

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Adsorção Binária de $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ em Carbono Ativado

AUTORES:

Rafael B. Rios, Hugo R. Peixoto, A. Eurico B. Torres, Diana C. S. Azevedo, Célio L. Cavalcante Jr.

INSTITUIÇÃO:

Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção - GPSA, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará - UFC, Campus do Pici, bloco 709, CEP 60455-760, Fortaleza-CE, Brasil

ADSORÇÃO BINÁRIA DE CO₂-CH₄ EM CARBONO ATIVADO

Abstract

The separation of CO₂ from CO₂-CH₄ mixtures is an important issue in natural gas and biogas purification/upgrading for energy generation applications. The presence of CO₂ in raw natural gas streams considerably decreases the energy content of natural gas and also contributes to the pipeline and equipment corrosion due to the corrosive properties of carbon dioxide in presence of water. Presently, several research projects focus on obtaining binary adsorption equilibrium data of carbon dioxide and methane. Furthermore, a variety of microporous materials have been screened, examined and developed for physical adsorption applied in separation purposes of gas mixtures containing CO₂ and CH₄. In this work, we present a comparison between experimental selectivity data for CO₂-CH₄ mixtures on an activated carbon at temperature 293 K for different bulk gas phases. In all cases, carbon dioxide was preferably adsorbed than methane. It was observed a maximum selectivity of 7.5 for equimolar mixture at 0.1 MPa.

Keywords: adsorption, separation, selectivity, carbon dioxide, activated carbon

Introdução

O Gás Natural (GN) é um combustível ecologicamente preferível aos demais combustíveis fósseis, como a gasolina e o diesel, por apresentar queima relativamente mais limpa, emitindo baixíssimas quantidades de dióxido de enxofre (SO₂) e de material particulado (resíduos do processo de combustão). Além disso, o GN vem se tornando uma alternativa importante para a difusão e diversificação da matriz energética mundial.

No entanto, uma grande parte do GN produzido em todo o mundo necessita de significativo tratamento, uma vez que alguns poços de gás natural podem conter CO₂ em diferentes concentrações (Iarikov *et al.*, 2011). A presença do CO₂ no gás natural bruto diminui consideravelmente o poder calorífico do GN e afeta drasticamente as linhas de gasodutos e a vida útil de equipamentos, devido a suas propriedades corrosivas em contato com água (Cavenati *et al.*, 2006; Ghoufi *et al.*, 2009).

O dióxido de carbono está presente no GN em proporções médias entre 0,5-10 vol.% (podendo apresentar picos acima de 70 vol.%). As fontes de hidrocarbonetos não convencionais, como gás de aterro (*landfill gas*) e gás de mina (*coalbed methane*), que recentemente tem chamado atenção de empresas de energia, apresentam concentrações de CO₂ em torno de 40-50 vol.% (Cavenati, 2005). No Brasil, as especificações do GN a ser comercializado devem atender à Portaria nº 104, da Agência Nacional do Petróleo (ANP), que estabelece, dentre outras coisas, que o teor de inertes (CO₂ + N₂) deve ser menor que 5 vol.%. Assim, a separação do CO₂ do GN e do biogás (sistema binário CO₂-CH₄) é de fundamental importância econômica e objeto de intensa investigação (Ghoufi *et al.*, 2009).

A remoção do CO₂ do GN tem sido realizada através de várias tecnologias, tais como absorção, destilação criogênica, separação por membrana e adsorção (Bae *et al.*, 2008). Entre essas diversas tecnologias, métodos baseados em adsorção vêm sendo considerados como uma tecnologia bastante promissora, especialmente, em sistemas de separação como *Pressure Swing Adsorption* (PSA). O conhecimento das relações de equilíbrio de adsorção e a avaliação de potenciais adsorventes para essa separação, tais como carbono ativado (CA), são de grande interesse para a concepção e para a otimização dessas unidades PSA.

No presente estudo, são apresentadas isotermas de equilíbrio de adsorção binária para misturas de CO₂-CH₄ a 293 K em carbono ativado. É apresentada também uma comparação entre seletividades de adsorção do CO₂ em relação ao CH₄ para diferentes pressões e diferentes composições da fase gás.

Metodologia

Aparato Experimental

As medidas de equilíbrio de adsorção de gases puros e de misturas de gases binários foram realizadas a partir de um aparato volumétrico-cromatográfico montado em laboratório e composto basicamente de um sistema fechado contendo uma câmara de dosagem e uma câmara de adsorção. O aparato experimental foi equipado com quatro sensores de pressão P-10 (WIKA, Alemanha) com precisão em torno de 0,1% e com dois sensores de temperatura PT-100 (Garlock, Brasil). A unidade volumétrica também apresenta uma bomba de circulação de gás GK-M 24/02 (Rietschle Thomas, Alemanha) para garantir uma composição da fase gás homogênea em todo o sistema e para reduzir o tempo necessário para atingir o equilíbrio. As composições da fase gás após a preparação da mistura e depois de atingido o equilíbrio termodinâmico foram analisadas por cromatografia gasosa (CG) CP4900 (Varian, EUA). A regeneração do adsorvente foi realizada a partir de uma fita de aquecimento que circundava o cilindro recheado com o CA.

Isotermas de Adsorção de Gases Puros

Dados de adsorção monocomponente para CO₂ e CH₄ foram medidos para o carbono ativado WV1050 (MeadWestvaco, EUA) a pressões de 0-1,5 MPa e a 293 K. A amostra foi regenerada *in situ* a 393 K sob vácuo ($1,3 \times 10^{-8}$ MPa) durante 5 horas. Pré-determinadas quantidades de adsorbato foram inseridas no sistema e para cada incremento de pressão foi aguardado que o equilíbrio termodinâmico fosse atingido, evidenciado pela não mais variação da pressão e da temperatura. A quantidade adsorvida foi determinada por balanços de massa aplicados à fase gás a partir de medições PVT e utilizando a equação dos gases ideais, conforme procedimento apresentado em Talu (1998). Para pressões moderadas, foram usados fatores de compressibilidade estimados pela equação de estado de Bender, como descrito por Herbst e Harting (2002).

Isotermas de Adsorção de Gases Binários

Dados de equilíbrio de adsorção binário de CO₂-CH₄ foram medidos no carbono ativado WV1050 a 293 K, para pressões de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 MPa e em diferentes composições de mistura. Inicialmente, a amostra de CA foi regenerada sob aquecimento e vácuo, da mesma forma que para os experimentos de adsorção monocomponente. Em seguida, uma mistura binária de CO₂-CH₄ foi preparada na câmara de dosagem e sua composição analisada no CG. Os dados PVT foram registrados e a mistura de gases foi expandida para a câmara de adsorção contendo o CA. Devido ao deslocamento de algumas moléculas durante a competição binária pelos sítios de adsorção, a composição da fase gás ainda poderia estar mudando, mesmo o sistema apresentando valores constantes de pressão e temperatura. Assim, foram feitos ensaios prévios para verificar com quanto tempo estas composições não mais se alterariam. Para todos os pontos experimentais, não mais que 3 horas foram necessárias para que o equilíbrio de adsorção fosse alcançado, com a ajuda da bomba de circulação de gás. Em seguida, a fase gás em equilíbrio foi medida usando o CG e os novos dados PVT foram registrados.

O número de moles iniciais do componente i (n_i^o) e o número de moles finais do componente i (n_i^f) foram calculados de acordo com as Equações 1 e 2, respectivamente.

$$n_i^o = y_i^o \cdot \frac{P_{mixt}^o \cdot V_{dos_chb}}{R \cdot T_{mixt}^o \cdot Z_{mixt}^o} \quad (1)$$

$$n_i^f = y_i^f \cdot \frac{P_{mixt}^f \cdot (V_{dos_chb} + V_{ads_chb} - V_{ac})}{R \cdot T_{mixt}^f \cdot Z_{mixt}^f} \quad (2)$$

O fator de compressibilidade da mistura de gases (Z_{mixt}) foi estimado de acordo com a lei de Aagat conforme descrito em Zhu e Xu (1991). Na Equação 3, Z_i foi calculado através da equação de Bender, expressa em termos do fator de compressibilidade.

$$Z_{mixt} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot Z_i \quad (3)$$

Dessa forma, a quantidade adsorvida do componente i (q_i) pôde ser determinada usando a Equação 5. A quantidade adsorvida total foi calculada a partir da soma das quantidades adsorvidas de cada componente da mistura binária.

$$q_i = \frac{n_i^o - n_i^f}{m_{AC}} \quad (4)$$

A eficiência de separação de dióxido de carbono foi avaliada pela seletividade do CO_2 em relação ao CH_4 a partir da Equação 6.

$$S_{i/j} = \frac{x_i \cdot y_j^f}{x_j \cdot y_i^f} \quad (5)$$

Resultados e Discussão

As propriedades texturais do CA WV1050 foram obtidas por medidas de isotermas de adsorção de N_2 a 77 K usando um Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA) e sumarizadas em Rios *et al.* (2011). A massa de adsorvente regenerado presente na câmara de adsorção da unidade volumétrica-cromatográfica foi de 2,476 g. As isotermas de adsorção de gases puros para o dióxido de carbono e metano a 293 K no carbono ativado WV1050 são apresentadas na Figura 1a e na Figura 1b, respectivamente. As medidas de adsorção binária da mistura de gases de dióxido de carbono e metano a 293 K no CA WV1050 para as composições fixas de CO_2 na mistura de 0,18 e 0,78 são apresentadas na Figura 1c e na Figura 1d, respectivamente.

Observa-se que as isotermas da Figura 1a e 1b são do Tipo I, o que caracteriza adsorventes microporosos, segundo classificação da *International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC). O CO_2 é mais adsorvido que o metano para toda a faixa de pressão dessas isotermas de componentes puros. A partir das Figuras 1c e 1d, verifica-se que o aumento da composição de CO_2 na mistura, de 0,18 para 0,78, corresponde a uma diminuição da quantidade adsorvida de metano e a um aumento da quantidade adsorvida de dióxido de carbono. Apesar de o metano estar em maior quantidade (maior pressão parcial) na composição de CO_2 de 18% em mistura (Figura 1c), o dióxido de carbono já apresenta quantidades adsorvidas similares em relação ao CH_4 . A partir de aproximadamente 0,4 MPa, as quantidades adsorvidas do CO_2 já são superiores. Esse comportamento indica a existência de competição entre os componentes dessa mistura pelos sítios ativos do adsorvente e a preferência de adsorção por CO_2 em relação ao CH_4 . Essa preferência de adsorção pode ser explicada pela diferença

entre as propriedades físico-químicas dessas espécies, como mostrado na Tabela 1. O dióxido de carbono apresenta um menor diâmetro cinético (σ), o que facilita sua difusão a poros menores; uma maior polarizabilidade (α), podendo aumentar, portanto, as forças de atração com a superfície do adsorvente e apresenta um momento quadrupolo permanente (Θ), o que conduz a uma interação com o sólido mais forte, em contraste com o CH₄, que é retido apenas devido a forças de van der Waals e, portanto, é mais fracamente adsorvido. Além disso, o CO₂ apresenta temperatura crítica mais próxima à temperatura do experimento em relação ao metano, comportando-se mais como vapor condensável do que como gás supercrítico nesta condição, o que o torna menos volátil e facilita sua “condensação” durante a adsorção.

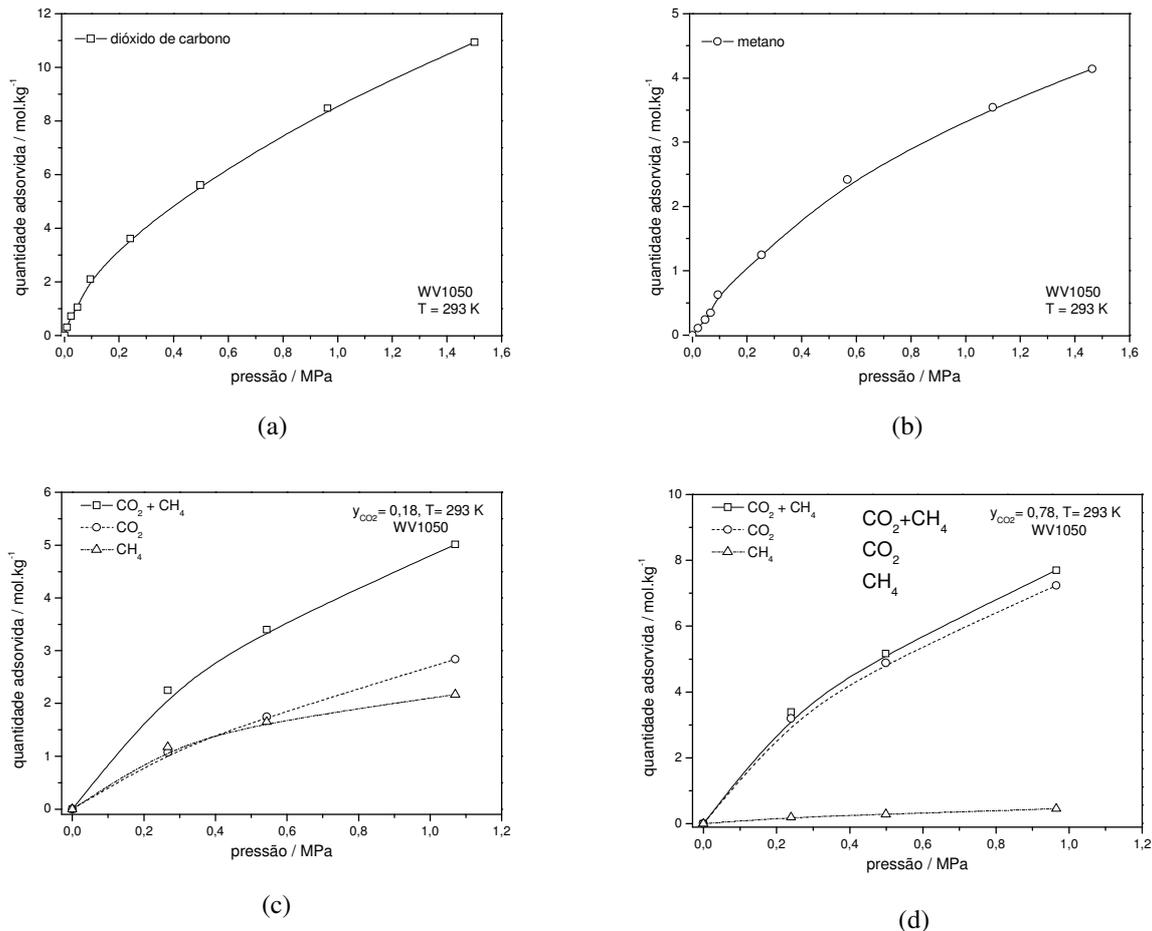


Figura 1 - Isothermas de adsorção de componentes puros para CO₂ (a) e CH₄ (b) e de mistura binária de CO₂-CH₄ para 18% (c) e 78% (d) de CO₂ em mistura a 293 K no CA WV1050.

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do CO₂ e do CH₄ [modificado de Tagliabue *et al.* (2009)].

Molécula	σ [Å]	α [Å ³]	μ [D]	Θ [D. Å]	T _c [K]
CO ₂	3,30	2,507	0,00	4,30	304
CH ₄	3,80	2,448	0,00	0,02	190

A seletividade de adsorção de um componente em relação ao outro, é o parâmetro mais importante para aplicações industriais e reflete a eficiência de separação. Na Figura 2 são apresentadas as seletividades de adsorção de CO₂-CH₄ para as composições fixas de 10, 20, 50 e 80% de CO₂ a 293 K

no CA WV1050. Os maiores valores de seletividade concentraram-se na pressão de 0,1 MPa, para todas as composições estudadas. Buss (1995) reportou que, para adsorventes energeticamente heterogêneos, maiores seletividades devem ser observadas a baixas frações molares do componente mais fortemente adsorvido na mistura de gases. Tal componente é ainda mais preferencialmente adsorvido na competição por sítios de adsorção de maior energia do que por sítios menos energéticos, fato esse que ocorre essencialmente a baixas pressões, uma vez que o alto potencial de adsorção desses sítios mais energéticos contribui para um rápido e preferencial preenchimento desses sítios em relação aos outros. A baixas pressões e a baixos valores de composição do componente mais fortemente adsorvido, a maior parte desse componente pode ocupar os sítios de alta energia no qual o valor local para a seletividade é mais elevado. Isso ajuda a explicar o fato de as maiores seletividades terem sido determinadas para as pressões de 0,1 MPa, porém não justifica que as maiores seletividades, para essa pressão, terem sido para composições de CO₂ maiores que as de 10 e 20%.

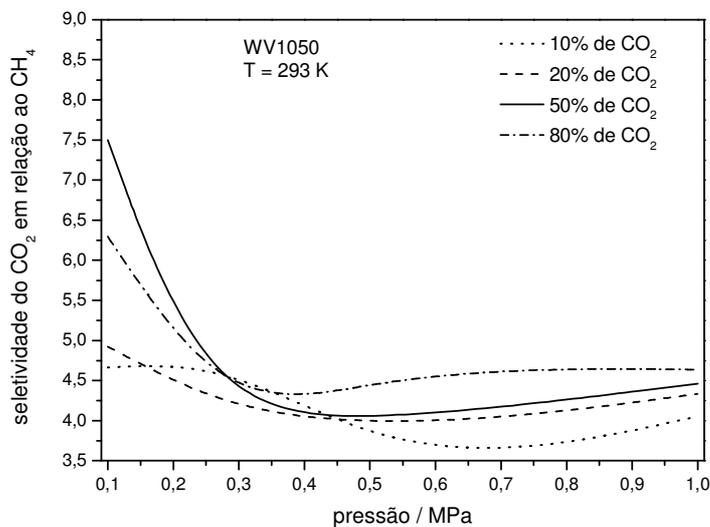


Figura 2 – Seletividade de adsorção do CO₂ em relação ao CH₄ a composição fixa de CO₂ a 293 K para o CA WV1050.

Além disso, a baixas pressões, à medida que a pressão parcial do CO₂ aumenta, esse componente, que é o mais fortemente adsorvido, compete também cada vez mais pelos sítios menos energéticos, no qual a seletividade local é inferior. Como resultado, observa-se uma diminuição da seletividade do CO₂-CH₄ com o aumento da pressão (ver Figura 2).

A melhor separação de dióxido de carbono, à composição fixa, é alcançada para a pressão de 0,1 MPa e em composição equimolar de CO₂-CH₄. A seletividade para esse caso ficou em torno de 7,5.

Conclusões

Foram determinadas isotermas de adsorção da mistura de gases de dióxido de carbono e metano a 293 K, nas pressões de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 MPa no carbono ativado WV1050, a diferentes composições de mistura. Os resultados mostraram a existência de competição entre os componentes dessa mistura pelos sítios ativos do adsorvente e a preferência de adsorção por CO₂ em relação ao CH₄.

Os maiores valores de seletividade de CO₂ em relação ao CH₄, para essa mistura binária, concentraram-se na pressão de 0,1 MPa, para todas as composições estudadas. Isso porque a baixas

pressões, a maior parte do componente mais fortemente adsorvido pode ocupar os sítios de alta energia no qual o valor local para a seletividade é mais elevado. Foi observada uma seletividade máxima de 7,5 para a mistura equimolar a 0,1 MPa. Esse valor sugere que o adsorvente em questão tem potencial para separação do CO₂ do metano.

Nomenclatura

m_{AC}	massa do carbono ativado regenerado (kg)
n_i^o	número de moles iniciais do componente i (mol)
n_i^f	número de moles finais do componente i (mol)
P^o_{mixt}	pressão inicial da mistura de gás (MPa)
P^f_{mixt}	pressão final da mistura de gás (MPa)
q_i	quantidade adsorvida em excesso do componente i (mol.kg ⁻¹)
q_{total}	quantidade adsorvida em excesso total (mol.kg ⁻¹)
R	constante dos gases ideais (8,314 MPa.cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹)
S_{ij}	seletividade do componente i em relação ao componente j
T_c	temperatura crítica (K)
T^o_{mixt}	temperatura inicial da mistura de gás (K)
T^f_{mixt}	temperatura final da mistura de gás (K)
V_{ac}	volume da fase sólida do CA (cm ³)
V_{ads_chb}	volume da câmara de adsorção (cm ³)
V_{dos_chb}	volume da câmara de dosagem (cm ³)
x_i	composição do componente i na fase adsorvida
y^o_i	composição inicial (em fração molar) do componente i na fase gás
y^f_i	composição final (em fração molar) do componente i na fase gás
Z_i	fator de compressibilidade do gás puro
Z_{mixt}	fator de compressibilidade da mistura de gases
Z^o_{mixt}	fator de compressibilidade inicial da mistura de gases
Z^f_{mixt}	fator de compressibilidade final da mistura de gases

Letras Gregas

α	polarizabilidade (Å ³)
Θ	momento quadripolo (D. Å)
μ	momento dipolo (D)
σ	diâmetro cinético (Å)

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio concedido por: CNPq, FINEP, PRH-ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e PETROBRAS.

Referências Bibliográficas

BAE, Y.; MULFORT, K.L.; FROST, H.; RYAN, P.; PUNNATHANAM, S.; BROADBELT, L.J.; HUPP, J.T.; SNURR, R.Q.; "Separation of CO₂ from CH₄ Using Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks", *Langmuir*, 24, 8592-8598, 2008.

BUSS, E.; "Gravimetric Measurement of Binary Gas Adsorption Equilibria of Methane-Carbon Dioxide Mixtures on Activated Carbon", *Gas Separation & Purification*, 9, 3, 189-197, 1995.

CAVENATI, S.; "Separação de misturas CH₄/CO₂/N₂ por Processos Adsorptivos", Tese de Doutorado, Universidade do Porto (2005).

CAVENATI, S.; GRANDE, A.C.; RODRIGUES, A.E.; "Separation of CH₄/CO₂/N₂ Mixtures by Layered Pressure Swing Adsorption for Upgrade of Natural Gas", *Chemical Engineering Science*, 61, 3893-3906, 2006.

GHOUFI, A.; GABEROVA, L.; ROUQUEROL, J.; VINCENT, D.; LLEWELLYN, P.L.; MAURIN, G.; "Adsorption of CO₂, CH₄ and their Binary Mixture in Faujasite NaY: A Combination of Molecular Simulations with Gravimetry–manometry and Microcalorimetry Measurements", *Microporous and Mesoporous Materials*, 119, 117-128, 2009.

HERBST, A.; HARTING, P.; "Thermodynamic Description of Excess Isotherms in High-Pressure Adsorption of Methane, Argon and Nitrogen", *Journal of the International Adsorption Society*, 8, 111-123, 2002.

IARIKOV, D.D.; HACARLIOGLU, P.; OYAMA, S. T.; "Supported Room Temperature Ionic Liquid Membranes for CO₂/CH₄ Separation", *Chemical Engineering Journal*, 166, 401-406, 2011.

RIOS, R.B.; BASTOS-NETO, M.; AMORA JR., M.R.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.; "Experimental Analysis of the Efficiency on Charge/Discharge Cycles in Natural Gas Storage by Adsorption", *Fuel*, 90, 1, 113-119, 2011.

TAGLIABUE, M.; FARRUSSENG, D.; VALENCIA, S.; AGUADO, S.; RAVON, U.; RIZZO, C.; CORMA, A.; MIRODATOS, C.; "Natural Gas Treating by Selective Adsorption: Material Science and Chemical Engineering Interplay", *Chemical Engineering Journal*, 155, 553-566, 2009.

TALU, O.; "Needs, Status, Techniques and Problems with Binary Gas Adsorption Experiments", *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 227-269, 1998.

ZHU, Z.Q., XU, X.; "Chemical Engineering Thermodynamics", 2ª edição, Chemical Industry Press, Beijing, 13-25, 1991.