

CARVÕES ATIVADOS ESTRUTURADOS PARA ADSORÇÃO DE GÁS NATURAL

Francisco Wilton M. da Silva¹ (UFC), Rafael B. Rios (UFC), Antônio Eurico B. Torres (UFC), Diana Cristina S. Azevedo (UFC), Célio L. Cavalcante Jr.¹ (UFC)

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química
Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção - GPSA
Campus Universitário do Pici, Bl. 709, Fortaleza, CE, 60.455-760, wilton@gpsa.ufc.br, celio@gpsa.ufc.br

As atuais tecnologias de armazenamento de gás natural (GN) envolvem o uso de pressões muito elevadas e/ou refrigeração a temperaturas muito baixas, sendo uma forma inviável para o transporte do gás em pequena escala a regiões remotas, desprovidas de gasodutos. O uso de leitos recheados de carvão ativado (CA), em que o gás fica armazenado na sua forma adsorvida (GNA) sob pressões moderadas, tem sido bastante estudado no intuito de se tornar uma alternativa economicamente viável para transportar o GN a locais não servidos por gasodutos. O CA é o adsorvente mais adequado para sistemas de armazenamento de GNA, visto que possui propriedades texturais favoráveis, como área superficial e volume de microporos elevados. Neste trabalho, amostras de carvões ativados foram preparadas do endocarpo de coco da baía, usando ativação química com ácido fosfórico. A caracterização textural das amostras foi feita usando adsorção de nitrogênio a 77 K. As amostras que apresentaram os melhores resultados na caracterização foram então avaliadas por adsorção de metano em pressões entre 0,1 e 6 MPa e temperatura de 30 °C. Neste estudo são mostrados, a partir dos resultados obtidos, que existe uma estreita relação entre a área específica e volume de microporos dos carvões com sua capacidade de adsorção de metano. A 30 °C e 3,5 MPa, capacidade de até 0,1213 g de metano/g de carvão foi observada. Esse resultado sugere que carvões ativados preparados do endocarpo do coco da baía, usando ativação química com ácido fosfórico têm potencial de utilização como adsorvente para aplicações de armazenamento de GN.

Síntese, caracterização, carvão ativado, adsorção, gás natural e metano.

1. INTRODUÇÃO

O Gás Natural (GN) é um recurso natural não-renovável ainda disponível em grandes quantidades e subutilizado em seu potencial energético. É uma mistura constituída em sua maior parte de metano. Além de ser bem mais barato, o GN é um combustível ecologicamente preferível aos demais combustíveis fósseis, como a gasolina e o diesel, por apresentar queima relativamente mais limpa. Entretanto, o GN tem uma característica bem desvantajosa, os elevados custos de transporte que provém da dificuldade de armazená-lo, com elevada densidade energética, em recipientes.

Uma alternativa relativamente recente para o transporte de GN que está sendo estudada é transportá-lo na forma adsorvida em materiais porosos. A adsorção de gás natural tem sido continuamente estudada como uma alternativa para o seu armazenamento e transporte (Parkyns e Quinn, 1995; Lozano-Castello *et al.*, 2002; Araújo, 2004; Bastos, 2005). O carvão ativado foi apontado como o material mais adequado para sistemas de armazenamento de GNA (Cook *et al.*, 1999), por apresentar características texturais favoráveis, tais como altos valores de área superficial e volume de microporos, além de possuir afinidade química por substâncias orgânicas. Outra propriedade importante do CA é seu caráter hidrofóbico, não perdendo, dessa forma, significativa capacidade de adsorção na presença de umidade.

Há dois métodos de ativação: método físico (ou gasoso) e método químico, que podem ser utilizados isoladamente ou de forma combinada. No método físico, o precursor previamente carbonizado é gaseificado para desenvolvimento da porosidade e área superficial. Os gases de ativação física mais utilizados são vapor e dióxido de carbono. No processo de ativação química o precursor é impregnado com um reagente de ativação e o material impregnado é tratado com calor sob atmosfera inerte. Os reagentes de ativação mais comumente usados são ZnCl₂, H₃PO₄, KOH e NaOH.

O objetivo deste trabalho é preparar CA com características texturais potencialmente adequadas para o armazenamento de GN, correlacionando o efeito dessas características na adsorção de metano. Os carvões foram sintetizados por ativação química com ácido fosfórico a partir do endocarpo do coco da baía. Os efeitos das propriedades texturais mais relevantes (área superficial específica e volume de microporos) na capacidade de adsorção de metano foram analisados por ensaios gravimétricos de adsorção de metano.

2. METODOLOGIA

2.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas por ativação química usando ácido fosfórico como reagente de ativação. Inicialmente, o precursor (endocarpo de coco da baía) foi triturado e peneirado para obtenção de partículas de tamanho uniforme (tamanho médio de 2,38 mm). Parte desse material foi previamente lavado com ácido sulfúrico a 10% em peso por 2 horas e a seguir com água destilada até a remoção total do ácido e a outra parte apenas com água destilada. Todo o material foi então secado a 110 °C. As impregnações foram feitas utilizando ácido fosfórico como agente ativante em diferentes concentrações (i.e., 29, 36, 44, 53% em peso). A relação utilizada foi de 1 g de precursor para 2 mL de solução, conforme foi utilizada por “Molina-Sabio *et al.*, (2003)” na preparação de monólitos. Durante este processo, foi mantida a temperatura de 85 °C por 2 horas. As amostras impregnadas foram carbonizadas em um forno, sob as condições experimentais: taxa de aquecimento de 1 °C/min até atingir 450 °C, mantendo-se esta temperatura por 2 horas. Na preparação de uma das amostras o processo de pirólise foi realizado sob um fluxo de nitrogênio. Após a carbonização, as amostras foram retiradas e lavadas com água destilada até um pH próximo de 6. Esta lavagem garante a remoção quase total de ácido fosfórico, já que o mesmo é solúvel em água. Na última fase da síntese, as amostras foram secadas a 110 °C.

2.2 Caracterização das Amostras

As amostras foram analisadas num Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA) por medidas de isotermas de adsorção de N₂ a 77 K para determinação das propriedades texturais tais como superfície específica e volume de microporos. A superfície específica foi calculada usando a equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume de microporos foi determinado pela equação de Dubinin-Radushkevich (método DR). O tamanho médio de poros foi calculado pela equação de Dubinin-Astakhov (método DA).

2.3 Isotermas de Equilíbrio de Adsorção

Os carvões que apresentaram características texturais mais adequadas para adsorção de GN juntamente com duas amostras de carvões comerciais (C1 e C2) foram selecionados para realização de ensaios de adsorção de metano. Esses ensaios foram realizados em uma balança de suspensão magnética (Rubotherm, Alemanha).

A primeira etapa do procedimento consiste na regeneração do carvão ativado elevando-se a temperatura da amostra até cerca de 100 °C, e degaseificando-a com o auxílio da bomba de vácuo até que nenhuma variação de massa seja observada. Em seguida, é fixada a temperatura (30 °C) do experimento e iniciam-se os ensaios de adsorção, com a introdução de metano em diferentes pressões (de 0,01 até aproximadamente 6 MPa). Também foram realizados experimentos com Hélio para determinar o volume específico do sólido adsorvente e desta maneira corrigir os efeitos do empuxo nas medidas de adsorção.

A massa de excesso adsorvida foi calculada por:

$$m_{ex}(P,T) = \Delta m(P,T) + (\bar{V}_b + \bar{V}_s) \cdot \rho(P,T) \quad (1)$$

onde,

Δm = Variação de massa detectada pelo equipamento por unidade de massa da amostra (g/g amostra)

\bar{V}_b = Volume específico dos componentes da balança que sustentam a amostra (cm³/g amostra)

\bar{V}_s = Volume específico da fase sólida (carvão) da amostra (cm³/g amostra)

ρ = Densidade do metano (g/cm³)

P = pressão (bar)

T = temperatura (K)

A massa armazenada (m_{arm}) foi calculada pela Equação 2. Ela leva em consideração a contribuição do gás adsorvido e do gás comprimido em um vaso de armazenamento de GN.

$$m_{arm}(p,T) = m_{ex}(p,T) + \left(\frac{1}{\rho_b} - V_s \right) \cdot \rho(p,T) \quad (2)$$

onde,

ρ_b = densidade de empacotamento (g amostra/cm³ leito)

A densidade de empacotamento (ρ_b) foi calculada pela relação entre a massa medida de uma amostra de carvão regenerado e o volume ocupado por tal massa num recipiente de volume conhecido.

Outro modo de quantificar a capacidade de gás armazenado em um reservatório é expressá-la em termos de volume de gás armazenado em condições padrões, por volume de reservatório (v/v), de acordo com a Equação 3:

$$V_{arm}(p, T) = \frac{R \cdot T_0}{M \cdot p_0} \cdot m_{arm}(p, T) \cdot \rho_b \quad (3)$$

onde,

M = massa molar do metano (g/mol)

ρ_b = densidade de empacotamento (g amostra/cm³ leito)

T_0 = 20 °C

P_0 = 1 bar

4. RESULTADOS

A partir da metodologia descrita as amostras de carvão ativado foram sintetizadas e nomeadas por CAQ-C-LX-N₂, onde:

CAQ: Carvão ativado quimicamente

C: Concentração de ácido fosfórico

L1: Lavagem prévia do precursor com água destilada

L2: Lavagem prévia do precursor com ácido sulfúrico

N₂: Carbonização sob um fluxo de atmosfera inerte.

A Tabela 1 sumariza as características texturais das amostras para a análise dos efeitos do tratamento prévio do precursor com ácido sulfúrico.

Tabela 1: Efeito do tratamento prévio do ácido sulfúrico sobre as propriedades texturais.

Amostra	Área Superficial Específica (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)	Tamanho Médio de Poros (Å)
CAQ-29-L1	834,4	0,451	16
CAQ-29-L2	1072	0,625	15
CAQ-36-L1	617,8	0,343	17
CAQ-36-L2	1205	0,768	16
CAQ-44-L1	681,7	0,371	15
CAQ-44-L2	835,5	0,483	15
CAQ-53-L1	986,2	0,547	17
CAQ-53-L2	1130	0,651	16

Observa-se que os valores de área superficial e volume de microporos aumentaram consideravelmente para todas as amostras em que o precursor foi lavado com ácido sulfúrico (em negrito na Tabela 1). Isto pode ser explicado pelo fato de que materiais de lignocelulose originalmente possuem uma textura botânica de meso e macroporos (Molina-Sabio e Rodríguez-Reinoso, 2004). A lavagem com ácido sulfúrico degradou e redistribuiu os biopolímeros constituintes do precursor, proporcionando o desenvolvimento de meso e macroporos, deixando “caminhos livres” para a ação do ácido fosfórico nos microporos. Observa-se, ainda, que para quase todas as amostras ocorre uma pequena diminuição do diâmetro médio dos poros, o que sugere que o aumento do volume de poros é maior que o aumento da área específica.

Em uma das amostras a carbonização do material saturado foi feito sob um fluxo de nitrogênio. As condições experimentais foram às mesmas, exceto a etapa de carbonização na qual foi executada sob um fluxo de nitrogênio. Os efeitos sobre as propriedades texturais estão sumarizados na Tabela 2.

Tabela 2: Efeito da atmosfera inerte sobre as propriedades texturais.

Amostra	Área Superficial Específica (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)	Tamanho Médio de Poros (Å)
CAQ-53-L2	1130	0,651	16
CAQ-53-L2-N₂	1635	0,922	16

A partir da Tabela 2 verifica-se que houve um aumento significativo dos valores de área e volume de microporos para amostra que foi carbonizada sob um fluxo de atmosfera inerte. Sabe-se que materiais de lignocelulose são tipicamente compostos por 48% de C, 6% de H e 45% de O (González *et al.*, 1995). No processo de ativação química, os reagentes de ativação atuam como agentes desidratantes no qual H e O são removidos. Durante a carbonização na ausência de atmosfera inerte, uma quantidade bem maior de hidrogênio e oxigênio é removida, e reage com átomos de carbono originando hidrocarbonetos e/ou monóxido e/ou dióxido de carbono. Este fenômeno diminui o rendimento, conduzindo a uma menor quantidade de carvão ativado produzido e a uma estrutura porosa não tão desenvolvida.

Em relação ao tamanho médio de poros, observou-se que as variações dos parâmetros de ativação não influenciaram de modo significativo seu valor.

Para a obtenção de isotermas de equilíbrio de adsorção foram selecionadas três amostras de carvões ativados. A seleção foi baseada nos valores de suas propriedades texturais. Em geral, podemos encontrar relações diretas entre as características texturais de um adsorvente e a sua capacidade de adsorção. Essas relações podem constituir uma abordagem preliminar para a obtenção de adsorventes com melhores capacidades de armazenamento (Bastos, 2005). Normalmente, valores elevados de capacidades de metano são obtidos para adsorventes de grande superfície específica e volume de microporos. Para efeito comparativo, duas outras amostras comerciais (C1 e C2) também foram submetidas a ensaios de adsorção com metano.

Os valores das propriedades texturais dos carvões são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Características texturais dos carvões submetidos aos ensaios de adsorção de metano.

Amostra	Área Superficial Específica (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)	Tamanho Médio de Poros (Å)
C1	828	0,443	18
C2	2336	0,958	16
CAQ-36-L2	1205	0,768	16
CAQ-53-L2	1130	0,651	16
CAQ-53-L2-N ₂	1635	0,922	16

A densidade de empacotamento foi determinada para cada amostra, e os resultados são mostrados na Tabela 4. Esta propriedade é um fator bastante importante, pois tem influência direta na eficiência do carvão em base volumétrica.

Tabela 4: Densidade de empacotamento dos carvões.

Amostra	Densidade de Empacotamento (g/cm ³)
C1	0,319
C2	0,178
CAQ-36-L2	0,446
CAQ-53-L2	0,280
CAQ-53-L2-N ₂	0,257

As isotermas de adsorção e volume armazenado, obtidas através dos procedimentos anteriormente descritos são mostradas nas Figuras 1 e 2, respectivamente.

A partir da Figura 1, pode-se observar uma maior capacidade de adsorção para a amostra C2, que é um resultado coerente baseando-se na área superficial específica e no volume de microporos, pois C2 apresenta os maiores valores para estas propriedades. A amostra C1 apresentou menor capacidade de adsorção. Este fato já era esperado, uma vez que C1 exibe os menores valores de área superficial e volume de microporos.

Entre os carvões sintetizados observa-se que a amostra CAQ-53-L2-N₂ apresenta maior capacidade de adsorção. Outra vez, o conjunto das propriedades texturais pode explicar a maior eficiência da amostra, uma vez que CAQ-53-L2- N₂ possui maiores valores de área superficial e volume de microporos.

Na Figura 2 é possível observar que a amostra CAQ-36-L2 apresenta maior capacidade de armazenamento v/v, acompanhada pela amostra CAQ-53-L2-N₂. Apesar da amostra CAQ-36-L2 possuir propriedades texturais menos favoráveis que algumas amostras (C2, por exemplo), a maior eficiência da amostra em volume armazenado de gás por volume de reservatório é atribuída, essencialmente, a sua densidade de empacotamento. Logo, conclui-se que a densidade de empacotamento é um fator muito influente na capacidade de armazenamento do carvão para um sistema de armazenamento em que o volume de reservatório limita a operação.

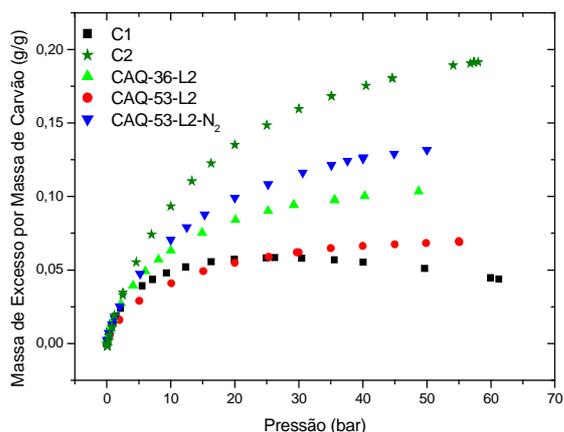


Figura 1. Isotermas de equilíbrio de adsorção a temperatura de 30 °C.

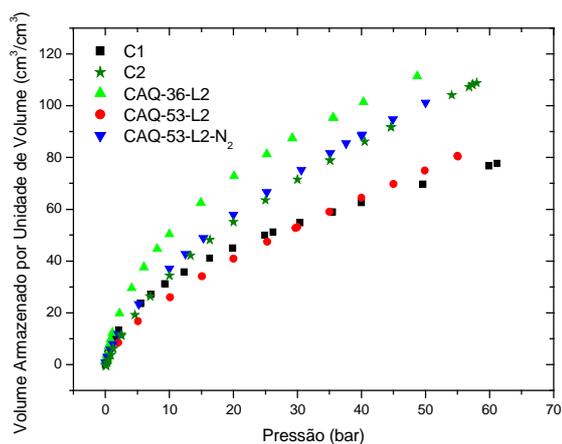


Figura 2. Volume armazenado para os carvões a temperatura de 30 °C.

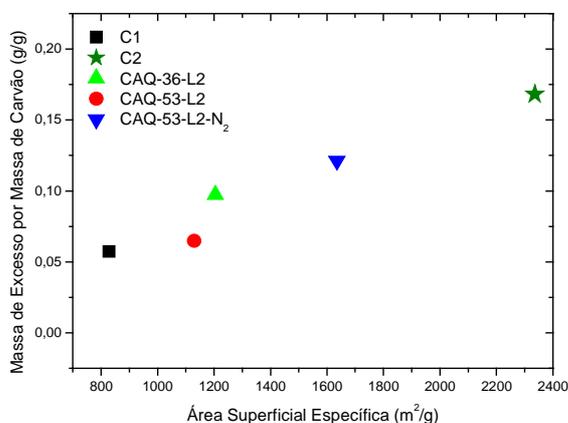


Figura 3. Massa adsorvida de metano a 3,5 MPa e 30 °C, em função da área superficial específica.

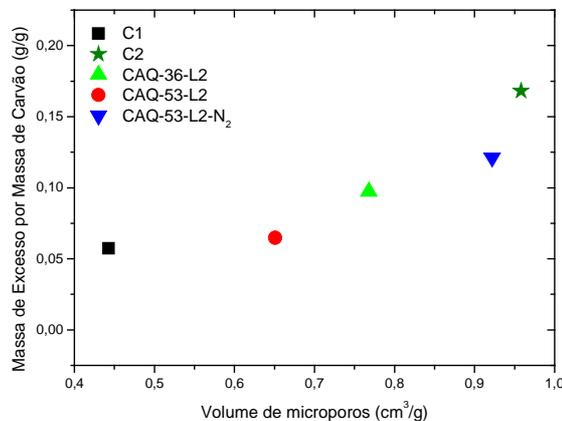


Figura 4. Massa adsorvida de metano a 3,5 MPa e 30 °C, em função do volume de microporos.

As Figuras 3 e 4 apresentam uma análise mais detalhada entre cada uma das propriedades texturais em relação à massa de metano adsorvida a 3,5 MPa e 30 °C. A análise com o tamanho médio de poros não foi feita, visto que as amostras possuem o mesmo valor (16 Å), com exceção apenas da amostra C1 (18 Å). Os dados foram sumarizados na Tabela 5.

Tabela 5: Dados de massa adsorvida e volume armazenado a 3,5 MPa e 30 °C.

Amostra	Massa Adsorvida (g/g)	Volume Armazenado (cm ³ /cm ³)
C1	0,0572	59
C2	0,1682	79
CAQ-36-L2	0,0972	95
CAQ-53-L2	0,0647	59
CAQ-53-L2-N ₂	0,1213	82

A partir das Figuras 3 e 4, verifica-se que quanto maior for a área superficial e o volume de microporos maior será a capacidade adsorvida. Portanto, conclui-se que as propriedades texturais são fatores importantes na escolha do adsorvente para o armazenamento de gás.

Se fizemos uma análise detalhada entre as amostras C2 e CAQ-36-L2, observamos valores de área superficial específica e volume de microporos de 1,94 e 1,25 vezes maiores, respectivamente, de C2 em relação a CAQ-36-L2. Isto é necessário para garantir uma capacidade de adsorção de 1,73 vezes maior de C2 comparado a CAQ-36-L2 a 3,5 MPa e 30 °C. No entanto, um valor 2,51 vezes maior de densidade de empacotamento de CAQ-36-L2, em relação a C2, é suficiente para garantir uma capacidade de armazenamento v/v de 1,20 vezes maior de CAQ-36-L2. Portanto, uma alta densidade de empacotamento é fundamental para assegurar que a

capacidade de armazenamento em base volumétrica, e conseqüentemente, a densidade energética sejam elevadas. Este resultado mostra que CAQ-36-L2 tem um grande potencial para o armazenamento de gás natural, apresentando boa competitividade com o carvão comercial C2.

5. CONCLUSÃO

Na preparação das amostras, os resultados mostraram que a lavagem do precursor com ácido sulfúrico otimizou as propriedades dos carvões. O fluxo de nitrogênio na etapa de pirólise mostrou-se fundamental, pois proporcionou uma melhora considerável nas propriedades da amostra CAQ-53-L2-N₂ em relação à CAQ-53-L2, na qual a única diferença na manufatura das amostras foi na etapa de carbonização. Os valores de área superficial para as amostras CAQ-53-L2-N₂ e CAQ-53-L2 foram de 1635 m²/g e 1130 m²/g, respectivamente. Isto mostra que o fluxo de nitrogênio proporcionou a amostra CAQ-53-L2-N₂ uma superfície específica 44,7% maior que a amostra CAQ-53-L2. Comportamento semelhante foi observado para o volume de microporos, no qual a amostra CAQ-53-L2-N₂ apresentou um volume de microporos 41,6% maior que a amostra CAQ-53-L2. Não foi possível determinar uma correlação entre a concentração de ácido e as propriedades texturais. Este fato pode ser tomado como objeto de pesquisa para trabalhos futuros.

A partir das isoterms de adsorção, foi possível observar a importância das propriedades texturais na escolha do adsorvente. Características texturais, como área superficial e volume de microporos exerceram forte influência na capacidade de adsorção dos carvões. A 3,5 MPa e 30 °C, observou-se que a amostra CAQ-53-L2-N₂ possui uma capacidade de adsorção de 87,5% maior que a amostra CAQ-53-L2.

A densidade de empacotamento mostrou-se fundamental para assegurar uma alta capacidade de armazenamento em termos de volume, conforme foi visto para amostra CAQ-36-L2. Logo, a densidade de empacotamento é um fator muito influente em processos de adsorção de metano em materiais porosos, sendo necessário que haja um aprimoramento desta propriedade.

Fazendo um comparativo entre os carvões sintetizados e os comerciais, conclui-se que as amostras preparadas possuem potencial para ter alta capacidade de armazenamento, apresentando boa competitividade com os carvões comerciais.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio concedido pelas seguintes entidades: FINEP, CNPq, PRH31-ANP e PETROBRAS.

7. REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, J. C. S. Levantamento Experimental e Modelagem da Adsorção de Gás Natural em Materiais Porosos, Dissertação de Mestrado, Fortaleza-CE, 2004.
- BASTOS-NETO, M. Estudos de Ciclos de Carga e Descarga de Reservatórios para Armazenamento de Gás Natural Adsorvido, Dissertação de Mestrado, Fortaleza-CE, 2005.
- COOK, T.L.; KOMODROMOS, C.; QUINN, D.F.; RAGAN, S. IN: BURCHELL, T.D., Editor, *Carbon materials for advanced technologies*, Pergamon, New York (1999), pp. 269–302.
- GONZÁLEZ, J.C.; GONZÁLES, M. T.; MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. *Carbon* 33, p. 1175, 1995.
- LOZANO-CASTELLO, D.; ALCANIZ-MONGE, J.; DE LA CASA-LILLO, M.A.; CARZOLA-AMARÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Advances in the Study of Methane Storage in Porous Carbonaceous, *Fuel*, 81, 1777-1803 (2002).
- MOLINA-SABIO, M.; ALMANSA, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption, *Carbon* 41, p. 2113 – 2119, 2003.
- MOLINA-SABIO, M.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surface A*, 241, p. 15 – 25, 2004.
- PARKYNS, N.D., QUINN, D.F., IN: PATRICK, J.W., Editor, *Porosity in Carbons*, Edward Arnold, London, pp. 293–325 (1995).
- ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. & SING, K., “Adsorption by Powders & Porous Solids”, *Academic Press, San Diego, CA*, 1999.

STRUCTURED ACTIVATED CARBON FOR NATURAL GAS ADSORPTION

Current natural gas (NG) storage technologies involve high pressure and/or refrigeration at very low temperatures, not viable for its transport in small scale to remote regions (not reached by pipelines). The use of

packing beds of activated carbon (AC), in which NG is stored in adsorbed form (ANG) under moderate pressures, has been proposed as an economically viable alternative. AC has been proposed as possible adsorbent for GNA storage, mainly because of its textural properties, such as high surface area and micropores volume. This study presents results of synthesis and characterization of AC with textural properties potentially adequate for NG storage purpose. The methodology is divided in three steps: synthesis, characterization and adsorption experiments. In the synthesis, the precursor (Brazilian coconut species “coco da Baía”) was crushed in powder form and sieved to get a uniform particle size. After that, the raw material was impregnated with solutions of phosphoric acid in different concentrations (29, 36, 44 and 53 %wt) at 85°C. After impregnation the samples were heated to 450 °C. In the preparation of some samples, the raw material was previously washed with sulfuric acid 10 %wt. The samples were characterized using nitrogen isotherms at 77 K. Appreciable textural properties were obtained for AC samples obtained from precursors previously treated with sulfuric acid. Adsorption isotherms of methane were measured for those samples that showed the more favorable characteristics for NG storage from the textural properties.

Synthesis, characterization, activated carbon, adsorption, natural gas and methane.

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.