

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

Natália Costa Campaner (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Leonardo Hadlich de Oliveira (Co-Orientador), Pedro Augusto Arroyo (Orientador). E-mail: paarroyo@uem.br.

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

Engenharia Química, Processos Industriais de Engenharia.

Palavras-chave: equações de estado bidimensionais, calor de adsorção, zeólita NaY.

RESUMO

Equações de Estado Bidimensionais (EDEs-2D) são modelos que permitem descrever a adsorção de gases, além de possibilitar uma maneira fácil de extensão para misturas gasosas. Uma abordagem ainda pouco explorada é a aplicação de tais equações para determinação da variação de entalpia de adsorção, bem como para a descrição das propriedades da fase adsorvida. Assim, foi proposto um modelo que permitiria o cálculo da entalpia da fase adsorvida, empregando equações de estado de van der Waals e de Peng-Robinson em sua forma 2D. A partir de um estudo análogo aos cálculos de diferença de entalpia para equilíbrio líquido-vapor, pôde-se determinar o calor isostérico de adsorção. Para a realização dos estudos, foram utilizados dados da isoterma a 20°C de um sistema monocomponente de CO₂ em zeólita NaY, previamente coletados no Laboratório de Troca Iônica e Adsorção, e o *software* Microsoft Excel, versão 2016, para elaboração dos cálculos. Os resultados mostraram que o método investigado apresenta concordância com medidas experimentais calorimétricas para pressões reduzidas, no entanto, não é capaz de descrever de forma adequada o calor de adsorção em pressões superiores a 5 bar. Por fim, uma vez que não foi observada uma descrição adequada do calor para uma faixa de pressões ampla, dentro do período deste projeto, não se pôde estender o estudo para a adsorção de misturas e outros gases. Neste sentido, futura pesquisa é necessária para se obter o calor de adsorção de misturas por meio de EDEs-2D.

INTRODUÇÃO

O gás natural é um combustível composto por hidrocarbonetos gasosos e certos contaminantes como sulfeto de hidrogênio, dióxido de carbono e água, sendo necessários processos de purificação durante seu tratamento a fim de atingir especificações de transporte, segurança e qualidade. Dentre as possíveis operações de tratamento, a adsorção tem ganhado destaque, devido a sua capacidade de regeneração e facilidade de implementação e de controle (Koyun et al. 2012).

Um parâmetro fundamental para modelagem, simulação, *scale up* e dimensionamento de processos de adsorção é o calor liberado na adsorção das moléculas gasosas na superfície do sólido adsorvente. Para a determinação de tal parâmetro, são empregadas normalmente duas técnicas: o modelo de Clausius-Clapeyron acoplado a um modelo de isoterma, ou medidas diretas feitas com calorímetros de adsorção. Além de se verificar uma escassez de informação referente ao calor de adsorção na literatura, os dois métodos citados apresentam limitações (Whittaker et al. 2013). Uma abordagem pouco explorada para o cálculo do calor de adsorção são as Equações de Estado bidimensionais (Pinzan et al. 2021). Ademais, a caracterização da fase adsorvida é incompleta sem informações a respeito das propriedades termodinâmicas, tais como energia interna, entalpia e entropia (Chakraborty, 2013). Portanto, o desenvolvimento e aplicação das Equações de Estado Bidimensionais representam uma alternativa ainda não explorada para a precisão de tais propriedades.

Tendo em vista o potencial de aplicação das equações de estado bidimensionais, o intuito do trabalho foi construir um código para otimização de parâmetros de isotermas monocomponentes, realizar a modelagem e ajuste de parâmetros das isotermas para CO₂, CH₄ e H₂S em NaY e simular o calor de adsorção dos componentes puros e de misturas binárias por meio de cálculos de equilíbrio de fases utilizando EDE 2D.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Para o cálculo e simulação do calor de adsorção, utilizou-se o software Microsoft Excel, versão de 2016. Além disso, foram empregados dados das características do material adsorvente e da isoterma de adsorção de CO₂ em zeólita NaY a 20°C, previamente obtidos no Laboratório de Adsorção e Troca Iônica do Departamento de Engenharia Química. Parâmetros otimizados apresentados por Pinzan et al. (2021) foram empregados para cálculo das propriedades da fase adsorvida.

Métodos

A partir dos dados de pressão e temperatura, foi possível especificar o volume da fase gasosa de acordo com os modelos de van der Waals e Peng-Robinson. Além disso, considerando a quantidade adsorvida e a área específica do material adsorvente, pôde-se determinar a área molar da fase adsorvida. Com tais propriedades, aplicou-se o modelo proposto para o cálculo da entalpia de cada fase. Por fim, foi possível calcular o calor isostérico de adsorção considerando as contribuições da diferença de entalpia, o calor latente de condensação e o trabalho associado à adsorção. O fluxograma do cálculo está mostrado na Figura 1.

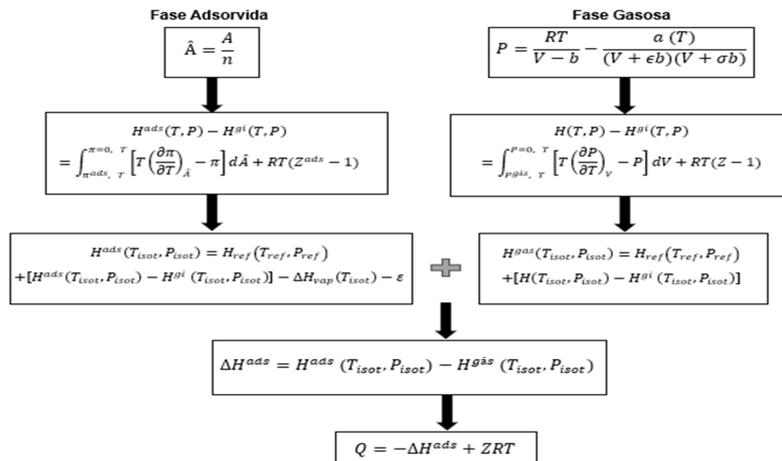


Figura 1 – Fluxograma do equacionamento utilizado para o cálculo do calor de adsorção com base em EDEs-2D.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos para o calor isostérico segundo os dois modelos estão apresentados na Figura 1, em relação à quantidade adsorvida e à pressão, respectivamente:

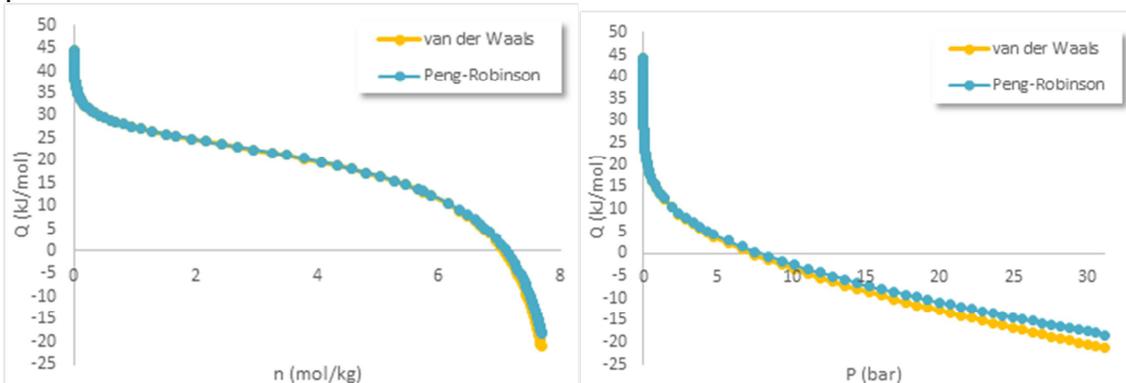


Figura 2 – Calor Isostérico de Adsorção em relação à quantidade adsorvida (esq.) e à pressão (dir.) por van der Waals 2D e Peng-Robinson 2D.

Tendo por base os gráficos da Figura 2, percebe-se que ambos os modelos apresentaram comportamentos similares e resultados muito próximos, com desvios absolutos inferiores a 3 kJ/mol. Ademais, nota-se que para pressões muito baixas, o modelo descreve de forma adequada o calor de adsorção, com valores máximos em torno de 43 kJ/mol e com uma forma da curva esperada, conforme foi descrito por Fang et al. (2013).

Contudo, para pressões e quantidades adsorvidas mais elevadas, o modelo apresentou um comportamento que não era esperado: a entalpia da fase adsorvida se mostrou maior que a entalpia da fase gasosa, o que não é coerente dada a característica exotérmica do processo de adsorção. Devido a isso, o calor isostérico apresentou valores negativos para uma quantidade adsorvida superior a cerca de 7 mol/kg, o que também não é condizente com a literatura.

Uma vez que não foi possível corrigir o modelo para que este descrevesse de forma qualitativa e quantitativa o calor de adsorção, não se pôde avaliá-lo para demais componentes, ou estendê-lo para misturas gasosas, bem como desenvolver e aplicar código que realizasse o cálculo proposto dentro do período do projeto.

CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado, foi possível estudar as EDEs-2D e, assim, propor um modelo inovador que as empregassem para o cálculo do calor isostérico de adsorção. O método de cálculo desenvolvido forneceu resultados preliminares para pressões baixas de um sistema de CO₂ e zeólita NaY a 20 °C, com valores em torno de 43 kJ/mol. Entretanto, ainda se mostra necessário desenvolver melhor o modelo, visando adequá-lo para uma maior faixa de pressão e, desse modo, aplicá-lo para outros sistemas monocomponentes, estender o modelo para sistemas multicomponentes e desenvolver um código computacional que realize estes cálculos.

AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Leonardo Hadlich de Oliveira e o Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo, agradeço a orientação e a disponibilidade que tornaram possível o desenvolvimento da pesquisa. Agradeço à Fundação Araucária (processo 1447/2022) pelo incentivo e apoio financeiro ao projeto.

REFERÊNCIAS

- CHAKRABORTY, A. et al. Theoretical Insight of Physical Adsorption for a Single-Component Adsorbent + Adsorbate System: I. Thermodynamic Property Surfaces. **Langmuir**, v. 25, n. 4, p. 2204-211, 2009. Disponível em: doi: 10.1021/la900217t. Acesso em: 20 ago. 2023.
- FANG, H. et al. First principles derived, transferable force Fields for CO₂ adsorption in Na-exchanged cationic zeolites. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 15, p. 12882-12894, jun. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C3CP52246F>. Acesso em: 24 jul. 2023.
- KOYUN, T. Comparison of purification processes of natural gas obtained from three different regions in the world. **J. Nat. Gas Chem.** v. 21, p. 61–68, 2012. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(11\)60334-4](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60334-4). Acesso em: 23 jul. 2023.
- PINZAN, et al. 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 Equilibria**. v. 539, p. 113031, mar. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113031>. Acesso em: 24 jul. 2023.
- WHITTAKER, P. et al. Predicting isosteric heats for gas adsorption. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 15, p. 473-482, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C2CP41756A>. Acesso em: 24 jul. 2023.