

ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE DE CO₂ E CH₄ EM CARBONO ATIVADO PARA PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

C.A. ALVES¹, M. CANTILLO-CASTRILLÓN¹, M. BASTOS-NETO¹ e D.C.S. AZEVEDO¹

¹ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: mbn@ufc.br

RESUMO – Para ser usado como substituto ao gás natural, o biogás deve passar por um processo de purificação, no qual grande parte de sua composição de dióxido de carbono deve ser retirada para que este não afete de forma negativa o poder calorífico do gás combustível. Apesar de bastante atraentes economicamente, processos de purificação por adsorção dependem fortemente do material adsorvente utilizado, que por sua vez deve apresentar, principalmente, altas capacidades e seletividades. O adsorvente utilizado neste estudo foi especialmente desenvolvido para a purificação de biogás, e revelou uma área superficial específica de 1309 m²/g e volume de poros de 0,57 cm³/g. Foram medidas isotermas de equilíbrio de adsorção de dióxido de carbono e metano puros e em mistura com composição de 55% CO₂ e 45% CH₄. O material adsorvente mostrou-se bastante seletivo ao dióxido de carbono. O modelo de isotermas multicomponente Langmuir Estendido foi ajustado aos dados experimentais satisfatoriamente, indicando boa aplicabilidade para a previsão da coadsorção de misturas nas condições estudadas.

1. INTRODUÇÃO

O biogás consiste basicamente de uma mistura de metano, CH₄ (50-75%), e dióxido de carbono, CO₂ (25-45%), com pequenas frações de sulfeto de hidrogênio e vapor de água, dependendo de sua fonte, produzido a partir da decomposição de matéria orgânica, tais como resíduos agropecuários. O biogás é uma fonte de energia renovável e sua utilização como substituto ao gás natural, que por sua vez é composto por 85-95% de metano, vem crescendo em todo o mundo. No cenário brasileiro, um de seus maiores potenciais é o uso como gás combustível para veículos (Santos, 2013).

No entanto, para tornar o uso de biogás viável em diversas de suas possíveis aplicações, a composição de dióxido de carbono deve ser significativamente reduzida. A presença de CO₂ afeta negativamente o poder calorífico do combustível e por isso o biogás usualmente passa por um processo de enriquecimento de metano ou purificação também conhecido como “upgrading”.

Uma técnica promissora e atualmente bastante investigada para a separação de gases em geral é a adsorção em sólidos porosos. A adsorção é um fenômeno de concentração

espontânea de moléculas ou íons (adsorbato) presentes em uma fase fluida (líquida ou gás), que ocorre na superfície de um material sólido, o adsorvente, em contato com o fluido, o adsorvente (Ruthven, 1984; Rouquerol, 1999).

Entretanto, para uma eficaz implantação de um processo de separação de CO_2 por adsorção, é fundamental que o material adsorvente utilizado apresente elevada seletividade para CO_2 em relação aos demais constituintes da mistura (principalmente CH_4), significativa capacidade de adsorção e não apresente perda dessas características em uso estendido e a altas temperaturas.

Adicionalmente, o design de um processo ou de uma unidade de separação envolve a aplicação de modelos matemáticos que representem com precisão os fenômenos que ocorrem simultaneamente (Bastos-Neto, 2011), incluindo a adsorção de uma substância na presença de outras – coadsorção ou adsorção multicomponente. Muitos modelos foram propostos na literatura, desde os mais simples aos mais complexos. O modelo de Langmuir Estendido é um dos mais simples que se conhece, porém apresenta limitações de aplicação por conta de suas considerações (Do, 1998).

Neste estudo pretende-se avaliar a capacidade de adsorção e a seletividade para CO_2 em misturas $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ de um carbono ativado desenvolvido para o tratamento de biogás, o Supersorbon® KM (Donau Carbon Corporation, Alemanha). Além disso, a aplicabilidade do modelo de Langmuir Estendido será avaliada para este sistema.

2. METODOLOGIA

2.1. Caracterização Textural

A amostra de adsorvente em forma de pellets foi caracterizada através do levantamento de isoterma de adsorção de N_2 a 77 K num Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA), através da qual se estimou a área superficial específica (A_{BET}), o volume total de poros e o tamanho médio de poros do material.

2.2. Isotermas de Equilíbrio de Adsorção de CH_4 e CO_2

Através de ensaios gravimétricos realizados numa balança de suspensão magnética da marca Rubotherm (Bochum, Alemanha), foram medidas isotermas de equilíbrio de adsorção no material escolhido.

O procedimento experimental inicia-se com a regeneração do material adsorvente, na qual a amostra é colocada no interior da célula de medidas da balança e mantida à temperatura de 120 °C, enquanto uma bomba de vácuo desgaseifica a célula, no intuito de remover qualquer espécie química que porventura estivesse previamente adsorvida. Tal procedimento é monitorado através da perda de massa da amostra. Após a regeneração, ajusta-se a temperatura para aquela da medição das isotermas e inicia-se a injeção controlada do adsorbato, de forma a se estabelecer a pressão desejada. A temperatura, a pressão e a variação

de massa da amostra são registradas, e quando a massa desta deixa de variar, indicando um equilíbrio, pode-se calcular a quantidade de gás adsorvido.

Todas as isotermas foram medidas à 25 °C, numa faixa de pressão variando de 0,01 a 20 bar. No caso da isoterma multicomponente, a mistura consistiu de 55% de CH₄ e 45% de CO₂ em base volumétrica.

Os dados de equilíbrio de adsorção para os gases puros CO₂ e CH₄ foram ajustados pelo modelo de isoterma de Langmuir (Equação 1) de forma a se obter os valores dos parâmetros de afinidade (*b*) e capacidade máxima de adsorção (*q_{max}*) referente a cada adsorbato, para então serem aplicados no modelo de Langmuir Estendido (Equação 2), a fim de se estimar o comportamento teórico da isoterma multicomponente.

$$q_i = \frac{q_{max,i} \cdot b_i \cdot P_i}{1 + b_i \cdot P_i} \quad (1)$$

$$q_i = \frac{q_{max,i} \cdot b_i \cdot P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot P_j} \quad (2)$$

onde *q_i* representa a concentração do componente *i* adsorvido à uma pressão parcial *P_i*.

O somatório das espécies adsorvidas representado no denominador da Equação 2 implica numa redução da quantidade adsorvida de uma determinada espécie quando numa mistura comparada à sua adsorção como substância pura, evidenciando a competição por sítios de adsorção.

As isotermas multicomponentes teórica (estimada pelo modelo de Langmuir Estendido) e experimental foram comparadas com o intuito de se verificar a aplicabilidade deste modelo simplificado para adsorção de misturas em sistemas similares ao deste estudo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Caracterização Textural do Adsorvente

A Tabela 1 sumariza as propriedades texturais do carbono ativado utilizado nos experimentos deste trabalho. Pode-se observar que tanto a área superficial específica (*A_{BET}*) como o volume total de poros apresentam valores apreciáveis, o que indica se tratar de um material potencialmente atraente para adsorção de gases.

Tabela 1 - Propriedades texturais do adsorvente

Material	Área Superficial Específica (m ² /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	Tamanho Médio de Poro (nm)
Supersorbon® KM	1309	0,57	2,83

3.2. Isotermas de Equilíbrio de Adsorção de CH₄ e CO₂

A Figura 1 mostra as isotermas medidas nas condições previamente apresentadas. O material revelou uma alta capacidade de adsorção de CO₂, sendo capaz de adsorver uma quantidade de 5 a 6 vezes maior em comparação a CH₄. Este fato é um forte indicativo de que este adsorvente pode apresentar um bom desempenho ao ser usado em um dado processo industrial para separação de dióxido de carbono de metano por adsorção.

A isoterma da mistura mostrou comportamento esperado, numa faixa intermediária aos componentes puros. Sua comparação com a isoterma teórica, estimada por Langmuir Estendido com os parâmetros dos gases puros é exibida na Figura 2.

Pode-se observar que o ajuste foi bastante satisfatório, com erro percentual médio de 4%, o que indica uma boa aplicabilidade do modelo a sistemas similares em condições semelhantes às utilizadas neste estudo.

Figura 1 - Isotermas de monocomponente (CO₂ e CH₄ puros) e multicomponente para mistura de 55% CH₄ e 45% CO₂ a 25 °C. Pontos representam dados experimentais e linhas representam ajuste por Langmuir.

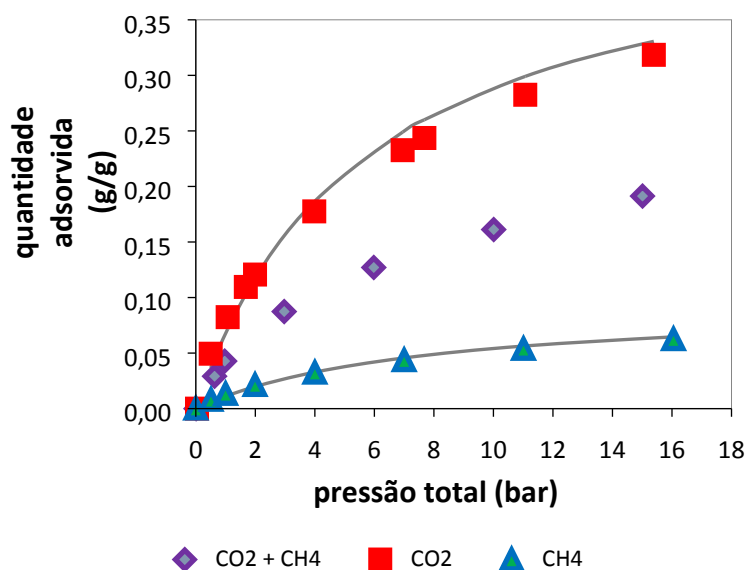
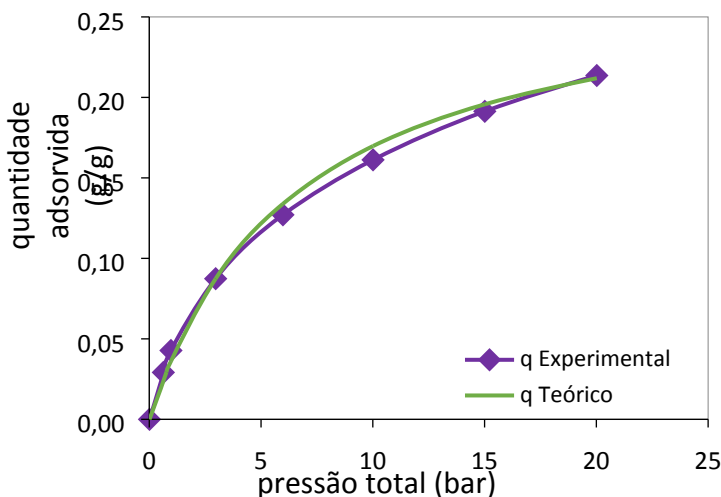


Figura 2 - Comparação entre isoterma multicomponente experimental com estimada por Langmuir Estendido



4. CONCLUSÕES

O carbono ativado Supersorbon® KM se mostrou um material viável para o uso na purificação de biogás devido à sua alta seletividade na adsorção de CO₂ em detrimento ao CH₄ e à sua área superficial e volume de poros relativamente grande quando comparados a outros carvões estudados na literatura (Himeno, 2005), fatores que tendem a proporcionar um bom desempenho de adsorção. Os dados de equilíbrio experimentais das isotermas de CO₂ e CH₄ puros foram correlacionadas pela equação de Langmuir Estendido, que, após comparação com a isoterma multicomponente experimental, evidenciou-se um modelo confiável e válido para a predição do comportamento de isotermas de misturas em condições semelhantes às realizadas no presente trabalho.

5. REFERÊNCIAS

- BASTOS-NETO, M. *Hydrogen Purification and Storage by Adsorption in Porous Materials*, PhD Thesis, Universität Leipzig, 2011.
- DO, D.D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics (Chemical Engineer Series, Volume 2)*, Imperial College Press, London, 1998.
- HIMENO, S.; KOMATSU, T.; FUGITA, S. *High-Pressure Adsorption Equilibria of Methane and Carbon Dioxide on Several Activated Carbons*. J. Chem. Eng. Data 2005, 50, 369-376.
- PEIXOTO, H. R. *Adsorção de Misturas Binárias CO₂/CH₄ em Carbono Ativado*. Fortaleza: UFC, 2012. Monografia (Graduação). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by Powders & Porous Solids*. Academic Press. San Diego, 1999.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Properties*. John Wiley & Sons. New York, 1984.

SANTOS, M. P. S. *Dynamic Study of the Pressure Swing Adsorption Process for Biogas Upgrading and Its Responses to Feed Disturbances*. Industrial & Engineering Chemistry Research Journal, v. 52, p. 5445-5454, 2013.