



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE METANO EM CARVÃO ATIVADO

Moura, F. S.¹; Souza, S. O.²; Lima Filho, N. M.³; Abreu, C. A. M.⁴

^{1,2,3,4} Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Processos Catalíticos-LPC
Universidade Federal de Pernambuco, Rua Arthur de Sá, S/N, Cidade Universitária, Recife-
PE, ¹fabianasdemoura@yahoo.com.br; ²ossidney@yahoo.com.br; ³nelel@uol.com.br,
⁴cesar@ufpe.br

Resumo – A utilização de carvões ativados para a adsorção de metano tem se intensificado bastante devido a crescente utilização de gás natural (que é composto principalmente de metano – 85% a 95% em volume) como combustível alternativo para uso veicular. Os carvões ativados possuem altas taxas de adsorção para o metano sob pressões moderadas (30 bar a 40 bar), pois atuam como meio poroso de alta área superficial interna, tendo predominância de microporos (o que maximiza sua disponibilidade de armazenamento a temperatura ambiente), alta densidade de empacotamento, baixo calor de adsorção e baixo custo para uso final. No presente trabalho foram obtidas curvas de equilíbrio de adsorção para o metano em carvão ativado (MeadWestvaco) a 297 K em um aparato volumétrico. A faixa de pressão empregada foi de 8,2 bar a 56,6 bar. Os dados experimentais foram correlacionados de forma satisfatória através da isoterma de Langmuir.

Palavras-Chave: adsorção, carvão ativado, gás natural, equilíbrio.

Abstract – The usage of activated carbons for the adsorption of methane is increasing due the utilization of natural gas (which consists primarily of methane – 85% to 95% in volume) how vehicular alternative fuel. The activated carbons have high capacity for methane adsorption under moderate pressures (30 bar – 40 bar) due provide a high intern superficial area porous media with predominance of micropores (which maximizes his available storage capacity at room temperature), a high packing density, low adsorption heat and reduced cost. In this working, adsorption equilibrium isotherms were measured for the adsorption of methane in activated carbon (MeadWestvaco) at 297 K in a volumetric apparatus. A pressure range of 8,2 – 56,6 bar was used. The experimental results were well fitted with the Langmuir isotherm.

Keywords: adsorption, activated carbon, natural gas, equilibrium.

1. Introdução

A crescente disponibilização nacional do Gás Natural (GN), tem evidenciado um interesse cada vez maior pelo emprego dessa matéria-prima. Diretamente, verifica-se a viabilização desse incremento energético nas áreas geográficas supridas por gasodutos. Em consequência, devido a uma variedade de aplicações decorrentes, é possível prever uma maior participação do GN na matriz energética brasileira (Oliveira, 2004). Além disso, aumentos crescentes nas tarifas dos combustíveis derivados de petróleo, como a gasolina e o óleo diesel têm provocado uma expansão na utilização do gás natural como combustível alternativo para uso veicular.

Atualmente, a tecnologia mais empregada para estocar gás natural é a compressão. O armazenamento, neste processo é realizado a temperatura ambiente a pressões muito elevadas (200 bar). Fazem-se, então, necessários o uso de cilindros pesados e de sistema de compressão de vários estágios. As pesquisas para substituição do Gás Natural Comprimido (GNC) pelo sistema de gás natural adsorvido (GNA) vêm avançando cada vez mais, aproximando-se dos níveis de estocagem do GNC (Wegrzyn & Gurevich, 1996). O GNA tem a vantagem de utilização de pressões menores (30 a 40 bar), o que reduz custos de confecção do tanque combustível, dispêndio de energia e oferecer uma maior segurança. Além disso, pode-se viabilizar o transporte do GN a regiões distantes, desprovidas de gasodutos.

O carvão ativado é o adsorvente mais utilizado para o armazenamento de gás natural, pois apresenta as seguintes características (Oliveira, 2004):

- alta capacidade de adsorção para o metano;
- predominância de microporos, visando a maximização da disponibilidade de armazenamento a temperatura ambiente;
- alta densidade de empacotamento, para garantir que a capacidade de estocagem e a densidade energética, em uma base volumétrica seja alta;
- baixo calor de adsorção e alta capacidade calorífica para minimizar as variações de temperatura durante os processos de adsorção e dessorção;
- elevada hidrofobicidade;
- baixo custo para o uso final.

No presente desenvolvimento utilizou-se a técnica volumétrica para o levantamento das isotermas de adsorção do metano sobre carvão ativado, que consiste basicamente em se alimentar o cilindro de armazenamento com uma quantidade conhecida do gás em estudo e avaliar a pressão do sistema até que não haja mais mudança ao longo do tempo.

2. Metodologia Experimental

2.1 Fundamentos

A equação de Langmuir é usada para quantificações no caso de adsorção física tanto de gases quanto de líquidos em sólidos porosos, considerando que há apenas a formação de uma monocamada adsorvida. A equação de Langmuir (Equação 1) é obtida através do estabelecimento do equilíbrio de adsorção e dessorção.

$$q = \frac{q_{\text{máx}} K P}{1 + K P} \quad (1)$$

Na qual q é a quantidade adsorvida (mmol/g), $q_{\text{máx}}$ é a capacidade máxima adsorvida (mmol/g), K é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (bar^{-1}) e P é a pressão de equilíbrio (bar).

Existem duas formas de se definir a quantidade adsorvida em um sistema gás-sólido: a primeira é definida como adsorção absoluta e a outra como adsorção de Gibbs ou adsorção em excesso (Sudibandriyo et al., 2003). A diferença entre o cálculo da adsorção absoluta e a de Gibbs é devido a forma de se calcular o volume da fase não adsorvida. Para o cálculo da adsorção de Gibbs, não se leva em consideração o volume ocupado pela fase adsorvida. Para uma aplicação correta das isotermas de adsorção para os dados experimentais deve-se utilizar a adsorção absoluta (Murata et al., 2001). Assim, pode-se obter a quantidade adsorvida absoluta (Equação 2, Sudibandriyo et al., 2003) estimando-se o volume da fase adsorvida (Equações 3, Ming et al., 2003):

$$n_{\text{ads}}^{\text{Abs}} = n_{\text{ads}}^{\text{Gibbs}} \left(\frac{\rho_{\text{ads}}}{\rho_{\text{ads}} - \rho_{\text{CH}_4}} \right) \quad (2)$$

$$\rho_{\text{ads}} = \rho_s \left\{ \exp[-0,0025(T - T_b)] \right\} \quad (3)$$

Em que $n_{\text{ads}}^{\text{Abs}}$ é o número absoluto de mols adsorvido, $n_{\text{ads}}^{\text{Gibbs}}$ o número de mols em excesso adsorvido, ρ_{ads} é a densidade da fase adsorvida (mol/cm^3), ρ_{CH_4} é a densidade do metano não adsorvido (mol/cm^3), ρ_s é a densidade do metano no seu ponto normal de ebulição (mol/cm^3), T_b é a temperatura normal de ebulição do metano (K) e T a temperatura do experimento (K).

2.2 Procedimentos

Para a obtenção das isotermas de equilíbrio do metano em carvão utilizou-se a unidade semi-piloto desenvolvida no Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da UFPE (Figura 1), que é composta de cilindro de armazenamento com capacidade de 500 cm^3 , transdutores de pressão e temperatura, banho termoeletrônico, controlador-medidor mássico de vazão com vazão máxima de $24500 \text{ cm}^3/\text{min}$ de metano nas CNTP e cilindro de gás metano (99,5% de pureza). Inicialmente alimenta-se o cilindro de armazenamento com o metano a uma vazão constante até uma determinada pressão e em seguida essa vazão é interrompida e deixa-se que o sistema entre em equilíbrio após um total de 240 minutos de experimento.

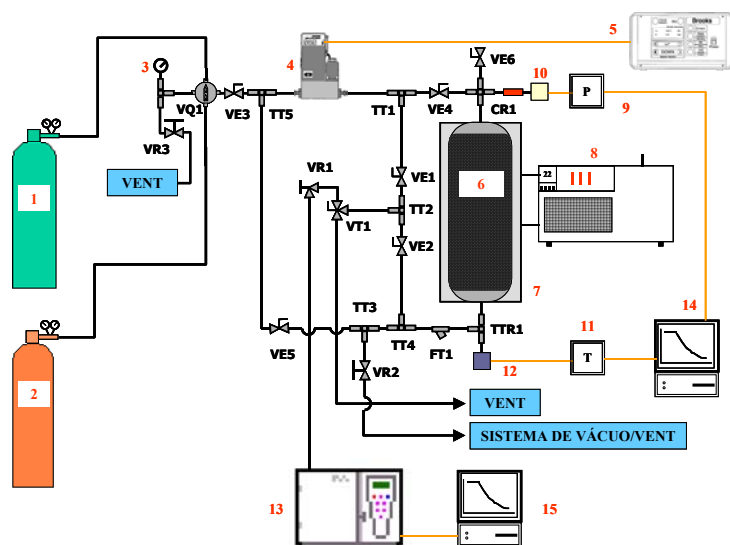


Figura 1. Unidade semi-piloto para operações de armazenamento adsorptivo do metano em carvão ativado.

3. Resultados e Discussões

Na Figura 2 está representado o comportamento dos dados experimentais realizados a temperatura de 297 K à uma vazão de alimentação constante de metano de 1,225 L/min. Também está assinada na Figura 2 o ajuste dos dados de equilíbrio, considerando a adsorção absoluta, pela isoterma de Langmuir (Equação 1).

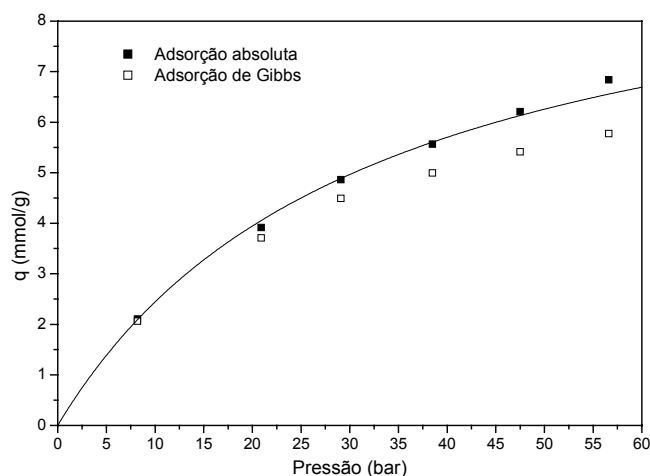


Figura 2. Adsorção do metano em carvão ativado a 297 K e vazão de alimentação de 1,225 L/min. Modelo segundo a isoterma de Langmuir (—).

De acordo com a Figura 2 podemos observar o comportamento da adsorção absoluta da adsorção em excesso. À medida que se aumenta a pressão de equilíbrio do sistema, torna-se mais pronunciada a diferença entre as duas curvas, devido ao fato de que com o aumento da pressão ocorre um aumento da densidade do metano na fase gasosa (metano não adsorvido) de acordo com a Equação 2. Também é possível afirmar que houve um bom ajuste dos dados pela isoterma de Langmuir. Os valores obtidos de $q_{\text{máx}}$ e K foram quantificados em 10,26 mmol de metano por grama de carvão e $0,0312 \text{ bar}^{-1}$, respectivamente.

4. Conclusões

As isotermas de adsorção de metano em carvão ativado foram obtidas através do sistema volumétrico da unidade semi-piloto para estudo do armazenamento de gás natural por adsorção em carvão ativado. De acordo com os dados experimentais foi possível estabelecer a diferença entre a adsorção absoluta e a adsorção em excesso (Gibbs), onde se conseguiu um bom ajuste dos dados da adsorção absoluta com a isoterma de Langmuir. Segundo este modelo ajustado os valores obtidos de $q_{\text{máx}}$ e K foram quantificados em 10,26 mmol de metano por grama de carvão e $0,0312 \text{ bar}^{-1}$, respectivamente.

5. Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer ao Programa de Recursos Humanos para o setor Petróleo e Gás PRH-28 da Agência Nacional do Petróleo pelo fomento da bolsa de estudo de Graduação e também ao Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco pela disponibilização de toda sua infra-estrutura e equipamentos.

6. Referências

- MING, L., ANZHONG, G., XUESHENG, L., RONGSHUN, W. Determination of the adsorbate density from supercritical gas adsorption equilibrium data, *Letters to the Editor / Carbon*, v. 41, p. 579-625, 2003.
- MURATA, K., EL-MERRAOUI, M., KANEKO, K. A new determination method of absolute adsorption isotherm of supercritical gases under high pressure with a special relevance to density-functional theory study, *Journal of Chemical Physics*, v.114, n. 9, p. 4196-4205, 2001.
- OLIVEIRA, M. H. A. Cinética e equilíbrio de adsorção para armazenamento de gás natural, Recife-PE. (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco), 2004.
- SUDIBANDRIYO, M., PAN, Z., FITZGERALD, J. E., ROBINSON Jr., R. L., GASEM, K. A. M. Adsorption of methane, nitrogen, carbon dioxide, and their binary mixtures on dry activated carbon at 318,2 K and pressures up To 13,6 Mpa, *Langmuir*, v. 19, p. 5323-5331, 2003.
- WEGRZYN, J., GUREVICH, M. Adsorbent storage of natural gas, *Applied Energy*, v. 2, p. 71-83, 1996.