

DETERMINAÇÃO DO CALOR DE ADSORÇÃO DE MISTURAS GASOSAS VIA EQUAÇÕES DE ESTADO BIDIMENSIONAIS

Michelle Sayuri Akamine Motomura (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Leonardo Hadlich de Oliveira (Coorientador), Pedro Augusto Arroyo (Orientador), e-mail: ra112433@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / CTC-DEQ - Departamento de Engenharia Química/ Maringá, PR.

Área e sub-área do conhecimento: 30600006 - Engenharia Química e 30602009 - Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química.

Palavras-chave: calor de adsorção, equação de estado bidimensional, misturas gasosas.

Resumo:

Para a comercialização do gás natural, é necessário remover seus contaminantes ácidos H_2S e CO_2 . Neste cenário, a adsorção é uma das tecnologias alternativas para purificação de correntes gasosas como a do gás natural, bem como do biogás. Uma das informações necessárias para modelagem, simulação, *scale up* e dimensionamento de processos de adsorção é o calor de adsorção. Na literatura, na maioria dos trabalhos sobre o calor de adsorção, este é obtido para sistemas monocomponentes, sendo escassos dados para multicomponentes. Desta forma, o objetivo inicial deste trabalho era obter dados de calor de adsorção para misturas gasosas binárias em zeólita NaY em altas pressões por meio de equações de estado bidimensionais (EDE 2D). Portanto, dificuldades foram encontradas no desenvolvimento do formalismo termodinâmico presente na descrição do equilíbrio de fases em adsorção e na implementação computacional das EDE 2D nos softwares Matlab e Octave. Sendo assim, neste trabalho, implementou-se a equação de van der Waals em sua forma bidimensional (vdW 2D) juntamente com o modelo de Clausius-Clapeyron no software Mathematica para obtenção do calor de adsorção para o sistema CO_2/NaY em baixas pressões. Devido à complexidade do formalismo termodinâmico e matemático, os resultados encontrados até o momento não possuem significado físico, necessitando de estudos adicionais para obtenção de comportamentos similares aos encontrados na literatura.

Introdução

A purificação do gás natural, o qual é considerado um combustível alternativo e mais limpo que a gasolina ou diesel, é necessária durante seu tratamento, para que as especificações comerciais relativas à presença de contaminantes sejam atendidas. Para que a pureza necessária seja atingida é necessária a

desumidificação do gás, a desulfurização, com a remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S), e a remoção de gás carbônico (CO_2). Em relação aos processos de purificação de gás natural, a adsorção possui vantagens econômicas devido principalmente à sua capacidade de regeneração e facilidade de implementação e controle do processo. O principal componente da tecnologia é o material adsorvente como, por exemplo, zeólitas, carvão ativado, MOFs, entre outros. A facilidade de regeneração, bem como o consumo energético está relacionado ao calor de adsorção, liberado quando a molécula gasosa adsorve no sólido poroso. Desta forma, o calor de adsorção é uma das energias envolvidas na análise dos processos de adsorção e no design prático de adsorventes. Uma aplicação importante do calor de adsorção é o cálculo do calor liberado em um processo de adsorção em coluna de leito fixo, que tem utilização industrial, como, por exemplo, na separação de CH_4 e CO_2 em correntes de gás natural. Matematicamente, é necessário um termo no balanço de energia, o qual considera a troca de calor entre o adsorvente, a fase adsorvida e a fase fluida. Existem dois métodos principais para determinar o calor de adsorção: a) o método direto (experimental), que utiliza técnicas calorimétricas e elevado custo de capital; b) o método indireto, que utiliza a correlação de isotermas determinadas experimentalmente em muitas temperaturas com a equação de Clausius-Clapeyron. Como pode ser difícil, perigoso e caro realizar experimentos para misturas gasosas, o método indireto torna-se a maneira mais simples de determinar o calor de adsorção. Muitos modelos podem ser usados neste cálculo. As equações de estado bidimensionais representam uma das classes desses modelos que é pouco explorada na literatura. Portanto, neste trabalho, a equação de estado bidimensional de van der Waals foi utilizada juntamente com o modelo de Clausius-Clapeyron para a estimativa do calor de adsorção para o sistema CO_2/NaY .

Materiais e Métodos

Materiais

O adsorvente utilizado neste trabalho foi a zeólita NaY, cuja caracterização foi previamente publicada (OLIVEIRA et al., 2019) e o gás utilizado foi CO_2 (Linde®, > 99.99%).

Métodos

O método utilizado neste trabalho consistiu no acoplamento da equação de estado bidimensional de van der Waals (vdW 2D) com o modelo de Clausius-Clapeyron. O sistema estudado foi CO_2/NaY , cujas isotermas foram publicadas previamente por PINZAN et al. (2019). O procedimento de cálculo do calor de adsorção, implementado no software Mathematica e mostrado na Figura 1, foi realizado utilizando-se a relação dos parâmetros K_{vdW} , N_{max} e C_{vdW} com a temperatura, gerada a partir de isotermas a 20, 30 e 40 °C.

```

R = 8.314 * 10^(-5); "bar*m³/mol*K";
P[n_, T_] = 1 / KvdW[T] * ((n / nmax[T]) / (1 - n / nmax[T])) *
  Exp[(n / nmax[T]) / (1 - n / nmax[T]) - CvdW[T] * n / nmax[T]];
  |exponencial
KvdW[T_] = -0.1449 * T + 46.933;
nmax[T_] = 0.0623 * T - 9.7826;
CvdW[T_] = 0.00393 * T^2 - 2.36915 * T + 356.95257;
Plot[P[n, 293], {n, 0, 8}, PlotLegends -> "Expressions", AxesLabel -> Automatic];
|gráfico |legenda do gráfico |legenda dos e... |automático

D[P[n, T], T];
|derivada
Qst[T_, n_] = R * T^2 / P[n, T] * D[P[n, T], T] * 10;
|derivada

Plot[Qst[293, n], {n, 0, 8.3}, PlotLegends -> "Expressions", AxesLabel -> Automatic]
|gráfico |legenda do gráfico |legenda dos e... |automático

```

Figura 1 – Código do cálculo do calor de adsorção para o sistema CO₂/NaY.

Resultados e Discussão

O resultado obtido neste trabalho está mostrado na Figura 2.

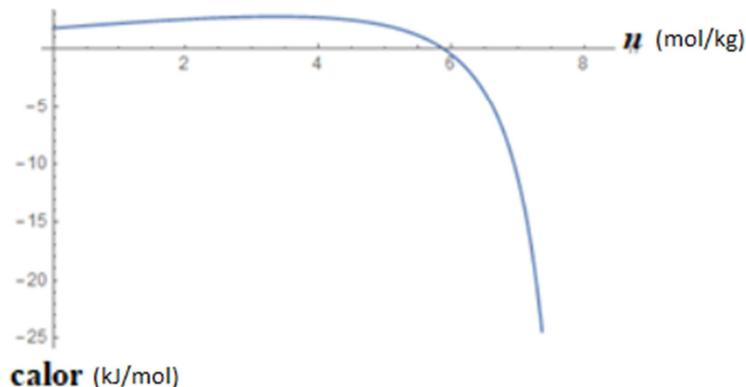


Figura 2 – Gráfico gerado no software Mathematica.

Na literatura, os perfis obtidos por JENSEN et al. (2012), CIMINO et al. (2017) e HYLÁ et al (2019) indicam que o calor de adsorção deve diminuir com o aumento da pressão e da quantidade adsorvida. Pode haver também, em caso de interação adsorvato-adsorvato, um aumento do calor de adsorção nas pressões mais baixas seguido da sua diminuição à medida que se aumenta a pressão no sistema. O gráfico obtido não possui significado físico, uma vez que este apresenta um comportamento diferente do que a literatura mostra. Devido à complexidade presente na descrição do equilíbrio de fases em adsorção gasosa, surgiu um grande desafio na implementação das equações de estado bidimensionais na descrição dos comportamentos das fases para os sistemas monocomponentes. Assim, pela alta complexidade matemática e poucas referências, a implementação computacional

das equações de estado bidimensionais ficou comprometida nessa etapa do trabalho. Portanto, não foi possível obter o calor de adsorção para misturas neste projeto até o presente momento. Dessa forma, estudos adicionais devem ser realizados para contornar estas dificuldades.

Conclusões

Portanto, as equações de estado bidimensionais tem potencial para serem estudadas e fornecer informações úteis para processos de adsorção de gás em altas pressões para diferentes materiais adsorventes e adsorvatos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PIBIC-CNPq, pelo apoio financeiro dado a bolsa pelo processo 1754/2021.

Referências

Cimino, R. T., Kowalczyk, P., Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V.: Determination of Isotheric Heat of Adsorption by Quenched Solid Density Functional Theory (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04119>

De Oliveira, L. H., Meneguim, J. G., Pereira, M. V., da Silva, E. A., Grava, W. M., do Nascimento, J. F., & Arroyo, P. A. (2019). H₂S adsorption on NaY zeolite. Microporous and Mesoporous Materials. doi:10.1016/j.micromeso.2019.04.014 D.D.

Hyla, A. S., Fang, H., Boulfefel, S. E., Muraro, G., Paur, C. S., Strohmaier, K. G., ... Sholl, D. S. (2019). Significant Temperature Dependence of the Isotheric Heats of Adsorption of Gases in Zeolites Demonstrated by Experiments and Molecular Simulations. The Journal of Physical Chemistry C. doi:10.1021/acs.jpcc.9b05758

Jensen, N. K., Rufford, T. E., Watson, G., Zhang, D. K., Chan, K. I., & May, E. F. (2011). Screening Zeolites for Gas Separation Applications Involving Methane, Nitrogen, and Carbon Dioxide. Journal of Chemical & Engineering Data, 57(1), 106–113. doi:10.1021/je200817w

Pinzan, F., Braga, M.U.C., Carvalho, E.P. de, Pereira, M.V., Oliveira, L.H. de, Nascimento, J.F. do, Arroyo, P.A.: Parametric Analysis of Two-dimensional Equation of State used to Predict High Pressure CO₂ and CH₄ on NaY zeolite and babassu activated carbon. Fluid Phase Equilib. accepted paper (2021)