação de Antoine (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 2001). As condições de pressão e temperatura testadas, assim como o percentual de umidade obtidos são apresentados na Tabela 6.6.

**Tabela 6.6.** Percentual de umidade em cada condição de temperatura e pressão.

| Temperatura<br>(°C) | U (P <sub>T</sub> =1)<br>(%) | U (P <sub>T</sub> =2)<br>(%) | U (P <sub>T</sub> =3)<br>(%) | U (P <sub>T</sub> =4)<br>(%) | U (P <sub>T</sub> =5)<br>(%) |
|---------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1                   | 0,060                        | 0,030                        | 0,020                        | 0,015                        | 0,012                        |
| 5                   | 0,866                        | 0,433                        | 0,289                        | 0,217                        | 0,173                        |
| 10                  | 1,221                        | 0,611                        | 0,407                        | 0,305                        | 0,244                        |
| 15                  | 1,698                        | 0,849                        | 0,566                        | 0,424                        | 0,340                        |
| 20                  | 2,323                        | 1,165                        | 0,776                        | 0,582                        | 0,466                        |
| 25                  | 3,158                        | 1,578                        | 1,053                        | 0,790                        | 0,632                        |
| 30                  | 4,231                        | 2,116                        | 1,410                        | 1,058                        | 0,847                        |

Foi realizada a simulação da isoterma de adsorção ternária, com uma concentração de apenas 1 vol% de H<sub>2</sub>O, a 25 °C com o intuito de avaliar o efeito da umidade na capacidade da zeólita 13X adsorver o CO<sub>2</sub> em um sistema competitivo com a água, mesmo em uma concentração relativamente baixa se comparada aos valores da Tabela 6.6, já extrapolando a isoterma de adsorção do vapor de água. A simulação a qual considera os parâmetros de equilíbrio monocomponente, é apresentado na Figura 6.8.



**Figura 6.8.** Simulação da isoterma de adsorção ternária na zeólita 13X para a mistura CH<sub>4</sub> (59,5 vol%), CO<sub>2</sub> (39,5 vol%) e H<sub>2</sub>O (1 vol%); - Langmuir para o CH<sub>4</sub>, - Langmuir para CO<sub>2</sub>, - Langmuir H<sub>2</sub>O  
- - Langmuir Multissítios CH<sub>4</sub>, - - Langmuir Multissítios CO<sub>2</sub>, - - Langmuir Multissítios H<sub>2</sub>O.

Observa-se na Figura 6.8, como a presença da  $H_2O$  mesmo em baixa concentração afeta a capacidade de adsorção dos outros componentes pela zeólita, isso devido à alta afinidade  $H_2O$ -adsorvente. Em relação aos modelos de equilíbrio ambos descrevem a alta quantidade adsorvida da água, enquanto os outros componentes da mistura quase não são adsorvidos em ambos os modelos, onde visualiza-se que três das outras quatro curvas se sobrepõem. A única exceção é o  $CO_2$  para o modelo de Langmuir, em que ainda mostra uma baixa quantidade adsorvida. Dessa forma, visto que o modelo de melhor ajuste aos dados monocomponentes foi de LM, e levando em conta que o modelo não prevê adsorção para  $CH_4$  e  $CO_2$ , não foi possível calcular a seletividade do  $CO_2$  em relação  $CH_4$  na presença de umidade.

Nota-se como a umidade afeta a capacidade da zeólita 13X em adsorver outros componentes em um sistema competitivo, o que inviabiliza para aplicação direta em PSA na presença de umidade. Assim, considerando a eficiência da zeólita 13X na separação da mistura dos componentes majoritários do biogás ( $CH_4$ - $CO_2$ ) e o efeito negativo que a presença de umidade causa nessa separação, sugere-se a utilização de uma camada de outro adsorvente, que seja capaz de remover a umidade previamente, antes da camada do leito contendo a zeólita. Dessa forma, seria feita remoção da água antes do contato com a 13X, permitindo que esse adsorvente realize apenas a separação da mistura  $CH_4$ - $CO_2$ .

Alguns adsorventes que são capazes de adsorver a água e não apresentam interação muito forte com esse adsorvato, o que permitiria a regeneração do leito (DURÁN *et al.*, 2018), para a operação do sistema em ciclos PSA do tipo *Skarstrom*, são os carvões ativados, portanto um leito constituído inicialmente de uma camada de carvão ativado e depois uma camada contendo a zeólita 13X, surge como uma alternativa para realizar a separação da mistura ternária  $CH_4$ - $CO_2$ - $H_2O$ , visando a obtenção do biometano.

### **6.3 Carvão ativado de casca de coco de babaçu (CACC)**

Foi desenvolvido no grupo de pesquisa o trabalho de doutorado realizado por Staudt (2023) a aplicação do carvão ativado de casca de coco de babaçu (CACC - CA8X30 da empresa Brascarbo agroindustrial) para o enriquecimento do biogás a partir da separação da mistura  $CH_4$ - $CO_2$  por adsorção com modulação de pressão.

Todas as informações apresentadas a seguir relacionadas ao carvão ativado de casca de coco de babaçu foram obtidas por Staudt (2023) e Staudt *et al.*, (2024). Informações sobre propriedades texturais e físicas do carvão são apresentadas na Tabela 6.7.

**Tabela 6.7.** Propriedades físicas e texturais do carvão ativado de casca de coco de babaçu.

| Parâmetro                                               | Valor                                  |
|---------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Densidade ( $\rho_p$ )                                  | 1700 kg m <sup>-3</sup>                |
| Porosidade ( $\varepsilon_p$ )                          | 0,374                                  |
| Diâmetro médio dos poros ( $L_0$ )                      | 1,1 nm                                 |
| Diâmetro médio na região dos microporos ( $L_0$ )       | 0,7 nm                                 |
| Área superficial específica ( $L_{0-\mu\text{micro}}$ ) | 1105 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>    |
| Capacidade calorífica ( $C_p$ )                         | 1,86 J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> |

Fonte: Staudt (2023) e Staudt *et al.*, (2024).

Staudt (2023) e Staudt *et al.*, (2024) obteve isotermas de equilíbrio de adsorção experimentais para os gases CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>. Foi realizada a modelagem do equilíbrio de adsorção utilizando os modelos de Langmuir para todos os componentes e de Langmuir multissítios para o CH<sub>4</sub> e para o CO<sub>2</sub>, a Tabela 6.8 apresenta os valores dos parâmetros de equilíbrio ajustados dos modelos aos dados experimentais para o CO<sub>2</sub> e para o CH<sub>4</sub>.

**Tabela 6.8.** Parâmetros ajustados dos modelos de equilíbrio aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção para o carvão ativado de casca de coco de babaçu.

| Adsorvato    | $q_{max}$<br>(mol kg <sup>-1</sup> ) | $K_1$<br>(bar <sup>-1</sup> ) | $K_2$<br>(K) | $\alpha^*$ | $\Delta H_{ads}$<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) |
|--------------|--------------------------------------|-------------------------------|--------------|------------|---------------------------------------------|
| Langmuir     | CO <sub>2</sub>                      | 5,48                          | 3,54         | -          | 29,14                                       |
| Langmuir     |                                      | 7,59                          | 2,76         | 2,14       | 28,22                                       |
| Multissítios |                                      |                               |              |            |                                             |
| Langmuir     | CH <sub>4</sub>                      | 3,82                          | 0,88         | -          | 20,99                                       |
| Langmuir     |                                      | 6,24                          | 0,60         | 2,61       | 20,50                                       |
| Multissítios |                                      |                               |              |            |                                             |

Fonte: STAUDT (2023) e STAUDT *et al.*, (2024).

Comparando os valores dos parâmetros, fica evidente que o carvão possui maior afinidade ao metano se comparado a zeólita 13X, e menor afinidade com CO<sub>2</sub>

do que a zeólita, assim possuindo um potencial menor para a separação desses componentes em sistema binário, algo confirmado pelo estudo do equilíbrio binário e pela seletividade.

Para os dados de isoterma da água no CACC, foi relatado que o modelo que foi capaz de descrever os dados experimentais foi o de Langmuir (ver Anexo, Fig. A1), os parâmetros obtidos foram:  $q_{max} = 1,42 \text{ mol kg}^{-1}$ ,  $K_1 = 2,77 \times 10^3 \text{ bar}^{-1}$  e  $K_2 = 5,77 \times 10^3 \text{ K}$  e calor de adsorção de  $47,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

No trabalho de Staudt (2023), também foi realizado um estudo do equilíbrio para sistema ternário, onde observa-se também a alta afinidade da água em fase gasosa com o carvão (ver Anexo, Fig. A2), algo semelhante ao observado para a zeólita 13X. No entanto, quanto ao estudo de seletividade, foi observado para a zeólita 13X que a seletividade do  $\text{CO}_2$  em relação ao  $\text{CH}_4$  em um sistema na presença de umidade é extremamente prejudicado, onde em determinadas condições de pressão não ocorre a adsorção do  $\text{CO}_2$  apenas da água na fase gás (Figura 6.10). Por outro lado, para o carvão (ver Anexo, Fig A3) ainda apresenta certa seletividade do  $\text{CO}_2$  em relação ao metano na presença de umidade.

Como observado no estudo do equilíbrio binário, a zeólita 13X apresenta uma capacidade muito maior de separação da mistura  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  do que o carvão estudado por Staudt (2023), no entanto, a capacidade da zeólita de remover o  $\text{CO}_2$  na presença de umidade é extremamente prejudicada, assim, a possibilidade de utilização de uma camada anterior de carvão ativado no leito de adsorção para remoção da umidade, seguido da camada composta pela zeólita 13X para separar de maneira mais eficiente a mistura  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ , se torna ainda mais viável de ser aplicada em um processo de enriquecimento do biogás por adsorção com modulação de pressão.

No intuito de implementar o leito adsorvente de CACC e zeólita 13X, além do estudo do equilíbrio de adsorção, o estudo da cinética dos gases em cada adsorvente também é de grande importância. No trabalho de Staudt (2023), foi realizado o estudo da cinética de adsorção do  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  no carvão ativado, a partir do estudo foram obtidos parâmetros cinéticos do modelo Bi-LDF capazes de serem utilizados em um modelo matemático para a prever a separação da mistura binária ( $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ ). Foi então, realizado um ajuste do modelo LDF aos dados cinéticos experimentais de Staudt (2023) nas pressões de 1 bar para o  $\text{CO}_2$  e 3 bar para o  $\text{CH}_4$ , os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 6.9 (os ajustes são apresentados na Figura A4).

**Tabela 6.9.** Parâmetros cinéticos obtidos a partir das curvas de ruptura pseudomonocomponente para o carvão ativado de casca de coco de babaçu.

| Modelo             |                 |
|--------------------|-----------------|
| LDF                |                 |
| $k_{LDF} (s^{-1})$ |                 |
| CO <sub>2</sub>    | CH <sub>4</sub> |
| 2,01               | 1,49            |

## 6.4 Cinética de adsorção – Zeólita 13X

Os resultados da cinética de adsorção na zeólita 13X serão apresentados nessa seção. A parte cinética foi dividida nas curvas de ruptura diluídas, na qual foi feita a abordagem para o sistema pseudomonocomponente e nas curvas de ruptura binária, em que foi feita a abordagem para o sistema da mistura CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>. Também foi realizada a simulação de curvas de rupturas ternárias (CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O), na zeólita 13X e curvas de ruptura ternárias considerando um leito em camadas (CACC-13X).

### 6.4.1 Curvas de Ruptura diluídas

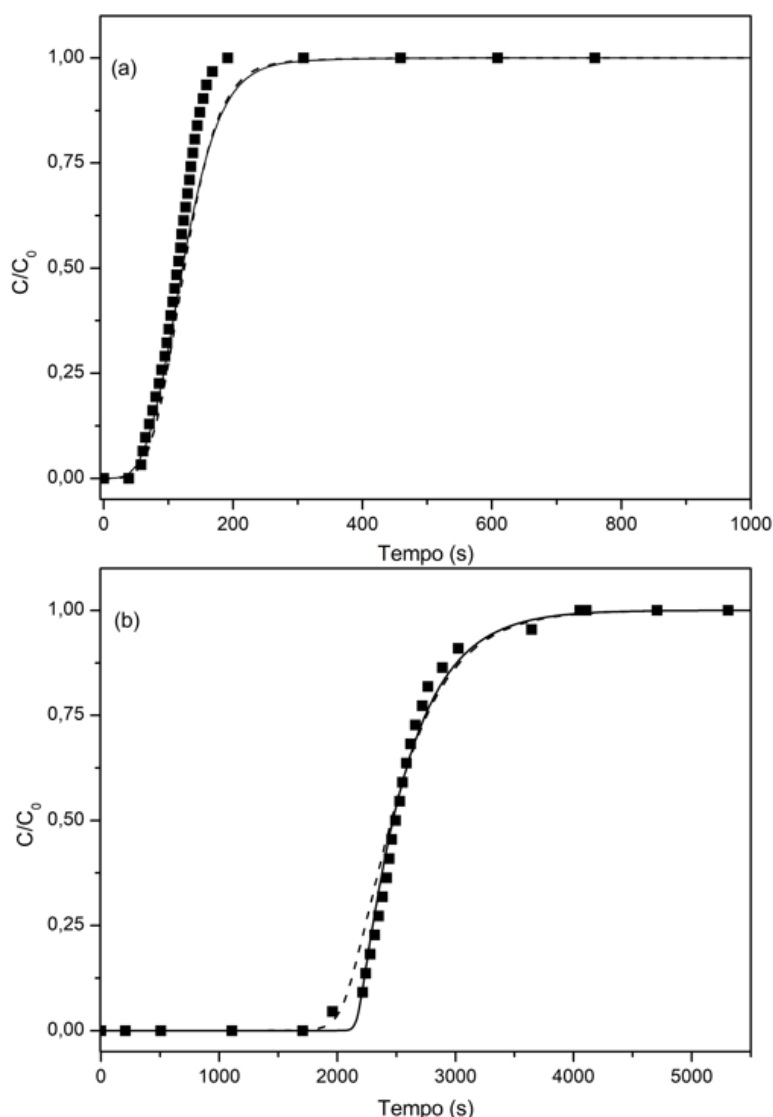
As curvas de ruptura diluídas (CRDs) foram obtidas na pressão de 1 bar para o adsorvato CO<sub>2</sub> e na pressão de 3 bar para o adsorvato CH<sub>4</sub>. O intuito dos experimentos terem sido realizados em pressões diferentes para cada adsorvato se deve a ideia de otimizar o tempo experimental. Levando em conta a ruptura precoce do CH<sub>4</sub> a qual não permitiria a coleta precisa dos dados (se feito abaixo de 3 bar) devido à baixa afinidade da zeólita 13X com o gás, e a alta afinidade da zeólita com CO<sub>2</sub> o que levaria a tornar o experimento ainda mais longo se feito em outras pressões (maiores que 1 bar). Dessa forma, foram escolhidas as pressões de 1 e 3 bar para CO<sub>2</sub> e o CH<sub>4</sub> respectivamente.

A zeólita 13X mesmo em uma condição de pressão parcial menor apresenta uma maior capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> se comparado ao CH<sub>4</sub>, isso já era esperado, como observado na isoterma de adsorção, em que, por toda faixa de pressão a zeólita apresenta uma maior capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub> do que para CH<sub>4</sub>. Os valores de quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_{eq}$ ), tempo de ruptura ( $t_b$ ) e tempo de equilíbrio ( $t_e$ ), para cada componente durante os experimentos de CRDs é apresentado na Tabela 6.10.

**Tabela 6.10.** Indicadores das curvas de ruptura diluídas experimentais.

| CH <sub>4</sub>       |                                  |           |           | CO <sub>2</sub>       |                                  |           |           |
|-----------------------|----------------------------------|-----------|-----------|-----------------------|----------------------------------|-----------|-----------|
| Pressão parcial (bar) | $q_{eq}$ (mol kg <sup>-1</sup> ) | $t_b$ (s) | $t_e$ (s) | Pressão parcial (bar) | $q_{eq}$ (mol kg <sup>-1</sup> ) | $t_b$ (s) | $t_e$ (s) |
| 0,15                  | 0,0887                           | 58        | 192       | 0,05                  | 1,998                            | 1961      | 4053      |

Na Figura 6.9 são observados os perfis das curvas de ruptura diluídas, para o CH<sub>4</sub> em 3 bar de pressão (a), e para o CO<sub>2</sub> na condição de 1 bar de pressão (b), da mesma forma que os ajustes dos modelos aos dados experimentais.



**Figura 6.9.** Curvas de ruptura diluídas experimentais e simuladas na concentração de 5 vol% de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>: T = 298 K, Q = 0,5 NL min<sup>-1</sup>, ■ CH<sub>4</sub> (a) e CO<sub>2</sub> (b); – modelo LDF; - - modelo Bi-LDF para a zeólita 13X.

Nota-se na Figura 6.9 um bom ajuste de ambos os modelos (LDF e Bi-LDF) aos dados experimentais, apresentando um pequeno desvio associado a parte

experimental. Sendo assim, os parâmetros cinéticos foram estimados e são apresentados na Tabela 6.11.

**Tabela 6.11.** Parâmetros cinéticos estimados a partir dos dados experimentais das curvas de ruptura diluídas.

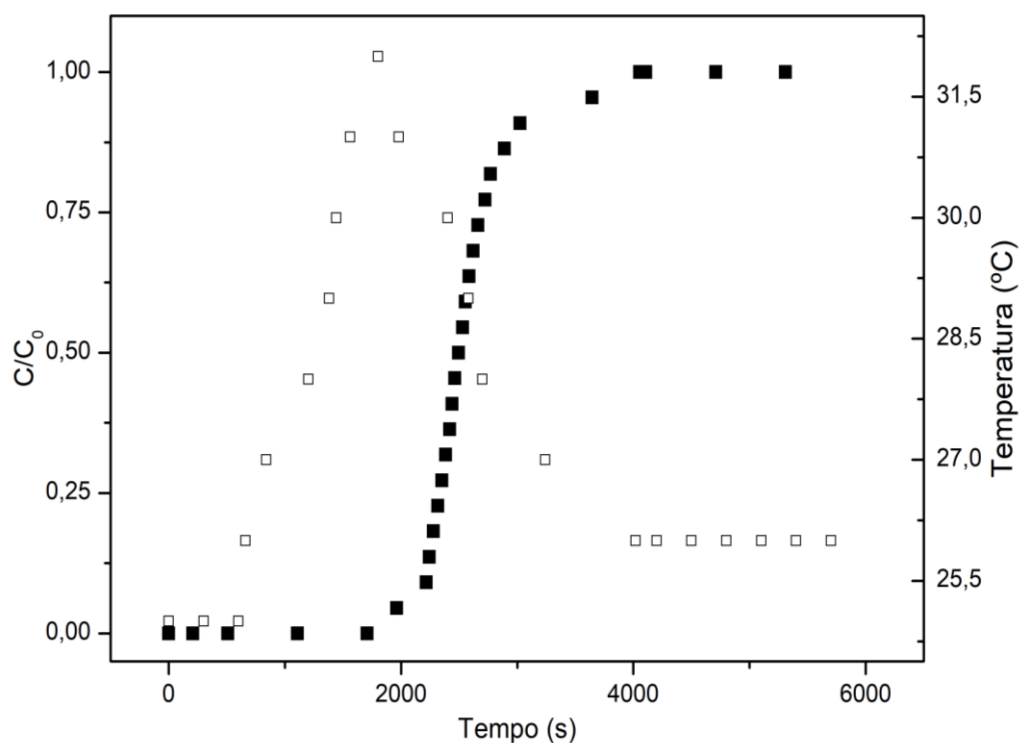
| Modelo             |                 |                    |                 |                 |                 |                 |                 |
|--------------------|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| LDF                |                 |                    |                 | Bi-LDF          |                 |                 |                 |
| $k_{LDF} (s^{-1})$ |                 | $k_f^* (m s^{-1})$ |                 | $k_p (s^{-1})$  |                 | $k_c (s^{-1})$  |                 |
| CO <sub>2</sub>    | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub>    | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> |
| 0,096              | 0,17            | 0,1034             | 0,038           | 100             | 40              | 0,0218          | 0,1417          |

\*Parâmetro obtido por correlação (WAKAO & FUNAZKRI, 1978).

Os parâmetros cinéticos do modelo LDF corroboram com o observado nas curvas experimentais, onde para o metano há uma inclinação mais pronunciada se comparada ao CO<sub>2</sub>. Algo semelhante foi observado por Park *et al.* (2016), em que foi obtido também parâmetros cinéticos com mesma ordem de grandeza do obtido no presente trabalho. Em relação aos parâmetros do modelo bi-LDF é possível observar uma diferença de menos de uma ordem de grandeza ( $10^1$ ) entre os valores para o CO<sub>2</sub> e para o CH<sub>4</sub>, o que pode indicar um efeito menos significativo de processos difusionais, demonstrando que o processo é governado predominantemente pelo equilíbrio. Dado os bons ajustes dos modelos cinéticos aos dados experimentais, as curvas de ruptura binárias foram simuladas a partir dos parâmetros da Tabela 6.11, considerando os dois modelos cinéticos.

É importante ressaltar que o objetivo inicial de utilizar um sistema diluído (5 vol%), foi para poder trabalhar com uma forma mais simplificada do modelo, desconsiderando a transferência de energia. No entanto, considerando o alto calor de adsorção para o CO<sub>2</sub> (como observado na seção 6.2.1), notou-se a impossibilidade de adotar o processo como isotérmico. O perfil de temperatura experimental para a curva de ruptura diluída do CO<sub>2</sub> é apresentado na Figura 6.10.

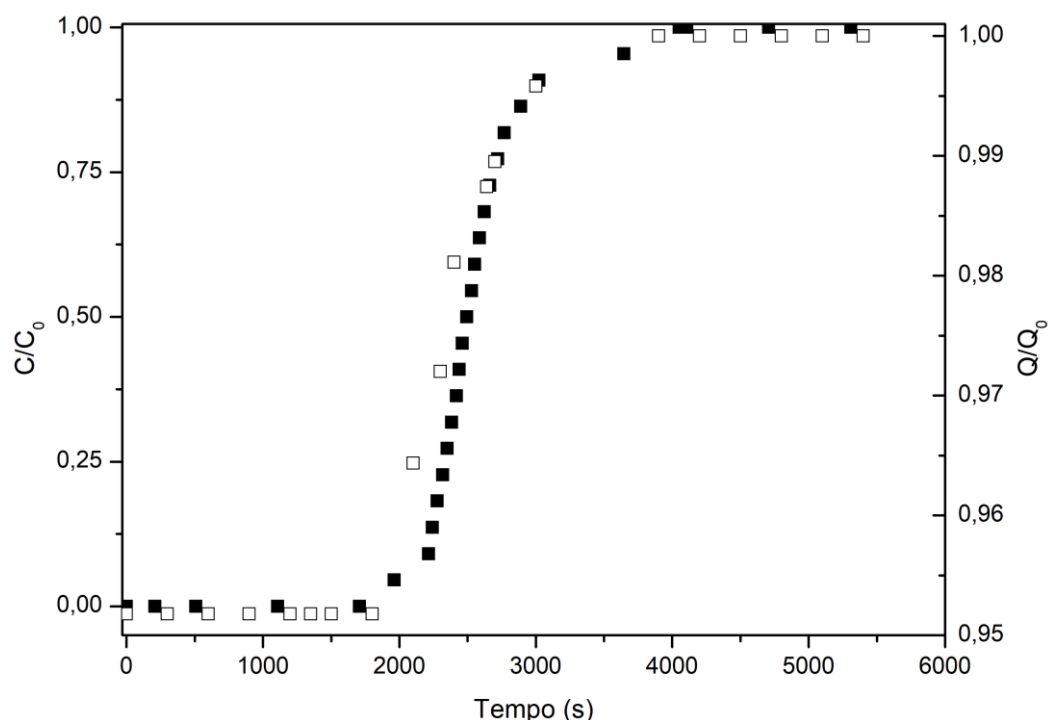
O caráter exotérmico do processo é evidenciado, o que comprova que o processo de adsorção ocorre, também é possível observar a variação da temperatura ao longo do processo, em que foi obtido um  $\Delta T = 7$  °C. Ainda, na Figura 6.10 pode-se observar no perfil de temperatura, em que ocorre o aumento na medida que o processo de adsorção ocorre, quando o adsorvente se aproxima da saturação e o processo de adsorção já não ocorre com uma mesma intensidade, ocorre a ruptura e consequente a diminuição da temperatura.



**Figura 6.10.** Curva de ruptura diluída para o CO<sub>2</sub> (5 vol%) para a zeólita 13X e perfil da temperatura ao longo do processo: T = 298 K, Q = 0,5 NL min<sup>-1</sup>, P = 1 bar; ■ dados experimentais da composição, □ dados experimentais da temperatura.

Para o metano, que possui um calor de adsorção muito menor que o do CO<sub>2</sub>, houve pouca variação na temperatura durante o processo, apresentando  $\Delta T = 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , não sendo apresentada a Figura.

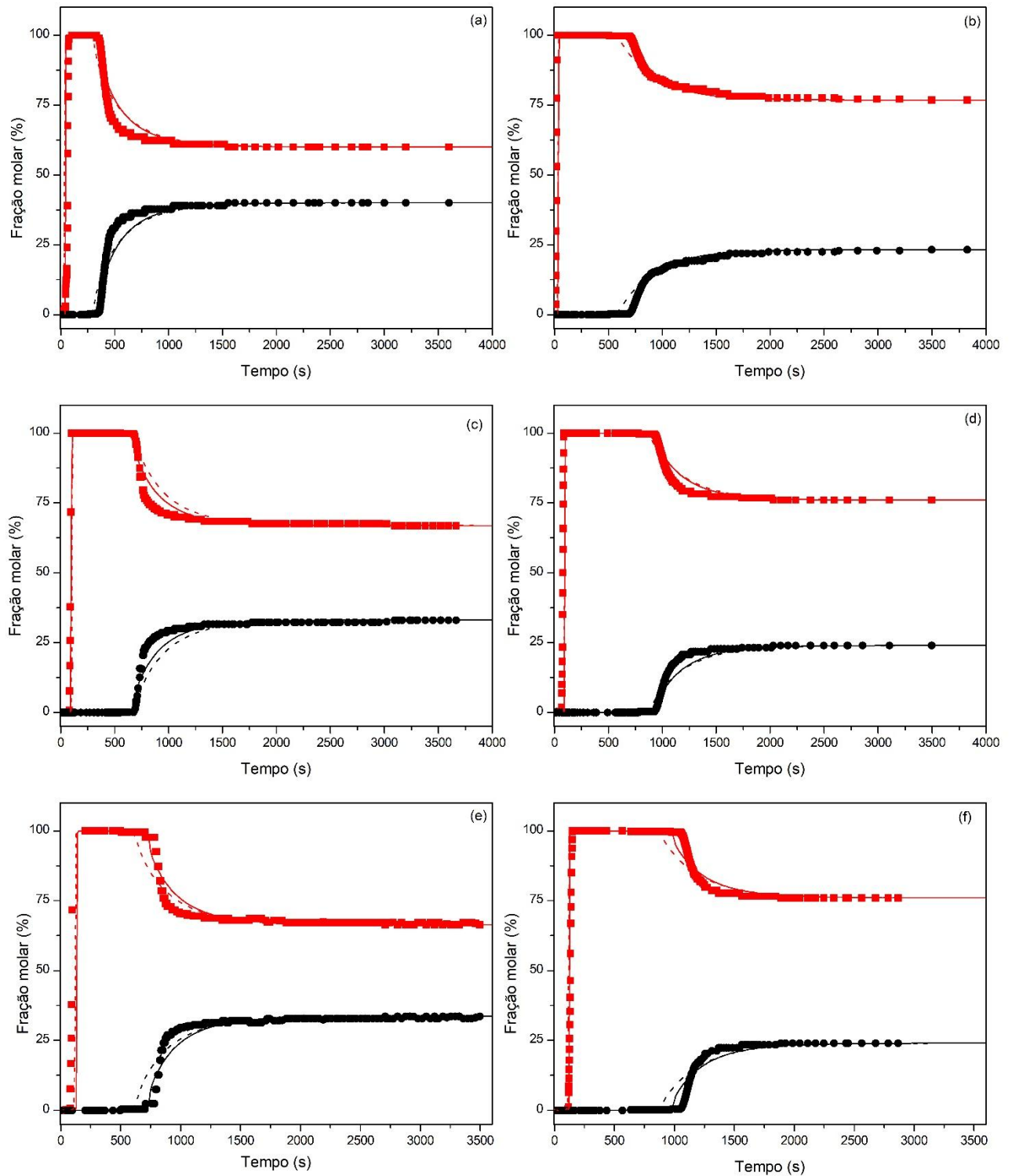
Outro parâmetro experimental observado foi a vazão na saída da coluna (ver Figura 6.11), em que se observa a variação de aproximadamente 5%, do início ao fim do processo, ou seja, mostrando que a variação da vazão ao longo de todo processo corrobora com a concentração de alimentação do gás CO<sub>2</sub>, fechando o balanço de massa do processo.



**Figura 6.11.** Curva de ruptura diluída para o CO<sub>2</sub> (5 vol%) para a zeólita 13X e perfil da vazão ao longo do processo: T = 298 K, Q = 0,5 SL min<sup>-1</sup>, P= 1 bar, ■ dados experimentais da composição, □ comportamento da vazão ao longo da curva de ruptura diluída.

#### 6.4.2 Curvas de Ruptura binárias

Os dados das curvas de ruptura binária obtidas mostram a separação da mistura CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>, como pode ser observado na Figura 6.12, da mesma forma as curvas simuladas a partir dos parâmetros cinéticos dos modelos cinéticos LDF e Bi-LDF também são apresentadas. Já, os valores de quantidade adsorvida no equilíbrio ( $q_{eq}$ ), de cada componente e o total ( $q_{tot}$ ) e o predito pela isoterma de adsorção ( $q_{modelo}$ ), são apresentados na Tabela 6.12. Devido à baixa afinidade do adsorvente com o CH<sub>4</sub>, como foi observado no estudo do equilíbrio na seção 6.2.1, nota-se logo de início o rompimento da curva de ruptura do metano, em que ocorre um rápido aumento da concentração até começar a sair na concentração de 100 vol% durante determinado tempo, ou seja, durante esse intervalo de tempo o metano atinge pureza máxima. Já, o CO<sub>2</sub> foi adsorvido em sua totalidade pela zeólita 13X por mais de 5 minutos em todas as condições testadas. Pensando na aplicação em ciclos de adsorção em PSA, esse elevado tempo de produção de CH<sub>4</sub> puro, mostra um grande tempo operacional de adsorção (etapa que gera produto) durante os ciclos.



**Figura 6.12.** Curvas de ruptura binárias experimentais e simuladas para a zeólita 13X:  $\bullet$   $\text{CO}_2$ ;  $\blacksquare$   $\text{CH}_4$ ;  $-$   $\text{CH}_4$  modelo LDF;  $-$   $\text{CO}_2$  modelo LDF;  $- -$   $\text{CH}_4$  modelo Bi-LDF;  $- -$   $\text{CO}_2$  modelo Bi-LDF;  $Q = 0,5$  SL  $\text{min}^{-1}$ ;  $T = 298$  K;  $P = 1$  bar,  $y_{\text{CH}_4} = 0,6$ ;  $y_{\text{CO}_2} = 0,4$  (a)  $P = 1$  bar,  $y_{\text{CH}_4} = 0,7$ ;  $y_{\text{CO}_2} = 0,3$  (b),  $P = 3$  bar,  $y_{\text{CH}_4} = 0,6$ ;  $y_{\text{CO}_2} = 0,4$  (c)  $P = 3$  bar,  $y_{\text{CH}_4} = 0,7$ ;  $y_{\text{CO}_2} = 0,3$  (d)  $P = 5$  bar,  $y_{\text{CH}_4} = 0,6$ ;  $y_{\text{CO}_2} = 0,4$  (e)  $P = 5$  bar,  $y_{\text{CH}_4} = 0,7$ ;  $y_{\text{CO}_2} = 0,3$  (f).

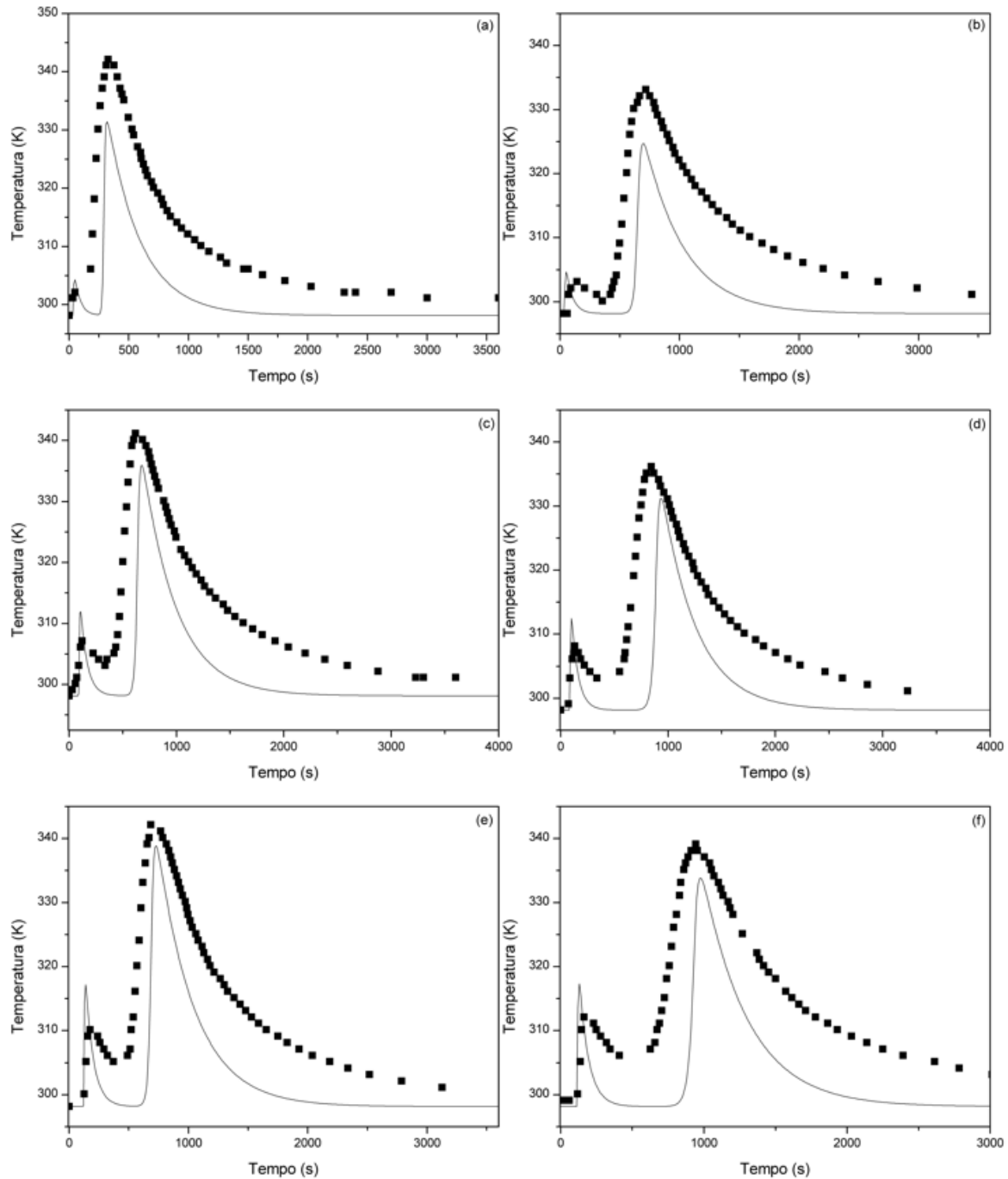
Outra característica a se observar é o efeito da pressão de adsorção e da concentração de alimentação. Com o aumento da pressão ocorre o aumento da capacidade de adsorção do CO<sub>2</sub>, o que desloca a curva de ruptura para a direita, aumentando o tempo de ruptura do CO<sub>2</sub>. Por sua vez o efeito da concentração de alimentação mostra que com o aumento da concentração em uma mesma condição de pressão ocorre o aumento da quantidade de CO<sub>2</sub> disponível na fase gás, contribuindo para uma saturação mais rápida do adsorvente, o que ocasiona em uma ruptura em tempo menor do que em menores concentrações de alimentação.

**Tabela 6.12.** Dados de quantidade adsorvida obtidos das curvas de ruptura binárias para a zeólita 13X.

| Pressão<br>Total<br>(bar) | Composição<br>real (%) |                 | $q_{modelo}$ (mol kg <sup>-1</sup> ) |                 | $q_{eq}$ (mol kg <sup>-1</sup> ) |                 | $q_{tot}$ (mol kg <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------|------------------------|-----------------|--------------------------------------|-----------------|----------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
|                           | CH <sub>4</sub>        | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub>                      | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub>                  | CO <sub>2</sub> |                                   |
| 1                         | 60                     | 40              | 0,05                                 | 3,88            | 0,227                            | 3,97            | 4,197                             |
| 1                         | 77                     | 23              | 0,09                                 | 3,42            | 0,034                            | 3,88            | 3,914                             |
| 3                         | 67                     | 33              | 0,11                                 | 4,61            | 0,095                            | 4,60            | 4,695                             |
| 3                         | 76                     | 24              | 0,15                                 | 4,32            | 0,22                             | 4,28            | 4,5                               |
| 5                         | 66,4                   | 33,6            | 0,14                                 | 5,02            | 0,188                            | 5,05            | 5,238                             |
| 5                         | 76                     | 24              | 0,202                                | 4,72            | 0,307                            | 4,76            | 5,067                             |

Ainda, em relação a Figura 6.12 os modelos mostram uma boa descrição do comportamento das curvas de ruptura binária simuladas, apresentando apenas pequenas variações experimentais. Vale salientar que não foi feito ajuste de nenhum dos modelos cinéticos aos dados experimentais, apenas a simulação utilizando parâmetros de equilíbrio e cinéticos previamente obtidos para sistemas monocomponentes. Ambos os modelos testados LDF e Bi-LDF foram capazes de descrever a separação da mistura CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> nas diferentes condições testadas, com isso ambos podem ser utilizados para descrever a cinética de separação da mistura CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>. No entanto pensando nas etapas seguintes desenvolvidas nesse trabalho o modelo LDF foi o escolhido para ser utilizado, isso porque o mesmo possui um único parâmetro ajustado, logo consequentemente um menor erro associado. Além disso, matematicamente se torna mais simples para a resolução do modelo pelo *software*, para gerar as simulações apresentadas nas próximas seções.

O comportamento da temperatura ao decorrer da curva de ruptura binária também foi monitorado. Na Figura 6.13, é possível observar o perfil da temperatura experimental e o que foi descrito pelo modelo para cada condição experimental.



**Figura 6.13.** Perfil da temperatura ao longo da curva de ruptura binária para a zeólita 13X: ■ dados experimentais, — Modelo;  $P = 1$  bar;  $y_{CH_4} = 0,6$ ;  $y_{CO_2} = 0,4$  (a)  $P = 1$  bar;  $y_{CH_4} = 0,7$ ;  $y_{CO_2} = 0,3$  (b),  $P = 3$  bar;  $y_{CH_4} = 0,6$ ;  $y_{CO_2} = 0,4$  (c)  $P = 3$  bar;  $y_{CH_4} = 0,7$ ;  $y_{CO_2} = 0,3$  (d)  $P = 5$  bar;  $y_{CH_4} = 0,6$ ;  $y_{CO_2} = 0,4$  (e)  $P = 5$  bar;  $y_{CH_4} = 0,7$ ;  $y_{CO_2} = 0,3$  (f).

Como é possível observar na Figura 6.13a, a temperatura experimental observada apresenta um aumento logo nos primeiros segundos do experimento, o que é justificado pelo momento em que ocorre a adsorção do  $\text{CH}_4$  e sua ruptura. Logo em seguida ocorre um grande aumento da temperatura até 342 K (69 °C), isso devido à adsorção do  $\text{CO}_2$ . E, como esperado à medida que o adsorvente vai saturando e o processo se aproxima do equilíbrio a temperatura diminui devido a entrada de gás no sistema a temperatura ambiente ( $\sim 298$  K) troca de energia na forma de calor entre o sistema e as vizinhanças. Esse comportamento é semelhante para todas as condições de pressão e composição realizadas, com variações nos picos de temperatura e na largura das curvas.

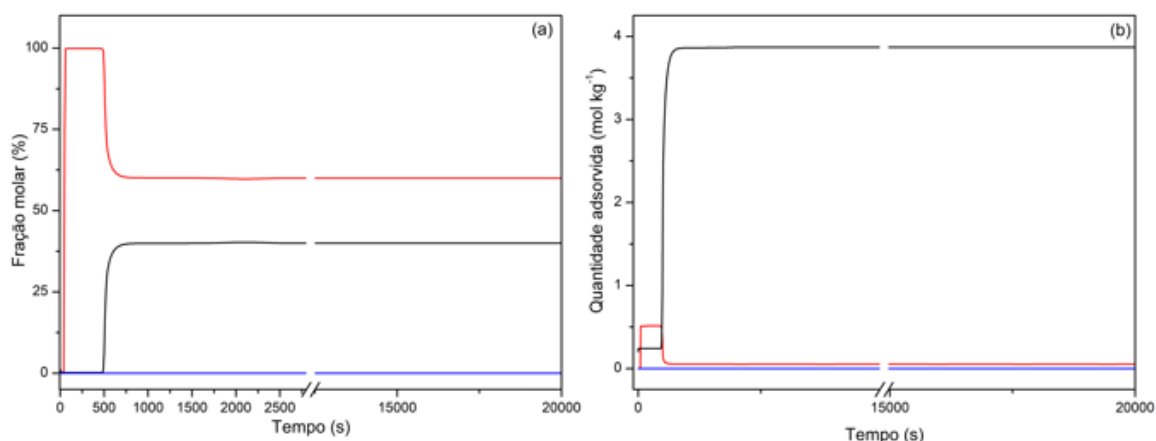
Em relação a previsão do modelo, nota-se que o mesmo não foi capaz de prever a temperatura máxima alcançada durante os experimentos. Ainda assim, o modelo foi capaz de descrever o comportamento da curva, mostrando um inicial aumento da temperatura (adsorção do  $\text{CH}_4$ ), seguida de uma diminuição (que não foi possível visualizar experimentalmente), o aumento devido a adsorção do  $\text{CO}_2$ , e por fim o comportamento de diminuição semelhante (saturação da zeólita 13X)

Portanto, como observado na curva de ruptura binária, o obtido experimentalmente corrobora com as informações da literatura, atestando a eficiência da zeólita 13X na separação da mistura  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ , outro fator interessante a se ressaltar é o tempo de separação, em que por um tempo considerável obtêm-se somente o metano, mostrando a capacidade para aplicação em *PSA*. Quanto aos modelos apesar de alguns desvios do observado experimentalmente, foram capazes de descrever o processo, assim permitindo que sejam utilizados para simulação dos ciclos de adsorção.

#### **6.4.3 Curvas de ruptura ternária ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) – Simulações**

Como observado na seção anterior (6.4.2), a zeólita 13X comprovou sua eficiência na separação da mistura majoritária do biogás ( $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ ), assim como os modelos cinéticos foram capazes de descrever o processo. Considerando a boa descrição dos modelos para o sistema binário e com o objetivo de estudar a cinética ternária na zeólita 13X, foi simulada uma curva de ruptura ternária do sistema  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  nas concentrações de 59,5%/39,5%/1% para cada componente respectivamente. Devido à impossibilidade de obter dados cinéticos experimentais

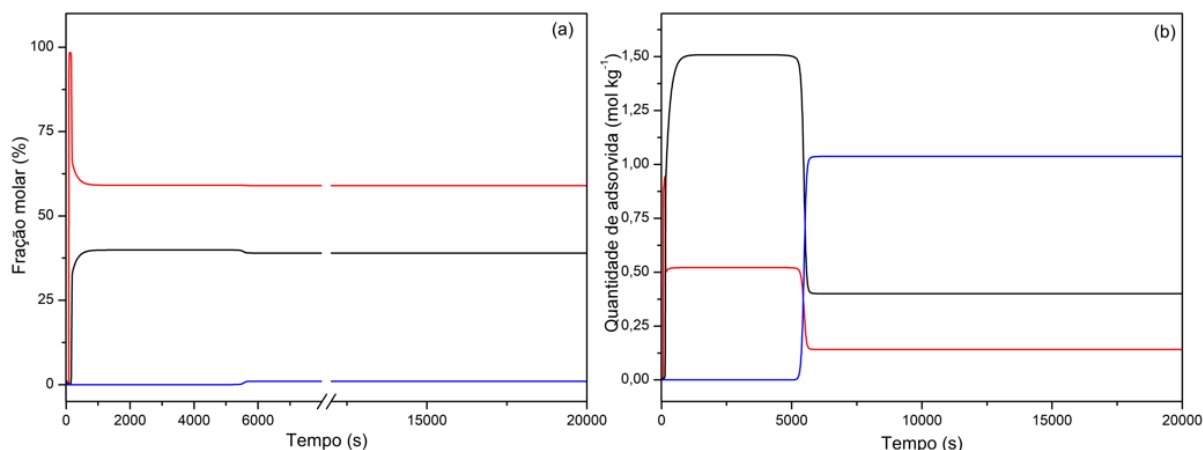
para o vapor de água na zeólita 13X, foram atribuídos parâmetros cinéticos de mesma ordem de grandeza do  $\text{CO}_2$ , de modo que o processo de separação fosse controlado pelo equilíbrio, no qual os parâmetros para o vapor de água são conhecidos. O gráfico da curva de ruptura ternária na zeólita 13X é apresentado na Figura 6.14, assim como a quantidade adsorvida no sólido ao longo do processo.



**Figura 6.14.** Curva de ruptura ternária simulada na zeólita 13X: —  $\text{CH}_4$  modelo, —  $\text{CO}_2$  modelo, —  $\text{H}_2\text{O}$  modelo,  $Q = 0,5 \text{ NL min}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ;  $y_{\text{CH}_4} = 59,5\%$ ,  $y_{\text{CO}_2} = 39,5\%$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 1\%$ ,  $Z/L = 1$ : fração molar (%) na saída (a); quantidade adsorvida ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) no sólido (b).

Como pode ser observado na Figura 6.14 a zeólita 13X apresenta grande capacidade de adsorver o vapor de água, em que na condição simulada não ocorre a ruptura da água em fase vapor nos 20.000 segundos simulados. A Figura 6.14b deixa isso muito claro, em que não é registrada a adsorção de  $\text{H}_2\text{O}$  durante o tempo simulado, isso porque a adsorção ainda está acontecendo em camadas inferiores do leito, dada a alta capacidade de adsorção desse componente, ou seja, a zona de transferência de massa ainda não chegou na parte final do leito, assim não sendo possível identificar a adsorção de  $\text{H}_2\text{O}$  na Figura 6.14b.

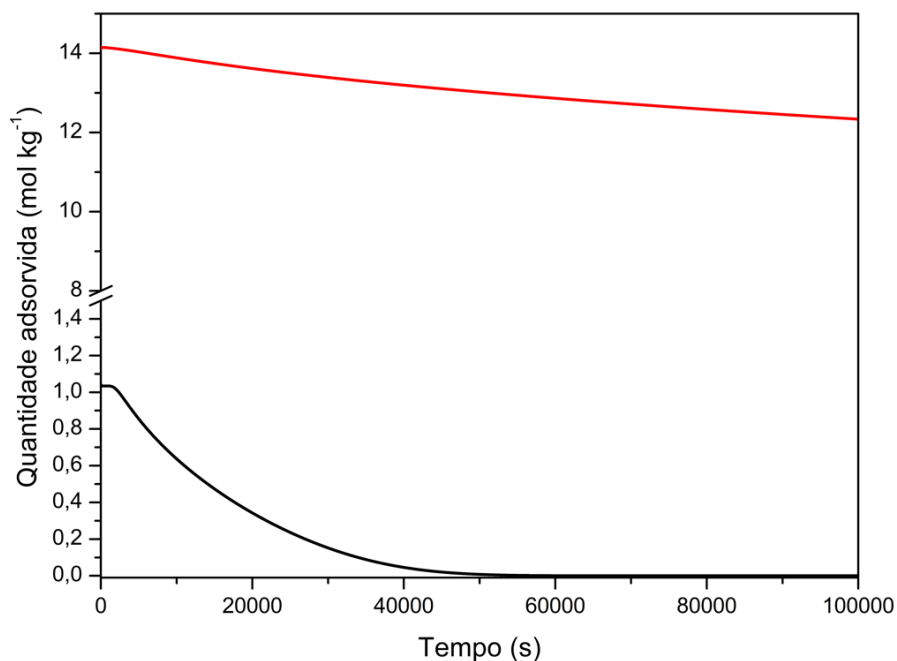
De modo comparativo, também foi simulado uma curva de ruptura ternária em mesmas condições de alimentação só que para o carvão ativado de casca de coco de babaçu (8X30), para os parâmetros cinéticos da água no carvão foram feitas as mesmas considerações que para a zeólita 13X. A curva de ruptura ternária para o carvão e o comportamento em fase sólida é apresentada na Figura 6.15.



**Figura 6.15.** Curva de ruptura ternária simulada no carvão 8X30: — CH<sub>4</sub> modelo, — CO<sub>2</sub> modelo, — H<sub>2</sub>O modelo,  $Q = 0,5 \text{ NL min}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ;  $y_{\text{CH}_4} = 59,5\%$ ,  $y_{\text{CO}_2} = 39,5\%$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 1\%$ ,  $Z/L = 1$ : fração molar (%) na saída (a); quantidade adsorvida ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) no sólido (b).

Nota-se também uma capacidade de remoção da umidade pelo carvão bem significativa, observando a ruptura em quase 6000 segundos. Da mesma forma que observado para a zeólita a presença de umidade também prejudica a separação da mistura CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>. Quanto ao comportamento em fase sólida destaca-se como o sistema competitivo gera a dessorção dos componentes de menor afinidade com o adsorvente a medida em que ocorre a adsorção do vapor de água, por exemplo.

Pelas simulações percebe-se que ambos os adsorventes são capazes de realizar a remoção de umidade, assim como, tem sua capacidade de adsorver o CO<sub>2</sub> prejudicada. Pensando em uma aplicação para enriquecimento do biogás na presença de umidade, por ciclos de adsorção com modulação de pressão (PSA), além da capacidade de adsorver e separar os componentes é importante a capacidade de regeneração dos adsorventes para que possam ser aplicados em um sistema cíclico. Assim a curva de dessorção do vapor de água em ambos os adsorventes foi simulada e é apresentada na Figura 6.16, em que foram considerados apenas efeitos convectivos (arraste com gás Hélio, o qual é inerte) para a dessorção.



**Figura 6.16.** Curvas de dessorção de vapor de água na zeólita 13X (—) e no carvão ativado (—):  
P=1bar, T= 298K.

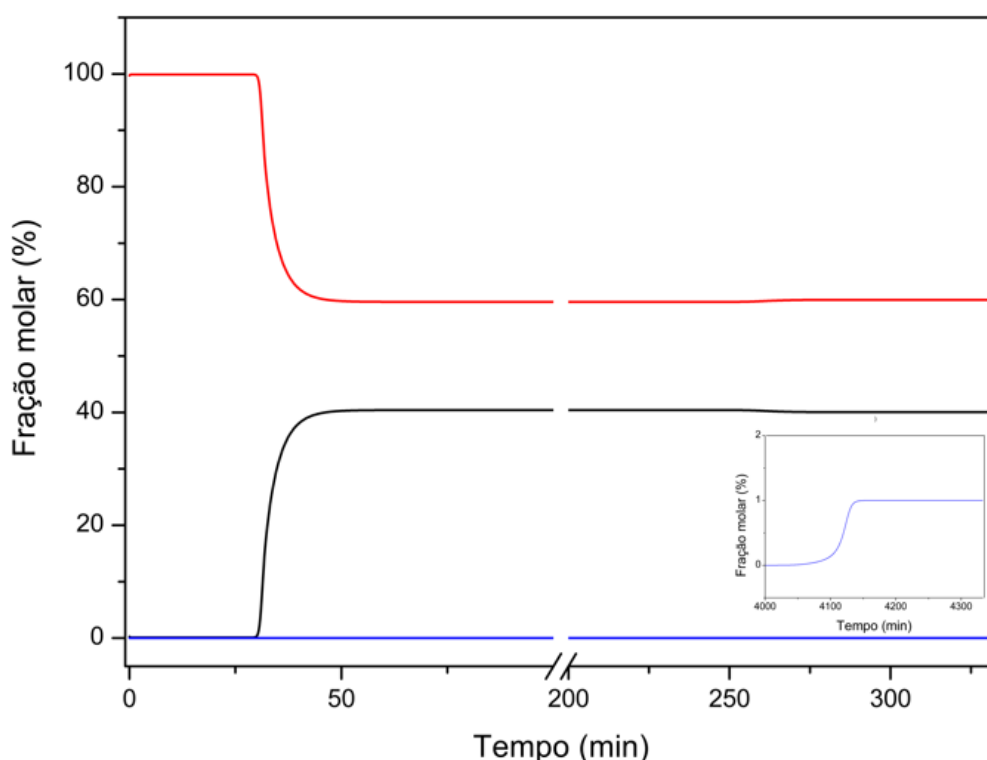
Pelas curvas de dessorção apresentadas na Figura 6.16 observa-se além da alta capacidade de adsorção da zeólita 13X a dificuldade da dessorção do vapor de água presente na zeólita, enquanto para o carvão é possível observar uma menor quantidade adsorvida de vapor de água, além de uma melhor capacidade de regeneração, podendo observar que dentro do tempo simulado a concentração de vapor de água no carvão chega a zero.

Dessa forma, considerando aplicação para ciclos *PSA* é possível dizer que uma camada do leito contendo o carvão ativado 8X30 seria capaz de remover o vapor de água, permitindo a passagem da mistura  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  por um determinado tempo, o qual seria separada pela zeólita 13X, que na ausência de umidade seria capaz de realizar a separação com eficiência. Durante as etapas de purga e dessorção, o carvão seria capaz de ser regenerado (saída de umidade e um pouco dos outros componentes) e a zeólita também (saída de  $\text{CO}_2$  e um pouco de  $\text{CH}_4$ ), assim podendo aplicar o leito em camadas para separação da mistura ternária  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

### 6.4.3.1 Curvas de ruptura ternária – Leito em camadas (simulações)

Para visualizar como seria a separação da mistura  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  no leito de carvão ativado e zeólita 13X respectivamente, foi realizada a simulação de uma curva de ruptura ternária considerando a primeira metade do leito de carvão ativado 8X30 e a outra de zeólita 13X (50 cm total de leito), a 1 bar de pressão, nas concentrações de 59,5%/39,5%/1% para cada componente. A Figura 6.17 apresenta o comportamento da curva de ruptura ternária.

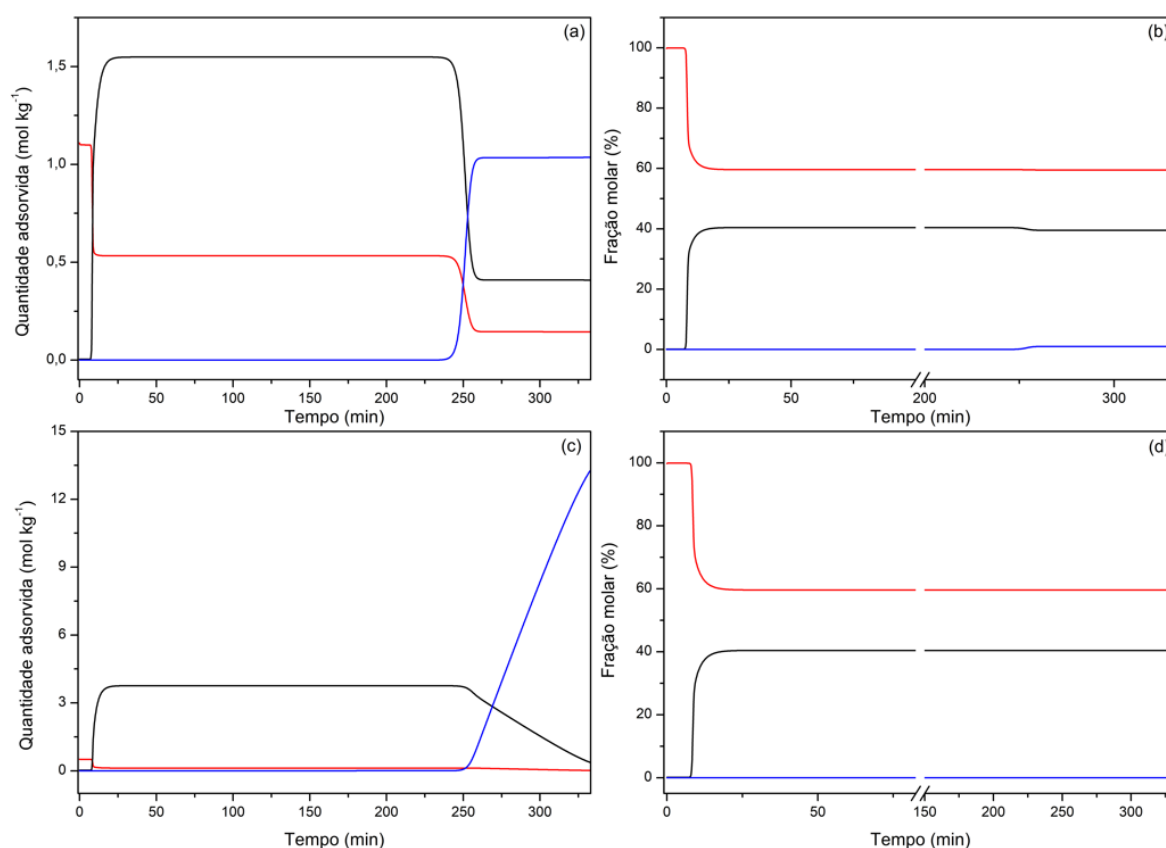
Por meio da Figura 6.17, observa-se que a ruptura do vapor de água ocorre somente após 4100 minutos, isso devido à alta capacidade de adsorção desse componente por ambos os adsorventes, em especial a zeólita 13X. Também, pode-se notar a separação da mistura  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$  por quase 25 minutos, o que é um tempo bem expressivo que mostra a capacidade do leito em camadas separar a mistura  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  produzindo metano puro por um tempo significativo.



**Figura 6.17.** Curva de ruptura ternária simulada no leito em camadas de carvão ativado 8X30 e zeólita 13X: —  $\text{CH}_4$  modelo, —  $\text{CO}_2$  modelo, —  $\text{H}_2\text{O}$  modelo,  $Q = 0,5 \text{ NL min}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ;  $y_{\text{CH}_4} = 59,5\%$ ,  $y_{\text{CO}_2} = 39,5\%$ ,  $y_{\text{H}_2\text{O}} = 1\%$ : fração molar (%) na saída do leito.

Na Figura 6.18 é possível observar o comportamento simulado em fase sólida (a) e fase fluida (b) na parte que representa a última “camada” de carvão no leito. Destaca-se na Figura 6.18a a capacidade das camadas anteriores de carvão serem capazes de adsorver a água, enquanto o vapor de água não chega nas camadas mais superiores do leito. Quanto ao comportamento em fase fluida nota-se que somente após aproximadamente 250 minutos de simulação ocorre a ruptura de H<sub>2</sub>O naquela faixa do leito, assim corroborando com o apresentado na fase sólida.

Para a Figura 6.18c, observa-se o tempo em que demora para iniciar a adsorção de H<sub>2</sub>O pela parte inicial da zeólita no leito (aproximadamente 250 minutos), isso porque o carvão está retendo toda a umidade, permitindo somente a passagem dos outros gases. Já, na Figura 6.18d é possível observar o tempo em que é produzido somente CH<sub>4</sub> naquela faixa de 13X no leito.



**Figura 6.18.** Comportamento da fase fluida e da fase sólida na curva de ruptura ternária simulada no leito em camadas de carvão ativado e zeólita 13X: — CH<sub>4</sub> modelo, — CO<sub>2</sub> modelo, — H<sub>2</sub>O modelo, Q = 0,5 NL min<sup>-1</sup>, T = 298 K, P = 1 bar; y<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 59,5%, y<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 39,5%, y<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 1%: quantidade adsorvida (mol kg<sup>-1</sup>) em fase sólida na fração 0,495 do leito (a) fração molar (%) na fase fluida na fração 0,495 do leito (b); quantidade adsorvida (mol kg<sup>-1</sup>) em fase sólida na fração 0,501 do leito (c); fração molar (%) na fase fluida na fração 0,501 do leito (d).

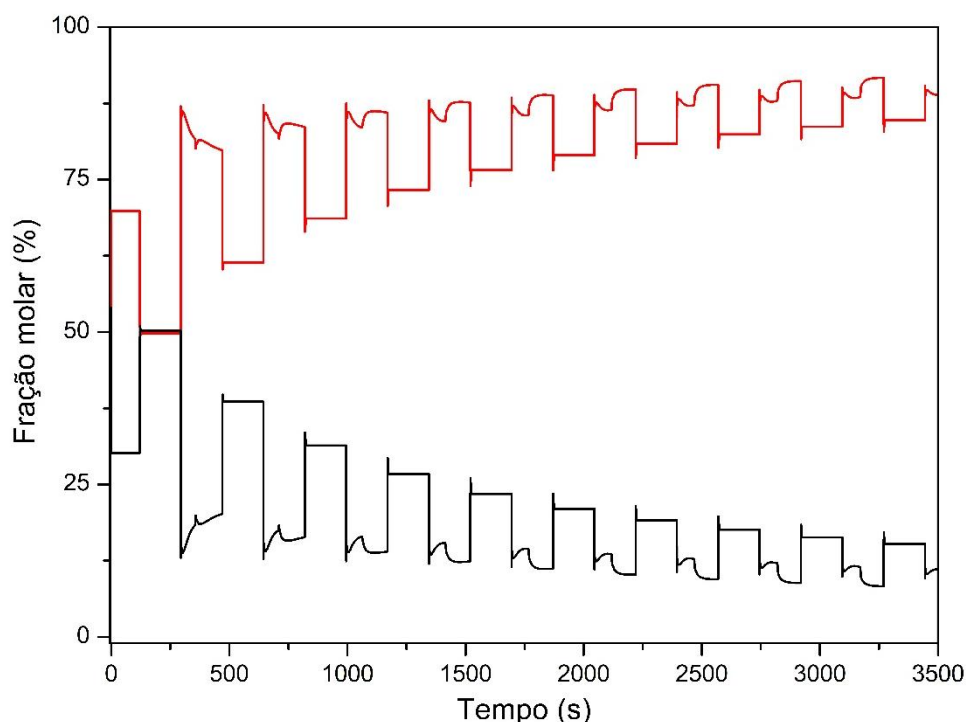
Dessa forma, a partir da simulação das curvas de ruptura ternárias para o leito em camadas é possível notar como a presença do carvão ativado antes da zeólita 13X auxilia na remoção de umidade, como observado nos perfis da fase sólida, assim, permitindo que a zeólita 13X atue por um tempo significativo na separação do  $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ , sem que ocorra a contaminação pela umidade, ainda permitindo atuar em ciclos, visto que o carvão possui uma maior capacidade de regeneração após adsorver água na fase vapor.

Outro ponto importante a se considerar é o custo dos adsorventes uma vez que o carvão ativado 8X30 possui um custo baixo, como mencionado por Staudt (2023), sua utilização para a remoção de umidade se faz interessante. Para zeólita, devido ao seu alto custo (MERCK BRAZIL, 2024), a contaminação do material por um componente em que o processo de adsorção é quase que irreversível (vapor de água), geraria um custo extra para recuperação ou troca do adsorvente. Com isso, o uso do leito em camadas mostra-se uma alternativa para realizar o enriquecimento do biogás por adsorção com modulação de pressão na presença de umidade.

## **6.5 Ciclos de adsorção com modulação de pressão (PSA) – Simulações**

Após o estudo do equilíbrio de adsorção para os componentes de interesse na zeólita 13X, a coleta de dados da literatura referentes ao carvão ativado, o estudo da cinética de adsorção dos gases na zeólita 13X, a proposição de um leito em camadas para separação da mistura ternária, foi possível desenvolver as simulações dos ciclos de adsorção com modulação de pressão para separação da mistura  $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ . Para as simulações foi considerado o leito adsorvente de carvão ativado de casca de coco de babaçu e a zeólita 13X, respectivamente.

Antes de apresentar a simulação dos ciclos de adsorção no leito em camadas na presença de umidade foi realizada uma simulação dos ciclos PSA em leito de carvão ativado e zeólita para a mistura binária  $\text{CH}_4$ - $\text{CO}_2$  (ver Figura 6.19). Foram simulados 10 ciclos, para essa simulação foi escolhida a pressão de 3 bar como pressão de adsorção, com uma concentração de alimentação de 70% de  $\text{CH}_4$  e 30% de  $\text{CO}_2$ . Os tempos de cada etapa dos ciclos foram: 50 segundos para a pressurização, 120 segundos para adsorção e 5 segundos para equalização. Foi alcançada a pureza de 92% e recuperação de 54,8%.



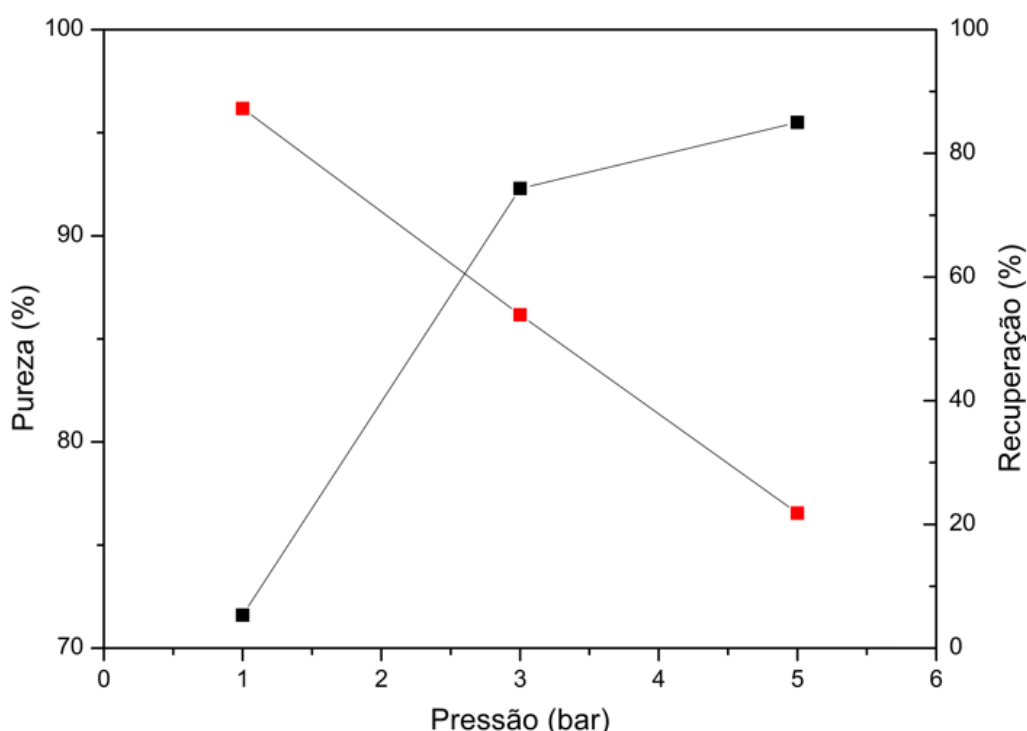
**Figura 6.19.** Simulação da fração molar dos componentes na saída do produto dos ciclos PSA para o leito em camadas sem a presença de umidade;  $P_{ads} = 3$  bar,  $Q = 0,75$  NL  $\text{min}^{-1}$ ,  $T = 298,15$  K: - CH<sub>4</sub>, - CO<sub>2</sub>.

As simulações dos ciclos PSA em leito em camadas para o sistema ternário (CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O), foram desenvolvidas em três diferentes pressões, 1, 3 e 5 bar, em uma concentração de alimentação de 1% de água na fase vapor (e CH<sub>4</sub>=69,5 vol%/CO<sub>2</sub>= 29,5 vol%). Após uma breve análise paramétrica (ver Apêndice A), o tamanho do leito foi definido em 30 cm, sendo 7,5 cm de carvão ativado e 22,5 cm de zeólita 13X (razão 0,25 de carvão ativado em relação ao tamanho total do leito), de modo que o tamanho menor do leito referente ao carvão ativado removesse somente a umidade, gerando um menor tempo de contato do carvão com o componente de interesse, o CH<sub>4</sub>. Os valores de pureza e recuperação para ciclos realizados em dois diferentes tempos de adsorção testados são apresentados na Tabela 6.13. E, a relação entre pureza e recuperação é apresentada Figura 6.20 para a condição de tempo de adsorção (120 segundos) que se mostrou mais eficiente para esses dois parâmetros. Foram simulados 10 ciclos para cada condição de pressão.

**Tabela 6.13.** Pureza e recuperação obtidos após 10 ciclos PSA em leito em camadas para cada condição de pressão e tempo de adsorção testada.

| Pressão (bar) | Pureza (%)   |              | Recuperação (%) |              |
|---------------|--------------|--------------|-----------------|--------------|
|               | 100 segundos | 120 segundos | 100 segundos    | 120 segundos |
| 1             | 71,9         | 71,6         | 85,5            | 87,2         |
| 3             | 92,4         | 92,3         | 46,01           | 53,9         |
| 5             | 95,3         | 95,5         | 10,3            | 21,8         |

\*Foi realizada a simulação dos ciclos na presença de umidade, considerando como leito adsorvente somente o carvão ativado para a condição de tempo de adsorção em que foi obtida maior pureza, na pressão de 5 bar. Os resultados de pureza e recuperação foram: 93% de pureza e 26,3% de recuperação. A simulação dos ciclos somente para a zeólita na presença de umidade não foi realizada, visto que, os estudos de equilíbrio e cinética de dessorção mostram o efeito negativo da presença de umidade na regeneração da zeólita 13X.

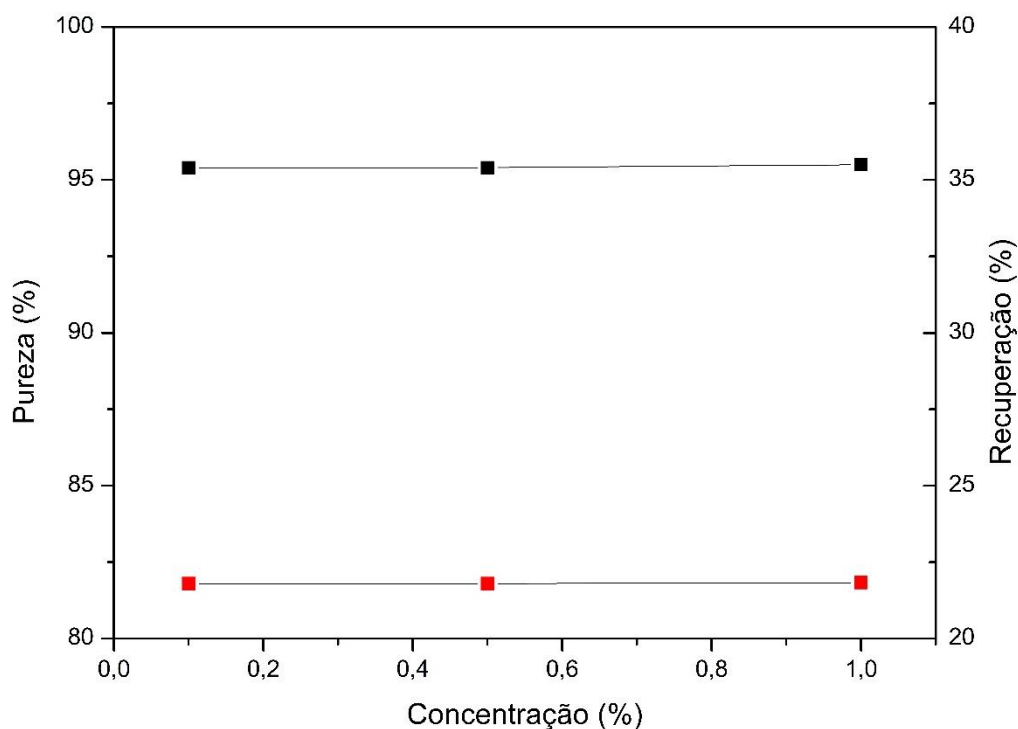


**Figura 6.20.** Efeito da pressão na pureza e recuperação após 10 ciclos: ■ Pureza, ■ Recuperação.

A partir da Tabela 6.13 e da Figura 6.20, é possível observar que com o aumento da pressão a pureza do metano obtido também aumenta, visto que, em pressões mais altas ocorre uma maior adsorção do  $\text{CO}_2$  e da  $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ , o que permite uma melhor separação da mistura. Por outro lado, pode-se observar que a medida aumenta a pureza, a recuperação de  $\text{CH}_4$  diminui, isso se deve ao fato de que em pressões maiores de adsorção mais  $\text{CH}_4$  é adsorvido, assim consequentemente durante etapas como purga e dessorção uma quantidade significativa de metano é perdida.

Com o objetivo de avaliar o efeito da composição de alimentação, para a condição de pressão que apresentou melhor pureza (5 bar) foram realizadas a

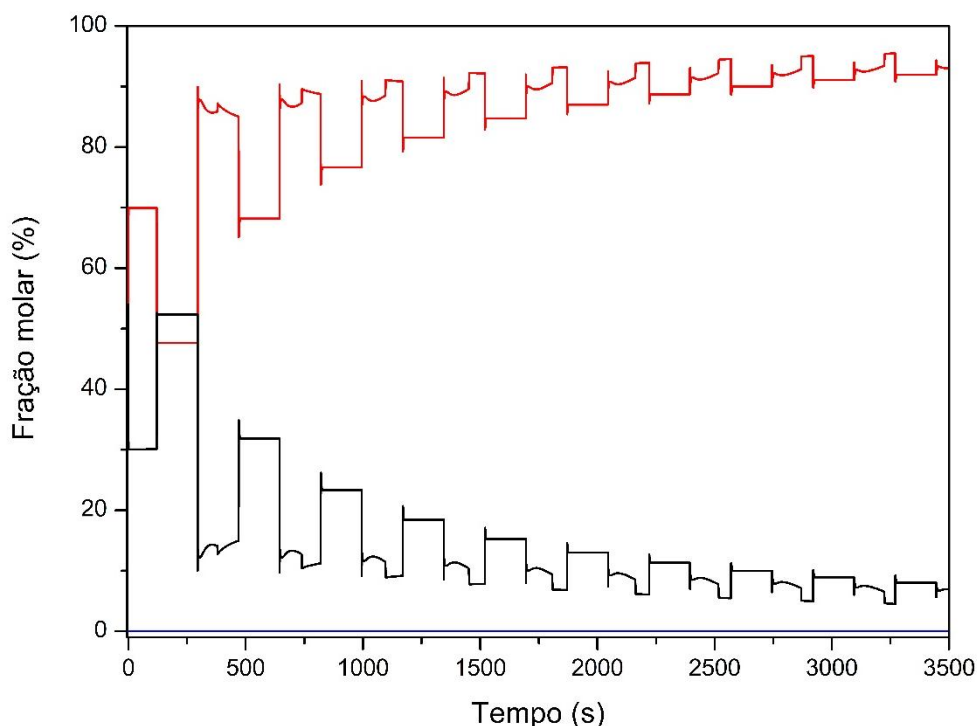
simulações em concentrações menores de vapor de água, sendo elas 0,5% e 0,1% a relação de pureza e recuperação são apresentados na Figura 6.21.



**Figura 6.21.** Efeito da concentração na pureza e recuperação após 10 ciclos: ■ Pureza, ■ Recuperação.

Pela Figura 6.21, nota-se que não há mudança significativa na pureza e na recuperação com a variação da concentração, isso pode ser justificado pela variação na concentração de  $H_2O_{(v)}$  na fase vapor não ter sido tão significativa, assim em 10 ciclos simulados essa diferença pode não ser devidamente percebida.

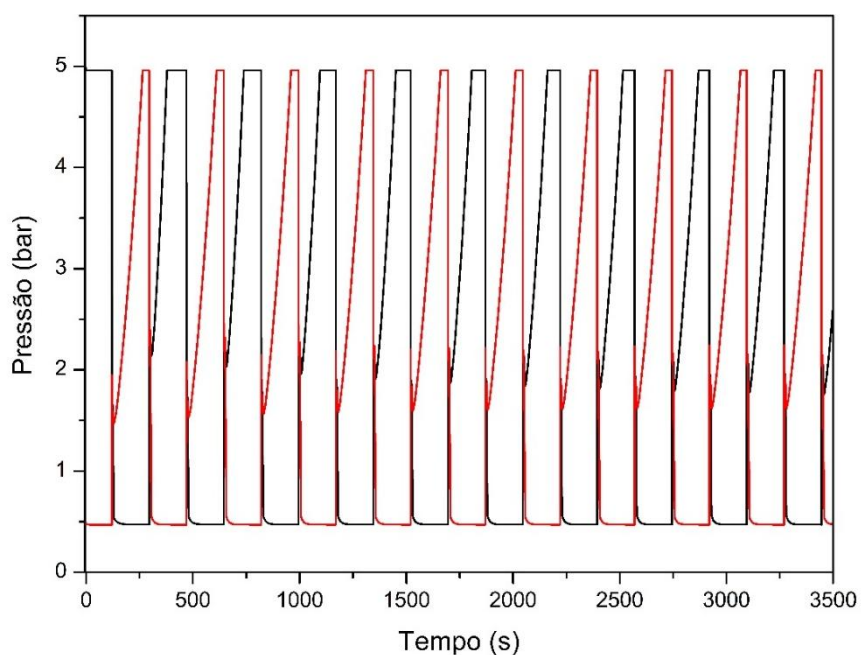
De modo a compreender melhor o processo PSA, é apresentado na Figura 6.22 a fração molar dos três componentes na saída de uma das colunas, para a simulação em 5 bar de pressão e na condição de alimentação de 1% de  $H_2O_{(v)}$ .



**Figura 6.22.** Simulação da fração molar dos componentes na saída do produto dos ciclos PSA para o leito em camadas;  $P_{ads} = 5$  bar,  $Q = 0,75$  NL  $\text{min}^{-1}$ ,  $T = 298,15$  K: —  $\text{CH}_4$ , —  $\text{CO}_2$ , —  $\text{H}_2\text{O}$ .

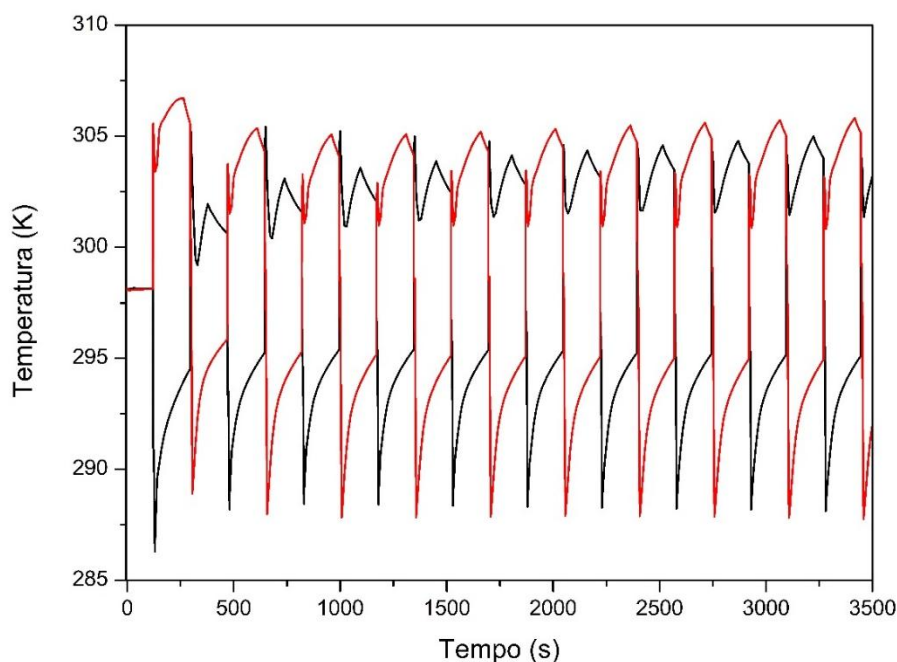
O que se pode visualizar no gráfico da fração molar, é o aumento da concentração de  $\text{CH}_4$  ao longo do processo, assim como, a diminuição do  $\text{CO}_2$ . A informação que mais chama a atenção nesse caso é como a umidade não sai durante o processo, o que mostra a eficiência do leito em reter a umidade, durante os ciclos simulados.

Na Figura 6.23, é apresentado o perfil da pressão gerado na simulação durante os ciclos, é possível observar que ocorre o processo de modulação de pressão. Visualizando apenas o comportamento da coluna 1, por exemplo, é possível observar que ela inicia pressurizada e ocorre a etapa de adsorção pelos 120 segundos, em seguida ocorre a etapa de equalização, onde nota-se a queda da pressão e como ambas as colunas ficam na mesma pressão, logo em seguida, ocorre a depressurização.



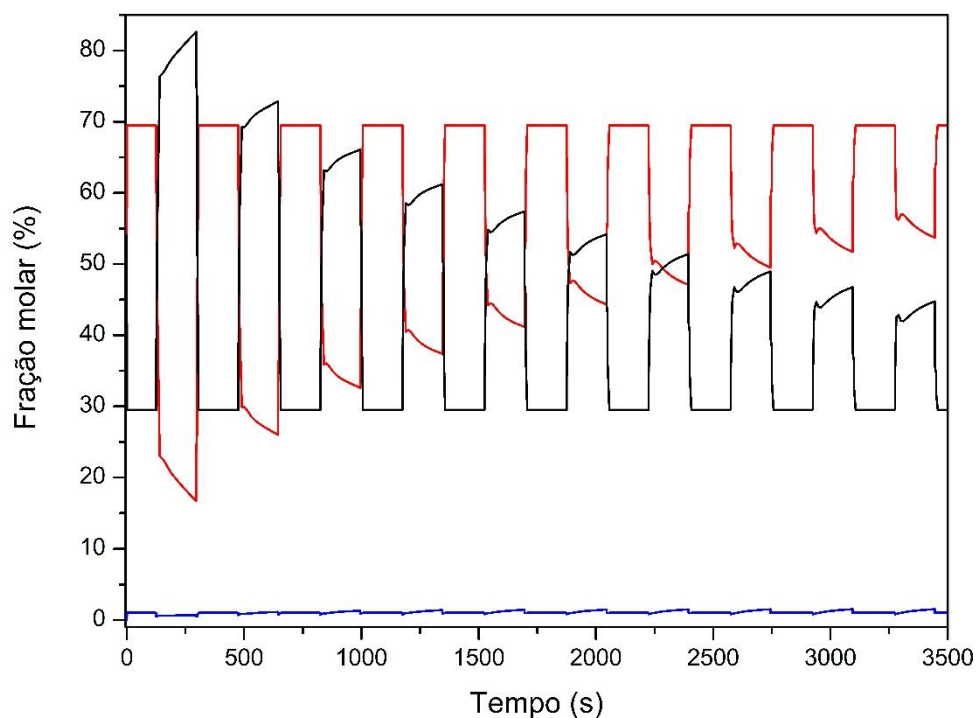
**Figura 6.23.** Perfil da pressão simulado nas colunas de adsorção;  $P_{\text{ads}} = 5 \text{ bar}$ ,  $Q = 0,75 \text{ NL min}^{-1}$ ,  $T = 298,15 \text{ K}$ ; — coluna 1, — coluna 2.

Outra informação gerada durante as simulações que auxiliam na descrição do processo de adsorção com modulação de pressão, é o perfil da temperatura (Figura 6.24). Pelo perfil da temperatura nas colunas é possível notar o aumento da temperatura a medida em ocorrem as etapas de pressurização e adsorção. E, também nota-se a diminuição da temperatura à medida que ocorre as etapas de equalização, purga e dessorção.



**Figura 6.24.** Perfil simulado da temperatura durante os ciclos PSA:  $P_{ads} = 5$  bar,  $Q = 0,75$  NL  $\text{min}^{-1}$ ,  $T = 298,15$  K; — coluna 1, — coluna 2.

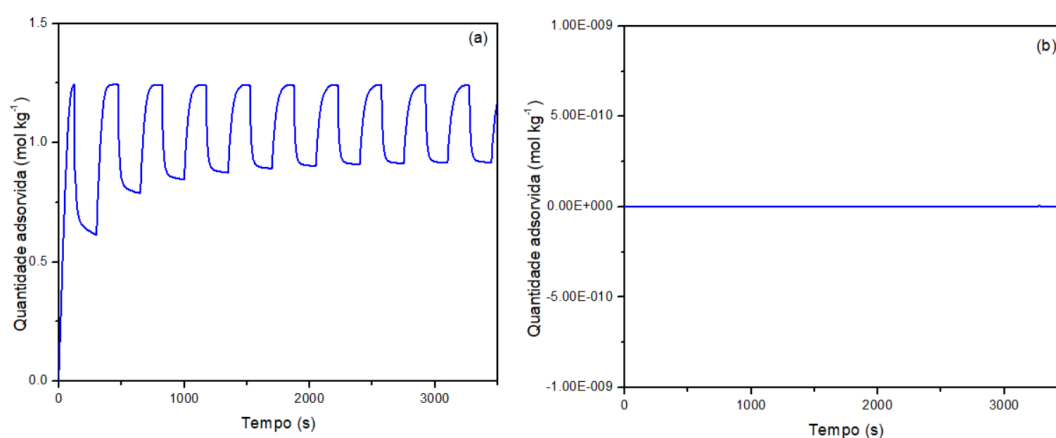
Também, é importante apresentar a simulação do gerado na linha de resíduo do processo, uma vez que, a partir do que sai na linha de resíduos é possível saber quais componentes estão sendo dessorvidos. O perfil dos componentes como resíduo é apresentada na Figura 6.25.



**Figura 6. 25.** Perfil dos componentes na linha de resíduo simulado;  $P_{ads} = 5$  bar,  $Q = 0,75$  NL  $\text{min}^{-1}$ ,  $T = 298,15$  K: —  $\text{CH}_4$ , —  $\text{CO}_2$ , —  $\text{H}_2\text{O}$ .

O perfil da linha dos resíduos mostra a saída dos componentes provenientes das etapas de purga e despressurização, é possível observar o aumento da quantidade de  $\text{CH}_4$  saindo na linha dos resíduos, o que explica a baixa recuperação na condição de 5 bar. Ainda, na Figura 6.25, é possível observar a saída de água, que a medida em que ocorre o processo se aproxima da concentração de alimentação, mostrando que grande parte desse componente que foi adsorvido está sendo dessorvido.

Ainda, para mostrar a dessorção da  $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ , a Figura 6.26a mostra o comportamento em fase sólida logo no início do leito referente ao carvão ativado. Nota-se que a medida em que ocorre as etapas de purga e despressurização a quantidade adsorvida do vapor de água em fase sólida diminui consideravelmente. Na Figura 6.26b, observa-se o comportamento em fase sólida parte inicial do leito referente a zeólita 13X, é possível visualizar que dentro dos 10 ciclos simulados não há adsorção de vapor de água na zeólita, mostrando que, dentro das condições de simuladas o carvão ativado está cumprindo o seu papel e evitando a contaminação da zeólita 13X pela umidade.



**Figura 6.26.** Quantidade simulada de água na fase sólida ao longo dos ciclos (a) carvão ativado:  $Z/L=0,01$ ; (b) zeólita 13X:  $Z/L=0,255$ ;  $P_{ads} = 5$  bar,  $Q = 0,75$  NL min<sup>-1</sup>,  $T=298,15$  K

A partir das simulações dos ciclos PSA considerando leito em camadas na presença de umidade, é possível observar o potencial desta configuração para separação da mistura ternária, obtendo metano em elevado pureza. Estudos mais aprofundados e análises paramétricas dos tempos de cada etapa do ciclo e a razão tamanho do leito referente ao carvão e tamanho do leito total podem ser realizadas, de modo que auxilie na obtenção de melhores resultados de pureza e recuperação para o metano no sistema utilizado nesse trabalho. Vale ressaltar que somente 10

ciclos foram simulados por condição testada, confirmando a necessidade de um estudo mais profundo sobre a operação desse sistema. Ainda assim, percebe-se o potencial da utilização do leito em camadas na separação da mistura ternária  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

## 7.CONCLUSÃO

A partir dos resultados de caracterização da zeólita 13X pode-se observar como a água se liga fortemente a estrutura do adsorvente em condições normais de pressão e temperatura, evidenciando a necessidade de um tratamento térmico para poder utilizar a zeólita como adsorvente.

Pelo estudo do equilíbrio de adsorção da zeólita 13X, foi possível confirmar a alta afinidade da zeólita 13X com o  $\text{CO}_2$  se comparada ao metano mostrando a eficiência na separação da mistura binária  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ . No entanto, em um sistema na presença de umidade pode-se notar a preferência da zeólita pela água, prejudicando o processo de adsorção do  $\text{CO}_2$ , impossibilitando a separação da mistura com o metano. Dessa forma concluiu-se que a utilização de um adsorvente que seja capaz de remover a água previamente de modo que permita que a zeólita não seja prejudicada pela umidade, era uma alternativa a ser explorada. Dentre os potenciais adsorventes que poderiam ser implementados em um leito em camadas junto da zeólita 13X, a sugestão foi a utilização do carvão de casca de coco de babaçu (CACC), que possui informações na literatura de equilíbrio e cinético sobre esse adsorvente, mostrando o potencial para remoção da umidade em um sistema ternário. Além de ser um adsorvente de baixo custo.

Os parâmetros cinéticos determinados a partir das curvas de ruptura diluídas mostraram-se capazes de descrever o processo de separação da mistura binária, para ambos os modelos testados, permitindo descrever cinética de adsorção dos gases  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  na zeólita 13X. Pelas simulações das curvas de rupturas ternárias utilizando a zeólita 13X e o carvão ativado, foi possível observar o efeito da umidade na separação da mistura da mistura  $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ , enquanto, para o leito em camadas a separação  $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  se mostrou eficiente, assim evidenciando o potencial da utilização desse leito, levando em conta a capacidade do carvão em remover umidade por um tempo considerável.

Das simulações dos ciclos de adsorção com modulação de pressão na presença de umidade, o modelo foi capaz de descrever todas as etapas dos ciclos as quais eram esperadas. As simulações também foram capazes de mostrar o potencial do leito proposto em atuar durante os ciclos visando a obtenção do metano de elevada pureza na presença de até 1% mol de umidade, chegando a valores superiores a 95% de pureza em 10 ciclos simulados.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDLAR, M. *et al.* Biogas Production Systems and Upgrading Technologies: A Review. **Food technology and Biotechnology**, p. 387-412, 2021.
- ANGELIDAKI, I., *et al.* Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 2, p. 457-466, 2018.
- ANP. Resolução ANP nº 16, de 17/06/2008 – Dou 18.6.2008, 2008.
- ANP. Resolução ANP Nº 8, de 30/01/2015 - Dou 2.2.2015, 2015.
- AHMAD E. *et al.* Integrated thermo-catalytic reforming of residual sugarcane bagasse in a laboratory scale reactor. **Fuel Processing Technology**, v.171, p.277-286, 2018.
- AUGELLETTI, R.; CONTI, M.; ANNESINI, M.C. Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide. **Journal of Cleaner Production**. v. 140, 1390–1398, 2017.
- BAHRUN, M.V. *et al.* Carbon dioxide removal from biogas through pressure swing adsorption – A review. **Chemical Engineering Research and Design**, v.183, p. 285-306, 2022.
- BAO, Z. *et al.* Adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on a magnesium-based metal organic framework. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, p. 549-556, 2011.
- CANEVESI R.L.S.; ANDREASSEN K. A.; SILVA E. A.; BORBA C. E.; GRANDE C. A. Pressure swing adsorption for biogas upgrading with carbon molecular sieve. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.57, n.23, p.8057-8067, 2018.
- 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**, v. 49, 1095-1101, 2004.
- CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Upgrade of methane from landfill gas by pressure swing adsorption. **Energy & Fuels**, v. 19, n. 6, p. 2545-2555, 2005.
- CAVENATI, S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Separation of CH<sub>4</sub>/ CO<sub>2</sub> /N<sub>2</sub> mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 3893–3906, 2006.
- CHAN, K.C.; CHAO, C. Y. H. & BAHRAMI, M. (2012). Heat and mass transfer characteristics of a zeolite 13X/CaCl<sub>2</sub> composite adsorbent in adsorption cooling systems. In Anais da 6ª Conferência Internacional de Energia Sustentável e 10ª Conferência de Ciência, Engenharia e Tecnologia das Pilhas de Combustível, San Diego, California, Estados Unidos, 2012.
- CHEN, D. *et al.* Synthesis and characterization of zeolite X from lithium slag. **Applied Clay Science**, v. 59-60, p. 148-151, 2012.
- CHEN, X. Y. *et al.* Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 31, p. 24399–24448, 2015.
- CHUE, K. T.; KIM, J. N.; YOO, Y. J.; CHO, S. H.; YANG, R. T. Comparison of activated carbon and zeolite 13X for CO<sub>2</sub> recovery from flue gas by pressure swing adsorption. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, n. 2, p. 591-598, 1995.

CIBIOGÁS. Panorama do Biogás no Brasil 2022. CIBiogás (Brasil) Relatório Técnico nº 001/2023 – Foz do Iguaçu, CIBiogás, 2023. [s. l.], p. 1–31, 2023.

DA SILVA FREITAS, Francisco A. Cyclic adsorption processes: Application to Propane/Propylene Separation. 1999. 457 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 1999.

DURÁN, I. *et al.* Biogas purification by means of adsorption on pine sawdust-based activated carbon: Impact of water vapor. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 353, p. 197-207, 2018.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the Adsorption in Solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-471, 1906.

GLUECKAUF, E.; COATES, J. I. Theory of chromatography. Part IV. The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation. **Journal of the Chemical Society**, p. 1315–1321, 1947.

GRANDE, Carlos A. Propane/propylene separation by adsorption processes. 2004. 374 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2004.

GRANDE, C. A. Biogas Upgrading by Pressure Swing Adsorption. In: biofuel's engineering process technology, 2011.

GRANDE, C. A. & BLOM Richard. Dual Pressure Swing Adsorption Units for Gas Separation and Purification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 25, p. 8695-8699, 2012.

HOLM-NIELSEN, J.B., AL SEADI, T., OLESKOWICZ-POPIEL P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. **Bioresource Technology**, v.100, p.5478-5484, 2009.

HU, X. *et al.* 'Diffusion mechanism of CO<sub>2</sub> in 13X zeolite beads', **Adsorption**, v. 20, n. 1, p. 121-135, 2014.

KAPOOR, R. *et al.* Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 11631-11661, 2019.

KAREEM, F. A. A. *et al.* Adsorption of Pure and Predicted binary (CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>) mixtures on 13X-Zeolite: Equilibrium and kinetic Properties at offshore conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 267, p. 221-234, 2018.

KHORAMZADEH, E.; MOFARAH, M.; LEE, C. H. Equilibrium Adsorption Study of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on Synthesized Zeolites 13X, 4A, 5A, and Beta. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [s. l.], v. 64, n. 12, p. 5648–5664, 2019.

KIM, Kyung-Min *et al.* Adsorption Equilibria of Water Vapor on Zeolite 3A, Zeolite 13X, and Dealuminated Y Zeolite. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v.61, p.1547-1554, 2016.

KOLLE, J. M.; FAYAZ, M.; SAYARI, A. Understanding the effect of water on CO<sub>2</sub> adsorption. **Chemical Reviews**, v. 121; p. 7280-7345, 2021.

KVIST, T. & ARYAL, N. Methane loss from commercially operating biogas upgrading plants. **Waste Management**, v. 87, p. 295-300, 2019.

LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, [s. l.], v. 40, n. 1914, p. 1361–1403, 1918.

LAZARIDIS, N. K.; ASOUHIDOU, D. D. Kinetics of sorptive removal of chromium(VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite. **Water Research**, v. 37, n. 12, p. 2875–2882, 2003.

LI, P.; TEZEL F. H. Adsorption separation of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases by  $\beta$ -zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 98, p. 94-101, 2007.

MA, *et al.* Synthesis and characterization of 13X zeolite from low-grade natural kaolin. **Advanced Powder Technology**, v. 25, n. 2, p. 495-499, 2014.

MCCABE, Warren; SMITH, Julian C.; HARRIOTT, Petter. Unit operations of chemical engineering. 5<sup>o</sup> ed. Nova Iorque: McGraw Hill, 1993.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C; HARRIOT, P. Unit Operations of Chemical Engineering. 6<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: McGraw Hill International, 2001.

MERCK | BRAZIL. [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/molecularsieves13x1234563231696>. Acesso em: 14 de março de 2024.

MILTNER, M.; MAKARUK, A.; HARASEK, M. Review on available biogas upgrading technologies and innovations towards advanced solutions. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 1329–1337, 2017.

MOFARAH, M. & GHOLIPOUR, F. Gas adsorption separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> system using zeolite 5A. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 200, p. 1-10, 2014.

NITTA, T.; KURO-OKA, M.; KATAYAMA, T. 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.

PANWAR, N.L.; KAUSHIK S.C., KOTHARI S. Role of renewable energy sources in environmental protection: a review. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v.15, p.1513-1524, 2011.

PAOLINI, V. *et al.* Environmental impact of biogas: A short review of current knowledge. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 53, n. 10, p. 899–906, 2018.

PARK, Y. *et al.* Adsorption equilibria and kinetics of six pure gases on pelletized zeolite 13X up to 1.0 MPa: CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar and H<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Journal**, v. 292, p. 348-365, 2016.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J P. Properties of Gases and Liquids. New York: 5<sup>a</sup> ed. McGraw-Hill Education, 2001.

QIU, H. *et al.* Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University: Science A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAFIEE, A. *et al.* Biogas as an energy vector. **Biomass and Bioenergy**, v. 144, p. 1-

20, 2021.

ROCHA, L.A.M.; ANDREASSEN, K.A.; GRANDE, C.A. Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> using carbon molecular sieve (CMS) at low and high pressure. **Chemical Engineering Science**, v. 164, p. 148-157, 2017.

RUTHVEN, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York: John Wiley & Sons, 1984. ISSN 02552701.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON M.; VERVAEREN H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass Bioenergy**, n. 35, p.1633–1645, 2011.

SAHOTA, S. *et al.* Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives. **Bioresource Technology Reports**, v. 1, p. 79-88, 2018.

SANTOS, M. P. S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. 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.

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.

SHAH G. *et al.* Comprehending the contemporary state of art in biogas enrichment and CO<sub>2</sub> capture technologies via swing adsorption. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.46, n.9, p. 6588-6612, 2021.

SHEINDORF, C.H.; REBHUN, M.; SHEINTUCH, M. A Freundlich-type multicomponent isotherm. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.79, p. 136-142, 1981.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948.

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

STAUDT, Junior. Estudo da separação da mistura CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> pelo processo de adsorção com modulação de pressão utilizando carvão ativado comercial de origem vegetal. 2023. 154 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2023.

STAUDT, J. *et al.* Evaluation of the CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> separation by adsorption on coconut shell activated carbon: Impact of the gas moisture on equilibrium selectivity and adsorption capacity. **Heliyon**, v. 10, e30368, 2024.

SUN, Q. *et al.* Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilization. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 521–532, 2015.

TAGLIABUE, M. *et al.* Natural gas treating by selective adsorption: material science and chemical engineering interplay. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p.553–566, 2009.

TATLIER, M.; MUNZ, G.; HENNINGER, S. K. Relation of water adsorption capacities of zeolites with their structural Properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 264, p. 70-75, 2018.

THOMMES, M. *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**, v. 87, p.1051-1069, 2015.

TOTH, J. State Equation of the Solid-Gas Interface Layers. **Materials Science**, v. 69, p.311-317, 1971.

WAKAO, N. & FUNAZKRI T. Effect of fluid dispersion coefficients on Particle-to-fluid Mass transfer Coefficients in Packed beds. **Chemical Engineering Science**, v.33, p.1375-1384, 1978.

WU, B. *et al.* Assessment of the energy consumption of the biogas upgrading process with pressure swing adsorption using novel adsorbents. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 251–261, 2015.

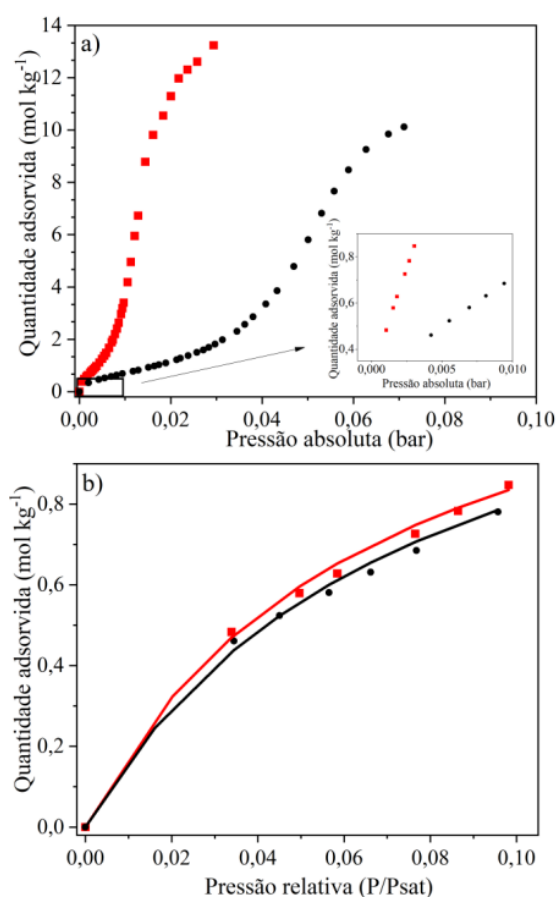
ZAIN, M. M. & MOHAMED, A. R. An overview on conversion technologies to produce value added products from CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> as major biogas constituents. **Renewable Sustainable Energy Reviews**, v.98, p.56-63, 2018.

ZHANG, Z. *et al.*, Adsorption of CO<sub>2</sub> on Zeolite 13X and Activated Carbon with Higher Surface Area. **Separation Science and Technology**, v. 45, p. 710-719, 2010.

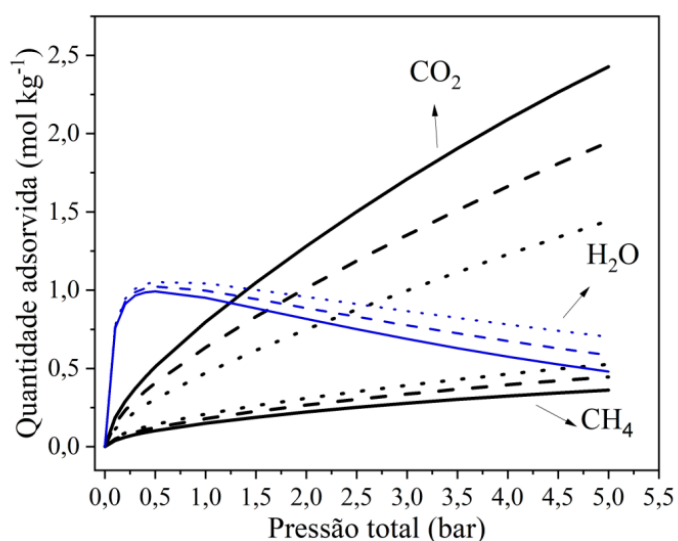
ZHANG, N. *et al.*, Optimization of pressure swing adsorption for hydrogen purification based on Box-Behnken design method. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.46, p. 5403-5417, 2021.

ZHOU, C. *et al.* Characteristics and evaluation of synthetic 13X zeolite from Yunnan`s natural halloysite. **Journal of Porous Materials**, v. 20, p. 587-594, 2013.

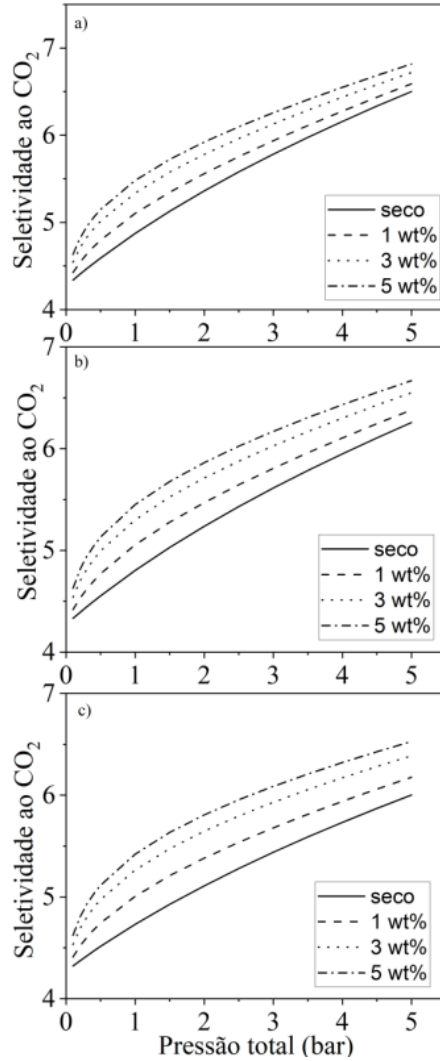
## ANEXO



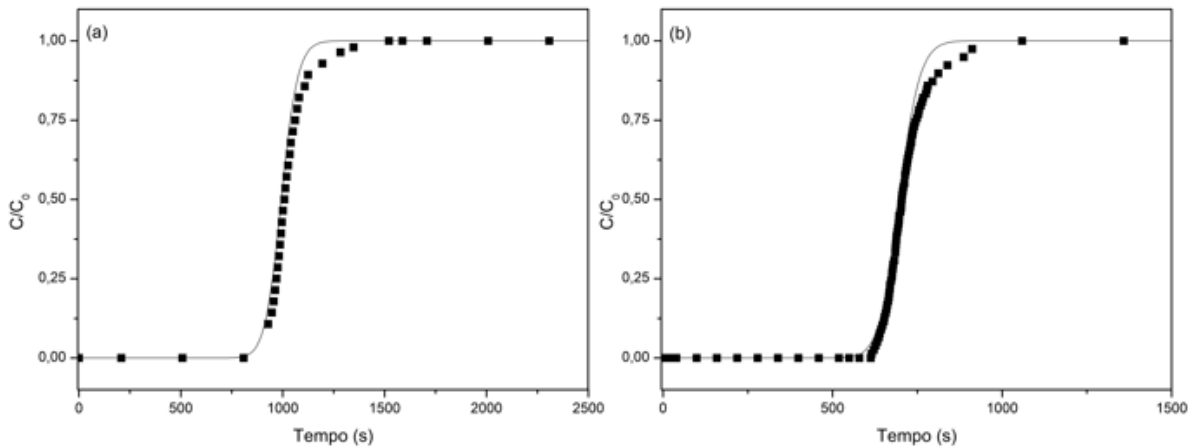
**Figura A1.** Isotermas de equilíbrio de adsorção de H<sub>2</sub>O em carvão ativado de casca de coco: a) até a pressão de saturação; b) até 10% da pressão de saturação ( $P/P_{\text{sat}}=0,1$ ); ■ 298 K; ● 323 K; - e - Modelo de Langmuir para 298 e 323 K, respectivamente. Fonte: Staudt (2023) e Staudt *et al.* (2024).



**Figura A2.** Isotermas ternárias simuladas de adsorção da mistura ternária (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) em carvão ativado de casca de coco a 298 K (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O): - 48,5/48,5/3,0 vol%; ---- 58,2/38,8/3,0 vol%; e .... 67,9/29,1/3,0 vol%. Fonte: Staudt (2023) e Staudt *et al.* (2024).



**Figura A3.** Seletividades simuladas do carvão ativado de casca de coco ao  $\text{CO}_2$  em relação ao  $\text{CH}_4$  a 298 K para condições de ausência de umidade ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ ) e presença de umidade ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ): a) composição binária 50/50 vol%, b) composição binária 60/40 vol% e c) composição binária 70/30 vol%. Fonte: Staudt (2023) e Staudt *et al.* (2024).



**Figura A4.** Curvas de ruptura diluídas experimentais e simuladas na concentração de 5 vol% de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  no carvão ativado de casca de coco de babaçu:  $T = 298 \text{ K}$ ,  $Q = 0,4 \text{ NL min}^{-1}$ , ■  $\text{CO}_2$  (a) e  $\text{CH}_4$  (b); — modelo LDF. Fonte: dados experimentais de Staudt (2023).

## APÊNDICE A

**Tabela A1.** Análise paramétrica da razão entre tamanho do leito adsorvente referente ao carvão ativado e tamanho total para os ciclos PSA em leito camadas.

| Razão (carvão/leito total) | Pureza de CH <sub>4</sub> (%) | Recuperação de CH <sub>4</sub> (%) |
|----------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 0,25                       | 92,3                          | 53,9                               |
| 0,5                        | 89,1                          | 53,8                               |
| 0,75                       | 87,8                          | 50,4                               |

Condições de simulação: T=298,15 K, P<sub>ads</sub>= 3 bar, Q= 0,75 NL min<sup>-1</sup>, y<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 69,5%, y<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 29,5%, y<sub>H<sub>2</sub>O</sub>= 1%.