

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Separação de N₂ e CH₄ por adsorção em peneiros moleculares ETS-4

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Instituição Estrangeira

Tiago Miguel da Silva Benigno



Universidad Complutense de Madrid



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Avaliador na FEUP: Alírio Rodrigues

Orientador na UCM: Ismael Águeda

Julho de 2009

Agradecimentos

Ao longo destes cinco meses, foram várias as pessoas que se mostraram incansavelmente disponíveis para colaborar comigo, sendo essenciais na elaboração deste projecto.

Antes de mais, gostaria de agradecer ao Professor Ismael Águeda, pela sua ajuda inesgotável, sendo sempre um grande apoio e proporcionando sempre uma óptima dinâmica de trabalho.

Gostaria também de agradecer ao professor José António Delgado pela sua preciosa ajuda na simulação das curvas experimentais e pela sua disponibilidade para esclarecer algumas dúvidas que surgiam durante estes meses de trabalho.

Queria também agradecer ao professor Alírio Rodrigues, pelas suas sugestões que melhoraram a elaboração deste projecto.

Por último, gostaria de salientar o excelente espírito de equipa e colaboração vivido no Departamento de Engenharia Química na Universidade Complutense de Madrid, essencial para o êxito deste projecto.

Resumo

A separação de azoto e metano é cada vez mais importante na indústria do gás natural. Existe uma grande quantidade de reservas de gás natural que não podem ser utilizadas na actualidade, devido ao seu elevado teor em azoto. O interesse da separação azoto/metano tem suscitado a procura de novos adsorventes, entre os quais os mais promissores são as Cliptinolites e a ETS-4.

A ETS-4 é um titanossilicato microporoso desenvolvido pela *Engelhard Corporation*, cujo tamanho do poro pode ser modificado mediante aquecimento para melhorar a sua selectividade cinética na separação azoto/metano. A maioria dos estudos sobre ETS-4 utiliza cristais sintetizados por aquecimento convencional. A informação disponível sobre as propriedades da ETS-4, especialmente as propriedades difusionais necessárias para a concepção de um leito de adsorção a escala industrial, é escassa.

Neste projecto, os cristais de Na-ETS-4 foram sintetizados por aquecimento com microondas e foram trocados por estrôncio para obter Sr-ETS-4, utilizando também esta nova fonte de aquecimento. Antes da sua utilização nas experiências de adsorção, ambos os materiais foram desidratados para reduzir o seu tamanho de poro e modificar a sua selectividade na separação metano/azoto. Os parâmetros de adsorção e difusão de azoto e metano nestes materiais foram estimados mediante a modelização das curvas de desorção de ambos os gases através de um leito fixo de cristais de ETS-4.

Analisando os resultados obtidos, observa-se que os adsorventes Na-ETS-4 e Sr-ETS-4, são ambos eficazes para a separação azoto/metano, já que a selectividade referente ao azoto é 6.08 para Na-ETS-4 e 6.88 para SR-ETS-4. As diferenças entre as isotérmicas de CH₄ e N₂ são evidentes e os valores das capacidades de adsorção para o azoto são muito superiores às capacidades de adsorção para o metano. Este resultados obtidos, sugerem que a temperatura de desidratação empregue em ambos os adsorventes promove a contracção necessária do poro para a sua aplicação na separação azoto/metano.

Palavras-chave (Tema): ETS-4, Metano, Azoto, Adsorção, Difusão

Abstract

The separation of nitrogen from methane is becoming increasingly important in the natural gas industry. There exists a large amount of natural gas reserves that cannot be used at present, because of their high nitrogen content. The interest of the nitrogen/methane separation has prompted the search of new adsorbents, among which ion-exchanged clinoptilolites and ETS-4 are the most promising ones.

ETS-4 is a microporous titanium silicate developed by Engelhard Corporation, which possesses a small pore network, the size of which can be reduced by heat treatment to improve its kinetic selectivity in nitrogen/methane separation. Most of the reported studies about ETS-4 employ crystals synthesized with conventional heating. Furthermore, information available on the adsorption properties of ETS-4, especially the diffusion properties necessary to design a commercial adsorption process, is scarce.

In this work, Na-ETS-4 crystals have been synthesized by microwave heating and have been exchanged with Strontium to obtain Sr-ETS-4 using also microwave heating. Both materials have been dehydrated to reduce their pore size in order to enhance the selectivity in methane / nitrogen separation. The adsorption and diffusion parameters of nitrogen and methane on these materials have been estimated by modeling the desorption breakthrough curves of both gases using a fixed bed of ETS-4 crystals.

The results show that the adsorbents Na-ETS-4 and Sr-ETS-4 are both effective for separating mixtures N₂/CH₄ as the selectivity to nitrogen is 6.08 for Na-ETS-4 and 6.88 for Sr-ETS-4. The differences between the isotherms of CH₄ and N₂ are clear and the values of adsorption capacities for N₂ are much higher than the adsorption capacity of CH₄. These results prove that the heat treatment of microwave-synthesized Na-ETS-4 and Sr-ETS-4, promoted the required pore shrinkage in this material for its application in nitrogen/methane separation.

Keywords: ETS-4, Methane, Nitrogen, Adsorption, Diffusion

Índice de figuras

Figura 1 - Consumo mundial de energia	1
Figura 2 - Relação entre a produção e o abastecimento de gás natural através dos anos	3
Figura 3 - Esquema do funcionamento do peneiro molecular ETS-4.	7
Figura 4 - Instalação experimental	9
Figura 5 - Imagem dos controladores de fluxo mássico utilizados	10
Figura 6 - Imagem da coluna de adsorção	11
Figura 7 - Imagem da coluna de adsorção	11
Figura 8 - Imagem do cromatógrafo de gases da instalação experimental	11
Figura 9 - Etapas das experiências de adsorção	13
Figura 10 - Gama de temperaturas utilizada na difracção de raios X	15
Figura 11 - Esquema do modelo utilizado	18
Figura 12 - Influência da temperatura de desidratação na estrutura de Na-ETS-4	21
Figura 13 - Influência da temperatura de desidratação na estrutura de Sr-ETS-4	22
Figura 14 - Imagens obtidas através do SEM dos adsorventes sintetizados neste projecto	23
Figura 15 - Recta de calibração de pulsos de metano, variando o caudal de Hélio	24
Figura 16 - Recta de calibração de pulsos de azoto, variando o caudal de Hélio	24
Figura 17 - Experiências com vidro com $Q_{N_2}=3.06 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ variando o caudal de Hélio	25
Figura 18 - Experiências com vidro com $Q_{CH_4}=2.46 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ variando o caudal de Hélio	26
Figura 19 - Valores obtidos para experiências com CH ₄ no leito com vidro	26
Figura 20 - Valores obtidos para experiências com N ₂ no leito com vidro	27
Figura 21 - Ajuste representativo do pico de azoto com um caudal de $78\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de Hélio e simulado com 13 tanques de 0.927 cm^3 cada um	28
Figura 22 - Ajuste representativo do pico de metano, com um caudal de $76.09 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de Hélio e simulado com 14 tanques de 0.873 cm^3 cada um	28
Figura 23 - Estudo de sensibilidade sobre a influência do número de tanques e do volume de cada um na curva simulada	29

Figura 24 - Estudo de sensibilidade sobre a influência do número de tanques e do volume de cada um na curva simulada, mantendo o volume total constante	30
Figura 25 - Isotérmicas de adsorção para N ₂ em Na-ETS-4	32
Figura 26 - Isotérmicas de adsorção para CH ₄ em Na-ETS-4	32
Figura 27 - Isotérmicas de adsorção para N ₂ em Sr-ETS-4	34
Figura 28 - Isotérmicas de adsorção para CH ₄ em Sr-ETS-4	35
Figura 29 - Ajuste das curvas experimentais de N ₂ em Na-ETS-4 para uma temperatura de 35°C, variando caudal de Hélio	38
Figura 30 - Ajuste das curvas experimentais de N ₂ em Sr-ETS-4 para uma temperatura de 50°C, variando o caudal de Hélio	40
Figura 31 - Comparação das curvas simuladas entre o modelo utilizado neste projecto e o proposto como trabalho futuro	47
Figura A.1.1 - Recta de calibração de pulsos para o metano, variando o caudal de Hélio	51
Figura A.2.1 - Recta de calibração de pulsos para o azoto, variando o caudal de Hélio	52
Figura B.1.1 - Valores obtidos experimentalmente de volume morto para experiências com azoto	53
Figura B.2.1 - Valores obtidos experimentalmente de volume morto para experiências com metano	54
Figura C.1.1 - Isotérmica de adsorção de azoto em Na-ETS-4	56
Figura C.2.1 - Isotérmica de adsorção de metano em Na-ETS-4	57
Figura D.1.1 - Isotérmica de adsorção de azoto em Sr-ETS-4	58
Figura D.1.2 - Isotérmica de adsorção de metano em Sr-ETS-4	60
Figura E.1.1 - Ajuste linear múltiplo para o azoto em Na-ETS-4	61
Figura E.1.2 - Ajuste linear múltiplo para o metano em Na-ETS-4	61
Figura E.2.1 - Ajuste linear múltiplo para o azoto em Sr-ETS-4	62
Figura E.2.2 - Ajuste linear múltiplo para o metano em Sr-ETS-4	62

Índice de tabelas

Tabela 1 - Fórmula molecular de Na-ETS-4 e dos materiais intercambiados com Sr	20
Tabela 2 - Características e condições dos parâmetros de modo a estimar-se o volume morto	27
Tabela 3 - Valores simulados para o azoto e para o metano, para experiências com vidro	30
Tabela 4 - Parâmetros obtidos para a regressão múltipla efectuada para Na-ETS-4	33
Tabela 5 - Valores de equilíbrio e selectividade para o adsorvente Na-ETS-4	34
Tabela 6 - Parâmetros obtidos na regressão múltipla efectuada para Sr-ETS-4	35
Tabela 7 - Valores de equilíbrio e selectividade para o adsorvente Sr-ETS-4	36
Tabela 8 - Selectividades no equilíbrio de ambos os adsorventes	36
Tabela 9 - Características dos adsorventes e do leito	37
Tabela 10 - Parâmetros difusionais obtidos para experiências em Na-ETS-4	39
Tabela 11 - Parâmetros difusionais obtidos para o metano em Sr-ETS-4	41
Tabela 12 - Valores da energia de difusão para ambos os adsorventes	42
Tabela 13 - Comparação dos valores obtidos para Na-ETS-4 e os valores encontrados na literatura, a 298 K	43
Tabela 14 - Comparação dos valores obtidos para Sr-ETS-4 e os valores encontrados na literatura	44
Tabela A.1.1 - Dados experimentais para a calibração dos pulsos de metano	50
Tabela A.2.1 - Dados experimentais para a calibração dos pulsos de azoto	51
Tabela B.1.1 - Valores obtidos para o volume morto em experiências com azoto	53
Tabela B.2.1 - Valores obtidos para o volume morto em experiências com metano	54
Tabela C.1.1 - Tabela com os valores experimentais para as isotérmicas de azoto em Na-ETS-4	55
Tabela C.2.1 - Tabela com os valores experimentais para as isotérmicas de metano em Na-ETS-4	56

Tabela D.1.1 - Tabela com os valores experimentais para as isotérmicas de azoto em Sr-ETS-4	58
Tabela D.2.1 - Tabela com os valores experimentais para as isotérmicas de metano em Sr-ETS-4	59
Tabela F.1.1 - Valores obtidos das constantes difusionais de N ₂ em Na-ETS-4	63
Tabela F.2.1 - Valores obtidos das constantes difusionais de N ₂ em Sr-ETS-4	63

Índice

1	Introdução.....	1
2	Estado da arte	3
2.1	A importância da separação N ₂ /CH ₄	3
2.1.1	A importância de gás natural em Portugal.....	4
2.2	Métodos de separação.....	4
2.3	Titanosilicatos	5
2.3.1	ETS-4	6
2.4	Estudos sobre parâmetros difusionais e de adsorção	7
3	Descrição Técnica.....	9
3.1	Instalação de adsorção	9
3.2	Isotermas de adsorção	12
3.3	Técnicas de caracterização	14
3.3.1	Fluorescência de Raios X (FRX)	14
3.3.2	Microscopia electrónica de varrimento de emissão de campo (SEM-FEG).....	14
3.3.3	Difracção de raios X em câmara de alta temperatura.....	14
3.4	Descrição do modelo	16
4	Resultados e discussão	19
4.1	Planeamento das experiências	19
4.1.1	Características dos adsorventes utilizados	19
4.1.2	Calibração	23
4.1.3	Volume morto	25
4.2	Isotérmicas de adsorção	31
4.2.1	Na-ETS-4.....	31
4.2.2	Sr-ETS-4.....	34
4.3	Comparação Na-ETS-4 <i>versus</i> Sr-ETS-4	36
4.4	Estimativa dos parâmetros de adsorção e difusão	37

4.5	Análise dos parâmetros difusionais obtidos.....	42
5	Conclusões	45
6	Avaliação do trabalho realizado.....	46
6.1	Objectivos Realizados.....	46
6.2	Limitações e Trabalho Futuro	46
6.3	Apreciação final	47
	Bibliografia.....	48
	Apêndice	50
	Apêndice A: Calibração	50
	Apêndice B: Volume morto	53
	Apêndice C: Na-ETS-4.....	55
	Figura C.1.2 - Isotérmica de adsorção de metano em Na-ETS-4.	57
	Apêndice D: Sr-ETS-4	58
	Apêndice E: Ajuste Múltiplo	61
	Apêndice F: Cálculo de E_{diff}	63

Notação e Glossário

C	Concentração de adsorvente na fase	Mol·m ⁻³
D _C	Coefficiente de difusividade	m ² ·s ⁻¹
d _i	Diâmetro do leito	m
D _L	Coefficiente de dispersão axial	m ² ·s ⁻¹
E _{Diff}	Energia de activação de difusão	kJ·mol ⁻¹
K _H	Constante de Henry	mol·kg ⁻¹ ·Pa ⁻¹
K ₀	Factor pré-exponencial	Pa ⁻¹
L	Comprimento do leito	m
P	Pressão	Pa
Q	Caudal volumétrico	m ³ ·s ⁻¹
q	Concentração adsorvida	mol·kg ⁻¹
q*	Concentração adsorvida em equilíbrio com a fase gasosa	mol·kg ⁻¹
\bar{q}	Concentração média adsorvida	mol·kg ⁻¹
q _s	Concentração adsorvida máxima	mol·kg ⁻¹
R	Constante dos gases ideais	8.31J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
r _c	Distancia difusional	m
r _p	Raio de partícula	m
T	Temperatura	K
t	Tempo	s
u	Velocidade superficial	m·s ⁻¹
V _T	Volume total	cm ³
x	Coordenada axial adimensional	
x _r	Coordenada radial adimensional	
ΔH	Entalpia de adsorção	kJ·mol ⁻¹

Letras gregas

θ	Ângulo de difracção	
ε	Porosidade de leito	
μ	Viscosidade	Pa·s
ρ	Densidade	Kg·m ⁻³

Índices

0	Inicial
g	Gás
p	Partícula

Lista de Siglas

LDF	Linear Driving Force
FRX	Fluorescência de Raios X
PSA	Pressure Swing Adsorption
DRX	Difracção de raios X
SEM-FEG	Microscopia Electrónica de Varrimento de emissão de campo

1 Introdução

O gás natural é o combustível fóssil de queima mais limpo, uma vez que da sua combustão resultam menores quantidades de óxidos de enxofre e azoto (responsáveis pelas chuvas ácidas) e dióxido de carbono (que é um dos responsáveis pelo efeito de estufa) que o resto dos combustíveis fósseis não nucleares. O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves que se encontra no subsolo, onde o metano tem uma percentagem superior a 70% em volume. ^[1] O gás natural é a terceira fonte de energia mais utilizada a nível mundial.

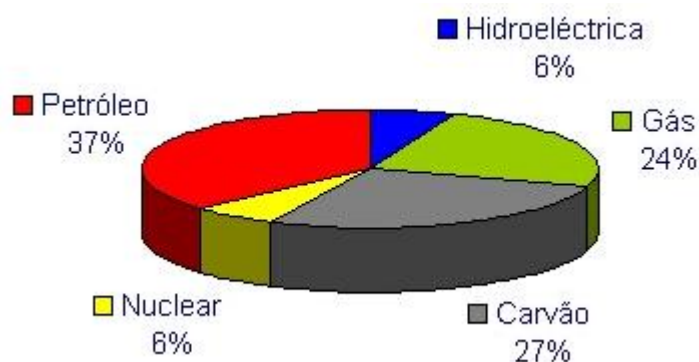


Figura 1 - Consumo mundial de energia. ^[2]

Ao ritmo actual de consumo, as reservas de gás natural a nível mundial, só garantem o abastecimento para os próximos 60 anos. ^[3] Na União Europeia este valor desce até aos 15 anos, uma vez que só se produz 6,5% enquanto se consome 16% do total. É um facto comprovado que as grandes reservas mundiais estão a diminuir, tornando-se necessário procurar novos jazigos ou jazigos de gás natural contaminado que, até agora, não se puderam aproveitar para a obtenção de energia devido ao seu elevado teor em N₂.

O N₂ é um contaminante do gás natural, uma vez que não se queima e portanto, um gás natural com um elevado teor em azoto apresenta um poder calorífico baixo, o que o torna de má qualidade para o seu uso como combustível. A tecnologia mais utilizada para o enriquecimento de gás natural é a destilação criogénica ^[4], no entanto, só é viável quando o caudal a extrair dos jazigos é elevado. Em jazigos onde não se pode alcançar elevados caudais de extracção, esta técnica deixa de ser rentável e a procura de novos processos para o enriquecimento de gás natural é portanto uma tarefa pendente.

Neste sentido, o estudo da separação por adsorção de N₂/CH₄, é de vital importância para o seu aproveitamento como fonte de energia.

Uma tecnologia alternativa para a separação de N₂/CH₄ é a separação mediante o uso de peneiros moleculares, usando ciclos PSA (*Pressure Swing Adsorption*)^[5]. Esta adsorção baseia-se na separação por exclusão molecular, em que os componentes com tamanho molecular semelhante ao tamanho do poro do peneiro são mantidos no seu interior, enquanto que os componentes de maior tamanho são excluídos.^[6]

Um adsorvente usado na actualidade para o processo de separação de azoto/metano, mediante PSA, foi desenvolvido pela empresa *Engelhard Corporation*, que detêm a patente.^[7] Este adsorvente conhecido como ETS-4 (*Engelhard Titanosilicate*), é adequado para a separação destas moléculas (N₂, CH₄) e de outras com tamanhos semelhantes, uma vez que se pode ajustar o tamanho do poro do adsorvente mediante desidratação.^[8,9] Esta propriedade permite que a molécula com um tamanho semelhante ao do poro (neste caso o azoto) possa aceder à estrutura do adsorvente, enquanto que a de maior tamanho (metano) fica excluída.^[6]

Neste projecto realizaram-se várias experiências de adsorção de azoto e de metano em Na-ETS-4 e Sr-ETS-4, variando a temperatura, a pressão parcial e o caudal.

Os cristais de Na-ETS-4 foram sintetizados utilizando aquecimento com microondas e foram trocados depois por estrôncio para obter Sr-ETS-4, também mediante aquecimento com microondas. Ambos os materiais foram desidratados para reduzir o tamanho do poro. Os parâmetros de adsorção e difusionais do azoto e do metano nestes materiais foram estimados modelando as curvas de desorção de ambos os gases através de um processo semi-contínuo de leito fixo de cristais de ETS-4.

2 Estado da arte

2.1 A importância da separação N₂/CH₄

A separação de azoto e metano é cada vez mais importante na indústria do gás natural para a purificação de gás natural e para a recuperação melhorada de petróleo. O gás natural que contem quantidades significativas de azoto necessitam ser melhorados com o fim de terem um poder calorífico mínimo que satisfaça a qualidade requerida nos gasodutos (normalmente menos de 4% de inertes segundo as especificações de gasodutos nos E.U.A.).^[10]

Existe uma grande quantidade de reservas de gás natural que não podem ser utilizadas actualmente, devido ao seu elevado conteúdo em azoto (mais de 10%).^[4] Ao ritmo actual de consumo, as reservas de gás natural a nível mundial só garantem o abastecimento para os próximos 65 anos. Este valor desce até aos 15 anos para a União Europeia.

O gás natural é a segunda fonte energética mais importante na União Europeia depois do petróleo, cobrindo um quarto do total das necessidades energéticas. Estima-se que o consumo de gás natural aumente 26% até 2020, sofrendo, simultaneamente uma diminuição de 43 % na produção própria. Neste sentido, prevê-se que a Europa tenha de investir 25 mil milhões de euros em infra-estruturas para garantir o abastecimento de gás a longo prazo.^[11]



Figura 2 - Relação entre a produção e o abastecimento de gás natural ao longo dos anos.^[3]

É um facto comprovado que as grandes reservas mundiais estão a diminuir, tornando-se necessário procurar novos jazigos ou jazigos de gás natural contaminados. Neste sentido, o estudo da separação por adsorção de N₂/CH₄, é de vital importância para o seu aproveitamento como fonte de energia.

2.1.1 A importância de gás natural em Portugal

O sector de gás natural em Portugal caracteriza-se pela não existência de produção nacional, existindo a necessidade da sua importação. A actividade de importação de gás natural consiste na celebração de contractos com produtores e operadores de gás natural. Actualmente existem dois contratos de abastecimento a longo prazo de gás natural, Sonatrach, empresa Argelina, e com a NLNG, empresa Nigeriana, a primeira para o abastecimento de gás através do gasoduto de Magreb e a segunda em forma de gás liquefeito através de navios metaneiros.^[12]

Estima-se que o consumo de gás natural em Portugal tenha um aumento de 8% até 2010 e de 7% até 2015, muito superior à média Europeia. Segundo vários autores, o mercado de gás natural em Portugal deve crescer de 4,4 mil milhões de metros cúbicos (m³) em 2006 a 8,5 mil milhões de m³ em 2015.^[13]

Para Portugal, um país importador de gás natural, a separação por adsorção de azoto/metano assume também um papel importante, uma vez que lhe permite continuar com a importação de gás e portanto, continuar o seu crescimento a nível interno.

2.2 Métodos de separação

Existem diferentes técnicas para a separação de N₂/CH₄ (*Daiminger e Lind, 2004*). A maior parte dos processos existentes para a retenção de azoto baseiam-se em processos de destilação criogénica, mas dado que não são economicamente rentáveis, salvo quando o caudal a tratar é elevado, estão se procurando novas tecnologias que os substituam.

Os processos de destilação criogénica consistem em muitas etapas e envolvem um elevado gasto energético. Requerem o pré-tratamento da corrente de gás natural para eliminar vapor de água, dióxido de carbono, hidrocarbonetos pesados e aromáticos que podem condensar durante o processo e causar problemas.^[4]

Uma tecnologia alternativa para a separação de N₂/CH₄ é a separação por adsorção mediante o uso de peneiros moleculares. Esta adsorção baseia-se na separação por exclusão molecular, em que os componentes com um tamanho molecular semelhante ao do poro do peneiro ficam retidos no seu interior, enquanto que os componentes de maior tamanho são excluídos.

A separação de N₂/CH₄, através de processos de adsorção, é frequentemente realizada utilizando ciclos PSA (*Pressure Swing Adsorption*). Os ciclos de PSA são frequentemente utilizados na indústria para a separação de gases, como por exemplo, na separação de azoto e oxigénio do ar. O factor mais importante para alcançar uma separação eficaz, é a correcta escolha do adsorvente e das condições óptimas de operação.

2.3 Titanosilicatos

Para que um processo de adsorção seja viável, é necessário um adsorvente com alta capacidade, selectividade e tempo de vida.^[14] Também deve oferecer pouca resistência à transferência de matéria e ser facilmente regenerável. Na indústria são empregues grandes quantidades de adsorventes, sendo os mais utilizados os carvões activados, as aluminas e os zeólitos.

As primeiras referências bibliográficas da síntese dos titanosilicatos, estão relacionadas com a incorporação de titânio na estrutura do zeólito ZSM-5, dando lugar ao TS-1 (*Taramassi et al.*, 1983). Outros autores (*Reddy et al.*, 1992) sintetizaram o conhecido como TS-2, que possui uma topologia MEL (ZSM-11). Nesse mesmo ano, *Davis (Davis, 1992)* incorporou titânio na estrutura da ZSM-48 e do Zeólito β. Paralelamente *Kuznicki* e alguns colaboradores, que com o suporte da empresa *Engelhard Corporation*, desenvolveram uma nova família de titanosilicatos, conhecida como ETS (*Engelhard titanosilicate*), em que os materiais ETS-4 (*Kuznicki, 1990 e Kuznicki et al., 2000*), ETS-10 (*Anderson et al., 1994*) e ETS-6 (*Kuznicki et al., 2003*) são as suas principais contribuições.

Os titanosilicatos ETS são uma família de materiais microporosos cristalinos, cujas aplicações são semelhantes ao dos zeólitos anteriormente mencionados, mas as suas propriedades são diferentes devido principalmente a:

- Estão formados por óxidos de titânio e silício
- Os átomos de titânio apresentam uma coordenação octaédrica e tetraédrica nos átomos de silício.

- Podem-se desidratar reversivelmente (sempre que a temperatura de desidratação não supere um valor limite) sem destruir a sua estrutura, variando o tamanho dos seus poros.

2.3.1 ETS-4

Em 1989 (*Kuznicki*) e 1990 (*Chapman et al.*) publicaram-se dois artigos independentes que tratavam da estrutura de um material sintético que se assemelhava ao mineral zorite. O material sintetizado por *Kuznicki* denominou-se ETS-4 (Na-ETS-4) ^[7], era termicamente instável e apresentava umas propriedades para a adsorção bastante más. Posteriormente, este mesmo autor demonstrou que a troca dos catiões de sódio de ETS-4 inicial por estrôncio, tornava a estrutura mais estável (*Kuznicki*, 2000). Esta nova composição de ETS-4 (Sr-ETS-4) podia desidratar-se, variando o tamanho do poro. Esta possibilidade de variação do tamanho do poro abriu as portas para a síntese de novos peneiros moleculares, como a ETS-6 e ETS-10.

O material sintetizado por *Kuznicki* em 1990, está protegido por uma patente americana pertencente a empresa *Engelhard Corporation*, daí o seu nome “*Engelhard Titanosilicate*”. As melhorias do material patenteado (US-6,068,682) também foram desenvolvidas na mesma empresa. ^[8]

A síntese do material tem como objectivo a sua aplicação para a separação de N₂ do gás natural, uma vez que este material (da família dos titanosilicatos) tem propriedades superficiais excelentes e tem a possibilidade de ajustar o tamanho do poro até ao tamanho que se deseje. O tamanho pode ser ajustado com uma precisão de 0,1 Å. Portanto, a possibilidade de sintetizar um material com um tamanho de poro uniforme e definido, com tanta precisão, é de uma grande importância nos processos de adsorção por exclusão (efeito peneiro molecular).

A empresa *Engelhard Corporation* desenvolveu um processo de separação de N₂ e CO₂ do gás natural, para enriquecê-lo em metano. Este processo é conhecido como *Molecular Gate* ® *Adsorption-based System* ^[4], onde a ETS-4 é a base do sistema. O N₂ e o CH₄ têm um tamanho muito parecido, 3,6 Å e 3,8 Å, respectivamente. A ETS-4, devido a que o seu tamanho de poro pode ser ajustado a 3,7 Å, permite a passagem de N₂ na sua estrutura mas impede a passagem de CH₄, que continua na corrente de gás natural.

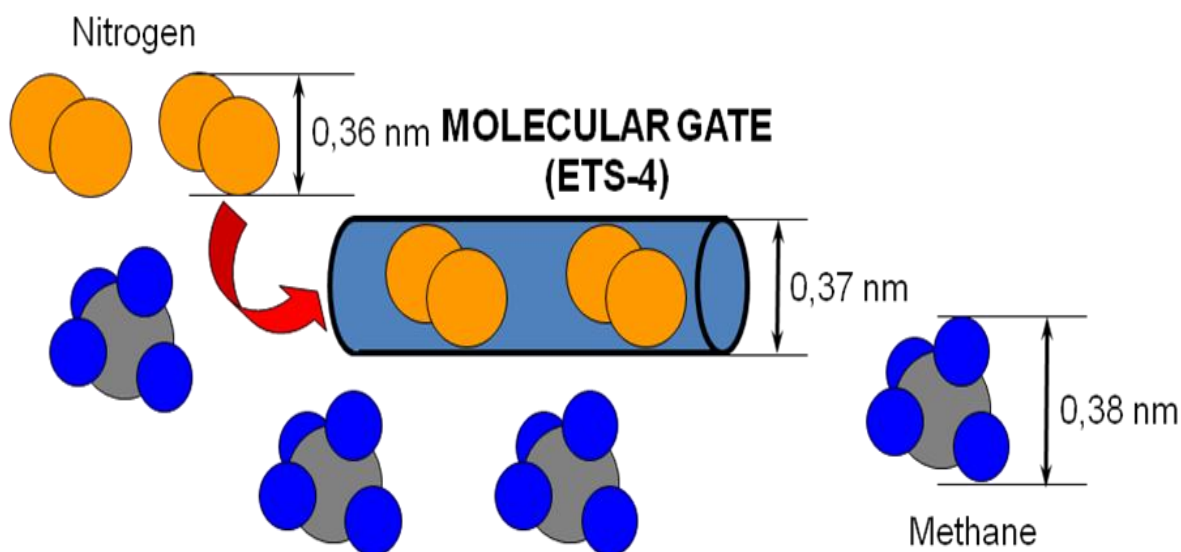


Figura 3 - Esquema do funcionamento do peneiro molecular ETS-4. ^[4]

No peneiro não se produz unicamente a retenção de azoto, como também de moléculas de tamanho inferior ao poro de sua estrutura, como podem ser, o CO₂ (3,3 Å) e H₂O (2,7 Å). A regeneração do material faz-se variando a pressão (*Pressure Swing Adsorption*, PSA).

2.4 Estudos sobre parâmetros difusionais e de adsorção

A informação disponível acerca das propriedades de adsorção de ETS-4, e especialmente das suas propriedades difusionais é muito escassa.

Jayaraman et al. (2004) ^[10] publicaram primeiramente um artigo, onde obtiveram as isotérmicas e as constantes difusionais de azoto e metano em Sr-ETS-4, sintetizada utilizando aquecimento convencional.

Marathe et al. (2005) ^[15,16] estudaram o equilíbrio de adsorção e a cinética de azoto e metano em Na-ETS-4 e Sr-ETS-4, sob a forma de “pellets” com um método volumétrico, tendo em conta o efeito da temperatura de desidratação, e obtendo os correspondentes parâmetros de adsorção e de difusão. Tanto a síntese, como a troca iónica neste estudo foi levada a cabo mediante a utilização de aquecimento convencional.

Delgado et al. ^[17] (2008) publicaram também um artigo, no qual estudaram a adsorção e o cálculo dos parâmetros difusionais de azoto e metano em ETS-4 sintetizada por aquecimento por microondas e intercambiada com estrôncio para obter Sr-ETS-4, utilizando também aquecimento por microondas. A vantagem que apresenta a síntese mediante o uso de microondas é a redução dos tempos de síntese e de intercâmbio iônico. Verificou-se que a adsorção de metano era maior que a de azoto em Na-ETS-4, devido a sua grande polarizabilidade. No adsorvente intercambiado com estrôncio, a adsorção de azoto era mais forte que a de metano, provando que o tratamento de aquecimento a 200°C, promoveu a contracção necessária para a sua aplicação na separação azoto/metano. A razão entre as difusividades de azoto e metano obtidas a 298K são maiores para Sr-ETS-4 devido à contracção do poro que impede a adsorção de metano.

3 Descrição Técnica

3.1 Instalação de adsorção

As experiências de adsorção foram realizadas numa instalação como mostra a figura seguinte (**Figura 4**). A instalação era constituída essencialmente por um sistema de alimentação de gases, uma coluna de adsorção, um sistema de análise de gases à saída e um sistema de medida de caudal de descarga.

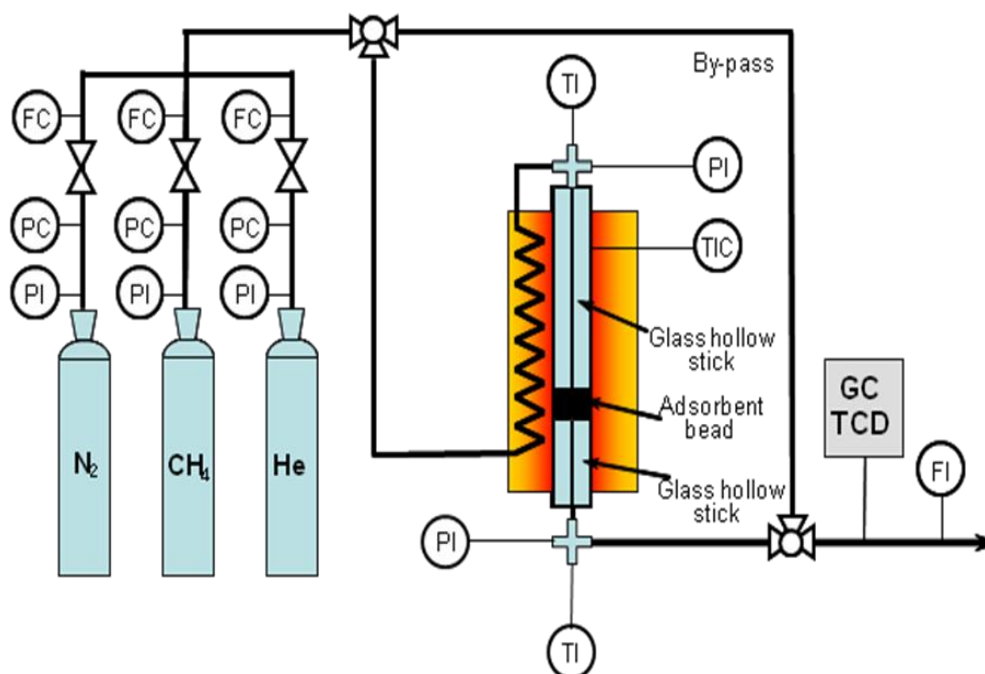


Figura 4 - Instalação experimental

O sistema de alimentação de gases, é constituído por:

- Garrafas de armazenamento dos gases utilizados (fornecedor PRAXAIR); Hélio (99,999%), Azoto (99,99%) e Metano (99,995%).
- Controladores de fluxo mássico para cada uma das linhas de entrada dos gases, de marca *Bronkhost*. Caixa de controlo Modelo FC31 de ICP controlo de processos.

- Duas electroválvulas de três vias, a primeira permite enviar caudal ao cromatógrafo e ao leito de adsorção e a segunda envia ao cromatógrafo a corrente de gases inicial ou de saída do leito de adsorção. Em toda a instalação é utilizada tubagem de aço inoxidável AISI 316.



Figura 5 - Imagem dos controladores de fluxo mássico utilizados.

A coluna de adsorção é constituída pelas seguintes partes:

- Coluna de leito fixo e fluxo descendente, em que no interior se encontra o leito com o adsorvente. A coluna possui um diâmetro interno de 0,9 cm e um comprimento de 25 cm. A coluna situa-se dentro de um forno, em que no interior existe um tubo de diâmetro externo de espiral com 2,24 cm, que tem como missão o acondicionamento térmico da corrente alimentada ao leito.
- Sistema de aquecimento da coluna de adsorção, através de um forno eléctrico cilíndrico de aço refractário e um controlo automático da temperatura. A potência máxima instalada é de 1500W.
- Termopares de *Chromel-Alumel* (“Tipo K”) para medir a temperatura no leito e no forno. Os termopares estão conectados a um controlador Philips (Modelo KS40), no qual se pode programar manual ou automaticamente a acção de controlo (TIC). Os controladores de temperatura actuam sobre um circuito alimentado por uma fonte de corrente alterna (220V).

- Indicador digital onde é indicada a temperatura no leito e no forno.



Figuras 6 e 7 - Imagens da coluna de adsorção.

O sistema de análise de gases à saída é constituído por um cromatógrafo de gases *Varian CP-3800* dotado de um detector de condutividade térmica (TCD), assim como de um *software* para a programação e controle da toma de amostras *online* e da integração dos picos obtidos.



Figura 8 - Imagem do cromatógrafo de gases da instalação experimental.

Por último, o sistema de medida de caudal de gases à saída é constituído por um caudalímetro.

3.2 Isotérmicas de adsorção

As experiências de adsorção realizaram-se na instalação descrita anteriormente (Figura 4) e são constituídos pelas seguintes etapas:

Enchimento do leito e calcinação do adsorvente

Em primeiro lugar, introduz-se no leito aproximadamente 1 g de adsorvente e na parte superior introduz-se uma vareta de vidro de 15 cm de comprimento para evitar volumes mortos. Entre cada uma das zonas do leito é colocada uma pequena quantidade de lã de vidro para manter assim a independência das mesmas. De seguida, calcina-se o adsorvente em atmosfera de hélio. A temperatura de calcinação é de 150°C (Na-ETS-4) e 200°C (Sr-ETS-4) e a duração da mesma é de 12 horas.

Preparação da mistura de alimentação

Finalizada a calcinação, a instalação é arrefecida até à temperatura de adsorção. Uma vez alcançada a temperatura a que se deseja levar a cabo o processo de adsorção-desorção, e esta seja estável, prepara-se a mistura que será alimentada na etapa de adsorção. Para isso, introduz-se na instalação, sem passar pelo leito, um caudal de hélio que será medido à saída. De seguida faz-se passar uma quantidade predeterminada de gás (metano ou azoto, dependendo com qual se esta a trabalhar) e analisa-se a concentração de alimentação no cromatógrafo. O caudal de gás adsorvível determina-se pela diferença entre o caudal total e o caudal de hélio.

Adsorção

Para levar a cabo a adsorção é necessário fazer passar a alimentação pelo leito. Para isso, faz-se uma troca nas electroválvulas de três vias até estarem na posição na qual o fluxo de gases passa pelo leito. Quando a concentração á saída do leito tenha o mesmo valor que a alimentada, o leito estará saturado. Mede-se o caudal de gás á saída, sendo este, o caudal de adsorção.

Purga

Uma vez terminada a experiência de adsorção, isola-se o leito da corrente de gases mediante a troca das válvulas correspondentes, e deixa-se passar o mesmo caudal de hélio pela instalação. A etapa finaliza quando a concentração analisada à saída indica a presença de hélio puro.

Desorção

A desorção do gás adsorvido realiza-se passando hélio pelo leito. Para isso, são accionadas as electroválvulas de três vias até à posição que dirige apenas hélio puro ao leito. Quando a concentração medida for do mesmo valor que a alimentada, o leito estará completamente limpo. Mede-se o caudal de hélio à saída, sendo este, o caudal de desorção.

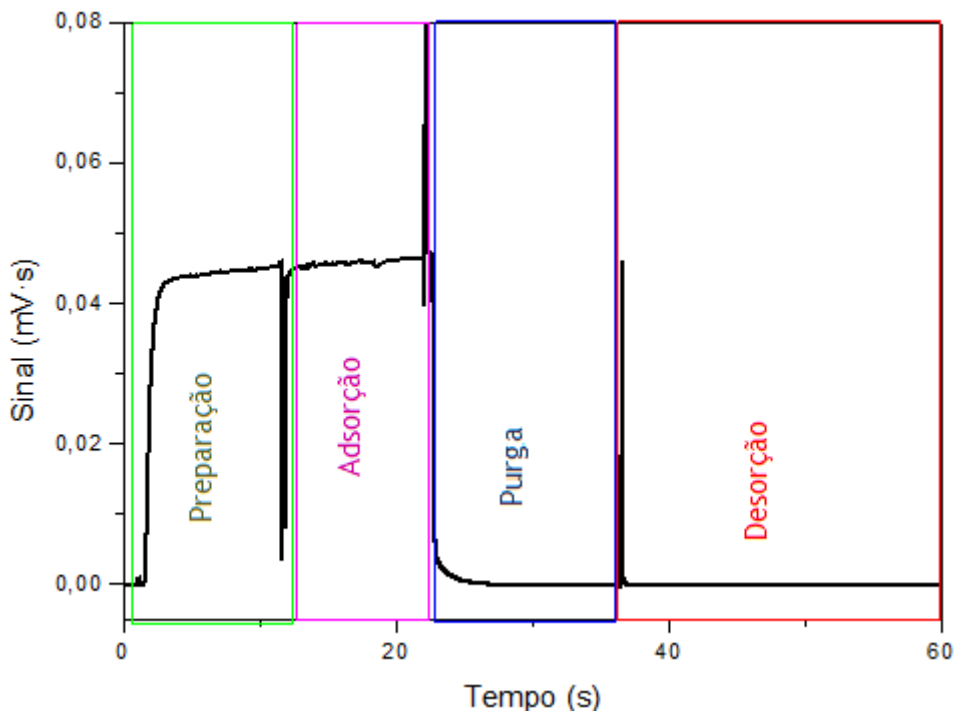


Figura 9 - Etapas das experiências de adsorção.

3.3 Técnicas de caracterização

As técnicas utilizadas na caracterização dos materiais sintetizados são descritas de seguida.

3.3.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição dos sólidos determinou-se por fluorescência de raios X (FRX). As análises foram realizadas no Serviço de Fluorescência da Universidade Complutense em Madrid, num espectrómetro de raios X de comprimento de onda dispersiva Philips, modelo AXIOS com um tubo de raios X de Rh de 4 kW. A concentração dos distintos elementos foi medida utilizando as suas correspondentes linhas espectrais no vazio utilizando uma pastilha de 10 mm de diâmetro das amostras correspondentes.

3.3.2 Microscopia electrónica de varrimento de emissão de campo (SEM-FEG)

A morfologia e tamanho de cristal do material preparado foram determinados a partir das microfotografias realizadas num microscópio electrónico de varrimento de 30kV de emissão de campo JEOL 6330 F, com uma resolução de 12Å e dotado de um detector de electrões retrodispersados (BSE) e de um sistema de microanálises (XEDS).

As amostras prepararam-se dispersando uma pequena porção de material a observar em acetona mediante ultra-sons. Posteriormente, depositaram-se um par de gotas da mistura sobre uma porta amostras de latão e deixaram-se a secar durante uns minutos. Devido à baixa condutividade eléctrica das amostras, estas foram submetidas a um processo de metalização com banho de ouro, utilizando uma metalizadora *Balzers SCD004 Sputter Coater*, durante 5 minutos, com uma corrente de 20 mA a uma pressão entre 0.05-0.08 mbar.

3.3.3 Difracção de raios X em câmara de alta temperatura

A identificação das fases cristalinas e a determinação do grau de cristalinidade dos materiais sintetizados durante a desidratação foram levados a cabo mediante difracção de raios X em câmara de alta temperatura. Para isso, utilizou-se um difractómetro de pó Philips

modelo D5000, munido de um contador de cintilação e cristal analisador de NaF, com uma radiação de CuK_α e filtro de Ni.

Os parâmetros seleccionados para a análise do material são:

- Intervalo de varrimento (2θ): 5° - 50°
- Tamanho de passo: 0,02°
- Tempo de contagem por passo: 1 s
- Gama de temperaturas: 30°C - 300°C (medidas realizadas a cada 50°C como indica a figura seguinte)

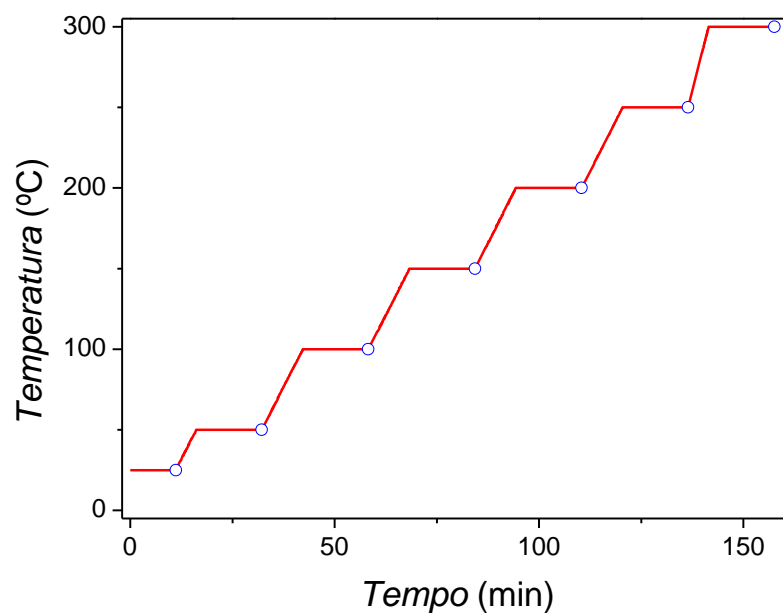


Figura 10 - Gama de temperaturas utilizada na difracção de raios X.

3.4 Descrição do modelo

O modelo utilizado para descrever a dinâmica do processo de adsorção em leito fixo deriva-se a partir dos balanços de massa, energia e quantidade de movimento, incluindo os seguintes pressupostos ^[18]:

- (i) O padrão de fluxo descreve-se como um modelo de fluxo de dispersão axial seguido de um modelo de tanques agitados em serie.
- (ii) Assume-se equilíbrio térmico local entre o gás e as partículas de adsorvente, com troca de calor com o exterior.
- (iii) A velocidade de transferência de massa descreve-se como um modelo linear (aproximação a LDF).
- (iv) A fase gasosa comporta-se como uma mistura de gases ideais.
- (v) A concentração radial e os gradientes de temperatura são desprezáveis.

O balanço de matéria no leito de adsorvente é representado pela equação 1 com as seguintes condições fronteira e inicial:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_L}{L^2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{u}{\epsilon L} \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{1 - \epsilon}{\epsilon} \cdot \rho_p \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x = 0 \quad u(0 - C) = -\frac{D_L}{L} \epsilon \frac{\partial C}{\partial x} \\ x = 1 \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \\ t = 0 \quad C = C_0, \quad q = K_H R T C_0 \end{array} \right.$$

em que C é a concentração de soluto na fase gasosa (mol·m⁻³), x é a coordenada axial adimensional, D_L é o coeficiente de dispersão axial (m²·s⁻¹), ρ_p a densidade da partícula (Kg·m⁻³), ε a porosidade do leito, \bar{q} a concentração adsorvida média e K_H a constante de Henry (kJ·mol⁻¹).

O balanço de matéria nas partículas esféricas é representado pela equação 2 com as seguintes condições fronteira:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \left(\frac{D_c}{r_c^2} \right) \cdot \left(\frac{1}{x_r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial x_r} \left(x_r^2 \frac{\partial q}{\partial x_r} \right) \right) \quad (2)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{3D_c}{r_c^2} \frac{\partial q}{\partial x_r} \Big|_{x_r=1} \\ x = 0 \quad , \quad \frac{\partial q}{\partial x_r} = 0 \\ x = 1 \quad , \quad q = q^* \end{array} \right.$$

onde, x_r é a coordenada radial adimensional e D_c o coeficiente de difusão ($m^2 \cdot s^{-1}$).

Este modelo baseia-se no proposto por Da Silva e Rodrigues^[19], que apresenta várias simplificações para reduzir o tempo computacional: é utilizado um coeficiente de transferência de massa agrupado e assume-se equilíbrio térmico local.

No entanto, este modelo teve que ser melhorado uma vez que o modelo original não descrevia o sinal dos picos quando se utilizavam esferas de vidro. Neste sentido observou-se uma maior dispersão que aquela que o modelo prevê e por isso foram introduzidos à saída do leito uma série de tanques agitados para descrever o sinal obtido na instalação.

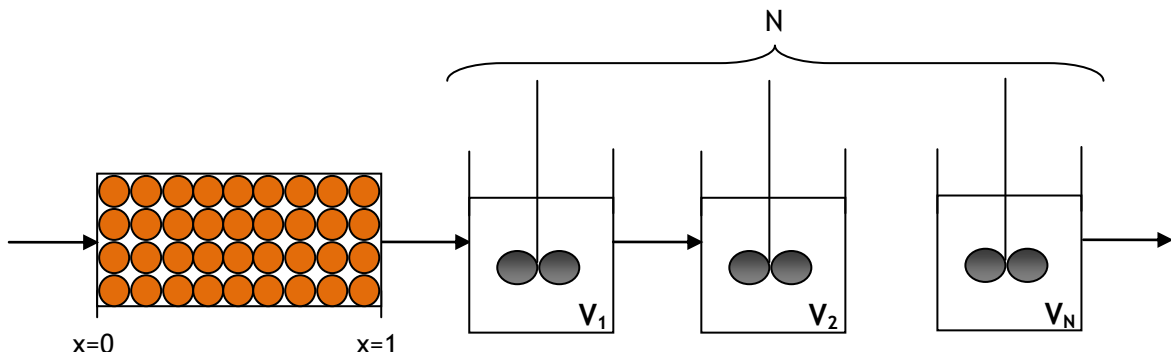


Figura 11 - Esquema do modelo utilizado

O balanço de matéria nos tanques é dado pela seguinte equação:

$$\frac{dC_{T_i}}{dt} = \frac{\left(\frac{u}{\varepsilon_L} \cdot \varepsilon_L \cdot \pi r_x^2\right)}{Q_{H_2}} \cdot \left(\frac{C_{T_{i-1}} - C_{T_i}}{V_T}\right) \quad V_{T_1} = V_{T_2} = V_{T_N} \quad (3)$$

Para resolver este modelo recorreu-se a um método numérico utilizando o programa PDECOL^[20] (FORTRAN versão de 1978), que utiliza uma técnica de colocação ortogonal em elementos finitos.^[21]

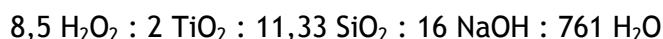
4 Resultados e discussão

4.1 Planeamento das experiências

4.1.1 Características dos adsorventes utilizados

Neste projecto, foram utilizados dois adsorventes distintos, ambos do tipo ETS-4 (*Engelhard Titanosilicate*). Estes adsorventes foram sintetizados e caracterizados nos laboratórios do Departamento de Engenharia Química da Universidade Complutense em Madrid.

A síntese foi realizada tendo em conta o procedimento descrito por Coutinho et al. ^[22], que utiliza sílica gel como fonte de silício e a seguinte composição de gel de partida:



Foram preparadas duas soluções, a primeira contém uma quantidade de soda dissolvida em água desionizada, sobre a qual se acrescenta pouco a pouco a fonte de silício, e a segunda dissolução está formada também pelo resto de soda dissolvida em água sobre a qual se acrescenta a fonte de titânio (butóxido de titânio) gota a gota. Sobre a segunda dissolução, acrescenta-se rapidamente o peróxido de hidrogénio necessário para dissolver o precipitado branco de titânio formado.

Finalmente, misturam-se as duas soluções e a água necessária para manter as relações molares, acrescentando a dissolução que contém a fonte de titânio sobre a que contém a fonte de silício. O conjunto mantém-se em agitação até a turbidez da mesma ser eliminada.

O gel de partida preparado é introduzido no reactor de teflon do sistema de aquecimento por microondas, e mantém-se a uma temperatura de 200°C durante 2 horas. Depois de terminado o tempo de cristalização, o sólido formado é filtrado e lavado com água desionizada até que o pH das águas mães seja neutro. Uma vez lavado é secado a 70°C durante toda a noite.

O intercâmbio iônico é levado a cabo utilizando aquecimento por microondas. Para isso, prepara-se uma dissolução de cloreto de estrôncio em água desionizada de concentração 1 M, a qual se acrescenta uma quantidade de material sintetizado utilizando uma relação de dissolução de sólido de 25 mL/g. A temperatura de intercâmbio é mantida a 200°C durante uma hora.

Uma vez finalizado o intercâmbio, filtra-se o sólido e lava-se com água desionizada em abundância, até à ausência de iões Cl⁻ nas águas mães.

Na tabela que se segue, estão representados os valores obtidos da análise de fluorescência de raios X da amostra inicial e da intercambiada com estrôncio, comparando-se os resultados obtidos com os resultados obtidos num estudo prévio.

Tabela 1 - Fórmula molecular de Na-ETS-4 e dos materiais intercambiados com Sr.

	Massa atômica (g·mol ⁻¹)	Na-ETS-4		Sr-ETS-4		Na-ETS-4 (Delgado et al.) ^[17]	
		g/g·100	Molar	g/g·100	Molar	g/g·100	Molar
Ti	47.88	17.48	0.37	16.5	0.34	21.20	0.44
Si	28.09	24.61	0.88	22.08	0.79	22.80	0.81
O	16.00	44.42	2.78	34.26	2.14	44.98	2.81
Na	22.99	13.33	0.58	0.96	0.04	10.96	0.48
Cl	35.45	-	-	0.49	0.01	-	-
Sr	87.62	0.01	-	25.46	0.29	-	-
Outros	-	0.15	-	0.25	-	0.053	-
Ti/Si			0.42		0.44		0.55
% Intercâmbio			-		95.5		-

Na tabela, observa-se como a relação Ti/Si diminui aumentando a relação de titânio em gel de partida devido ao diferente pH que se obtém. Além disso, o procedimento de intercâmbio mediante microondas é muito efectivo comparado com o aquecimento convencional, uma vez que com um único intercâmbio obtém-se um grau de intercâmbio de 95%, enquanto que outros autores propõem vários intercâmbios para obter um grau de intercâmbio similar (Marathe).

Em primeiro lugar sintetizou-se o adsorvente em forma sódica (Na-ETS-4). Este adsorvente apresenta uma grande instabilidade térmica dado que quando se submete a temperaturas superiores a 150°C perde a sua estrutura, como é visível na seguinte figura, onde se analisa os difractogramas de raios X a diferentes temperaturas.

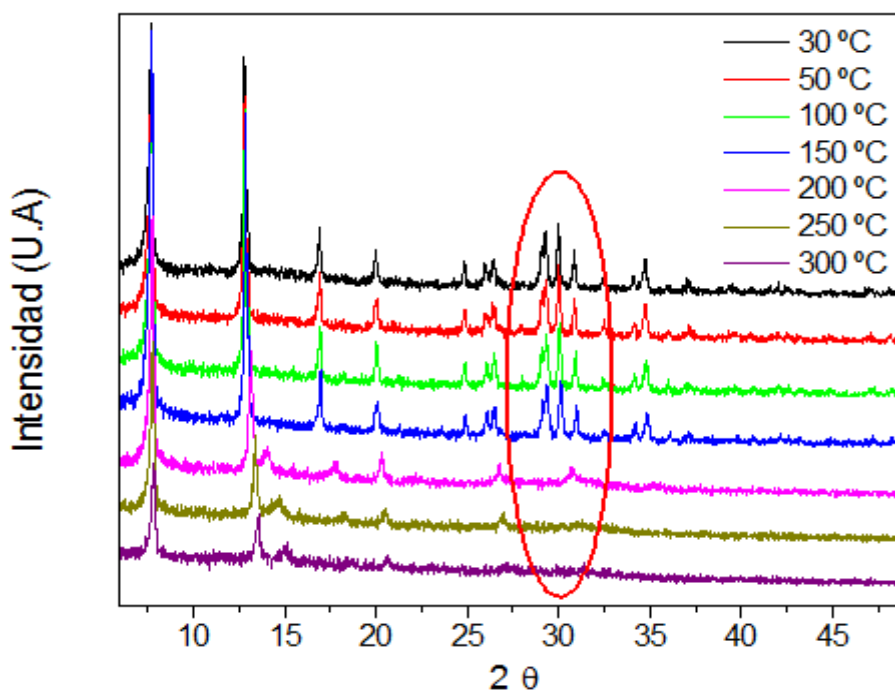


Figura 12 - Influência da temperatura de desidratação na estrutura de Na-ETS-4.

A desidratação a alta temperatura tem como objectivo reduzir o tamanho do poro de adsorvente para que se possa utilizar um peneiro molecular na separação de N₂ e CH₄.

A instabilidade térmica apresentada pelo adsorvente de forma sódica, faz com que seja necessário o intercâmbio de sódio por estrôncio. Na figura seguinte analisam-se os difractogramas de raios X, de modo a verificar-se a influência da temperatura de desidratação na estrutura do adsorvente Sr-ETS-4.

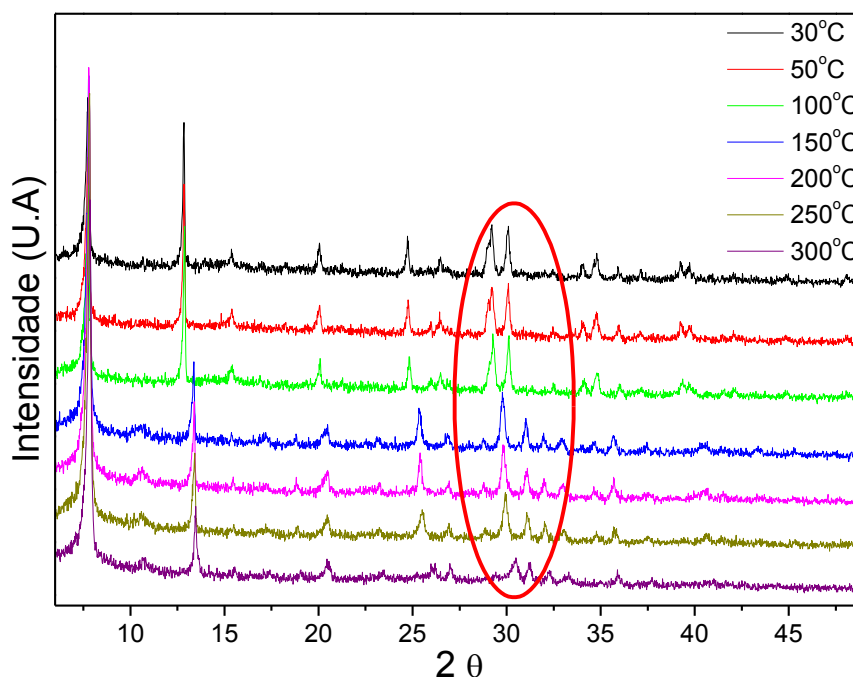


Figura 13 - Influência da temperatura de desidratação na estrutura de Sr-ETS-4

Analisando a figura 13, a estrutura intercambiada com estrôncio tem uma maior estabilidade térmica comparada com a sua forma sódica. O aumento da temperatura produz um arrastamento dos picos para ângulos de difracção maiores, o que implica uma redução dos parâmetros de rede, que é o mesmo que uma contração dos poros do material. Mesmo assim, observa-se uma perda de cristalinidade a temperaturas superiores aos 250°C.

Estudos complementares mostram que até aos 150°C a desidratação da amostra é reversível. No entanto, depois do tratamento a 300°C, a cristalinidade do material de partida não se recupera.

As amostras sintetizadas foram analisadas utilizando microscopia electrónica de varrimento (SEM FEG) e as micrografias obtidas são apresentadas na figura 11. Observa-se como a ETS-4 está constituída por lâminas que se intersectam para formar partículas com 10 µm de raio. As lâminas rectangulares possuem umas dimensões de 10 µm de comprimento, uns 4-5 µm de largura e uma espessura menor que 1 µm. Se compararmos este material com os sintetizados em trabalhos prévios, o seu tamanho de partícula é menor e a sua densidade também é menor, como é observável.

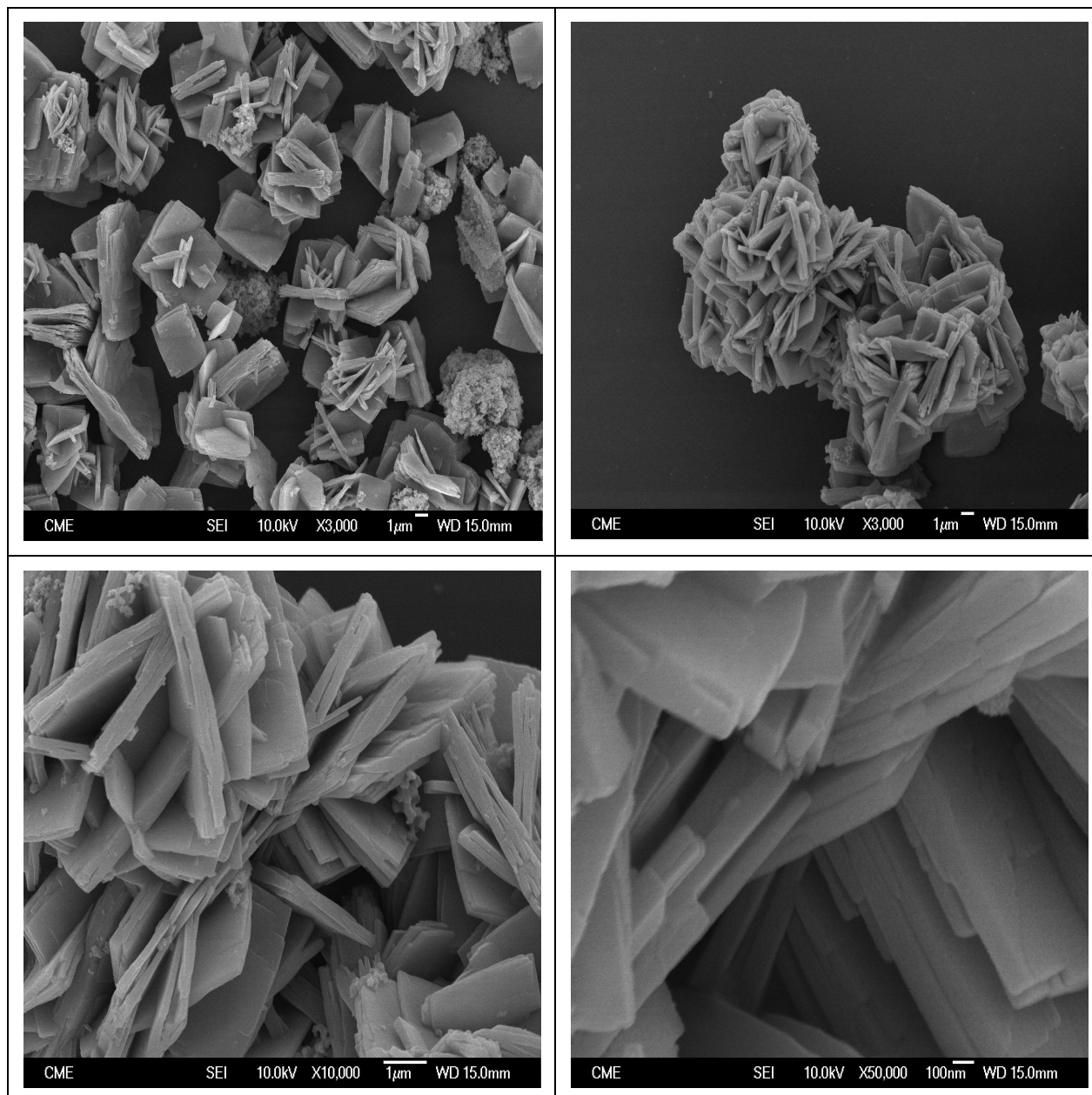


Figura 14 - Imagens obtidas através do SEM dos adsorventes sintetizados neste projecto.

4.1.2 Calibração

Depois de todo o equipamento estar devidamente montado, fizeram-se pulsos de concentração conhecida de metano e azoto, observando-se a resposta dos gases no detector TCD. Realizaram-se experiências com 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, e 5.0 mL de N₂ e CH₄, variando o caudal de hélio em 30, 60 e 90 mL·min⁻¹, de modo a poder verificar-se a influência do caudal de hélio no detector TCD.

Nas figuras seguintes, estão representadas as rectas de calibração de pulsos para o metano e azoto, variando o caudal de hélio.

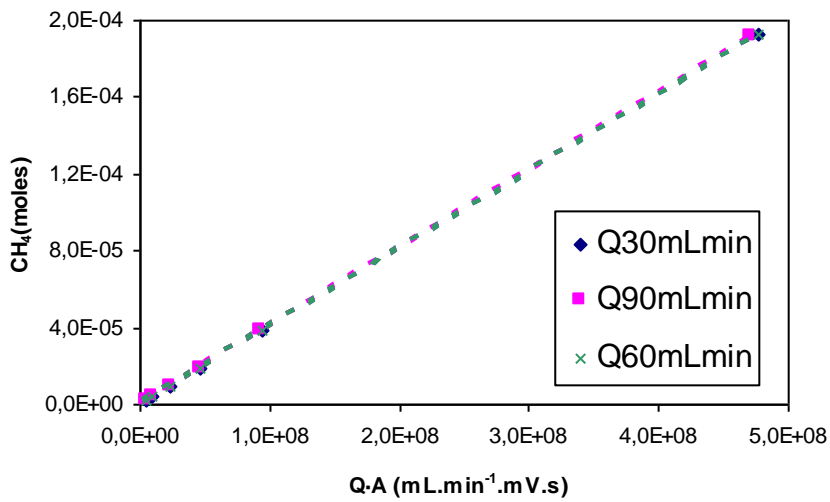


Figura 15 - Recta de calibração de pulsos de metano, variando o caudal de Hélio.

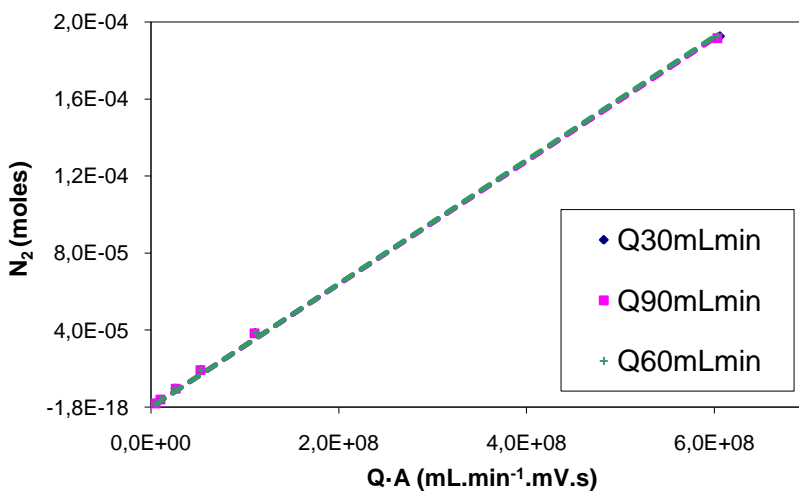


Figura 16 - Recta de calibração de pulsos de azoto, variando o caudal de Hélio.

Analisando as figuras anteriores, verifica-se que o caudal de hélio não influencia a resposta do detector TCD, para as experiências com metano e azoto.

4.1.3 Volume morto

Para estimar os parâmetros das isotérmicas de adsorção e os parâmetros difusionais dos distintos gases em ETS-4, foram modeladas as curvas experimentais de desorção. Para isso foi preciso estimar adequadamente o efeito do volume morto na instalação experimental.

Neste sentido foram realizadas experiências utilizando o mesmo volume de esferas de vidro ($m_{\text{vidrio}}=2.36\text{g}$) que de adsorvente nas experiências de adsorção, supondo que o vidro se comporta como um material inerte. Assim, foram realizadas várias experiências para diversos valores fixos de caudal de azoto e metano, variando o caudal de hélio.

Nas figuras seguintes, encontram-se representados, como exemplo, algumas experiências de N₂ e CH₄ para um determinado valor de caudal de gás, variando o caudal de Hélio.

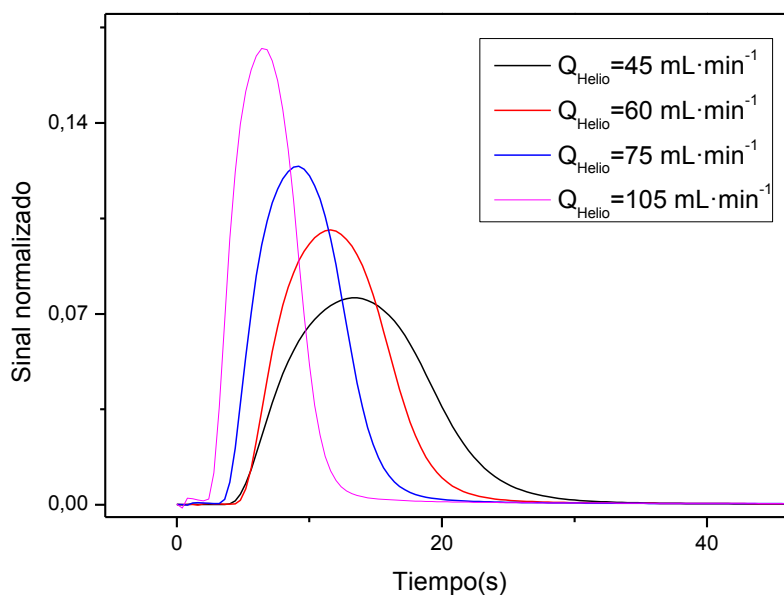


Figura 17 - Experiências com vidro com $Q_{\text{N}_2}=3.06 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ variando o caudal de Hélio.

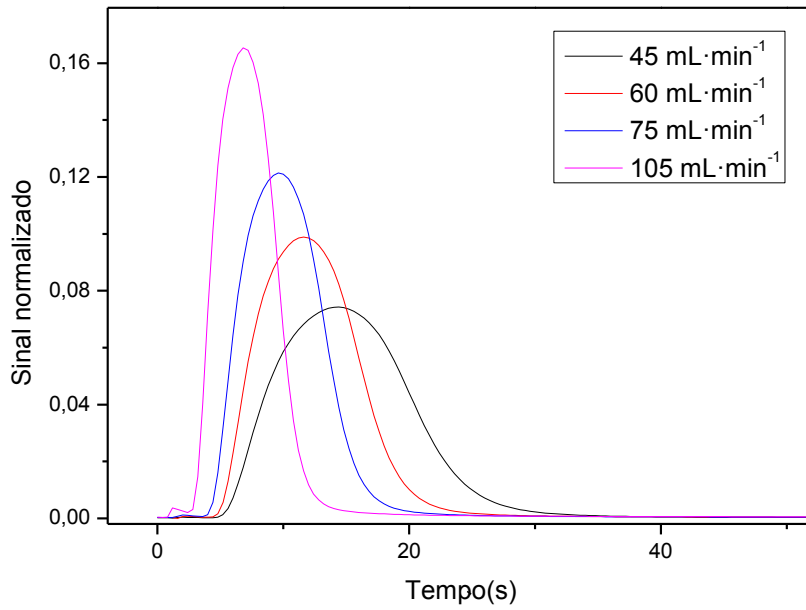


Figura 18 - Experiências com vidro com $Q_{CH_4}=2.46 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ variando o caudal de Hélio

Nos gráficos seguintes, encontram-se os valores de volume morto obtidos experimentalmente para o metano e para o azoto. (Apêndice B)

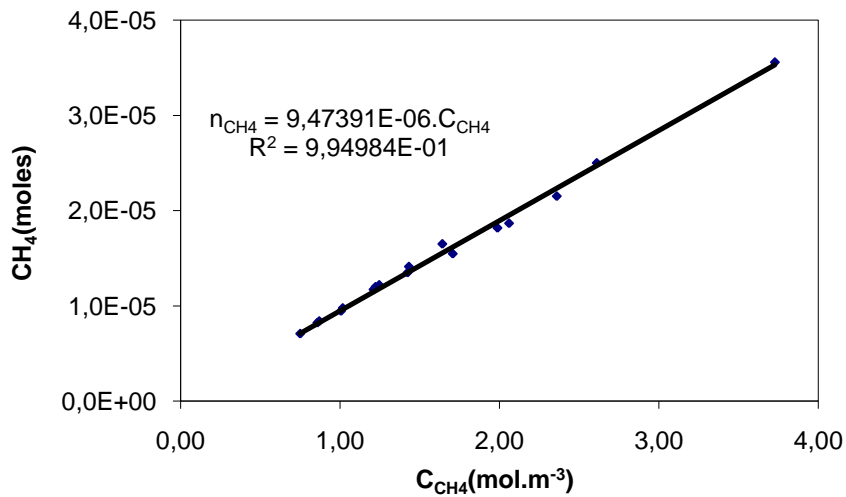


Figura 19 - Valores obtidos para experiências com CH₄ no leito com vidro.

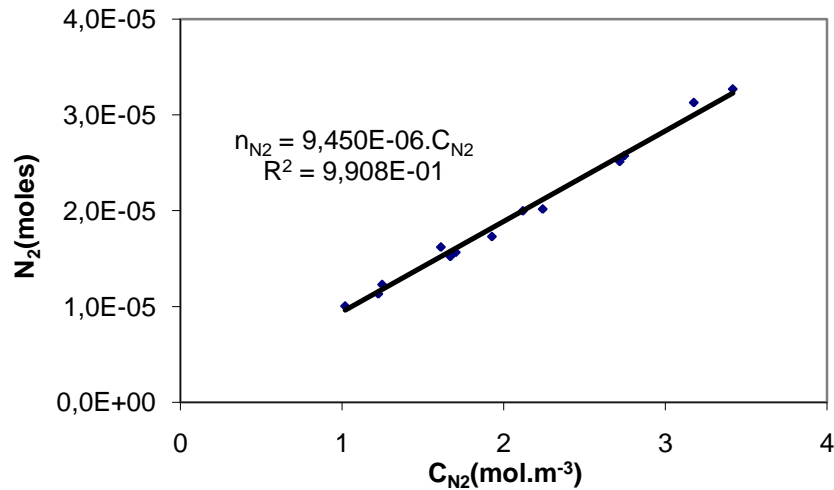


Figura 20 - Valores obtidos para experiências com N₂ no leito com vidro.

Para o cálculo dos parâmetros difusionais, foi proposto um modelo de leito fixo com tanques em série para simular o sinal dos picos de desorção como descrito anteriormente no capítulo 3.4. Variou-se o número de tanques e o volume de cada um deles para que o ajuste seja o melhor possível na zona onde a difusão tem uma maior influência.

Para o ajuste da curva simulada é necessário conhecer as características do leito, assim como a massa e densidade do vidro. Para cada experiência em particular, deve-se conhecer também o caudal de adsorção, fração molar alimentada, temperatura e pressão.

Tabela 2 - Características e condições dos parâmetros de modo a estimar-se o volume morto.

m_{vidro} (g)	2.36
Comprimento_{Leito} (cm)	3.78
Diâmetro_{Leito} (cm)	0.9
Densidade (Kg·m⁻³)	2500
Porosidade (ε)	0.59
T_{Leito} (K)	298

Nas figuras seguintes, encontram-se exemplos de simulações das curvas de desorção de ambos os gases com o leito com partículas esféricas de vidro.

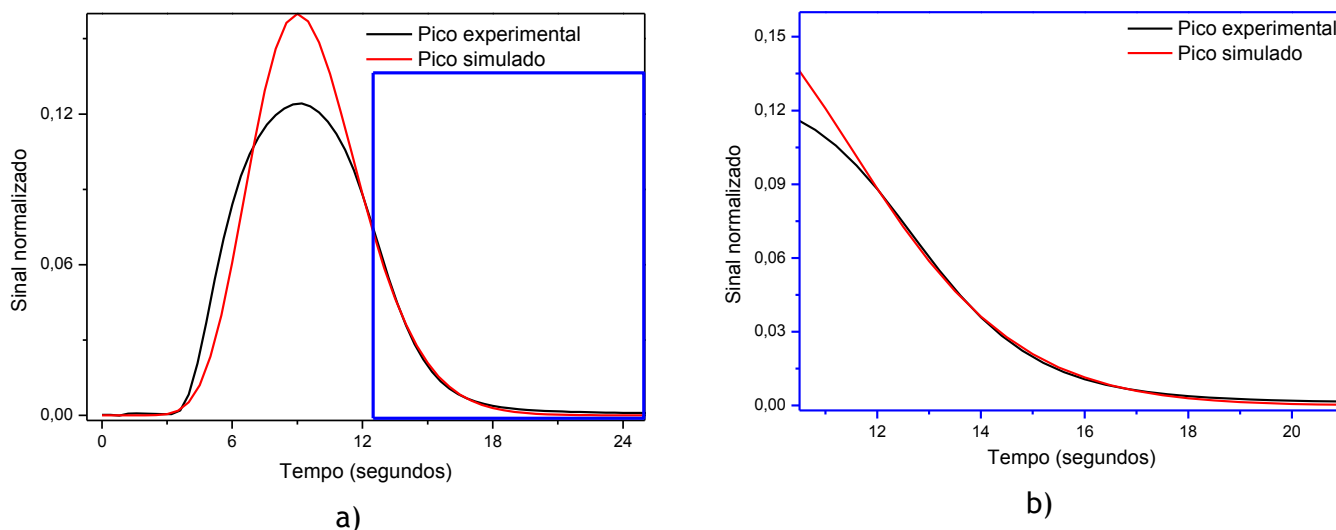


Figura 21 - a) Ajuste representativo do pico de azoto com um caudal de 78mL·min⁻¹ de Hélio e simulado com 13 tanques de 0.927 cm³ cada um; **b)** Visualização do ajuste na zona onde a difusão tem maior influência.

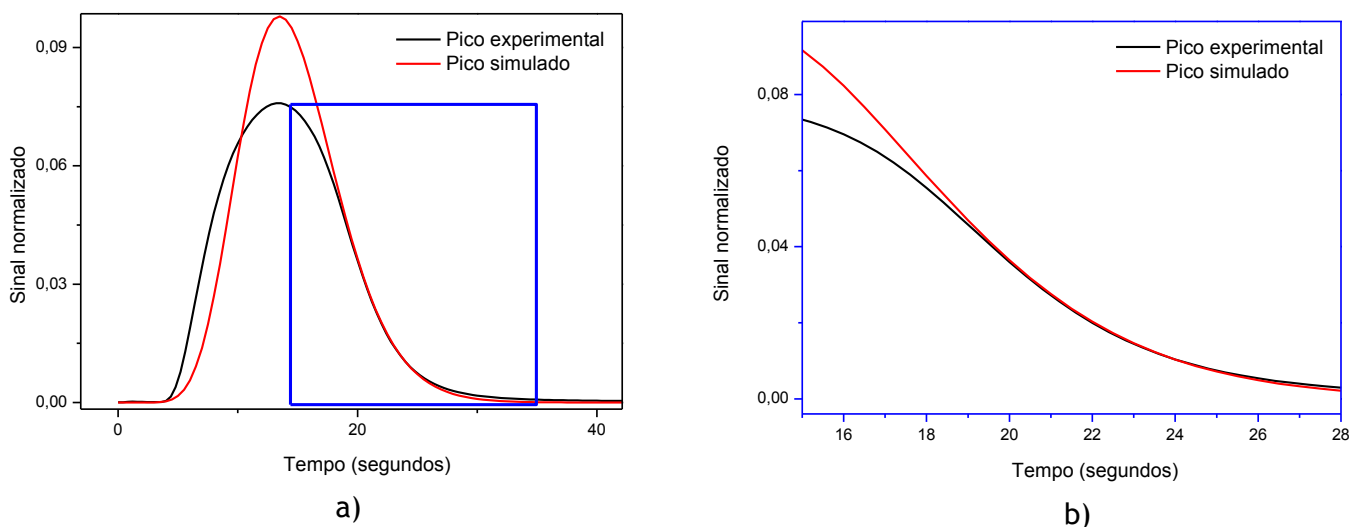


Figura 22 - a) Ajuste representativo do pico de metano, com um caudal de 76.09 mL·min⁻¹ de Hélio e simulado com 14 tanques de 0.873 cm³ cada um; **b)** Visualização do ajuste na zona onde a difusão tem maior influência.

Como se observa nas figuras anteriores, os picos simulados ajustam bastante bem os picos obtidos experimentalmente na zona onde a difusão tem uma maior influência (zona assinalada a azul).

Em ambos os casos tanto o pico experimental como o pico simulado, foram normalizados para que a área tenha valor de um, apesar que visualmente possa parecer que

os picos não apresentam a mesma área. A diferença observada entre os picos, deve-se principalmente a uma diferença de pressão gerada pelas electroválvulas ao serem accionadas, que o modelo não reproduz e que não se observa no manómetro mas sim no detector TCD devido à sua elevada sensibilidade.

Foi feito também, um estudo de sensibilidade sobre a influência do número de tanques e do volume de cada um deles no ajuste da curva de desorção experimental. Na figura seguinte é possível observa-se como ambos os factores têm uma influência bastante grande no ajuste da curva experimental.

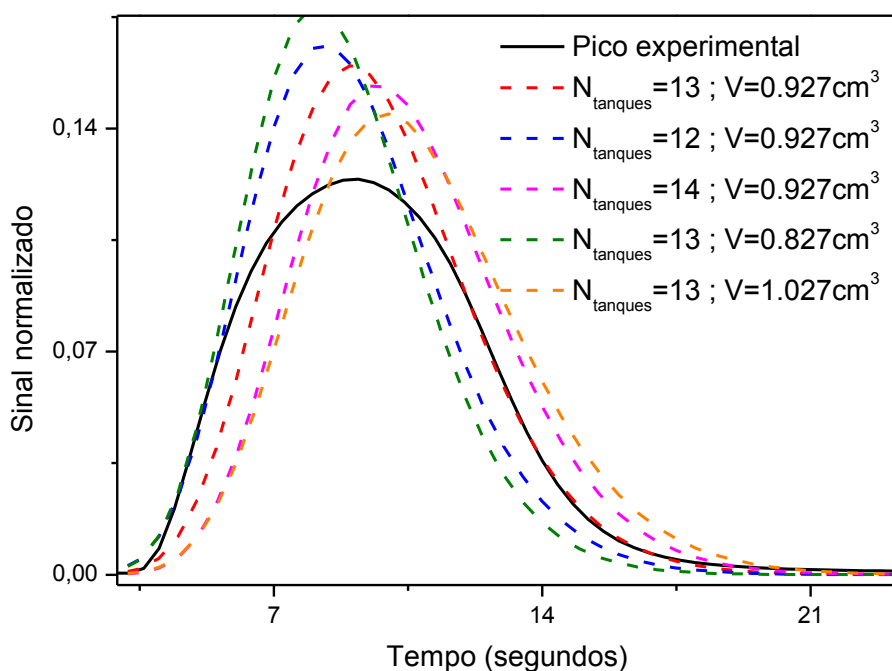


Figura 23 - Estudo de sensibilidade sobre a influência do número de tanques e do volume de cada um na curva simulada.

Se variarmos o número de tanques ou volume de cada um deles, mas mantivermos constante o volume ($V_T = V_i \cdot N_i$), verificamos também que os parâmetros apresentam uma elevada influência na curva simulada, o que indica que foram eleitos os melhores parâmetros do ajuste.

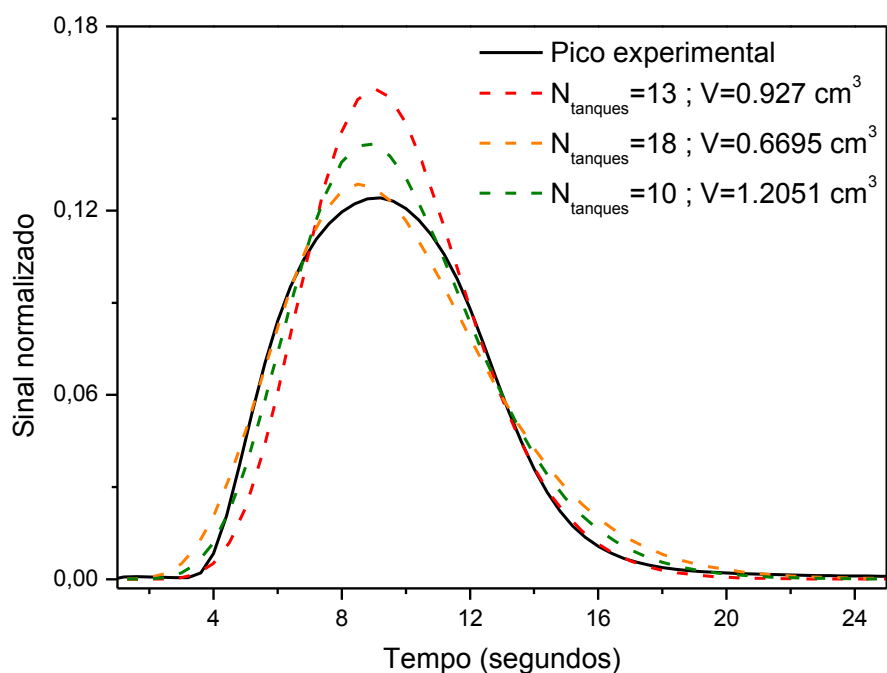


Figura 24 - Estudo de sensibilidade sobre a influência do número de tanques e do volume de cada um na curva simulada, mantendo o volume total constante.

Na tabela que se segue, encontram-se representados de forma resumida, os valores simulados para o azoto e para o metano, para diversos valores de caudal de hélio calculados a 298K.

Tabela 3 - Valores simulados para o azoto e para o metano, para experiências com vidro.

Gás	Q _{Helio} (mL.min ⁻¹)	x _i	N _{Tanques}	V (cm ³)
N ₂	46.62	0.072	11	0.970
	62.48	0.055	13	0.930
	78.97	0.044	13	0.927
	108.99	0.032	13	0.920
CH ₄	45.33	0.052	12	0.908
	63.88	0.037	12	0.935
	76.09	0.031	14	0.873
	106.81	0.023	14	0.875

4.2 Isotérmicas de adsorção

A isotérmica de adsorção é a expressão que relaciona a concentração da fase adsorvida (q_i) e a concentração da fase fluida, expressa com pressão parcial (P_i) em sistemas gasosos, a temperatura constante para um sistema adsorvato-adsorvente.

As isotérmicas de adsorção foram calculadas para os gases objectivo deste projecto, metano e azoto. Foram determinadas as isotérmicas a diferentes temperaturas, para os adsorventes sintetizados, na gama de composições que interessava estudar. As variáveis estudadas e a gama de variação foram as seguintes:

- Temperatura de adsorção:

Foram efectuadas experiências a quatro temperaturas de adsorção diferentes de 15, 25, 35 e 50 °C.

- Composição da mistura de gases alimentados:

A fracção molar de N₂ e CH₄ na alimentação variava entre 0-0.1, para Na-ETS-4 e para Sr-ETS-4, que como dito anteriormente, existe uma grande quantidade de reservas de gás natural que não podem ser utilizadas na actualidade devido ao seu elevado teor em azoto (> 10%).

De seguida, estão representadas as isotérmicas de equilíbrio de azoto e metano no adsorvente ETS-4, tanto em forma sódica como na forma intercambiada com estrôncio. Foram obtidas as isotérmicas a quatro temperaturas diferentes, para se poder calcular a entalpia de adsorção para os gases em cada adsorvente.

4.2.1 Na-ETS-4

Primeiro foram efectuadas experiências com o adsorvente na forma sódica. As isotérmicas obtidas para ambos os gases encontram-se representadas nas figuras seguintes:

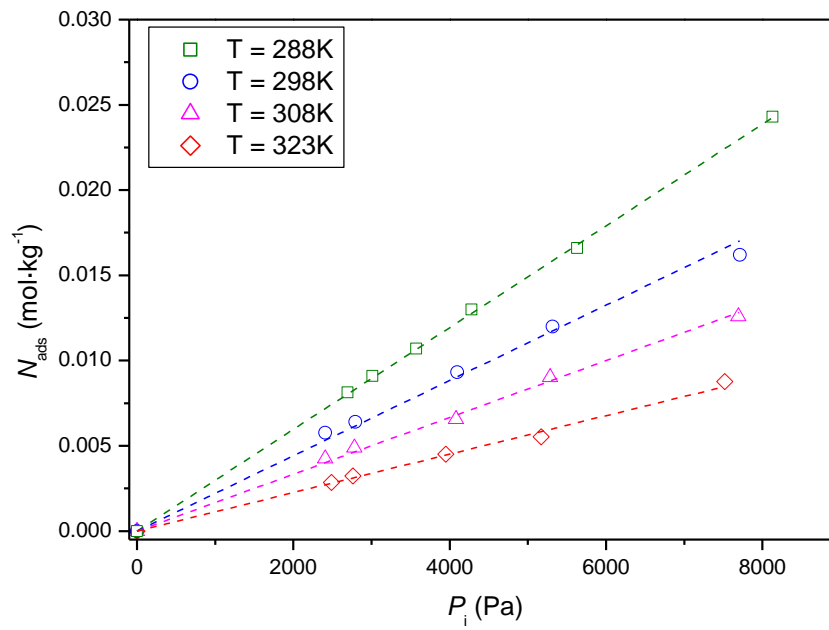


Figura 25 - Isotérmicas de adsorção para N₂ em Na-ETS-4

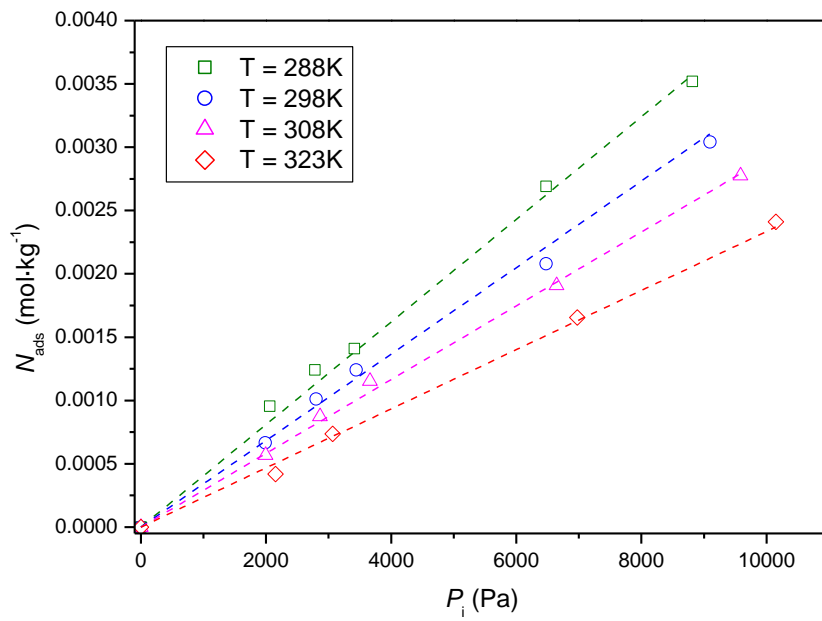


Figura 26- Isotérmicas de adsorção para CH₄ em Na-ETS-4

Analisando a evolução dos pontos experimentais nas figuras anteriores, pode-se observar que tanto para o metano como para o azoto, os pontos ajustam-se a uma isotérmica linear do tipo Henry:

$$q_i = K_H \cdot P_i \quad K_H = K_0 \cdot e^{(-\Delta H/RT)} \quad (4)$$

em que K_H é a constante de Henry, que agrupa a capacidade de saturação e a constante de equilíbrio e expressa-se em mol·kg⁻¹·Pa⁻¹, P_i é a pressão parcial expressa em Pa, $(-\Delta H)$ é a entalpia de adsorção em kJ·mol⁻¹ e K_0 é o factor pré exponencial em Pa⁻¹.

Depois de efectuadas as isotérmicas de adsorção para ambos os gases, foi feito um ajuste linear múltiplo, com o objectivo de obter a entalpia de adsorção $(-\Delta H)$ e o parâmetro K_0 . Na tabela seguinte encontram-se os valores obtidos da regressão múltipla efectuada aos valores da isotérmica de metano e azoto no adsorvente na forma sódica.

Tabela 4 - Parâmetros obtidos para a regressão múltipla efectuada para Na-ETS-4.

	K_0 (Pa ⁻¹)	$-\Delta H$ (kJ·mol ⁻¹)	r^2
CH ₄	$2.51 \cdot 10^{-9} \pm 5.18 \cdot 10^{-10}$	12.17 ± 0.52	0.9965
N ₂	$3.76 \cdot 10^{-10} \pm 6.79 \cdot 10^{-11}$	21.50 ± 0.45	0.9978

Depois de obtidos os valores K_0 e $(-\Delta H)$, e sabendo que o ajuste era do tipo Henry foi possível então calcular a constante de Henry (K_H) e a selectividade na separação da mistura N₂/CH₄ a diferentes temperaturas.

A selectividade ou factor de separação, é muito importante na hora de eleger um adsorvente para um processo de separação. A selectividade para um processo controlado por equilíbrio, define-se como (Ruthven et al., 1994):

$$\alpha_{AB} = \frac{q_A}{q_B} \quad (5)$$

onde, q_i é a concentração adsorvida de cada componente, em mol·kg⁻¹.

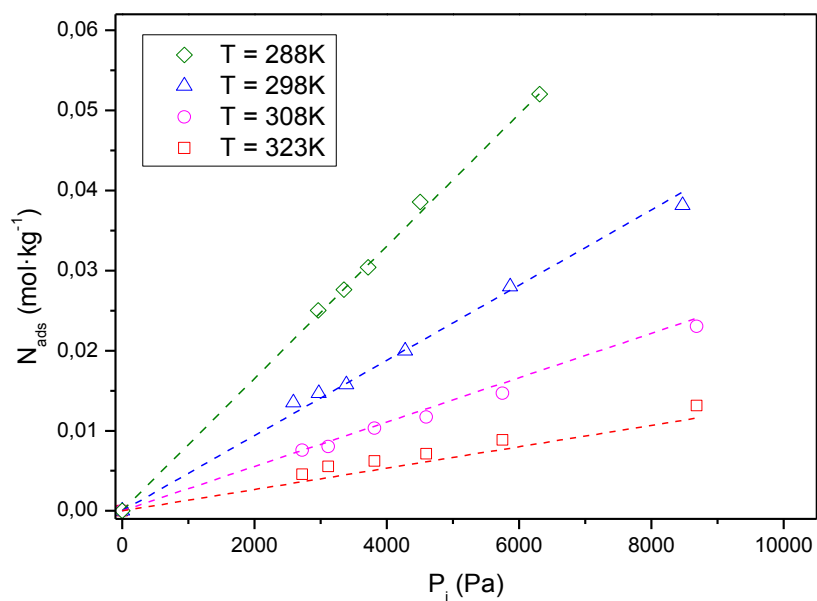
Na tabela que se segue estão representados os valores obtidos para a constante de Henry para ambos os gases e a sua respectiva selectividade, a diferentes temperaturas.

Tabela 5 - Valores de equilíbrio e selectividade para o adsorvente Na-ETS-4.

T (K)	K_{H,CH_4} (mol·kg ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	K_{H,N_2} (mol·kg ⁻¹ ·Pa ⁻¹)	α_{N_2/CH_4}
288	$4.04 \cdot 10^{-7}$	$2.97 \cdot 10^{-6}$	7.35
298	$3.41 \cdot 10^{-7}$	$2.20 \cdot 10^{-6}$	6.45
308	$2.91 \cdot 10^{-7}$	$1.66 \cdot 10^{-6}$	5.70
323	$2.33 \cdot 10^{-7}$	$1.12 \cdot 10^{-6}$	4.81

4.2.2 Sr-ETS-4

Depois de feitas todas as experiências com o adsorvente Na-ETS-4, foram realizados experiências com o adsorvente intercambiado por estrôncio. As figuras seguintes representam as isotérmicas de adsorção para ambos os gases, a diferentes temperaturas.


 Figura 27 - Isotérmicas de adsorção para N₂ em Sr-ETS-4

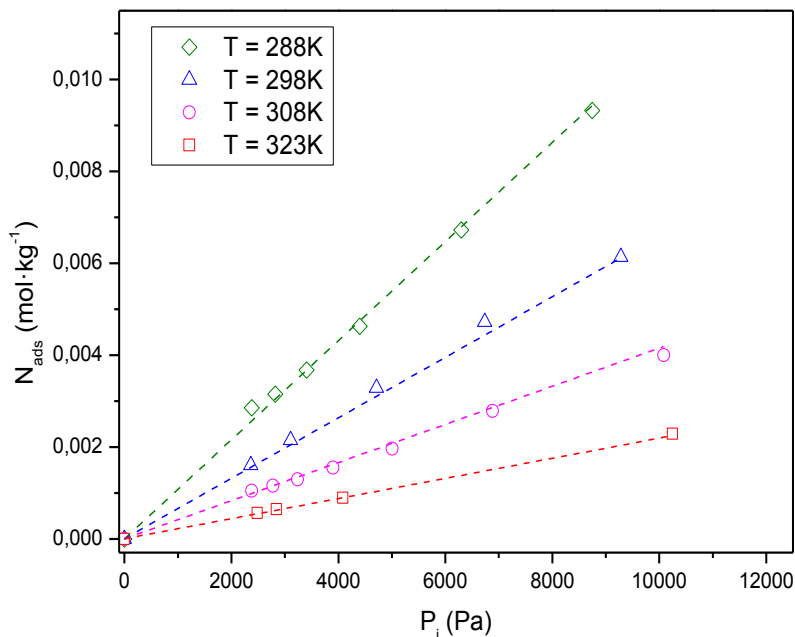


Figura 28 - Isotérmicas de adsorção para CH₄ em Sr-ETS-4

Tal como se observava para o adsorvente na forma sódica, tanto para o azoto como para o metano os pontos experimentais ajustam-se a uma isotérmica linear do tipo Henry. Na tabela 6, estão representados os valores obtidos para os parâmetros calculados, depois de ser feita uma regressão múltipla linear.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos na regressão múltipla efectuada para Sr-ETS-4.

	K_0 (Pa ⁻¹)	$-\Delta H$ (kJ.mol ⁻¹)	r^2
CH₄	$4.43 \cdot 10^{-13} \pm 1.21 \cdot 10^{-13}$	35.21 ± 0.69	0.9971
N₂	$4.07 \cdot 10^{-13} \pm 1.37 \cdot 10^{-13}$	40.29 ± 0.86	0.9953

Depois de obtidos os valores do parâmetros K_0 e $(-\Delta H)$, e sabendo que o ajuste era do tipo Henry foi possível calcular a constante de Henry (K_H) e de seguida a selectividade da mistura N₂/CH₄ a diferentes temperaturas, como demonstra a seguinte tabela.

Tabela 7- Valores de equilíbrio e selectividade para o adsorvente Sr-ETS-4.

T (K)	K_{H,CH_4} (mol.kg ⁻¹ .Pa ⁻¹)	K_{H,N_2} (mol.kg ⁻¹ .Pa ⁻¹)	α_{N_2/CH_4}
288	$1.07 \cdot 10^{-6}$	$8.19 \cdot 10^{-6}$	7.65
298	$6.54 \cdot 10^{-7}$	$4.66 \cdot 10^{-6}$	7.13
308	$4.12 \cdot 10^{-7}$	$2.75 \cdot 10^{-6}$	6.67
323	$2.18 \cdot 10^{-7}$	$1.32 \cdot 10^{-6}$	6.06

4.3 Comparação Na-ETS-4 versus Sr-ETS-4

Foram calculadas as selectividades em equilíbrio do adsorvente nas suas duas formas, para os dois gases em estudo a diferentes temperaturas. Na seguinte tabela encontram-se as selectividades obtidas para os dois adsorventes utilizados.

Tabela 8 - Selectividades no equilíbrio de ambos os adsorventes.

T (K)	Na-ETS-4		Sr-ETS-4	
	α_{CH_4/N_2}	α_{N_2/CH_4}	α_{CH_4/N_2}	α_{N_2/CH_4}
288	0.14	7.35	0.13	7.65
298	0.16	6.45	0.14	7.12
308	0.18	5.70	0.15	6.66
323	0.21	4.81	0.17	6.08

Observando os resultados, verifica-se que os adsorventes Na-ETS-4 e Sr-ETS-4, são ambos eficazes para a separação de N₂/CH₄, uma vez que a selectividade para o azoto é muito maior que para o metano. As diferenças entre as isotérmicas de CH₄ e N₂ são claras e os valores das capacidades de adsorção para o N₂ são muito superiores à capacidade de adsorção para o CH₄.

Estes resultados obtidos para o adsorvente Na-ETS-4 são diferentes dos encontrados na literatura. Para Delgado et al. ^[17], a adsorção de metano em Na-ETS-4 era muito superior a de azoto, uma vez que a adsorção neste adsorvente não era impedida pela contracção do poro

porque a temperatura de desidratação empregue era baixa. Este resultados obtidos sugerem que a temperatura de desidratação utilizada em ambos os adsorventes promove a contracção necessária do poro para a sua aplicação na separação azoto/metano.

A entalpia de adsorção de metano e azoto em Na-ETS-4 é menor que as obtidas para o adsorvente Sr-ETS-4 devido ao maior campo eléctrico que é induzido pelo estrôncio. Estes valores são muito diferentes aos encontrados na literatura, embora a diferença de composição e o diferente tratamento térmico possam justificar as diferenças encontradas.

O crescimento da capacidade de adsorção do azoto em Sr-ETS-4 pode-se atribuir à diminuição de ocupação de água com o tratamento térmico neste material e ao maior campo eléctrico induzido pelo estrôncio.

4.4 Estimativa dos parâmetros de adsorção e difusão

Para o cálculo das constantes difusionais é necessário conhecer os valores dos coeficientes de transferência de matéria (D_c), que foram determinados mediante o ajuste da curva de rotura obtida através da simulação do modelo matemático utilizando o programa PDECOL à curva experimental.

Para o ajuste da curva simulada é necessário conhecer as características do leito: comprimento, densidade e porosidade, assim como, a massa e densidade da partícula de adsorvente. Para cada experiência em particular, é necessário também conhecer o caudal de desorção, fracção molar alimentada, temperatura e pressão de operação.

Na tabela que se segue encontram-se, de forma resumida, as características do leito e as características de ambos os adsorventes, necessárias para a simulação das curvas experimentais.

Tabela 9 - Características dos adsorventes e do leito.

	Na-ETS-4	Sr-ETS-4
Raio de partícula (μm)	10	
Massa de adsorvente (g)	0.832	0.738
Porosidade leito (ϵ)	0.4	
Densidade leito (kg.m^{-3})	577.78	512.8
Densidade partícula (kg.m^{-3})	1320	1530

Uma vez conhecidas as condições de operação nas quais foram obtidas as curvas experimentais, ajusta-se a curva simulada utilizando o programa PDECOL, sendo o parâmetro variável o coeficiente de transferência de matéria (D_c).

A relação entre o coeficiente de transferência de matéria e a constante difusional (D_c/r_p^2) permite calcular a difusividade efectiva em cada experiência. Na figura seguinte, encontram-se exemplos de ajustes da curva experimental para o azoto no adsorvente de forma sódica, para uma determinada temperatura de operação.

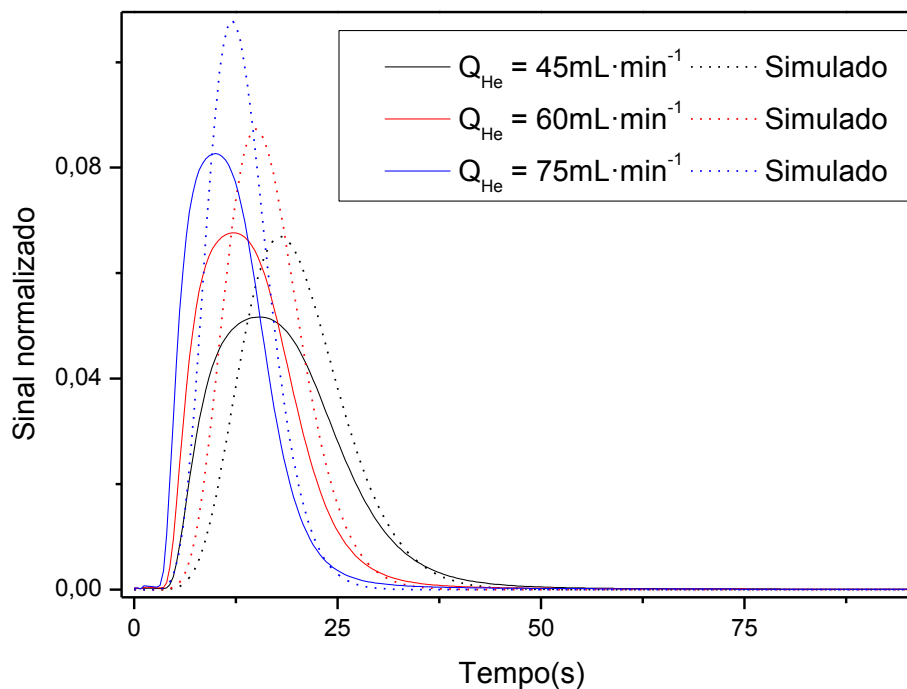


Figura 29 - Ajuste das curvas experimentais de N₂ em Na-ETS-4 para uma Temperatura de 35°C, variando caudal de Hélio.

Observando a figura 29, observa-se que as curvas simuladas não ajustam bem a zona das curvas experimentais onde a difusão tem uma maior influência, não se podendo obter parâmetros difusionais muito fiáveis. Estas diferenças observadas, tal como nas simulações de volume morto devem-se a uma diferença de pressão que as electroválvulas geram ao serem accionadas, que o modelo proposto não reproduz e que não se observa no manómetro, mas sim no detector TCD devido à sua grande sensibilidade.

Experiências realizadas numa fase posterior com pulsos de azoto e metano, mostram que a magnitude dos valores obtidos é a mesma. Estes resultados são apresentados como melhoria e trabalho futuro, numa fase mais adiantada neste projecto.

Na tabela seguinte, estão representados os valores obtidos dos parâmetros difusionais para todas as experiências com azoto em Na-ETS-4.

Tabela 10 - Parâmetros difusionais obtidos para experiências em Na-ETS-4

T (K)	Q _{He} (mL.min ⁻¹)	D _c /r _c ² (s ⁻¹)
288	76.56	5.99·10 ⁻²
	61.71	7.99·10 ⁻²
	46.20	7.99·10 ⁻²
298	106.89	1.20·10 ⁻¹
	61.66	1.20·10 ⁻¹
	46.91	1.20·10 ⁻¹
308	106.44	2.00·10 ⁻¹
	61.72	2.00·10 ⁻¹
	47.03	2.00·10 ⁻¹

As curvas simuladas para o metano não ajustam os picos experimentais, sendo por isso impossível obter parâmetros difusionais fiáveis para este gás. O modelo não é sensível à variação da constante difusional, não ajustando bem as curvas de desorção de metano nos dois adsorventes utilizados. Apesar de os valores não serem fiáveis, parecem indicar que o metano tem uma maior difusividade que o azoto, sendo esta tendência diferente dos valores encontrados na literatura.

Depois de realizadas as simulações com Na-ETS-4, foram simuladas as curvas experimentais para o adsorvente intercambiado com estrôncio. Na figura seguinte, encontram-se exemplos de ajustes de curvas experimentais para o azoto, no adsorvente Sr-ETS-4 a uma determinada temperatura.

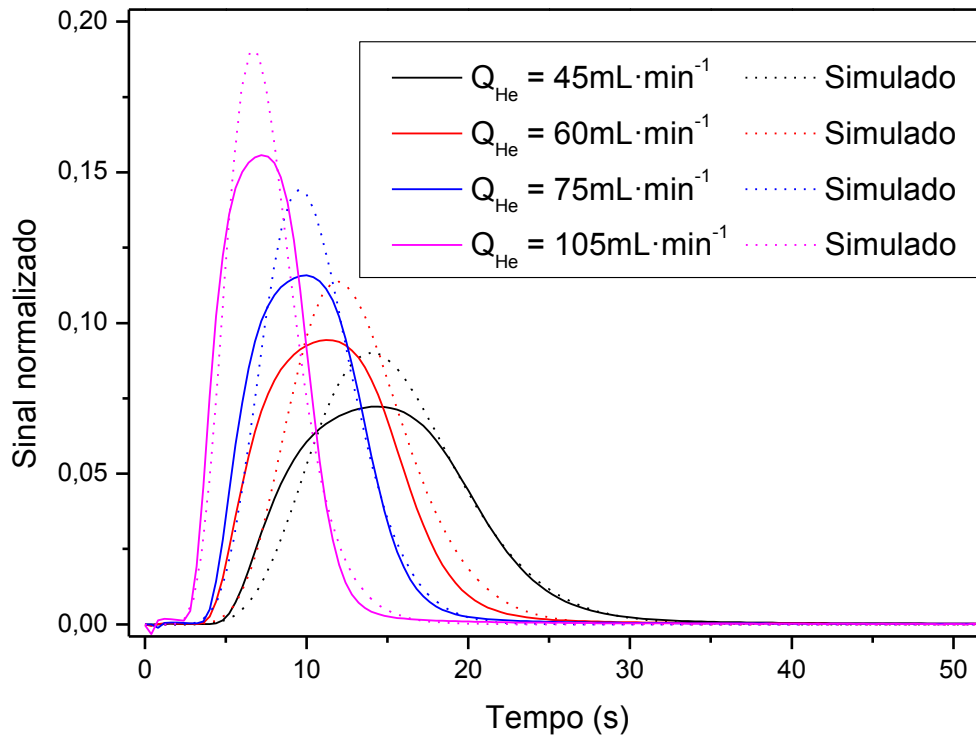


Figura 30 - Ajuste das curvas experimentais de N₂ em Sr-ETS-4 para uma Temperatura de 50°C, variando o caudal de Hélio.

Na seguinte tabela, estão representados os valores obtidos dos parâmetros difusivos para todas as experiências com azoto em Sr-ETS-4.

Tabela 11 - Parâmetros difusionais obtidos para o metano em Sr-ETS-4.

T (K)	Q _{He} (mL.min ⁻¹)	D _c /r _c ² (s ⁻¹)
288	106.13	1.20·10 ⁻²
	61.03	1.20·10 ⁻²
	45.89	9.99·10 ⁻³
298	106.57	2.16·10 ⁻²
	77.34	2.00·10 ⁻²
	61.42	2.00·10 ⁻²
	45.21	1.68·10 ⁻²
308	106.38	3.79·10 ⁻²
	76.07	3.59·10 ⁻²
	61.57	3.59·10 ⁻²
	46.45	3.59·10 ⁻²
323	109.82	7.99·10 ⁻²
	76.92	1.20·10 ⁻¹
	62.19	7.99·10 ⁻²
	47.01	7.99·10 ⁻²

Depois de obtidos os valores dos coeficientes de transferência de matéria (D_c), foi possível calcular a energia de difusão através da seguinte equação:

$$D_C = D_{C0} e^{\left(\frac{-E_{Diff}}{RT}\right)} \quad (6)$$

onde E_{diff} é a energia de difusão expressa em kJ·mol⁻¹.

Na seguinte tabela encontram-se os valores obtidos das energias de difusão, para o adsorvente em forma sódica (Na-ETS-4) e para o adsorvente intercambiado com estrôncio (Sr-ETS-4).

Tabela 12 - Valores da energia de difusão para ambos os adsorventes.

Adsorvente	Gases	E _{diff} (kJ.mol ⁻¹)
Sr-ETS-4	N ₂	20.06
	CH ₄	-
Na-ETS-4	N ₂	14.69
	CH ₄	-

Estes valores são muito semelhantes aos obtidos por Delgado et al. ^[17] As pequenas diferenças observadas, devem-se principalmente às diferentes quantidades de sódio e estrôncio utilizadas na síntese dos adsorventes.

A E_{diff} em Sr-ETS-4 é maior do que na forma sódica, o que indica que os tempos em que as moléculas estão adsorvidas num centro de adsorção são maiores e portanto a difusão é mais lenta.

4.5 Análise dos parâmetros difusionais obtidos

Depois de obtidos os parâmetros difusionais dos gases objectivo deste projecto, nos dois adsorvente utilizados, foi efectuada uma análise e comparação dos valores obtidos com os valores encontrados na literatura. Na tabela seguinte encontram-se representados os valores experimentais para o adsorvente Na-ETS-4, de forma a se poder fazer uma comparação entre os valores obtidos e os encontrados em trabalhos realizados anteriormente.

Tabela 13 - Comparação dos valores obtidos para Na-ETS-4 e os valores encontrados na literatura, a 298 K.

	Valores experimentais	Delgado et al. [17]	Marathe et al. [16]
K_{H,CH_4} (mol.kg ⁻¹ .Pa ⁻¹)	$3.41 \cdot 10^{-7}$	$3.12 \cdot 10^{-6}$	$4.20 \cdot 10^{-6}$
K_{H,N_2} (mol.kg ⁻¹ .Pa ⁻¹)	$2.20 \cdot 10^{-6}$	$2.04 \cdot 10^{-6}$	$3.98 \cdot 10^{-6}$
$D_{C,CH_4}/r_c^2$ (s ⁻¹)	-	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-5}$
$D_{C,N_2}/r_c^2$ (s ⁻¹)	$1.20 \cdot 10^{-1}$	$5.0 \cdot 10^{-2}$	$5.4 \cdot 10^{-5}$
$D_{C,N_2}/D_{C,CH_4}$	-	12.5	1.1
Conteúdo Na (%w/w)	13.3	11	3.3

Na tabela, é possível observar-se que os valores obtidos para a constante de Henry são mais elevados para o azoto que para o metano, precisamente o contrário ao encontrado na literatura. Estes resultados sugerem que a temperatura de desidratação no adsorvente promove a contracção necessária do poro para a sua aplicação na separação azoto/metano.

As diferenças obtidas para a constante de Henry, devem-se principalmente às diferentes quantidades utilizadas de sódio nas amostras estudadas, que determinam a quantidade de água coordenada com os catiões de sódio em Na-ETS-4, que podem bloquear parcialmente ou por completo os poros do adsorvente. A baixa quantidade de sódio utilizada no estudo de Marathe et al. resulta numa baixa quantidade de poros bloqueados por partículas de água, que podem explicar os valores elevados obtidos para as constantes de equilíbrio.

Os valores obtidos para as constantes difusionais para o azoto, são maiores que os valores referidos na literatura. Isto é devido a que neste material sintetizado a distância difusional é menor que a utilizada noutros trabalhos e portanto, para um valor semelhante de difusividade obtém-se uma maior constante difusional.

Relativamente ao adsorvente intercambiado, Sr-ETS-4, foi realizada também uma análise dos parâmetros obtidos como indica tabela seguinte.

Tabela 14 - Comparação dos valores obtidos para Sr-ETS-4 e os valores encontrados na literatura.

	Valores experimentais	Delgado et al. [17]	Marathe et al. [16]	Jayaraman et al. [10]
Temperatura (K)	298	298	298	295
K_{H,CH_4} (mol.kg ⁻¹ .Pa ⁻¹)	$6.54 \cdot 10^{-7}$	$9.50 \cdot 10^{-7}$	$1.24 \cdot 10^{-6}$	$1.03 \cdot 10^{-6}$
K_{H,N_2} (mol.kg ⁻¹ .Pa ⁻¹)	$4.66 \cdot 10^{-6}$	$5.32 \cdot 10^{-6}$	$3.43 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$
$D_{C,CH_4}/r_c^2$ (s ⁻¹)	-	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$1.08 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$
$D_{C,N_2}/r_c^2$ (s ⁻¹)	$1.96 \cdot 10^{-2}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$3.19 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$
$D_{C,N_2} / D_{C,CH_4}$	-	21.9	29.5	2.58
$(K_{H,N_2} / K_{H,CH_4})(D_{C,N_2} / D_{C,CH_4})^{0.5}$	-	26.2	15.0	21.8
Nível Sr intercambiado (%)	95.5	93	100	-
Conteúdo Sr (%w/w)	22.08	17.8	6.01	-
Temperatura aquecimento (°C)	200	200	310	315

Na tabela anterior, observa-se que os valores da constante de Henry para o azoto são maiores que aos obtidos para o metano, o que está de acordo com os valores referidos na literatura. Estes resultados provam que o aquecimento a 200°C de Sr-ETS-4 sintetizado por microondas, promove a contracção necessária do poro para a sua aplicação na separação azoto/metano.

As diferenças observadas entre os valores obtidos experimentalmente e os encontrados na literatura, podem essencialmente dever-se a diferentes métodos de síntese do adsorvente e a uma composição química também diferente.

Em relação às constantes difusionais, os valores obtidos são maiores que os encontrados na literatura devido à natureza dos adsorventes sintetizados. As constantes difusionais são maiores para Na-ETS-4 que para o adsorvente Sr-ETS-4. Estes resultados mostram a mesma tendência que os valores referidos na literatura, devido a que a temperatura de pré-tratamento de desidratação utilizada para Sr-ETS-4 é maior que o da sua forma sódica, fazendo com que os poros estejam mais contraídos e por isso a difusão seja mais lenta, como foi comentado anteriormente.

5 Conclusões

Neste projecto, os cristais de Na-ETS-4 e Sr-ETS-4 foram sintetizados por aquecimento com microondas. A análise de DRX de ambos os materiais a diferentes temperaturas mostram que os dois adsorventes perdem as suas características estruturais a temperaturas elevadas, mas o adsorvente intercambiado com estrôncio apresenta uma estabilidade térmica maior, mantendo um elevado nível de cristalinidade até aos 200°C, enquanto que a estrutura do adsorvente Na-ETS-4 mantém-se até aos 150°C.

Os parâmetros de adsorção e difusionais de azoto e metano em Na-ETS-4 e Sr-ETS-4, desidratados a 150°C e 200°C, respectivamente, foram estimados pela modelagem das curvas de desorção de ambos os gases através de um processo semi-contínuo de leito de fixo de cristais de ETS-4.

Analisando os resultados, observa-se que o adsorvente Na-ETS-4 e Sr-ETS-4, são ambos eficazes para a separação de N₂/CH₄, já que a selectividade do azoto é maior que para o metano. As diferenças entre as isotérmicas de CH₄ e N₂ são claras e os valores das capacidades de adsorção para o azoto são superiores à capacidade de adsorção para o metano. Estes resultados obtidos sugerem que a temperatura de desidratação utilizada em ambos os adsorventes promove a contracção necessária do poro para a sua aplicação na separação azoto/metano.

A entalpia de adsorção de metano e azoto em Na-ETS-4 é menor que a obtida para o adsorvente Sr-ETS-4, devido ao maior campo eléctrico induzido pelo estrôncio. Estes valores são muito diferentes aos encontrados na literatura, apesar de que a diferença de composição e de tratamento térmico possa justificar as diferenças encontradas.

O crescimento da capacidade de adsorção do azoto em Sr-ETS-4 pode-se atribuir à diminuição da ocupação de água com o tratamento térmico neste material e também ao maior campo eléctrico induzido pelo estrôncio.

As constantes difusionais de azoto obtidas no adsorvente Na-ETS-4 são maiores que as obtidas para o adsorvente Sr-ETS-4. Estes resultados mostram a mesma tendência dos valores encontrados na literatura. Este comportamento é devido a que a temperatura de pré-tratamento de desidratação utilizada no adsorvente Na-ETS-4 é maior que no adsorvente intercambiado com estrôncio, fazendo com que os poros estejam mais contraídos e por isso a difusão seja mais lenta.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

Este projecto tinha como objectivo a calibração e o arranque de uma instalação em que fosse possível por um lado:

- Determinar as isotérmicas de adsorção de N₂ e CH₄ para os adsorventes Na-ETS-4 e Sr-ETS-4
- Estimar os parâmetros difusionais de ambos os gases em cada adsorvente, para o qual foi necessário a utilização de um modelo matemático.

Depois de alguns meses de trabalho, os objectivos propostos foram amplamente cumpridos.

6.2 Limitações e Trabalho Futuro

As principais limitações encontradas na instalação foram as diferenças de pressão geradas pelas electroválvulas, que existiam na instalação e que permitem um funcionamento automático da mesma. Do ponto de vista de equilíbrio de adsorção a influência das electroválvulas não se observa, no entanto influenciam de maneira apreciável a forma do pico de desorção, que faz com que o modelo para estimar a difusão não ajuste muito bem.

Neste sentido, foi proposto como melhoria, calcular os parâmetros das isotérmicas utilizando ciclos de adsorção - desorção descritos anteriormente e os parâmetros difusionais a partir de pulsos alimentados à corrente de hélio que circula no leito.

Foram realizados ensaios prévios, em que se observa um bom ajuste do pico simulado aos pontos obtidos experimentalmente. Neste caso, a ausência de efeitos de pressão sobre o sinal do detector faz com que o ajuste seja melhor que no caso anterior.

No gráfico seguinte, estão representados os valores calculados da constante difusional para o N₂ em Na-ETS-4. Para o cálculo do parâmetro difusional com o novo modelo foram utilizados os valores das isotérmicas obtidas neste trabalho e foram ajustados os parâmetros difusionais aos pulsos nas novas condições operatórias. Assim, foi obtido um valor de $D/r_c^2 = 0.0325 \text{ s}^{-1}$, que comparado com o valor de 0.12 s^{-1} , calculado a partir dos ciclos de adsorção-desorção, ajusta melhor a realidade experimental.

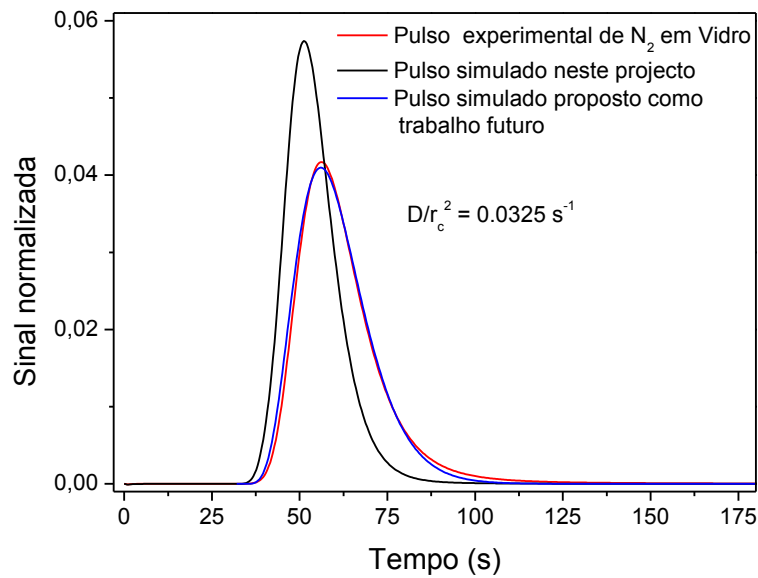


Figura 31- Comparação das curvas simuladas entre o modelo utilizado neste projecto e o proposto como trabalho futuro.

6.3 Apreciação final

O facto de o projecto ter sido elaborado num país estrangeiro, exigiu-me muito mais iniciativa e criatividade, o que foi muito benéfico, uma vez que contribuiu muito para a minha autonomia. Nestes cinco meses, dedicados exclusivamente ao desenvolvimento deste projecto, colocando todo o meu esforço e dedicação, sinto-me muito realizado com a experiência pessoal vivida e com o trabalho final obtido.

Bibliografía

- [1] Gás Natural, <http://www.gasnatural.com>, acessido em Junho 2009.
- [2] Aspo Portugal, <http://www.aspo-portugal.net/hubbertpeak.asp>, acessido em Junho 2009.
- [3] Deutsche BP, <http://www.deutsch.de/liveassets>, acessido em Junho 2009.
- [4] Engelhard Corporation, Adsorption Processes for Natural Gas Treatment, A Technology Update, www.engelhard.com, 2005.
- [5] D. M. Ruthven, S. Farooq and K. S. Knaebel, *Pressure Swing Adsorption*; VCH, New York, 1994.
- [6] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley, New York, 1974.
- [7] S. M. Kuznicki, US Patent 4,938,939, 1990.
- [8] S. M. Kuznicki, V. A. Bell, I. Petrovic and B. T. Desai, US Patent 6,068,682, 2000.
- [9] S. M. Kuznicki, V. A. Bell, S. Nair, H. W. Hillhouse, R. M. Jacobinas, C. M. Braunbarth, B. H. Toby and M. Tsapatsis, *Nature*, **412** (6848), 720-724 (2001).
- [10] A. Jayaraman, A.J. Hernández-Maldonado, R. T. Yang, D. Chinn, C.L. Munson and D. H. Mohr, *Chem. Eng. Sci.*, **59**, 2407-2417 (2004).
- [11] RTP1 notícias, <http://tv1.rtp.pt/noticias/?article=89563&visual=3&layout=10>, acessido em Junho de 2009.
- [12] EDP, <http://www.edp.pt/EDPI/Internet/PT/Group/AboutEDP/BusinessEnvironment/GasinIberia/GasPT.htm>, acessido em Junho de 2009.

- [13] Portugal em grande, <http://www.portugalemgrande.com/?q=node/4207>,
acedido em Junho 2009.
- [14] R. T. Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*; John Wiley, New Jersey, 2003.
- [15] R. P. Marathe, K. Mantri, M. P. Srinivasan and S. Farooq, *Ind. Chem. Eng. Res.*, **43**, 5281-5290 (2004).
- [16] R. P. Marathe, S. Farooq and M. P. Srinivasan, *Langmuir*, **21** (10), 4532-4546 (2005).
- [17] J. A. Delgado, M. A. Uguina, V. I. Agueda and A. G. Sanz, *Langmuir*, **24**, 6107-6115 (2008).
- [18] J.A. Delgado, M. A. Uguina, J.L. Sotelo, B. Ruiz and J.M. Gómez, *Adsorption*, **12**, 5-18 (2006).
- [19] F. da Silva and A. E. Rodrigues, *AIChE Journal*, **47**, 341-357 (2001).
- [20] N.K. Madsen and R.F. Sincovec, *ACM Transactions on Mathematical Software*, **5** (3), 326-351 (1976).
- [21] J. A. Delgado, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 1835-1847 (2002).
- [22] D. Coutinho, J. A. Losilla and K.J. Balkus, Jr. *Microporous and Mesoporous Materials.*, **90**, 229-236 (2006).

Apêndice

Apêndice A: Calibração

Depois de todo o equipamento estar devidamente montado, realizaram-se pulsos de concentração conhecida de metano e azoto, observando-se a resposta dos gases no detector TCD. Foram efectuadas experiências com 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, e 5.0 mL de N₂ e CH₄, variando o caudal de hélio em 30, 60 e 90 mL·min⁻¹, para verificar a influência do caudal de hélio no detector TCD.

As tabelas seguintes, apresentam os dados necessários para fazer as rectas de calibração de pulsos para metano e azoto, variando o caudal de hélio.

A.1: CH₄

Tabela A.1.1- Dados experimentais para a calibração dos pulsos de metano.

Q _{hélio} (mL·min ⁻¹)	Volume (mL)	Área (mV·s)	n _{CH₄} (moles)	Q·Área (mV·s·mL·min ⁻¹)
30	0.05	1.33·10 ⁵	1.93·10 ⁻⁶	4.09·10 ⁶
	0.1	2.83·10 ⁵	3.85·10 ⁻⁶	8.72·10 ⁶
	0.25	7.34·10 ⁵	9.63·10 ⁻⁶	2.26·10 ⁷
	0.5	1.48·10 ⁶	1.93·10 ⁻⁵	4.56·10 ⁷
	1.0	3.02·10 ⁶	3.85·10 ⁻⁵	9.31·10 ⁷
	5.0	1.51·10 ⁷	1.93·10 ⁻⁴	4.66·10 ⁸
60	0.05	6,68·10 ⁴	1.93·10 ⁻⁶	4.08·10 ⁶
	0.1	1,44·10 ⁵	3.85·10 ⁻⁶	8.80·10 ⁶
	0.25	3.76·10 ⁵	9.63·10 ⁻⁶	2.30·10 ⁷
	0.5	7.57·10 ⁵	1.93·10 ⁻⁵	4.62·10 ⁷
	1.0	1.53·10 ⁶	3.85·10 ⁻⁵	9.35·10 ⁷
	5.0	7.80·10 ⁶	1.93·10 ⁻⁴	4.76·10 ⁸
90	0.05	4.60·10 ⁴	1.92·10 ⁻⁶	4.19·10 ⁶
	0.1	9.86·10 ⁴	3.83·10 ⁻⁶	8.98·10 ⁶
	0.25	2.50·10 ⁵	9.58·10 ⁻⁶	2.28·10 ⁷
	0.5	5.02·10 ⁵	1.92·10 ⁻⁵	4.58·10 ⁷
	1.0	1.02·10 ⁶	3.83·10 ⁻⁵	9.31·10 ⁷
	5.0	5.16·10 ⁶	1.92·10 ⁻⁴	4.70·10 ⁸

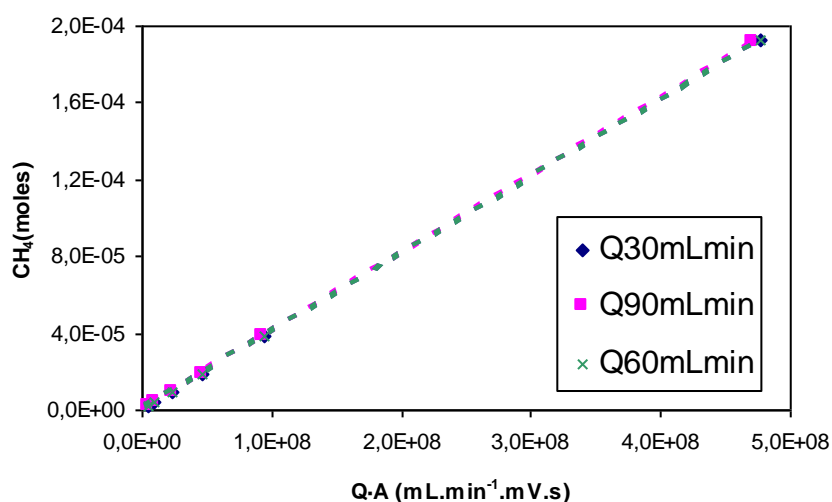


Figura A.1.1 - Recta de calibração de pulsos para o metano, variando o caudal de Hélio.

A.2: N₂

Tabela A.2.1- Dados experimentais para a calibração dos pulsos de azoto.

Q _{helio} (mL·min ⁻¹)	Volume (mL)	Área (mV·s)	n _{N2} (moles)	Q·Área (mV·s·mL·min ⁻¹)
30	0.05	1.51·10 ⁵	1.93·10 ⁻⁶	4.66·10 ⁶
	0.1	3.28·10 ⁵	3.85·10 ⁻⁶	1.01·10 ⁷
	0.25	8.45·10 ⁵	9.63·10 ⁻⁶	2.61·10 ⁷
	0.5	1.72·10 ⁶	1.93·10 ⁻⁵	5.31·10 ⁷
	1	3.60·10 ⁶	3.85·10 ⁻⁵	1.11·10 ⁸
	5	1.96·10 ⁷	1.93·10 ⁻⁴	6.06·10 ⁸
60	0.05	8.10·10 ⁴	1.93·10 ⁻⁶	4.95·10 ⁶
	0.1	1.65·10 ⁵	3.85·10 ⁻⁶	1.01·10 ⁷
	0.25	4.26·10 ⁵	9.63·10 ⁻⁶	2.60·10 ⁷
	0.5	8.77·10 ⁵	1.93·10 ⁻⁵	5.35·10 ⁷
	1	1.82·10 ⁶	3.85·10 ⁻⁵	1.11·10 ⁸
	5	9.88·10 ⁶	1.93·10 ⁻⁴	6.03·10 ⁸
90	0.05	5.26·10 ⁴	1.92·10 ⁻⁶	4.79·10 ⁶
	0.1	1.11·10 ⁵	3.83·10 ⁻⁶	1.01·10 ⁷
	0.25	2.87·10 ⁵	9.58·10 ⁻⁶	2.61·10 ⁷
	0.5	5.76·10 ⁵	1.92·10 ⁻⁵	5.25·10 ⁷
	1	1.21·10 ⁶	3.83·10 ⁻⁵	1.10·10 ⁸
	5	6.62·10 ⁶	1.92·10 ⁻⁴	6.03·10 ⁸

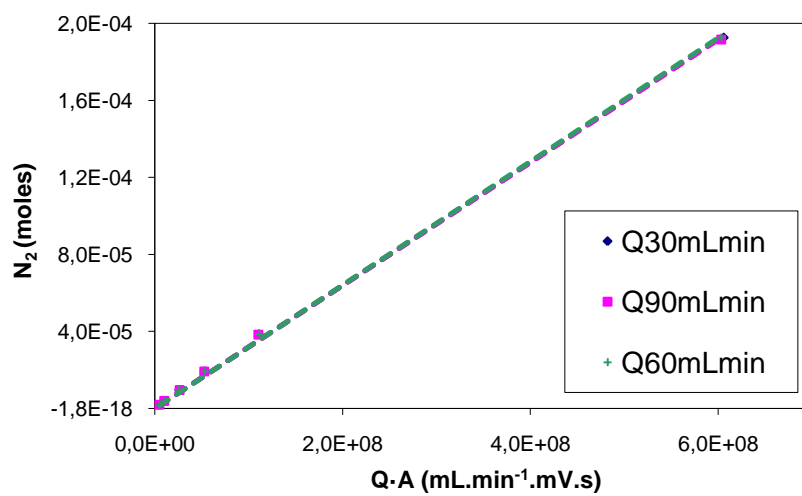


Figura A.2.1 - Recta de calibração de pulsos para azoto, variando o caudal de Hélio.

Apêndice B: Volume morto

B.1: N₂

Tabela B.1.1- Valores obtidos para azoto em experiências com vidro.

Q_{N_2} (mL.min ⁻¹)	Q_{helio} (mL.min ⁻¹)	C_{N_2} (mol.m ⁻³)	n_{N_2} (moles)
2.61	30.90	3.18	$3.13 \cdot 10^{-5}$
	46.62	2.12	$2.00 \cdot 10^{-5}$
	60.52	1.61	$1.62 \cdot 10^{-5}$
	76.82	1.25	$1.23 \cdot 10^{-5}$
	92.08	1.02	$1.01 \cdot 10^{-5}$
3.60	46.62	2.75	$2.57 \cdot 10^{-5}$
	78.97	1.67	$1.52 \cdot 10^{-5}$
	108.99	1.23	$1.13 \cdot 10^{-5}$
4.85	46.99	3.42	$3.27 \cdot 10^{-5}$
	61.59	2.70	$2.52 \cdot 10^{-5}$
	77.00	2.24	$2.02 \cdot 10^{-5}$
	92.59	1.93	$1.73 \cdot 10^{-5}$
	107.56	1.70	$1.57 \cdot 10^{-5}$

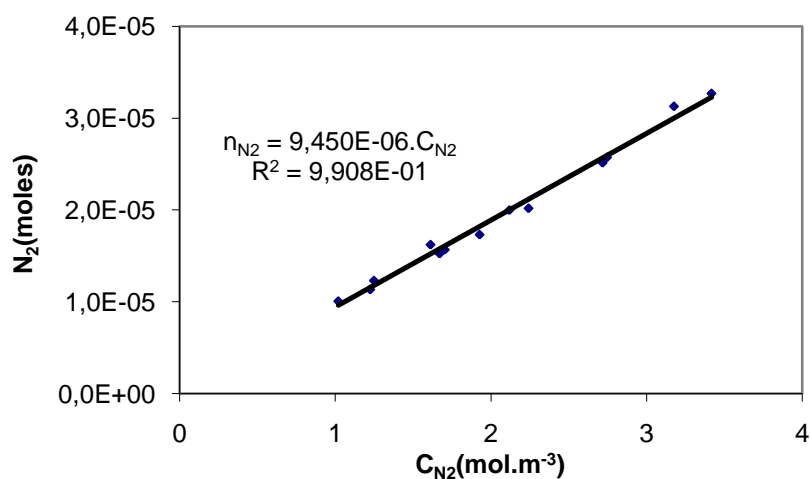


Figura B.1.1- Valores obtidos experimentalmente de volume morto para experiências com azoto.

B.2: CH₄

Tabela B.2.1- Valores obtidos para o metano em experiências com vidro.

Q_{CH_4} (mL.min ⁻¹)	Q_{helio} (mL.min ⁻¹)	C_{CH_4} (mol.m ⁻³)	n_{CH_4} (moles)
2.07	30.96	2.36	$2.15 \cdot 10^{-5}$
	45.88	1.64	$1.65 \cdot 10^{-5}$
	62.71	1.22	$1.20 \cdot 10^{-5}$
	76.94	1,02	$9.79 \cdot 10^{-6}$
	92.57	0.86	$8.24 \cdot 10^{-6}$
	107.27	0.75	$7.09 \cdot 10^{-6}$
2.46	45.33	1.99	$1.82 \cdot 10^{-5}$
	63.88	1.43	$1.41 \cdot 10^{-5}$
	76.09	1.21	$1.17 \cdot 10^{-5}$
	91.99	1.01	$9.47 \cdot 10^{-6}$
	106.81	0.87	$8.42 \cdot 10^{-6}$
3.50	30.76	3.73	$3.56 \cdot 10^{-5}$
	46.17	2.61	$2.50 \cdot 10^{-5}$
	60.73	2.06	$1.87 \cdot 10^{-5}$
	76.03	1.71	$1.55 \cdot 10^{-5}$
	59.16	1.42	$1.35 \cdot 10^{-5}$
	107.38	1.24	$1.22 \cdot 10^{-5}$

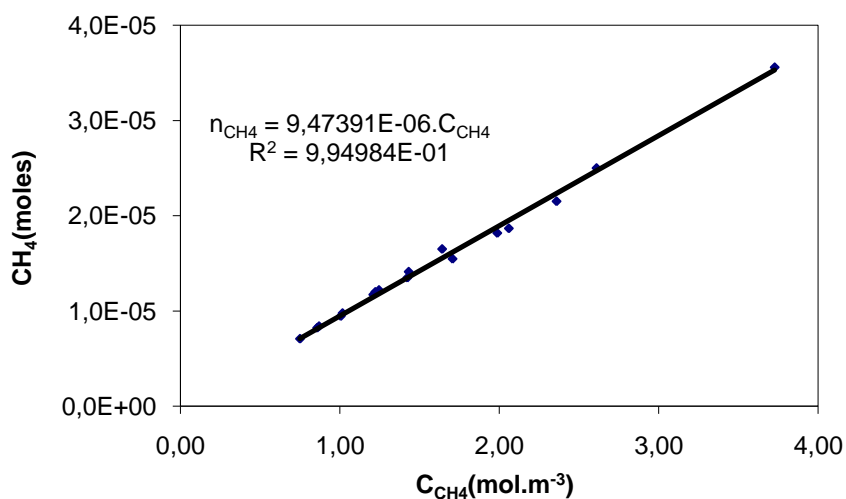


Figura B.2.1- Valores obtidos experimentalmente de volume morto para experiências com metano.

Apêndice C: Na-ETS-4

Primeiro foram efectuadas experiências com o adsorvente em forma sódica. Os valores obtidos experimentalmente e as isotérmicas obtidas para ambos os gases encontram-se nas figuras que se seguem.

C.1: N₂

Tabela C.1.1 - Tabela com os valores experimentais para as isotérmicas de azoto em Na-ETS-4

T _i (K)	Q _{hélio} (mL.min ⁻¹)	Q _{N₂} (mL.min ⁻¹)	x _i	P _i (Pa)	N _{ads} (moles)
288	31.10	2.91	0.086	8128.70	2.43·10 ⁻²
	46.20	2.91	0.059	5628.30	1.66·10 ⁻²
	61.71	2.91	0.045	4277.60	1.30·10 ⁻²
	76.56	2.99	0.038	3570.30	1.07·10 ⁻²
	91.30	2.99	0.032	3012.20	9.10·10 ⁻³
	107.22	3.14	0.028	2692.40	8.13·10 ⁻³
298	31.45	2.78	0.081	7714.40	1.62·10 ⁻²
	46.91	2.78	0.056	5315.00	1.20·10 ⁻²
	61.66	2.78	0.043	4098.10	9.32·10 ⁻³
	91.83	2.78	0.029	2791.40	6.41·10 ⁻³
	106.89	2.78	0.025	2408.00	5.77·10 ⁻³
308	31,45	2.78	0.081	7691.00	1.26·10 ⁻²
	47.03	2.78	0.056	5284.50	9.02·10 ⁻³
	61.72	2.78	0.043	4080.80	6.57·10 ⁻³
	91.88	2.78	0.029	2780.60	4.90·10 ⁻³
	106.64	2.78	0.025	2405.80	4.26·10 ⁻³
323	32.05	2.78	0.080	7518.60	8.78·10 ⁻³
	47.89	2.78	0.055	5169.10	5.53·10 ⁻³
	63.54	2.78	0.042	3948.80	4.51·10 ⁻³
	94.36	2.87	0.003	2761.80	3.23·10 ⁻³
	108.73	2.95	0.026	2488.50	2.86·10 ⁻³

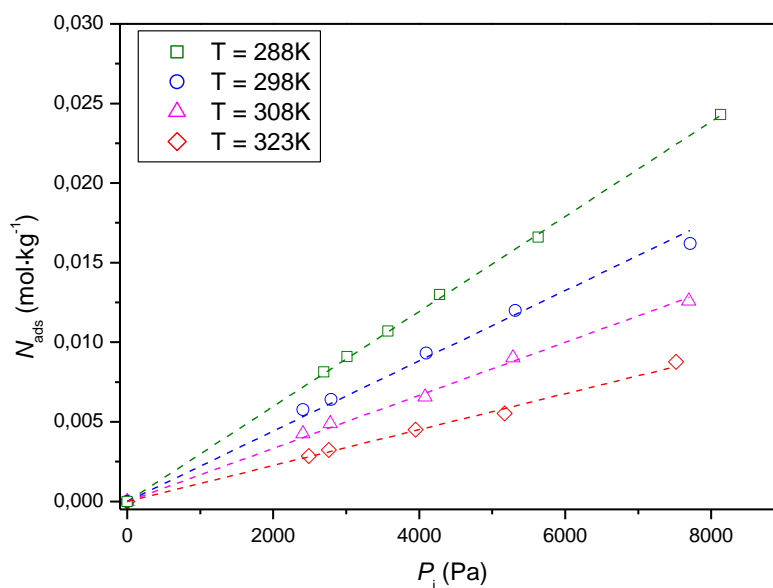


Figura C.1.1-Isotérmica de adsorção de azoto em Na-ETS-4

 C.2: CH₄

Tabela C.2.1 - Tabela com os valores experimentais para as isotérmicas de metano em Na-ETS-4

T _i (K)	Q _{helio} (mL.min ⁻¹)	Q _{CH₄} (mL.min ⁻¹)	X _i	P _i (Pa)	N _{ads} (moles)
288	22.19	2.29	0.094	8813.00	3.52·10 ⁻³
	31.81	2.35	0.069	6479.20	2.69·10 ⁻³
	62.80	2.36	0.036	3411.50	1.41·10 ⁻³
	78.19	2.38	0.030	2782.30	1.24·10 ⁻³
	107.22	2.38	0.022	2062.20	9.55·10 ⁻⁴
298	22.43	2.40	0.097	9097.20	3.04·10 ⁻³
	31.81	2.35	0.069	6478.80	2,08·10 ⁻³
	63.22	2.40	0.037	3442.30	1.24·10 ⁻³
	78.18	2.40	0.030	2803.60	1.01·10 ⁻³
	107.27	2.32	0.021	1987.20	6.66·10 ⁻³
308	22.23	2.53	0.102	9585.80	2.78·10 ⁻³
	31.49	2.40	0.071	6643.40	1.91·10 ⁻³
	62.81	2.55	0.039	3660.60	1.15·10 ⁻³
	77.75	2.45	0.031	2866.20	8.74·10 ⁻⁴
	107.41	2.33	0.021	1993.00	5.68·10 ⁻⁴
323	22.26	2.71	0.109	10151.50	2.41·10 ⁻³
	31.55	2.54	0.075	6976.10	1.65·10 ⁻³
	78.17	2.65	0.033	3066.70	7.35·10 ⁻⁴
	107.62	2.53	0.023	2152.40	4.18·10 ⁻⁴

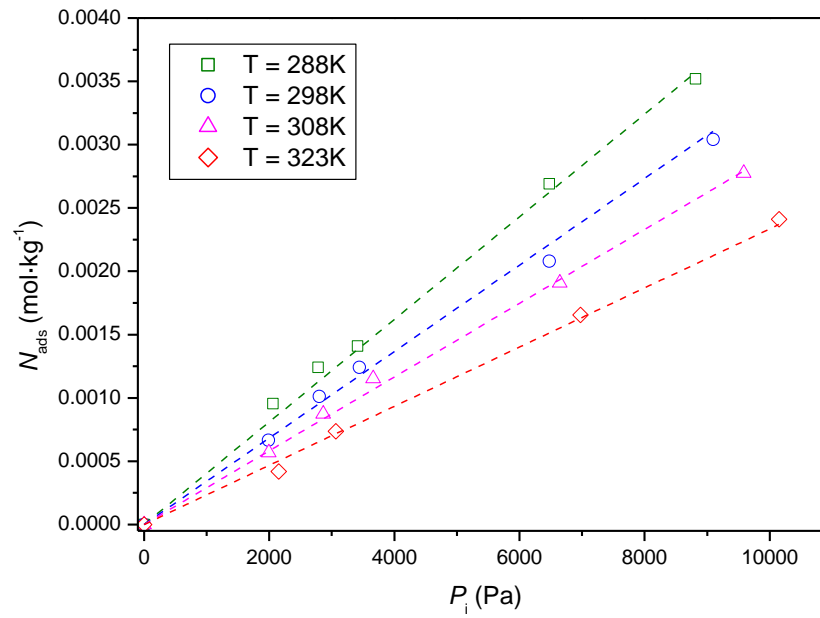


Figura C.1.2 - Isotérmica de adsorção de metano em Na-ETS-4.

Apêndice D: Sr-ETS-4

D.1: N₂

Tabela D.1.1 - Tabela com os valores experimentais para as isotérmicas de azoto em Sr-ETS-4.

T _i (K)	Q _{helio} (mL.min ⁻¹)	Q _{N₂} (mL.min ⁻¹)	X _i	P _i (Pa)	N _{ads} (moles)
288.	45.89	3.32	0.067	6311.00	5.20·10 ⁻²
	61.03	3.09	0.048	4504.30	3.86·10 ⁻²
	76.26	3.15	0.040	3718.60	3.04·10 ⁻²
	91.15	3.39	0.036	3354.60	2.76·10 ⁻²
	106.13	3.47	0.032	2964.90	2.50·10 ⁻²
298.	30.46	2.99	0.089	8474.20	3.82·10 ⁻²
	45.21	2.99	0.062	5864.30	2.80·10 ⁻²
	61.42	2.67	0.042	4278.60	2.00·10 ⁻²
	77.34	2.87	0.036	3389.60	1.58·10 ⁻²
	92.28	2.99	0.031	2975.30	1.47·10 ⁻²
	106.57	2.99	0.027	2587.30	1.35·10 ⁻²
308	31.16	3.15	0.092	8685.70	2.30·10 ⁻²
	46.45	3.00	0.061	5751.80	1.47·10 ⁻²
	61.58	3.14	0.049	4600.00	1.17·10 ⁻²
	76.07	3.19	0.040	3815.70	1.03·10 ⁻²
	92.60	3.15	0.033	3116.20	8.01·10 ⁻³
	106.38	3.15	0.029	2724.20	7.58·10 ⁻³

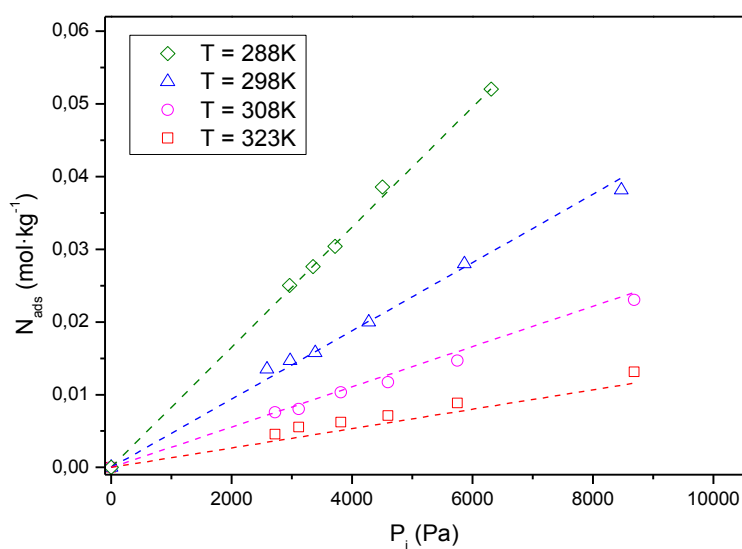


Figura D.1.1 - Isotérmica de adsorção de azoto em Sr-ETS-4.

D.2:CH₄

Tabela D.2.1 - Tabela com os valores experimentais para as isotérmicas de metano em Sr-ETS-4.

T _i (K)	Q _{helio} (mL.min ⁻¹)	Q _{N2} (mL.min ⁻¹)	x _i	P _i (Pa)	N _{ads} (moles)
288	21.63	2.22	0.093	8742.90	9.33·10 ⁻³
	30.90	2.22	0.067	6299.20	6.72·10 ⁻³
	46.64	2.30	0.047	4399.60	4.62·10 ⁻³
	61.13	2.30	0.036	3407.20	3.67·10 ⁻³
	77.33	2.40	0.030	2820.60	3.15·10 ⁻³
	92.06	2.40	0.025	2380.70	2.85·10 ⁻³
298	21.80	2.39	0.099	9284.80	6.14·10 ⁻³
	31.07	2.40	0.072	6738.80	4.72·10 ⁻³
	46.60	2.46	0.050	4711.20	3.29·10 ⁻³
	77.82	2.66	0.033	3105.70	2.15·10 ⁻³
	109.11	2.82	0.025	2362.10	1.61·10 ⁻³
308	21.89	2.60	0.107	10083.60	4.00·10 ⁻³
	30.96	2.44	0.073	6882.10	2.79·10 ⁻³
	46.08	2.58	0.053	5007.60	1.96·10 ⁻³
	62.50	2.71	0.042	3898.40	1.55·10 ⁻³
	75.47	2.68	0.034	3238.80	1.29·10 ⁻³
	92.33	2.80	0.029	2776.70	1.16·10 ⁻³
	108.08	2.80	0.025	2382.40	1.04·10 ⁻³
323	22.36	2.74	0.109	10246.40	2.29·10 ⁻³
	63.28	2.88	0.044	4085.80	8.93·10 ⁻⁴
	93.64	2.93	0.030	2843.00	6.47·10 ⁻⁴
	110.72	3.01	0.027	2484.10	5.62·10 ⁻⁴

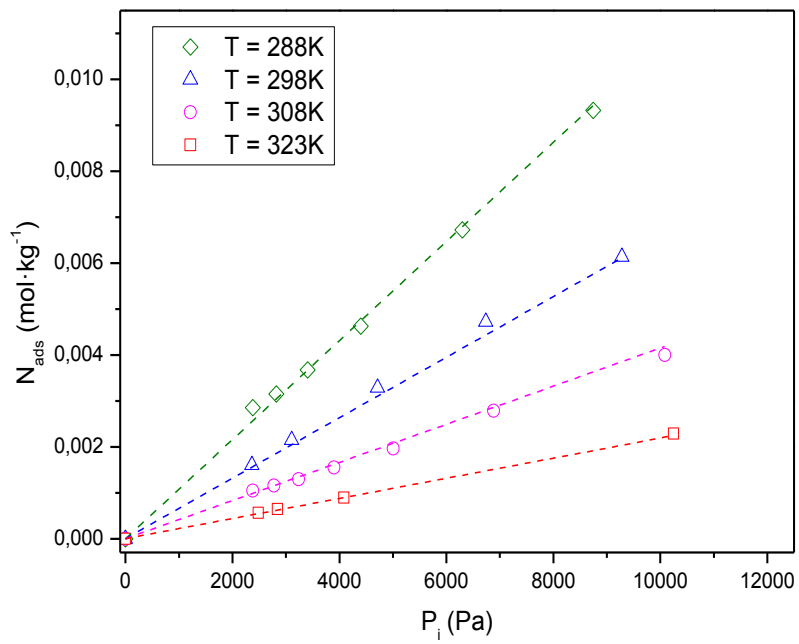


Figura D.1.2 - Isotérmica de adsorção de metano em Sr-ETS-4

Apêndice E: Ajuste Múltiplo

E. 1: Na-ETS-4

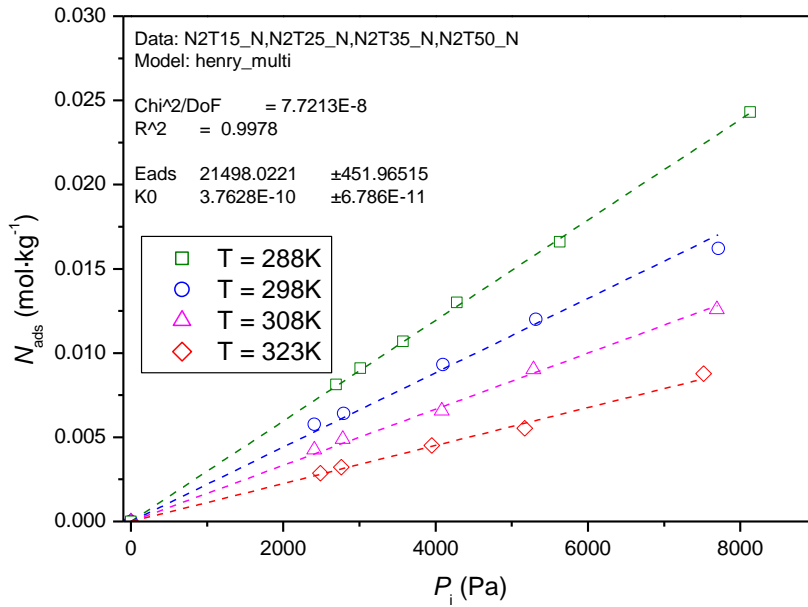


Figura E.1.1- Ajuste linear múltiplo para o azoto em Na-ETS-4.

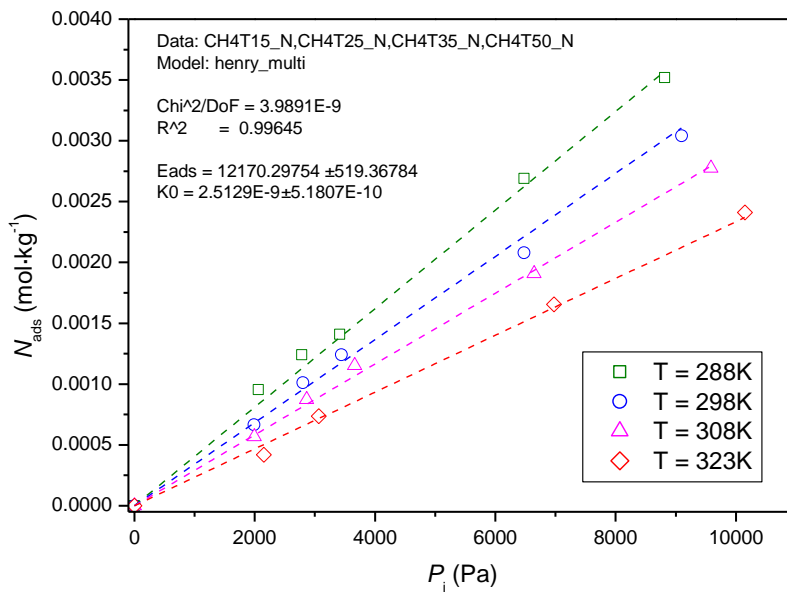


Figura E.1.2- Ajuste linear múltiplo para o metano em Na-ETS-4.

E.2: Sr-ETS-4

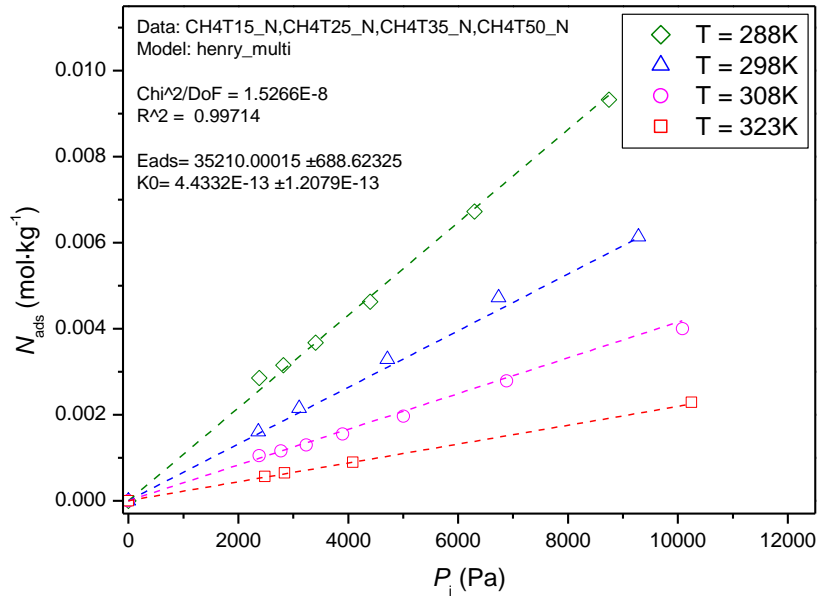


Figura E.2.1- Ajuste linear múltiplo para o azoto em Sr-ETS-4.

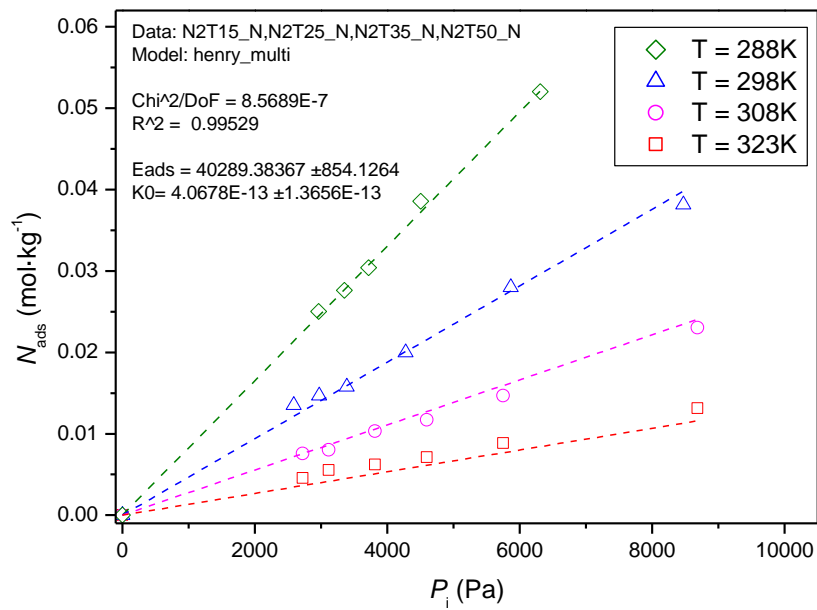


Figura E.2.2- Ajuste linear múltiplo para o metano em Sr-ETS-4.

Apêndice F: Cálculo de E_{diff}

F.1: Na-ETS-4

Tabela F.1.1- Valores obtidos das constantes difusionais de N₂ em Na-ETS-4.

T (K)	1/T (K ⁻¹)	Q _{helio} (mL.min ⁻¹)	D _s (m ² .s ⁻¹)	\overline{D}_s (m ² .s ⁻¹)	log(D _s)
288	3.47·10 ⁻³	106.13	3.00·10 ⁻¹³	3.00·10 ⁻¹²	-11.52
		61.03	3.00·10 ⁻¹³		
		45.89	2.50·10 ⁻¹³		
298	3.36·10 ⁻³	106.57	5.40·10 ⁻¹³	5.00·10 ⁻¹²	-11.30
		77.34	5.00·10 ⁻¹³		
		61.42	5.00·10 ⁻¹³		
		45.21	4.20·10 ⁻¹³		
308	3.25·10 ⁻³	106.38	9.50·10 ⁻¹³	7.50·10 ⁻¹²	-11,13
		76.07	9.00·10 ⁻¹³		
		61.57	9.00·10 ⁻¹³		
		46.45	9.00·10 ⁻¹³		

F.2: Sr-ETS-4

Tabela F.2.1- Valores obtidos das constantes difusionais de N₂ em Sr-ETS-4.

T (K)	1/T (K ⁻¹)	Q _{helio} (mL.min ⁻¹)	D _s (m ² .s ⁻¹)	\overline{D}_s (m ² .s ⁻¹)	log(D _s)
288	3.47·10 ⁻³	106.13	3.00·10 ⁻¹³	2.83·10 ⁻¹³	12.55
		61.03	3.00·10 ⁻¹³		
		45.89	2.50·10 ⁻¹³		
298	3.36·10 ⁻³	106.57	5.40·10 ⁻¹³	4.90·10 ⁻¹³	12.31
		77.34	5.00·10 ⁻¹³		
		61.42	5.00·10 ⁻¹³		
		45.21	4.20·10 ⁻¹³		
308	3.25·10 ⁻³	106.38	9.50·10 ⁻¹³	9.13·10 ⁻¹³	12.04
		76.07	9.00·10 ⁻¹³		
		61.57	9.00·10 ⁻¹³		
		46.45	9.00·10 ⁻¹³		
323	3.01·10 ⁻³	109.00	2.00·10 ⁻¹²	2.25·10 ⁻¹³	11.65
		76.92	3.00·10 ⁻¹²		
		62.19	2.00·10 ⁻¹²		
		47.01	2.00·10 ⁻¹²		

