



IBP1216_06

ADSORÇÃO MULTICOMPONENTE DE HIDROCARBONETOS (C₁-C₃) EM CARVÃO ATIVADO

Marcelo R. Amora Jr.¹, Daniel V. Canabrava¹, Moisés Bastos Neto²,
A. Eurico B. Torres², Diana C. S. Azevedo³, Célio L Cavalcante Jr.⁴

Copyright 2006, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico foi preparado para apresentação na *Rio Oil & Expo and Conference 2006*, realizada no período de 11 a 14 de setembro de 2006, no Rio de Janeiro. Este Trabalho Técnico foi selecionado para apresentação pelo Comitê Técnico do evento, seguindo as informações contidas na sinopse submetida pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho Técnico, 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, seus Associados e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho Técnico seja publicado nos Anais da *Rio Oil & Expo and Conference 2006*

Resumo

Devido a utilização de gás natural (GN) estar em expansão, surgiu a necessidade de desenvolver uma tecnologia para o seu armazenamento e transporte, já que uma das dificuldades atuais é o seu transporte para regiões distantes do ponto de disponibilidade em gasodutos. Como alternativa, estudos têm sido feitos no intuito de armazenar o GN em baixas pressões (<40 bar) na forma adsorvida (GNA). Devido à alta composição de metano, vários estudos têm sido realizados considerando o GN como metano puro mas isso não representa bem os efeitos envolvidos no processo de armazenamento. Desta maneira, torna-se necessário observar a influência dos demais componentes na eficiência de um sistema GNA. Neste estudo foram levantadas isotermas dos componentes puros (C₁ a C₃) que serviram para posterior análise de misturas binárias através de modelos, e foram levantadas isotermas de misturas binárias C₁/C₂ e C₁/C₃ para validação dos modelos. Os resultados obtidos com o uso desses modelos foram comparados com resultados experimentais, estes obtidos através de um aparato adequado. Foi observada uma maior capacidade de adsorção para os componentes mais pesados, em relação ao metano, o que pode prejudicar a capacidade de adsorção do adsorvente em um uso estendido.

Abstract

Due to the natural gas (NG) expanded use, the development of an alternative technology for its storage and transport is necessary since one of the current difficulties for large-scale use of NG in Brazil is the transportation to distant areas from the delivery point in gas pipelines. Studies have been made intending to store NG in its adsorbed form (ANG) at low pressures (<40bar). Due to the high composition of methane, several studies have been accomplished considering NG as pure methane, what eases methodologies and calculations, but it doesn't represent correctly the effects involved in its storage process. For that reason, it is necessary to observe the other components influence in the ANG system efficiency. In this study, pure component isotherms (C₁, C₂ and C₃) were obtained and then they were used for subsequent analysis of binary mixtures through models, and isotherms of binary mixtures C₁/C₂ and C₁/C₃ were also obtained for validation of these models. The results obtained with models were compared with experimental results obtained with aid of an appropriate apparatus. A larger adsorption capacity was observed for the heavier components, in relation to methane, which can decrease the adsorbent efficiency in a long-term use.

1. Introdução

Os problemas ambientais ligados ao uso de combustíveis fósseis são cada vez mais evidentes, principalmente os que estão associados a combustão, causando vários problemas como: o aquecimento global, a chuva ácida, além de outros problemas, como a formação de materiais particulados, que causa graves danos a saúde pública.

Devido o GN ter uma combustão mais limpa em relação aos demais combustíveis fósseis, estar disponível em grandes quantidades e por ter uma crescente aplicação como combustível veicular e industrial, teve-se a necessidade de

¹Aluno de Graduação, Engenharia Química - UFC

²Mestre, Engenheiro Químico - UFC

³Doutora, Engenheira Química - UFC

⁴PHD, Engenheiro Químico - UFC

desenvolver uma tecnologia segura, prática e econômica para o armazenamento e o transporte desse gás, já que uma das dificuldades atuais para uso mais disseminado do gás natural no Brasil é a dificuldade de transportá-lo para regiões distantes do ponto de disponibilidade em gasodutos. Como alternativa tecnológica, estudos têm sido feitos no intuito de armazená-lo na forma adsorvida (GNA). O GNA vem surgindo como um método promissor de armazenamento de GN devido à utilização de pressões moderadas (35-40 bar) em comparação às altas pressões (~200 bar) para o gás natural comprimido, forma de armazenamento mais utilizada atualmente, podendo assim viabilizar o fornecimento deste combustível para regiões não servidas por gasodutos.

O carvão ativado tem sido apontado como o material poroso de melhor desempenho para estudos de adsorção de gás natural, por apresentar altos valores de área superficial e volume de microporos, entre outras características, como ser hidrofóbico, evitando o acúmulo de água nos poros, o que poderia diminuir a sua capacidade de adsorção.

Dados experimentais e modelos matemáticos que descrevem o fenômeno de adsorção de metano puro já existem (Bastos et al., 2005a), porém não descrevem de forma satisfatória o comportamento do GN, pois o mesmo é uma mistura de diversos hidrocarbonetos principalmente metano, etano, propano, butano, além de outros hidrocarbonetos mais pesados, nitrogênio e dióxido de carbono. Logo, surge a necessidade de descrever o comportamento de misturas do gás natural, com intuito de obter um modelo mais satisfatório para o armazenamento de GN.

O objetivo deste trabalho é fazer um levantamento de dados experimentais de isotermas de equilíbrio de adsorção de misturas de alcanos de baixo peso molecular que constituem o GN (C1, C2 e C3) para possibilitar comparações com modelos matemáticos de adsorção multicomponente baseados nos dados experimentais obtidos para os componentes puros. Dessa forma, pretende-se validar ou não os modelos para sistemas multicomponentes.

2. Materiais e Métodos

2.1. Adsorção dos Componentes Puros

Foi utilizado o método gravimétrico para determinação das isotermas de adsorção para os componentes puros (C1, C2 e C3). O sistema experimental consiste de uma balança de suspensão magnética acoplada a uma linha de gases e um sistema de aquisição de dados.

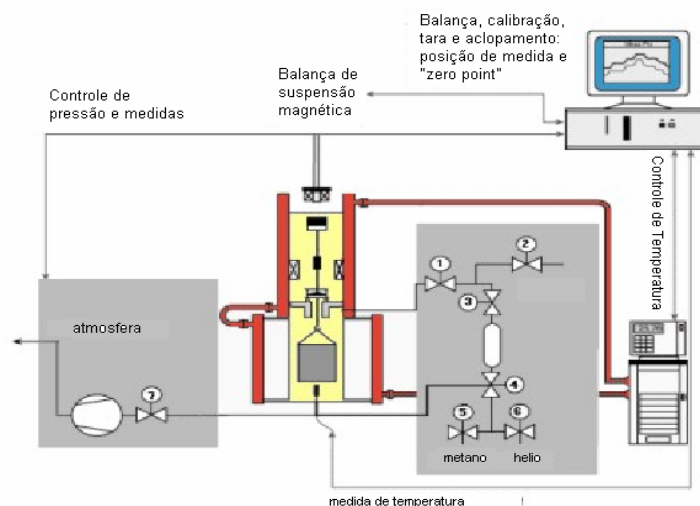


Figura 1. Sistema para levantamento de isotermas de adsorção

Primeiramente é realizada a regeneração da amostra de carvão ativado, WV1050 (Westvaco), elevando a temperatura da amostra, até 100°C, e desgaseificando-a com o auxílio da bomba de vácuo até que nenhuma variação de massa seja detectada. Em seguida, é fixada a temperatura do experimento e iniciam-se os ensaios de equilíbrio, com a introdução dos gases em diferentes pressões. Os experimentos foram realizados a pressões desde de 0,01 bar até pressões de 70 bar para o metano, 40 bar para o etano e 7 bar para o propano. Finalmente, os dados de adsorção são obtidos através do procedimento descrito em Bastos et al., (2005b).



Figura 2. Equipamentos para medidas de adsorção - microbalança (sem a célula termogravimétrica) e célula termogravimétrica, respectivamente

2.2. Adsorção Multicomponente

Os equipamentos usados para obtenção dos dados de equilíbrio de misturas binárias de gases componentes do GN, consistem basicamente de um cilindro de aço (miniprotótipo) de 30 mL, preenchido com carvão ativado WV1050 (Westvaco) devidamente caracterizado; um cromatógrafo para gás (CG - Varian-Model CP3800) para análise das composições da fase gasosa em equilíbrio termodinâmico e uma balança analítica com precisão de 10^{-3} g para medição do ganho de massa armazenada com a adição de gás. Os equipamentos estão ilustrados na Figura 3. Foram realizados vários experimentos variando-se as composições das misturas binárias (C1/C2 e C1/C3). De acordo com as seguintes passos:

1. O miniprotótipo é preenchido com uma quantidade conhecida de carvão ativado e submetido a um vácuo de 10^{-4} Torr até que nenhuma variação de massa seja detectada;
2. A válvula reguladora de pressão para os cilindros de C2 ou C3 é ajustada para uma pressão constante (normalmente entre 3 e 15bar, dependendo do gás) e em seguida um desses gases é alimentado para dentro do miniprotótipo até que o equilíbrio de adsorção seja alcançado. Após isso, a quantidade de gás inserida no miniprotótipo é obtida por diferença de massa;
3. A válvula reguladora de pressão do cilindro de metano é ajustada para 35bar e em seguida o metano é alimentado para dentro do miniprotótipo. Quando um novo estado de equilíbrio é atingido (sem variação de massa), é calculada, por diferença de massa, a quantidade de metano que entrou no sistema;
4. Uma amostra da fase gasosa é analisada por meio de um cromatógrafo para gás e as concentrações na fase adsorvida são calculadas utilizando-se os valores referentes as quantidades de cada gás inserida no sistema e a composição da fase gasosa em equilíbrio.

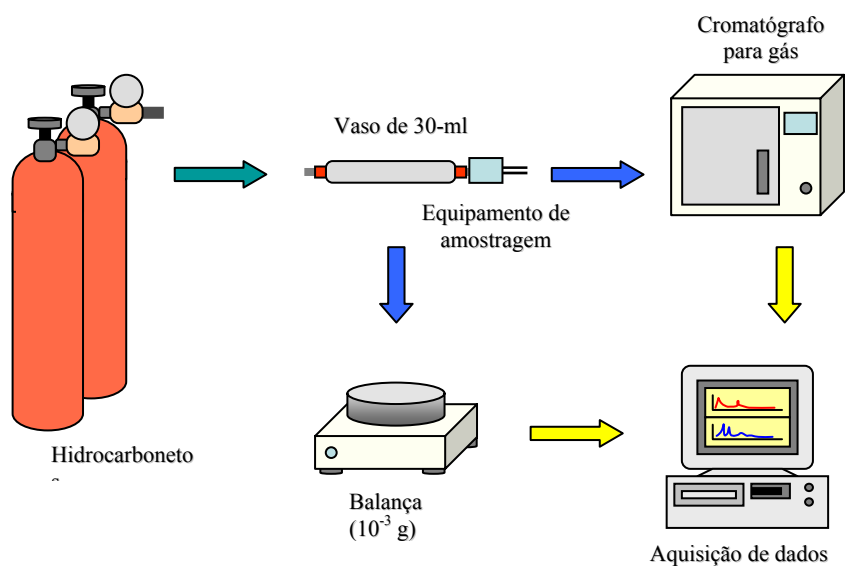


Figura 3. Aparato utilizado para obtenção de medidas de adsorção de misturas binárias

3. Modelos

3.1. Langmuir Estendido

A teoria de Langmuir para adsorção de componentes puros pode ser expandida para adsorção multicomponente com as mesmas considerações (AHMADPOUR et al., 1998). Para sistemas multicomponentes a quantidade adsorvida do componente i pode ser escrita como:

$$\frac{q_i}{q_{s,i}} = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^N b_j P_j} \quad (1)$$

A vantagem deste modelo reside em sua simplicidade matemática. Porém, para adsorção em multicamadas e com alta cobertura, esse modelo não representa bem os dados experimentais.

3.2. Fast Ideal Adsorption Solution (FastIAS)

Esse modelo é bastante usado para equilíbrio de adsorção multicomponente. Ele não requer dados das misturas e é termodinamicamente coerente. A utilização deste modelo requer o cálculo de uma integral para obter a pressão de espalhamento reduzida. Os dados dos componentes puros são obtidos pela equação (2) de O'Brien-Myers (O'BRIEN et al., 1984), e os dados para sistemas binários são obtidos através do procedimento descrito por Do (1998).

$$\frac{q}{q_s} = \frac{bP}{1 + bP} + \frac{\sigma^2 bP(1 - bP)}{2(1 + bP)^3} \quad (2)$$

4. Resultados e Discussão

4.1. Adsorção dos Componentes Puros

Por apresentar baixa pressão de saturação, nas condições experimentais, em comparação ao metano, as análises com propano ficaram limitadas numa escala de pressão menor e, para efeito de comparação, o gráfico representado na Figura 4 foi plotado em relação a pressão relativa. Por o metano ser um gás supercrítico nas condições do experimento, sua pressão de saturação foi obtida através da equação de Dubnin (Do, 1998). Foi possível observar maior capacidade de adsorção para os gases de maior massa molecular, o que pode causar saturação do adsorvente e consequente perda de capacidade mesmo a baixas pressões em possíveis ciclos de adsorção.

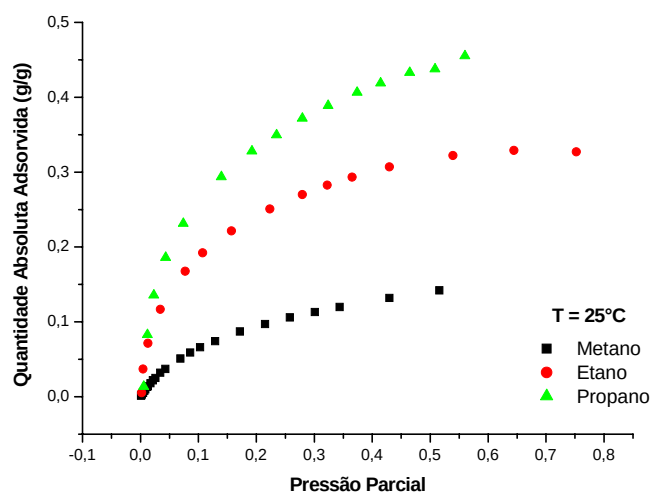


Figura 4. Isotermas de adsorção dos componentes puros

Através do ajuste dos modelos com os dados experimentais, isotermas dos componentes puros, foram obtidos os parâmetros da equação de Langmuir para componentes puros e os do modelo de O'Brien-Myers como indicados nas Tabelas 1 e 2, respectivamente

Tabela 1. Parâmetros para o modelo Langmuir monocomponente

	Metano	Etano	Propano
$q_{s,i}$	0.19467	0.43767	0.54235
b_i	0.04207	0.17262	9.3094

Tabela 2. Parâmetros para a equação de O'Brien-Myers

	Metano	Etano	Propano
$q_{s,i}$	0.23292	0.53064	0.64338
b_i	0.02743	0.10737	5.8459
σ_i^2	0.78328	1.2986	1.4235

4.2. Adsorção Multicomponente

As Tabelas 3 e 4 exibem as quantidades adsorvidas medidas de cada componente nas misturas C1/C2 e C1/C3, respectivamente, para a pressão total de 35 bar e temperatura de 25°C.

Tabela 3. Medidas da quantidades adsorvidas de C1 e C2

P_{C1}	q_{c1}	P_{C2}	q_{c2}
34,972	0,084	0,028	0,027
30,564	0,072	4,436	0,133
32,039	0,071	2,961	0,106
29,767	0,069	5,233	0,149
30,838	0,060	4,162	0,157
29,180	0,061	5,820	0,171
31,211	0,070	3,789	0,118
33,735	0,093	1,265	0,034
34,863	0,078	0,137	0,046
33,186	0,079	1,814	0,071
29,074	0,047	5,926	0,179
27,827	0,032	7,173	0,194
28,811	0,043	6,189	0,195
26,212	0,010	8,788	0,257
29,786	0,036	5,214	0,204
29,320	0,041	5,680	0,197

Tabela 4. Medidas da quantidades adsorvidas de C1 e C3

P_{C1}	q_{c1}	P_{C2}	q_{c2}
34,516	0,035	0,484	0,249
34,549	0,063	0,451	0,240
32,931	0,022	2,070	0,319
34,637	0,037	0,363	0,132
34,211	0,030	0,789	0,143

Nas figuras 5 e 6 estão plotados as isotermas de adsorção multicomponentes (C1 e C2) para ambos os modelos considerados neste trabalho, juntamente com os pontos experimentais obtidos através do procedimento experimental descrito anteriormente. Pode-se perceber que os modelos prevêem que os componentes de maior massa molecular são adsorvidos em maior quantidade do que os de menor massa molecular. Da mesma forma, nota-se que ambos os modelos representam bem o comportamento dos pontos experimentais, no entanto, o modelo FastAIS se adequou melhor aos pontos experimentais do que o modelo de Langmuir, isso provavelmente é consequência das hipóteses assumidas no modelo Langmuir, tornando-o menos preciso.

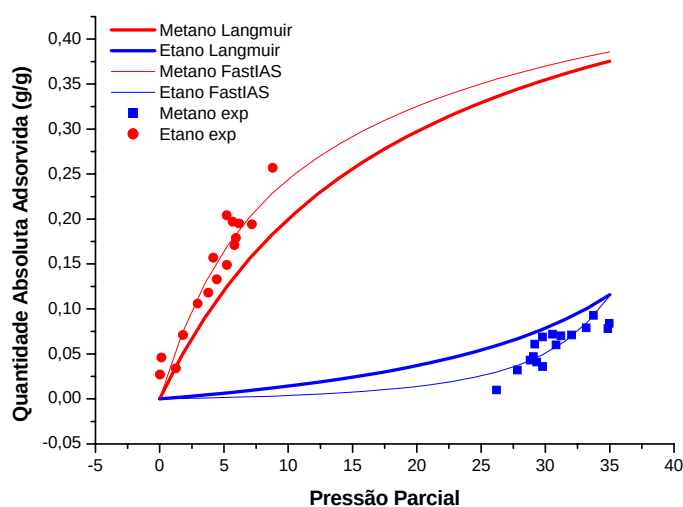


Figura 5. Pontos experimentais e modelos para a mistura C1-C2

A Figura 6 mostra o mesmo conjunto para a mistura C1/C3. Onde se constata o mesmo comportamento discutido a partir da Figuras 5. Porém, os modelos para a mistura C1/C3 apresentam um perfil de isoterma diferente em relação às isotermas da mistura C1/C2. Observa-se que para um pequeno incremento de pressão parcial, quase nenhuma massa de metano é adsorvida, enquanto que para o propano, há um grande aumento da quantidade adsorvida até um valor máximo que, para pressões parciais mais elevadas, mantêm-se aproximadamente constante. Isso evidencia que o adsorvente saturou-se quase que exclusivamente com o componente mais pesado, e que uma grande quantidade do mesmo atinge o equilíbrio com uma pequena pressão parcial.

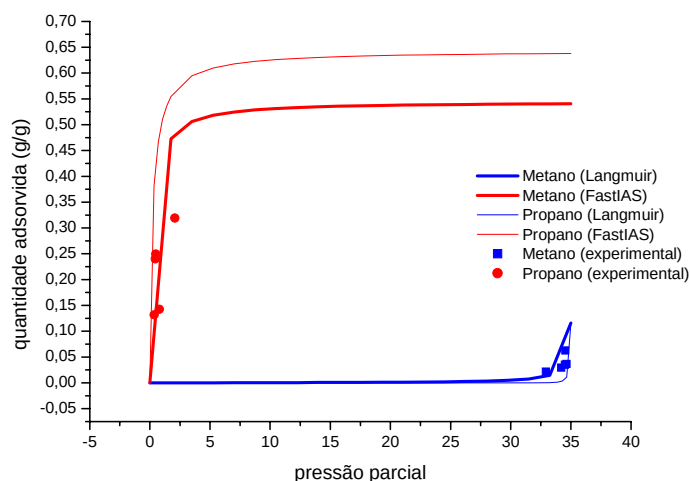


Figura 6. Pontos experimentais e modelos para a mistura C1-C3

Os gráficos mostram que os gases mais pesados são mais facilmente adsorvidos em comparação aos mais leves. Para o presente estudo, observa-se que etano e propano são adsorvidos em quantidades muito maiores que as de metano, mesmo quando a pressão parcial deste é consideravelmente mais elevada.

As Figuras 7 e 8 mostram a quantidade total adsorvida da mistura das misturas (C1/C2) e (C1/C3), respectivamente, com relação a fração molar de metano. Os pontos experimentais ficaram restritos a região de baixas quantidades adsorvidas devido a limitações da balança analítica usada.

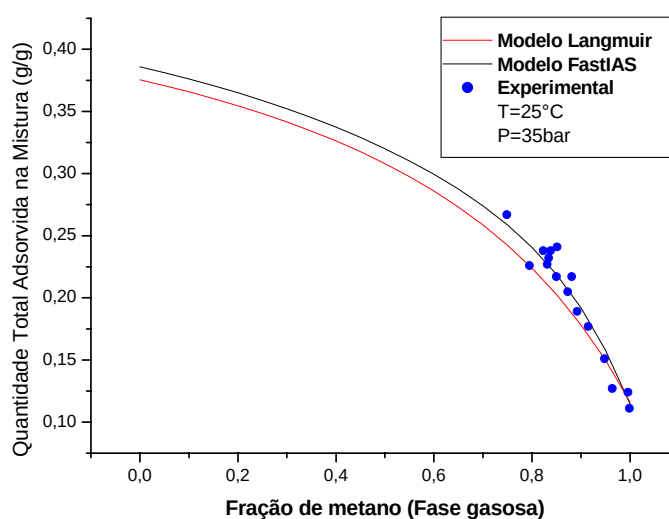


Figura 7. Quantidade total de C1 e C2 adsorvida versus fração de metano

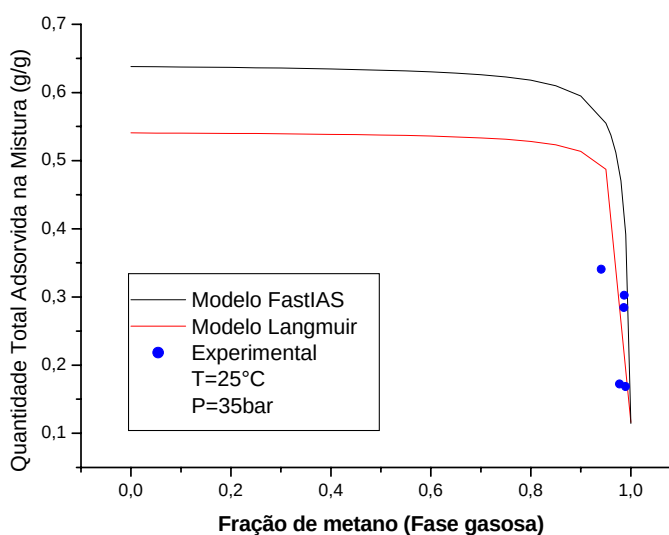


Figura 8. Quantidade total de C1 e C3 adsorvida versus fração de metano

Em ambos os casos, quando a concentração de metano aumenta há perda da capacidade de adsorção. Para a mistura C1/C2 essa perda de capacidade é menos acentuada quando comparada com a da mistura C1/C3. Dessa forma, quanto menor for a fração parcial de metano mais rápido o adsorvente se tornará saturado com os componentes mais pesados do GN em um uso prolongado deste material.

4. Conclusões

Como esperado, os gases mais pesados do GN são mais facilmente adsorvidos em comparação aos mais leves. Para o presente estudo, observou-se que etano e propano são adsorvidos em quantidades muito maiores que as de metano, mesmo quando a pressão parcial deste é consideravelmente mais elevada.

A composição de misturas gasosas de hidrocarbonetos afeta fortemente a quantidade total adsorvida, especialmente para frações molares de metano acima de 80%, a qual corresponde a composição aproximada do GN.

Os experimentos mostraram melhor concordância para misturas C1/C3 do que para misturas C1/C2 quando comparados às predições dos modelos Langmuir e FastIAS. Porém, a quantidade de experimentos realizados ainda não são suficientes para ratificar esta afirmação.

O modelo FastAIS adequou-se melhor aos pontos experimentais do que o modelo de Langmuir, isso provavelmente é consequência das hipóteses assumidas no modelo Langmuir, tornando-o menos preciso.

Os experimentos mostrados ainda não são suficientes para validar a aplicação dos modelos Langmuir e FastIAS a adsorção binária de hidrocarbonetos leves. A reprodutibilidade ainda é questionável, e é necessário a obtenção de mais pontos experimentais melhor distribuídos pelas curvas dos modelos.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro da FUNCAP, FINEP, PRH-ANP, CNPq e PETROBRAS.

8. Referências

- AHMADPOUR A., WANG K. AND DO D. D. Comparison of Models on the Prediction of Binary Equilibrium Data of Activated Carbons, *AIChE J.* v. 44, n. 3, p. 740-752, 1998
- BASTOS NETO, M., TORRES, A. E. B., AZEVEDO, D. C. S., CAVALCANTE, JR C. L. A theoretical and experimental study of charge and discharge cycles in a storage vessel for adsorbed natural gas. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, v.11, n. 2, p. 147-157, 2005
- BASTOS NETO, M., TORRES A. E. B., AZEVEDO, D. C. S., CAVALCANTE, JR C. L. Methane adsorption storage using microporous carbons obtained from coconut shells. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, v. 11, p. 911-915, 2005
- DO, DUONG D. Adsorption analysis: equilibria and kinetics, series on chemical engineering. *Imperial College Press*, v. 2 London, 1998.
- MOTA, J.P.B. Impact of gas composition on natural gas storage by adsorption. *AIChE J.*, v. 45, p.986-996, 1999.
- O'BRIEN J. A. AND MYERS A. L. Physical Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces – Series Expansion of Isotherms Using Central Moments of the Adsorption Energy Distribution, *Journal of Chem. Soc., Faraday Trans. 80* (1984) p. 1467.