

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Caracterização e teste de adsorventes para  
separação e purificação de CO<sub>2</sub> por VPSA***

**Tese de Mestrado**

de

**Tiago Miguel Gonçalves Vilas Boas**

**Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação**

realizada na

**Sysadvance - Sistemas de Engenharia S.A.**



**Orientador na FEUP: Professor Doutor Adélio Mendes**

**Orientador na Sysadvance: Doutor Patrick Bárcia**



**Departamento de Engenharia Química**

**Setembro de 2016**

*“Que do saber e do empenho, resulte a arte e o engenho!”*

*Tiago Vilas Boas*

---

## Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, na pessoa do meu orientador académico, o Professor Adélio Mendes, pelo suporte crítico prestado e pelas ideias importantes que sugeriu.

À Sysadvance, na pessoa do Doutor Patrick Bárcia, o meu orientador académico, pelas dicas sempre oportunas que me sugeriu, assim como pelo acompanhamento que me deu ao longo de toda a realização do meu trabalho.

A todos os funcionários e colaboradores da Sysadvance, em especial ao Eng. José Vale Machado, pela oportunidade que me concedeu e pela confiança depositada desde início.

Ao Doutor Daniel Ferreira por ter sido o companheiro de laboratório do dia a dia, o meu muito obrigado por nunca teres deixado uma pergunta por responder, bem como pela disponibilidade demonstrada ao longo de todo o tempo.

À restante equipa de I&D da Sysadvance: o Eng. Sílvio Monteiro, a Eng. Margarida Ferreira e o Eng. Danielson Pina, pela saudável companhia, por me terem recebido tão bem e pela rápida integração que me proporcionaram, bem como pelos ensinamentos de cada dia. Os amigos fazem-se assim.

Ao Cláudio Rocha, que ao longo de todo o percurso académico serviu de companheiro de estudo, elevando sempre, de forma saudável, o patamar de excelência requerido para estar entre os melhores.

Aos meus amigos e colegas de curso, que sem individualizar, sempre estiveram presentes nos bons e maus momentos e que nunca se negaram a uma palavra amiga de incentivo.

Um agradecimento especial à minha família: a minha Mãe, o meu Pai, os meus Avós, a minha Madrinha, o Zé e a Leonor pela confiança depositada e pelo apoio sempre constante.

À Vera, por ser a metade que me completa.

---

## Resumo

O dióxido de carbono tem merecido a atenção da opinião pública nos últimos tempos. Este gás desempenha um papel crucial em vários sectores da indústria; no entanto, é pela sua associação ao efeito estufa e ao aquecimento global que tem adquirido notoriedade.

A Sysadvance é uma empresa que há mais de uma década desenvolve e produz sistemas de purificação de misturas gasosas com base na tecnologia de PSA (*Pressure Swing Adsorption*). A separação de gases com recurso à modulação da pressão afigura-se como uma tecnologia eficiente na captura de CO<sub>2</sub> e é, por isso, uma área de mercado vista pela empresa como estratégica.

Nesta dissertação, estudaram-se diversos processos de separação e purificação do CO<sub>2</sub>, com especial enfoque nos processos de base adsortiva. Através da análise de diversas patentes e artigos científicos, partiu-se para a construção de uma base de dados que permitirá à empresa o desenvolvimento de unidades de PSA mais eficientes para diferentes aplicações.

Será também chave para o estudo de futuros projetos o simulador matemático desenvolvido no decorrer desta dissertação, na plataforma *Aspen*. Este simulador permite prever o comportamento de uma unidade de medição de curvas de rutura multicomponente. Para a validação deste mesmo simulador, foram obtidas curvas de rutura experimentais numa unidade construída para o efeito no laboratório da Sysadvance. A acrescentar a estas experiências foram ainda caracterizados vários adsorventes de diferentes famílias: distribuição de tamanho de microporos, distribuição do tamanho de partícula, determinação de isotérmicas monocomponente, determinação de constantes de tempo difusional, e ainda testes mecânicos para aferir a resistência à compressão dos mesmos adsorventes.

Finalmente, esta dissertação contribuiu de forma direta na etapa de engenharia e dimensionamento de uma unidade de separação de CO<sub>2</sub> desenvolvida na Sysadvance durante o mesmo período. Esta unidade de VPSA para separação e purificação de CO<sub>2</sub> será instalada e colocada em funcionamento brevemente.

### Palavras Chave:

Dióxido de Carbono, Metano, VPSA, Curvas de Rutura, Peneiros Moleculares de Carbono, Adsorção

---

## **Abstract**

Carbon dioxide has attracted the attention of the public opinion in recent times. This gas plays a crucial role in various industrial sectors; however, it is due to its association to the greenhouse effect and global warming that CO<sub>2</sub> acquired notoriety.

Sysadvance is a company that develops and produces gas separation and purification systems for more than a decade, based on PSA technology (Pressure Swing Adsorption). The separation of CO<sub>2</sub> containing streams with pressure swing seems as an efficient technology for CO<sub>2</sub> production being therefore a target market for the company.

This thesis addresses various CO<sub>2</sub> capture processes, with particular focus on the ones involving adsorptive phenomena. Through the analysis of several patents and scientific articles, a know-how database was built that will allow the company to study with better criteria and security future projects in this area.

The numerical simulation model developed in the course of this work, using Aspen platform, will also be a key decision tool to the study of future projects. This simulator can predict the behaviour of multicomponent breakthrough curves. An experimental set-up was built in Sysadvance's laboratory to obtain experimental breakthrough curves, used further to validate the assumptions of the numerical model. Adding up to this, other experiments have been conducted on various adsorbents of different families: micropore size distribution, particle size distribution, determining monocomponent isotherms, determination of diffusion time constants, and mechanical tests to measure the crushing strength of the same adsorbents.

Finally, the set of data arising from this dissertation as resulted in a significant contribution to the engineering and design phase of a new project developed during the same period at Sysadvance. The company has built a medium scale VPSA unit for separation and purification of CO<sub>2</sub> to be commissioned in a short term.

**Keywords:**

Carbon Dioxide, Methane, VPSA, Breakthrough curves,  
Carbon Molecular Sieves, Adsorption

---

## Declaração

Tiago Miguel Gonçalves Vilas Boas declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

*Tiago Vilas Boas*

*26 de setembro de 2016*

---

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto.....	1
1.2	Apresentação da Empresa .....	4
1.3	Contributos do Trabalho .....	5
1.4	Organização da Tese .....	6
<b>2</b>	<b>Estado da Arte .....</b>	<b>7</b>
2.1	Levantamento de Patentes sobre Captura de CO <sub>2</sub> .....	7
2.2	A Tecnologia PSA .....	9
2.3	Desenvolvimento Histórico do PSA.....	10
2.3.1	O Ciclo de Skarstrom .....	10
2.3.2	A Utilização de Vácuo num Ciclo de PSA.....	14
2.4	Atualidade sobre a Captura de CO <sub>2</sub> usando VPSA .....	15
2.4.1	Captura de CO <sub>2</sub> em Correntes de Exaustão.....	15
2.4.2	Captura de CO <sub>2</sub> em Correntes de Biogás .....	15
<b>3</b>	<b>Descrição Técnica .....</b>	<b>17</b>
3.1	Seleção do Adsorvente .....	17
3.2	Caracterização do Adsorvente .....	18
3.2.1	Picnometria de Hélio .....	18
3.2.2	Resistência ao Esmagamento .....	19
3.2.3	Determinação da Densidade de Leito .....	20
3.2.4	Determinação Experimental de Isotérmicas de Adsorção.....	20
3.2.5	Determinação da Constante de Tempo Difusional .....	22
3.2.6	Determinação do Tamanho Médio das Partículas.....	23
3.2.7	Determinação da Distribuição do Tamanho dos Microporos .....	25
3.3	Curvas de Rutura Multicomponente .....	25
3.3.1	Unidade Experimental.....	25
3.3.2	Simulação das curvas de rutura multicomponente.....	27
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão .....</b>	<b>31</b>

---

4.1	Isotérmicas Monocomponente .....	34
4.2	Curvas de Carga.....	35
4.3	Curvas de Rutura Multicomponente .....	38
4.4	Exequibilidade da Separação.....	45
4.4.1	Outras Considerações Importantes.....	45
5	Conclusões.....	46
5.1	Objetivos Realizados.....	46
5.2	Outros Trabalhos Realizados .....	47
5.3	Limitações .....	48
5.4	Apreciação final.....	48
6	Referências Bibliográficas .....	49
Anexo 1	Isotérmicas de Adsorção .....	51
Anexo 2	Tempos Difusionais.....	53
Anexo 3	Curvas de Rutura .....	54
Anexo 4	Modelo Parede-Fina .....	55
Anexo 5	Resistência à Transferência de Massa .....	56



# Índice de Figuras

<i>Figura 1 - Concentração atmosférica média anual de CO<sub>2</sub> ao longo dos últimos anos (dados recolhidos em Mauna Loa - Havai) [8].</i>	3
<i>Figura 2 - Principais aplicações industriais do dióxido de carbono (adaptado de [11]).</i>	4
<i>Figura 3 - Ciclo de Skarstrom (adaptado de [30]).</i>	12
<i>Figura 4 - Ciclo de Skarstrom com etapa de equalização da pressão (adaptado de [30]).</i>	13
<i>Figura 5 - Esquema da unidade experimental utilizada na picnometria de hélio (adaptada de [38]).</i>	18
<i>Figura 6 - Unidade laboratorial usada para medir a força de esmagamento dos adsorventes.</i>	20
<i>Figura 7 - Unidade experimental montada e utilizada para a determinação das curvas de carga, isotérmicas de equilíbrio de adsorção e picnometria de hélio.</i>	21
<i>Figura 8 - Exemplo do tratamento de imagem aplicado neste método;</i>	24
<i>Figura 9 - Unidade construída para a determinação da distribuição do tamanho das partículas.</i>	24
<i>Figura 10 - a) Diagrama processual da unidade montada em laboratório para a determinação de curvas de rutura; b) Foto da unidade experimental</i>	26
<i>Figura 11 - Tensão de esmagamento suportada por cada partícula de adsorvente.</i>	32
<i>Figura 12 - Distribuição do tamanho médio das partículas.</i>	33
<i>Figura 13 - Distribuição do tamanho dos microporos.</i>	34
<i>Figura 14 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção das espécies gasosas estudadas no CMS-2 obtidas a 25 °C.</i>	35
<i>Figura 15 - Dependência da pressão nas constantes de tempo difusionais observadas no CMS-2 a 25 °C.</i>	36
<i>Figura 16 - Cinética de adsorção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no CMS-2, a 25 °C.</i>	37
<i>Figura 17 - Cinética de adsorção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no CMS-2, a 25 °C, representadas pela raiz quadrada do tempo.</i>	37
<i>Figura 18 - Efeito do parâmetro da tortuosidade no resultado da simulação das curvas de rutura.</i>	41
<i>Figura 19 - Resistência à transferência de massa global, normalizadas pela resistência do CH<sub>4</sub>, em CMS-2.</i>	42
<i>Figura 20 - Curva de rutura multicomponente (Caso 1 - Saturado inicialmente com O<sub>2</sub>; Pressão inicial: 2,25 bar)</i>	43
<i>Figura 21 - Curva de rutura multicomponente (Caso 2- Coluna regenerada do caso 1 com vestígios iniciais de CO<sub>2</sub>; Pressão inicial: 0,1 bar).</i>	44

Figura 22 - Comparação entre o caudal de saída da coluna na simulação e na unidade experimental (caso 1). .....	44
Figura 23 - Unidade industrial de captura de CO <sub>2</sub> construída pela Sysadvance. ....	47
Figura 24 - Autômato programado para controlar o VPSA de bancada. ....	48
Figura 25 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção das espécies gasosas estudadas no CMS-1 obtidas a 25 °C. ....	51
Figura 26- Isotérmicas de equilíbrio de adsorção das espécies gasosas estudadas no CMS-3 obtidas a 25 °C. ....	51
Figura 27 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção das espécies gasosas estudadas no ZEO-1 obtidas a 25 °C. ....	52
Figura 28 - Dependência da pressão nas constantes de tempo difusionais observadas no CMS-1 a 25 °C. ....	53
Figura 29 - Dependência da pressão nas constantes de tempo difusionais observadas no CMS-3 a 25 °C. ....	53
Figura 30 - Efeito da porosidade do leito no resultado da simulação das curvas de ruptura. ....	54
Figura 31 - Efeito do tamanho dos macroporos no resultado da simulação das curvas de ruptura. ...	54
Figura 32 - Esquema do modelo parede fina utilizado no balanço energético considerado (adaptado do manual do ASPEN Adsim Simulation).....	55
Figura 33 - Contribuição relativa de cada mecanismo de transferência de massa na resistência global à transferência de massa, em CMS-2. ....	56

## Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 - Top 10 mais emissores de CO<sub>2</sub> à data de 2014 (valores em Gton) [5].</i>	2
<i>Tabela 2 - Características da coluna de adsorção utilizada na unidade de curvas de ruptura e composições de entrada.</i>	27
<i>Tabela 3 - Modelo matemático utilizado na simulação das curvas de ruptura.</i>	29
<i>Tabela 4 - Condições fronteira utilizadas na simulação das curvas de ruptura.</i>	30
<i>Tabela 5 - Condições iniciais utilizadas na simulação das curvas de ruptura.</i>	30
<i>Tabela 6 - Características dos adsorventes estudados.</i>	31
<i>Tabela 7 - Diâmetros cinéticos das várias espécies estudadas [11] [44].</i>	36
<i>Tabela 8 - Condições operatórias da coluna de curvas de ruptura.</i>	39
<i>Tabela 9 - Seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dos adsorventes apresentados.</i>	45

## Notação e Glossário

$a_p$	área de superfície da partícula por unidade de volume da coluna ( $\text{m}^2_{\text{partícula}}/\text{m}^3_{\text{leito}}$ )
$b$	constante de afinidade de adsorção (1/kPa)
$b^\infty$	fator de frequência da constante de afinidade de adsorção (1/kPa)
$Bi$	número de Biot
$c_i$	concentração do soluto $i$ no fluido ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )
$C_{vg}$	capacidade calorífica da fase gasosa a volume constante ( $\text{kJ}/\text{kmol}/\text{K}$ )
$d_k$	diâmetro cinético molecular (m)
$d_B$	diâmetro interno da coluna de adsorção (m)
$d_O$	diâmetro externo da coluna de adsorção (m)
$D_{ax}$	coeficiente de dispersão axial ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$D_K$	coeficiente de difusão de Knudsen ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$D_m$	coeficiente de difusão molecular ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$D_p$	coeficiente de difusão nos macroporos ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$D_c$	coeficiente de difusão nos microporos ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$h_p$	coeficiente de transferência de calor gás-sólido ( $\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$ )
$h_w$	coeficiente de transferência de calor gás-parede ( $\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$ )
$h_\infty$	coeficiente de transferência de calor parede-ambiente ( $\text{W}/\text{m}^2/\text{K}$ )
$\Delta H$	calor de adsorção ( $\text{kJ}/\text{kmol}$ )
$k_f$	coeficiente de transferência de massa no filme (1/s)
$k_{gz}$	condutividade térmica axial efetiva na fase gasosa ( $\text{W}/\text{m}/\text{K}$ )
$k_i$	coeficiente de transferência de massa efetivo (1/s)
$k_{sz}$	condutividade térmica axial efetiva na fase sólida ( $\text{W}/\text{m}/\text{K}$ )
$\bar{K}_K$	coeficiente de Henry adimensional ( $= (RT\rho_b / \varepsilon_b) \partial q_i^* / \partial p_i$ )
$L_B$	comprimento da coluna de adsorção (m)
$M_w$	massa molar ( $\text{kg}/\text{kmol}$ )
$p$	pressão parcial (kPa ou bar)
$P$	pressão total do sistema (kPa ou bar)
$Pe_M$	número de Peclet para a transferência de massa, $Pe_M = L_B v_g / D_{ax}$
$q$	concentração adsorvida do sorbato no adsorvente ( $\text{kmol}/\text{kg}_{\text{ads}}$ )
$q_i^*$	quantidade adsorvida do soluto $i$ no equilíbrio ( $\text{kmol}/\text{kg}_{\text{ads}}$ )
$\bar{q}_i$	quantidade média do soluto $i$ adsorvido ( $\text{kmol}/\text{kg}_{\text{ads}}$ )

$q_m$	capacidade de saturação do sorbato no adsorvente (kmol/kg <sub>ads</sub> )
$R$	constante dos gases perfeitos (kPa m <sup>3</sup> /kmol/K)
$r_{poro}$	raio do macroporo (m)
$r_c$	raio do microporo (m)
$R_p$	raio da partícula (m)
$t$	tempo (s)
$t_{st}$	tempo estequiométrico (s)
$T_g$	temperatura da fase gasosa (K ou °C)
$T_s$	temperatura da fase sólida (K ou °C)
$T_w$	temperatura da parede (K ou °C)
$T_\infty$	temperatura ambiente (K ou °C)
$v_g$	velocidade superficial da fase gasosa (m/s)
$y_i$	fração molar do componente $i$ na fase gasosa (-)
$z$	coordenada axial (m)

### Símbolos Gregos

$\varepsilon_b$	porosidade interparticular (m <sup>3</sup> <sub>vazio</sub> /m <sup>3</sup> <sub>leito</sub> )
$\varepsilon_p$	porosidade intraparticular (m <sup>3</sup> <sub>poro</sub> /m <sup>3</sup> <sub>particula</sub> )
$\varepsilon_t$	porosidade total da coluna (m <sup>3</sup> <sub>vazio+poros</sub> /m <sup>3</sup> <sub>leito</sub> )
$\mu$	viscosidade dinâmica (kg/m/s)
$\rho_a$	densidade aparente do adsorvente (kg <sub>ads</sub> /m <sup>3</sup> <sub>particula</sub> ) ou (g <sub>ads</sub> /cm <sup>3</sup> <sub>particula</sub> )
$\rho_b$	densidade do leito de adsorvente (kg <sub>ads</sub> /m <sup>3</sup> <sub>leito</sub> ) ou (g <sub>ads</sub> /cm <sup>3</sup> <sub>leito</sub> )
$\rho_s$	densidade real do adsorvente (kg <sub>ads</sub> /m <sup>3</sup> <sub>sólido</sub> ) ou (g <sub>ads</sub> /cm <sup>3</sup> <sub>sólido</sub> )
$\rho_g$	densidade molar da fase gasosa (kmol/m <sup>3</sup> )
$\tau$	tortuosidade
$\tau_{dif}$	constante de tempo adimensional

### Lista de Siglas

GEE	gás com efeito de estufa
MOF	metal-organic framework
VPSA	adsorção por modulação de pressão com recurso a vácuo
CMS	peneiro molecular de carbono
SGS	Société Générale de Surveillance S.A

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Ao longo dos anos, o dióxido de carbono tem ganho importância social, económica e até política devido às preocupações ambientais relacionadas com o aumento da sua concentração na atmosfera. O dióxido de carbono é um gás conhecido por agravar o efeito de estufa (GEE) no nosso planeta, o que leva a um aumento da temperatura média global e que traz consequências nefastas, tais como o degelo dos calotes polares e consequente aumento do nível de água do mar e da temperatura do mesmo [1] [2].

É um dos muitos compostos que se encontram presentes na atmosfera, tendo uma concentração atual de aproximadamente 400 ppm [1]. Embora provenha maioritariamente do consumo de combustíveis fósseis, existem também emissões de origem natural onde o Homem não tem influência direta na sua libertação para a atmosfera, como é o caso dos vulcões.

A primeira descoberta relacionada com a identificação deste composto data de 1754, quando Joseph Black constatou a presença de dióxido de carbono - ao qual apelidou de “ar fixo”, um gás denso com o qual era impossível gerar fogo e com o qual os animais não conseguiam sobreviver - que era libertado quando se aquecia o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>). O dióxido de carbono é um composto químico constituído por um átomo de carbono ligado a dois átomos de oxigénio por duas ligações covalentes duplas, e que é representado frequentemente pela sua fórmula química: CO<sub>2</sub>.

Este composto presente na atmosfera terrestre está sujeito a alterações de carácter físico-químico. Ao conjunto destas alterações, ordenadas de forma cíclica, dá-se o nome de ciclo de carbono. O ciclo de carbono engloba as várias fases do carbono ao longo da sua “vida”. Desde a captação de CO<sub>2</sub> por parte das árvores e das plantas aquando da realização da fotossíntese, à dissolução do CO<sub>2</sub> nos oceanos, e até à deposição de biomassa, todos estes fenómenos contribuem para uma diminuição da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera. No entanto, as plantas que removem o dióxido de carbono da atmosfera são consumidas por animais que, no seu processo de respiração, acabam por libertar esse mesmo carbono sob forma de dióxido de carbono completando assim o ciclo de carbono. Uma das maiores preocupações das organizações ambientais é o facto de o Homem estar a interferir no ciclo do carbono, libertando quantidades tão elevadas de CO<sub>2</sub> que todos os fenómenos supracitados para a sua remoção natural da atmosfera não conseguem responder de forma adequada, resultando assim no aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera, valor que tem aumentado anormalmente desde o ano de 1950 [3] [4].

Uma vez que o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> provoca efeitos nefastos ao planeta, tem especial relevância medir as emissões deste nos vários países, de forma a entender a causa

desse aumento, assim como perceber a política de cada país e a importância dada à problemática. Atualmente, é possível identificar que os países com mais emissões de CO<sub>2</sub> são a China e os Estados Unidos da América (EUA), com emissões que rondam as 10,5 e as 5,3 Gton CO<sub>2</sub>, respectivamente - ver Tabela 1 [5].

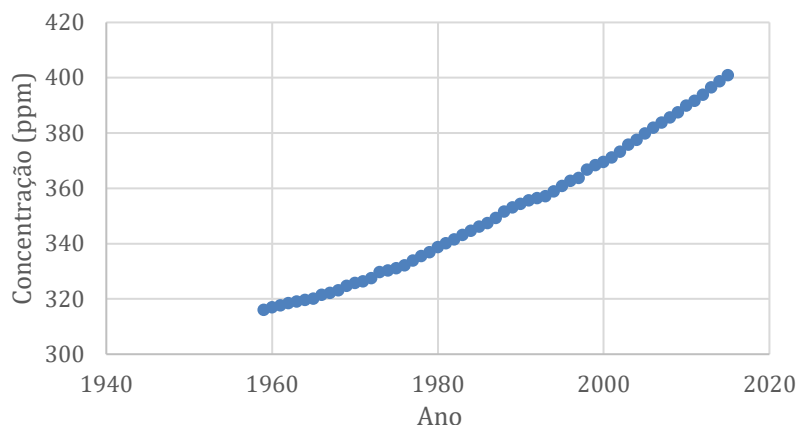
*Tabela 1- Top 10 mais emissores de CO<sub>2</sub> à data de 2014 (valores em Gton) [5].*

TOP 10 (Gton CO <sub>2</sub> )	1974	1984	1994	2004	2014
China	1081	1906	3143	5787	10541
Estados Unidos da América	4732	4649	5223	5864	5335
Índia	259	444	809	1205	2342
Rússia	1535	2012	1774	1721	1766
Japão	1018	1027	1231	1303	1279
Alemanha	1112	1077	913	859	767
República islâmica do Irão	120	155	273	433	618
República da Coreia	83	179	369	513	610
Canadá	410	424	468	561	566
Brasil	142	177	245	353	501
Aviação internacional	180	218	280	398	492
Navegação internacional	362	279	413	547	624
<b>EU28</b>	4416	4387	4033	4231	3415
<b>Total Mundial</b>	17431	19940	22968	28958	35669

Em 22 de abril de 2016 foi assinado o acordo de Paris, onde 174 países reforçam a sua posição de preocupação em relação às condições ambientais, particularmente ao aumento da temperatura global em 2 °C. Adicionalmente, acordaram reunir esforços tendo em vista a redução das emissões de GEE [6].

Anteriormente, a 15 de março de 1999 havia sido ratificado o protocolo de Quioto (que entrou em vigor em 16 de fevereiro de 2005) no qual os países se comprometeram a cumprir as metas cronológicas e os objetivos do mesmo tratado. Este tratado internacional contemplou compromissos mais rígidos para que os países assinantes reduzissem a emissão dos gases, que contribuem para o efeito de estufa. O protocolo de Quioto foi precedido de uma série de conferências climáticas onde cientistas e ambientalistas apontavam as principais causas antropogénicas para o aquecimento global [7] e desenhavam caminhos para a eficaz redução da emissão de gases a nível mundial. No entanto, apesar destes esforços, a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera continua a crescer cerca de 2 ppm por ano (segundo os dados da década de 2000), tornando-se assim necessárias medidas mais eficazes, de modo a contrariar esta tendência nociva para o nosso planeta [3].

Se observarmos a variação da concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera ao longo das últimas décadas é possível obter uma melhor percepção da realidade em que o planeta se encontra, no que respeita às emissões de CO<sub>2</sub> (ver Figura 1).



**Figura 1** - Concentração atmosférica média anual de CO<sub>2</sub> ao longo dos últimos anos (dados recolhidos em Mauna Loa - Havai) [8].

Embora diretamente ligado ao aquecimento global do planeta, o CO<sub>2</sub> é um composto que apresenta propriedades muito interessantes, tornando-o um recurso valioso e de grande aplicabilidade, não só para aplicações industriais, mas também ambientais e da saúde. O maior mercado mundial para o CO<sub>2</sub> situa-se nos Estados Unidos da América, onde, só em 2014, era estimado um consumo aproximado de 9,24 milhões de toneladas [9]. Ao mesmo tempo, é expectável que a procura pelo CO<sub>2</sub> capturado aumente com a proliferação das indústrias que o utilizam como matéria-prima ou recurso, justificando assim o crescimento deste setor ainda pouco explorado [9].

O principal uso do CO<sub>2</sub> prende-se com o melhoramento da extração de petróleo dos campos petrolíferos. Neste caso, o CO<sub>2</sub> é injetado numa zona de lateral do poço, arrastando o petróleo até à saída onde é bombeado para a superfície. Apesar de amplamente afetado pela pressão, temperatura e composição do petróleo no tanque, a indústria petrolífera encontra aplicação para cerca de 70 % do CO<sub>2</sub> produzido mundialmente [10] [11].

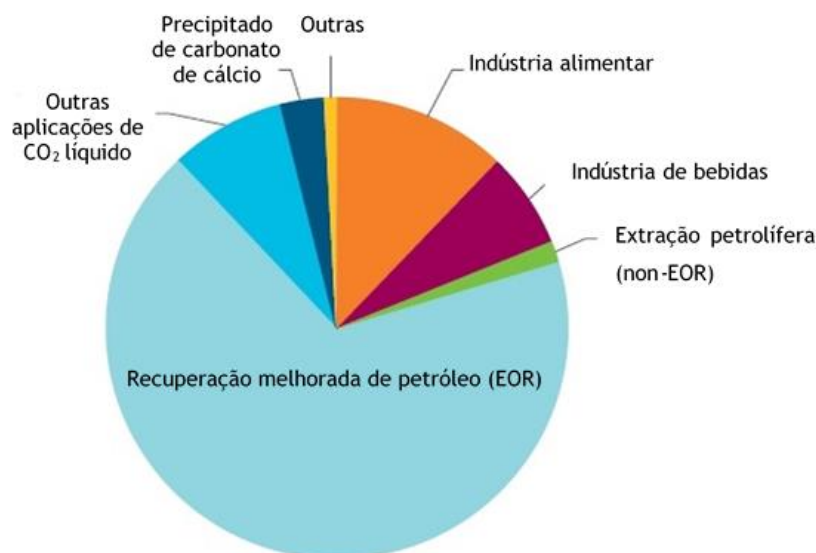
O CO<sub>2</sub> é também usado nas empresas produtoras de refrigerantes e bebidas carbonatadas. O resultado da sua inclusão é a espuma e a pressão que observamos quando encetamos uma bebida desse género. Além disso, este composto é também utilizado como matéria-prima principal em alguns extintores. Armazenado no estado gasoso a pressões moderadamente elevadas, permite que a expansão que ocorre aquando da sua utilização o arrefeça, tornando-o assim numa espécie de neve carbónica fria, que além de arrefecer a chama, priva-a do comburente essencial para a combustão, o oxigénio atmosférico. Outra aplicação industrial do CO<sub>2</sub> consiste na criação de uma atmosfera inerte que poderá ser utilizada tanto para aplicar soldaduras ou até mesmo conservar alimentos, criando um ambiente anaeróbio onde a proliferação de bactérias é consideravelmente menor.



O dióxido de carbono pode ainda ser utilizado em estações de tratamento de águas residuais de modo a controlar o pH, uma vez que quando dissolvido na água o CO<sub>2</sub> forma um ácido fraco, o ácido carbónico, que permite essa regulação [12].

À pressão atmosférica, o CO<sub>2</sub> possui apenas dois estados físicos possíveis: sólido e gasoso. A propriedade de sublimação deste composto, à pressão atmosférica, confere-lhe características ideais para conservar e transportar tecidos corporais e órgãos a temperaturas baixas [12].

Além dos usos industriais já existentes, o CO<sub>2</sub> possui características únicas que poderão num futuro próximo ser exploradas noutras aplicações. Existe uma grande porção de mercados que se poderão tornar atraentes caso exista desenvolvimento de novas técnicas de captura de CO<sub>2</sub>. A introdução dessas técnicas de captura de CO<sub>2</sub> poderá tornar-se rentável para o consumidor e conseqüentemente aumentar o volume de negócios em torno do da captura CO<sub>2</sub> [10].



**Figura 2** - Principais aplicações industriais do dióxido de carbono (adaptado de [11]).

O dióxido de carbono apresenta assim uma série de aplicações de acrescido valor económico, que aliado com a questão ambiental o torna um composto duplamente interessante de capturar, sendo então necessário desenvolver esforços nesse sentido.

## 1.2 Apresentação da Empresa

A Sysadvance - Sistemas de Engenharia S.A. é uma empresa portuguesa, *spin-off* da FEUP, sediada na Maia. A Sysadvance é uma empresa especializada na separação de gases por processos de adsorção, tendo no seu portfólio unidades de PSA para purificação de azoto e

oxigénio a partir do ar atmosférico, assim como unidades para separação e purificação de hélio, SF<sub>6</sub>, e purificação de biometano [13].

A Sysadvance, líder no mercado ibérico na produção de unidades de PSA, possui um conjunto de características, infraestruturas e conhecimento que a tornam competitiva a nível mundial e exportadora para mais de 45 países no mundo inteiro. Possui também certificação nas normas ISO 9001:2015 e ISO 13485:2016, pela empresa SGS, que garante à empresa um selo de qualidade permitindo-a desenvolver, produzir e comercializar de unidades PSA de oxigénio para fins medicinais [13].

### 1.3 Contributos do Trabalho

O desenvolvimento do presente trabalho permitiu à Sysadvance aumentar o seu potencial competitivo, não só por ter feito a caracterização de vários adsorventes, mas também por ter montado 3 novos equipamentos laboratoriais: uma unidade de determinação da distribuição do tamanho de partículas, uma nova unidade de determinação de isotérmicas, assim como uma unidade que permite o estudo de curvas de rutura multicomponente.

Este trabalho foi também parte fundamental do desenvolvimento de várias unidades industriais recentemente desenvolvidas pela Sysadvance. A empresa dispõe agora de informação específica acerca de uma série de novos adsorventes comerciais existentes, tais como distribuição de tamanhos dos microporos, tamanho médio de partículas e resistência mecânica do mesmo, assim como isotérmicas monocomponente para os gases de maior importância: Nitrogénio, Oxigénio, Dióxido de Carbono, e Metano e Árgon. Adicionalmente, a Sysadvance conta agora com mais uma unidade de determinação de isotérmicas/curvas de carga, uma unidade de determinação da distribuição do tamanho de partículas e uma unidade capaz de ser utilizada para a determinação de curvas de rutura, a várias temperaturas, pressões, composições e configurações espaciais.

O equipamento laboratorial que construí permitiu que fossem estudadas várias possibilidades de operação, essenciais para que se encontrem condições operatórias eficientes e economicamente competitivas.

Os resultados provenientes dos testes realizados foram a base experimental para o dimensionamento de várias unidades industriais projetadas para separar uma série de misturas gasosas, essencialmente, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ou CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>, sempre com vestígios de O<sub>2</sub>.

De um modo geral, esta dissertação teve contributo numa fase determinante para a concessão de uma série de unidades industriais para separação e purificação de CO<sub>2</sub> através da tecnologia VPSA.

## 1.4 Organização da Tese

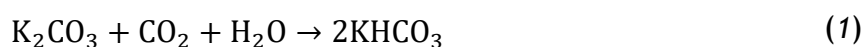
A presente dissertação está estruturada da seguinte forma:

- **Capítulo 1 - Introdução:** expõe a problemática estudada ao longo deste trabalho, apresentando um método, que tem em vista solucionar o problema.
- **Capítulo 2 - Estado da arte:** reúne os avanços tecnológicos organizados cronologicamente, quer da tecnologia de separação, purificação, remoção e captura de CO<sub>2</sub>, quer na tecnologia de PSA. É também apresentada a tecnologia existente capaz de separar, purificar e remover o CO<sub>2</sub> por processos adsorvivos com modulação de pressão.
- **Capítulo 3 - Descrição Técnica:** descrição de todas as unidades experimentais montadas, e todas as considerações acerca da forma como foram construídas e mantidas em operação. A descrição técnica engloba também a justificativa para determinadas decisões do projeto, assim como um suporte teórico e crítico para todas as decisões tomadas.
- **Capítulo 4 - Resultados e Discussão:** apresentação de todos os resultados considerados relevantes para o processo. São ainda apresentadas críticas e considerações técnicas acerca dos resultados, caso existam.
- **Capítulo 5 - Conclusão:** apresentação resumida dos resultados obtidos, bem como as conclusões gerais do trabalho realizado.
- **Capítulo 6 - Referências Bibliográficas:** apresentação de todas as fontes bibliográficas apresentadas ao longo do texto.

## 2 Estado da Arte

### 2.1 Levantamento de Patentes sobre Captura de CO<sub>2</sub>

A primeira patente para remoção de dióxido de carbono, datada de 1934 e da autoria de Mckee e Winter, descreve um processo onde a corrente gasosa, que contém CO<sub>2</sub>, é feita passar por uma série de colunas de absorção. Nessas colunas de absorção promove-se o contacto entre uma solução aquosa de carbonato de potássio e a corrente gasosa que contém o CO<sub>2</sub>. Desta forma, parte do CO<sub>2</sub> presente na corrente é absorvido pela fase aquosa sendo o carbonato de potássio transformado em bicarbonato de potássio (equação 1) [14].



A primeira referência do uso das propriedades adsorptivas de certos materiais para separar o CO<sub>2</sub> de correntes gasosas remonta à década de 50, onde eram utilizados peneiros moleculares e materiais como sílica e alumina de forma a remover o CO<sub>2</sub> da atmosfera fechada dos submarinos [15].

Umás décadas mais tarde, em 1963, foi publicada a primeira patente que descreve um processo adsorptivo cíclico para remoção de CO<sub>2</sub>. A patente refere o uso de um zeólito utilizado como adsorvente. Foi ainda estudado um intervalo de temperaturas que deverá incluir o ótimo, segundo o autor. No entanto, os autores optaram por não revelar a pureza e a recuperação do processo que patentearam [16].

Em 1974, Reyhing e Rohde publicaram novos estudos que resultaram numa patente que refere o uso de um zeólito como adsorvente. Neste caso, faz-se passar a mistura gasosa por uma coluna com adsorvente até que esta atinga o ponto de rutura, habitualmente conhecido como *breakthrough*. São ainda expostos os métodos e as condições de regeneração do adsorvente, sendo feito passar uma corrente aquecida de gás de purga ao longo da coluna no sentido contrário ao da alimentação, isto é, em contracorrente. As temperaturas sugeridas para a regeneração do adsorvente situam-se entre os 373K e os 473K [17].

Nas décadas de 70-90 várias outras patentes foram surgindo visando a remoção do CO<sub>2</sub>, ou seja, a eliminação do dióxido de carbono das correntes que se pretende tratar, mas não o aproveitamento económico do mesmo. Em algumas destas patentes foi-se notando a crescente referência a processos cíclicos de adsorção com modulação de pressão (PSA) [18] [19] [20] [21].

A captura de CO<sub>2</sub> de um processo industrial, com o intuito de reduzir as emissões causadoras de efeito do estufa, foi inicialmente sugerida na década de 90. Até então, os

processos limitavam-se apenas à remoção do mesmo, não existindo o aproveitamento do CO<sub>2</sub> removido. Desde então, vários laboratórios e equipas de investigação têm tornado a captura de CO<sub>2</sub> numa área científica de elevada importância mundial à qual vários investigadores se dedicam. Simultaneamente, o mercado dos materiais sofreu uma revolução científica francamente positiva, que proporcionou o aparecimento de uma série de adsorventes e consequentemente levando a uma melhoria significativa dos processos existentes até à data. Mais tarde entre 1999 e 2003, Kuzncki, Daiminger e Lind, desenvolveram um material que separa as misturas gasosas em questão com base nos efeitos estéricos das próprias espécies moleculares. Denominaram o processo de *Molecular Gate*<sup>®</sup> [22]. Já nos últimos 20 anos, os adsorventes desenvolvidos têm como objetivo aumentar a *working capacity* do adsorvente, assim como melhorar a seletividade do mesmo. No entanto, a recuperação de CO<sub>2</sub>, a altas purezas, de correntes de gases de exaustão a baixa pressão apenas começou a ser explorada também na década de 90, sendo que, atualmente ainda não existe nenhuma unidade comercial que seja capaz de o fazer [15].

Adicionalmente, e durante o mesmo período de tempo, testemunhou-se o aparecimento de um novo tipo de material, os *metal-organic frameworks* (MOFs). Uma família de materiais com propriedades adsorptivas possíveis de talhar por medida, composto por conjuntos de materiais de origem híbrida orgânica-inorgânica que agrupa iões metálicos ou aglomerados iónicos de metais, ligados por ligandos orgânicos, normalmente através de compostos de coordenação [23]. Devido à força dessas ligações os MOFs apresentam-se como estruturas cristalinas, com uma rede cristalina bem definida. O grande desafio da aplicação dos MOFs nas unidades industriais é o facto de este tipo de adsorvente, apesar de ter algumas capacidades adsorptivas interessantes e melhores que os outros tipos existentes no mercado, é produzido em pequena escala, chegando, por vezes, a ser produzido em quantidades inferiores a 1 grama. Além disso, este apresenta baixa reprodutibilidade entre lotes e, geralmente, não suportam ambientes húmidos [15] [23].

Em 2002, é patenteado por Pennline e Hoffman, ao serviço do Departamento de Energia dos Estados Unidos da América, um método de captura do CO<sub>2</sub> utilizando sorventes facilmente regeneráveis. A patente em questão descreve um processo onde são utilizados materiais tais como carbonatos, óxidos ou hidróxidos de metais alcalinos, sendo estes compostos ativos geralmente suportados em alumina ou sílica. No leito fluidizado de sorvente que está em contacto com a corrente de alimentação, é gerada uma corrente gasosa tratada, pobre em dióxido de carbono, e que poderá ter interesse comercial. O sorvente que contém dióxido de carbono adsorvido é então levado a regenerar numa câmara de regeneração. Aí é introduzido gás quente que ajudará à dessorção do CO<sub>2</sub> e assim à captura do mesmo. O sorvente é então tratado com calor ou com um agente redutor, de modo a que possa ser

reutilizado ciclicamente e completar o processo, voltando a servir novamente a corrente alimentada ao sistema [24].

Mais recentemente, em 2012, Siriwardane e Stevens descrevem um processo de PSA para captura de CO<sub>2</sub> que utiliza vários zeólitos, nomeadamente 4A, 5A e 13X, para capturar e purificar o CO<sub>2</sub> a partir de uma corrente gasosa na gama de pressões entre 6 e 20 bar e temperaturas elevadas, superiores a 120 °C. Neste processo, é promovido o contacto entre a corrente gasosa e o zeólito presente numa primeira fase. A energia libertada pela adsorção do CO<sub>2</sub> é removida por um permutador de calor integrado no sistema, mantendo o leito a uma temperatura semelhante à temperatura inicial [21]. Numa segunda etapa, a fase móvel desse leito é preenchida com uma corrente rica em CO<sub>2</sub> (fração molar 90%), que se encontra a uma temperatura superior. Esta corrente gasosa que interage com a coluna nesta segunda etapa, além de aumentar a pressão parcial do componente mais adsorvido, também aquece a coluna, o que ajuda a purgar a coluna dos compostos leves adsorvidos [25].

## 2.2 A Tecnologia PSA

Habitualmente conhecido por PSA, o processo de adsorção com modulação da pressão, em inglês *Pressure Swing Adsorption*, é composto classicamente por duas colunas paralelas onde perfilam dois leitos fixos de adsorvente. A tecnologia de PSA não é, por si só, uma inovação atual, uma vez que a mesma tem sido utilizada ao longo de vários anos para separação de misturas gasosas. O seu princípio de funcionamento assenta em 2 passos essenciais e indispensáveis para qualquer separação por este método: adsorção e regeneração. O facto de os materiais, utilizados como adsorvente, terem afinidades distintas para os diferentes gases que atravessam a coluna confere a este método uma seletividade específica para cada componente. Ou seja, quer no primeiro passo do processo (a adsorção) quer no segundo (a dessorção) existirão diferenças nas quantidades adsorvidas e dessorvidas entre os diferentes componentes presentes na corrente gasosa, de outra forma não haveria separação.

O fenómeno da adsorção é influenciado por propriedades físicas às quais o sistema estará sujeito. Desta forma, além da concentração do gás a ser tratado pela unidade de PSA, propriedades físicas, como a pressão e temperatura são determinantes nas quantidades presentes no equilíbrio. Tal como o próprio nome do processo indica, é possível controlar as pressões dos leitos de modo a ir alternado entre um estado onde ocorre a adsorção do CO<sub>2</sub> e um estado onde ocorre dessorção do CO<sub>2</sub>, que anteriormente havia sido adsorvido. No que diz respeito à temperatura, é importante salientar que com o aumento da mesma, a quantidade máxima, potencialmente adsorvida quando em equilíbrio, diminui, uma vez que a adsorção é um processo exotérmico.

Uma das principais vantagens em utilizar PSA, em detrimento de outros processos separativos como adsorções com modulação de temperatura, reside no facto de a modulação da pressão do sistema poder ser executada rapidamente (ao contrário da modulação da temperatura) tornando assim o processo mais ágil e mais versátil.

Em contrapartida, a adsorção é, termodinamicamente, um fenómeno exotérmico e como tal, à medida que a quantidade adsorvida no leito aumenta, é expectável observar um aumento da temperatura do mesmo e que é prejudicial à adsorção. Similarmente, aquando da dessorção, a temperatura do leito diminuirá e com isso diminuirá também a capacidade de regeneração da coluna, devendo ser, quer no caso de adsorção quer no caso da dessorção, corrigida a pressão de modo a ser obtido o desempenho desejado.

Para que ocorra separação é necessário que à escala da partícula existam gradientes de concentrações e que o estado transiente seja favorecido. No entanto, o PSA apresenta uma particularidade: apesar de ser altamente dinâmico quando visto coluna a coluna, num cômputo geral e avaliado como um sistema geral que engloba as duas (ou mais) colunas de separação, o PSA demonstra-se como um processo que opera em estado estacionário cíclico. Ou seja, apesar de altamente dinâmico a vários níveis em cada coluna, é aplicado o processo de modo a que as colunas, após adsorverem, sejam colocadas numa etapa de dessorção e assim possam voltar ao estado inicial.

## 2.3 Desenvolvimento Histórico do PSA

Apesar de geralmente ser atribuído a Skarstrom (1960) [26] e Guérin de Montgareuil e Domine (1964) [27] o mérito da invenção do PSA, é possível depararmo-nos, em anos anteriores, com várias patentes que descrevem processos já com algumas características semelhantes à dos processos apresentados pelos autores supracitados.

Em 1931, Rudolph Hasche e William Dargan, patentearam um primeiro processo que se aproxima do conceito atual de PSA [28]. Um par de anos mais tarde, George Perley apresenta um processo para recuperação de hidrogénio por adsorção através dum conceito semelhante ao PSA. Existe ainda referência a Kahle que, entre os anos 1953-1954, desenvolveu e patenteou um princípio capaz de remover hidrocarbonetos, vapor de água e CO<sub>2</sub> do ar muito semelhante ao funcionamento do PSA clássico de Skarstrom [29].

### 2.3.1 O Ciclo de Skarstrom

O ciclo de Skarstrom [29] rege o modo de operação de duas colunas adsorventes através da implementação cíclica de 4 passos: (1) pressurização, (2) adsorção, (3) despressurização e (4) regeneração (figura 3).

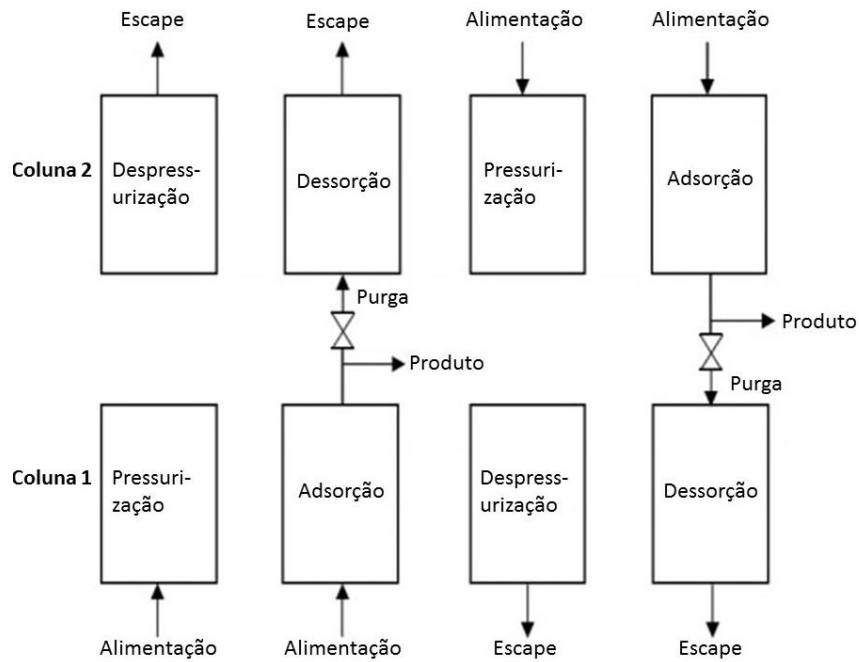
No primeiro estágio do processo, a coluna 1 estará na etapa de pressurização, onde a corrente a ser alimentada entrará pela base da mesma colocando assim a coluna à pressão de operação. Simultaneamente, a coluna 2 estará na etapa de despressurização, onde a corrente gasosa sairá da coluna pela base da mesma. Desta forma, é possível colocar a coluna 1 a uma pressão mais elevada, ideal para a etapa de adsorção, e a coluna 2 a uma pressão relativamente inferior, permitindo assim uma melhor regeneração.

Seguidamente, o processo entrará no segundo estágio, em que a coluna 1 entrará na fase de produção e a coluna 2 na fase de purga. Durante a fase de produção a corrente gasosa a ser tratada será alimentada pela base da coluna, resultando assim uma corrente já tratada no topo da coluna. No decorrer desta etapa, os componentes com maior afinidade, denominados de componentes pesados, ficarão retidos no adsorvente. Em contrapartida, os componentes leves, isto é, os componentes que têm menos tendência a ser adsorvidos serão transportados ao longo da coluna acabando por sair da coluna como produto. Uma parte dessa corrente de saída será então alimentada à coluna 2 pelo topo da mesma, forçando assim a frente de concentração do(s) componente(s) retidos a ser evacuada pela base da coluna, regenerando assim a coluna.

O processo entrará então em fase cíclica e no 3º e 4º estágios são repetidos o 1º e 2º estágios, ainda que de forma simétrica. No 3º estágio é pressurizada a coluna 2, que outrora havia sido regenerada, a passo que a coluna 1 será despressurizada uma vez que a despressurização sucede a etapa de produção. No 4º estágio a coluna 1 será purgada, a baixa pressão, com uma parte do caudal proveniente do topo da coluna 2 que se encontra a produzir uma corrente rica no componente leve [29].

É possível verificar que quanto maior a quantidade de produto utilizada para purgar a segunda coluna, maior será a pureza apresentada pelo produto, uma vez que estão a ser eliminados com maior eficácia os componentes pesados que representam impurezas no produto final. Em contrapartida, o aumento da purga afeta a recuperação do sistema, visto que ao limpar a segunda coluna com produto, existe um desaproveitamento da corrente total de produto. Desta forma, é importante haver um compromisso entre pureza e recuperação de modo a não se prejudicar demasiado uma em prol da outra [29].





**Figura 3** - Ciclo de Skarstrom (adaptado de [30]).

Alguns anos mais tarde, em 1963, Norton Berlin propôs um ciclo que seria expectável que aumentasse o desempenho do ciclo de Skarstrom. Berlin defendia que na etapa de despressurização, além de se perder algum componente leve, perde-se também energia mecânica, que é prejudicial no processo global. Consequentemente, Berlin propõe que, entre as etapas de produção/purga e pressurização/despressurização, haja um passo em que se iguale a pressão de ambas as colunas [31]. Usualmente, esta etapa é denominada de equalização de pressão. Desta forma, parte da pressurização da coluna 1 é feita pela pressão da coluna 2, que se encontra a pressão elevada e necessita de despressurizar, uma vez que vai entrar na etapa de purga na etapa seguinte. Na figura 4 é possível ver um esquema das várias etapas do processo.

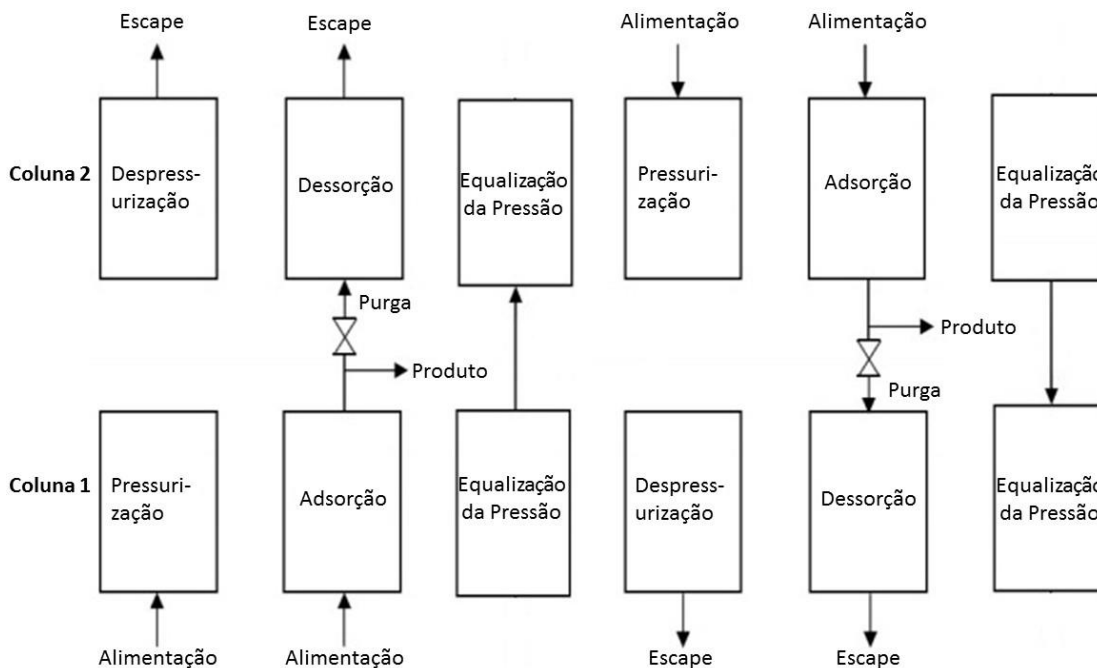


Figura 4 - Ciclo de Skarstrom com etapa de equalização da pressão (adaptado de [30]).

Se atentarmos para os ciclos a que operam os PSA modernos é possível verificar que existem alguns passos que surgiram da evolução dos próprios ciclos. As etapas elementares propostas por Skarstrom continuam a ser usadas, tais como o conceito de equalização de pressão, no entanto, existem variantes utilizadas em vários processos. É possível constatar equalizações de pressão não só pelo topo de ambas colunas como também pela base. Pequenas variações no funcionamento de um ciclo de PSA pode trazer melhorias significativas ao nível do desempenho.

A etapa de lavagem, em inglês - *rinse*, ocorre quando a etapa de purga é efetuada com uma corrente rica no componente pesado. Habitualmente, esta etapa é utilizada em processos que visem purificar o produto de extrato e têm especial importância em sistemas onde a seletividade do adsorvente não é alta o suficiente para garantir a pureza necessária. Isto é, quando uma quantidade substancial do componente leve fica adsorvida é importante saturar a fase móvel da coluna com o componente pesado, durante a etapa de dessorção, de modo a promover a saída do componente leve da fase adsorvida, regenerando assim a coluna mais eficazmente.

### 2.3.2 A Utilização de Vácuo num Ciclo de PSA

Conhecendo o ciclo de Skarstrom, é importante compreender que as colunas não se encontram à mesma pressão durante a fase de produção. Uma coluna encontra-se à pressão de produção (usualmente semelhante à pressão de alimentação), enquanto a outra coluna se encontra à pressão de regeneração. A pressão de regeneração no ciclo de Skarstrom é, tipicamente, a pressão atmosférica, o que determina que num PSA convencional a gama de pressões aplicadas encontra-se numa região acima da pressão atmosférica.

Não obstante, já em 1988 se encontra divulgado o conceito onde se usa uma pressão subatmosférica para realizar a regeneração, sendo todo o restante modo de operação semelhante ao PSA de Skarstrom [32].

Apesar de não estar definido de forma uniformizada quando é que um processo é denominado de PSA, VSA ou VPSA, Sircar foi o primeiro autor a sugerir uma nomenclatura onde era nomeado de PSA um processo que opere a pressões sobreatmosféricas, sendo a regeneração a uma pressão próxima da pressão ambiente. No caso do VSA, o processo decorre a uma pressão subatmosférica como pressão de regeneração, operando até um máximo de 1,4 bar como pressão de produção. Caso o processo utilize uma pressão subatmosférica aquando da regeneração e uma pressão de produção superior a 1,4 bar será designado de VPSA [32].

Quando o objetivo é recuperar o produto que ficou adsorvido, é importante que se consiga obter taxas de regeneração elevadas, ou seja, é esperado que se utilize uma pressão abaixo da atmosférica como pressão de regeneração. A operação a pressões subatmosféricas permite que seja dessorvida uma quantidade significativamente superior ao ciclo convencional de Skarstrom [29].

Operar a pressão subatmosférica requer uma especial atenção a nível do dimensionamento do sistema. A tubagem, por exemplo, deverá ser de diâmetro superior ao caso onde não é operada sob vácuo, pelo facto que quanto menor a pressão maior será a expansão e conseqüentemente a mesma quantidade de gás irá ocupar um volume superior, que resultará numa velocidade de escoamento bastante superior.

Desta forma, é essencial estar ciente que a escolha da tecnologia a ser utilizada depende do problema a ser abordado que terá, naturalmente, um processo de separação específico.

## 2.4 Atualidade sobre a Captura de CO<sub>2</sub> usando VPSA

### 2.4.1 Captura de CO<sub>2</sub> em Correntes de Exaustão

As denominadas correntes de exaustão apresentam um valor importante para o negócio da captura de CO<sub>2</sub>. Após a valorização energética dos combustíveis por combustão, os gases de escape são geralmente considerados subprodutos e, usualmente, libertados para a atmosfera. Estes tipos de gases apresentam concentrações de CO<sub>2</sub> na ordem dos 6 % e 14 %.

Apesar de, recentemente, terem surgido materiais de alto desempenho na captura de CO<sub>2</sub>, que apresentam alta capacidade de adsorção, os MOFs apresentam também altas seletividades na separação de misturas gasosas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> [33]. Todavia, para uso industrial, materiais como os MOFs ainda não apresentam relevância económica nem interesse competitivo, uma vez que apesar de serem excelentes adsorventes, é difícil de os encontrar comercialmente disponíveis para compra, o que limita a sua utilização a nível industrial. Altamente difundidos comercialmente para este tipo de aplicações encontram-se disponíveis o zeólito 13X, vários CMS e alguns carvões ativados [33]. O zeólito 13X, além de ser o mais utilizado, trata-se também do material de comparação utilizado para *benchmarking* para processos de captura de CO<sub>2</sub> por VPSA [34].

### 2.4.2 Captura de CO<sub>2</sub> em Correntes de Biogás

Os materiais disponíveis comercialmente para a captura de CO<sub>2</sub> neste tipo correntes gasosas não diferem muito dos apresentados anteriormente para a captura a partir de correntes de exaustão. Se por um lado as correntes provenientes de exaustão são predominantemente separações CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, a captura de dióxido de carbono a partir de biogás prende-se primordialmente numa separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Os materiais disponíveis são os carvões ativados, os CMS e os zeólitos, contudo além das diferenças existentes entre cada tipo de material, existem ainda variações das suas capacidades físico-químicas, consoante o tipo de carvão ativado (ou CMS, ou zeólito) especificamente utilizado.

Se por um lado, para a purificação do biogás, isto é, a remoção do dióxido de carbono de uma corrente maioritariamente constituída por metano, se devesse usar carvões ativados, visto que a isotérmica de CO<sub>2</sub> em carvão ativado apresenta a forma ideal para o processo de VPSA, os carvões ativados apresentam também uma baixa seletividade. Ou seja, o carvão ativado além de adsorver bastante dióxido de carbono, acabam por adsorver bastante metano, o que não é de todo desejado. Por outro lado, caso haja interesse em aproveitar as

diferenças da difusividade no adsorvente, entre as espécies a separar e realizar uma separação com base cinética, é recomendado usar um CMS [35].

O uso de zeólitos numa separação desta gama é também encontrado na literatura, sendo usual o zeólito 13X ser associado a esta separação, apesar de outros zeólitos como o 5A e 10X serem também estudados. O uso de zeólitos apresenta diversas vantagens e desvantagens comparado com o uso de CMS. O alto calor isostérico de adsorção apresentado pelos zeólitos leva o material a apresentar uma seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> bastante elevada, no entanto, esse facto implica que a regeneração do adsorvente se torne também mais difícil, sendo necessário, nesse caso, um vácuo mais elevado. Além disso, os zeólitos apresentam uma grande afinidade para adsorver a humidade. Desta forma, é importante manter a corrente de alimentação ausente de humidade, o que representa um custo adicional no processo de captura de CO<sub>2</sub> [35].

## 3 Descrição Técnica

### 3.1 Seleção do Adsorvente

A seleção do adsorvente é de especial importância no projeto de uma unidade de PSA. Na prática, todo o processo de separação está dependente das interações entre os adsorbato e o adsorvente, pelo que, alterando o adsorvente, o desempenho do mesmo processo é também alterado.

Desta forma, é importante ter em atenção as várias características apresentadas pelos vários adsorventes, das quais podemos destacar cinco:

- Capacidade adsorvida em equilíbrio físico-químico;
- Seletividade;
- Cinética da adsorção;
- Resistência química e mecânica;
- Custo.

Existem ainda outras características que se podem tornar relevantes em determinados processos. A distribuição do tamanho dos poros é um parâmetro que pode ser medido por diversas técnicas e que reflete uma caracterização exaustiva a nível macro e microscópico.

Em processos cíclicos de separação por adsorção, existem dois regimes em que é possível operar. Tipicamente, qualquer separação é feita pela diferença de propriedades dos materiais a separar que resultam em interações com o agente separador, neste caso o adsorvente. É então possível identificar os dois regimes existentes: o regime cinético e o regime de equilíbrio. Caso a difusividade dos gases a separar sejam bastante diferentes, é possível fazer uma separação cinética. Isto é, independentemente das quantidades adsorvidas em equilíbrio, existirá uma maior tendência para um tipo de gás ser adsorvido no adsorvente em detrimento do outro, e como tal será adsorvido mais rapidamente. Sendo possível afirmar que este atinge o equilíbrio mais celeremente.

A outra alternativa possível baseia-se no caso de a principal diferença, entre os gases a serem separados, ser a quantidade adsorvida no equilíbrio. Ou seja, o material adsorvente, adsorve, efetivamente, mais quantidade de um componente que de outro. Neste caso, poderá ser vantajoso realizar uma separação por equilíbrio físico-químico entre adsorvente e adsorbato.

Existem ainda processos de adsorção com base em efeitos estéricos. Este tipo de separação é conseguido utilizando materiais com poros de dimensões moleculares, habitualmente, zeólitos ou peneiros moleculares de carbono. Desta forma, a separação

procede-se com base no princípio que certas moléculas têm um raio cinético mais reduzido que confere maior mobilidade através da rede de microporos ao passo que as moléculas de raio cinético superior têm a sua mobilidade mais limitada pela dificuldade em aceder aos ultramicroporos (microporos geralmente abaixo de 5 ou 6 Å) ou pelos estrangulamentos criados pela deposição de coque - no caso dos peneiros moleculares de carbono [36].

## 3.2 Caracterização do Adsorvente

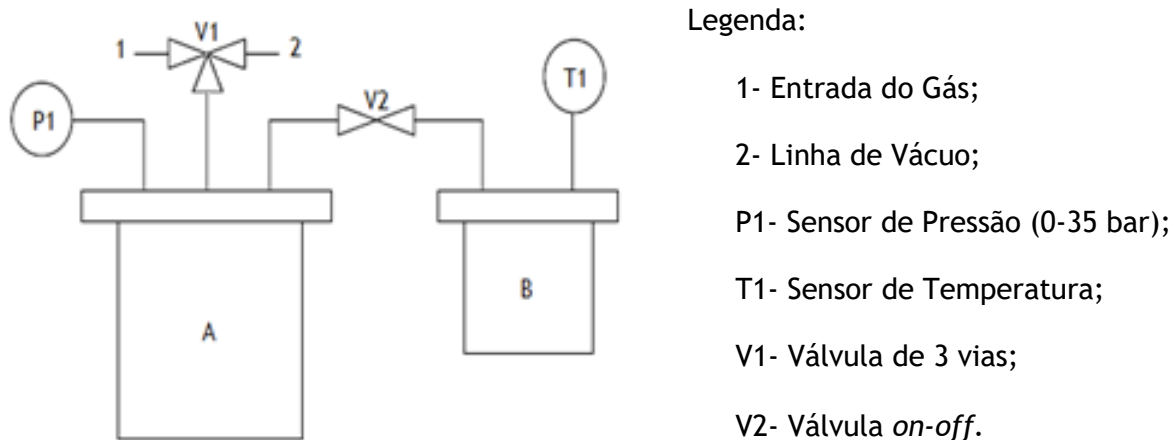
Foram realizados vários testes aos materiais estudados, de forma a obter-se a informação necessária para se efetuar uma caracterização adequada do adsorvente.

### 3.2.1 Picnometria de Hélio

A picnometria de hélio é um método de determinação da densidade real do adsorvente.

O facto de o hélio não ser adsorvido pela generalidade dos materiais, e o seu raio cinético ser baixo (cerca de 2,6 Å) [37], são determinantes para o seu uso neste tipo de aplicações.

Na figura 5 é esquematizada a unidade necessária à determinação da densidade real do adsorvente, pelo método volumétrico.



**Figura 5** - Esquema da unidade experimental utilizada na picnometria de hélio (adaptada de [38]).

A unidade laboratorial apresentada na figura 5 é composta por dois tanques de aço inoxidável, submergidos num banho termostático a temperatura constante.

Após ser introduzida uma amostra, previamente pesada, do adsorvente a estudar no tanque B, sucede-se uma etapa em que é aplicado vácuo a ambos os tanques de modo a regenerar qualquer adsorção reversível que tenha ocorrido durante o manuseio do adsorvente, aquando da sua colocação dentro do tanque. [38]

É feita entrar uma corrente de hélio puro no sistema onde a válvula 2 se encontra fechada (posição *off*), desta forma, e conhecendo o volume de ambos os tanques (que foi determinado como descrito na literatura [23]), é possível com o valor de pressão lido pelo sensor P1 saber a quantidade de gás presente no interior do tanque A.

Após a abertura da válvula 2 é esperado que a concentração do tanque A baixe, uma vez que o tanque A se encontra pressurizado e o tanque B encontra-se sob vácuo.

Segundo a equação dos gases ideais, é possível prever essa redução da pressão da seguinte forma (equação 2):

$$n_A + n_B = \frac{P(V_A + V_B - V_{ads})}{\mathfrak{R}T} \quad (2)$$

Onde  $n_A$  e  $n_B$  são as moles presentes nos tanques A e B no equilíbrio, respetivamente.  $P$  é pressão lida no sensor P1,  $V_A$  e  $V_B$  e  $V_{ads}$  são os volumes dos tanques A, B e o volume real de adsorvente presente no tanque B.  $\mathfrak{R}$  é a constante dos gases perfeitos e  $T$  a temperatura de equilíbrio.

O volume da amostra de adsorvente é dado pela equação 3:

$$V_{ads} = V_B - \frac{V_A}{R_S} \quad (3)$$

Onde  $R_S$  é a razão das diferenças de pressões medidas (equação 4):

$$R_S = \frac{P - P^0}{P_A - P} \quad (4)$$

Onde  $P^0$  é a pressão inicial medida dos dois tanques,  $P$  é a pressão medida no equilíbrio, e  $P_A$  a pressão medida no tanque A antes de abrir a válvula  $V_2$ .

Desta forma, conhecendo o volume da amostra de adsorvente colocada no tanque é nos permitido calcular a sua densidade real, uma vez que essa mesma amostra já havia sido determinada a sua massa (equação 5).

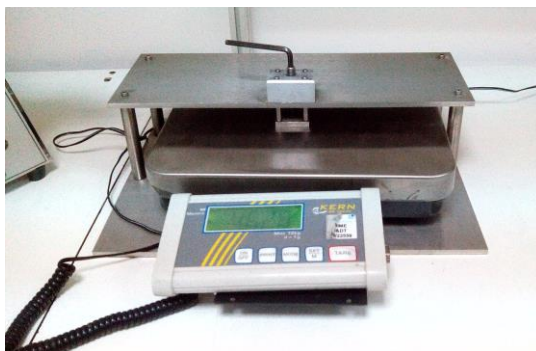
$$\rho_s = \frac{m_s}{V_s} \quad (5)$$

### 3.2.2 Resistência ao Esmagamento

Uma vez que a finalidade dos adsorventes estudados neste trabalho é de serem utilizados em unidades de PSA, onde estão sujeitos a compressões e descompressões a um ritmo elevado, é importante estudar as propriedades mecânicas do material, de modo a ser possível prever o seu comportamento mecânico ao longo do seu tempo de vida. Como tal, é feita uma compressão das partículas de adsorvente contra a base duma balança e registado o valor lido, em quilogramas. Sendo então possível converter quilogramas-força para newtons, e sendo efetuados ensaios de bastantes partículas de tamanho médio semelhante, é possível



determinar a distribuição da tensão de esmagamento do material. É necessário ter em atenção, se as partículas de adsorvente forem bastante heterogéneas ao nível do tamanho. Caso o sejam, é necessário medir o comprimento das partículas de modo a que seja possível apresentar o resultado em newton por milímetro (N·mm<sup>-1</sup>). A unidade experimental é apresentada na figura 6.



*Figura 6 - Unidade laboratorial usada para medir a força de esmagamento dos adsorventes.*

### 3.2.3 Determinação da Densidade de Leito

A densidade de leito é uma propriedade importante para o dimensionamento de sistemas de separação por PSA. Para a determinação da densidade de leito, determinou-se a massa de adsorvente possível de ser colocada dentro de uma coluna de volume conhecido. Uma propriedade importante na determinação da densidade de leito pelo método apresentado é a porosidade do leito. Desta forma, é relevante garantir que a coluna possui um diâmetro suficiente de modo ao efeito de parede, possa ser desprezável. Desta forma, e de modo a negligenciar o efeito de parede, utilizou-se uma coluna cujo diâmetro é mais de 30 vezes superior ao diâmetro médio das partículas.

### 3.2.4 Determinação Experimental de Isotérmicas de Adsorção

As isotérmicas de adsorção fornecem informação essencial para o projeto das unidades de PSA, assim como para a escolha do adsorvente para uma determinada separação gasosa.

A isotérmica representa, graficamente, a quantidade adsorvida de adsorbato por massa de adsorvente a cada pressão, ou seja, indica-nos a quantidade adsorvida de um determinado gás quando a corrente gasosa presente na fase móvel se encontra em equilíbrio a uma determinada pressão.

O facto de as séries representadas numa isotérmica não serem coincidentes, justifica a seletividade existente entre esse par gasoso. Caso o gás A adsorva 3 vezes mais que o gás B, pode dizer-se que a seletividade A/B é igual a 3. No entanto, é importante em ter atenção

que a seletividade é um parâmetro medido no equilíbrio, e que, portanto, o gás B pode adsorver muito mais rapidamente que o A nos instantes iniciais, sendo assim mais seletivo cineticamente, o que resulta numa quantidade adsorvida da espécie B superior à espécie A, nos instantes iniciais.

A temperatura tem uma influência direta na isotérmica, uma vez que influencia da mesma forma o fenómeno da adsorção. Um aumento da temperatura implica uma diminuição da quantidade adsorvida, ou seja, é de elevada importância manter o banho termostático a uma temperatura estável, constante e conhecida.

### *Metodologia Experimental Aplicada*

As isotérmicas de adsorção foram obtidas pelo método volumétrico, pelo que se fez uso da unidade experimental acima descrita (figura 7) - ver secção 3.2.1.



**Figura 7** - Unidade experimental montada e utilizada para a determinação das curvas de carga, isotérmicas de equilíbrio de adsorção e picnometria de hélio.

Após ser introduzida no tanque B a amostra de adsorvente, previamente pesada, é feito vácuo ( $<10^{-6}$  bar) de modo a que se proceda à regeneração do material.

De seguida, é necessário pressurizar o tanque A e como tal, deve ser fechada a válvula 2 de modo a manter o tanque B em vácuo. Uma vez pressurizado o tanque A, inicia-se a gravação dos valores de pressão lidos para um ficheiro de texto, com recurso ao *LabVIEW*. Posteriormente, é aberta a válvula 2 e o sistema equilibrará as pressões de ambos os tanques, começando, simultaneamente, a adsorção. Quando a pressão do sistema estiver estável, o

sistema é considerado em equilíbrio e como tal, é possível calcular a quantidade adsorvida à pressão lida nesse instante resultando o 1º ponto da isotérmica.

O procedimento para os pontos seguintes é semelhante, devendo fechar-se a válvula 2 e proceder à nova pressurização do tanque A, agora a uma pressão superior à pressão inicial do ponto anterior, e assim sucessivamente.

Entre 0 e os 12 bar foram efetuados cerca de uma dezena de pontos, sendo que a quantidade de pontos na gama de baixas pressões é maior do que a quantidade na gama de pressões altas, de modo a ser possível fazer o ajuste a modelos matemáticos com boa precisão e credibilidade.

### 3.2.5 Determinação da Constante de Tempo Difusional

As separações gasosas com recurso a adsorventes são apenas possíveis quando as espécies gasosas a separar apresentam diferentes comportamentos em contacto com os adsorventes. Estas diferenças são geralmente traduzidas pela quantidade e velocidade que cada espécie adsorve. No caso dos peneiros moleculares de carbono, a separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> é apenas possível devido ao facto do metano adsorver a um ritmo bastante mais lento que o CO<sub>2</sub>. A melhor forma de medir esta velocidade de adsorção é quantificar a constante de tempo difusional das espécies gasosas no material.

De modo a simplificar a modelação matemática do problema em questão assumiu-se que a contribuição relativa do filme para a transferência de massa do leito para o interior dos microporos é desprezível, comparando com a resistência das espécies gasosas à entrada dos microporos. Desta forma, em situações onde o número de Biot (Bi) assume valores elevados, é possível estimar a constante de tempo difusional com base numa análise presente na literatura [39]. Apesar de a pressão no tanque não ser constante durante a adsorção, foram utilizadas as equações para pressão constante uma vez que os resultados obtidos por ambos os métodos são semelhantes [39] [40] [41]. As equações que descrevem a cinética do processo adsorptivo derivadas para volume de tanque constante/pressão variável foram formuladas por Milan Kočičík e podem ser encontradas na literatura [42].

Adicionalmente, considerou-se que as partículas apresentavam uma forma esférica, o que além de ser uma hipótese aceitável torna todo o processo de cálculo mais simples. A constante de tempo adimensional ( $\tau_{dif}$ ) pode ser então obtida com base na equação 6, apresentada por Duong Do [39].

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 \pi^2 \tau_{dif}) \quad (6)$$

onde  $F$  é a carga fracional (tem o valor de 0 no instante inicial e tem o valor de 1 quando atinge o equilíbrio). No entanto, no caso da adsorção do CO<sub>2</sub> é necessário utilizar um modelo não-isotérmico para ajustar a carga experimental, visto a adsorção do CO<sub>2</sub> envolver uma variação elevada da entalpia, observando-se um aumento de temperatura considerável aquando da adsorção. Desta forma, e numa situação onde a perturbação da pressão à superfície do adsorvente é aproximada por uma função de Heaviside foi utilizado o modelo matemático formulado por Douglas M. Ruthven [41]:

$$F = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[(q_n \cot q_n - 1)/q_n^2]^2 \exp(-q_n^2 \tau_{diff})}{\frac{1}{\beta} + \frac{3}{2} [q_n \cot q_n (q_n \cot q_n - 1)/q_n^2 + 1]} \quad (7)$$

onde  $q_n$  é dado pelas raízes da equação 8:

$$3\beta(q_n \cot q_n - 1) = q_n^2 - \alpha \quad (8)$$

O parâmetro  $\alpha$  está definido pela equação 9:

$$\alpha = \frac{ha}{\rho C_p} \quad (9)$$

onde  $h$  é o coeficiente de transferência de massa para o exterior,  $a$  é a área de superfície externa por unidade de volume de amostra de adsorvente,  $\rho$  é a densidade efetiva da amostra de adsorvente e  $C_p$  é a capacidade calorífica efetiva da amostra de adsorvente, incluindo o reservatório. O parâmetro  $\beta$  é dado pela equação 10:

$$\beta = \frac{\Delta H}{C_p} \frac{\partial c^*}{\partial T} \quad (10)$$

onde  $\Delta H$  é a entalpia de adsorção e  $c^*$  é a concentração na fase adsorvida em equilíbrio.

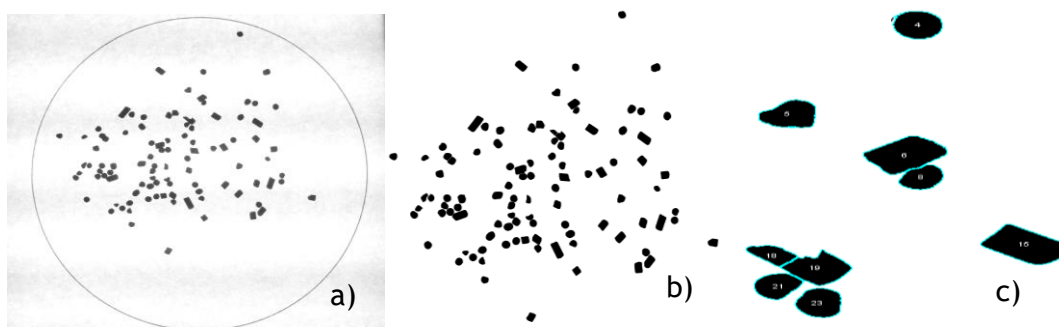
### 3.2.6 Determinação do Tamanho Médio das Partículas

As partículas de adsorvente (figura 8) usadas nos VPSA comerciais apresentam 2 configurações tipo, a *pellet* cilíndrica e a forma esférica.

De modo a determinar a dimensão característica média de uma amostra de adsorvente foi utilizado um *software* de edição de imagem *open-source*, denominado de *ImageJ* que faz o reconhecimento, a contagem e a medição de várias propriedades físicas dos materiais.

Foi montada uma unidade experimental (figura 9), que permite tirar fotografias de alto contraste ao adsorvente espalhado pela mesma placa. Após o tratamento básico de imagem é possível tornar a mesma numa imagem binária (em que o fundo da fotografia é branco e as partículas se encontram coloridas a preto). O *software* permite definir uma escala, que possibilita converter uma certa quantidade de pixels em milímetros, e desta forma conseguimos obter os resultados em unidades convenientes. Quando se tratam de partículas

esféricas o *software* reconhece o diâmetro das mesmas e apresenta numa tabela a dimensão de cada partícula. Neste caso, foi considerado que as partículas apresentam uma forma perfeitamente esférica. Quando as partículas de adsorvente são *pellets* cilíndricas é necessário um passo adicional. Uma vez que o *software* apenas reconhece a altura e largura da vista superior de cada partícula na orientação apresentada na fotografia (nas esferas estão representados círculos e nas *pellets* representados quadriláteros) é necessário medir com auxílio de um paquímetro o diâmetro das *pellets* de adsorvente (que para efeitos práticos, é considerado constante). Desta forma, sabendo a área de cada *pellet* (independente da orientação) é possível conhecer indiretamente o comprimento médio de cada quadrilátero, que corresponde ao comprimento médio de cada *pellet*.



**Figura 8** - Exemplo do tratamento de imagem aplicado neste método;

- a) Imagem original captada pela camera fotográfica; b) Imagem já manipulada pelo software; c) Imagem ampliada já após a análise.



**Figura 9** - Unidade construída para a determinação da distribuição do tamanho das partículas.

### 3.2.7 Determinação da Distribuição do Tamanho dos Microporos

O tamanho dos microporos apresenta-se como uma propriedade importante quando se caracteriza um material adsorvente com o propósito de o utilizar numa unidade de PSA.

Materiais com uma malha de microporos mais apertada podem ter um desempenho superior na separação de certas misturas gasosas, influenciando a quantidade de gás adsorvido de cada espécie no equilíbrio, assim como a cinética de adsorção para cada componente. No limite, assumindo que existe um adsorvente que contém todos os microporos de igual tamanho, todas as moléculas de diâmetro superior a esses poros não serão adsorvidas devido a efeitos estéricos.

A distribuição do tamanho de microporos é então uma importante característica dos materiais microporosos, e que foi determinada no laboratório da Sysadvance pela primeira vez através da isotérmica de adsorção do CO<sub>2</sub> a 0 °C [43] [44]. De modo a validar a técnica utilizada, validando também a instalação existente no laboratório, foi subcontratada a determinação da distribuição de tamanho de microporos a um laboratório de análise de materiais microporosos da universidade de Alicante, tendo também sido determinada através da isotérmica de adsorção de CO<sub>2</sub> a 0 °C e confirmada com a fiável técnica dos líquidos penetrantes [45].

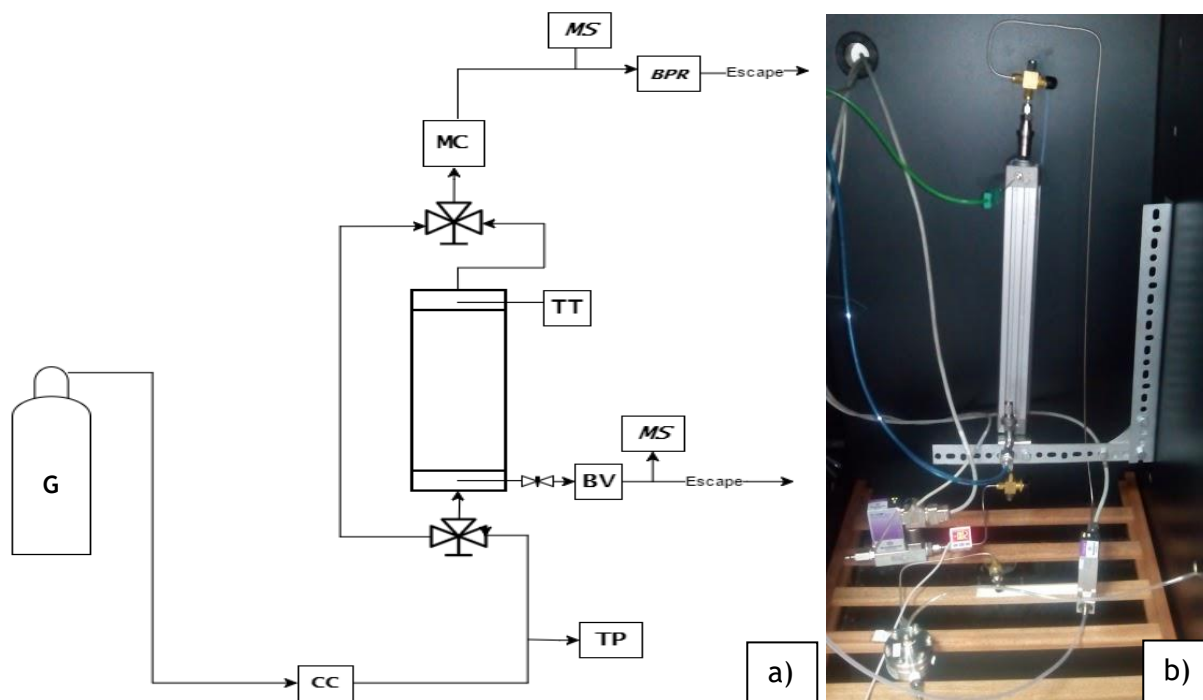
## 3.3 Curvas de Rutura Multicomponente

A unidade de curvas de rutura multicomponente foi construída durante a realização da presente dissertação. O objetivo da construção da unidade laboratorial era proporcionar à Sysadvance uma melhoria na capacidade de estudar, com maior rigor, os seus adsorventes de modo a compreender os fenómenos presentes nas unidades produzidas pela empresa, assim como ser capaz de distinguir e selecionar com maior facilidade e rigor todo o tipo de adsorvente.

Durante a realização do presente trabalho, a unidade de curvas de rutura foi projetada, tendo sido encomendados e assemblados todos os seus componentes. Posteriormente, o equipamento passou por uma fase de testes, onde se aferiu eventuais fugas no sistema, assim como se determinou o tempo de passagem em toda a tubagem da unidade.

### 3.3.1 Unidade Experimental

A unidade de determinação de curvas de rutura (figura 10) encontra-se presente no laboratório de *I&D* nas instalações da Sysadvance.



**Legenda:** G- Garrafa de gás - Controlador de caudal; TP- Transmissor de pressão; TT- Transmissor de temperatura; BV- Bomba de vácuo; MS- Espectrômetro de massa; MC- Caudalímetro; BPR- Regulador de pressão a montante;

**Figura 10** - a) Diagrama processual da unidade montada em laboratório para a determinação de curvas de ruptura; b) Foto da unidade experimental

Esta unidade é constituída por uma coluna empacotada (tabela 2) com o adsorvente que se pretende estudar, colocada dentro de uma câmara termostática capaz de manter uma temperatura estável entre os 10 °C e os 50 °C. A alimentação à coluna é feita por uma válvula de 3 vias que permite fazer a admissão da mistura gasosa à coluna com a forma de perturbação em degrau. Ainda na linha de alimentação a mistura passa por um controlador de caudal *EL-FLOW* da *Bronkhorst* que permite que o caudal que entra na coluna seja constante ao longo de tempo. Após a coluna, encontra-se um medidor de caudal *MV-102*, também ele da marca holandesa *Bronkhorst*. A composição da mistura é aferida por um espectrômetro de massa da marca *AMETEK* devidamente calibrado para as gamas de misturas a avaliar. A pressão da coluna é mantida constante com um regulador de pressão a montante pilotado com ar comprimido à pressão de operação desejada para a coluna. A toma para o espectrômetro de massa é feita antes do regulador de pressão, de modo a garantir que é feita a pressão constante e garantido assim leituras mais fiáveis.

Foi adicionado, paralelamente à coluna, um tubo de diâmetro reduzido que funciona como curto-circuito à coluna, para que se consiga estimar o atraso temporal que todo o sistema induz na leitura da concentração de saída.

De forma a ser possível realizar a curva de rutura de dessorção, foi introduzida uma saída adicional que está ligada a uma bomba de vácuo, que irá promover a dessorção dos componentes adsorvidos e alimentar essa mesma corrente ao espectrómetro de massa para que se determine essa concentração. Quando a coluna se encontrar em adsorção a válvula de vácuo estará fechada e as válvulas de entrada e saída da coluna estarão abertas. Caso a coluna esteja a dessorver, a válvula de vácuo estará aberta e as válvulas de entrada e saída da coluna (na base e no topo, respetivamente) estarão fechadas. A utilização de uma válvula de agulha é justificada para se poder regular o caudal de vácuo, tendo assim uma redução de pressão controlada para as condições experimentais convenientes. Foi verificada a estanquicidade da válvula de agulha quando esta se encontra totalmente fechada.

**Tabela 2** - Características da coluna de adsorção utilizada na unidade de curvas de rutura e composições de entrada.

<i>Propriedade</i>	<i>Valor</i>
<i>Comprimento (m)</i>	0,32
<i>Diâmetro interno (m)</i>	0,032
<i>Espessura da parede (m)</i>	0,002
<i>L<sub>B</sub>/d<sub>B</sub></i>	10
<i>Massa de adsorvente (g) (CMS-2)</i>	153
<i>Porosidade do leito</i>	0,365

### 3.3.2 Simulação das curvas de rutura multicomponente

Foram simuladas, com auxílio de um computador, todas as curvas de rutura experimentais realizadas no laboratório de investigação e desenvolvimento da Sysadvance. Com recurso ao *software ASPEN Adsim Simulation* (disponibilizado remotamente pelos serviços informáticos da FEUP) foi possível a comparação das curvas de rutura teóricas, com as curvas registadas em laboratório. Ao simulador foram indicadas todas as condições iniciais desejadas, assim como todas as considerações acerca de que modelos matemáticos devem ser utilizados de modo a que os resultados tenham significado físico.



### Modelização Matemática

Para que seja possível simular o comportamento do processo adsortivo da coluna de leito fixo foi desenvolvido um modelo matemático, que assenta nas seguintes premissas:

- 1) Comportamento de gás ideal;
- 2) Gradientes radiais de temperatura e concentração desprezáveis;
- 3) Escoamento pistão com dispersão axial;
- 4) Equilíbrio térmico entre o adsorvente, o leito e a parede da coluna, sendo considerado o modelo de parede-fina (cf. Anexo 4);
- 5) Coeficiente de transferência de massa intraparticular de acordo com o modelo *LDF*;
- 6) Condições não isotérmicas e não adiabáticas considerando condução no gás e no sólido;
- 7) Coeficientes de transferência de calor constantes em toda a coluna durante todo o processo;
- 8) Porosidade do leito e da partícula uniforme;
- 9) Propriedades adsortivas uniformes em toda a coluna;
- 10) Queda de pressão da coluna descrita pela equação de Ergun.

De acordo com estas assunções, são apresentadas na tabela 3 as principais equações do modelo desenvolvido.

Tabela 3 - Modelo matemático utilizado na simulação das curvas de rutura.

Lei dos gases ideais	$Py_i = \Re T_g c_i$	(11)
Balço de massa das espécies adsorvidas	$-\varepsilon_b D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial(v_g c_i)}{\partial z} + \varepsilon_t \frac{\partial c_i}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = 0$	(12)
Dispersão axial	$D_{ax} = 0,73 D_m + \frac{v_g R_p}{\varepsilon_b (1 + 9,49 \varepsilon_b D_m / 2 v_g R_p)}$	(13)
Balço do momento (equação de Ergun)	$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{1,5 \times 10^{-3} (1 - \varepsilon_b)^2}{(2R_p)^2 \varepsilon_b^3} \mu v_g + 1,75 \times 10^{-5} M_w \rho_g \frac{(1 - \varepsilon_b)}{2R_p \varepsilon_b^3}  v_g  v_g$	(14)
Transferência de massa no sólido	$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_i (q_i^* - \bar{q}_i)$	(15)
Coeficiente LDF	$\frac{1}{k_i} = \frac{R_p}{3k_{fi}} + \frac{R_p^2}{15\varepsilon_p D_{pi}} + \frac{r_c^2}{15\bar{K}_{Ki} D_{ci}}$	(16);(17)
	$\bar{K}_{Ki} = RT \frac{\rho_b}{\varepsilon_b} \frac{\partial q_i^*}{\partial p_i}$	(18);(19)
	$D_{pi} = (\tau_p (D_{Ki}^{-1} + D_{mi}^{-1}))^{-1}$ ; $D_{Ki} = 97 r_{poro} (T / M_{wi})^{0,5} \dagger$	
Isotérmica de equilíbrio de adsorção multicomponente	<i>Dual-Site Langmuir</i> $q_i = q_{m,1} \frac{b_1 P}{1 + b_1 P} + q_{m,2} \frac{b_2 P}{1 + b_2 P}$ ; $b_i = b_i^\infty e^{(-\Delta H / \Re T_s)}$	(20);(21)
Balço energético à fase gasosa	$-\varepsilon_b k_{gz} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + v_g C_{vg} \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial z} + \varepsilon_t C_{vg} \rho_g \frac{\partial T_g}{\partial t} + P \frac{\partial v_g}{\partial z} + h_p a_p (T_g - T_s) + \frac{4h_w}{d_B} (T_g - T_w) = 0$	(22)
Balço energético à parede da coluna	$h_w a_w (T_g - T_w) = h_\infty a_w^m (T_w - T_\infty)$	(23)
Balço energético à fase sólida	$-k_{sz} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + c_{ps} \rho_b \frac{\partial T_s}{\partial t} + \rho_b \sum_{i=1}^n \left( \Delta H_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial z} \right) - h_p a_p (T_g - T_s) = 0$	(24)
Coeficiente de transferência de massa externo	$k_f = Sh_i D_{mi} / 2R_p$ ; $Sh_i = 2,0 + 1,1 Sc_i^{1/3} Re^{0,6}$	(25);(26)
Coeficiente de transferência de calor gás-sólido	$h_p = j r_g C_{pg} v_g Pr^{-2/3}$ ; $j = 1,66 Re^{-0,51}$ quando $Re < 190$ caso contrário $j = 0,983 Re^{-0,41}$	(27)
Coeficiente de transferência de calor gás-parede *	$h_w = \left( \frac{d_B}{2} \right)^{-1} \left[ \frac{1}{h_{wi} d_B / 2} + \frac{\ln(d_1 / d_B)}{k_1} + \frac{\ln(d_o / d_1)}{k_2} + \frac{1}{h_\infty d_o / 2} \right]^{-1}$	(28)

†  $r_{poro}$  é expresso em metros.

\* Cf. Anexo 4

**Tabela 4 - Condições fronteira utilizadas na simulação das curvas de rutura.**

Etapa 1	Adsorção
z=0	$\left. \frac{\partial c_i}{\partial z} - \frac{Pe_M v_g c_i}{L_B} \right _{x=0} = - \frac{Pe_M v_g c_{i,entrada}}{L_B} \quad (29)$
	$T = T_{entrada} \quad (30)$
z=L	$\frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad (31)$
	$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (32)$
Etapa 2	Dessorção
z=0	$\left. \frac{\partial c_i}{\partial z} - \frac{Pe_M v_g c_i}{L_B} \right _{x=0} = - \frac{Pe_M v_g c_{i,saída}}{L_B} \quad (33)$
	$T = T_{saída} \quad (34)$
z=L	$\frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \quad (35)$
	$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (36)$

**Tabela 5 - Condições iniciais utilizadas na simulação das curvas de rutura.**

Etapa 1	Adsorção
$c_i = c_{i,0} ; \bar{q}_i = q_{i,0} ; T = T_{entrada} \quad (37);(38);(39)$	
Etapa 2	Dessorção
$c_i = c_{i,0} ; \bar{q}_i = q_{i,0} ; T = T_{saída} \quad (40);(41);(42)$	

A difusividade molecular foi estimada a partir das relações teóricas existentes na literatura [46].

## 4 Resultados e Discussão

Devido à existência de outros projetos que decorreram em paralelo no laboratório da Sysadvance, foi necessária a coordenação entre todos os colaboradores de modo a alternar a utilização de alguns dos equipamentos disponíveis.

Para os seguintes resultados, e por motivos de confidencialidade, os 3 adsorventes estudados serão denominados por CMS-1, CMS-2, CMS-3, ZEO-1. Sendo que os três primeiros são, como a sigla sugere, *carbon molecular sieves* e o quarto é um zeólito de origem sintética.

Os adsorventes estudados podem ser comparados de várias formas.

A massa volúmica real, obtida por picnometria de hélio, a aparente, obtida por porosimetria de mercúrio, e a massa volúmica do leito são apresentadas na tabela 6, bem como outras propriedades importantes.

**Tabela 6** - Características dos adsorventes estudados.

Propriedade	Valor			
Adsorvente	CMS-1	CMS-2	CMS-3	ZEO-1
Geometria da partícula	Cilíndrica	Cilíndrica	Cilíndrica	Esférica
Massa volúmica real ( $g_{ads}/cm^3_{sólido}$ )	1,874	1,847	1,875	2,357
Massa volúmica aparente ( $g_{ads}/cm^3_{partícula}$ )	0,879	0,879	0,879	1,045 <sup>†</sup>
Massa volúmica do leito ( $g_{ads}/cm^3_{leito}$ )	0,674	0,634	0,666	0,661
Porosidade da partícula de adsorvente	0,531	0,524	0,531	0,557
Diâmetro médio da partícula (mm)	1,6	1,45	1,8	4,53
Comprimento médio da partícula (mm)	2,5	1,5	2,5	N/D
Tensão média de esmagamento suportada (N/mm)	39,5	12,6	32,8	17,9

† Estimado a partir do método utilizado na determinação da distribuição do tamanho das partículas

Uma propriedade importante a analisar é a carga mecânica que cada adsorvente pode suportar antes de fissurar e as *pellets* que se encontram na base da coluna partirem, formando partículas mais pequenas que podem ser arrastadas pela corrente gasosa. Desta forma, a resistência mecânica é uma importante característica a ter em consideração, uma vez que pode limitar a altura máxima que uma coluna de PSA pode ter. Do mesmo modo, a resistência do material limita a taxa de pressurização máxima a que uma coluna pode estar sujeita. A força exercida pelo gás nas partículas não pode exceder a força que estas conseguem suportar.

As distribuições apresentadas (figura 11) totalizam uma amostra de 35 partículas para cada um dos adsorventes. É possível reparar que o CMS-2 apresenta uma resistência consideravelmente inferior às outras duas amostras, que em parte se deve ao tamanho da partícula ser consideravelmente inferior. No entanto, uma vez que o objetivo era a comparação da resistência dos materiais existentes em laboratório, não há interesse em normalizar os resultados pela contribuição do tamanho da partícula. Desta forma são apresentados os resultados absolutos da resistência do adsorvente.

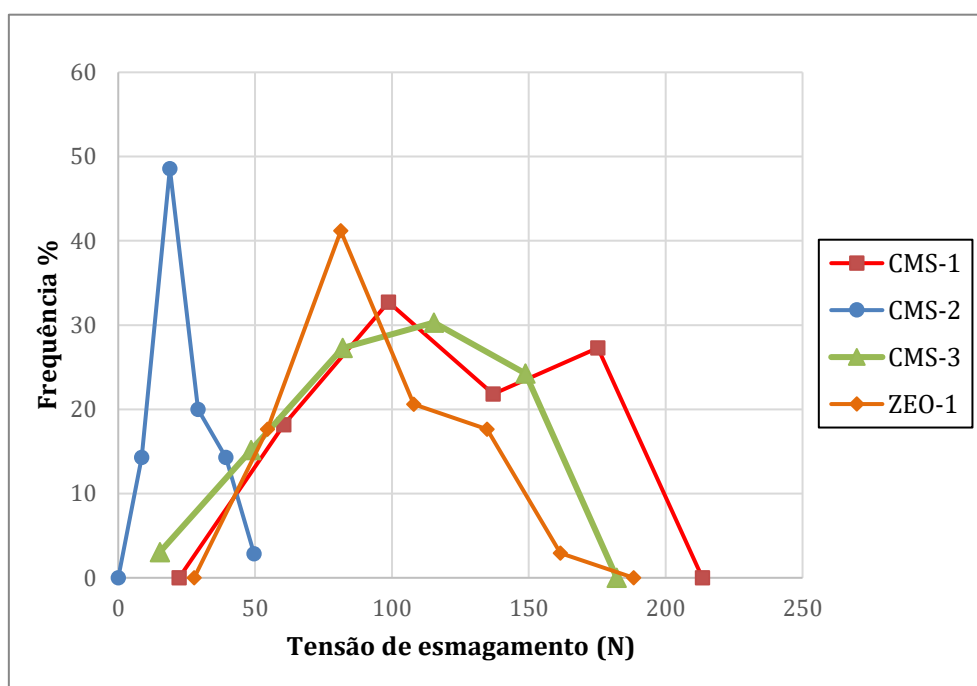
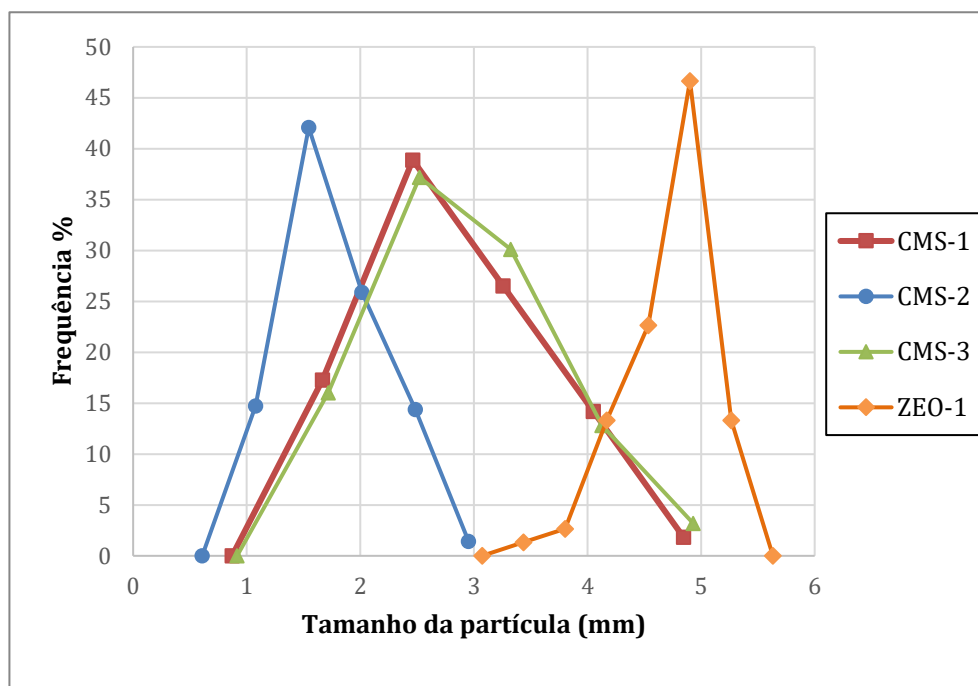


Figura 11 - Tensão de esmagamento suportada por cada partícula de adsorvente.

No que diz respeito ao tamanho médio do *pellet*, foram obtidas as distribuições de tamanho de partícula (figura 12) para todos os adsorventes apresentados.



**Figura 12** - Distribuição do tamanho médio das partículas.

Sendo a diferença da resistência à entrada nos microporos entre as espécies a separar o principal fator que determina a eficácia dessa mesma separação, é interessante comparar a distribuição de tamanhos de microporos (figura 13) dos materiais e interpretar esses mesmos resultados com os raios cinéticos das espécies a separar. No entanto, após a análise crítica da sobreposição das distribuições verifica-se que não existem diferenças consideráveis entre os 3 adsorventes.

No que diz respeito ao material ZEO-1, não é pertinente realizar uma análise microporosa, uma vez que o material não apresenta seletividade cinética.

Contudo, tendo em consideração os diâmetros cinéticos (tabela 7) das diferentes espécies, é possível entender as relações entre as difusividade apresentadas.

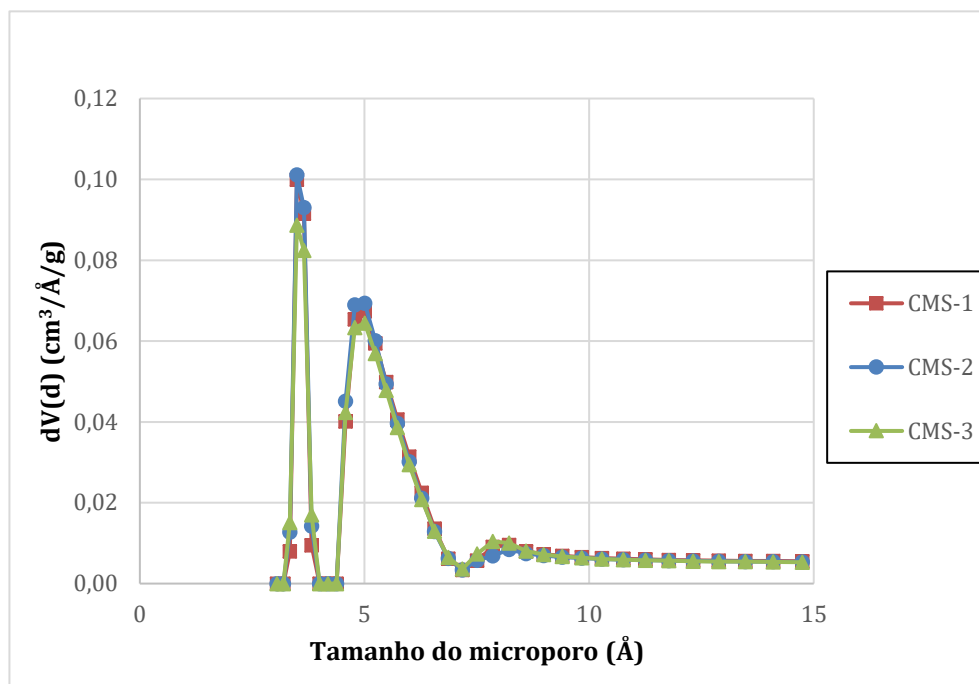
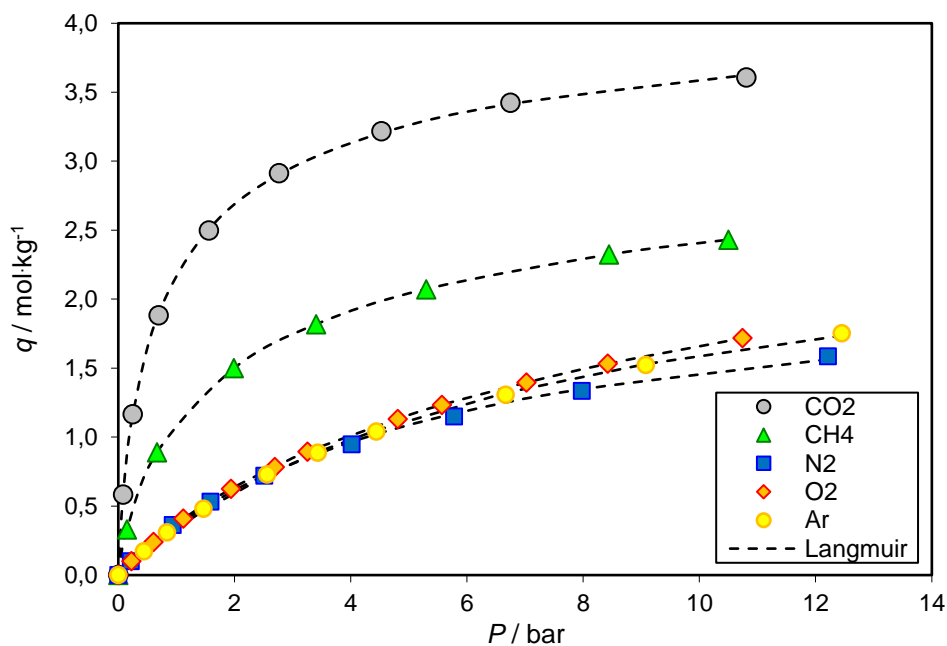


Figura 13 - Distribuição do tamanho dos microporos.

#### 4.1 Isotérmicas Monocomponente

Determinaram-se isotérmicas de dióxido de carbono, metano, oxigénio, azoto e argón para todos os adsorventes estudados. Todos os ensaios de determinação das isotérmicas monocomponente decorreram a 25 °C.

É possível, comparando todas as isotérmicas apresentadas (figuras 14, 25, 26, 27; cf. Anexo 1), observar que todos os adsorventes de origem carbónica apresentam características semelhantes, o que era expectável uma vez observada a distribuição do tamanho dos microporos. O dióxido de carbono é a espécie mais adsorvida por unidade de massa de adsorvente, seguido do metano. O oxigénio, argón e azoto adsorvem substancialmente menos em todos os CMS estudados. Todavia, a seletividade de equilíbrio para a separação CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> não é suficiente para obter resultados satisfatórios.



**Figura 14** - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção das espécies gasosas estudadas no CMS-2 obtidas a 25 °C.

## 4.2 Curvas de Carga

As curvas de carga representam uma análise importante realizada aos adsorventes. Visualizando a cinética de adsorção dos vários componentes no adsorvente é possível quantificar as velocidades que cada um dos componentes adsorve por unidade de tempo. O facto de uma espécie gasosa adsorver mais rápido que outro num determinado adsorvente representa uma característica importante, que pode ser explorada de modo a se proporcionar uma separação das misturas mais eficientemente.

O facto da variação da pressão à superfície do adsorvente ser aproximada por uma função de Heaviside faz com que seja possível usar as equações 6 e 7 para descrever o fenómeno adsortivo.

Nas figuras 15, 28, 29 (cf. Anexo 2) são apresentadas as constantes de tempo difusional de todas as espécies estudadas em todos os adsorventes apresentados. Nestas mesmas, é possível ver que o dióxido de carbono é o componente que adsorve mais rápido. É certo que o metano é o composto com a cinética de adsorção mais lenta, o que se apresenta como uma característica interessante para a separação pretendida, uma vez que excetuando a captura de CO<sub>2</sub> a partir de correntes de exaustão, o metano é o composto que tipicamente se pretende separar do CO<sub>2</sub>.



O facto de este processo adsorptivo ser bastante exotérmico e decorrer num curto espaço de tempo, implica que as temperaturas dentro do tanque onde está a decorrer a adsorção não seja constante, desta forma o modelo a ser usado deve ser o apresentado pela equação 7. Assim, é possível obter uma constante de tempo difusional mais precisa.

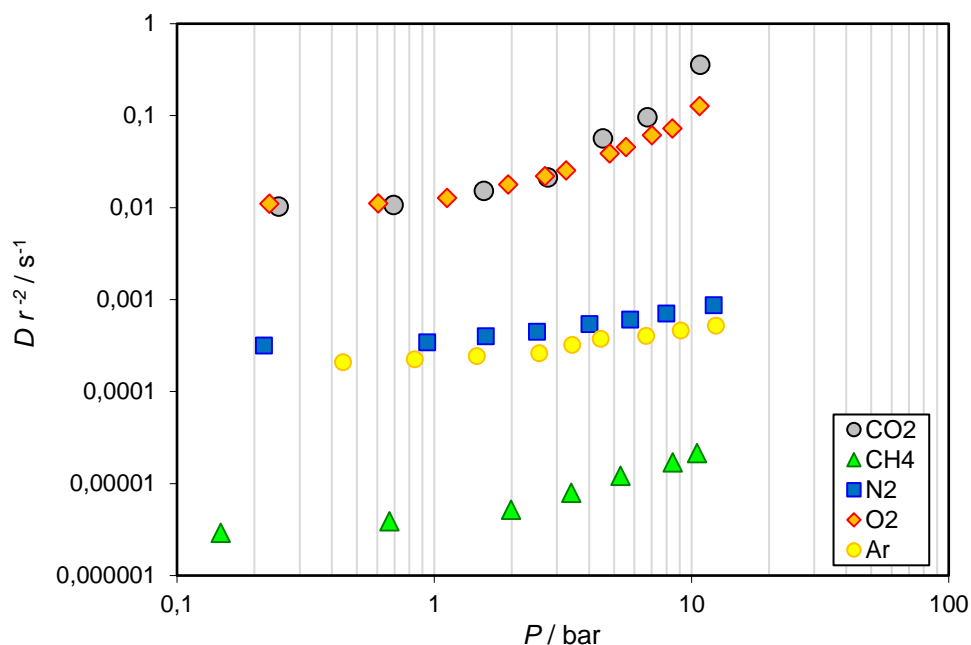


Figura 15 - Dependência da pressão nas constantes de tempo difusionais observadas no CMS-2 a 25 °C.

As diferenças nas velocidades de adsorção podem dever-se a vários fatores, tais como o diâmetro dos microporos, o momento dipolar e o fator acêntrico das moléculas. O facto do diâmetro cinético ( $d_k$ ) (tabela 7) do CO<sub>2</sub> ser menor, implica que o CO<sub>2</sub> tenha naturalmente mais facilidade em entrar nos poros mais estreitos. Desta forma, é natural e compreensível que os componentes com diâmetros cinéticos inferiores tenham a tendência de difundir mais rapidamente para dentro dos microporos, podendo, no entanto, existir exceções devido à influência de outras propriedades no sistema.

Tabela 7 - Diâmetros cinéticos das várias espécies estudadas [11] [47].

Diâmetro cinético (Å)	CO <sub>2</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
	3,30	3,40	3,46	3,64	3,80

Além da resistência à transferência de massa dos microporos, foi também estudada a existência do efeito de bloqueio à entrada dos microporos. Foi confirmada a existência deste

efeito para o CH<sub>4</sub>, sendo possível visualizá-lo nas curvas de carga de adsorção realizadas experimentalmente.

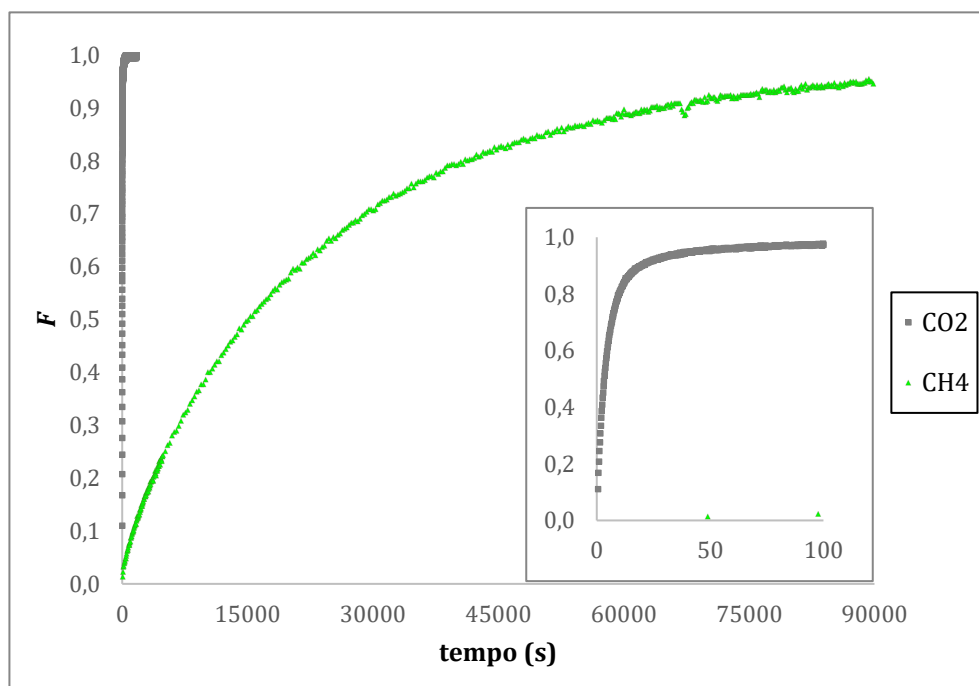


Figura 16 - Cinética de adsorção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no CMS-2, a 25 °C.

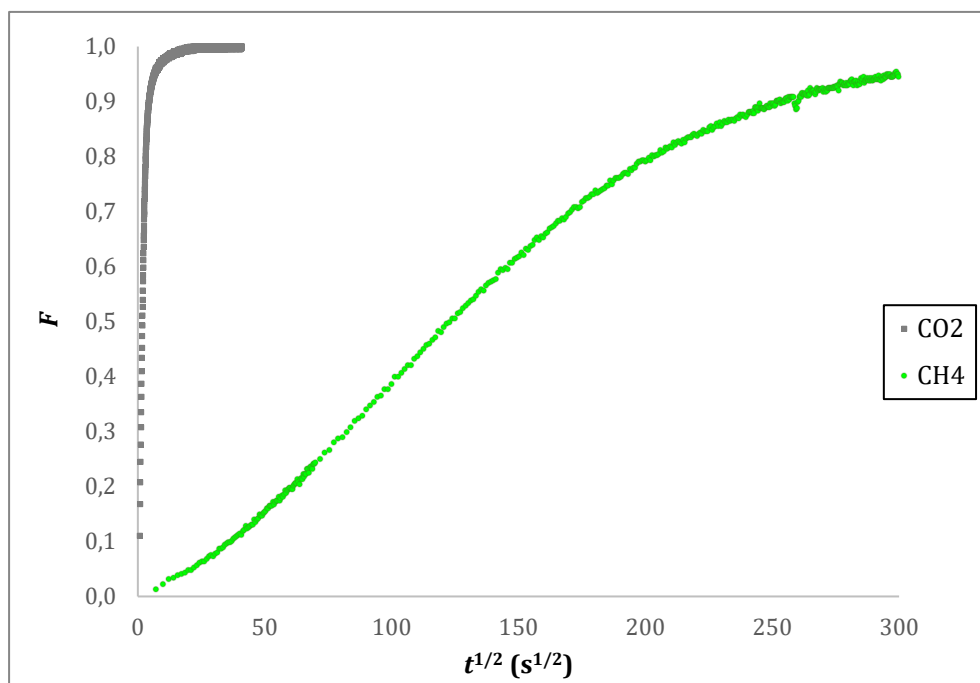


Figura 17 - Cinética de adsorção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> no CMS-2, a 25 °C, representadas pela raiz quadrada do tempo.

O declive inicial da curva de carga de CH<sub>4</sub> (figura 17) mostra que, ao contrário do que acontece para o CO<sub>2</sub>, existe uma obstrução à entrada dos microporos, resultante do tamanho

da molécula ser próximo do tamanho do microporo. Assim sendo, a difusão do CH<sub>4</sub> para o interior dos microporos é afetada, resultando em cinéticas de adsorção mais lentas. O declive inicial da curva de carga do CH<sub>4</sub> (figura 17) permite concluir a existência desse efeito. De modo a ser visualizado com maior facilidade, é representado a cinética de adsorção pela raiz quadrada do tempo, sendo claramente visível o ponto de inflexão na cinética de adsorção do CH<sub>4</sub> [48].

### 4.3 Curvas de Rutura Multicomponente

As curvas de rutura multicomponente apresentam características importantes que podem ser analisadas e convertidas em informação técnica relevante no dimensionamento de um PSA. No presente trabalho foram realizadas várias experiências multicomponente a condições experimentais diferentes entre si. O objetivo era estudar a influência prática na separação dessas mesmas condições abordadas.

Adicionalmente, foi utilizado um simulador matemático que, após validação por comparação com os resultados experimentais, será utilizado para prever o comportamento do sistema em condições de operação diferentes das condições estudadas.

As condições estudadas durante o presente trabalho foram:

- Influência da composição de entrada na separação;
- Influência da pressão de operação na coluna.

As diferentes condições estudadas possibilitaram a otimização do simulador de modo a poder ser considerado confiável e de forma a ser utilizado, daqui em diante, como instrumento de dimensionamento de um PSA, numa forma preliminar.

No caso 1 é feito passar oxigénio pela coluna, que contem adsorvente fresco, até se atingir a saturação. Este procedimento é feito à pressão de operação. Após o término da curva de rutura do caso 1, a coluna foi regenerada a uma pressão de 0,1 bar. Uma vez que a isotérmica de CO<sub>2</sub> apresenta um declive bastante acentuado na gama das pressões baixas é expectável que a quantidade adsorvida em equilíbrio a essa pressão ainda seja considerável.

**Tabela 8** - Condições operatórias da coluna de curvas de rutura.

<b>Composição alimentação (%V/V)</b>	<b>Valor</b>
CO <sub>2</sub>	39,0
CH <sub>4</sub>	50,0
O <sub>2</sub>	3,0
N <sub>2</sub>	8,0
<b>Pressão inicial da coluna (bar)</b>	<b>Valor</b>
Caso 1	2,25
Caso 2	0,10
<b>Temperatura inicial da coluna (°C)</b>	<b>Valor</b>
Caso 1	25
Caso 2	25

O ajuste da curva obtida na simulação computacional com a curva obtida experimentalmente na unidade de leito fixo, permite confirmar os parâmetros de equilíbrio e cinéticos previamente obtidos pelas técnicas descritas anteriormente, assim como estimar a influência dos fenômenos de transporte característicos para este tipo de mistura nos respectivos adsorventes.

Na instalação experimental (figura 10) é apresentado um sensor de temperatura à saída da coluna na etapa de adsorção. Este sensor atua medindo a temperatura da corrente gasosa que passa por aquela secção. Era esperado que aquando da etapa de adsorção a temperatura subisse e o mesmo se veio a verificar. No entanto, apenas se conseguiu registar a história da temperatura na corrente gasosa, não sendo possível colocar uma sonda de temperatura no centro da coluna de forma a medir a história de temperaturas do adsorvente.

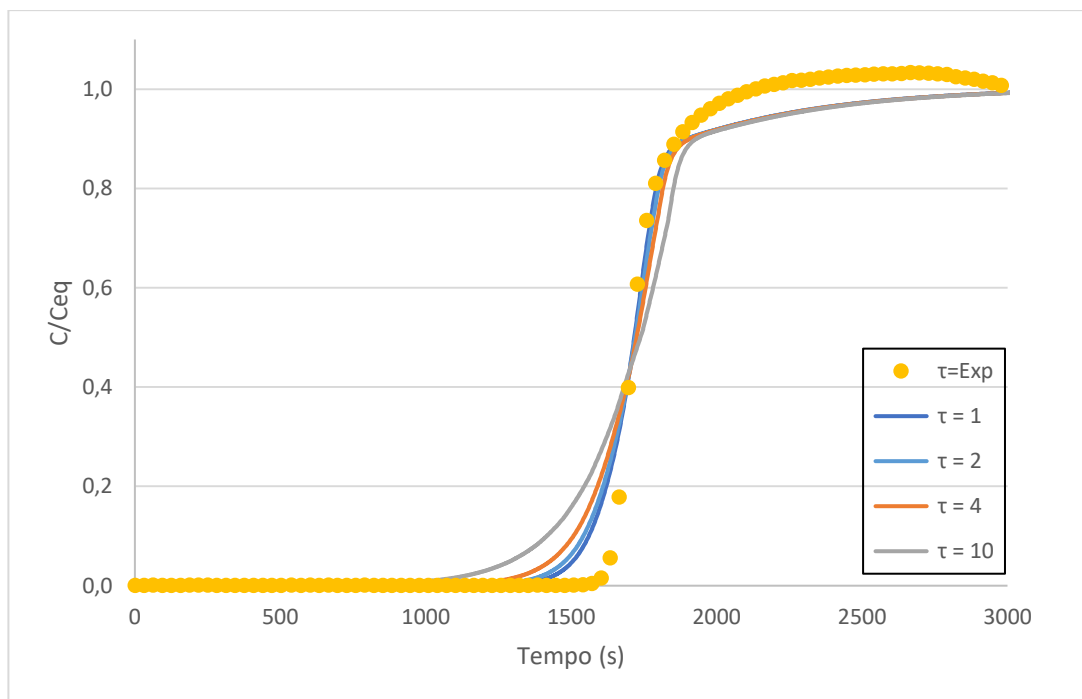
Como seria expectável, o componente a sair primeiro da coluna seria aquele cuja a difusividade para dentro dos microporos (resistência principal à transferência de massa) é mais lenta. Desta forma, pouco do CH<sub>4</sub> que entra é adsorvido nos instantes iniciais e acaba por sair em primeira instância. O CO<sub>2</sub>, em contrapartida, além de ser o composto mais adsorvido é o composto que adsorve com maior rapidez, concluindo-se, com base nas curvas de carga, que o mesmo se encontra praticamente em equilíbrio após o contacto com o adsorvente. A frente de concentração de CO<sub>2</sub> sai da coluna, quando o adsorvente perde a capacidade para adsorver a maior parte do CO<sub>2</sub> da alimentação. Este fenómeno adsortivo é bastante influenciado pela temperatura. Durante o processo de adsorção a temperatura aumenta, e, atingindo a coluna o equilíbrio adsortivo mássico a essa temperatura, é possível perceber que o adsorvente ainda adsorverá mais gás, quando posteriormente, com a

temperatura do gás da alimentação, a temperatura da coluna (nessa zona) baixar. Em suma, mesmo após a saída da frente de concentração de CO<sub>2</sub>, a coluna tem capacidade para continuar a adsorver, até que se atinja o equilíbrio mássico e térmico na mesma.

Aquando da otimização do simulador foi estudada a influência de parâmetros como porosidade e tortuosidade do leito, tal como o tamanho dos macroporos e a influência do tamanho do caminho difusional definido. Desta forma, serão apresentados gráficos que demonstram a influência destes e de outros aspetos na simulação computacional das curvas de ruptura multicomponente experimentais realizadas.

Como é possível verificar na figura 18, com o aumento da tortuosidade diminui também o declive da curva de ruptura do dióxido de carbono aquando da sua saída da coluna. Este aumento da dispersão é acentuado pela presença de metano nos poros, que é o passo limitante da transferência de massa entre a fase sólida e gasosa. A tortuosidade aumenta assim a dispersão, uma vez que aumentar a tortuosidade é comparável a aumentar de forma indireta o comprimento desse leito. Desta forma, há um maior caminho a percorrer pelas moléculas onde os mecanismos de transferência de massa, descritos anteriormente, se verificam, abrandando a saída da frente de concentração de CO<sub>2</sub>.

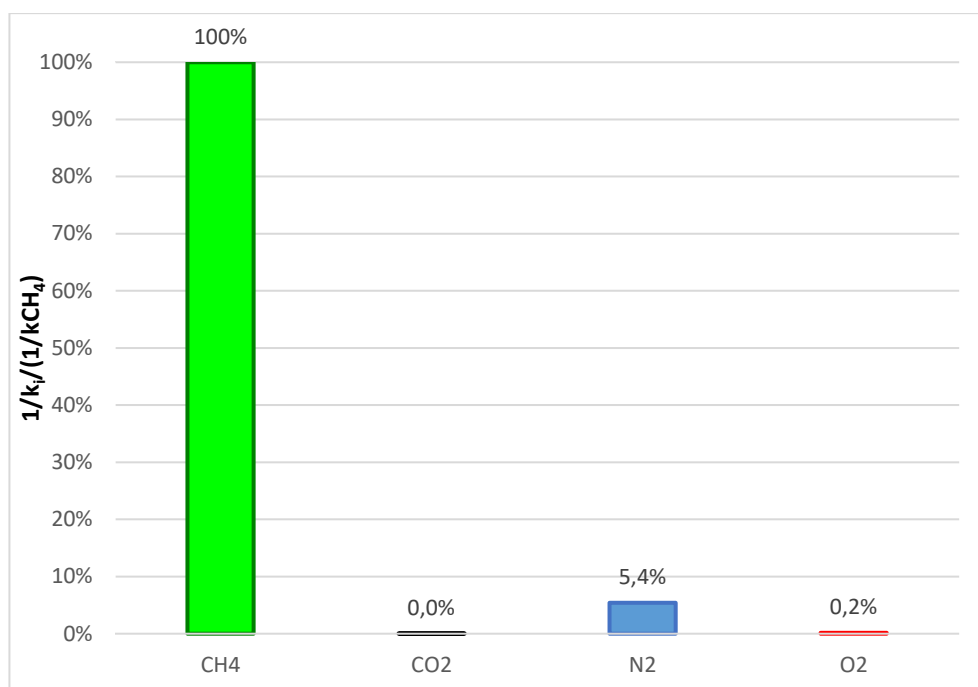
Com respeito à tortuosidade, comparando as curvas simuladas com a curva experimental é perceptível que variações na ordem de grandeza apresentadas na literatura, isto é, tortuosidades entre 2 e 4, não apresentam melhorias significativas no ajuste à curva experimental (figura 20). No presente trabalho foi assumida uma tortuosidade de 2 na simulação das curvas de ruptura.



**Figura 18** - Efeito do parâmetro da tortuosidade no resultado da simulação das curvas de ruptura.

Relativamente ao parâmetro da porosidade leito utilizado no simulador, tal como se observa na figura 30 (cf. Anexo 3), não foram encontradas diferenças significativas na curva de ruptura de CO<sub>2</sub>. Foram feitas variações no parâmetro da porosidade do leito dentro dos valores encontrados na literatura, isto é, entre 0,3 e 0,5.

A modificação do parâmetro relativo ao tamanho dos macroporos não apresenta alterações significativas na curva de ruptura de CO<sub>2</sub>. Desta forma, conclui-se que o tamanho do macroporos não desempenha um papel fundamental na resistência à transferência de massa entre a fase sólida e gasosa, confirmando assim que a resistência predominante se verifica nos microporos.



**Figura 19** - Resistência à transferência de massa global, normalizadas pela resistência do CH<sub>4</sub>, em CMS-2.

Na figura 33 (cf. Anexo 5) é demonstrada a contribuição relativa de cada mecanismo de transferência de massa na resistência global à transferência de massa de cada espécie gasosa. No entanto, a comparação entre resistências totais normalizadas pela resistência do CH<sub>4</sub> é mostrada na figura 19.

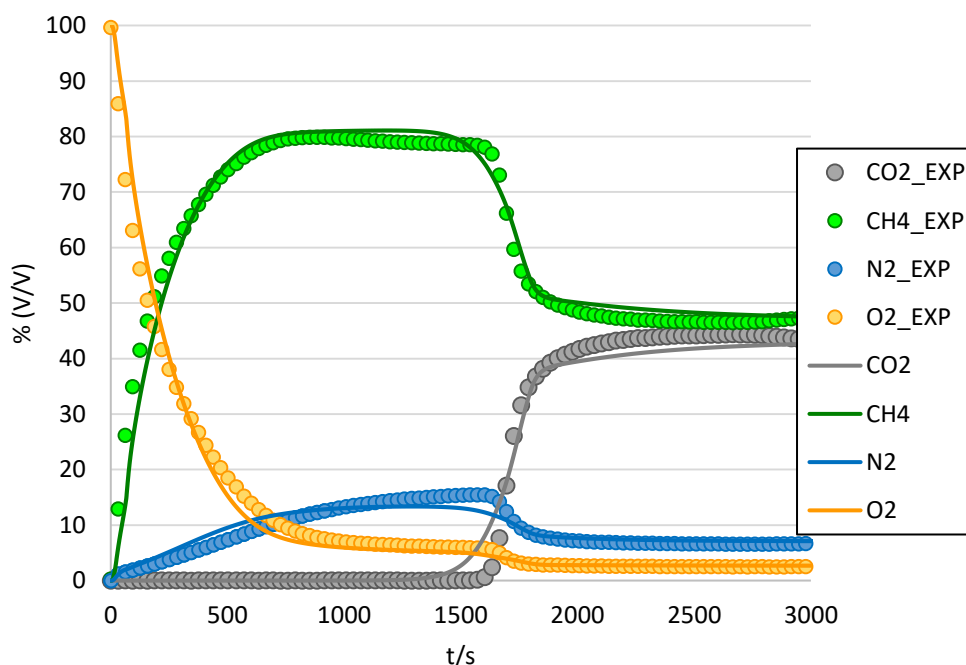
Depois de estimados estes parâmetros foi verificada a capacidade que o simulador oferece para simular outras condições iniciais (caso 2). Como pode ser visto na figura 21, o simulador permitiu obter resultados em tudo semelhantes com os resultados experimentais obtidos, validando assim os ajustes previamente realizados com base noutras condições iniciais.

No que diz respeito ao balanço energético foram testadas essencialmente três condições do funcionamento térmico na coluna: isotérmico, adiabático e transferência de calor numa parede fina, sendo este último, o que obteve melhores resultados. A utilização do modelo isotérmico é inviabilizada pela entalpia de adsorção dos componentes adsorvidos, que aquece a coluna, resultando assim numa diminuição da quantidade adsorvida. Tendo em consideração a significância deste aquecimento não poderemos utilizar o modelo isotérmico que despreza essa quantidade de calor gerada. Caso utilizássemos este modelo a coluna, na simulação, iria adsorver mais do que a coluna do método experimental.

De forma oposta, o uso do modelo adiabático potencializa um aquecimento na coluna exageradamente alto comparado com o que se verifica experimentalmente, ou seja, neste

modelo a quantidade adsorvida pela coluna era significativamente menor do que o adsorvido na prática.

Uma vez que a coluna usada nas experiências de determinação das curvas de ruptura é de alumínio e apresenta uma grande área superficial para o volume que apresenta e se encontrava numa câmara termostática, a temperatura controlada, a aproximação de parede fina é mais razoável do que o modelo adiabático. Para todos os resultados apresentados foram estimados neste modelo de parede fina os valores dos parâmetros, de forma a melhor descrever a unidade experimental utilizada.



**Figura 20 - Curva de ruptura multicomponente (Caso 1 - Saturado inicialmente com O<sub>2</sub>; Pressão inicial: 2,25 bar)**



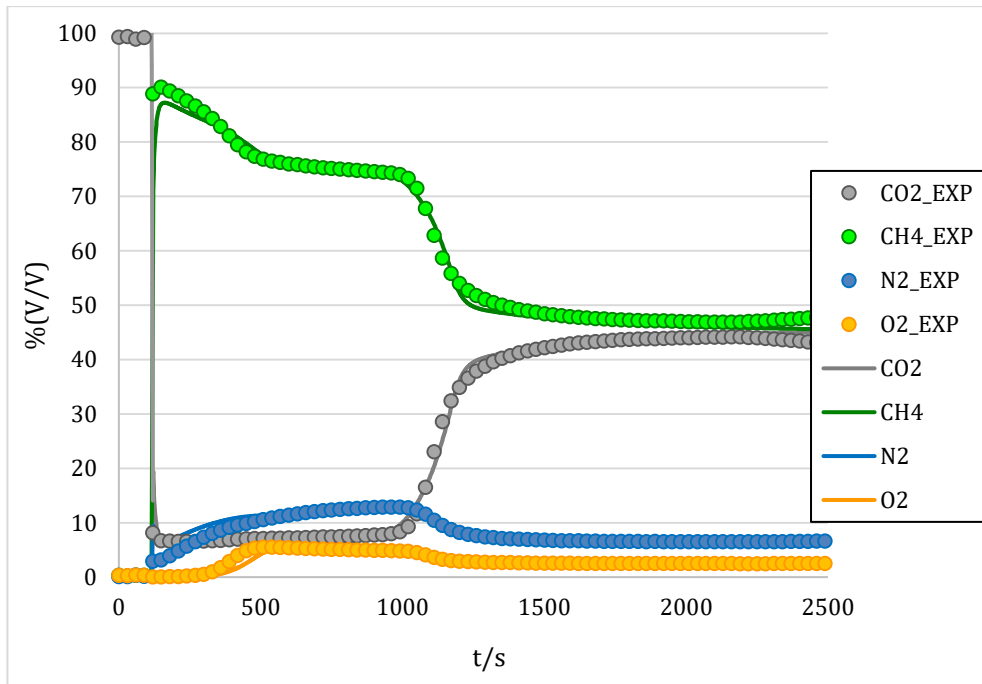


Figura 21 - Curva de rutura multicomponente (Caso 2- Coluna regenerada do caso 1 com vestígios iniciais de CO<sub>2</sub>; Pressão inicial: 0,1 bar).

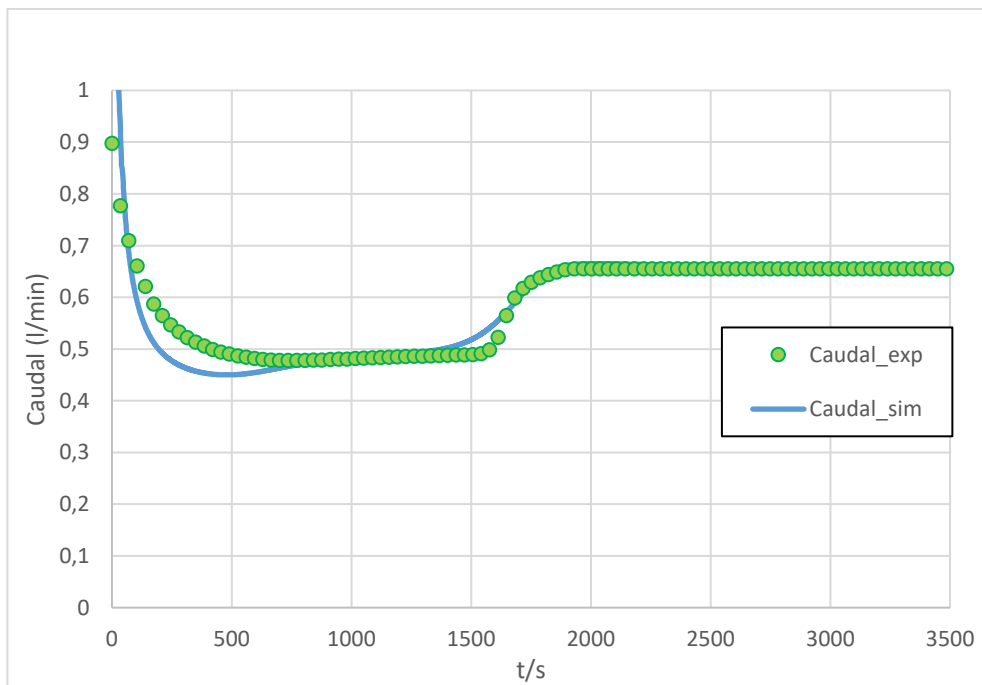


Figura 22 - Comparação entre o caudal de saída da coluna na simulação e na unidade experimental (caso 1).

## 4.4 Exequibilidade da Separação

Uma das formas de definir se uma separação é possível, e adicionalmente definir a dificuldade da própria separação, é através do fator de seletividade cinético ideal.

O fator de seletividade cinético ideal (FSCI) utiliza-se essencialmente para avaliar separações cinéticas, estando intrinsecamente dependente da difusividade das misturas em questão. Adicionalmente, é também incluído no modelo matemático a contribuição da quantidade adsorvida em equilíbrio, resultando assim num modelo que associa seletividade de equilíbrio das espécies e a seletividade cinética das mesmas (equação 43).

$$FSCI = \frac{\Delta q_{CO_2}}{\Delta q_{CH_4}} \sqrt{\frac{D_{CO_2}}{D_{CH_4}}} \quad (43)$$

Na tabela 9 é apresentado o FSCI para a mistura CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> em todos os adsorventes apresentados.

*Tabela 9 - Seletividade CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dos adsorventes apresentados.*

Adsorvente	CMS-1	CMS-2	CMS-3	ZEO-1
FSCI	93	91	94	5

### 4.4.1 Outras Considerações Importantes

A presença de água é um fator determinante na tomada de decisão em relação ao adsorvente selecionado.

Caso a mistura gasosa a separar seja bastante húmida é importante ter em atenção o tipo de adsorvente a utilizar. Nestas situações, o uso de materiais de base carbono é vantajoso, uma vez que a isotérmica de adsorção de água em zeólito se apresenta irreversível nas condições de regeneração normal de uma unidade de PSA. Desta forma, a humidade presente na corrente fará com que o zeólito perca alguma a capacidade adsortiva de CO<sub>2</sub>, diminuindo assim o desempenho do adsorvente. O uso de secadores frigoríficos e de secadores de adsorção poderá evitar que o leito adsorvente esteja exposto a condições de humidade adversas. No entanto, o consumo energético associado deve ser tido em consideração.

## 5 Conclusões

A captura de CO<sub>2</sub> tem vindo a ganhar importância na sociedade atual. Os altos níveis de dióxido de carbono presentes na atmosfera, aliados à valorização económica que o CO<sub>2</sub> tem apresentado, torna aliciente para as empresas emissoras capturar o CO<sub>2</sub> das correntes gasosas que produzem.

A seleção do adsorvente é fundamental para que toda a unidade de VPSA seja competitiva com as alternativas existentes. No decurso desta dissertação foram estudados quatro adsorventes, sendo três peneiros moleculares de carbono (CMS-1, CMS-2 e CMS-3) e um zeólito (ZEO-1).

Todos os peneiros moleculares de carbono estudados apresentam características físicas semelhantes, pelo que todos são potencialmente capazes de realizar a separação pretendida. O CMS-2 foi o adsorvente escolhido, tendo em consideração os resultados do presente trabalho e a estratégia adotada pela Sysadvance. Desta forma, apesar de apresentar algumas desvantagens relativamente aos outros peneiros moleculares de carbono (por exemplo, é menos resistente mecanicamente) foi entendido que o mesmo é capaz de aguentar os ciclos de pressão previstos para a unidade industrial projetada.

O uso de um zeólito, tal como amplamente sugerido na literatura, foi descartado uma vez que não era capaz de cumprir os requisitos de pureza/recuperação pretendidos e essencialmente pelo facto de a corrente gasosa a tratar pela unidade industrial ser húmida, o que danificaria o adsorvente.

A realização desta dissertação coincidiu temporalmente com o projeto e construção de uma unidade industrial para separação e purificação de CO<sub>2</sub>, pelo que foi possível ao autor contribuir de forma significativa para o seu projeto e implementação.

A escolha do adsorvente é altamente dependente do processo onde a unidade será implementada, pelo que a escolha do CMS-2 poderá não ser válida para outra unidade de separação e purificação de CO<sub>2</sub> com características distintas, por exemplo, uma unidade que opere a uma pressão superior.

### 5.1 Objetivos Realizados

No início da dissertação foram estabelecidos 3 principais objetivos:

- Estudo, seleção e caracterização de materiais microporosos para captura e purificação de CO<sub>2</sub>;
- Levantamento do estado da arte na captura, separação e purificação de CO<sub>2</sub>;
- Realização de testes à escala laboratorial com tecnologia VPSA para purificação de CO<sub>2</sub>.

Todos os objetivos propostos foram realizados, embora não sejam apresentados nesta dissertação os resultados diretos do terceiro objetivo. Adicionalmente, foi ainda testada uma unidade com tecnologia VPSA para captura de CO<sub>2</sub>, à escala industrial, o que permitiu ao autor realizar o contacto com a mesma, sendo uma importante ponte entre o ambiente laboratorial e académico e o ambiente industrial. Foi ainda projetada, construída e testada uma unidade laboratorial para realização de curvas de rutura multicomponente.



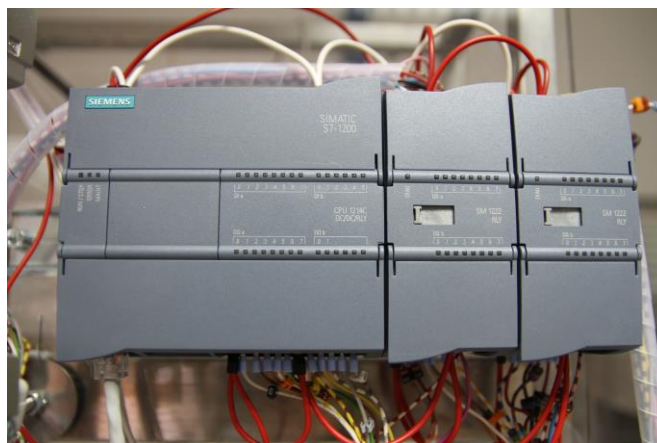
*Figura 23 - Unidade industrial de captura de CO<sub>2</sub> construída pela Sysadvance.*

## 5.2 Outros Trabalhos Realizados

O autor também participou de forma direta no projeto de outras unidades industriais para separação e purificação de CO<sub>2</sub> e purificação de CH<sub>4</sub>. Deste contacto com fornecedores, ao suporte e orientação no processo de montagem das mesmas, o autor iniciou-se no capítulo da automação industrial, bem como na idealização e implementação de ciclos de controlo, rotinas de segurança e protocolos de interação/comunicação com outras unidades.

A habilidade de elaborar P&ID (diagramas de tubulação e instrumentação) foi também aprimorada, bem como a noção de regras básicas de engenharia de dimensionamento e construção de novas unidades à escala laboratorial e industrial.

Adicionalmente, o autor melhorou alguns códigos *LabVIEW* já existentes na Sysadvance, assim como desenvolveu várias rotinas em VBA que otimizam e reduzem o tempo necessário para o tratamento dos dados obtidos das unidades de determinação de isotérmicas.



*Figura 24 - Autômato programado para controlar o VPSA de bancada.*

### 5.3 Limitações

Ao longo da dissertação, foi necessário conciliar o uso de certas unidades laboratoriais com os restantes utilizadores das mesmas, dessa forma foi imprescindível fazer uma gestão do tempo da utilização das mesmas de modo a que o equipamento pudesse ser utilizado por todos. Paralelamente, a Sysadvance sofreu obras de reestruturação que impossibilitaram o acesso ao laboratório por um período superior a 5 semanas, sendo que o arranque das operações no novo laboratório se deu de forma gradual, uma vez que vários equipamentos apresentaram problemas de funcionamento após a transladação. É possível destacar o espectrómetro de massa, que mesmo após a conclusão das obras esteve inoperável cerca de 3 semanas, impossibilitando assim a realização de uma série de testes e ensaios, dada a sua importância no normal funcionamento do laboratório.

### 5.4 Apreciação final

Todo o trabalho desenvolvido pelo autor e reportado nesta dissertação foi bastante enriquecedor e desafiante, enquadrando-se nas expectativas do autor quando se propôs a realizar a dissertação em ambiente empresarial na Sysadvance.

## 6 Referências Bibliográficas

- [1] US Environmental Protection Agency, “Overview of Greenhouse Gases,” fevereiro 2016. [Online]. Available: <http://www3.epa.gov/climatechange/ghgemissions/gases/co2.html>.
- [2] NOAA-National Centers for Environmental Information, “Global Ocean Heat and Salt Content,” fevereiro 2016. [Online]. Available: [http://www.nodc.noaa.gov/OC5/3M\\_HEAT\\_CONTENT/](http://www.nodc.noaa.gov/OC5/3M_HEAT_CONTENT/).
- [3] NOAA-National Centers for Environmental information, “Trends in Atmospheric Carbon Dioxide,” fevereiro 2016. [Online]. Available: [http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/co2\\_data\\_mlo.html](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/co2_data_mlo.html).
- [4] NASA - National Aeronautics and Space Administration, “Climate change: How do we know?,” março 2016. [Online]. Available: <http://climate.nasa.gov/evidence/>.
- [5] European Commission, “CO<sub>2</sub> time series 1990-2014 per region/country,” fevereiro 2016. [Online]. Available: <http://edgar.jrc.ec.europa.eu/overview.php?v=CO2ts1990-2014&sort=des9>.
- [6] United Nations, “Adoption of the Paris agreement,” Framework Convention on Climate Change, Paris, 2015.
- [7] Mount Holyoke College, “The Kyoto Protocol,” março 2016. [Online]. Available: <https://www.mtholyoke.edu/~danov20d/site/history.htm>.
- [8] NOAA-National Centers for Environmental information, “Trends in Atmospheric Carbon Dioxide - Annual Mean Growth Rate for Mauna Loa, Hawaii,” [Online]. Available: <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/gr.html>.
- [9] Gas World, “Carbon Dioxide,” *gasworld*, pp. 36-37, agosto 2014.
- [10] GlobalCSSInstitute, “The CO<sub>2</sub> Market,” fevereiro 2016. [Online]. Available: <http://hub.globalccsinstitute.com/publications/accelerating-uptake-ccs-industrial-use-captured-carbon-dioxide/2-co2-market>.
- [11] Wikipédia. [Online]. Available: <https://www.wikipedia.org/>.
- [12] Air Liquide, Creative Oxygen, “As aplicações do dióxido de carbono,” fevereiro 2016. [Online]. Available: <http://www.airliquide.pt/pt/as-aplicacoes-do-dioxido-de-carbono.html>.
- [13] Sysadvance - Sistemas de Engenharia S.A., março 2016. [Online]. Available: <http://www.sysadvance.com>.
- [14] W. E. A. Mckee Ralph H. Recovery of carbon dioxide from waste gases Patente US2043109 A, 2 junho 1936.
- [15] P. A. Webley, “Adsorption technology for CO<sub>2</sub> separation and capture: a prespective,” *Adsorption*, pp. 20:225-231, 2014.
- [16] R. M. Milton. Carbon dioxide removal from vapor mixtures Patente US3078639 A, 26 fevereiro 1963.
- [17] W. R. J Reyhing. Process and apparatus for the adsorptive purification of gases Patente US3808773A, 7 maio 1974.
- [18] J. D. Yearout. Gas-treating process and system Patente US3594983A, 27 Julho 1971.
- [19] M. A. Kalbassi, R. J. Allam e T. C. Golden. Temperature swing adsorption Patente US5846295A, 8 Dezembro 1998.
- [20] M. A. Kalbassi, . W. P. Schmidt, F. W. Taylor e T. C. Golden. PSA process for removal of nitrogen oxides, carbon dioxide and water from gas Patente EP0862938 A1, 9 Set 1998.
- [21] . Sircar, R. Kumar, W. R. Koch e J. VanSloun. Recovery of methane from land fill gas Patente US4770676A, 13 setembro 1988.
- [22] Guild Associates, Inc, “Molecular Gate® Adsorption Technology,” [Online]. Available: [www.moleculargate.com](http://www.moleculargate.com).
- [23] D. Ferreira, High-Purity Oxygen Production by VPSA, Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2016.
- [24] H. W. Pennline e J. S. Hoffman. Carbon dioxide capture process with regenerable sorbents Patente US6387337B1, 14 maio 2002.

- [25] R. V. Siriwardane e R. W. Stevens. Process for CO<sub>2</sub> capture using zeolites from high pressure and moderate temperature gas streams Patente US8128735B1, 6 março 2012.
- [26] C. W. Skarstrom. Method and apparatus for fractionating gaseous mixtures by adsorption Patente US2944627A, 12 julho 1960.
- [27] D. Domine e P. G. D. Montgareuil. Process for separating a binary gaseous mixture by adsorption Patente US3155468A, 3 novembro 1964.
- [28] R. L. Hasche e W. H. Dargan. Separation of gases Patente US1794377A, 3 março 1931.
- [29] D. M. Ruthven, S. Farooq e K. S. Knaebel, Pressure Swing Adsorption, Wiley-VCH, 1993.
- [30] A. Argarwal, "Superstructure-based optimal design of PSA cycles for post-combustion CO<sub>2</sub> capture," 2010.
- [31] N. H. Berlin. Method for providing an oxygen-enriched environment Patente US3280536A, 25 outubro 1966.
- [32] S. Sircar, "Pressure Swing Adsorption," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, p. 1389-1392, 2002.
- [33] J. Ling e Y. Zhai, "Overview of CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas Streams by Vacuum Pressure Swing Adsorption Technology," *Austin Chemical Engineering*, 2014.
- [34] Q. Huang e M. Eic, "Commercial adsorbents as benchmark materials for separation of carbon dioxide and nitrogen by vacuum swing adsorption process," *Separation and Purification Technology*, 2013.
- [35] Z. Bacsika e N. Hedin, "Selective separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> for biogas upgrading on zeolite NaKA and SAPO-56," *Applied Energy*, p. 613-621, 2016.
- [36] R. T. Yang, Gas Separation by Adsorption Processes, London: Imperial College Press, 1997.
- [37] B. Freeman, Y. Yampolskii e I. Pinnau, Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation, Wiley, 2006.
- [38] J. Santos, Study of New Adsorbents and Operation, Porto: Faculdade Engenharia da Universidade do Porto, 2005.
- [39] D. D. Do, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, London: Imperial College Press. Pag. 539, 1998.
- [40] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, 1979 .
- [41] D. M. Ruthven, "Kinetics of non-isothermal sorption in molecular sieve crystals," *AIChE Journal*, 1980.
- [42] M. Kočičík, P. Struve e M. Bülow, "Analytical solution of simultaneous mass and heat transfer in zeolite crystals under constant-volume/variable-pressure conditions," *Journal of the Chemical Society*, 1984.
- [43] C. Nguyen e D. Do, "Adsorption of Supercritical Gases in Porous Media: Determination of Micropore Size Distribution," *The Journal of Physical Chemistry*, pp. 6900-6908, 1999.
- [44] C. Nguyena, D. Do, K. Haraya e K. Wang, "The structural characterization of carbon molecular sieve membrane (CMSM) via gas adsorption," *Elsevier*, pp. 177-182, 2003.
- [45] A. M. S. Albero e J. S. Albero, "Well-defined mesoporosity on lignocellulosic-derived activated carbons," *Carbon*, pp. 50(1):66-70, 2012.
- [46] P. J. R. d. Cruz, Simulação e Otimização de Processos Cíclicos de Adsorção, Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2003.
- [47] Q. Instruments, "Application of Customized Optistat® DN Cryostat for Advanced Adsorption and Structural Characterization Studies," 2016.
- [48] S. Cavenati, Upgrade of methane from landfill gass by pressure swing adsorption, Porto: Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2005.
- [49] C.-K. Yi. Dry carbon dioxide capture apparatus Patente US8551232B2, 8 Outubro 2013.
- [50] Tans, Pieter, Keeling, Ralph, "NOAA/ESRL e Scripps Institution of Oceanography," fevereiro 2016. [Online]. Available: [www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends) e [www.scrippsco2.ucsd.edu](http://www.scrippsco2.ucsd.edu).
- [51] "LearnChemistry - Enhancing learnig and teaching," fevereiro 2016. [Online]. Available: <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/rdc00000611/on-this-day-jun-11-carbon-dioxide-discovered?cmpid=CDC00000611>.

## Anexo 1 Isotérmicas de Adsorção

Apresentação das isotérmicas de adsorção dos restantes adsorventes estudados.

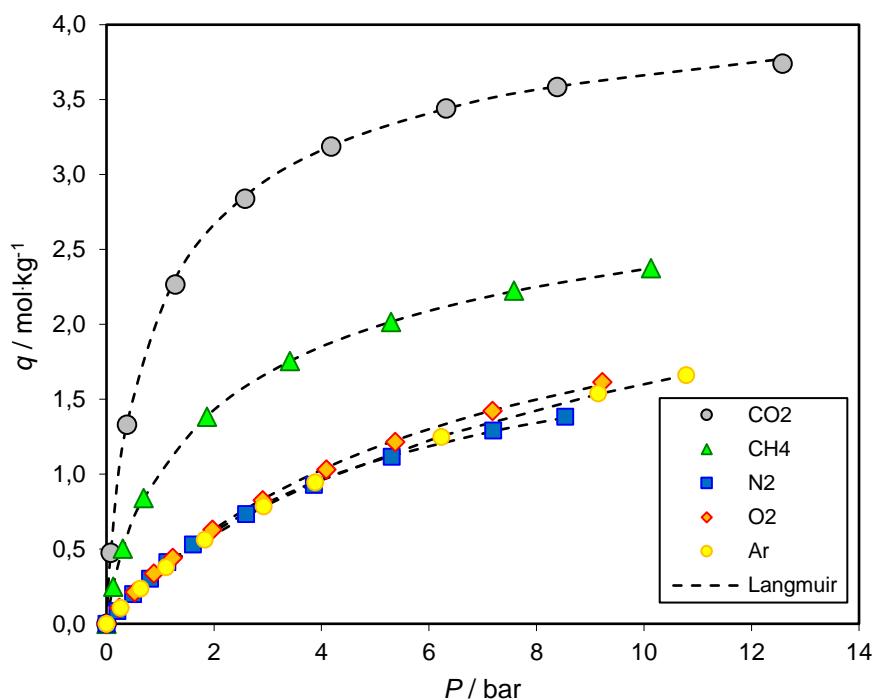


Figura 25 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção das espécies gasosas estudadas no CMS-1 obtidas a 25 °C.

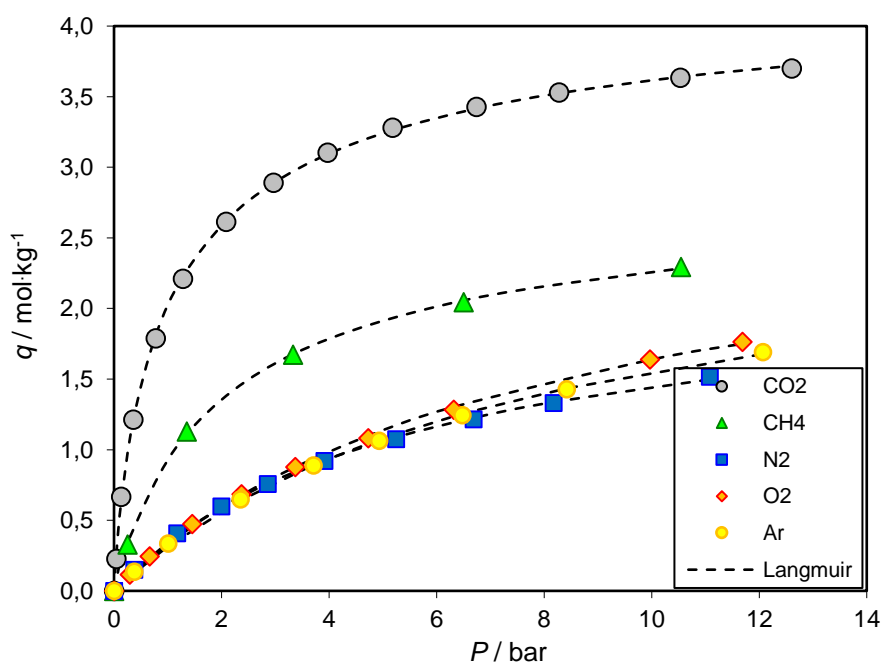


Figura 26- Isotérmicas de equilíbrio de adsorção das espécies gasosas estudadas no CMS-3 obtidas a 25 °C.



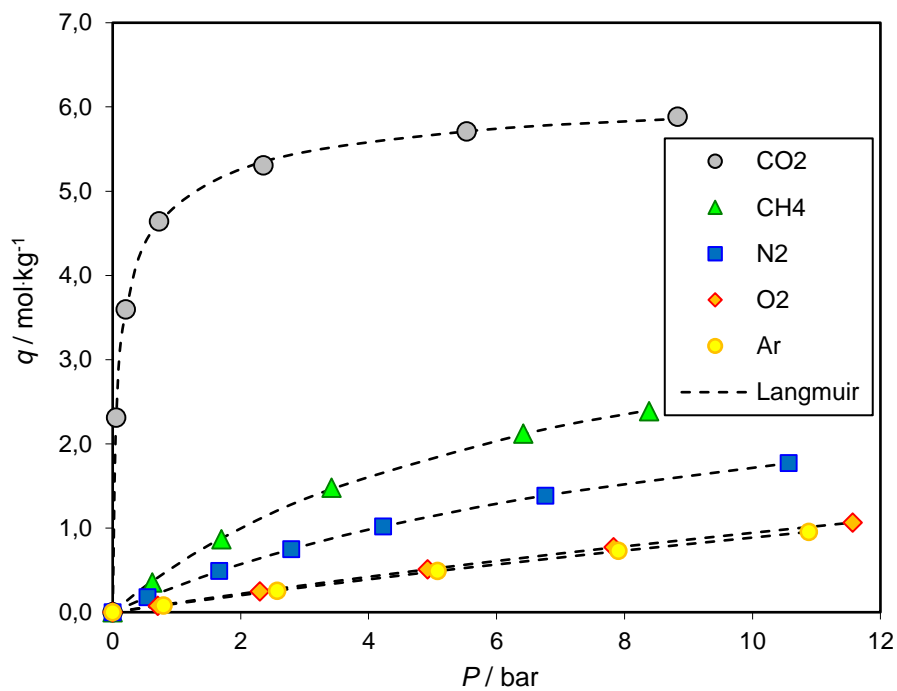


Figura 27 - Isotérmicas de equilíbrio de adsorção das espécies gasosas estudadas no ZEO-1 obtidas a 25 °C.

## Anexo 2 Tempos Difusionais

Nos seguintes gráficos são apresentados os tempos difusionais para os restantes adsorventes estudados.

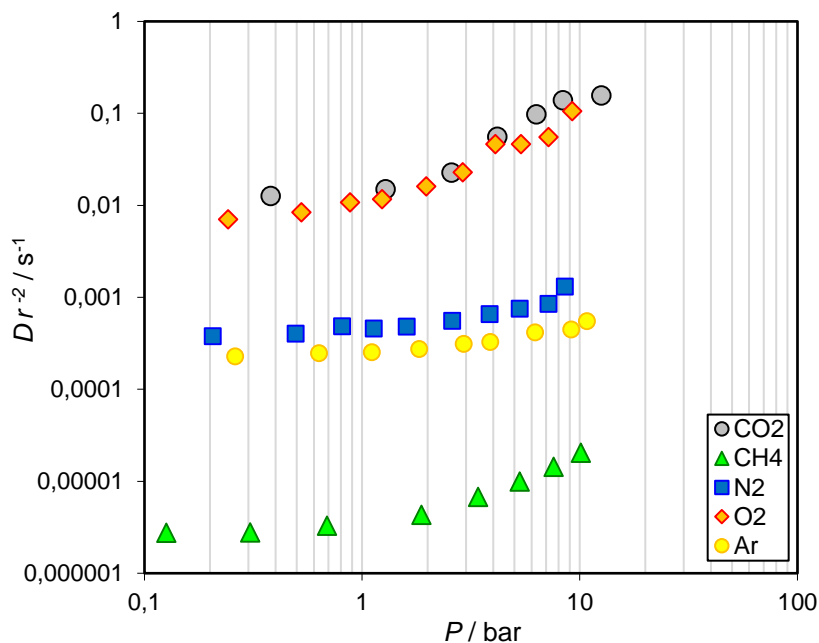


Figura 28 - Dependência da pressão nas constantes de tempo difusionais observadas no CMS-1 a 25 °C.

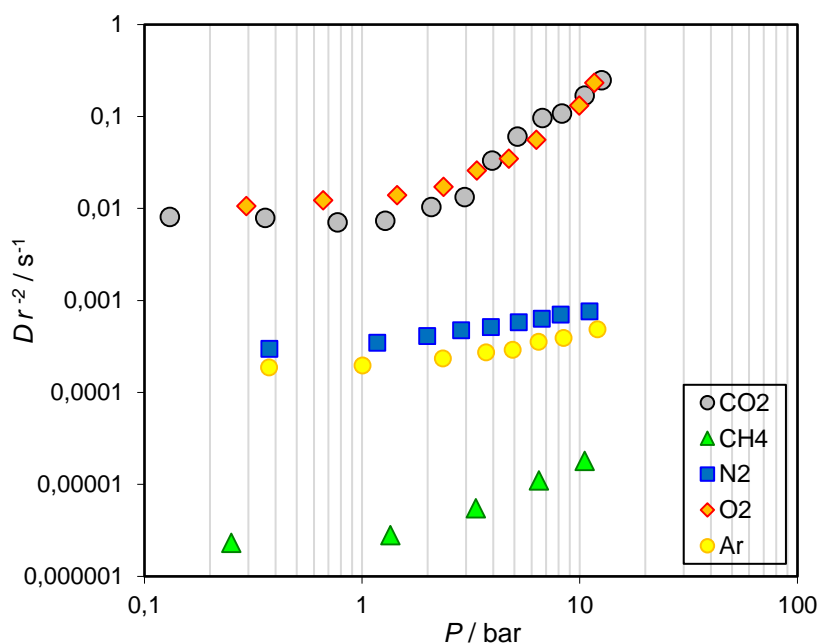


Figura 29 - Dependência da pressão nas constantes de tempo difusionais observadas no CMS-3 a 25 °C.

## Anexo 3 Curvas de Rutura

Neste anexo são apresentados gráficos relativos às curvas de rutura determinadas laboratorialmente e simuladas computacionalmente.

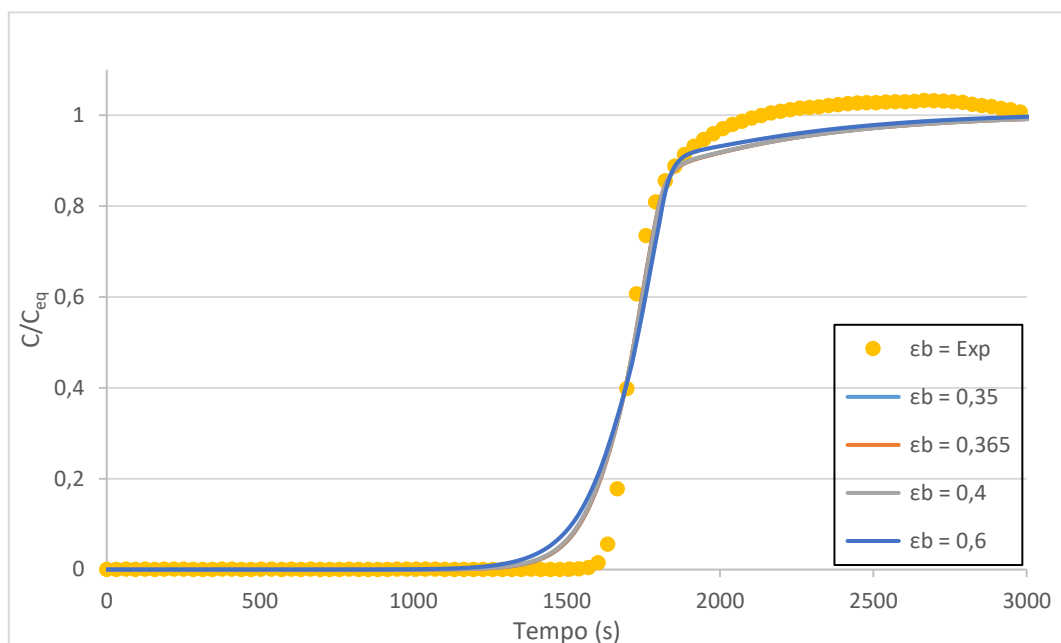


Figura 30 - Efeito da porosidade do leito no resultado da simulação das curvas de rutura.

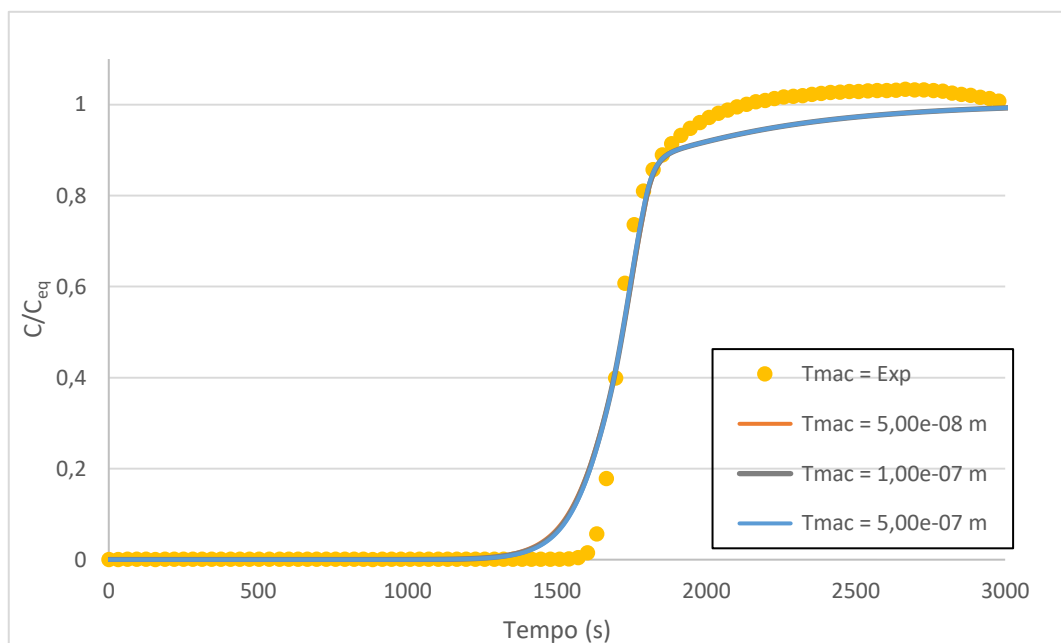
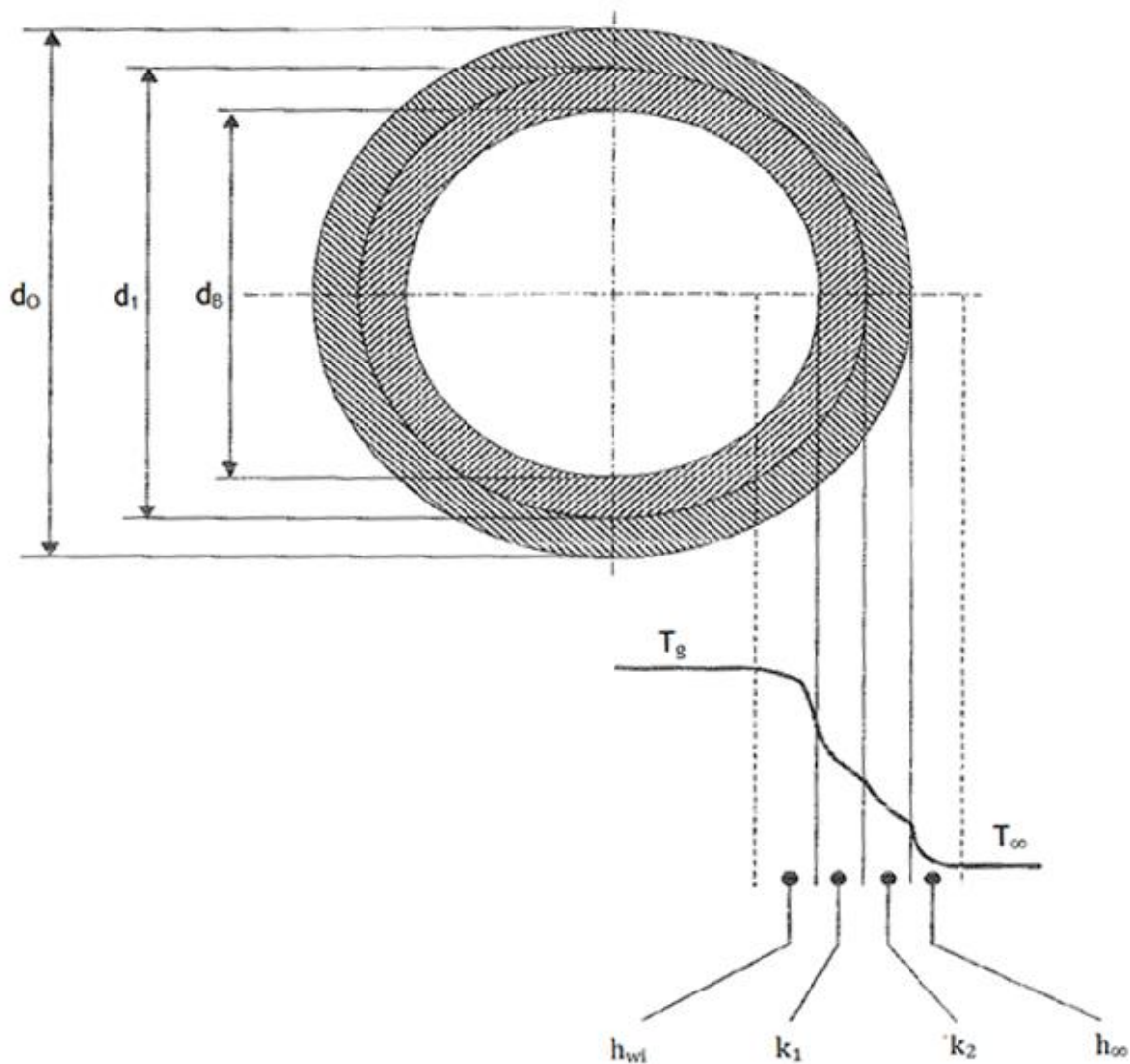


Figura 31 - Efeito do tamanho dos macroporos no resultado da simulação das curvas de rutura.

## Anexo 4 Modelo Parede-Fina

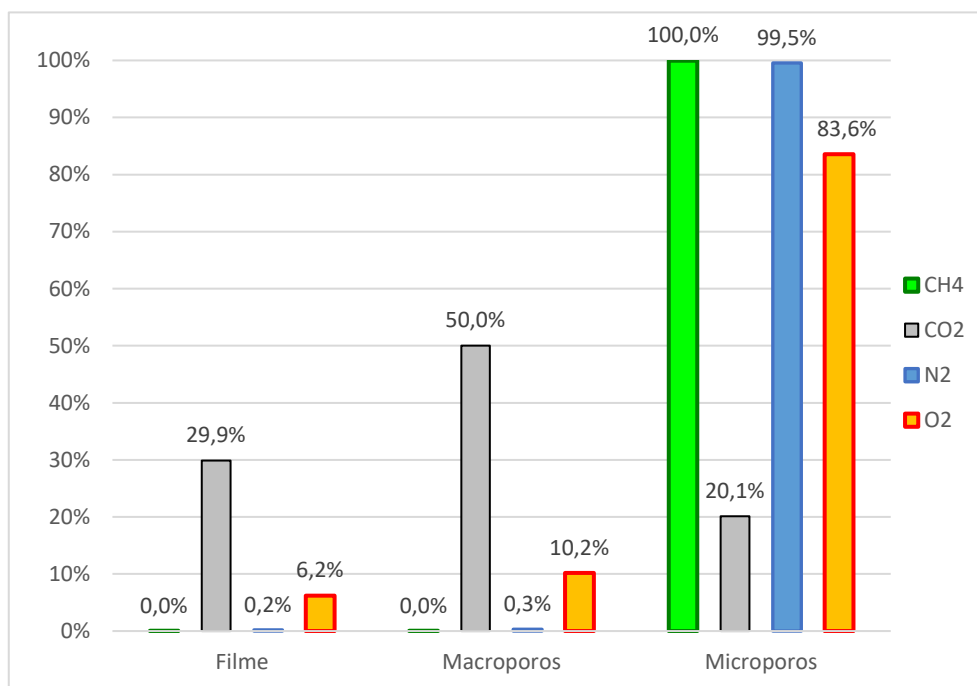
Neste anexo é apresentada uma imagem representativa do modelo parede-fina.



**Figura 32** - Esquema do modelo parede fina utilizado no balanço energético considerado  
(adaptado do manual do ASPEN Adsorption Simulation)

## Anexo 5 Resistência à Transferência de Massa

O seguinte gráfico complementa a análise à resistência de transferência de massa apresentada no capítulo 4.



**Figura 33** - Contribuição relativa de cada mecanismo de transferência de massa na resistência global à transferência de massa, em CMS-2.