

Modelação e Simulação Matemática da Adsorção em Leito Fixo. Aplicação à Adsorção de CO_2 em Zeólito 4A

Ângela Patrícia Coelho Páscoa

Dissertação apresentada à
Escola Superior de Tecnologia e Gestão
Instituto Politécnico de Bragança
para a obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química

Este trabalho foi efetuado sob a orientação de:

Prof. Dr. José António Correia da Silva

Prof. Dr. João Paulo Pais de Almeida

Novembro 2018

Agradecimentos

A *Deus*, por me ajudar sempre a superar todos os obstáculos impostos pela vida.

Aos meus pais e à família que realmente importa: avô Coelho, avó Bibi, avô Mendes Páscoa, avó Beatriz, tio Zé, tia Beta e aos meus primos Tatiana e Martin.

Aos meus orientadores, Professor Dr. José António Correia da Silva e Professor Dr. João Paulo Pais de Almeida por todo o apoio, dedicação e paciência que demonstraram ao longo deste ano.

Sem vocês, nada disto seria possível.

Ao meu namorado David, por tudo o que ele representa na minha vida.

À minha irmã Cindy por todo o companheirismo, pelas tristezas e alegrias vividas ao longo destes quase dezanove anos de amizade.

A ti Cristiana por seres a amiga que és, e por tudo o que construímos juntas ao longo do nosso percurso académico.

A todos os professores, que me acompanharam na licenciatura e mestrado, por tudo o que me ensinaram.

A todos vós o meu muito obrigado.

Ao Instituto Politécnico de Bragança.

Dedico este trabalho aos meus pais, Júlio Manuel Ferreira Páscoa e Elisabete da Conceição Madeira Coelho Páscoa, por tudo o que fizeram e fazem por mim até hoje. A mulher que sou hoje devo-o a todos os ensinamentos, conselhos e amor que recebi da vossa parte.

Resumo

A aplicação da adsorção como um meio de separar misturas é hoje considerada uma técnica competitiva entre outras clássicas como a destilação, extração, etc. O método recorre geralmente à coluna de adsorção contendo um sólido microporoso com propriedades específicas para separar as misturas em causa.

Nesse aspecto, a presente dissertação foi dedicada à formulação de um modelo matemático para simular o comportamento de adsorção de misturas gasosas que fluem através de um leito fixo contendo adsorventes microporosos.

Determinou-se a solução numérica das equações diferenciais parciais acopladas dos balanços de massa e energia resultantes do modelo, através da aplicação do método numérico das linhas (MOL) em linguagem de programação MATLAB.

Os parâmetros físicos do modelo foram determinados com base em resultados de equilíbrio e cinética de adsorção e também de correlações disponíveis na literatura. O efeito dos vários parâmetros do modelo também foi estudado através de exemplos numéricos de simulação como: Dispersão axial no leito, resistência à transferência de massa através do modelo "Linear Driving Force - LDF", e tipo de isotérmica de adsorção.

Finalmente o modelo foi validado com a solução numérica de várias experiências de adsorção de CO_2 em zeólito 4A em leito fixo.

Palavras-Chave: Modelação matemática, Simulação numérica, Curvas de Breakthrough, Adsorção de CO_2 , Zeólito 4A.

Abstract

The application of adsorption as a means of separating mixtures is today considered a competitive technique among other classics such as distillation, extraction, etc. The method generally involves the adsorption column containing a microporous solid with specific properties for separating the mixtures concerned.

In this aspect, the present dissertation was dedicated to the formulation of a mathematical model to simulate the adsorption behavior of gaseous mixtures that flow through a fixed bed containing microporous adsorbents.

We determined the numerical solution of the coupled partial differential equations of the mass and energy balance resulting from the model, by applying the numerical method of lines (MOL) in MATLAB programming language.

The physical parameters of the model were determined based on equilibrium and adsorption kinetics results and also on correlations available in the literature. The effect of the various parameters of the model were also studied through simulation as: Axial dispersion in the bed, resistance to mass transfer through the "Linear Driving Force - LDF" model, and type of adsorption isotherm.

Finally, the model was validated through the numerical simulation of fixed bed adsorption experiments of CO_2 in zeolite 4A.

Keywords: Mathematical modeling, Numerical simulation, Breakthrough curves, Adsorption of CO_2 , Zeolite 4A.

Índice

Lista de Figuras	X
Lista de Tabelas	XII
Nomenclatura	XIV
1 Introdução	1
2 Modelação Matemática	4
2.1 O que é a Modelação Matemática	4
2.2 Modelação e Simulação em Engenharia Química	6
3 Adsorção	8
3.1 Conceitos	8
3.1.1 Adsorção em leito fixo	11
3.2 Curvas de Breakthrough	12
3.2.1 Compreensão das Curvas de Breakthrough	12
3.2.2 Influência de alguns parâmetros nas curvas de breakthrough	14

4	Equações Diferenciais Parciais	15
4.1	Classificação de uma Equação Diferencial Parcial	15
4.2	EDPs de 2ª Ordem lineares	16
4.3	Modelos clássicos de EDPs de 2ª ordem lineares	18
4.4	Condições de Fronteira e Condições Iniciais	18
4.5	Solução de uma Equação Diferencial Parcial	20
4.5.1	Solução Analítica	20
4.5.2	Solução Numérica de EDPs. O Método das Linhas.	21
5	Modelação da adsorção de um gás em leito fixo	24
5.1	Equilíbrio e Cinética de Adsorção	27
5.1.1	Isotérmicas de Adsorção	27
5.1.2	Isotérmica de Langmuir	29
5.1.3	Transferência de Massa (difusão em sólidos porosos)	31
6	Estudo da adsorção do CO_2 num leito fixo contendo zeólito 4A	33
6.1	Parâmetros de Transporte	33
6.1.1	Difusividade Molecular	34
6.1.2	Dispersão Axial	34
6.1.3	Peclet	34
6.1.4	Coefficiente de transferência de massa	35
6.2	Solução numérica do modelo e implementação em Matlab	37
6.3	Análise numérica do modelo	38

6.3.1	Efeito do parâmetro k_{LDF} nas curvas de Breakthrough	39
6.3.2	Efeito do parâmetro Pe (dispersão axial) nas curvas de Breakthrough	41
6.3.3	Parâmetros do modelo	43
6.4	Equilíbrio de Adsorção do CO_2 no zeólito 4A	47
6.5	Curvas de breakthrough do CO_2 no zeólito 4A	50
7	Conclusões e Trabalhos Futuros	56
	Bibliografia	60

Lista de Figuras

2.1	Esquema de ciclo do processo de modelação matemática. Adaptado de [10].	6
3.1	Ilustração da difusão e adsorção de um adsorvato numa partícula porosa (adsorvente). Adaptado de [13].	9
3.2	Representação esquemática de um leito fixo.	12
3.3	Curva de breakthrough numa coluna de adsorção em leito fixo. Adaptado de [19].	13
5.1	Representação esquemática do fenómeno de adsorção de um gás em leito fixo. a)Escoamento do gás na coluna e variáveis do modelo. b)Concentração do feed a partir do tempo 0. c)Concentração do efluente ao longo do tempo (<i>curva de breakthrough</i>).	25
5.2	Isotérmicas tipo I. Adaptado de [24].	28
5.3	Níveis de porosidade da partícula adsorvente e mecanismos de difusão associados. Adaptado de [23].	31
6.1	Efeito do parâmetro k_{LDF} nas curvas de Breakthrough a Pe constante para $y_{if} = 0.5$.	39
6.2	Efeito do parâmetro k_{LDF} nas curvas de Breakthrough a Pe constante para $y_{if} = 0.05$.	40
6.3	Efeito do parâmetro Pe nas curvas de Breakthrough a k_{LDF} constante para $y_{if} = 0.5$.	41

6.4	Efeito do parâmetro Pe nas curvas de Breakthrough a k_{LDF} constante para $y_{if} = 0.05$	42
6.5	Isotérmicas de adsorção do CO_2 , no zeólito 4A.	47
6.6	Curvas de breakthrough do CO_2 no zeólito 4A experimentais a 313K.	51
6.7	Curvas de breakthrough do CO_2 no zeólito 4A experimentais a 373K.	52
6.8	Curvas de breakthrough do CO_2 no zeólito 4A experimentais a 423K.	52
6.9	Curvas de breakthrough simuladas e experimentais a 313K.	53
6.10	Curvas de breakthrough simuladas e experimentais a 373K.	53
6.11	Curvas de breakthrough simuladas e experimentais a 423K.	54
7.1	Estrutura do zeólito 4A.	58

Lista de Tabelas

3.1	Características da adsorção física e química.	10
6.1	Valores para simulação da curva de referência.	38
6.2	Valores da Difusividade Molecular para as diferentes experiências de leito fixo do CO_2 no zeólito 4A.	43
6.3	Valores da Dispersão Axial para as diferentes experiências de leito fixo do CO_2 no zeólito 4A.	44
6.4	Valores de Peclet para as diferentes experiências de leito fixo do CO_2 no zeólito 4A.	45
6.5	Valores de k_{LDF} para as diferentes experiências de leito fixo do CO_2 no zeólito 4A.	46
6.6	Parâmetros do modelo de Langmuir para as isotérmicas de adsorção do zeólito 4A.	48
6.7	Quantidade adsorvida de CO_2 no zeólito 4A	49
6.8	Parâmetros do modelo para as simulações das curvas de breakthrough do CO_2 no zeólito 4A.	50
7.1	Dimensões do zeólito	58
7.2	Massa de zeólito utilizada.	59

7.3	Condições experimentais para obtenção das curvas de breakthrough do CO_2 com zeólito 4A.	59
-----	---	----

Nomenclatura

ΔH	Calor gerado pela adsorção, kJ/mol
Ω	Integral de colisão, adimensional
ρ_{bulk}	Densidade bulk, g/cm ³
σ	Tamanho característico, Å
τ	Tempo de passagem, min
τ_p	Tortuosidade do poro, adimensional
θ	igual a q/q_{max} ; grau de preenchimento dos sítios, adimensional
ε_b	Porosidade do pellet, adimensional
b	Constante de equilíbrio, bar ⁻¹
b^0	Fator de frequência da constante de equilíbrio de adsorção, bar ⁻¹
<i>BPR</i>	Back Pressure Regulator
c_c	Comprimento da coluna, cm
CO_2	Dióxido de Carbono
D_k	Difusividade de Knudsen, cm ² /s
D_m	Coefficiente de difusividade molecular, cm ² /s
D_p	Difusividade da partícula, cm ² /s
d_p	Diâmetro da partícula, cm
D_{ax}	Coefficiente de dispersão axial, cm ² /s

EDO Equação Diferencial Ordinária

EDOs Equações Diferenciais Ordinárias

EDP Equação Diferencial Parcial

EDPs Equações Diferenciais Parciais

H Constante de Henry, mol/kg.bar

He Hélio

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry

k_{LDF} Coeficiente de transferência de massa, s⁻¹

LSRE Laboratory of Separation and Reaction Engineering

M Massa molar dos componentes, g/mol

M_w Massa molecular do gás, g/mol

m_{ads} Massa de adsorvente na coluna, g

MFC Mass Flow Controller

MOL Method of Lines

p Pressão, atm

P_P Pressão parcial, bar

P_T Pressão total, bar

PC Computador

Pe Número de Peclet, adimensional

PTN Pressão e Temperatura Normais

Q Caudal, mL/min

q Quantidade adsorvida, mol/kg

q_{max} Quantidade máxima adsorvida, mol/kg

R Constante universal dos gases perfeitos, J/mol.K

r_p	Raio do poro, cm
r_{pa}	Raio da partícula, cm
<i>RMN</i>	Ressonância Magnética Nuclear
<i>SV</i>	Válvula Switch
<i>T</i>	Temperatura, K
<i>TDC</i>	Thermal Conductivity Detector
u	Velocidade intersticial, cm/s
V_{col}	Volume da coluna de adsorção, cm ³
Y_{if}	Fração molar

Capítulo 1

Introdução

A modelação matemática é importante e também necessária para prever o desempenho dos processos em Engenharia Química no geral. Em processos de separação por adsorção, um modelo preditivo que use parâmetros de equilíbrio e cinéticos independentemente de estarem estabelecidos, é um método para estimar a dinâmica da coluna sem que seja necessário experimentações extensivas.

No caso da adsorção em leito fixo, é necessária uma simulação matemática da coluna que considere todos os fenómenos de transporte importantes para obter uma melhor compreensão do comportamento dos diferentes adsorventes durante os ciclos de adsorção/dessorção. Além disso, o modelo será capaz de estimar as curvas de breakthrough e o perfil de temperaturas de um determinado componente da mistura gasosa em todos os instantes, dentro da coluna.

Um modelo matemático completo, capaz de descrever o comportamento dinâmico de um sistema de adsorção em leito fixo é estabelecido com base em um conjunto de equações diferenciais parciais. Neste caso o modelo desenvolvido, vai ser usado para descrever o comportamento da adsorção em leito fixo do CO_2 .

As principais fontes de emissão de CO_2 são as indústrias de energia que geram electricidade a partir de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) [1], [2], [3]. Consequentemente, é necessário separar e recuperar o CO_2 dos gases de combustão emitidos por essas indústrias para evitar o excesso de emissões de CO_2 .

O aumento gradual da concentração de CO_2 na atmosfera tem um grande impacto nas

alterações climáticas, por isso ao longo das décadas tem-se desenvolvido pesquisas para a captura de CO_2 a ponto de estabilizar a sua concentração na atmosfera, [2]. Existem várias técnicas de separação, como absorção de solvente líquido, separação de membrana, técnicas criogênicas e adsorção em sólidos, são cada vez mais utilizadas para reduzir as emissões de CO_2 . Portanto, é importante explorar alternativas econômicas e eficientes em termos de energia para a separação de CO_2 [4].

Objetivo da Dissertação

Formulação de um modelo matemático para simular o comportamento de adsorção de misturas gasosas que fluem através de um leito fixo contendo adsorventes microporosos.

Organização da Dissertação

A presente dissertação está organizada em 7 capítulos, na seguinte maneira:

- **CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO:** tem a função de apresentar o tema de estudo e o objetivo da dissertação.
- **CAPÍTULO 2 - MODELAÇÃO MATEMÁTICA:** este capítulo descreve o que é a modelação matemática mostrando a sua importância em processos de Engenharia Química.
- **CAPÍTULO 3 - ADSORÇÃO:** descreve o processo de adsorção em leito fixo, bem como a compreensão das curvas de breakthrough.
- **CAPÍTULO 4 - EQUAÇÕES DIFERENCIAIS PARCIAIS:** este capítulo classifica as EDPs, apresentando tipos de condições de fronteira e iniciais, assim como a solução analítica e numérica de EDPs.
- **CAPÍTULO 5 - MODELAÇÃO DA ADSORÇÃO DE UM GÁS EM LEITO FIXO:** apresenta todas as equações que descrevem o fenômeno de adsorção de um gás em leito fixo, equilíbrio e cinética de adsorção.
- **CAPÍTULO 6 - ESTUDO DA ADSORÇÃO DO CO_2 NUM LEITO FIXO CONTENDO ZEÓLITO 4A:** apresenta os parâmetros de transporte estudados e a sua análise, solução numérica do modelo e implementação em Matlab, isotérmicas de adsorção do CO_2 , no zeólito 4A e as curvas de breakthrough.

- **CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS:** neste capítulo são apresentadas as conclusões ao avaliar os dados discutidos no capítulo 6, bem como as sugestões para posteriores trabalhos a serem realizados.

Capítulo 2

Modelação Matemática

2.1 O que é a Modelação Matemática

A Matemática tem desempenhado um papel muito importante na vida das pessoas, uma vez que com esta ciência tornou-se possível explicar e interpretar a maioria dos fenómenos. Neste sentido, a modelação matemática “está presente na vida do homem desde os tempos remotos, ao utilizar conhecimentos matemáticos para modelar e resolver situações problemáticas com as quais se deparava”. [5]

De seguida, são apresentadas algumas definições sobre a modelação matemática, do ponto de vista de alguns autores.

Biembengut e Hein [6] argumentam que a modelação matemática “é o processo que envolve a obtenção de um modelo. Este, sob certa óptica, pode ser considerado um processo artístico, visto que, para se elaborar um modelo, além de conhecimento de matemática, o modelador precisa ter uma dose significativa de intuição e criatividade para interpretar o contexto, saber discernir que conteúdo matemático melhor se adapta e também ter senso lúdico para jogar com as variáveis envolvidas”.

De acordo com *Bassanezi* [7] a modelação matemática “consiste, essencialmente, na arte de transformar situações da realidade em problemas matemáticos cujas soluções devem ser interpretadas na linguagem usual”.

Para *Matos* [8] “a modelação matemática é entendida como um processo que tem ori-

gem num dado fragmento da realidade e que culmina na construção de um modelo matemático dessa realidade”.

Com a colaboração da matemática o Homem utiliza representações que são capazes de explicar e interpretar vários fenómenos. A essas representações dá-se o nome de modelo, ou seja, *Matos e Carreira* [9] argumentam que “a aplicação da Matemática a situações da realidade passa fundamentalmente pela construção e exploração de modelos matemáticos”.

Segundo *Ponte* [10] entende-se por modelo como sendo “uma descrição simplificada duma situação, real ou imaginária”. De acordo com o mesmo investigador os modelos matemáticos podem ser representados de diferentes formas, mas as representações mais utilizadas são através de equações, sistemas de equações ou sistemas de inequações.

Normalmente, o processo de modelação é descrito através de um esquema que representa um ciclo. Esse ciclo pode ser repetido várias vezes até que o modelo matemático se adeque à situação que se pretende estudar.

Na literatura pode-se encontrar várias reproduções de ciclos do processo de modelação matemática dependendo de autor para autor. No entanto, o ciclo do processo de modelação proposto por *Ponte* está representado na Figura 2.1.

Segundo *Ponte*, [10] a primeira fase consiste na definição rigorosa do problema a analisar, para se poder traduzir uma situação ou fenómeno por um modelo matemático.

Definido o problema, a fase seguinte será escolher uma estrutura matemática para o representar e seleccionar as variáveis que aparentam ser fundamentais.

Assim que o modelo esteja definido, torna-se necessário investigar que tipos de ferramentas matemáticas se podem usar para se analisar o modelo, a fim de se obter soluções.

Essas soluções têm que ser compreendidas de acordo com a situação ou fenómeno estudado. Assim sendo, passa-se para a fase de avaliação do modelo, decidindo se é ou não adequado à situação ou fenómeno que se está a estudar. Em consequência, este fenómeno poderá implicar que se pode efetuar vários ciclos do processo de modelação até se alcançar um resultado que seja razoável.

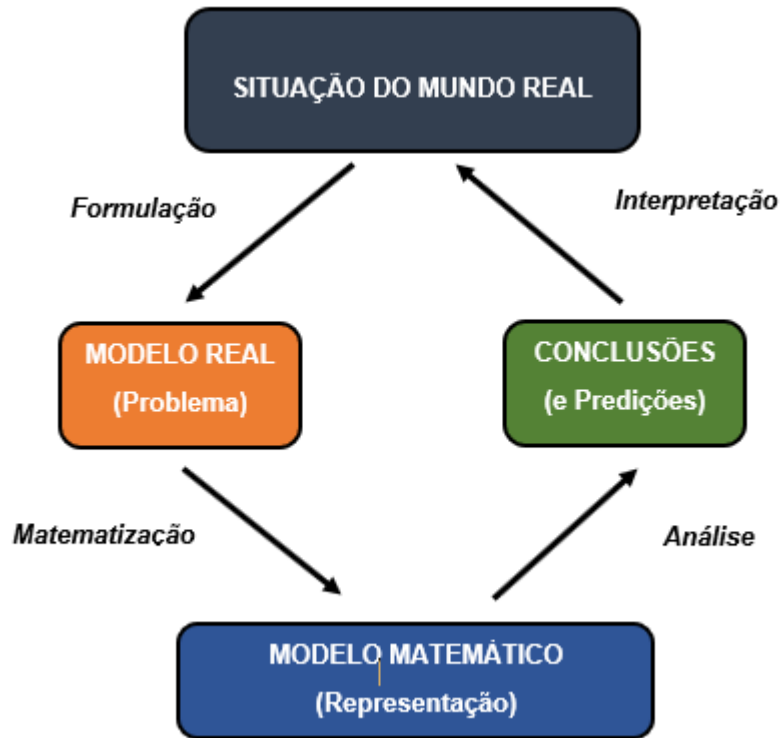


Figura 2.1: Esquema de ciclo do processo de modelação matemática. Adaptado de [10].

2.2 Modelação e Simulação em Engenharia Química

A modelação matemática é importante e também necessária para prever o desempenho dos processos em geral. Na Engenharia Química, o uso de modelos matemáticos e físicos é uma prática antiga.

No entanto, ao contrário dos modelos tradicionais em estado estacionário, o uso de modelos dinâmicos é mais recente.

Isso deve-se ao desenvolvimento de softwares comerciais de simulação dinâmica capazes de lidar com problemas de integração e validação de processos.

De fato, os modelos dinâmicos estão a tornar-se cada vez mais importantes na Indústria Química, [11] uma vez que permitem a descrição de estados transitórios (previsão do comportamento do processo durante o start-up e shut-down), questões de segurança e garantem operação normal (estudando a resposta dos sistemas a várias perturbações), e proceder à optimização das condições de funcionamento na fase operacional ou na fase de concepção.

Geralmente, um processo químico converte matérias-primas em produtos finais através de operações unitárias em série, reatores e unidades de separação.

O comportamento dinâmico e estável de cada uma dessas operações, ou todo o processo, pode ser modelado matematicamente.

Um processo químico bem descrito por um modelo pode ser simulado, podendo-se estudar o comportamento desse processo. O modelo desenvolvido pode ser implementado num software apropriado (simuladores). Alguns simuladores utilizados na área da Química são o *ChemSep*, *MADONNA*, *Matlab*, *Octave*, *Freemat*, *Simulink* entre outros. [12] Neste trabalho o *Matlab* foi o simulador escolhido.

No caso da adsorção:

Em processos de separação por adsorção, um modelo preditivo que use parâmetros de equilíbrio e cinéticos independentemente de estarem estabelecidos, é um método para estimar a dinâmica da coluna sem que seja necessário experimentações extensivas.

No caso da adsorção em leito fixo, é necessária uma simulação matemática da coluna que considere todos os fenômenos de transporte importantes, para obter uma melhor compreensão do comportamento dos diferentes adsorventes durante os ciclos de *adsorção* e *desadsorção*.

Um modelo matemático completo, capaz de descrever o comportamento dinâmico de um sistema de adsorção em leito fixo é estabelecido com base em um conjunto de equações diferenciais parciais.

Neste caso, o modelo desenvolvido, vai ser usado para descrever o comportamento de adsorção de CO_2 em leito fixo com zeólito 4A .

Capítulo 3

Adsorção

A Adsorção consiste na habilidade que sólidos porosos têm para reter largas quantidades de líquidos ou gases no seu interior.

O soluto adsorvido é chamado de *adsorvato*, enquanto que aquele que adsorve é chamado de *adsorvente*.

3.1 Conceitos

A *adsorção* é o processo pelo qual um fluido adere à superfície de um sólido. No processo de adsorção, o soluto adsorvido é chamado de *adsorvato*, enquanto o sólido é chamado de *adsorvente*. A migração destes componentes de uma fase para outra, tem como força motriz a diferença de concentrações entre a fase fluida e a superfície do adsorvente.

A Figura 3.1 ilustra o processo de adsorção. Na etapa (1), o adsorvato desloca-se no meio do fluido para a superfície da partícula (adsorvente). Em (2), o adsorvato difunde-se pelos poros e em (3) liga-se à superfície sólida do adsorvente. Por fim na etapa (4) ocorre a difusão no sólido.

A ligação entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente pode ser de natureza química ocorrendo a troca ou partilha de eletrões, chamada de *adsorção química* ou *quimissorção*. Essa ligação pode envolver apenas forças de *Van der Waals*, sendo que neste caso chamada de *adsorção física* ou *fisissorção*. As principais características que

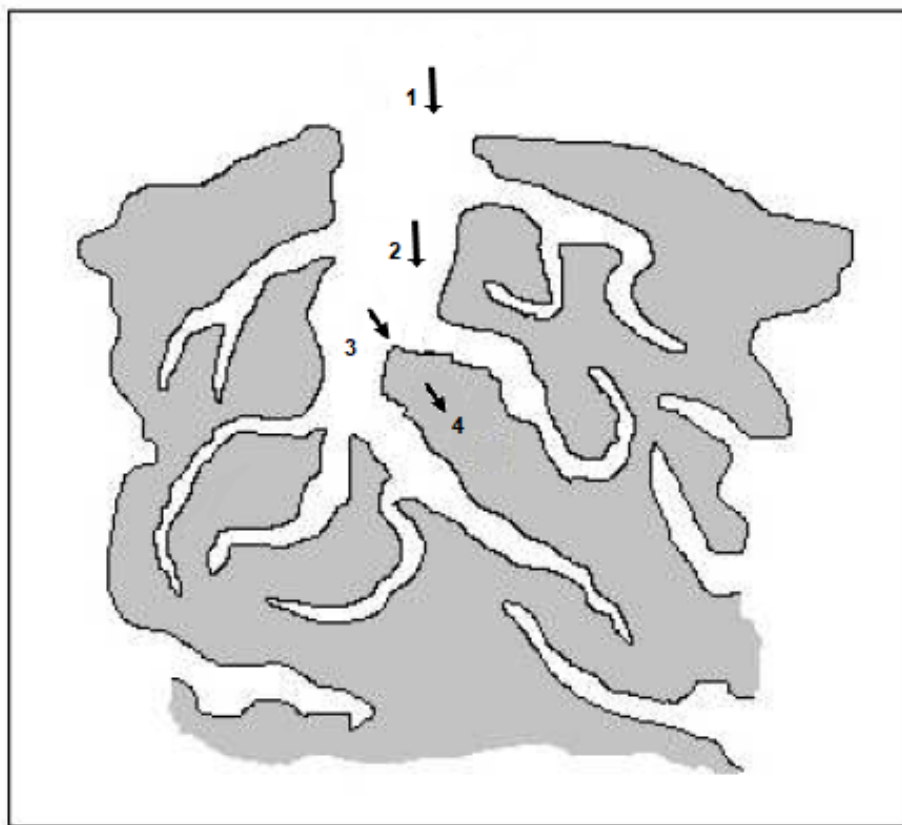


Figura 3.1: Ilustração da difusão e adsorção de um adsorvato numa partícula porosa (adsorvente). Adaptado de [13].

distinguem a *adsorção física* e a *adsorção química* são mostradas na Tabela 3.1. [13]

São vários os fatores internos e externos do adsorvente que interferem no processo de adsorção. Por ser um fenômeno de superfície, é desejável que o adsorvente possua uma elevada área superficial, o que aumenta a eficiência da adsorção. Por esse motivo, são utilizadas no processo geralmente partículas porosas. Por outro lado, a criação de uma elevada área interna superficial em um volume limitado leva ao aparecimento de muitos poros de diâmetro pequeno que reduz a capacidade das moléculas do adsorvato para acessá-lo. Assim, a distribuição do tamanho dos poros também influencia o processo de adsorção. [13] [14]

Suzuki [14], destaca outra característica do adsorvente que influencia na adsorção: a polaridade superficial, que corresponde à afinidade com substâncias polares como a água. Adsorventes polares são chamados hidrofílicos como, por exemplo, os zéolitos e a sílica gel. Os adsorventes apolares são chamados hidrofóbicos, como é o caso do carvão ativado

Tabela 3.1: Características da adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
Baixo calor de adsorção (< 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (> 2 ou 3 vezes que o calor latente de vaporização).
Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Somente é significativa a baixas temperaturas de operação.	Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperaturas de operação.
Rápida, não ativada, reversível. Não há transferência de electrões embora possa haver polarização do adsorvato.	Ativada, pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de electrões, formando uma ligação entre o adsorvato e o adsorvente.

que tem mais afinidade com o óleo do que com a água.

Com relação à solução a ser tratada, fatores como a temperatura, o pH e a presença de múltiplos adsorvatos também influenciam no processo de adsorção. A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico, onde altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. [15]

O pH da solução onde está o adsorvato influencia o grau de adsorção uma vez que este processo ocorre devido às forças intermoleculares e a presença de iões na solução afeta-o diretamente. Já a presença de múltiplos adsorvatos pode afetar a adsorção de cada um dos componentes da mistura devido à competição pelos sítios ativos do adsorvente. [16]

A forma mais comum de realizar-se a adsorção, é em uma coluna em leito fixo com um sólido adsorvente por onde a corrente fluida passa para ser purificada. Após um determinado tempo de operação, a coluna atinge a saturação e não continua a adsorver os componentes de interesse, sendo necessário um processo de regeneração para a recuperação do adsorvente. [17]

A regeneração tem como objetivo principal restaurar a capacidade adsorviva do adsorvente e como objetivo secundário, recuperar os componentes que ficaram retidos na fase sólida. Algumas das alternativas para a regeneração do adsorvente são: dessorção por corrente de gás inerte ou de baixa pressão, dessorção à alta temperatura, dessorção por extração dos adsorvatos por solventes e a remoção dos adsorvatos pela decomposição térmica ou bioquímica. Como as operações da adsorção são procedimentos cíclicos compostos de etapas de adsorção e regeneração, a eficiência e o custo da recuperação do adsorvente é fundamental para a viabilidade do processo. [14]

3.1.1 Adsorção em leito fixo

A coluna de leito fixo é a configuração mais comum utilizada em processos adsorvivos, sendo possível realizar um processo cíclico e contínuo utilizando colunas em paralelo. Um dos principais objetivos de um leito de partículas é promover o contato entre as fases envolvidas no processo (fase fluida gasosa e/ou líquida, com a fase estacionária/partículas ou entre diferentes fases fluidas). O material utilizado no interior na coluna pode ser: esferas, partículas irregulares, cilindros, diversos tipos de materiais disponíveis para comercialização.

Em um leito fixo o fluido passa através de um leito de partículas (Figura 3.2), a baixas velocidades, apenas percorrendo através dos espaços vazios existentes entre as partículas estacionárias.

As colunas de leito fixo são muito utilizadas para provocar o contato entre dois fluidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, podendo ser um gás e um líquido, ou dois líquidos. Portanto, nos escoamentos em meios porosos as fases que estão em contato podem ser: Gás-sólido, Gás-líquido, Líquido-sólido, Líquido-líquido.

Num escoamento em leito fixo, o fluido passa através de um leito de partículas a baixas velocidades, apenas percorrendo os espaços vazios existentes entre as partículas estacionárias (porosidade do leito).

Normalmente usa-se um fluxo contra-corrente com o gás ou líquido mais leve entrando pela base e o segundo fluido por cima da coluna. Para que se obtenha uma boa velocidade de transferência por unidade de volume da coluna, deve-se escolher um enchimento que promova uma elevada área interfacial entre as duas fases e um alto grau de turbulência nos fluidos, com uma menor queda de pressão.

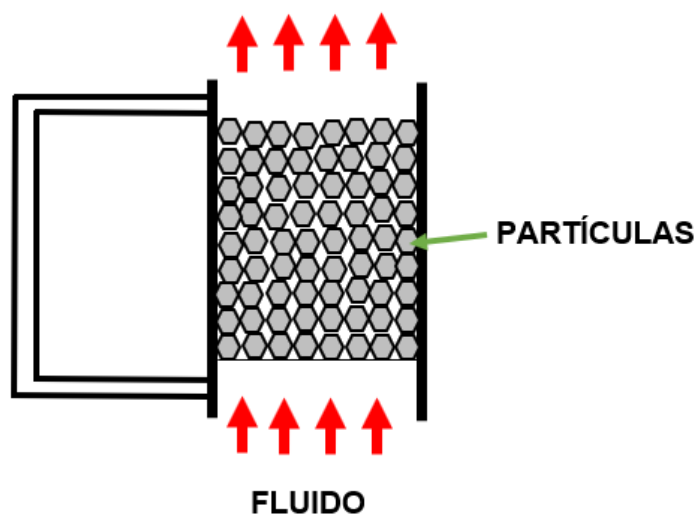


Figura 3.2: Representação esquemática de um leito fixo.

A eficiência destas colunas de adsorção em leito fixo é baseada na análise da curva concentração do adsorvato vs. tempo, conhecida como *curva de breakthrough*.

3.2 Curvas de Breakthrough

Um dos resultados mais importantes de uma experiência dinâmica de adsorção em um leito fixo é a chamada *curva de breakthrough*, que representa a interação de efeitos cinéticos e termodinâmicos do soluto com o adsorvente ao longo do gás ou líquido na coluna. A capacidade de adsorção, seletividade, libertação e transferência de calor, bem como a taxa de adsorção, concentração de entrada e velocidade do gás desempenham um papel fundamental durante o processo dinâmico de adsorção e influenciam consideravelmente a posição e a forma da curva de breakthrough.

3.2.1 Compreensão das Curvas de Breakthrough

A Figura 3.3 apresenta um exemplo de uma curva de breakthrough. É possível acompanhar como a concentração do soluto evolui em função do tempo na saída da coluna. No início, a maior parte da transferência de massa ocorre próxima à entrada do leito, onde o fluido entra em contato com o adsorvente.

Depois de algum tempo, o sólido que está próximo à entrada está praticamente saturado e a maior parte da transferência de massa vai ocorrer em um ponto mais para o interior do leito. E assim vai ocorrendo um aumento gradual da concentração do adsorvato na saída da coluna, até que C/C_0 seja igual a 0.05 ou 0.10, chamado de ponto de ruptura, ponto C_c indicado na Figura 3.3. A partir deste ponto, a concentração do adsorvato na saída aumenta rapidamente até que a coluna esteja saturada. Segundo *McCabe* [18], a partir do ponto C/C_0 igual ou superior 0.95, o leito já perdeu a sua eficiência e deve passar pelo processo de regeneração. [19]

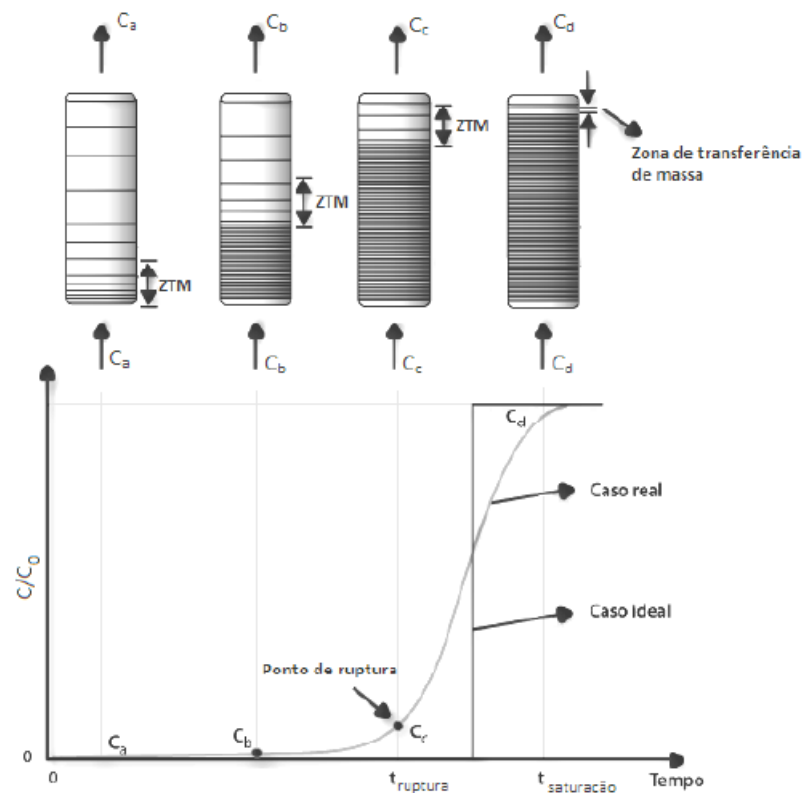


Figura 3.3: Curva de breakthrough numa coluna de adsorção em leito fixo. Adaptado de [19].

O caso ideal apresentado na Figura 3.3, mostra um fluxo pistão sem resistência à transferência de massa. Neste caso, a concentração na corrente de saída será igual à concentração de entrada, apresentado apenas um atraso de tempo que corresponde ao tempo de residência da coluna.

No caso real, quando existe a resistência à transferência de massa na coluna o fluxo não é perfeitamente pistão, sendo assim, a concentração de saída apresenta-se dispersa. A

concentração de saída vai aumentando com o passar do tempo até atingir a concentração de entrada, quando acontece a saturação do leito. [16]

3.2.2 Influência de alguns parâmetros nas curvas de breakthrough

Muitos parâmetros macroscópicos e microscópicos influenciam a forma e a posição das curvas de breakthrough. Abaixo estão indicados os cinco parâmetros mais importantes e o seu impacto.

A *capacidade de adsorção* tem um grande impacto na posição da curva de breakthrough. Aumentando a capacidade de adsorção, a curva de breakthrough será deslocada para tempos de ruptura mais longos (à direita), porque mais moléculas de adsorção serão retidas pelo adsorvente. Este não é o caso se a cinética de adsorção na amostra for muito lenta e ocorrer um avanço espontâneo.

Em contraste com a capacidade de adsorção, a *cinética de adsorção* afeta a forma da curva de breakthrough. Para uma cinética mais rápida, a curva de avanço torna-se mais íngreme (mais nítida) e a zona de transferência de massa será menor. Uma rápida transferência de massa da fase gasosa para os locais de adsorção leva a tempos de equilíbrio locais curtos e, portanto, a um aumento menor da frente de concentração.

Em alguns casos esta relação será compensada por outros fenômenos, isto é, a *libertação de calor* por adsorção. Uma temperatura crescente da amostra leva a uma curva de breakthrough mais plana e mais assimétrica. Este efeito pode contribuir com uma parte principal da expansão da zona de transferência de massa.

Um quarto parâmetro é a *dispersão axial*, que é responsável por um alargamento da zona de transferência de massa. Esse parâmetro também é responsável por um caráter assimétrico crescente das curvas de breakthrough.

Contrariamente a este efeito, a curvatura da isotérmica correspondente, também pode ter efeitos na forma das curvas de breakthrough. Uma isoterma do tipo I leva a zonas de transferência de massa menores durante a adsorção. A curva de dessorção é ampliada em tais casos. [20]

Mais à frente apresenta-se o estudo de alguns parâmetros e conclusões, sobre o efeito dos mesmos nas curvas de breakthrough.

Capítulo 4

Equações Diferenciais Parciais

Na modelação matemática de processos como os de adsorção, e tal como acontece com a modelação de diversos fenómenos naturais ou em engenharia, as grandezas envolvidas dependem usualmente de mais do que uma variável como, por exemplo, o tempo e o espaço, que são denominadas de *variáveis independentes*. Mas o facto mais importante é que estas grandezas dependem ainda da sua variação com as variáveis independentes envolvidas. Deste modo, recorre-se frequentemente ao uso das chamadas equações diferenciais parciais, ou equações às derivadas parciais, para o tratamento matemático destes modelos. [21] [22]

4.1 Classificação de uma Equação Diferencial Parcial

Em termos gerais, uma *equação diferencial parcial* (EDP) é uma equação que envolve uma função real de várias variáveis independentes $u(x_1, \dots, x_n)$ e as suas derivadas parciais até uma certa ordem. A ordem de uma EDP é dada pela ordem da maior derivada que aparece na equação. O caso mais simples é o de uma EDP de primeira ordem nas variáveis x, y . Esta equação pode ser representada na forma geral através de:

$$F(x, y, u, u_x, u_y) = 0. \quad (4.1)$$

Uma EDP de segunda ordem nas variáveis x, y é uma relação que pode ser representada na forma geral:

$$F(x, y, u, u_x, u_y, u_{xx}, u_{xy}, u_{yy}) = 0. \quad (4.2)$$

As EDPs de 1ª ordem podem ser classificadas como sendo *lineares*, *quasi-lineares* e

não lineares. Esta classificação resulta do facto de os coeficientes das derivadas parciais da EDP serem apenas função das variáveis independentes (caso linear) ou também da variável independente (caso *quasi-linear*). No caso das equações não lineares, surgem funções não lineares de uma ou várias derivadas parciais. A título de exemplo, podemos considerar as seguintes EDPs de 1ª ordem:

$$xu_x + yu_y = 0, \quad - \quad \text{EDP linear} \quad (4.3)$$

$$xu_x + yu_y = x^2 + y^2, \quad - \quad \text{EDP linear} \quad (4.4)$$

$$uu_x + u_t = u, \quad - \quad \text{EDP quasi-linear} \quad (4.5)$$

$$u_x^2 + u_y^2 = 1, \quad - \quad \text{EDP não linear.} \quad (4.6)$$

No caso das EDPs de 2ª ordem, existe uma classificação análoga. No entanto, o caso da EDP de 2ª ordem linear já é bastante abrangente ao nível dos fenómenos que podem ser modelados e é também suficientemente complexo. Na próxima secção veremos modelos clássicos de EDPs de 2ª ordem lineares.

4.2 EDPs de 2ª Ordem lineares

Nesta secção apresentam-se alguns modelos clássicos de EDPs de 2ª ordem, lineares. As EDPs de segunda ordem são utilizadas numa ampla variedade de aplicações desde fenómenos de natureza ondulatória, como a corda vibrante, a fenómenos de transferência de calor ou de difusão, como a condução de calor numa barra longitudinal ou a adsorção de um gás numa coluna, em leito fixo.

Em geral, uma EDP de 2ª ordem linear, com duas variáveis dependentes x e y , pode ser escrita na forma:

$$Au_{xx} + Bu_{xy} + Cu_{yy} + Du_x + Eu_y + Fu = G. \quad (4.7)$$

Nesta representação geral os coeficientes A, B, C, D, E, F e G são constantes¹ ou funções apenas das variáveis independentes x e y . A título de exemplo, podemos considerar as

¹Analogamente ao caso das EDPs de 1ª ordem, quando os coeficientes A, B e C dependem também da variável independente, ou de uma função desta, a EDP denomina-se *quasi-linear* ou *não linear* se surgirem funções não lineares das derivadas parciais. Um exemplo de uma EDP de 2ª ordem *quasi-linear* é $uu_{xx} + u_t = u$. Um exemplo de uma EDP de 2ª ordem não linear é $u_{tt}^2 + u_t - uu_{xx} = \cos(u_x)$.

seguintes EDPs de 2ª ordem lineares:

$$u_{xx} + 2u_{xy} + u_{yy} = 0, \quad (4.8)$$

$$u_{xx} + u_{yy} = 0, \quad (4.9)$$

$$u_{tt} - c^2 u_{xx} = f(x, t). \quad (4.10)$$

Uma forma extremamente conveniente para escrever uma EDP de 2ª ordem linear é com o recurso à notação de *operador* ∇^2 . No caso de duas variáveis independentes x e y temos:

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (4.11)$$

Por exemplo a EDP de 2ª ordem linear $u_{xx} + u_{yy} = 0$ pode ser escrita, recorrendo esta notação, na forma mais simples $\nabla^2 u = 0$.

A partir da representação geral de uma EDP de 2ª ordem linear (equação (4.7)) considera-se o *discriminante* da EDP: $B^2 - 4AC$. O sinal do discriminante permite a classificação destas EDPs em três tipos distintos:

$$B^2 - 4AC > 0 \quad \rightarrow \quad \text{EDP hiperbólica.}$$

$$B^2 - 4AC = 0 \quad \rightarrow \quad \text{EDP parabólica.}$$

$$B^2 - 4AC < 0 \quad \rightarrow \quad \text{EDP elíptica.}$$

A classificação das EDPs de 2ª ordem lineares em função do discriminante não é uma simples classificação artificial. De facto, é bem distinta a natureza dos fenómenos que podem ser modelados pelos três tipos de EDPs, como a seguir se descreve:

- EDPs hiperbólicas: São EDPs que descrevem processos físicos conservativos e dependentes do tempo, não evoluem para um estado estacionário.
- EDPs parabólicas: São EDPs que descrevem processos físicos dissipativos e dependentes do tempo, evoluem para um estado estacionário, como por exemplo, o caso da difusão de um gás.
- EDPs elípticas: São EDPs que descrevem processos físicos que já atingiram o estado estacionário, e conseqüentemente não dependem do tempo.

Na secção seguinte apresentam-se alguns modelos clássicos de EDPs de 2ª ordem lineares.

4.3 Modelos clássicos de EDPs de 2ª ordem lineares

Equação de Onda (Exemplo de uma equação Hiperbólica):

$$u_{tt} - c^2 \nabla^2 u = 0 \quad (4.12)$$

onde c é uma constante. Esta equação descreve a propagação de uma onda, e surge em uma grande variedade de problemas físicos. Alguns desses problemas incluem uma corda vibratória, membrana vibratória, vibrações longitudinais de um elástico, haste ou feixe, ondas de águas com pouca profundidade, problemas acústicos para o potencial de velocidade para um fluxo de um fluido através do qual o som pode ser transmitido, transmissão de sinais elétricos ao longo de um cabo, e campos elétricos e magnéticos na ausência de carga.

Equação de Calor ou Difusão (Exemplo de uma equação Parabólica):

$$u_t - \kappa \nabla^2 u = 0, \quad (4.13)$$

onde κ é a constante da difusividade. Esta equação descreve a difusão de energia térmica num meio homogêneo. Pode ser usado para modelar o fluxo de uma quantidade, como o calor ou uma concentração de partículas. Também é usado como uma equação modelo para crescimento e difusão, em geral, e crescimento de um tumor sólido, em particular. A equação de difusão descreve o fluxo da camada limite instável em problemas *Stokes* e *Rayleigh* e também a difusão da vorticidade a partir de uma folha de vórtex.

Equação de Laplace (Exemplo de uma equação Elíptica):

$$\nabla^2 u = 0 \quad (4.14)$$

esta equação é usada para descrever o potencial eletrostático na ausência de cargas, potencial gravitacional na ausência de massa, deslocamento de equilíbrio de uma das membranas, potencial de velocidade para um fluxo de fluido incompressível, temperatura num problema de condução de calor em estado estacionário e muitos outros fenômenos físicos.

4.4 Condições de Fronteira e Condições Iniciais

Em quase todos os casos, a solução geral de uma equação diferencial parcial é de pouco uso, uma vez que tem que satisfazer condições suplementares, geralmente chamadas de iniciais ou condições de fronteira. Normalmente, as condições iniciais surgem da física do

problema. No caso de equações diferenciais parciais em que uma das variáveis independentes é o tempo t , uma (as) condição (ções) inicial (ais) especifica o estado físico da variável dependente $u(x, t)$ em um tempo particular $t = t_0$ ou $t = 0$.

Frequentemente $u(x, 0)$ e/ou $u_t(x, 0)$ são especificados para determinar a função $u(x, t)$ nos momentos posteriores. Tais condições são chamadas de *Cauchy* (ou condições iniciais). Pode-se mostrar que essas condições são necessárias e suficientes para a existência de uma solução única. O problema de encontrar a solução do *problema de valor inicial* (PVI) com os dados de *Cauchy* prescritos, $t = 0$, é chamada de problema *Cauchy* ou *problema do valor inicial*.

Em cada problema físico, a equação principal deve ser resolvida dentro de um dado domínio D , no espaço com valores da variável dependente $u(x, t)$ dado no limite ∂D de D . Muitas vezes, o limite não precisa incluir um volume finito nesse caso, parte do limite está no infinito. Para problemas com um limite em infinito, condições de delimitação sobre o comportamento da solução no infinito devem ser especificadas. Este tipo de problema é tipicamente conhecido como um problema de valor-limite, e é um dos problemas mais fundamentais em matemática aplicada.

Existem três tipos importantes de condições de fronteira que surgem frequentemente quando se formulam problemas físicos. Esses são:

- Condições de Dirichlet, onde a solução é prescrita em cada ponto da fronteira ∂D de um domínio D . O problema de encontrar a solução de uma determinada equação $L_{xu}(x) = 0$ dentro do domínio D com valores prescritos de u em ∂D é chamado de problema de valor limite Dirichlet;
- Condições de Neumann, onde os valores da derivada normal ∂u da solução em limite ∂u é especificado. Neste caso, o problema é chamado de problema de valor limite Neumann;
- Condições de Robin, onde $(\frac{\partial u}{\partial n} + a_u)$ é especificado em ∂D . O problema correspondente é chamado de problema de valor limite de Robin.

Um problema descrito por uma equação diferencial parcial, num determinado domínio com um conjunto de condições iniciais e/ou fronteira, é corretamente representado se os seguintes critérios forem satisfeitos:

- Existência: existe pelo menos uma solução do problema.
- Unicidade da solução: quando existe, há apenas uma solução.
- Estabilidade: a solução deve ser estável no sentido de que, depende continuamente dos dados do problema, ou seja, no caso de haver uma pequena alteração nos dados iniciais do problema estes devem implicar uma pequena alteração na solução.

O critério de estabilidade é essencial para problemas físicos. Um problema matemático geralmente é considerado fisicamente realista se uma pequena alteração nos dados produzir uma pequena mudança na solução, isto é: dados aproximados devem implicar soluções aproximadas.

4.5 Solução de uma Equação Diferencial Parcial

4.5.1 Solução Analítica

Existem alguns métodos para obter a solução analítica de uma dada equação diferencial parcial, com condições iniciais e de fronteira associadas.

O *Método de Fourier*, ou método da separação de variáveis, consiste em considerar que a solução da EDP pode ser escrita como um produto de funções de apenas uma das variáveis independentes. Por exemplo, se considerarmos a EDP geral de 1ª ordem $F(x, t, u, u_x, u_t) = 0$, nas variáveis independentes x e t e com condições iniciais e de fronteira estabelecidas, então a solução é escrita na forma $u(x, t) = f(x)g(t)$, em que f e g são funções apenas de uma das variáveis independentes. Estas funções são então desenvolvidas em série de Fourier, determinando-se os coeficientes de Fourier de $f(x)$ e $g(t)$ de modo que $u(x, t) = f(x)g(t)$ verifique a EDP e as condições iniciais e de fronteira associadas ao problema. No final, a solução do problema associado à EDP surge em forma de série infinita. Este método aplica-se igualmente a EDPs de 2ª ordem.

Um outro método para obter a solução analítica de uma EDP, com condições iniciais e de fronteira associadas, é o chamado *Método das Características*. Este método aplica-se a equações diferenciais parciais de 2ª ordem, quasi-lineares, que são equações que podem ser representadas na forma:

$$Au_{xx} + Bu_{xt} + Cu_{tt} = F(x, t, u, u_x, u_t). \quad (4.15)$$

A ideia deste método consiste em transformar a equação (4.15) numa equação diferencial ordinária, através da solução da *equação característica* associada:

$$A \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 - 2B \frac{dx}{dt} + C = 0. \quad (4.16)$$

As soluções da EDO (4.16) são chamadas de *características* da equação (4.15) e permitem reescrever esta equação numa forma mais simples, chamada de *forma normal*. Para mais detalhes em como desenvolver os métodos de Fourier e das características, assim como exemplos de aplicação, consultar por exemplo [21].

4.5.2 Solução Numérica de EDPs. O Método das Linhas.

Um dos métodos usados na resolução numérica de EDPs é o denominado *Método das Linhas*. Para uma EDP nas variáveis independentes t e x este método consiste na discretização do domínio da coordenada espacial x , que está associada às condições de fronteira, em M intervalos $[x_{i-1}, x_i]$, $i = 1, \dots, M$ e na aproximação das derivadas associadas a esta variável por um esquema de diferenças finitas. Uma vez efetuada esta aproximação, obtemos um sistema de M equações diferenciais ordinárias (EDOs) na variável independente t , associada à condição inicial do problema.

A título de exemplo, considere-se a EDP de 1ª ordem:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C \frac{\partial u}{\partial x}, \quad (4.17)$$

com as condições iniciais e de fronteira genéricas:

$$u(x, 0) = f(x), \quad x \in [0, L], \quad u(0, t) = g(t), \quad t > 0. \quad (4.18)$$

Uma vez que a variável associada à condição de fronteira é a variável espacial x , considere-se a discretização do seu domínio em M intervalos $[x_{i-1}, x_i]$, $i = 1, \dots, M$,

de igual amplitude $\Delta x = |x_{i-1} - x_i|$. Em cada ponto x_i , a derivada parcial de u em ordem a x pode ser aproximada por uma diferença finita:

$$\frac{\partial u}{\partial x}(x_i) \approx \frac{u_i - u_{i-1}}{\Delta x}, \quad i = 1, \dots, M.$$

Desta forma, a EDP (4.17) perde a variável espacial e obtemos, em cada ponto x_i do domínio da coordenada espacial a equação diferencial ordinária:

$$\frac{du}{dt} = C \frac{u_i - u_{i-1}}{\Delta x}.$$

Assim para obter uma solução numérica da EDP (4.17) temos de resolver o sistema de M equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{du}{dt} = C \frac{u_i - u_{i-1}}{\Delta x}, \quad i = 1, \dots, M. \quad (4.19)$$

Para obter a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias (4.19) temos de incluir a condição inicial $u(x_i, 0) = f(x_i)$, em cada ponto x_i . Este sistema pode ser resolvido aplicando os métodos adequados, como por exemplo, o método de Runge-Kutta. No final obtemos um vetor de M funções $u_1(t), u_2(t), \dots, u_M(t)$ que darão a solução da EDP nos pontos x_1, \dots, x_M .

A aplicação do método das linhas a um problema envolvendo uma EDP de 2ª ordem é feita de forma totalmente análoga, isto é, discretiza-se a coordenada espacial e aproximam-se as derivadas parciais associadas a esta coordenada por um esquema de diferenças finitas adequado. A título de exemplo, podemos considerar a EDP de 2ª ordem:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = C \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (4.20)$$

Aplicando a aproximação:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x_i) \approx \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{\Delta x^2}, \quad i = 1, \dots, M,$$

obtemos o sistema de M equações diferenciais ordinárias

$$\frac{du}{dt} = C \frac{u_{i+1} - 2u_i + u_{i-1}}{\Delta x^2}, \quad i = 1, \dots, M. \quad (4.21)$$

Neste trabalho pretende-se aplicar o Método das Linhas à EDP que resulta da modelação da adsorção de um gás em leito fixo. No capítulo seguinte apresenta-se a dedução deste modelo.

Capítulo 5

Modelação da adsorção de um gás em leito fixo

A Figura 5.1 mostra o fenómeno da adsorção de um gás em leito fixo.

Considera-se como variáveis independentes o tempo e a coordenada axial ao longo da coluna cilíndrica. Para isso considere-se uma coluna de comprimento L na qual é introduzido uma mistura de vários gases. Pretende-se modelar a adsorção de um componente dessa mistura, onde ε_b representa a fração de vazio na coluna. Esta fração encontra-se compactada com o nosso adsorvente, através da qual a mistura de gases flui a uma taxa de fluxo molar F . A concentração total de gás de todas as espécies na mistura é representada por C e a concentração média adsorvida de espécies adsorvidas i na fase sólida é representada por \bar{q}_i . O balanço material total de uma seção entre os planos axial z e $z + \Delta z$ na entrada do leito durante um período de tempo t a $t + \Delta t$ é modelado através da EDP de primeira ordem:

$$\frac{\partial F}{\partial z} + \varepsilon_b \frac{\partial C}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) \sum_{i=1}^{ncp} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0. \quad (5.1)$$

A condição inicial ou de fronteira para uma coluna de adsorção limpa submetida a uma mudança gradual dos adsorbatos na entrada e no instante zero são:

Condições de Fronteira

$$z = 0; t > 0; F = F_f. \quad (5.2)$$

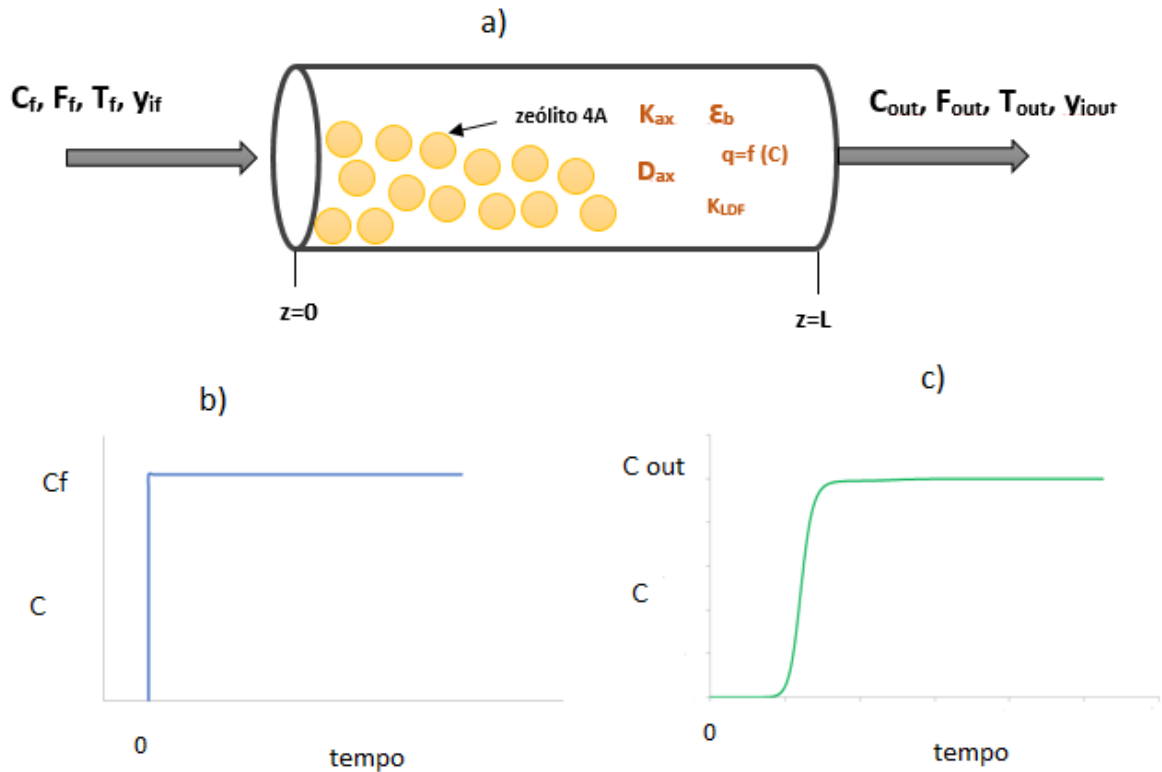


Figura 5.1: Representação esquemática do fenômeno de adsorção de um gás em leito fixo. a) Escoamento do gás na coluna e variáveis do modelo. b) Concentração do feed a partir do tempo 0. c) Concentração do efluente ao longo do tempo (*curva de breakthrough*).

Condição Inicial

$$t = 0, \forall z; \bar{q}_i = 0; F = F_f; C = C_f, \quad (5.3)$$

onde o índice f representa as condições da alimentação. O balanço de massa da fase fluida para uma espécie de soluto i representada através de um fluxo pistão é a equação diferencial parcial de segunda ordem:

$$-\epsilon_b D_{ax} \frac{\partial}{\partial z} \left(C \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) + \frac{\partial (F y_i)}{\partial z} + \epsilon_b \frac{\partial (C y_i)}{\partial t} + (1 - \epsilon_b) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0. \quad (5.4)$$

onde, y_i é a fração molar de soluto i e D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial. As condições iniciais e de fronteira são conhecidas como condições de fronteira *Danckwerts*:

Condição Inicial

$$t = 0, \forall z; y_i = \bar{q}_i = 0. \quad (5.5)$$

Condições de Fronteira

$$z = 0; t > 0; Fy_{i,f} = Fy_i - \varepsilon_b D_{ax} C \frac{\partial y_i}{\partial z}. \quad (5.6)$$

$$z = L; t > 0; \frac{\partial y_i}{\partial z} = 0. \quad (5.7)$$

Devido à difusão axial, a fração molar do adsorvente no leito é diferente daquele na entrada. Consequentemente, a equação (5.6) assegura que a massa alimentada na coluna é igual à que atravessa o plano em $z = 0$. A equação (5.7) simplesmente pressupõe que o gradiente de concentração termina, e a fração molar do absorvível ,apenas no lado de fora do leito, não é afetada pela contra-difusão.

A adsorção é um fenômeno exotérmico e a importância dos efeitos de calor também devem ser considerados na modelação de uma coluna de adsorção. Considere-se uma coluna não isotérmica, não adiabática, com dispersão axial de calor. Seja T a temperatura na fase gasosa em massa, T_s a temperatura de fase sólida, T_w a temperatura dos arredores, c_{pg} a capacidade de calor por unidade de mole de gás, K_{ax} o coeficiente de dispersão de calor axial, h_p o coeficiente de transferência de calor entre o gás e a fase sólida, h_w o coeficiente global de transferência de calor na parede da coluna, a_c a área específica da coluna e a_p a área específica da partícula. Então, o seguinte balanço de energia diferencial pode ser formulado para dar a equação,

$$-K_{ax} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + F c_{pg} \frac{\partial T}{\partial z} + \varepsilon_b C c_{pg} \frac{\partial T}{\partial t} + (1 - \varepsilon_b) a_p h_p (T - T_s) + a_c h_w (T - T_w) = 0 \quad (5.8)$$

Condições Fronteira

$$z = 0; t > 0; F c_{pg} T_f = F c_{pg} T - K_{ax} \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5.9)$$

$$z = L; t > 0; \frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (5.10)$$

Condição Inicial

$$t = 0, \forall z; T = T_s = T_f \quad (5.11)$$

As condições de fronteira anteriores são aplicadas por analogia com as condições de fronteira de *Danckwerts*, uma vez que a transferência de massa e transferência e calor têm

mecanismos semelhantes. A existência de um mecanismo de transferência de calor entre fases dentro da coluna implica que, em certos casos, T a temperatura da fase fluida e T_s a temperatura da fase sólida seja diferente em condições transientes. O balanço de energia para a fase sólida é:

$$c_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} = a_p h_p (T - T_s) + \sum_{i=1}^{ncp} (-\Delta H_i) \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t}, \quad (5.12)$$

onde c_{ps} é a capacidade de calor por unidade de volume de sólido e $-\Delta H_i$ é o calor de adsorção por mole de espécies de soluto i ou, em outras palavras, a quantidade de calor que é gerada pela adsorção dentro da partícula.

5.1 Equilíbrio e Cinética de Adsorção

5.1.1 Isotérmicas de Adsorção

A adsorção é um processo fundamentado no fenómeno da transferência de massa, e para determinar o limite desse processo, utiliza-se os dados de equilíbrio dessa transferência de massa, sendo esses, obtidos nas isotérmicas de adsorção, que relacionam a quantidade de material adsorvido em relação a concentração, para substâncias líquidas, ou em relação a pressão parcial, no caso de misturas gasosas.

Os dados de equilíbrio de adsorção, constituem a informação mais importante para o entendimento de um processo de adsorção. As medidas experimentais de isotérmicas de adsorção, fornecem, a uma dada temperatura, a relação existente entre as pressões parciais dos diferentes componentes na fase de fluido e a concentração existente de material adsorvido na superfície sólida, nas condições de equilíbrio [23].

As isotérmicas de adsorção revelam informações importantes para um determinado processo, por exemplo:

- Influência da temperatura e concentração do soluto na sua quantidade absorvida.
- Viabilidade económica do adsorvente, por meio de estimativas da quantidade máxima do soluto que será adsorvido pelo adsorvente.

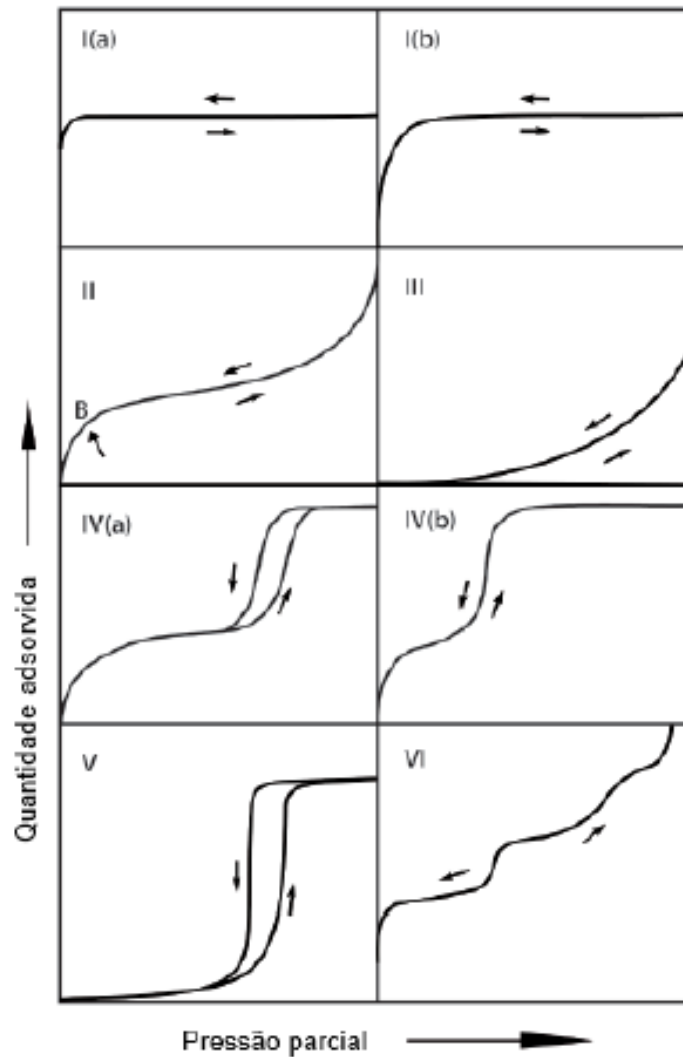


Figura 5.2: Isotérmicas tipo I. Adaptado de [24].

As isotérmicas de adsorção possuem formatos diferentes de acordo com o mecanismo de adsorção dominante, e dependem da natureza do sólido, do seu tipo de porosidade, e do fluido. De acordo com a *IUPAC* as isotérmicas de adsorção são classificadas em seis tipos [24].

As isotérmicas do tipo *I* apresentadas na Figura 5.2 são características de sistemas onde são utilizados adsorventes microporosos, contendo pequenas superfícies externas, tais como zeólitos, e a adsorção é governada pelo volume de microporos acessíveis e não pela área de superfície interna do material, formando apenas uma monocamada.

As isotérmicas do tipo *I(a)* são características de materiais que possuem microporos

estreitos ($largura \approx 1nm$) e as isotérmicas do tipo $I(b)$, são características de materiais com uma distribuição de tamanho de poros com um intervalo maior, abrangendo os microporos largos e possivelmente mesoporos estreitos ($largura \approx 2,5nm$).

As isotérmicas do tipo II são características de sistemas que empregam adsorventes não porosos ou macroporosos, existindo assim uma grande variação no tamanho dos poros. Os pontos de inflexões observados nesses sistemas (B) caracterizam a progressão contínua da adsorção monocamada para a multicamada.

As isotérmicas do tipo III , são convexas ao longo do eixo da pressão parcial, não apresentando pontos de inflexão (B). Nesse caso, as interações adsorvente-adsorbato são fracas, com baixa intensidade, e as moléculas adsorvidas encontram-se agrupadas nos locais mais favoráveis da superfície de um sólido macroporoso ou não poroso.

Isotérmicas do tipo IV , são características de sistemas que utilizam adsorventes mesoporosos. A parte inicial desse tipo de isotérmica é semelhante à parte inicial da isotérmica do tipo II , ocorrendo a adsorção em monocamada, e multicamada a partir do ponto de inflexão. Nas pressões parciais mais elevadas, ocorre a condensação capilar no interior dos poros.

As isotérmicas do tipo $IV(a)$ caracterizam-se pela presença da histerese no momento de condensação capilar, e as isotérmicas do tipo $IV(b)$ são encontradas em materiais com mesoporos de menor largura, quando comparados aos materiais que originam a isotérmica do tipo $IV(a)$.

Isotérmicas do tipo V relacionam-se com as isotérmicas do tipo III , a baixas pressões parciais, semelhança atribuída às interações adsorvente-adsorbato de baixa intensidade. Nas pressões parciais mais altas ocorre o preenchimento dos poros.

Isotérmicas do tipo VI representam a adsorção em multicamadas em uma superfície não porosa uniforme. A altura do degrau representa uma monocamada formada, e a nitidez de cada degrau depende da temperatura de adsorção e do sistema.

5.1.2 Isotérmica de Langmuir

A isotérmica de *Langmuir*, é um modelo que permite compreender os mecanismos de adsorção em isotérmicas do tipo I, de uma maneira simples.

O modelo de *Langmuir* é descrito da seguinte maneira:

- As moléculas são adsorvidas sobre um número finito de sítios bem definidos;
- Cada sítio adsorve apenas uma molécula;
- Todos os sítios possuem a mesma energia de adsorção, formando assim uma superfície energeticamente homogénea;
- As moléculas adsorvidas não interagem com a vizinhança, a adsorção é independente.

Com estas considerações, a isotérmica de Langmuir é definida pela seguinte equação:

$$\theta = \frac{q}{q_{max}} = \frac{bp}{1 + bp} \quad (5.13)$$

onde p é a pressão parcial, q é a quantidade adsorvida, q_{max} é o número total de sítios por unidade de massa ou volume de adsorvente, $\theta = q/q_{max}$ é o grau de preenchimentos dos sítios e b é a constante de equilíbrio de adsorção.

A constante de equilíbrio de adsorção, b , representa o quão forte uma molécula de adsorbato é atraída sobre uma superfície, e pode ser representado pela equação de *Van't Hoff*:

$$b = b^0 e^{\frac{-\Delta H}{RT}} \quad (5.14)$$

onde b^0 é o fator de frequência da constante de afinidade, R é a constante dos gases perfeitos e T é a temperatura. A energia de interação entre a molécula de adsorbato e do adsorvente, ΔH , é equivalente à variação de entalpia por adsorção física, a qual deve ser negativa devido à natureza exotérmica da adsorção.

A equação de *Langmuir* é muito utilizada para representar o equilíbrio de adsorção, em superfícies homogéneas, em que uma molécula de adsorbato ocupa um local ativo quando adsorvida, sem nenhuma interação com as outras moléculas adsorvidas.

A pressões baixas, a isotérmica de *Langmuir* reduz-se a uma forma linear, *Lei de Henry*:

$$q = q_{max}bp = Hp \quad (5.15)$$

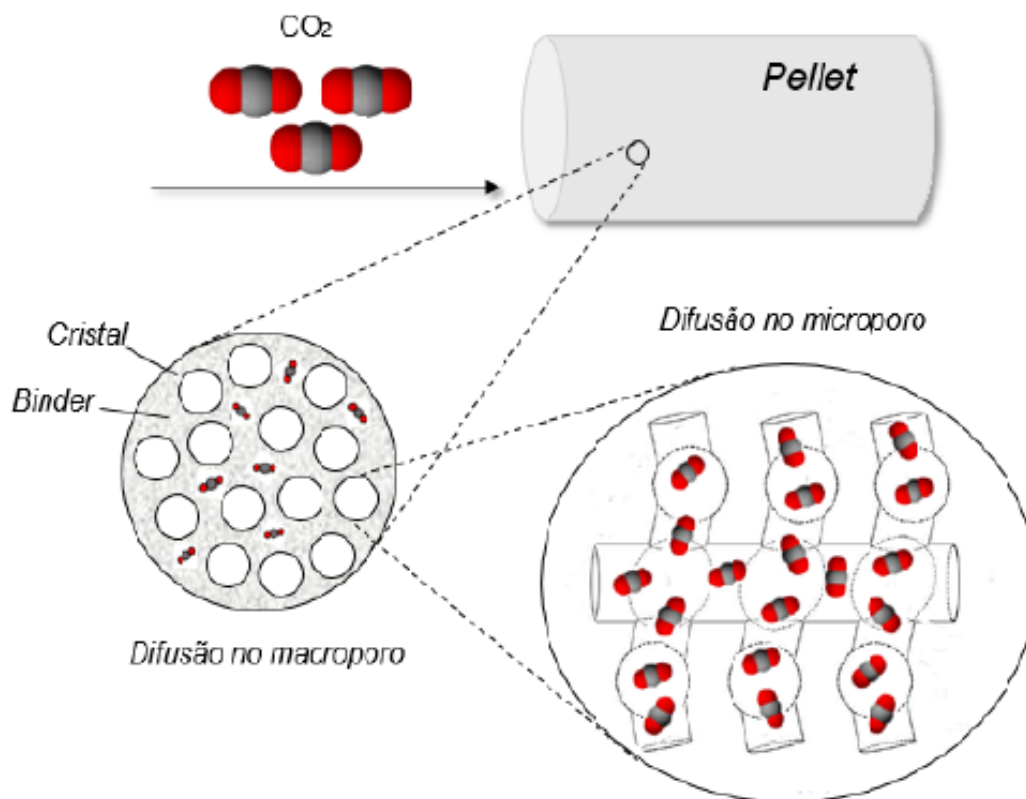


Figura 5.3: Níveis de porosidade da partícula adsorvente e mecanismos de difusão associados. Adaptado de [23].

onde H é a constante de *Henry*.

5.1.3 Transferência de Massa (difusão em sólidos porosos)

O estudo do movimento difusivo de moléculas no interior de um sólido poroso, é de grande importância.

Os adsorventes comercializados para aplicações industriais, são em geral, materiais que possuem uma estrutura porosa bidispersa, mostrada na Figura 5.3, são constituídos de pequenos cristais com microporos no interior de uma partícula, pellets, formando um sistema macroporoso.

Dessa maneira, esses adsorventes oferecem duas resistências difusionais distintas relacionadas a transferência de massa, sendo a resistência no microporo dos cristais (intracristalina) do adsorvente e a resistência difusional nos macroporos (interstícios entre os cristais) do pellet. [23]

Para medir a transferência de massa em sólidos porosos, algumas técnicas são utilizadas, como por exemplo a ressonância magnética nuclear (RMN), método do banho finito, método piezométrico, método cromatográfico, método gravimétrico, técnica de membrana e o método cromatográfico da coluna de comprimento zero.

Capítulo 6

Estudo da adsorção de CO_2 num leito fixo contendo zeólito 4A

Neste capítulo aplica-se o modelo matemático desenvolvido anteriormente ao estudo da adsorção de CO_2 num leito fixo contendo partículas de adsorvente zeólito 4A. O estudo experimental foi desenvolvido no LSRE-IPB por Lopes. [29]

6.1 Parâmetros de Transporte

O modelo matemático desenvolvido contém importantes parâmetros de transporte que influenciam a dinâmica geral da adsorção em leito fixo, como por exemplo o relacionado com o escoamento do gás na coluna e chamado número de Peclet, (que contém o efeito da dispersão axial) Pe e o Coeficiente de Transferência de Massa gás-sólido, k_{LDF} .

Estes parâmetros podem ser calculados através de correlações existentes na literatura assim como a Difusividade Molecular, D_m e a Dispersão Axial, D_{ax} .

6.1.1 Difusividade Molecular

A difusividade molecular foi estimada pela *Teoria de Chapman-Enskog* através da seguinte equação:

$$D_m = \frac{1.86 * 10^{-3} T^{3/2} \sqrt{1/M_1 + 1/M_2}}{p \sigma_{12}^2 \Omega} \quad (6.1)$$

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (6.2)$$

onde D_m é o coeficiente de difusividade molecular em cm^2/s , T a temperatura em K , M a massa molar dos componentes 1 e 2 respetivamente em g/mol , p a pressão em atm , σ é o tamanho característico em Å e Ω é o integral de colisão. [25]

6.1.2 Dispersão Axial

A dispersão axial no leito fixo foi estimada a partir da seguinte correlação:

$$D_{ax} = 0.7 * D_m + 0.5 * d_p * u \quad (6.3)$$

onde D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial em cm^2/s , D_m o coeficiente de difusividade molecular em cm^2/s , d_p o diâmetro da partícula em cm e u a velocidade intersticial expressa em cm/s . [16]

6.1.3 Peclet

O número adimensional de Peclet foi estimado a partir da seguinte equação:

$$Pe = \frac{u * c_c}{D_{ax}} \quad (6.4)$$

onde Pe é o número de Peclet, u a velocidade intersticial em cm/s , c_c o comprimento da coluna em cm e D_{ax} é o coeficiente de dispersão axial em cm^2/s . [16]

6.1.4 Coeficiente de transferência de massa

A taxa de transferência de massa da fase fluida em massa para partículas sólidas geralmente é governada por vários mecanismos sendo o mais importante:

- 1) resistência ao filme fluido externo em torno das partículas;
- 2) difusão intraparticular de solutos.

Um tratamento rigoroso da difusão intraparticular de solutos conduzirá a um modelo de difusão com equações diferenciais parciais que incorporem vários mecanismos e uma nova coordenada radial (se as partículas adsorventes são esféricas ou cilíndricas). Para simplificar a solução, geralmente é utilizado um modelo de taxa linear,

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_{LDF}(q^* - \bar{q}_i) \quad (6.5)$$

onde q^* é a concentração da fase adsorvida das espécies i em equilíbrio com a concentração da fase gasosa, e \bar{q}_i é a concentração média da fase adsorvida das espécies i dentro da partícula. O k_{LDF} é chamado de coeficiente de transferência de massa *Linear Driving Force* (LDF).

Glueckauf mostrou que o parâmetro k_{LDF} é igual a $\frac{15D_c}{r_c^2}$ onde D_c é a constante de difusividade e r_c o raio da partícula.

Neste caso o coeficiente de transferência de massa foi estimado através da *Difusidade de Knudsen* Equação 6.6 e da *Equação de Bosanquet* 6.7:

$$D_k = 9700r_p \sqrt{\frac{T}{M_w}} \quad (6.6)$$

$$\frac{1}{D_p} = \tau_p \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \right) \quad (6.7)$$

Por fim, o k_{LDF} pode ser calculado por a Equação 6.8:

$$k_{LDF} = \frac{15 * \varepsilon_p * D_p}{r_{pa}^2} \quad (6.8)$$

onde D_k é a difusividade de Knudsen em cm^2/s , r_p é o raio do poro em cm , T a temperatura em K , M_w é a massa molecular do gás em g/mol , D_p é a difusividade da partícula em cm^2/s , τ_p é a tortuosidade do poro, D_m o coeficiente da difusividade molecular em cm^2/s , k_{LDF} o coeficiente de transferência de massa em s^{-1} , o r_{pa} é o raio da partícula expressa em cm e o ε_p é a porosidade da partícula. [26]

6.2 Solução numérica do modelo e implementação em Matlab

Para a solução numérica do modelo o sistema de equações diferenciais parciais descritas anteriormente, foi reduzido primeiro a um conjunto de equações diferenciais ordinárias, EDOs, aplicando o *Método das Linhas*.

O *Método das Linhas* é um método semi-discreto, discretizando apenas as derivadas espaciais enquanto a variável temporal mantêm-se constante.

Informações detalhadas do método MOL podem ser encontradas no livro do autor Schiesser [27].

As derivadas parciais espaciais (valor-limite) foram aproximadas algebricamente por diferenças finitas usando as rotinas *dss*, uma biblioteca de rotinas de diferenciação em Matlab, incluindo aproximações de 2^a a 10^a ordem.

O sistema resultante foi integrado usando o integrador rígido, *ode15s*, que faz parte integrante da linguagem de programação MATLAB.

As rotinas *dss* podem ser encontradas na página web do autor Schiesser [28]

6.3 Análise numérica do modelo

Neste Capítulo o modelo matemático é testado com um exemplo numérico que descreve o fenômeno de adsorção de um gás em leito fixo, através do estudo do efeito dos parâmetros Pe (efeito da dispersão axial) e do k_{LDF} nas *curvas de breakthrough*.

Para analisar a importância destes parâmetros na dinâmica geral do leito fixo, por exemplo, a Figura 6.1 mostra o efeito do valor de k_{LDF} a um Pe constante para um $y_{if} = 0.5$ nas *curvas de breakthrough*.

Os valores introduzidos no simulador para gerar as *curvas de breakthrough* estão apresentados na Tabela 6.1. Neste caso a Tabela 6.1 mostra os dados para a simulação da curva de referência apresentada na Figura 6.1.

Tabela 6.1: Valores para simulação da curva de referência.

q_{max}	1	mol/kg
b	0.0001	bar^{-1}
T	313	K
C	74.92	mol/m^3
Q	22	mL/min
P	1	bar
V_c	74.92	cm^3
y_{if}	0.5	-
Pe	50	-
k_{LDF}	1	s^{-1}
ε_b	0.5	-
ρ_b	0.693	g/cm^3

6.3.1 Efeito do parâmetro k_{LDF} nas curvas de Breakthrough

Para a simulação da curva de referência, apresentada na Figura 6.1 e na Figura 6.2 o valor de Pe utilizado foi de 50 com um k_{LDF} de 1 s^{-1} , isto para um $y_{if} = 0.5$ e um $y_{if} = 0.05$, respectivamente. Nesta análise o k_{LDF} varia na gama de valores 0.25 a 5 s^{-1} .

A Figura 6.1 mostra que para um $y_{if} = 0.5$ à medida que o valor k_{LDF} diminui a curva tende a ficar mais dispersiva devido ao aumento da resistência à transferência de massa. Pode-se dizer que o soluto tem tendência a dispersar-se no leito diminuindo a eficiência do processo adsorptivo.

Por outro lado à medida que o valor k_{LDF} aumenta (maior transferência de massa) a curva tende a ficar mais abrupta. Para um $y_{if} = 0.05$ a análise é semelhante mas as curvas são mais dispersas pelo facto da concentração do soluto ser mais baixa.

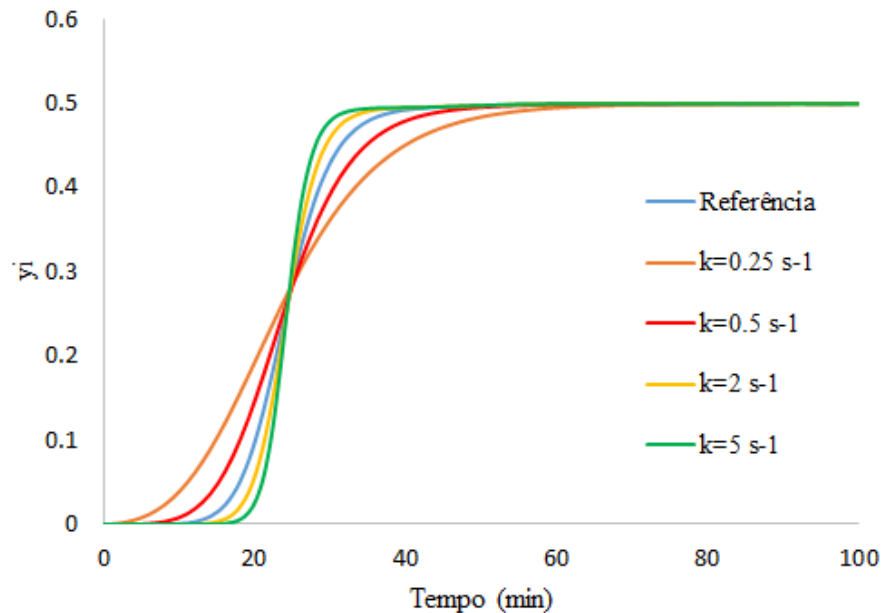


Figura 6.1: Efeito do parâmetro k_{LDF} nas curvas de Breakthrough a Pe constante para $y_{if} = 0.5$.

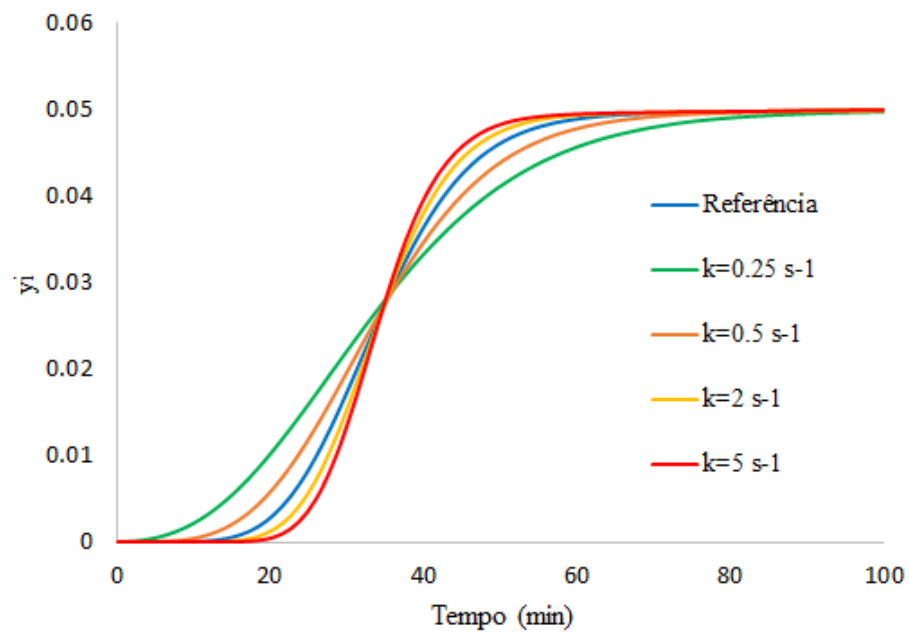


Figura 6.2: Efeito do parâmetro k_{LDF} nas curvas de Breakthrough a Pe constante para $y_{if} = 0.05$.

6.3.2 Efeito do parâmetro Pe (dispersão axial) nas curvas de Breakthrough

Para a simulação da curva de referência apresentada na Figura 6.3 e na Figura 6.4 o valor de Pe utilizado foi de 50 com um k_{LDF} de 1 s^{-1} , isto para um $y_{if} = 0.5$ e um $y_{if} = 0.05$, respectivamente. Nesta análise o Pe varia na gama de valores 5 a 250.

A Figura 6.3 mostra que para um $y_{if} = 0.5$ à medida que o valor Pe diminui a curva tende a ficar mais dispersiva devido ao aumento da dispersão axial no leito.

Por outro lado à medida que o valor Pe aumenta a curva tende a ficar mais abrupta, devido à diminuição da dispersão axial no leito. Para um $y_{if} = 0.05$ a análise é igual ao caso anterior com um $y_{if} = 0.5$.

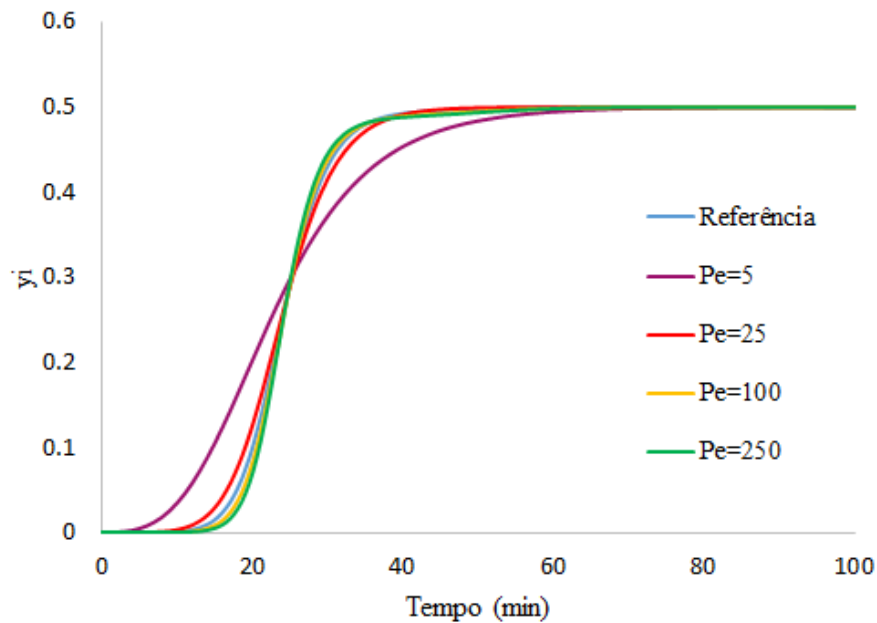


Figura 6.3: Efeito do parâmetro Pe nas curvas de Breakthrough a k_{LDF} constante para $y_{if} = 0.5$.

Os exemplos numéricos apresentados mostram a robustez do modelo matemático e respectiva solução numérica para prever o comportamento dinâmico da adsorção de gases em leito fixo, em diferentes condições operatórias. O modelo será usado no capítulo seguinte para estudar o caso real da adsorção de CO_2 num leito fixo contendo zeólito 4A.

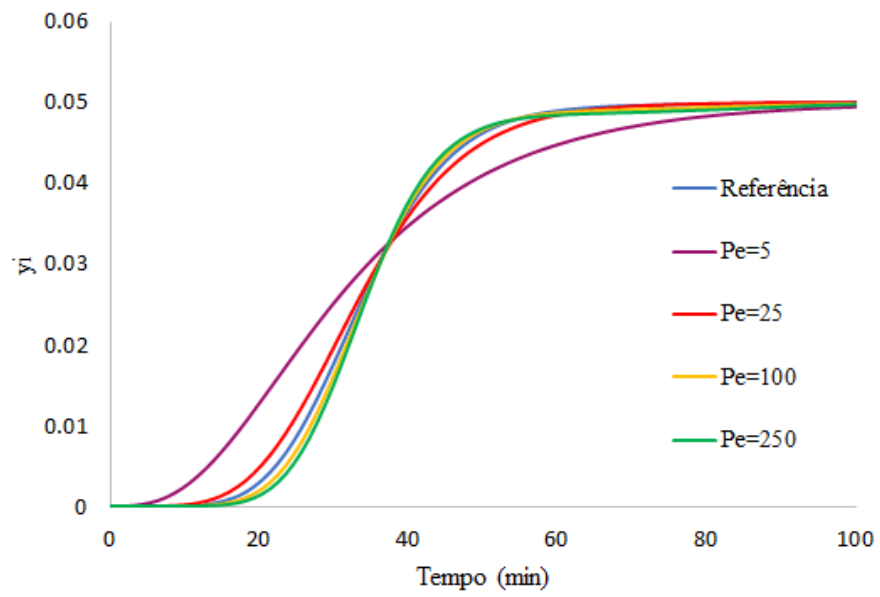


Figura 6.4: Efeito do parâmetro Pe nas curvas de Breakthrough a k_{LDF} constante para $y_{if} = 0.05$.

6.3.3 Parâmetros do modelo

Para simular as curvas de breakthrough do CO_2 no zeólito 4A é necessário estimar uma série de parâmetros de transporte e de equilíbrio.

As tabelas a seguir apresentadas, apresentam todos os valores calculados para os parâmetros de Difusividade Molecular D_m , Dispersão Axial D_{ax} , Peclet Pe e Coeficiente de Transfênciade Massa k_{LDF} .

Tabela 6.2: Valores da Difusividade Molecular para as diferentes experiências de leito fixo do CO_2 no zeólito 4A.

	Difusividade Molecular* (cm^2/s)		
	313K	373K	423K
Run 1	0.63	0.85	1.05
Run 2	0.63	0.85	1.05
Run 3	0.32	0.42	0.52
Run 4	0.16	0.21	0.26
Run 5	0.14	0.19	0.23
Run 6	0.13	0.17	0.21

***Valores calculados a partir da Equação 6.1.**

Tabela 6.3: Valores da Dispersão Axial para as diferentes experiências de leito fixo do CO_2 no zeólito 4A.

	Dispersão Axial* (cm^2/s)		
	313K	373K	423K
Run 1	0.46	0.61	0.75
Run 2	0.45	0.6	0.74
Run 3	0.23	0.31	0.38
Run 4	0.12	0.16	0.19
Run 5	0.11	0.15	0.18
Run 6	0.1	0.13	0.16

***Valores calculados a partir da Equação 6.3.**

Tabela 6.4: Valores de Peclet para as diferentes experiências de leito fixo do CO_2 no zeólito 4A.

	Peclet*		
	313K	373K	423K
Run 1	8.1	7.3	6.7
Run 2	4.3	3.8	3.5
Run 3	8.4	7.5	6.9
Run 4	16.2	14.5	13.4
Run 5	26.4	23.8	22
Run 6	25.8	23.3	21.6

*Valores calculados a partir da Equação 6.4.

Tabela 6.5: Valores de k_{LDF} para as diferentes experiências de leito fixo do CO_2 no zeólito 4A.

	Coeficiente de Transferência de Massa* (s^{-1})		
	313K	373K	423K
Run 1	0.336	0.366	0.390
Run 2	0.336	0.366	0.390
Run 3	0.335	0.366	0.390
Run 4	0.333	0.364	0.389
Run 5	0.333	0.364	0.388
Run 6	0.333	0.364	0.388

*Valores calculados a partir da Equação 6.8.

6.4 Equilíbrio de Adsorção do CO_2 no zeólito 4A

A Figura 6.5 mostra as isotérmicas de adsorção do CO_2 no zeólito 4A obtidas por Carlos [29], indicando claramente que estamos lidando com isotérmicas do tipo *I*.

As isotérmicas foram modeladas com a isotérmica de *Langmuir*.

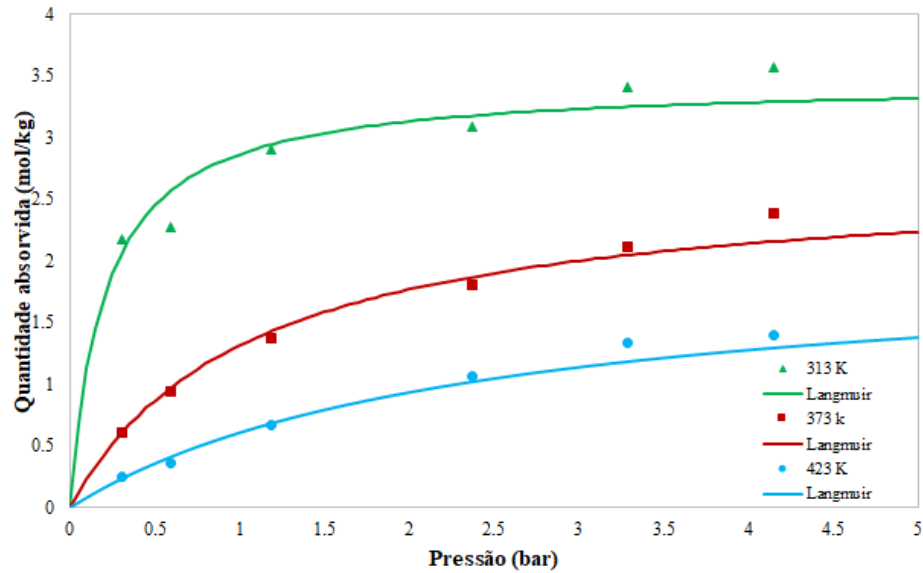


Figura 6.5: Isotérmicas de adsorção do CO_2 , no zeólito 4A.

A quantidade de material adsorvido é representado em termos de moles de CO_2 adsorvido por kg de adsorvente.

Tabela 6.6: Parâmetros do modelo de Langmuir para as isotérmicas de adsorção do zeólito 4A.

Parâmetros do Modelo Langmuir	
$-\Delta H(\text{kJ/mol})$	29.711
Temperatura de 313K	
$q_{\text{max}}(\text{mol/kg})$	3.455
$b(\text{bar}^{-1})$	4.872
$H(\text{mol/kg.bar})$	16.835
Temperatura de 373K	
$q_{\text{max}}(\text{mol/kg})$	2.711
$b(\text{bar}^{-1})$	0.942
$H(\text{mol/kg.bar})$	2.552
Temperatura de 423K	
$q_{\text{max}}(\text{mol/kg})$	2.021
$b(\text{bar}^{-1})$	0.431
$H(\text{mol/kg.bar})$	0.872

Tabela 6.7: Quantidade adsorvida de CO_2 no zeólito 4A

Run	Temperatura (K)		
	313	373	423
CO ₂			
1	2.1783	0.6141	0.2444
2	2.2763	0.9414	0.3626
3	2.9038	1.3687	0.6750
4	3.0938	1.8096	1.0646
5	3.4172	2.1146	1.3389
6	3.5686	2.3899	1.4001

6.5 Curvas de breakthrough do CO_2 no zeólito 4A

As Figuras 6.6, 6.7 e 6.8 mostram as curvas de breakthrough do CO_2 no zeólito 4A medidas por Carlos às temperaturas de 323 K, 373 K e 423 K respectivamente.

As Figuras 6.6, 6.7 e 6.8 indicam que dependendo da temperatura e pressão parcial de CO_2 no leito, o perfil das curvas pode ser disperso ou abrupto. Isto tem a ver com os vários efeitos que governam a dinâmica da adsorção em leito fixo como o equilíbrio de adsorção e o valor dos parâmetros de transporte como o Pe ou o k_{LDF} . A Tabela 6.8 mostra os parâmetros do modelo que se mantêm constante nas simulações, e aqueles que variam.

Tabela 6.8: Parâmetros do modelo para as simulações das curvas de breakthrough do CO_2 no zeólito 4A.

Quantidade máxima absorvida	q_{max}	*	mol/kg
Constante de equilíbrio	b	*	bar^{-1}
Constante de Henry	H	*	$mol/kg.bar$
Calor gerado pela adsorção	$-\Delta H$	29.711	kJ/mol
Concentração	C	*	mol/m^3
Temperatura	T	*	K
Caudal de Hélio	Q_{He}	*	mL/min
Caudal de Dióxido de Carbono	Q_{CO_2}	*	mL/min
Pressão total	P_T	*	bar
Pressão parcial	P_P	*	bar
Volume da coluna	V_c	74.92	cm^3
Fração molar	y_{if}	*	-
Coefficiente de Transferência de Calor	k_{LDF}	*	s^{-1}
Difusidade Molecular	D	*	cm^2/s
Dispersão Axial	D_{ax}	*	cm^2/s
Número de Peclet	Pe	*	-
Porosidade do pellet	ε_b	0.5	-
Densidade bulk	ρ_{bulk}	0.693	g/cm^3
Raio da Partícula	r_{pa}	0.1	cm
Raio do Poro	r_p	4.00E-08	cm
Massa de Zeólito	m	51.9228	g

*Valores que se alteram de experiência para experiência.

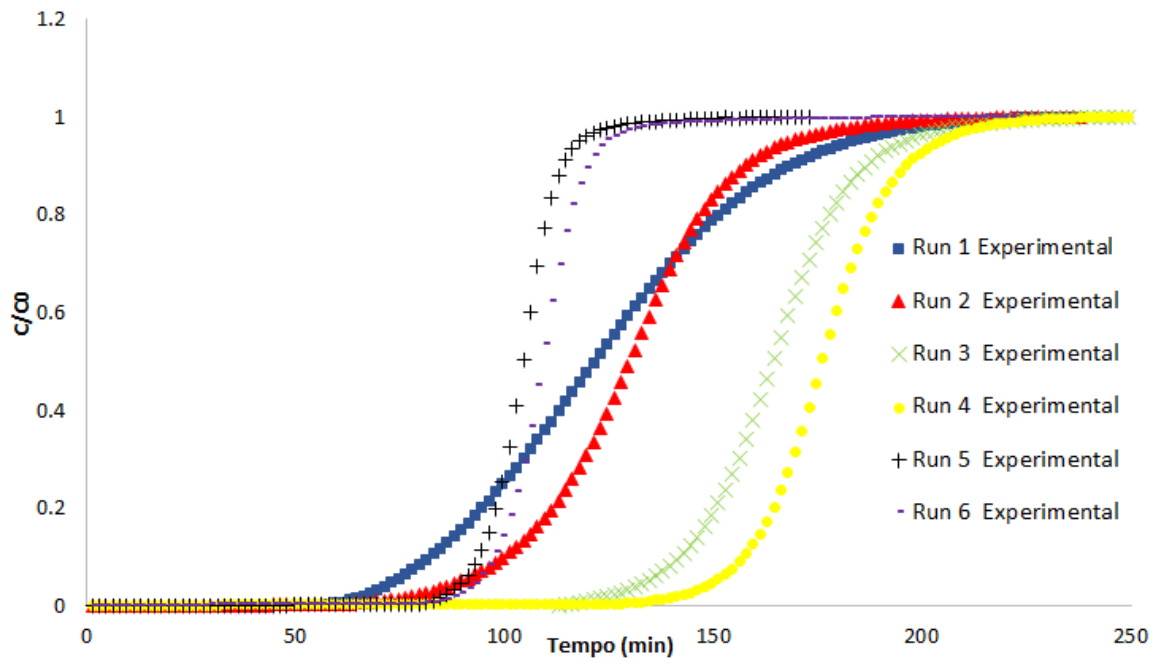


Figura 6.6: Curvas de breakthrough do CO_2 no zeólito 4A experimentais a 313K.

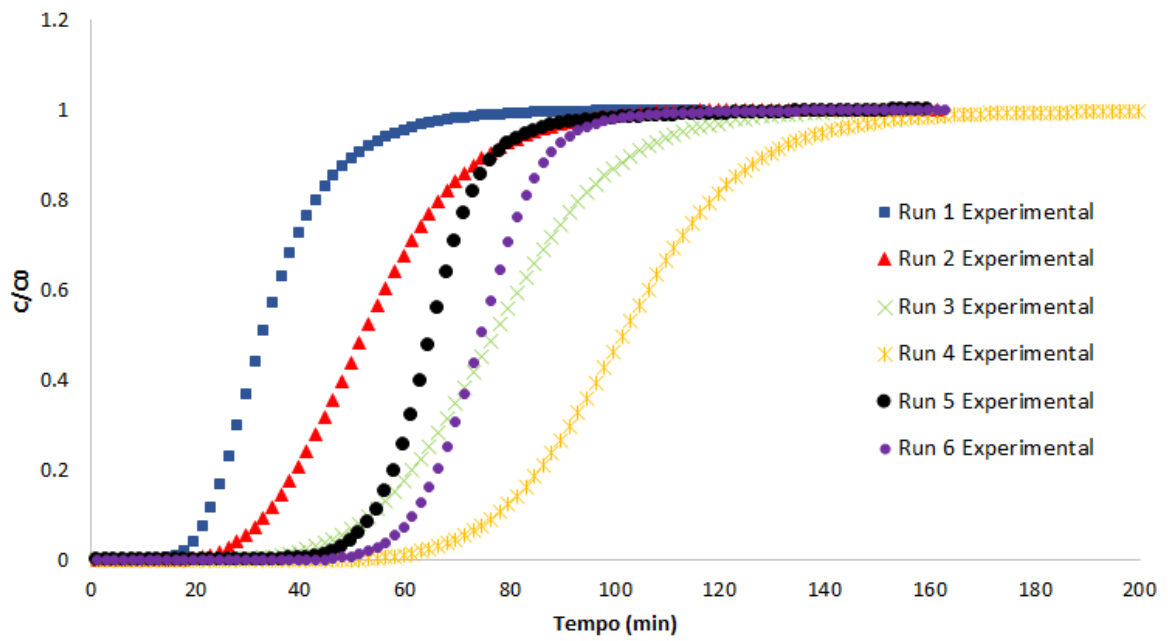


Figura 6.7: Curvas de breakthrough do CO_2 no zeólito 4A experimentais a 373K.

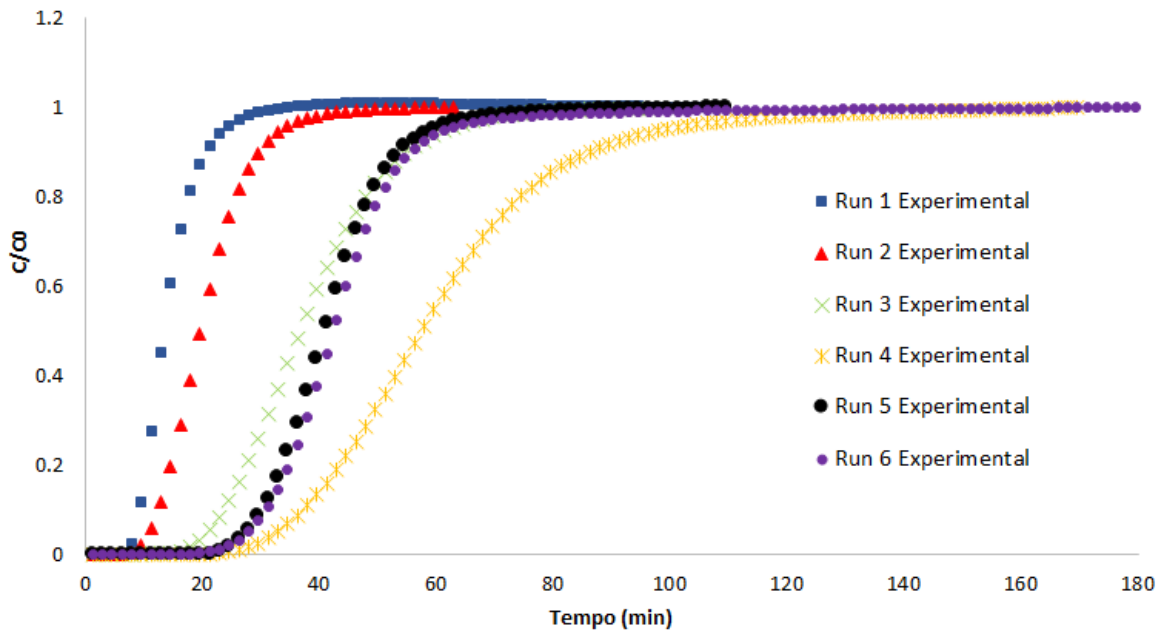


Figura 6.8: Curvas de breakthrough do CO_2 no zeólito 4A experimentais a 423K.

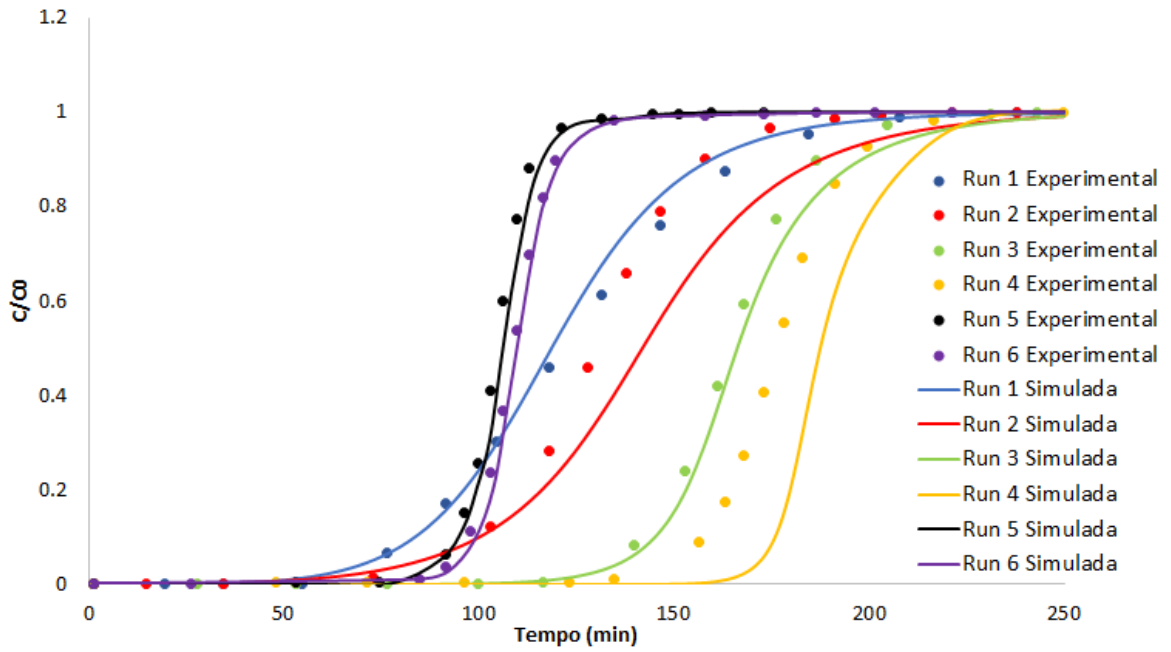


Figura 6.9: Curvas de breakthrough simuladas e experimentais a 313K.

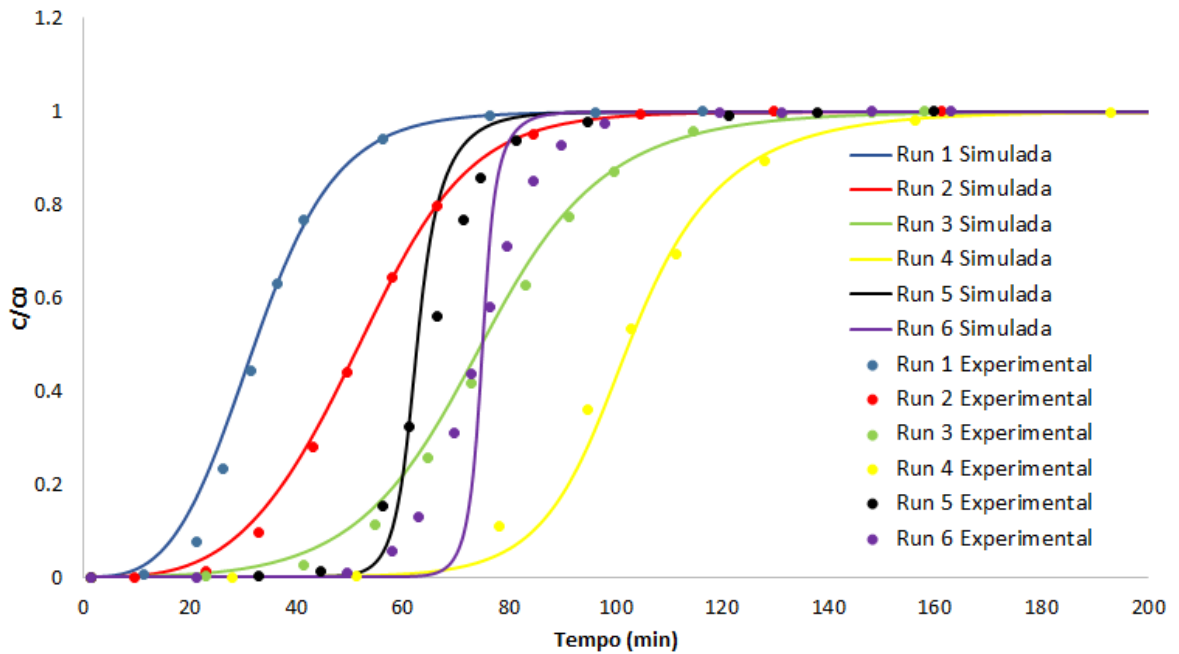


Figura 6.10: Curvas de breakthrough simuladas e experimentais a 373K.

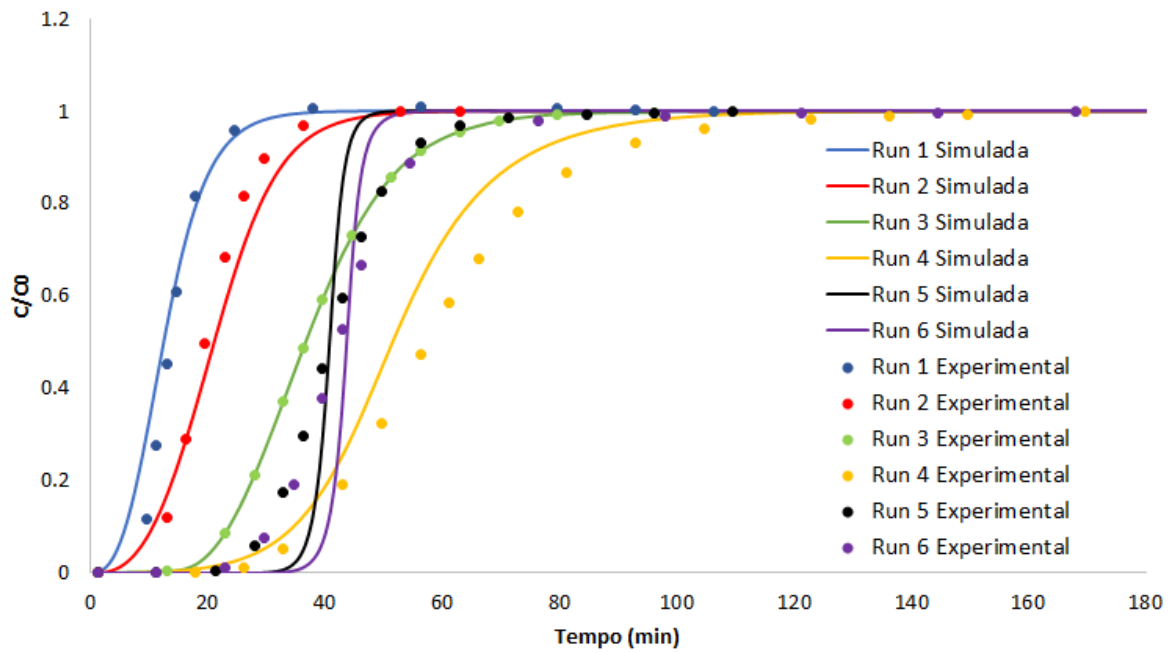


Figura 6.11: Curvas de breakthrough simuladas e experimentais a 423K.

As Figuras 6.6, 6.7 e 6.8 mostram apenas as curvas de breakthrough obtidas experimentalmente, e as Figuras 6.9, 6.10 e 6.11 mostram as curvas de breakthrough experimentais, juntamente com as curvas simuladas.

A Figura 6.6 evidencia uma grande diferença entre o perfil das curvas de breakthrough medidas a pressões parciais altas e baixas de soluto à entrada da coluna. Quando a pressão parcial de soluto é baixa, o perfil da curva de breakthrough é muito disperso e à medida que a pressão aumenta torna-se menos disperso. Este efeito deve-se não só à variação do número de Peclet na coluna (ver Tabela 6.4) que aumenta em função do aumento da pressão parcial de CO_2 no leito (diminuindo o efeito da dispersão axial), mas também ao efeito da curvatura da isotérmica de adsorção que é significativa a 313 K (Figura 6.5).

Quanto maior a pressão do CO_2 maior a curvatura da isotérmica de adsorção, o que torna o fenômeno de adsorção mais favorável, dando origem a curvas de breakthrough menos dispersas. Este efeito é praticamente semelhante às temperaturas de 373 e 423K (Figuras 6.5, 6.7 e 6.8). Os valores do coeficiente de transferência de massa k_{LDF} apresentados na Tabela 6.5 variam entre 0.33 s^{-1} a 313 K e 0.39 s^{-1} a 423 K, podendo dizer-se que são praticamente constantes, pelo que o efeito da variação do perfil de concentração das curvas de breakthrough em função da pressão parcial de CO_2 à entrada da coluna não é influenciado por este parâmetro.

As simulações numéricas das experiências de leito fixo do CO_2 no zeólito 4A, mostradas nas Figuras 6.9, 6.10 e 6.11 comparam bem com os resultados experimentais, demonstrando que o modelo matemático desenvolvido é um bom instrumento para analisar e interpretar a adsorção de gases e líquidos em leito fixo.

Capítulo 7

Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho determinou-se a solução numérica das equações diferenciais parciais acopladas dos balanços de massa e energia resultantes de um modelo de adsorção de gases ou líquidos em leito fixo descrito no Capítulo 4, através da aplicação do método numérico das linhas (MOL) em linguagem de programação MATLAB.

A aplicação do modelo foi ilustrada no estudo de sistema de adsorção de CO_2 em leito fixo contendo zeólito 4A.

Os parâmetros físicos do modelo foram determinados a partir de dados de equilíbrio e cinética de adsorção e também de correlações disponíveis na literatura.

A influência dos vários parâmetros do modelo foi estudada através de exemplos numéricos como: Dispersão axial no leito, resistência à transferência de massa através do modelo "Linear Driving Force - LDF", e tipo de isotérmica de adsorção.

Finalmente o modelo foi validado através da simulação numérica de experiências em leito fixo no sistema CO_2 em zeólito 4A, concluindo-se que os resultados numéricos comparam bem com os experimentais, demonstrando que o modelo matemático desenvolvido é um bom instrumento para analisar interpretar a adsorção de gases e líquidos em leito fixo.

Este trabalho comprova a importância do uso da modelagem matemática para análise e interpretação de dados experimentais e conseqüentemente o desempenho de processos de adsorção.

Trabalhos Futuros

Sugere-se a aplicação do modelo para o estudo da adsorção de misturas multicomponente em leito fixo e também na previsão de parâmetros operatórios de processos de adsorção cíclica como PSA e TSA.

Recomenda-se também verificar o comportamento do modelo com outras isotérmicas de adsorção e outros modelos de transferência de massa mais complexos que o usado no presente estudo (Linear Driving Force).

Anexos

Zeólito 4A

O adsorvente utilizado no trabalho laboratorial desenvolvido pelo autor *Carlos* foi o zeólito *KÖSTROLITH 4ABFK*, mais conhecido como zeólito 4A. Este zeólito é um material microporoso, constituído apenas por cristais de zeólito puro, isto é, não inclui material de ligação ou quaisquer outros componentes aditivos. O material deste adsorvente tem muitos macroporos para transporte molecular, mas não possui mesoporos. No entanto, inclui microporos com aberturas de aproximadamente 4Å de diâmetro. [29]

Tabela 7.1: Dimensões do zeólito

Zeólito 4A	
Raio da partícula (cm)	Raio do poro (cm)
0.1	4E-08

A massa necessária de zeólito para preencher a coluna de adsorção e também a densi-



Figura 7.1: Estrutura do zeólito 4A.

dade bulk (volumétrica), calculada pela Equação 7.1 , são apresentadas na Tabela 7.2.

$$\rho_{bulk} = \frac{m_{ads}}{V_{col}} \quad (7.1)$$

onde m_{ads} representa a massa de adsorvente em g na coluna e V_{col} o volume da coluna de adsorção expressa em cm^3 .

Tabela 7.2: Massa de zeólito utilizada.

Zeólito 4A	
Massa (g)	ρ_{bulk}(g/cm³)
51.9228	0.693

Condições Experimentais

A Tabela 7.3 mostra as condições experimentais usadas para medir as *curvas de breakthrough* do CO_2 no zeólito 4A. Esta tabela inclui pressões totais, pressões parciais, caudais do CO_2 e do gás inerte, He , assim como a fração molar a pressão e temperatura normais, PTN .

Tabela 7.3: Condições experimentais para obtenção das curvas de breakthrough do CO_2 com zeólito 4A.

Run	Q_{H_2}(mL/min)	Q_{CO_2}(mL/min)	P_T(bar)	P_P(bar)	Y_{if}
1	50.00	22.00	1	0.3	0.3
2	15.10	22.00	1	0.59	0.59
3	15.10	22.00	2	1.19	0.595
4	15.10	22.00	4	2.37	0.5925
5	15.10	41.00	4.5	3.29	0.73
6	8.40	41.00	5	4.15	0.83

Bibliografia

- [1] Dantas, T.L.P., Luna, F.M.T., Silva Jr., I.J., de Azevedo, D.C.S., Grande, C.A., Rodrigues, A.E., Moreira, R.F.P.M. (2011). Carbon dioxide-nitrogen separation through adsorption on activated carbon in a fixed bed. *Chemical Engineering Journal*. 169: 11-19.
- [2] Grande, C.A., Lopes, F.V.S., Ribeiro, A.M., Loureiro, J.M., Rodrigues, A.E. (2008). Adsorption of off-gases from steam methane reforming (H_2 , CO_2 , CH_4 , CO and N_2) on activated carbon. *Separation Science and Technology*. 43: 1338-1364.
- [3] Kikkinides, E.S., Yang, R.T., Cho, S.H. (1993). Concentration and recovery of carbon dioxide from flue gas by pressure swing adsorption. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 32: 2714-2720.
- [4] Xu, X., Song, C., Miller, B.G., Scaroni, A.W. (2005). Adsorption separation of carbon dioxide from flue gas of natural gas-fired boiler by a novel nanoporous "molecular basket" adsorbent. *Fuel Process. Technology*. 86: 1457-1472.
- [5] Costa H. R. D. (2009). A modelagem matemática através de conceitos científicos. *Ciências e Cognição*. 14: 114-133.
- [6] Carvalho e Silva M. E. D., Sant'Ana D. C. (2002). A modelagem como ferramenta no ensino da matemática. 2-9.
- [7] Santos Junior C. P. (2011). Modelagem matemática: uma ferramenta importante para aprendizagem do ensino da Matemática no mundo das tecnologias. Conferência Interamericana de Educação Matemática. Universidade Federal de Pernambuco. Brasil. 1-5.
- [8] Matos J. F. (1995). *Modelação Matemática*. Universidade Aberta. Universidade Nova de Lisboa.

- [9] Matos J. F., Carreira, S. P. (1996). *Modelação e Aplicações no Ensino da Matemática: situações e problemas*. Instituto de Inovação Educacional de Lisboa.
- [10] Ponte, J. P. (1992). A modelação no processo de aprendizagem. *Educação e Matemática*. 23: 15-19.
- [11] Gomes H. (2016). *Theoretical Notes on Modelling and Simulation*. Chemical Process Simulation. Instituto Politécnico de Bragança - ESTIG. 4-15.
- [12] <http://betaeq.blogspot.com-sofware-s-gratuitos-e-legalizados.html>. (1/10/18)
- [13] Borba, C.E. (2006). *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Campinas.
- [14] Suzuki, M. (1990). *Adsorption Engineering*. Chemical engineering monographs. Japan. Elsevier. 25: 125-178.
- [15] Thomas, W. J., Crittenden, B. (1998). *Adsorption Technology and Design*. Elsevier Science e Technology Books. 1: 27-102.
- [16] Ruthven, Douglas M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption process*. New York: John Wiley e Sons. 156-206.
- [17] Yusuff, A. S., Popoola, L. T., Omitola, O. O., Adeodu, A. O., Daniyan, I. (2013). *A Mathematical Modelling of Fixed Bed Adsorption Column for Liquid Phase Solute: Effect of Operating Variables*. *International Journal of Scientific e Engineering Research*. 4: 2-4.
- [18] McCabe, W. L., Smith, J. C., Harriot, P. (1993). *Unit operations of chemical engineering*. McGraw-Hill, Inc. 5: 2-10.
- [19] Geankoplis, C.J. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. Mexico. CECSA. 3: 38-115.
- [20] <https://www.dynamicsorption.com/dynamic-sorption-method/breakthrough-measurement/>. (10/10/18)
- [21] Kreyszig, E., Kreyszig, H., Norminton E. (2011). *Advanced Engineering Mathematics*. John Wiley and Sons. 10: 2-12.

- [22] L. Debnath. (2012). Nonlinear Partial Differential Equations for Scientists and Engineers. Linear Partial Differential. Birkkauser. 2: 36-42.
- [23] Bárcia, P. S. (2010). Separation of Light Naphtha for the Octane Upgrading of Gasoline Adsorption and Membrane Technologies and New Adsorbents. Tese de doutoramento. Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.
- [24] Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Reinoso, F. R., Rouquerol, J., Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry. 87: 1051-1069.
- [25] Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N. (2002). Transport Phenomena. Wiley. 2: 152-178.
- [26] Glueckauf, E. (1955). Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography. Transactions of the Faraday Society. 67: 350-359.
- [27] Schiesser, W. E., Griffiths, G. W. (2009). A Compendium of Partial Differential Equation Models: Method of Lines Analysis with Matlab. Cambridge University Press: New York. 3: 1-36.
- [28] Schiesser, W. E., Home Page <https://www.lehigh.edu/~wes1/>. (22/10/17)
- [29] Lopes, C. (2016). Adsorption of CO_2 , CH_4 and N_2 in Zeolite 4A Application to Biogas Upgrading. Dissertação de Mestrado. Escola Superior de Tecnologia e Gestão. Instituto Politécnico de Bragança.