

Desafios na separação de CH₄/CO₂ para reciclo em processos de hidrogenação de CO₂ para produção de SAF

Idia Gigante Nascimento^{1*}, Maria Auxiliadora S. Baldanza¹, Douglas Santos², André Fonseca³, Fabio S. Toniolo^{1*}

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro - NUCAT/COPPE/UFRJ, Brasil.

²Petrogal Brasil, Brasil.

³GALP, Portugal.

*Email para correspondência: toniolo@peq.coppe.ufrj.br

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO - Este trabalho avaliou a separação de CO₂ e CH₄ em correntes gasosas de hidrogenação de CO₂ para produção de SAF. Foram testados três leitos adsorventes (peneira molecular 5A, carvão ativado e leito em série com os dois adsorventes) a 30 °C e 30 bar. Os resultados mostraram que o desempenho na separação de CO₂/CH₄ foi semelhante entre as configurações de leitos avaliadas, inclusive no experimento com leitos em série, mesmo com o dobro de massa total de adsorvente. A alta concentração de H₂ e N₂ reduziu a seletividade devido à competição por sítios ativos e limitações na transferência de massa. Apesar de dependerem de mecanismos de adsorção distintos, interações eletrostáticas entre as moléculas de CO₂ e os cátions na estrutura microporosa da zeólita 5A, e forças de van der Waals associadas à porosidade heterogênea do carvão ativado, ambos os materiais foram igualmente impactados. O estudo reforça a necessidade de estratégias integradas para purificação eficiente dos gases em processos de reciclo.

Palavras-Chave: Adsorção, separação gasosa, CO₂, CH₄.

ABSTRACT - This work evaluated the separation of CO₂ and CH₄ from gas streams derived from CO₂ hydrogenation for SAF production. Three adsorbent bed configurations were tested (5A molecular sieve, activated carbon, and a dual bed setup with both adsorbents in series) at 30 °C and 30 bar. The results showed that the CO₂/CH₄ separation performance was similar among the bed configurations evaluated, including the experiment with the adsorbents in series, even with double the adsorbent mass. High concentrations of H₂ and N₂ reduced selectivity due to competition for active sites and mass transfer limitations. Despite relying on different adsorption mechanisms, electrostatic interactions between CO₂ molecules and cations in the microporous structure of the 5A zeolite and van der Waals forces associated with the heterogeneous porosity of activated carbon, both materials were equally affected. The study reinforces the need for integrated strategies to achieve efficient gas purification in recycling processes.

Keywords: adsorption, gas separation, CO₂, CH₄

Introdução

A transformação química do dióxido de carbono (CO₂) em produtos de valor agregado, como etanol e hidrocarbonetos, tem se destacado como uma solução promissora para mitigar as emissões de CO₂ [1,2]. Essa abordagem oferece também oportunidades para inovação na indústria química e energética, contribuindo para uma economia de baixo carbono [3].

A recuperação de gases não convertidos, como o CO₂ e o H₂, é uma estratégia importante para otimização de processos químicos industriais. Em reações reversíveis ou com conversão limitada, como a hidrogenação de CO₂ para a formação de combustível sustentável de aviação (SAF), uma parcela significativa dos reagentes permanece inalterada ao final do processo. A separação e reciclo desses componentes permite o aumento da eficiência global da conversão e uma redução significativa nos custos operacionais e no consumo de matéria-prima.

Tecnologias como adsorção por variação de pressão (PSA), membranas seletivas e processos híbridos têm sido amplamente empregadas com esse fim. A separação de misturas gasosas contendo metano CH₄, CO₂ e H₂ é um

desafio devido às semelhanças entre esses gases em termos de diâmetro cinético e comportamento físico-químico [4].

Dentre essas técnicas, a adsorção em materiais porosos, como carvões ativados e zeólitas, tem se destacado por sua aplicabilidade prática, seletividade e custo relativamente baixo. Estudos como os de Heuchel *et al.* (1999) investigaram a adsorção de CH₄ e CO₂ em carvão ativado demonstrando a importância da distribuição de tamanho de poros na previsão do comportamento de adsorção de misturas [5]. Reich *et al.* (1980) estudaram a adsorção de metano, etano, etileno e CO₂ em carvão ativado, e relataram prever com razoável precisão dados de misturas multicomponentes a partir de isotermas de componentes puros [6].

Outro adsorvente amplamente estudado é a zeólita 5A, cujo desempenho foi avaliado por Mofarahi e Gholipour (2014) na separação da mistura CO₂/CH₄. Os autores constataram que a zeólita 5A apresenta seletividade favorável ao CO₂ devido à sua forte interação com os cátions da estrutura da zeólita. A seletividade da zeólita, no entanto, tende a depender significativamente da pressão, temperatura e composição da fase gasosa [7].

Assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a separação de CH_4 e CO_2 em uma corrente gasosa com alta concentração de dióxido de carbono. Tal abordagem contrasta com o enfoque tradicional, no qual a prioridade é a purificação do metano em misturas com baixo teor de CO_2 .

Experimental

A mistura gasosa representativa do efluente de uma reação de hidrogenação de CO_2 foi composta por 20 % de CO_2 , 13 % de CH_4 , 20 % de N_2 e 47 % de H_2 . A mistura foi alimentada em um reator contendo o sistema adsorvente em temperatura de 30 °C e pressão de 30 bar. O efluente foi caracterizado com um analisador multigás MKS 2030, que avalia a corrente continuamente por um detector infravermelho. Os adsorventes foram caracterizados por DRX, TGA e fisissorção de N_2 .

Resultados e Discussão

Foram avaliadas três configurações de leito, as informações estão disponíveis na Tabela 1. A Figura 1 apresenta as curvas de dessorção de CO_2 e CH_4 realizadas a 30 °C e 30 bar.

Tabela 1. Configurações dos leitos adsorventes avaliados e CO_2 adsorvido por grama de adsorvente.

Sistema adsorvente	Marca	Massa (g)	Mol CO_2/g
Peneira molecular 5A	Sigma-Aldrich	4	3661
Carvão ativado	Merck	4	1547
Carvão ativado + Peneira molecular 5A		8	1923

Os experimentos revelaram baixa divergência nas eficiências de separação de CO_2/CH_4 entre os materiais. Mesmo na configuração de leito duplo, com massa total dobrada, não foram observados ganhos significativos na capacidade de recuperação de CO_2 . Como mostrado na Figura 1, a peneira molecular 5A apresentou o maior volume adsorvido, comportamento consistente com os dados da Tabela 1, que indicam capacidade de 3661 mol CO_2/g , superior ao carvão ativado (1547 mol CO_2/g) e ao leito duplo (1923 mol CO_2/g). Esse desempenho está associado à estrutura microporosa da PM 5A e à presença de cátions, que favorecem interações eletrostáticas com o CO_2 [5]. Já o carvão ativado depende de forças de van der Waals, associadas à sua porosidade heterogênea [6]. A análise do leito duplo sugere que o CO_2 é majoritariamente adsorvido no primeiro leito (carvão), e que a contribuição da PM 5A é limitada. Esse comportamento pode ser atribuído à saturação incompleta do primeiro leito, à redução do gradiente de concentração de CO_2 na entrada da PM 5A ou a resistências difusivas no sistema. Além disso, em condições de alta pressão (30 bar) e com elevadas concentrações de H_2 e N_2 , a seletividade da PM 5A por CO_2 é reduzida, devido à competição por sítios ativos [7,8] e ao achatamento das isotermas de adsorção sob essas condições [9].

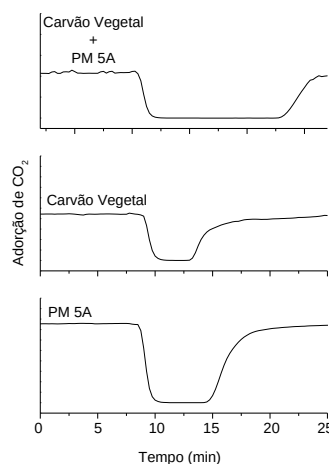


Figura 1. Curvas de ruptura para a adsorção de CO_2 à 30°C e 30 bar utilizando carvão, peneira molecular 5A e combinação carvão+peneira.

Conclusões

Os dados indicam que, embora zeólita 5A e carvão ativado apresentem naturezas distintas, o desempenho global de separação foi semelhante. No leito combinado, não se observou aumento significativo na adsorção de CO_2 , sugerindo que a disposição dos materiais e o regime de operação limitaram seu aproveitamento.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrogal Brasil (Joint Venture Galp | Sinopec) e à EMBRAPII-COPPE pelo financiamento e suporte técnico neste projeto, e à ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) pela promoção da pesquisa, desenvolvimento e inovação no Brasil.

Referências

- W. Li; H. Wang; X. Jiang; J. Zhu; Z. Liu; X. Guo; C. Song, *RSC Adv.* **2018**, 8, 7651-7669.
- W. Wang; S. Wang; X. Ma; J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3703-3727.
- E.V. Kondratenko; G. Mul; J. Baltrusaitis; G.O. Larrazábal; J. Pérez-Ramírez, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 3112-3135.
- Lider; V. Kudiiarov; N. Kurdyumov; J. Lyu; M. Koptsev; N. Travitzky; D. Hotza, *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, 48, 28390-28411.
- M. Heuchel; G.M. Davies; E. Buss; N.A. Seaton, *Langmuir* **1999**, 15, 8695-8705.
- R. Reich; W.T. Ziegler; K.A. Rogers, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1980**, 19, 336-344.
- M. Mofarahi; F. Gholipour, *Micropor Mesopor Mat.* **2014**, 200, 1-10.
- D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- R.V. Siriwardane; M.S. Shen; E.P. Fisher; J.A. Poston, *Energy Fuels* **2001**, 15, 279-284.