



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

# AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE CÁLCULO PARA O CALOR ISOSTÉRICO DE ADSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> E CH<sub>4</sub> EM CARVÃO ATIVADO

P. dos S. Gaschi<sup>1</sup>, J. G. Meneguim<sup>1</sup>, E. A da Silva<sup>2</sup>, A. L. Moretti<sup>1</sup>, J. F. do Nascimento<sup>3</sup> e P. A. Arroyo<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Laboratório de Adsorção e Troca Iônica (LATI), Departamento de Engenharia Química (DEQ), Universidade Estadual de Maringá (UEM)

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE)

<sup>3</sup> PETROBRAS/CENPES/PDDP/TPP

E-mail para contato: paolagaschi@yahoo.com.br

**RESUMO** – *A remoção de contaminantes do gás natural bruto, utilizando o processo de adsorção, é baseada no conhecimento de isotermas de adsorção e da energia de interação presente nos sistemas adsorvato/adsorvente. Desta forma, neste trabalho foi determinado o calor isostérico de adsorção para CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em carvão ativado. Isotermas de adsorção experimentais foram obtidas pelo método volumétrico, a baixas pressões, e o cálculo do calor foi realizado utilizando-se dois métodos distintos: a) pela equação de Clausius-Clapeyron aplicada diretamente aos dados de adsorção; b) considerando que o volume da fase adsorvida pode ser descrito por diferentes modelos aplicados na equação de Dubinin-Astakhov acoplada com a equação de Clausius-Clapeyron. Os valores obtidos para o calor isostérico estão de acordo com dados presentes na literatura e sugerem que utilizar uma equação para o volume da fase adsorvida juntamente com o modelo de Clausius-clapeyron apresenta melhores resultados.*

## 1. INTRODUÇÃO

A importância do uso do gás natural na matriz energética mundial se destaca por suas vantagens em relação a outras fontes de energia como, por exemplo, a sua forma de combustão mais limpa e completa quando comparada a dos combustíveis líquidos derivados do petróleo (KHAN *et al.*, 2016).

Para comercialização e a fim de se evitar danos nos equipamentos utilizados para seu processamento, o gás natural necessita ser purificado, removendo-se gases ácidos contaminantes como, por exemplo, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, sendo a adsorção gasosa um método promissor neste sentido (SONG *et al.*, 2014). O estudo da remoção de gases ácidos de metano, principal componente do gás natural, por meio de adsorção, requer compreensão sobre a adsorção em equilíbrio, estudada por meio de isotermas de adsorção, em que o comportamento na região de Henry e medidas de calor isostérico são realizadas a fim de se conhecer um provável



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

comportamento termodinâmico da fase adsorvida (SIRCAR, 2005). Por outro lado, dados de calor isostérico estão presentes no balanço de energia, utilizado na modelagem de colunas adsorção em leito fixo. Além disso, com o conhecimento exato das medidas de calor de adsorção torna-se possível projetar, operar e otimizar colunas de adsorção (SUNDARAM e YANG, 1998).

O objetivo deste trabalho consistiu em avaliar dois métodos utilizados para o cálculo do calor isostérico de adsorção de CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> em carvão ativado: a) pela equação de Clausius-Clapeyron aplicada diretamente às isotermas de adsorção; b) considerando que o volume da fase adsorvida pode ser descrito por equações presentes na literatura e aplicadas na equação de Dubinin-Astakhov acoplada com a equação de Clausius-Clapeyron.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Cálculo do Calor Isostérico de Adsorção

Neste trabalho o cálculo do calor isostérico de adsorção foi realizado por dois métodos distintos, descritos abaixo, ajustando-se dados de adsorção de CO<sub>2</sub> em CA determinados neste trabalho e de CH<sub>4</sub> em CA publicados por He *et al.* (2004).

Método 1: este método consiste na utilização direta da equação de Clausius-Clapeyron (Wu *et al.*, 2014) utilizando somente os dados de adsorção em equilíbrio (isotermas), conforme descrito na Equação 1:

$$\ln P = \frac{Q_{ST}}{RT} + C \quad (1)$$

Em que:  $Q_{st}$  é o calor isostérico de adsorção (J/mol);  $P$  é a pressão (Pa);  $T$  é a temperatura (K);  $R$  é a constante dos gases (J/ mol·K);  $C$  é a constante de integração.

Método 2: este método utiliza um modelo de isoterma acoplado à equação de Clausius-Clapeyron e tem a finalidade considerar a não idealidade da fase adsorvida utilizando diferentes equações aplicadas na isoterma de Dubinin-Astakhov (Dubinin e Astakhov, 1971) para, por fim, inserir os parâmetros de modelagem na Equação 1. As equações utilizadas para obter o volume da fase adsorvida foram descritas na Tabela 1.

Tabela 1-Equações utilizadas para obter o volume da fase adsorvida

Referência	Equação
Srinivasan <i>et al.</i> (2011)	$V_a = a_0 - b_0 T$
Ming <i>et al.</i> (2003)	$V_a = a_0 + \frac{b_0}{T}$
Askalany <i>et al.</i> (2017)	$V_a = \left(a_0 - \frac{b_0}{T}\right)^{-1}$
Rackett (1970)	$V_a = V_c Z_c^{1.0 - (1 - b_0 T_r)^{a_0}}$

Nas Equações da Tabela 1,  $V_a$  é o volume da fase adsorvida (cm<sup>3</sup>/mol),  $V_c$  é o volume crítico do adsorvato (cm<sup>3</sup>/mol),  $Z_c$  é o fator de compressibilidade crítico do adsorvato;  $T_r$  é a temperatura reduzida;  $a_0$  e  $b_0$  são parâmetros otimizáveis. Essas equações foram utilizadas na

isoterma de Dubinin-Astakhov, representada pela Equação 2:

$$P = P_s \times \exp \left[ -\frac{E}{RT} \left( \ln \left( \frac{W_a}{qV_a} \right) \right)^{\frac{1}{n}} \right] \quad (2)$$

Em que:  $P_s$  é a pressão de saturação (Pa),  $E$  é um parâmetro energético (kJ/mol),  $W_a$  é o volume adsorvido ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ),  $q$  é a quantidade adsorvida determinada experimentalmente (mol/kg) e  $n$  é um parâmetro otimizável do modelo de Dubinin-Astakhov.

### 3. RESULTADOS

Na Figura 1 são mostrados os calores isostéricos de adsorção para  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  em carvão ativado, calculados por meio do Método 1.

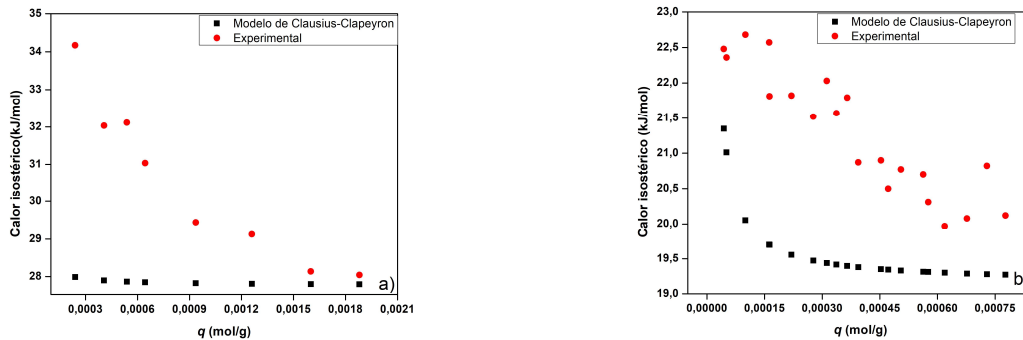


Figura 1 - Calor isostérico de adsorção ao longo da quantidade adsorvida obtido pelo Método 1 para a)  $\text{CO}_2$  em CA e b)  $\text{CH}_4$  em CA.

Verifica-se na Figura 1 que o modelo de Clausius-Clapeyron não representa o comportamento dos dados experimentais, apresentando desvio médio quadrático dos mesmos entre 7,77 e 8,33%, subestimando-os em ambos os casos. Na Figura 2, são mostrados os calores isostéricos de adsorção para  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  em carvão ativado, calculados por meio do Método 2.

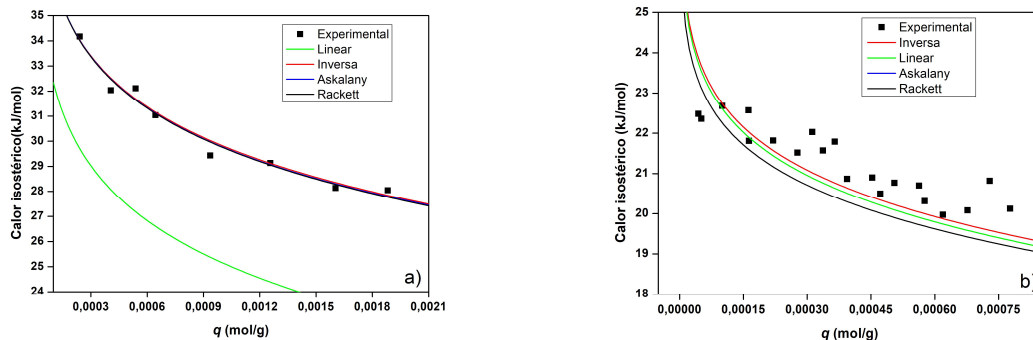


Figura 2 - Calor isostérico de adsorção ao longo da quantidade adsorvida obtido pelo Método 2 para a)  $\text{CO}_2$  em CA e b)  $\text{CH}_4$  em CA.

Verifica-se na Figura 2 que a utilização do Método 2 resulta numa melhor representação do comportamento apresentado pelos dados experimentais de calor de adsorção, com exceção para o uso de uma relação linear para  $V_a$ . Os modelos estudados no Método 2 apresentaram desvio médio relativo entre os dados experimentais na faixa de 0,9 a 7,6 %.



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

## 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que a aplicação da equação de Clausius-Clapeyron diretamente em dados de isotermas de adsorção (Método 1) não representa o comportamento dos dados experimentais de calor de adsorção para os sistemas CO<sub>2</sub>/carvão ativado e CH<sub>4</sub>/carvão ativado. Por outro lado, utilizando-se o Método 2, em que o modelo de Dubinin-Astakhov foi acoplado ao de Clausius-Clapeyron, juntamente com uma equação para o volume da fase adsorvida, este comportamento é representado, exceção para o uso de uma equação linear para  $V_a$ . Portanto, utilizar um método que considere a fase adsorvida nos cálculos diminui os desvios em relação aos dados experimentais e sugere que a aplicação de modelos mais robustos pode fornecer dados mais confiáveis sobre o calor isostérico de adsorção.

## REFERÊNCIAS

- ASKALANY AA, SAHA BB, Towards an accurate estimation of the isosteric heat of adsorption – A correlation with the potential theory, *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 490, p. 59–63, 2017.
- DUBININ MM, ASTAKHOV VA, Development of the concepts of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents. Communication 1. Carbon Adsorbents, *B. Acad. Sci. USSR CH+*, v. 20, p. 3-7, 1971.
- HE YF, YUN JH, SEATON NA, Adsorption Equilibrium of Binary Methane/Ethane Mixtures in BPL Activated Carbon: Isotherms and Calorimetric Heats of Adsorption, *Langmuir*, v. 20, p. 6668-6678, 2004.
- KHAN MI, YASMEN T, KHAN MI, FAROOQ M, WAKEEL M. Research progress in the development of natural gas as fuel for road vehicles: A bibliographic review (1991–2016), *Renew. Sust. Energ. Rev.*, v. 66, p. 702–741, 2016.
- MING L, ANZHONG G, XUESHENG L, RONGSHUN W. Determination of the adsorbate density from supercritical gas adsorption equilibrium data, *Carbon*, v. 41, p.585-588, 2003.
- RACKETT HG, Equation of State for Saturated Liquids. *J. Chem. Eng. Data*, v. 15, p. 514-517, 1970.
- SIRCAR S, Heat of adsorption on heterogeneous adsorbents, *Appl. Surf. Sci.*, v. 252, p. 647-653, 2005.
- SONG, HS, PARK, MG, AHN, W, LIM, SN, YI, KB, CROISET E, CHEN Z, NAM SC, Enhanced adsorption of hydrogen sulfide and regeneration ability on the composites of zinc oxide with reduced graphite oxide, *Chem. Eng. J.*, v. 253, p. 264-273, 2014.
- SUNDARAM N. YANG R, Isosteric Heats of Adsorption from Gas Mixtures. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 198, p. 378–388, 1998.
- SRINIVASAN K, SAHA B B, NG K C, DUTTA P, PRASAD M, A method for the calculation of the adsorbed phase volume and pseudo-saturation pressure from adsorption isotherm data on activated carbon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, p. 12559–12570, 2011.
- WU X, YUAN B, BAO Z, DENG S, Adsorption of carbon dioxide, methane and nitrogen on an ultramicroporous copper metal–organic framework, *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 430, p. 78-84, 2014.