

DETERMINAÇÃO DO CALOR DE ADSORÇÃO DE MISTURAS GASOSAS UTILIZANDO CLAUSIUS-CLAPEYRON E MODELOS BASEADOS EM SUNDARAM-YANG

Lucas Crepaldi Henriques (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Leonardo Hadlich de Oliveira (Coorientador), Pedro Augusto Arroyo (Orientador), e-mail: ra112413@uem.br.

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Tecnologia/Maringá, PR.

Área: Engenharia Química - 30600006. **Sub-área:** Processos Industriais de Engenharia Química - 30601002

Palavras-chave: calor de adsorção, misturas gasosas, NaY.

Resumo:

Adsorção é uma tecnologia muito estudada para separação de CO₂ de gás natural, cujo principal componente é o CH₄. Uma informação importante para projeto de colunas de adsorção para separação de gases é o calor de adsorção de misturas. Entretanto, o calor de adsorção para misturas é pouco explorado na literatura científica. Desta forma, o presente estudo teve como objetivo o cálculo de calor de adsorção de misturas gasosas utilizando o modelo de Clausius-Clapeyron e um modelo flexível e analítico para adsorção heterogênea. O cálculo do calor de adsorção foi obtido por meio de uma equação que relaciona a pressão com a pressão de saturação e a quantidade adsorvida. O método escolhido, inicialmente, calcula a pressão de equilíbrio a partir de isotermas de adsorção experimentais e, a partir desta propriedade, é realizado o cálculo do calor de adsorção. A construção dessas isotermas é realizada a partir das propriedades e parâmetros intrínsecos a cada substância pura, além da utilização também de parâmetros ajustáveis dentro das equações. O trabalho realizado foi desenvolvido em Microsoft Excel®, que possibilitou a modelagem e correlação das isotermas para o sistema CO₂-NaY. Estudos adicionais serão realizados para obtenção de isotermas calculadas para o sistema CH₄-NaY e, assim, determinar o calor de mistura para (CO₂+CH₄)/NaY.

Introdução

Os hidrocarbonetos derivados de petróleo e gás natural têm ganho alta relevância, no cenário macroeconômico e político internacional, desde as descobertas das inúmeras aplicações desses compostos, sendo empregados como insumos, ou até mesmo na indústria farmacêutica. Diante do avanço das tecnologias referentes a hidrocarbonetos e gás natural, principalmente após a II Guerra Mundial (1939-1945), houve o entendimento da necessidade da manipulação desses compostos para que os tornassem viáveis para ainda mais aplicações. No caso do gás natural, por exemplo, pesquisadores passaram a considerar a necessidade de purificação do gás, dada a grande quantidade de impurezas ou substâncias

indesejadas que estão presentes na forma bruta do gás natural, retirado de reservas de petróleo e gás natural por empresas como a PETROBRAS. Diante da necessidade de processos de purificação para o gás natural, pesquisadores passaram a introduzir métodos como o de adsorção, se tratando então de um processo de separação de misturas gasosas, visto que há grande quantidade de substâncias como CO₂ e CH₄ no gás natural bruto, podendo assim, separar determinada substância que seja desejada no processo. Entretanto, a utilização de processos industriais como a adsorção, necessita da determinação de importantes propriedades termodinâmica, que são intrínsecas ao processo, e entre as quais é válido ressaltar o calor de adsorção para misturas, o qual é indispensável para o projeto de processos de separação por meio de adsorção.

O calor de adsorção pode ser calculado de maneira direta, por meio de correlações experimentais ou, então, de maneira indireta, por meio de equações, como as que foram desenvolvidas por Sundaram e Yang (1998) utilizando a relação de Clausius-Clapeyron, Dubinin-Astakhov ou, também, Dubinin-Radushkevich. O calor de adsorção pode ser muito útil no momento de se escolher qual o melhor material adsorvente para determinado sistema adsorvato-adsorvente. Todavia, a literatura ainda carece de vias simples para o cálculo teórico do calor de adsorção.

Portanto, o objetivo deste projeto de pesquisa foi determinar o calor de adsorção de misturas de CO₂ e CH₄ em NaY. Assim, isotermas de adsorção de CO₂-NaY foram correlacionadas com o modelo de Sundaram-Yang, para posterior utilização no cálculo do calor de adsorção.

Materiais e Métodos

Neste trabalho, os seguintes materiais foram utilizados para o desenvolvimento do objetivo proposto: a) Notebook com processador Intel® Core™ i5-8265U @ 1.60GHz 1.80GHz, memória RAM de 8,00 GB, placa de vídeo AMD Radeon™ 520, de sistema operacional Windows 11 Pro, versão 21H2; b) Software Microsoft® Excel® 2019 MSO (Versão 2207 Build 16.0.15427.20182) 64 bits; c) Dados experimentais de adsorção de CO₂ e CH₄ em NaY determinados previamente pelo Laboratório de Adsorção e Troca Iônica da UEM; e d) Solver do Excel® com o método Evolucionário.

De acordo com a revisão bibliográfica realizada neste projeto de pesquisa, o método utilizado para o cálculo do calor de adsorção envolve a equação [1], para gás puro, as equações [2] e [3], para misturas gasosas binárias, e a equação [4], para misturas gasosas ternárias, propostas por Sundaram-Yang.

$$\frac{\Delta Q}{RT^2} = \frac{\partial \ln P_s}{\partial T} + \left(\frac{H\theta}{2} \times \frac{[1 + (1 - \theta)]}{\sqrt{\frac{1}{2} + \frac{(1 - \theta)}{3}}} - 1 \right) \times \frac{\partial \ln n_m}{\partial T} + (1 - \theta) \times \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{(1 - \theta)}{3}} \frac{E}{RT^2} \quad \text{Eq. [1]}$$

$$\frac{\Delta Q_1}{RT^2} = \frac{\partial \ln P_{S1}}{\partial T} + \left\{ \frac{H_1 \theta_1 \sum_{k=1}^K (1 - \theta_1 - \theta_2)^{k-1}}{2 \sqrt{\left[\sum_{k=1}^K \frac{(1 - \theta_1 - \theta_2)^k}{k} \right]} - 1} \right\} \times \frac{\partial \ln n_{1m}}{\partial T} + \sqrt{\left[\sum_{k=1}^K \frac{(1 - \theta_1 - \theta_2)^k}{k} \right]} \frac{E_1}{RT^2}$$

$$+ \left\{ \frac{H_1 \theta_2 \sum_{k=1}^K (1 - \theta_1 - \theta_2)^{k-1}}{2 \sqrt{\left[\sum_{k=1}^K \frac{(1 - \theta_1 - \theta_2)^k}{k} \right]} \right\} \frac{\partial \ln n_{2m}}{\partial T}$$

Eq. [2]

$$\frac{\Delta Q_2}{RT^2} = \frac{\partial \ln P_{S2}}{\partial T} + \left\{ \frac{H_2 \theta_2 \sum_{k=1}^K (1 - \theta_1 - \theta_2)^{k-1}}{2 \sqrt{\left[\sum_{k=1}^K \frac{(1 - \theta_1 - \theta_2)^k}{k} \right]} - 1} \right\} \times \frac{\partial \ln n_{2m}}{\partial T} + \sqrt{\left[\sum_{k=1}^K \frac{(1 - \theta_1 - \theta_2)^k}{k} \right]} \frac{E_2}{RT^2}$$

$$+ \left\{ \frac{H_2 \theta_1 \sum_{k=1}^K (1 - \theta_1 - \theta_2)^{k-1}}{2 \sqrt{\left[\sum_{k=1}^K \frac{(1 - \theta_1 - \theta_2)^k}{k} \right]} \right\} \frac{\partial \ln n_{1m}}{\partial T}$$

Eq. [3]

$$\frac{\Delta Q_i}{RT^2} = \frac{\partial \ln P_{Si}}{\partial T} + \left\{ \frac{H_i \theta_i \sum_{k=1}^K (1 - \theta_i - \theta_{ii} - \theta_{iii})^{k-1}}{2 \sqrt{\left[\sum_{k=1}^K \frac{(1 - \theta_i - \theta_{ii} - \theta_{iii})^k}{k} \right]} - 1} \right\} \times \frac{\partial \ln n_{im}}{\partial T}$$

$$+ \sqrt{\left[\sum_{k=1}^K \frac{(1 - \theta_i - \theta_{ii} - \theta_{iii})^k}{k} \right]} \frac{E_i}{RT^2}$$

$$+ \left\{ \frac{H_i \theta_{ii} \sum_{k=1}^K (1 - \theta_i - \theta_{ii} - \theta_{iii})^{k-1}}{2 \sqrt{\left[\sum_{k=1}^K \frac{(1 - \theta_i - \theta_{ii} - \theta_{iii})^k}{k} \right]} \right\} \frac{\partial \ln n_{iim}}{\partial T}$$

$$+ \left\{ \frac{H_i \theta_{iii} \sum_{k=1}^K (1 - \theta_i - \theta_{ii} - \theta_{iii})^{k-1}}{2 \sqrt{\left[\sum_{k=1}^K \frac{(1 - \theta_i - \theta_{ii} - \theta_{iii})^k}{k} \right]} \right\} \frac{\partial \ln n_{iiim}}{\partial T}$$

Eq. [4]

As isotermas com parâmetros otimizáveis (n_m , E , H) propostas por Sundaram-Yang estão mostradas nas equações [5] e [6].

$$P = P_s \frac{n}{n_m} e^{H \left[\sum_{k=1}^K \frac{(1 - \frac{n}{n_m})^k}{k} \right]^{0,5}}$$

Eq. [5]

$$P_i = P_{si} \frac{n}{n_m} e^{H_i \left[\sum_{k=1}^K \frac{(1 - \sum_{j=1}^N \frac{n_j}{n_{jm}})^k}{k} \right]^{0,5}}$$

Eq. [6]

Utilizando a correlação e os parâmetros sugeridos por Polling et al. (1987), para o cálculo de P_s , tem-se:

$$\frac{\ln P_s}{P_c} = \frac{A(1 - T_r)}{1 - (1 - T_r)} + BT_r^{1,5} + CT_r^3 + DT_r^6$$

Eq. [7]

Para estabelecer n_m foi calculado $\rho_L(T_D)$ por meio do método e dados de Span e Wagner (1994) e Setzmann e Wagner (1991), segundo as equações [8] e [9], para o líquido saturado de CO₂ e CH₄, respectivamente, para cada T_D .

$$\ln\left(\frac{\rho'}{\rho_c}\right) = \sum_{i=1}^4 a_i \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{t_i} \quad \text{Eq. [8]}$$

$$\ln\left(\frac{\rho'}{\rho_c}\right) = n_1 \vartheta^{0,354} + n_2 \vartheta^{\frac{1}{2}} + n_3 \vartheta^{\frac{5}{2}} \quad \text{Eq. [9]}$$

Resultados e Discussão

Neste trabalho foram obtidas as correlações das isotermas de CO₂-NaY, as quais serão utilizadas futuramente no cálculo do calor de adsorção de misturas. Estes resultados estão mostrados na Figura 1.

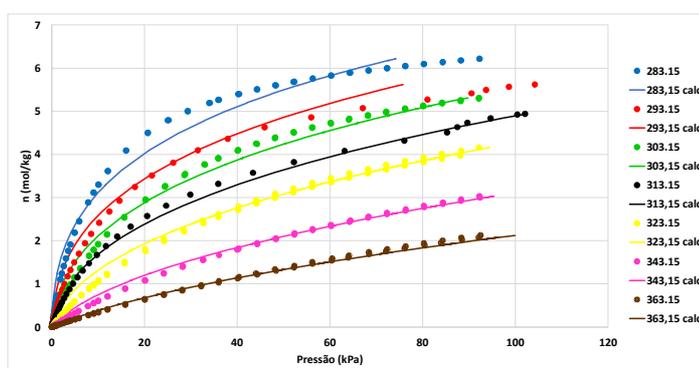


Figura 1 – Isotermas de adsorção de CO₂ em NaY em diferentes temperaturas (K) e pressões até 1,1 bar.

Conforme pode ser visto na Figura 1, o modelo de Sundaram-Yang correlaciona o comportamento das isotermas de adsorção de CO₂-NaY. O comportamento é mais bem ajustado em temperaturas mais altas, pois a interação adsorvato-adsorvente é menor, de maneira que a concavidade da isoterma é menos pronunciada, o que facilita a modelagem. Isto é uma informação importante para o cálculo que será realizado do calor de adsorção de misturas de CO₂ + CH₄ em NaY.

Conclusões

Neste trabalho foi possível realizar a modelagem e correlação das isotermas para o sistema CO₂-NaY utilizando o modelo de Sundaram-Yang. Assim, com base nesses resultados, estudos adicionais serão realizados para obtenção de isotermas calculadas para o sistema CH₄-NaY e, então, determinar o calor de mistura para o sistema (CO₂+CH₄)/NaY.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer o apoio financeiro da Fundação Araucária, número do processo 1936/2021.

Referências

- POLLING et al., *Properties of gases and liquids*, 5a ed., McGraw-Hill, **2000**.
SETZMANN e WAGNER, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20, 1061-1155, **1991**.
SPAN e WAGNER, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 25, 1509-1596, **1996**.

31º Encontro Anual de Iniciação Científica
11º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



10 e 11 de novembro de
2022

SUNDARAM e YANG, J. *Colloid. Interf Sci.* vol 198, p. 378-388, 1998.