



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

IMPREGNAÇÃO ALCALINA DE CARBONO ATIVADO PARA RETENÇÃO DE H₂S ORIUNDO DE BIOGÁS

OLIVEIRA JLB, NASCIMENTO BO, SANTOS BF, AZEVEDO DCS e BASTOS-NETO M

Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: mbn@ufc.br

RESUMO – *Uma das tecnologias utilizadas na remoção de sulfeto de hidrogênio (H₂S), gás tóxico e corrosivo, em processos da indústria química, como a produção de biogás, é a adsorção em carbonos ativados. Neste trabalho, avalia-se a capacidade de retenção de H₂S por três carbonos ativados, sendo um deles a matriz base (AC) e os demais impregnados com Na₂CO₃ (AC-Na) e KOH (AC-K). Os adsorventes foram caracterizados através do levantamento de isotermas de N₂ a 77 K e de CO₂ a 273 K. A partir dos ensaios, observou-se que todas as amostras apresentaram áreas superficiais específicas e microporosidades elevadas. Em relação à adsorção de H₂S, obtida através de ensaios em leito fixo, AC-K foi o que apresentou as maiores capacidades de retenção, devido a sua elevada alcalinidade e presença de ultramicroporos, detectada na caracterização.*

1. INTRODUÇÃO

A presença de sulfeto de hidrogênio (H₂S) em diversos processos da indústria química, como a produção de biogás, é bastante indesejável e onerosa. Sendo um gás tóxico e potencialmente danoso a operadores e equipamentos, a sua remoção é imprescindível. Uma das tecnologias utilizadas na remoção de H₂S é a adsorção em sólidos porosos, tais como carbonos ativados, amplamente utilizados devido à sua estrutura única de porosidade e superfície química modificável. Quando tratado com compostos alcalinos, o carbono ativado tem sua capacidade de retenção de H₂S melhorada, devido às interações ácido-base que ocorrem na sua superfície (Bagreev e Bandosz, 2002).

Diante do exposto, este trabalho teve por objetivo modificar, através da impregnação de metais alcalinos, um carbono ativado comercial e avaliar a capacidade de retenção de H₂S nestes carbonos ativados – com e sem modificação – por meio da técnica de leito fixo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Um carbono ativado comercial foi utilizado neste estudo. O adsorvente foi triturado e utilizado na forma de grãos com tamanhos de 18x30 *mesh*, a fim de melhorar o empacotamento da coluna. O material obtido foi então submetido a um processo de impregnação por Na₂CO₃ e

KOH de acordo com a literatura (Bagreev e Bandosz, 2002). As amostras foram denominadas AC (matriz base), AC-Na (impregnado com Na_2CO_3) e AC-K (impregnado com KOH). O H_2S foi fornecido pela White Martins Praxair, diluído em He a 200 ppm.

2.2. Caracterização Textural

As propriedades texturais das amostras foram avaliadas a partir de isotermas de N_2 e CO_2 a 77 K e 273 K, respectivamente, utilizando um Autosorb-iQ₃ (Quantachrome Instruments, EUA). A área superficial específica dos materiais foi calculada através da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET), o volume total de poros (V_P) a partir da regra de Gurvich e o volume de microporos (V_{DR}) pelo método de Dubinin-Radushkevich (DR) (Rouquerol *et al.*, 2014). A distribuição de tamanho de poros foi obtida usando as isotermas de N_2 e CO_2 , aplicando o modelo NLDFT (Non-Local Density Functional Theory) para poros de tipo fenda.

2.3. Determinação das Curvas de Breakthrough

As curvas de Breakthrough foram obtidas através de ensaios em leito fixo utilizando uma coluna (4,6 mm de diâmetro interno e 50 mm de comprimento) contendo aproximadamente 0,5 g de amostra, que é acoplada a um cromatógrafo Varian CP-3800. Este utiliza um detector do tipo PFPD (Pulsed Flame Photometric Detector) para o monitoramento de H_2S na saída da coluna. Os ensaios de adsorção de cada amostra foram feitos conforme procedimento previamente descrito (Menezes *et al.*, 2018).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização Textural

A Tabela 1 resume as propriedades texturais dos materiais estudados, obtidas a partir de isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77 K. Pode-se observar que todos eles apresentam altos valores de área superficial (A_{BET}), que indicam que tais materiais são bons adsorventes para a adsorção de gases. Observa-se também que a matriz carbonácea original apresentou a maior área superficial em relação às amostras impregnadas, o que se atribui a uma possível obstrução dos poros devido à impregnação química (Menezes *et al.*, 2018).

Tabela 1 – Propriedades texturais das amostras obtidas através das isotermas de N_2 a 77 K.

Amostra	A_{BET} (m^2g^{-1})	V_P (cm^3g^{-1})	V_{DR} (cm^3g^{-1})	Microporosidade
AC	1015	0,43	0,39	90%
AC-Na	991	0,43	0,37	86%
AC-K	881	0,38	0,32	84%

A partir das isotermas de N_2 e CO_2 foi possível obter também as distribuições de tamanho de poro (PSD) das amostras, conforme mostra a Figura 1. Observa-se que todas as

PSDs de CO₂ revelam picos expressivos em regiões anteriormente não visualizadas nas PSDs de N₂. Estes picos aparecem na faixa de 3-5 Å, isto é, em regiões de ultramicroporos (< 4 Å) e são mais expressivos para a amostra AC-K.

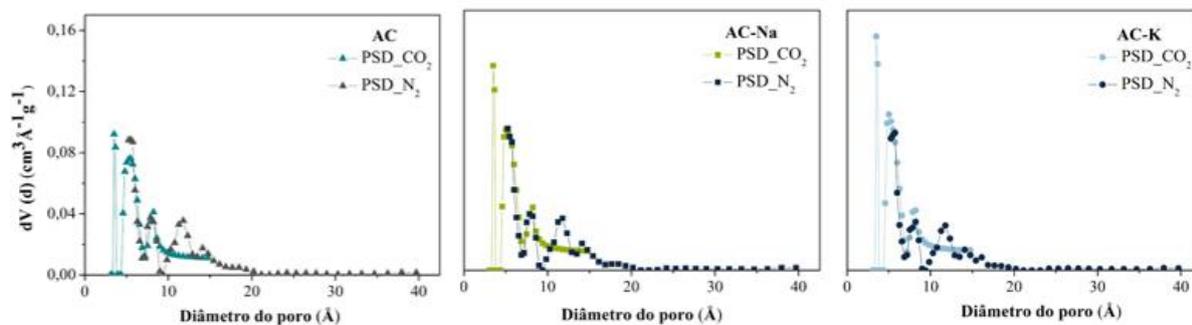


Figura 1 – Distribuições de tamanho de poro obtidas através de isotermas de N₂ a 77 K e CO₂ a 273 K por NLDFT.

3.2. Determinação das Curvas de Breakthrough

As curvas de Breakthrough são apresentadas na Figura 2 e as capacidades de retenção (q_{bt}) obtidas a partir das curvas estão mostradas na Tabela 2.

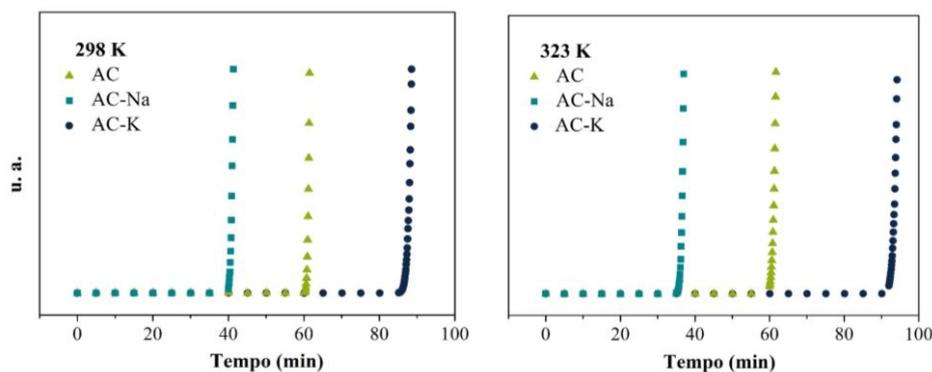


Figura 2 – Curvas de Breakthrough de H₂S em He (200 ppm) para as amostras AC, AC-Na e AC-K a 298 e 323 K.

Os resultados indicaram uma maior capacidade de retenção para AC-K, o que pode ser atribuído ao caráter básico do agente ativante que ajuda a imobilizar as moléculas ácidas de H₂S na superfície do adsorvente (Barelli *et al.*, 2017). O aumento da temperatura promoveu ainda o aumento na capacidade de retenção de H₂S em AC-K, indicando o favorecimento de adsorção química: ocorre um aumento da cinética das reações químicas entre o H₂S e a superfície do carbono. No caso do carbono não modificado (AC), o aumento da capacidade com a temperatura pode estar associado à presença de algum componente na matriz carbonácea que, em temperatura elevada, reagiu com o H₂S, ou ainda pode indicar o acesso de H₂S aos ultramicroporos detectados pelas PSDs, que em temperatura elevada consegue vencer as resistências à difusão (Menezes *et al.*, 2018). Por outro lado, a baixa capacidade de retenção de AC-Na pode ser atribuída a uma impregnação ineficiente. Isto pode ser evidenciado pelas



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

propriedades texturais de AC e AC-Na que foram semelhantes, indicando um mecanismo de adsorção predominantemente físico, reforçado pela diminuição da capacidade com o aumento da temperatura.

Tabela 2 – Capacidades de retenção no tempo de Breakthrough em diferentes temperaturas.

Materiais	q_{bt} (mg g ⁻¹)	
	298 K	323 K
AC	3,80	4,09
AC-Na	2,59	2,35
AC-K	5,43	5,97

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, o processo de impregnação de dois agentes diferentes foi realizado em um carbono ativado comercial. Isotermas de adsorção de N₂ mostraram redução das propriedades texturais, enquanto isotermas de CO₂ mostraram significativo aumento da quantidade de ultramicroporos para as amostras impregnadas, como esperado. A impregnação química, concomitante ao aumento da temperatura, favoreceu a adsorção química de H₂S, evidenciado pelo aumento da capacidade de retenção de H₂S em AC-K de mais de 40% em relação à amostra não impregnada AC. A diminuição não esperada da capacidade de AC-Na pode ser devida à impregnação não ter sido eficiente ou ao favorecimento de adsorção física quando a temperatura foi aumentada. Outros testes de caracterização são necessários para uma melhor avaliação do que pode ter ocorrido com AC-Na.

5. REFERÊNCIAS

- BAGREEV A, BANDOSZ, TJ. A role of sodium hydroxide in the process of hydrogen sulfide adsorption/oxidation on caustic-impregnated activated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 672-679, 2002.
- BARELLI L, BIDINI G, ARESACOCHAGA, N, PEREZ L, SISANI E. Biogas use in high temperature fuel cells: Enhancement of KOH-KI activated carbon performance toward H₂S removal. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 42, p. 10341-10353, 2017.
- MENEZES RLCB, MOURA KO, LUCENA SMP, AZEVEDO DCS, BASTOS-NETO M. Insights on the mechanisms of H₂S retention at low concentration on impregnated carbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 57, p. 2248-2257, 2018.
- ROUQUEROL F, ROUQUEROL J, SING KSW, LLEWELLYN P, MAURIN G. *Adsorption by powders and porous solids*. London: Academic Press, 2014.