

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDOS EM ADSORÇÃO DE GÁS NATURAL:
ARMAZENAMENTO, TRANSPORTE E
PURIFICAÇÃO**

Rafael Barbosa Rios

FORTALEZA-CE

2011

RAFAEL BARBOSA RIOS

**ESTUDOS EM ADSORÇÃO DE GÁS NATURAL:
ARMAZENAMENTO, TRANSPORTE E
PURIFICAÇÃO**

*Dissertação apresentada junto à Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química pela Universidade Federal do
Ceará.*

FORTALEZA-CE

2011

R453e Rios, Rafael Barbosa
Estudos em adsorção de gás natural: armazenamento, transporte e purificação / Rafael Barbosa Rios. - 2011.
143 f. ; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Junior
Co-orientadora: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo
Área de concentração: Adsorção
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Depto. de Engenharia Química, Fortaleza, 2011.

1. Adsorção 2. Gás natural . I. Cavalcante Junior, Célio Loureiro (Orient.). II. Azevedo, Diana Cristina Silva de (Co-orient.). III. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

CDD 660

Esta dissertação foi submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará.

A citação de qualquer trecho desta dissertação é permitida, desde que seja feita em conformidade com as normas de ética científicas.

Dissertação aprovada em 23 de fevereiro de 2011.

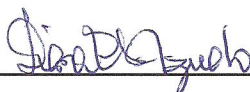


Rafael Barbosa Rios

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr. (UFC)



Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo (UFC)



Profa. Dra. Rílvia Saraiva de Santiago Aguiar (UFC)



Prof. Dr. Manuel Karim Sapag (UNSL)

*Aos meus pais
Edmundo e Socorro*

Meus sinceros agradecimentos

ao Eurico Belo Torres pelos ensinamentos, pelo companheirismo, pela persistência, pelo encorajamento nas horas difíceis, por estar sempre presente e pronto para ajudar e por ter me incitado a desenvolver o senso crítico de um pesquisador;

à Diana Azevedo por ser uma inspiração na minha vida e exemplo como profissional e como pessoa, pelos ensinamentos, pelos conselhos e esclarecimentos, pela confiança a mim depositada e por sua afeição;

ao meu orientador Célio Loureiro Cavalcante Jr. pelos conselhos de “pai”, pelos preciosos ensinamentos, pelos incentivos, pela credibilidade e confiança em mim, pelo reconhecimento do meu trabalho e pelas oportunidades concedidas;

à todos os professores do Departamento de Eng. Química que contribuíram para o meu crescimento intelectual e humano;

à CAPES pelo apoio financeiro;

à PETROBRAS e ao CNPq pelo apoio ao projeto;

aos antigos e recentes colegas de trabalho Marcelo, Anaximandro, Diôgo, Allyson, e principalmente a Moisés Bastos-Neto, Wilton Miranda, Fernando Stragliotto, Hugo Peixoto e Ronan Sousa pelo companheirismo, pela amizade verdadeira e pelo grande auxílio na obtenção dos dados experimentais dessa pesquisa;

aos meus queridos colegas da UFC Álvaro, Bruno, Débora, Ártemis, Bete, Josy, Alexandre, Filipe, Karine, Nathan, Jamile e à todos os integrantes do GPSA pela amizade, conforto e força;

aos inúmeros e grandes amigos que estiveram presentes nos momentos de descontração e lazer

e minha eterna gratidão

à meus pais

aos meus irmãos Felipe e Débora

e à Deus.

*"Aventure-se, pois da mais insignificante pista surgiu toda riqueza que o
homem já conheceu"*

(John Masefield)

RIOS, Rafael Barbosa – Estudos em Adsorção de Gás Natural: Armazenamento, Transporte e Purificação, UFC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Adsorção, Fortaleza/CE, Brasil.

Orientador: Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.

Co-orientador: Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

RESUMO. O uso de cilindros recheados com carbono ativado para armazenamento e transporte de gás natural (GN) a pressões moderadas (~3,5 MPa) e a temperatura ambiente (~298 K) têm sido estudados como uma potencial alternativa para o armazenamento de GN comprimido a altas pressões (~20 MPa). O presente trabalho fornece uma investigação experimental de ciclos de carga e descarga de GN em um vaso de armazenamento de gás natural adsorvido (GNA) recheado com carbono ativado. É avaliado também o efeito da composição do GN na capacidade de armazenamento. As propriedades de adsorção foram verificadas a partir de isotermas de cada componente do GN medidas em uma balança de suspensão magnética e comparadas com dados de adsorção medidos no vaso de armazenamento usando GN. As seletividades dos principais componentes do gás natural em relação ao metano foram determinadas e a influencia da pressão nessa seletividade também foi observada. Apesar de o GN ser composto principalmente por metano (~90% em volume), foi observado que a adsorção preferencial pelos hidrocarbonetos mais pesados e CO₂ deve ser levada em conta para a avaliação do comportamento de sistemas GNA ao longo de vários ciclos de carga e descarga. Foi estudado também para esse trabalho a separação de CO₂ de misturas de CO₂/CH₄, que é uma importante questão na purificação do gás natural e biogás para aplicação em geração de energia. Dessa forma, dados de adsorção de mistura CO₂/CH₄ em carbono ativado a 293 K foram obtidos pelo método volumétrico-cromatográfico e comparados com a IAST (Teoria da Solução Adsorvida Ideal) e com o modelo de Langmuir estendido (EL). Adsorção preferencial de CO₂ foi observada para a composição de mistura de CO₂ maiores que 20% aproximadamente. A precisão das predições foi menor do que a desejável para uma aplicação em projetos de engenharia.

ABSTRACT. The use of vessels filled with activated carbon to store and transport natural gas (NG) at moderate pressures (about 3.5 MPa) and ambient temperature (about 298 K) has been studied as a potential alternative to compressed natural gas storage at high pressures (ca. 20 MPa). The present study provides an experimental investigation of charge and discharge cycles of natural gas in a prototype storage vessel filled with activated carbon and analyses the effect of the gas composition on the adsorption capacity. The adsorption properties were evaluated by measuring isotherms for each component of NG in a magnetic suspension balance and compared with the isotherms measured in a storage vessel using NG. The selectivities of the main constituents of natural gas in relation to methane were determined and the influence of the pressure on the selectivity was also observed. Although NG is composed mainly of methane (ca. 90% vol.), our experimental results indicate that the preferential adsorption of the heavier hydrocarbons and CO₂ should be properly taken into account for the evaluation of the behavior of adsorbed natural gas systems along several charge and discharge cycles. In an another context, the separation of CO₂ from CO₂-CH₄ mixtures is an important issue in natural gas and biogas purification/upgrading for energy generation applications and it was also studied in this work. Thus, co-adsorption data of the binary mixture CO₂/CH₄ on activated carbon at 293 K was obtained by the volumetric-chromatographic method and it was compared with the IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory) and the Extended Langmuir (EL) predictions. Preferential adsorption of CO₂ was observed for the CO₂ mixture composition more than around 20%. The accuracy of predictions was less than desirable to an application engineer.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo II

| | |
|--|----|
| Figura II. 1 – Ilustração de um sistema de adsorção composto por uma mistura de dois componentes (modificado de Keller <i>et al.</i> , 1999) | 08 |
| Figura II. 2 – Ilustração típica da relação entre a pressão da fase fluida e a quantidade adsorvida, num conjunto de isotermas de equilíbrio de adsorção | 11 |
| Figura II. 3 – Diagramas esquemáticos dos perfis de densidade e composição da fase adsorvida real e de Gibbs (Adaptação de Sircar, 1999) | 13 |
| Figura II. 4 – Percentagem da densidade energética volumétrica em relação à gasolina para gás natural armazenado de diferentes formas (Lozano-Castelló <i>et al.</i> , 2002a) | 22 |
| Figura II. 5 – Ilustração comparativa da eficiência de armazenamento de GNA e GNC num mesmo reservatório (Lozano-Castelló <i>et al.</i> , 2002a) | 23 |
| Figura II. 6 – Ciclo de GNA em tanque multi-tubular (modificado de Santos <i>et al.</i> , 2009) ... | 29 |
| Figura II. 7 – Perfil experimental da eficiência de GNA <i>delivery</i> em função do número de ciclos (H.H. são hidrocarbonetos mais pesados) (Pupier <i>et al.</i> , 2005) | 30 |

Capítulo III

| | |
|---|----|
| Figura III. 1 – Ilustração do aparato experimental de adsorção de GNA (Rios <i>et al.</i> , 2011) .. | 38 |
| Figura III. 2 – Detalhamento interno do vaso protótipo e posicionamento dos sensores | 39 |
| Figura III. 3 – Unidade volumétrica multicomponente | 40 |
| Figura III. 4 – Ilustração detalhada da parte volumétrica da unidade de adsorção multicomponente | 41 |
| Figura III. 5 – Desenho esquemático da balança de suspensão magnética e sistema de gases (Bastos-Neto, 2005) | 43 |
| Figura III. 6 – Equipamento para caracterização de adsorventes | 44 |

Capítulo IV

| | |
|---|----|
| Figura IV. 1 – Isoterma de adsorção de N ₂ no carbono ativado WV1050 a 77 K | 68 |
| Figura IV. 2 – Número de moles de N ₂ adsorvido ajustado conforme a equação linearizada de BET para a amostra WV1050 | 69 |
| Figura IV. 3 – Gráfico DR da amostra WV1050 | 70 |
| Figura IV. 4 – Seleção da porção correspondente aos microporos para determinação do coeficiente linear do gráfico DR da amostra WV1050 | 71 |
| Figura IV. 5 – Distribuição de tamanho de poros para o carbono ativado WV1050 obtida a partir de isoterma de CO ₂ a 273 K e com o uso da NLDFT | 72 |
| Figura IV. 6 – Distribuição de tamanho de poros para o carbono ativado WV1050 obtida a partir de isoterma de N ₂ a 77 K e com o uso da NLDFT | 73 |
| Figura IV. 7 – Isotermas de adsorção de componentes puros do GN a 298 K | 75 |
| Figura IV. 8 – Seletividade (α) para C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , CO ₂ e N ₂ em relação ao CH ₄ a 298 K. A linha sólida indica a tendência dos pontos experimentais | 77 |
| Figura IV. 9 – Isotermas de adsorção de GN, metano em GN e de metano puro a 298 K no adsorvente WV1050 | 78 |
| Figura IV. 10 – Composição da fase gás ao longo dos ciclos para CH ₄ (a), C ₂ H ₆ (b), C ₃ H ₈ (c), CO ₂ (d) e N ₂ (e) a 3,5MPa and 298 K. As linhas pontilhadas indicam a tendência dos pontos experimentais | 80 |
| Figura IV. 11 – Massa armazenada (\square) a 3,5 MPa e massa disponibilizada (\circ) a 0,1 MPa, e eficiência de armazenamento para o sistema GNA durante os ciclos | 81 |
| Figura IV. 12 – Volume armazenado (\square) a 3,5 MPa e volume disponibilizado (\circ) a 0,1 MPa por volume de vaso em função do número de ciclos a 298 K | 83 |
| Figura IV. 13 – Isoterma de adsorção de dióxido de carbono a 293 K no carbono ativado WV1050 | 87 |
| Figura IV. 14 – Isoterma de adsorção de metano a 293 K no carbono ativado WV1050 | 88 |
| Figura IV. 15 – Comparativo entre as isotermas de adsorção de CO ₂ e CH ₄ a 293 K no CA WV1050, obtidas na unidade volumétrica montada e na balança de suspensão magnética Rubotherm | 89 |
| Figura IV. 16 – Comparativo entre os ajustes das Equações de Langmuir e Toth para a isoterma experimental de dióxido de carbono a 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas correspondem aos ajustes das equações | 89 |
| Figura IV. 17 – Comparativo entre os ajustes das Equações de Langmuir e Toth para a isoterma experimental de metano a 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos | |

| | |
|--|-----|
| experimentais e linhas correspondem aos ajustes das equações | 90 |
| Figura IV. 18 – Isoterma de adsorção da mistura binária de CO ₂ /CH ₄ a 0,1 MPa e 293 K no CA WV1050 | 92 |
| Figura IV. 19 – Isoterma de adsorção da mistura binária de CO ₂ /CH ₄ a 0,25 MPa e 293 K no CA WV1050 | 92 |
| Figura IV. 20 – Isoterma de adsorção da mistura binária de CO ₂ /CH ₄ a 0,5 MPa e 293 K no CA WV1050 | 93 |
| Figura IV. 21 – Isoterma de adsorção da mistura binária de CO ₂ /CH ₄ a 1,0 MPa e 293 K no CA WV1050 | 93 |
| Figura IV. 22 – Isoterma de adsorção da mistura binária de CO ₂ /CH ₄ a composição fixa de CO ₂ de 10% a 293 K no CA WV1050 | 94 |
| Figura IV. 23 – Isoterma de adsorção da mistura binária de CO ₂ /CH ₄ a composição fixa de CO ₂ de 20% a 293 K no CA WV1050 | 95 |
| Figura IV. 24 – Isoterma de adsorção da mistura binária de CO ₂ /CH ₄ a composição fixa de CO ₂ de 80% a 293 K no CA WV1050 | 95 |
| Figura IV. 25 – Composição de CO ₂ na alimentação por composição de CO ₂ no equilíbrio a 293 K para o carbono ativado WV1050 | 96 |
| Figura IV. 26 – Diagrama x-y para as pressões de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 MPa a 293 K no CA WV1050 | 97 |
| Figura IV. 27 – Seletividade de adsorção do CO ₂ em relação ao CH ₄ a pressão fixa e 293 K para o carbono ativado WV1050 | 98 |
| Figura IV. 28 – Seletividade de adsorção do CO ₂ em relação ao CH ₄ a composição fixa de CO ₂ e 293 K para o carbono ativado WV1050 | 98 |
| Figura IV. 29 – Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura de CO ₂ /CH ₄ a 0,1 MPa e 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL | 100 |
| Figura IV. 30 – Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura de CO ₂ /CH ₄ a 0,25 MPa e 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL | 101 |
| Figura IV. 31 – Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura de CO ₂ /CH ₄ a 0,5 MPa e 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL | 101 |
| Figura IV. 32 – Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura de CO ₂ /CH ₄ a 1,0 MPa e 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL | 102 |
| Figura IV. 33 – Seletividade experimental e calculada por IAST-L por pressão a uma | |

| | |
|---|-----|
| composição fixa de 18% de CO ₂ no CA WV1050 | 104 |
| Figura IV. 34 – Seletividade experimental e calculada por IAST-L por pressão a uma composição fixa de 78% de CO ₂ no CA WV1050 | 105 |

LISTA DE TABELAS

Capítulo II

| | |
|---|----|
| Tabela II. 1 – Características da adsorção física e adsorção química (Ruthven, 1984) | 10 |
| Tabela II. 2 – Alguns modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção para componentes puros | 14 |
| Tabela II. 3 – Propriedades físicas do metano (Lozano-Castelló <i>et al.</i> , 2002a) | 19 |
| Tabela II. 4 – Condições e propriedades de diferentes modos de armazenamento de metano (Lozano-Castelló <i>et al.</i> , 2002a) | 21 |

Capítulo III

| | |
|---|----|
| Tabela III. 1 – Características dos gases utilizados como adsorbatos | 37 |
| Tabela III. 2 – Composição do gás natural utilizado nos experimentos | 37 |
| Tabela III. 3 – Informações técnicas da balança de suspensão magnética | 42 |

Capítulo IV

| | |
|---|-----|
| Tabela IV. 1 – Sumário das propriedades texturais da amostra de carvão WV1050 | 74 |
| Tabela IV. 2 – Média dos valores de seletividade do componente i em relação ao metano (C1) | 78 |
| Tabela IV. 3 – Volumes das zonas de dosagem e de adsorção obtidos a partir de expansões com hélio | 85 |
| Tabela IV. 4 – Média dos volumes de cada seção e erro e desvio padrão das medições | 86 |
| Tabela IV. 5 – Parâmetros das Equações de Langmuir e Toth ajustadas às isotermas de CO ₂ e CH ₄ a 293 K no CA WV1050 | 91 |
| Tabela IV. 6 – Erro médio relativo para os ajustes das Equações de Langmuir e Toth | 91 |
| Tabela IV. 7 – Erro relativo médio entre dados experimentais e preditos para o equilíbrio de adsorção de CO ₂ /CH ₄ no CA WV1050 | 103 |

NOMENCLATURA

LETRAS

| <i>Símbolo</i> | <i>Descrição</i> | <i>Unidade SI</i> |
|--------------------------|---|---|
| a_{20} | parâmetro não-linear da Equação de Bender | - |
| a_{BET} | área superficial BET | $m^2 \cdot g^{-1}$ |
| A | área superficial do adsorvente | $m^2 \cdot g^{-1}$ |
| A_P | potencial de adsorção de Polanyi | $J \cdot mol^{-1}$ |
| b | parâmetro das isotermas de Langmuir e Toth | - |
| B, c, d, e, f, g e h | parâmetros da Equação de Bender | - |
| B^0 e B^1 | parâmetros do segundo coeficiente do Virial | - |
| C | parâmetro da equação de BET | - |
| D | constante empírica da equação DR | - |
| E | energia característica de um sistema adsorbato-adsorvente | $J \cdot mol^{-1}$ |
| $f(w)$ | função de distribuição de tamanho de poro | $cm^3 \cdot \text{Å}^{-1} \cdot g^{-1}$ |
| L | constante de Avogrado | mol^{-1} |
| M | massa molar do gás | $g \cdot mol^{-1}$ |
| m_{ads} | massa de gás natural adsorvida | kg |
| m_{armz} | massa de gás natural armazenado no vaso | kg |
| $m_{amostra}$ | massa de adsorvente regenerado | kg |
| m_{CA} | massa de carbono ativado regenerado | kg |
| m_{ex} | massa adsorvida em excesso | $g \cdot g^{-1}$ |
| m_F | massa do cilindro preenchido com carbono ativado não-regenerado | kg |
| $m_{gás}$ | massa de gás natural não adsorvida | kg |
| M_{GN} | massa molar do gás natural bruto | $g \cdot mol^{-1}$ |
| M_{N_2} | massa molar do nitrogênio | $g \cdot mol^{-1}$ |
| m_S | massa do cilindro protótipo vazio | kg |
| m_T | massa total do porta-amostra | g |
| Δm | variação de massa registrada pela balança | g, kg |
| Δm_r | perda de massa durante a regeneração | kg |
| n | número de moles | mol |
| N | número total de pontos | - |
| n_{ads} | número de moles adsorvidos | $mol \cdot kg^{-1}$ |
| $n_i(P_i)$ | número de moles adsorvidos do componente i na pressão parcial do componente i | mol |
| n_i^0 | número de moles iniciais do componente i | mol |

| | | |
|---------------|---|---|
| n_i^f | número de moles para cada componente após equilíbrio | mol |
| n_{total}^o | número de moles totais na dosagem | mol |
| n_{total}^f | número de moles total após equilíbrio | mol |
| n_m | número de moles adsorvidos numa monocamada | mol.kg ⁻¹ |
| $n_{p(mic)}$ | número de moles adsorvidos nos microporos | mol.g ⁻¹ |
| $N(P/P_0)$ | isoterma de adsorção experimental | mol.g ⁻¹ |
| $N(P/P_0, w)$ | isoterma individual de um poro de tamanho w | mol.g ⁻¹ |
| P | pressão parcial do sorbato na fase fluida | MPa |
| P_0 | pressão de saturação do sorbato | MPa |
| P^o | pressão de inicial de hélio na expansão | MPa |
| P^o_{mist} | pressão inicial da mistura de gases | MPa |
| $P^o_i(\pi)$ | pressão hipotética do componente puro i na mesma pressão de espalhamento da mistura | J.m ⁻² |
| P^f | pressão final depois da primeira expansão | MPa |
| P^{f2} | pressão final na segunda expansão | MPa |
| P_i | pressão parcial do componente i | MPa |
| P_r | pressão reduzida | MPa |
| P_s | pressão na STP | MPa |
| Q_1 | massa armazenada no primeiro ciclo | kg |
| q_{eq} | concentração da fase adsorvida | mol.kg ⁻¹ |
| $q_{eq,i}$ | concentração do componente i na fase adsorvida | mol.kg ⁻¹ |
| $q_{exp,i}$ | quantidade adsorvida experimental | mol.kg ⁻¹ |
| q_i | quantidade adsorvida do componente i na mistura | mol.kg ⁻¹ |
| q_j | quantidade adsorvida do componente j na mistura | mol.kg ⁻¹ |
| $q_{máx}$ | quantidade máxima que pode ser adsorvida | mol.kg ⁻¹ |
| $q_{pred,i}$ | quantidade adsorvida predita por modelos de adsorção | mol.kg ⁻¹ |
| q_{total} | quantidade adsorvida total | mol.kg ⁻¹ |
| Q_ϕ | massa armazenada no ciclo ϕ | kg |
| R | constante universal dos gases ideais | MPa.cm ³ .mol ⁻¹ .K ⁻¹ , J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| t | parâmetro de heterogeneidade do sistema da equação de Toth | - |
| T | temperatura | K |
| T^o | temperatura inicial na expansão | K |
| T^o_{mist} | temperatura inicial da mistura de gases | K |

| | | |
|-------------------|---|-----------------------------------|
| T^f | temperatura final depois da primeira expansão | K |
| T^{f2} | temperatura final na segunda expansão | |
| T_r | temperatura reduzida | K |
| T_s | temperatura na STP | K |
| V | volume adsorvido na pressão relativa | $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| V_0 | volume total que pode ser adsorvido | $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| V_a | volume de sólido adsorvente | cm^3 |
| V_{ads} | volume total de poros | $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| V_{armz} | volume de gás natural armazenado | cm^3 |
| V_b | volume dos componentes suspensos da balança | $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| V_{cal} | volume de calibração | cm^3 |
| $V_{dosagem}$ | volume da zona de dosagem | cm^3 |
| $V_{p(mic)}$ | volume de microporos | $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| V_P | volume interno do vaso protótipo | dm^3 |
| V_s | volume específico de sólidos | $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
| V_V | volume de vazios do leito | dm^3 |
| $V_{zonadsorção}$ | volume da zona de adsorção | cm^3 |
| W | massa adsorvida na pressão P | $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |
| W_0 | massa total que pode ser adsorvida | $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |
| W_{0mic} | massa total adsorvida nos microporos | $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ |
| w | tamanho de poro | Å |
| w_p | tamanho médio de poro | Å |
| x_i | composição da fase adsorvida | - |
| $y_{ads,Ci}$ | fração mássica do componente i do gás natural na fase adsorvida | - |
| $y_{armz,Ci}$ | fração mássica do componente i do gás natural que é carregada no cilindro | - |
| $y_{gás,Ci}$ | fração mássica do componente i do gás natural na fase gás | - |
| y_i | fração molar do componente i na mistura | - |
| $\gamma_i(\pi)$ | coeficiente de atividade da fase adsorvida | - |
| Z | fator de compressibilidade | - |
| Z_{mist}^o | fator de compressibilidade inicial da mistura de gases | - |
| Z_i | fator de compressibilidade do componente i na pressão e temperatura do ensaio | - |
| Z_{mist}^f | fator de compressibilidade da mistura após o equilíbrio | - |

LETRAS GREGAS

| <i>Símbolo</i> | <i>Descrição</i> | <i>Unidade SI</i> |
|------------------|---|----------------------|
| $\alpha_{Ci/C1}$ | seletividade de adsorção do componente i em relação ao metano | - |
| α_{ij} | seletividade de adsorção do componente i em relação ao j | - |
| β | coeficiente de afinidade adsorbato-adsorvente | - |
| σ | área ocupada por uma molécula adsorvida | nm ² |
| $\eta(\%)$ | eficiência do sistema GNA no ciclo φ | - |
| π | pressão de espalhamento | J.m ⁻² |
| π_i | pressão de espalhamento do componente i | J.m ⁻² |
| π^* | pressão de espalhamento reduzida | J.m ⁻² |
| π^*_L | pressão de espalhamento reduzida utilizando a Equação de Langmuir | J.m ⁻² |
| π^*_T | pressão de espalhamento reduzida utilizando a Equação de Toth | J.m ⁻² |
| ρ | densidade do fluido | g.cm ⁻³ |
| ρ_b | densidade de empacotamento do leito | g.cm ⁻³ |
| ρ_{Ci} | densidade do componente i presente no gás natural | g.cm ⁻³ |
| ρ_{GN} | densidade do gás natural | g.cm ⁻³ |
| ρ_{He} | massa específica do hélio | g.cm ⁻³ |
| ρ_m | densidade molar do fluido | mol.cm ⁻³ |
| $\rho_{N2(l)}$ | densidade do nitrogênio líquido a 77 K e 0,1 MPa | g.cm ⁻³ |
| ω | fator acêntrico de Pitzer | - |

Siglas

| | |
|-------|--|
| ANP | Agência Nacional do Petróleo |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| CA | Carbônio Ativado |
| CNTP | Condições Normais de Temperatura e Pressão |
| DEA | Dietanolamina |
| DOE | Departamento de Energia dos Estados Unidos da América |
| DR | Dubinin-Radushkevich |
| EL | Langmuir Estendido |
| FCC | Craqueamento Catalítico Fluidizado |
| GN | Gás Natural |
| GNA | Gás Natural Adsorvido |
| GNC | Gás Natural Comprimido |
| GNL | Gás Natural Liquefeito |
| GNV | Gás Natural Veicular |
| IAST | Teoria da Solução Adsorvida Ideal |
| IUPAC | <i>International Union of Pure Applied Chemistry</i> |
| MEA | Monoetanolamina |
| MDEA | Metildietanolamina |
| MOF | <i>Metal-Organic Framework</i> |
| NLDFT | Teoria do Funcional da Densidade Não Local |
| PSA | <i>Pressure Swing Adsorption</i> |
| PSD | Distribuição de Tamanho de Poro |
| STP | Condições Padrões de Temperatura e Pressão (293 K e 0,1 MPa) |
| TSA | <i>Temperature Swing Adsorption</i> |

ÍNDICE

| | |
|------------------------|------|
| Resumo | vi |
| Abstract | vii |
| Lista de Figuras | viii |
| Lista de Tabelas | xii |
| Nomenclatura | xiii |

Capítulo I - Introdução

| | |
|--|----|
| I. 1. Relevância | 02 |
| I. 2. Objetivos do Trabalho | 04 |
| I. 3. Descrição dos Conteúdos da Dissertação | 05 |

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

| | |
|---|----|
| II. 1. Fundamentos e Aspectos Gerais da Adsorção de Gases | 07 |
| II. 1.1. Adsorção Física e Química | 09 |
| II. 1.2. Isoterma de Equilíbrio de Adsorção | 11 |
| II. 2 Gás Natural | 15 |
| II. 2.1. Transporte e Armazenamento de Gás Natural | 18 |
| II. 2.2. Tecnologia de Gás Natural Adsorvido | 20 |
| II. 2.2.1. Adsorventes para Armazenamento de GNA | 24 |
| II. 2.2.2. Desafios da Tecnologia GNA | 26 |
| II. 2.3. Purificação do Gás Natural | 31 |
| II. 2.3.1. Tecnologias de Remoção do CO ₂ do Gás Natural | 32 |
| II. 2.3.2. Adsorventes para Separação do CO ₂ do Gás Natural | 33 |

Capítulo III – Materiais, Métodos e Modelo

| | |
|---|----|
| III. 1. Materiais | 36 |
| III. 1.1. Adsorvente | 36 |
| III. 1.2. Adsorbatos | 36 |
| III. 1.3. Aparato Experimental | 38 |
| III. 1.3.1. Protótipo de Armazenamento de GNA | 38 |

| | |
|--|----|
| III. 1.3.2. Unidade Volumétrica Multicomponente | 40 |
| III. 1.3.3. Balança de Suspensão Magnética | 42 |
| III. 1.3.4. Analisador Textural de Adsorventes | 43 |
| III. 2. Métodos | 44 |
| III. 2.1. Caracterização Textural do Adsorvente | 44 |
| III. 2.1.1. Área Superficial Específica | 44 |
| III. 2.1.2. Volume Total de Poros | 45 |
| III. 2.1.3. Volume de Microporos | 46 |
| III. 2.1.4. Tamanho Médio de Poros | 47 |
| III. 2.1.5. Distribuição de Tamanho de Poros | 48 |
| III. 2.2. Ensaios de Carga e Descarga de GNA | 49 |
| III. 2.2.1. Isotermas de Adsorção de Componentes puros do GN | 49 |
| III. 2.2.2. Caracterização do Sistema GNA e Preparação para os Ciclos | 51 |
| III. 2.2.3. Seletividade e Ciclos de Carga e Descarga | 53 |
| III. 2.3. Estudo de Adsorção de Componentes Binários em Carbono Ativado | 56 |
| III. 2.3.1. Calibração da Unidade Volumétrica | 56 |
| III. 2.3.2. Ensaios de Equilíbrio de Adsorção | 58 |
| III. 2.3.3. Predição das Isotermas de Adsorção de Binários | 62 |

Capítulo IV – Resultados e Discussões

| | |
|---|----|
| IV. 1. Determinação das Propriedades do Adsorvente | 68 |
| IV. 1.1. Determinação da Área Superficial Específica | 68 |
| IV. 1.2. Determinação do Volume Total de Poros | 70 |
| IV. 1.3. Determinação do Volume de Microporos | 70 |
| IV. 1.4. Determinação do Tamanho Médio de Poros | 71 |
| IV. 1.5. Distribuição de Tamanho de Poros | 72 |
| IV. 1.6. Determinação do Volume Específico de Sólidos | 73 |
| IV. 1.7. Sumário das Propriedades Texturais do Adsorvente | 74 |
| IV. 2. Ensaios de Carga e Descarga de GNA | 74 |
| IV. 2.1. Leito Adsorvente do Sistema GNA | 74 |
| IV. 2.2. Isotermas de Adsorção de Componentes puros do GN | 75 |

| | |
|--|----|
| IV. 2.3. Análise da Seletividade de Adsorção | 76 |
| IV. 2.4. Ciclos de Carga e Descarga | 79 |
| IV. 3. Estudo da Adsorção de Componentes Binários em Carbono Ativado | 84 |
| IV. 3.1. Volumes Internos da Unidade Volumétrica (Calibração do Sistema) | 85 |
| IV. 3.2. Volume de Sólido Adsorvente e Massa de Adsorvente | 86 |
| IV. 3.3. Isotermas de Adsorção de Componentes Puros a partir da Unidade Volumétrica | 87 |
| IV. 3.4. Isotermas de Adsorção de Componentes Binários CO ₂ /CH ₄ a partir da Unidade Volumétrica | 91 |
| IV. 3.5. Seletividade de Adsorção de CO ₂ /CH ₄ em Carbono Ativado | 97 |
| IV. 3.6. Predições de Isotermas de Adsorção de Componentes Binários CO ₂ /CH ₄ a partir de Modelos de Adsorção | 99 |

Capítulo V – Conclusões e Sugestões

| | |
|--|-----|
| V. 1. Conclusões | 107 |
| V. 2. Sugestões para Trabalhos Futuros | 109 |

Capítulo VI – Referências Bibliográficas

| | |
|---|-----|
| VI. 1. Referências Bibliográficas | 111 |
|---|-----|

CAPÍTULO I

Introdução

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

I. 1. Relevância

O gás natural (GN) vem se tornando uma alternativa importante para a difusão e diversificação da matriz energética mundial. A demanda de GN cresce num ritmo elevado e maior até do que o da capacidade de expansão da oferta. O consumo desse gás em todo o mundo, segundo projeção elaborada pelo Departamento de Energia dos EUA (DOE), aumentará 44% e passará de 3,1 trilhões de metros cúbicos em 2007 para 4,4 trilhões de metros cúbicos em 2035 ([U.S. Energy Information Administration, 2010](#)). No cenário brasileiro, a Petrobras continua investindo prioritariamente no desenvolvimento de sua capacidade de produção de petróleo e gás natural. Em 2009, os investimentos totais alcançaram R\$ 70.757 milhões, representando um aumento de 33% sobre os recursos aplicados em 2008 ([Petrobras, 2009a](#)). Tais investimentos reforçam iniciativas de estudo de novas tecnologias que tornem ainda mais acessível o uso do gás natural.

Entre as principais propriedades do gás natural que justificam esse potencial interesse e estímulo à sua difusão, podemos citar: índices bem menores de emissão de poluentes comparado aos demais combustíveis fósseis, reservas abundantes, relativo baixo preço e a particularidade de possibilitar maior vida útil dos equipamentos ([Bastos-Neto, 2005](#)).

No entanto, as aplicações do GN como combustível sob condições de pressão e temperatura ambiente são limitadas e pouco atrativas, principalmente, devido à sua baixa densidade energética ([Menon e Komarneni, 1998](#); [Yang et al., 2005](#)). Assim, o maior problema que se opõe ao crescente estímulo à oferta e ao consumo de GN é o seu elevado custo de transporte, devido à dificuldade de armazená-lo e de alcançar altas densidades energéticas em recipientes adequados.

A forma mais usual de armazenar esse combustível é na forma comprimida (GNC), que envolve a compressão a pressões muito elevadas e/ou a refrigeração a temperaturas muito baixas, o que encarece excessivamente o procedimento. Além disso, na temperatura ambiente, essa forma de armazenamento exige o uso de tanques especiais, com geometria restrita e peso elevado para suportar pressões geralmente em torno de 20 MPa. Por outro lado, o armazenamento do gás natural na forma adsorvida (GNA) requer o uso de pressões bem

inferiores (3,5 a 4,0 MPa) e a temperatura ambiente (Ridha *et al.*, 2007b). Isso significa menores custos com a construção do vaso e com compressão, além de maior segurança.

Para que a tecnologia GNA seja considerada economicamente viável, é necessário que alguns fatores que podem afetar negativamente a capacidade de armazenamento sejam estudados e que essa influência seja minimizada. Um dos principais problemas responsáveis pela diminuição da eficiência de um sistema GNA é a influência da composição do GN durante os sucessivos ciclos de carga e descarga. Infelizmente, existem poucos estudos experimentais (Golovoy e Blais, 1983; Pupier *et al.*, 2005; Ridha *et al.*, 2007a) que quantificam e analisam a evolução do desempenho de um sistema GNA quando em operação em longo prazo.

As impurezas presentes no GN, além de poderem diminuir as quantidades armazenadas e disponibilizadas desse gás em um vaso de armazenamento, apresentam outros problemas que podem tornar o GN menos competitivo e dificultar a sua maior difusão. Entre as impurezas do gás natural, o CO₂ apresenta-se como a maior. Sua presença diminui o poder calorífico do GN, por unidade de volume, e na presença de água torna-se corrosivo às linhas de gasoduto e equipamentos (Cavenati *et al.*, 2006; Bastin *et al.*, 2008; Finsy *et al.*, 2009). Estima-se que o teor de CO₂ presente no gás natural deva ser reduzido abaixo de 2% antes de passar pelas linhas de gasodutos (Ghoufi *et al.*, 2009).

A separação do dióxido de carbono do gás natural tem sido realizada através de várias tecnologias, tais como absorção, destilação criogênica, separação por membrana e adsorção (Bae *et al.*, 2008). No entanto, por mais de 60 anos, processos de absorção usando amina tem sido utilizados para a separação de CO₂ do gás natural e de gases de queima (Yang *et al.*, 2008; Finsy *et al.*, 2009). Esta remoção de CO₂ é realizada por borbulhamento de amina em contato gás-líquido a 323-333 K e, em seguida, a alcanolamina saturada é regenerada a 383-403 K (Rao e Rubin, 2002). Apesar desse amplo uso na indústria, esse processo tem várias desvantagens, incluindo alto consumo de energia, baixa capacidade de carregamento de CO₂, alta corrosão de equipamento, degradação da amina por SO₂, NO₂, HCl, HF e O₂, dos gases de queima, e ainda requer muita atenção dos operadores (Cavenati *et al.*, 2006; Finsy *et al.*, 2009).

Adsorção seletiva do CO₂ na purificação do gás natural (sistema CO₂/CH₄) vem também se tornando objeto de estudo de muitos trabalhos (Babarao *et al.*, 2007; Babarao *et al.*, 2009; Finsy *et al.*, 2009; Ghoufi *et al.*, 2009). Métodos de separação por adsorção, tais

como *Pressure Swing Adsorption* (PSA) são promissores, devido aos seus simples e fáceis controles, baixos custos de operação e de investimentos de capital, e às superiores eficiências de energia (Bae *et al.*, 2008). Dessa forma, há a necessidade de se obter dados fundamentais de adsorção dessa mistura de gases para se verificar o comportamento desses componentes durante a adsorção e para avaliar potenciais adsorventes para separação a partir de cálculos de seletividade de adsorção. Além disso, o entendimento dessas relações de equilíbrio de adsorção é de fundamental importância para o projeto e otimização de unidades industriais do tipo PSA, que realizam separação/purificação em fase gasosa de modo contínuo.

O presente estudo pretende simular uma situação prática a partir de um sistema de armazenamento de GNA, no qual um determinado gás natural é carregado e disponibilizado durante vários ciclos de carga e descarga. Além disso, verificar a influência dos diferentes componentes do GN sobre o desempenho do sistema ao longo desses ciclos. Este trabalho compreende também um estudo teórico-experimental das relações de equilíbrio termodinâmico que governam os processos de adsorção de misturas dos gases CO₂ e CH₄ em carbono ativado (CA), visando ao entendimento do comportamento de cada um desses componentes e dos modelos de adsorção aplicados a essa mistura.

I. 2. Objetivos do Trabalho

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o desempenho de um sistema GNA durante sucessivos ciclos de carga e descarga e, em especial, verificar a influência da composição do GN na desativação do adsorvente durante esses ciclos. Esse trabalho pretende ainda avaliar o comportamento do dióxido de carbono na adsorção da mistura de gases CO₂/CH₄ em carbono ativado a partir da determinação de dados de adsorção desse binário em diferentes condições. Para tanto, é necessário seguir os seguintes passos:

- a) Selecionar uma amostra de adsorvente para ser utilizada num vaso protótipo de armazenamento de GNA e nos ensaios de adsorção de binários, e realizar as análises de características texturais e de equilíbrio de adsorção para esta amostra;
- b) Levantar dados de equilíbrio de adsorção para os componentes individuais do gás natural, através da aplicação de metodologias de tratamento de dados obtidos a partir de ensaios de adsorção em uma balança de suspensão magnética;

- c) Realizar ensaios de ciclos de carga e descarga de gás natural em um vaso de armazenamento com um leito de carbono ativado;
- d) Obter dados experimentais de pressão, temperatura e quantidade armazenada para um vaso protótipo de GNA;
- e) Analisar efeitos da composição do gás natural e dos contínuos ciclos de carga e descarga sobre a eficiência de um reservatório de GNA;
- f) Determinar dados de equilíbrio de adsorção da mistura binária de dióxido de carbono e metano em carbono ativado a diferentes pressões;
- g) Obter as seletividades de adsorção de dióxido de carbono em relação ao metano, a diferentes pressões e composições de mistura, para a amostra de carbono ativado;
- h) Confrontar os dados de equilíbrio de adsorção da mistura de dióxido de carbono e metano e as seletividades experimentais, com os dados e seletividades preditos a partir de modelos de equilíbrio de adsorção.

I. 3. Descrição dos Conteúdos da Dissertação

O Capítulo I apresenta a relevância do presente trabalho, assim como os objetivos a serem alcançados. O Capítulo II apresenta alguns fundamentos sobre o fenômeno de adsorção para uma melhor compreensão desse trabalho, assim como uma revisão do que vem sendo estudado em relação às temáticas dessa dissertação. No Capítulo III são apresentados os materiais utilizados para a realização dos experimentos e os métodos empregados para obtenção das informações necessárias para o desenvolvimento desse estudo. O Capítulo IV traz os resultados e as devidas discussões sobre os dados obtidos. No Capítulo V, apresentam-se as conclusões do presente estudo e algumas sugestões para futuros trabalhos. E, por fim, no Capítulo VI são citadas todas as referências utilizadas no decorrer dessa dissertação.

CAPÍTULO II

Revisão Bibliográfica

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II. 1. Fundamentos e Aspectos Gerais da Adsorção de Gases

A adsorção é fundamentalmente um fenômeno termodinâmico espontâneo e exotérmico, no qual as moléculas de um fluido se aderem a uma superfície, geralmente de um sólido, sem a necessidade de uma reação química. O desequilíbrio eletrostático originado pela irregularidade, a nível molecular, de uma superfície é capaz de gerar um campo de força, no ambiente ao seu redor, que atrai as moléculas de um fluido em contato com essa superfície por um tempo finito. Adsorção, portanto, ocorre sempre que uma superfície sólida é exposta a um gás ou líquido, e a princípio a qualquer temperatura e pressão e para uma infinidade de espécies químicas (Rouquerol *et al.*, 1999; Keller e Staudt, 2005). Dessa forma, a adsorção consiste no enriquecimento de um ou mais componentes na região de interface sólido-fluido ou no aumento da densidade de um determinado fluido nas vizinhanças dessa interface. Assim, esse fenômeno depende de toda a extensão da zona interfacial, ou seja, é diretamente proporcional a área superficial do sólido (Rouquerol *et al.*, 1999).

As moléculas adsorvidas podem ter seu lugar na superfície do sólido e retornar para a fase gasosa. Este fenômeno é chamado de dessorção. Quando se observa o equilíbrio dinâmico entre o número de moléculas adsorvidas e dessorvidas em um determinado intervalo de tempo, temos o chamado equilíbrio de adsorção. Se esses fluxos de moléculas adsorvidas ou dessorvidas não coincidem, tem-se um processo de adsorção ou um processo de dessorção (Keller e Staudt, 2005).

Denomina-se adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção; adsortivo, o fluido em contato com o sólido adsorvente; e adsorbato, a(s) espécie(s) química(s) retida(s) pelo adsorvente em sua superfície e que apresentam uma fase termodinâmica distinta da fase apresentada pelo adsortivo. Já a expressão adsortivo de Gibbs, consiste nas moléculas de adsortivo que não interagem com o adsorvente e podem ou não existirem dentro ou fora da superfície do adsorvente. A Figura II.1 apresenta uma ilustração do fenômeno de adsorção a partir de um sólido poroso em contato com uma mistura de dois componentes.

Dependendo do tipo de material, um adsorvente pode apresentar distintas áreas de superfície, volumes e tamanhos de poros, além de diferentes distribuições de tamanhos de

poros. Tais poros podem ser classificados em três categorias segundo a *International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC): microporo, poro de diâmetro interno menor que 2 nm; mesoporo, poro de diâmetro interno entre 2 nm e 50 nm; e macroporo, poro de diâmetro interno maiores que 50 nm (Sing *et al.*, 1985).

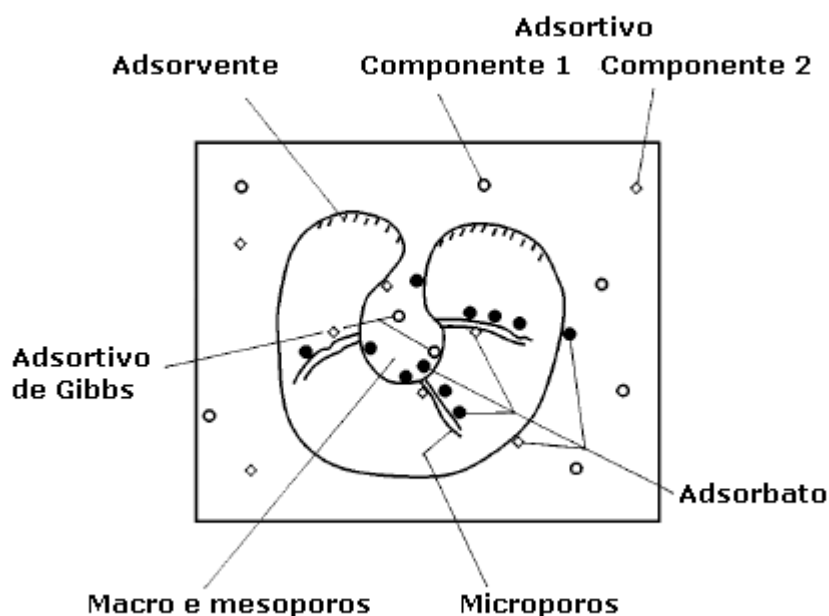


Figura II. 1 – Ilustração de um sistema de adsorção composto por uma mistura de dois componentes (modificado de Keller *et al.*, 1999).

A separação por adsorção é baseada em três distintos mecanismos: estérico, de equilíbrio e cinético. No mecanismo estérico, o sólido poroso tem poros tais que suas dimensões só permitem a entrada de moléculas de tamanho adequado, impedindo, portanto, a passagem de moléculas maiores que o tamanho de seus poros. O mecanismo de equilíbrio é baseado no sólido apresentar diferentes habilidades em acomodar diferentes espécies, o que reflete em uma maior preferência de adsorção por determinados componentes. No mecanismo cinético, as diferentes taxas de difusão de diferentes espécies nos poros do adsorvente podem promover uma separação desde que se controle o tempo de exposição dessas espécies com o sólido poroso (Do, 1998).

Adsorção é de grande importância tecnológica. Amplamente utilizada nas áreas de catálise, purificação de água e ar, dessalinização, remoção de odores, dentre vários processos de separação de misturas, a adsorção ganhou notoriedade dentro do conjunto de processos

unitários, especialmente como uma alternativa em situações onde a destilação convencional se revela ineficiente e/ou onerosa. Além disso, fenômenos de adsorção desempenham um papel vital em muitos mecanismos biológicos e em reações de estado sólido (Rouquerol *et al.*, 1999; Bastos-Neto, 2005; Keller e Staudt, 2005).

Outros motivos pelos quais o uso da técnica de adsorção é de grande importância são: o armazenamento de gases e a caracterização das propriedades de superfície e textura de sólidos, tais como pigmentos, cimentos, e outros. Em particular, a adsorção de gases se tornou um dos procedimentos mais amplamente utilizados para determinar a área de superfície e a distribuição de tamanho de poros de uma variedade diversificada de materiais porosos (Rouquerol *et al.*, 1999; Keller e Staudt, 2005).

II. 1.1. Adsorção Física e Química

Dependendo do tipo de forças envolvidas entre a superfície sólida e o fluido, a adsorção pode ser classificada como física (fisissorção) ou química (quimissorção). As forças de adsorção dependem diretamente tanto da natureza do sólido como do adsorbato, podendo ser classificadas em três tipos (Castellan, 1978; Araújo, 2004):

- Forças de dispersão-repulsão (van der Waals);
- Forças eletrostáticas (polarização, dipolo, quadripolo);
- Forças de interação adsorbato-adsorbato.

Forças de fisissorção são responsáveis pela condensação de vapores e as divergências de comportamento de gás ideal, enquanto que interações de quimissorção são essencialmente responsáveis pela formação de combinações químicas (Rouquerol *et al.*, 1999).

De um modo geral, a adsorção física envolve forças mais fracas, geralmente de van der Waals e/ou interações moleculares do tipo dipolo permanente e dipolo induzido. Esse tipo de adsorção comporta-se semelhantemente a um fenômeno de condensação e apresenta um calor de adsorção pequeno (da ordem de 10 kcal/mol). A adsorção física não apresenta nenhuma alteração na natureza das espécies envolvidas o que indica que é um fenômeno de caráter não específico. A temperatura ambiente e a temperaturas mais elevadas é um fenômeno não-localizado, ou seja, as moléculas adsorvidas não estão localizadas em posições específicas na superfície do sólido. No entanto, a temperaturas muito baixas, este caráter se

modifica e o adsorbato deve vencer algumas barreiras de potencial sendo observada certa localização preferencial. A altas pressões relativas, a fisissorção geralmente ocorre em multicamadas (Ruthven, 1984; Rouquerol *et al.*, 1999).

A adsorção química envolve a formação de ligações químicas entre as valências livres do sólido e do adsorbato, sendo que o calor de adsorção é da ordem de grandeza dos calores de reação. O processo de adsorção ocorre por rearranjo de forças e é restrito à primeira camada superficial do adsorvente (monocamada). A quimissorção é localizada, ou seja, as moléculas adsorvidas estão fixas na superfície do adsorvente. É um tipo de adsorção usualmente irreversível. Uma energia de ativação é freqüentemente envolvida na quimissorção e, à baixa temperatura, o sistema pode não ter energia térmica suficiente para atingir equilíbrio termodinâmico (Rouquerol *et al.*, 1999; Dantas, 2009).

A Tabela II.1 sumariza e compara algumas características da adsorção física e química. Nos processos de separação por adsorção, a fisissorção é preferível, visto que é um fenômeno reversível, facilitando a recuperação dos componentes por dessorção. Já os processos que envolvem catálise heterogênea normalmente se baseiam na adsorção química, por exemplo: Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC), a hidroisomerização, a alquilação do benzeno, a isomerização de xilenos, entre outros (Araújo, 2004).

Tabela II. 1 – Características da adsorção física e adsorção química (Ruthven, 1984).

| Adsorção Física | Adsorção Química |
|---|--|
| Baixo calor de adsorção (2 ou 3 vezes menor que o calor latente de vaporização) | Alto calor de adsorção (2 ou 3 vezes maior que o calor latente de vaporização) |
| Não específica | Altamente específica |
| Significativa apenas a baixas temperaturas | Possível sob grandes faixas de temperatura |
| Ocorre tanto em mono como em multicamada | Somente monocamada |
| Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização | Com transferência de elétrons e formação de ligação química com a superfície |
| Rápida, pouco ativada e reversível | Ativada, pode ser lenta e irreversível |
| Não há dissociação das espécies adsorvidas | Normalmente ocorre dissociação |

II. 1.2. Isoterma de Equilíbrio de Adsorção

O equilíbrio de adsorção representa a chave mais importante para o entendimento de um processo adsorvivo. Os dados de equilíbrio de adsorção são fundamentais para a determinação da quantidade adsorvida, ou seja, a quantidade em massa ou em moles de um determinado fluido retido na superfície de um sólido adsorvente. A relação, à temperatura constante, entre a quantidade adsorvida e a pressão ou concentração de equilíbrio, é conhecida como isoterma de adsorção (Do, 1998; Rouquerol *et al.*, 1999).

Normalmente, os dados de equilíbrio de adsorção de gases são representados na forma de isotermas. A determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorvato/adsorvente e a forma dessa isoterma é altamente dependente da natureza do adsorvente. Brunauer, Deming, Deming e Teller propuseram a classificação BDDT (Brunauer *et al.*, 1940), na qual as isotermas são classificadas em cinco tipos. Posteriormente, um sexto tipo de isoterma foi identificado por Sing (1982), e as seis isotermas representam a classificação atual da IUPAC.

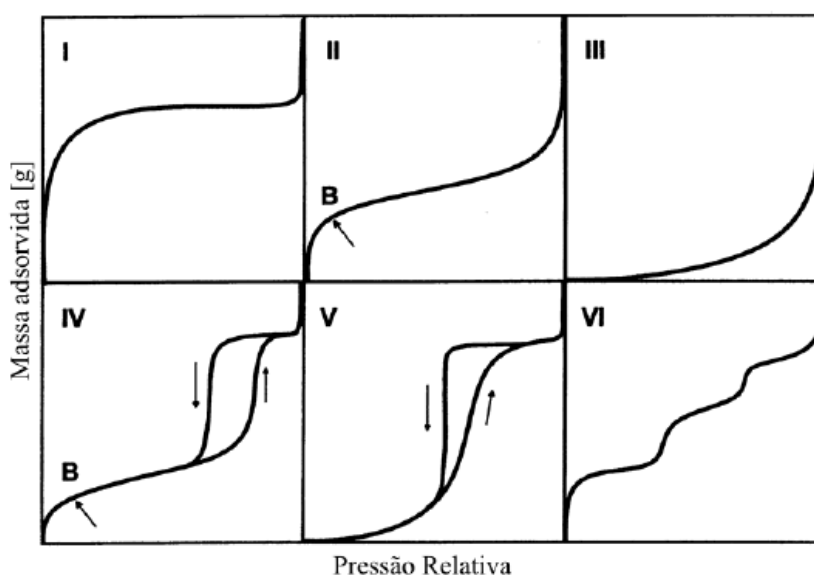


Figura II. 2 – Ilustração típica da relação entre a pressão da fase fluida e a quantidade adsorvida, num conjunto de isotermas de equilíbrio de adsorção.

As isotermas do tipo I ocorrem quando a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. Caracteriza sistemas que apresentam microporos, onde os poros excedem um pouco o diâmetro molecular do adsorbato.

As isotermas do tipo II e IV resultam de adsorventes nos quais há uma extensa variação de tamanhos de poros. Ocorrem em adsorventes com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm). O ponto de inflexão ou “joelho” (ponto B na Figura II.2) corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Isotermas do tipo II são exemplos comuns do comportamento observado na adsorção física. Em valores baixos de pressão relativa ocorre a formação da monocamada e, à medida que o valor de P/P_0 se aproxima da unidade, ocorre a condensação capilar. A formação de duas camadas superficiais adsorvidas é característica de isotermas do tipo IV, onde uma camada encontra-se sobre a superfície plana e a outra nas paredes de um poro cujo diâmetro é muito maior que o diâmetro molecular do adsorvato. Efeitos de histerese são usualmente encontrados nas isotermas do tipo IV e estão associados à condensação capilar em mesoporos. Uma inclinação acentuada, nestes dois tipos de isotermas, para pequenos valores de P/P_0 , indica a presença de microporos associados aos mesoporos (Araújo, 2004; Dantas, 2009).

As isotermas do tipo III e V são raras e ocorrem quando as atrações entre as moléculas adsorvidas são mais fortes que as interações adsorbato-superfície. Essas isotermas são características de sólidos não porosos ou macroporosos (Araújo, 2004).

Por fim, as isotermas do tipo VI representam a adsorção em multicamadas de gases nobres sobre sólidos altamente uniformes e, portanto, são raras. Cada camada é adsorvida em uma determinada faixa de pressão relativa. Essas isotermas tratam de processos de adsorção cooperativos, que contribuem para que cada camada atue positivamente na formação da camada seguinte, mediante interações laterais entre as moléculas.

Quando um gás entra em contato com um sólido adsorvente, as forças de atração intermoleculares gás-sólido criam uma região próxima à superfície sólida onde a densidade local e composição do adsorbato são diferentes daquelas na fase gasosa (*bulk*). A região é chamada de fase adsorvida e pode se estender a uma distância de vários diâmetros de moléculas de adsorbato da superfície sólida (Sircar, 1999). Infelizmente, o tamanho e estrutura da fase adsorvida assim como os valores de densidade e composição do adsorbato dentro da fase adsorvida não podem ser medidos experimentalmente. Estas propriedades são funções desconhecidas da pressão, temperatura e composição da fase gasosa.

A presença do campo de força do sólido, que tem sua magnitude diminuída com o aumento da distância, influencia diretamente na rápida variação das propriedades da fase

gasosa imediatamente adjacente. Mesmo não havendo descontinuidade nesta variação, a grande problemática da abordagem do fenômeno se encontra na falta de precisão para se determinar a distância para dentro da fase gasosa na qual os efeitos do sólido são sentidos (Bastos-Neto, 2005).

Diante deste problema, J. Willard Gibbs idealizou uma superfície matemática que representasse a interface entre a fase adsorvida e a fase gasosa e que fosse tratada como uma fase bidimensional com propriedades termodinâmicas singulares (ver Figura II.3). Isto facilitaria a abordagem do sistema e a determinação precisa de suas fases e interface. Nesta idealização, o sólido é considerado inerte e o equilíbrio de adsorção ocorre entre as fases gás/adsorbato (Smith *et al.*, 2000).

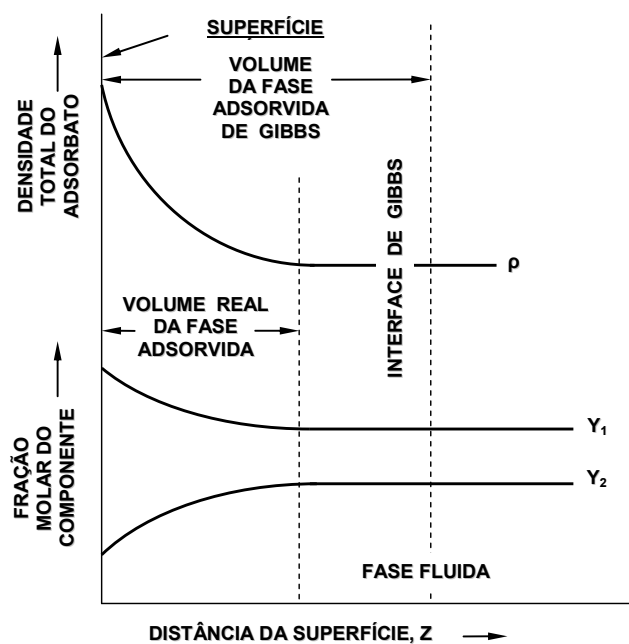


Figura II. 3 – Diagramas esquemáticos dos perfis de densidade e composição da fase adsorvida real e de Gibbs (Adaptação de Sircar, 1999).

Com a modelagem do equilíbrio sugerida por Gibbs, equações que representassem uma isoterma foram sendo propostas com embasamento termodinâmico, utilizando-se de considerações e simplificações matemáticas. A Tabela II.2 apresenta alguns dos principais modelos de equilíbrio de adsorção para componentes puros.

Diversas publicações têm demonstrado que a maioria dos modelos de isotermas utilizados para o equilíbrio gás/sólido apresentam inconsistências termodinâmicas. Este fato tem sido motivo para a transformação dos modelos existentes e para a busca por modelos empíricos, tais como, os modelos de Toth e Freundlich (Tóth, 2003; Bastos-Neto, 2005).

Tabela II. 2 – Alguns modelos de isotermas de equilíbrio de adsorção para componentes puros.

| Modelo de Isoterma | Equação do Modelo |
|-----------------------|---|
| Linear (Lei de Henry) | $q_{eq} = H \cdot P$ |
| Langmuir | $q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P}$ |
| Freundlich | $q_{eq} = K_{eq} \cdot P^{1/m}$ |
| BET | $q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_{eq} (P / P_0)}{(1 - P / P_0)(1 - P / P_0 + K_{eq} \cdot P / P_0)}$ |
| Toth | $q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot P}{(1 + (b \cdot P)^t)^{1/t}}$ |

Nas isotermas, q_{eq} é concentração da fase adsorvida a uma pressão P , $q_{m\acute{a}x}$ é a capacidade máxima dos sítios de adsorção, b é um parâmetro de afinidade adsorvente-adsorbato, H e K_{eq} são constantes de equilíbrio e m e t são parâmetros empíricos de cada modelo. P/P_0 é a pressão relativa e P_0 é a pressão de saturação do adsorbato.

Em geral, para a adsorção física em uma superfície homogênea e em baixas concentrações ou pressões, a isoterma toma uma forma linear que pode ser expressa pela Lei de Henry.

O modelo mais simples utilizado para representar a adsorção em monocamada é o modelo clássico de Langmuir, que normalmente representa bem as isotermas do tipo I. Esse modelo pressupõe a existência de um número bem definido e localizado de sítios de adsorção, todos energeticamente equivalentes, onde apenas uma molécula é adsorvida por sítio, sem qualquer interação com moléculas adsorvidas em sítios de adsorção vizinhos (Do, 1998).

O modelo BET, desenvolvido por Brunauer *et al.* (1938), considera que a superfície do sólido adsorvente é energeticamente homogênea e que não existe um limite no número de

camadas que podem ser acomodadas nessa superfície, levando em conta, assim, a adsorção em multicamadas. Cada molécula da primeira camada fornece um sítio de adsorção para as camadas subseqüentes e as moléculas da segunda camada em diante, que se encontram em contato com outras moléculas, comportam-se essencialmente como líquido saturado. Dessa forma, a entalpia da primeira camada é a entalpia de adsorção e a entalpia das camadas subseqüentes é considerada igual à própria entalpia de vaporização do adsorbato (Do, 1998; Dantas, 2009).

O modelo empírico de Toth leva em conta a heterogeneidade do sólido e tem se mostrado bastante adequado para descrever uma série de sistemas, uma vez que sua equação se ajusta bem a dados obtidos em faixas de baixas a altas pressões. O parâmetro t caracteriza a heterogeneidade da superfície (Tóth, 2002).

Outro modelo empírico bastante comum e que descreve o equilíbrio de adsorção em superfícies heterogêneas é a isoterma de Freundlich. Esse modelo considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsorvida. O parâmetro m , na maioria dos casos, dependente da temperatura e é geralmente maior que um (Do, 1998).

II. 2. Gás Natural

O gás natural é um recurso natural não-renovável ainda disponível em grandes quantidades e subutilizado em seu potencial energético. Suas reservas mundiais durariam cerca de sessenta anos, desconsideradas novas descobertas e mantida a produção nos patamares atuais (ANEEL, 2002).

De modo similar aos demais combustíveis fósseis, o gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, originados da decomposição de matéria orgânica fossilizada ao longo de milhões de anos. Em seu estado bruto, o gás natural é composto principalmente por metano, com proporções variadas de etano, propano, butano, hidrocarbonetos mais pesados e também CO_2 , N_2 , H_2S , água, ácido clorídrico, metanol e outras impurezas. A composição do gás natural pode variar bastante dependendo de fatores relativos ao campo em que o gás é produzido, ao processo de produção, ao condicionamento, ao processamento, e ao transporte. Os maiores teores de carbono são encontrados no gás natural não-associado, ou seja, no gás

proveniente de reservatórios onde não há proporções significativas de petróleo (ANEEL, 2002).

Uma das principais características do gás natural é a sua versatilidade. Este gás pode ser utilizado tanto na geração de energia elétrica, quanto em motores de combustão do setor de transportes, na produção de chamas (como substituto ao gás liquefeito de petróleo, GLP), de calor e de vapor. Por isso, sua aplicação é possível em todos os setores da economia: indústria, comércio, serviços e residências (ANEEL, 2008).

Além de ser relativamente mais barato, o GN é um combustível ecologicamente preferível aos demais combustíveis fósseis, como a gasolina e o diesel, por apresentar queima relativamente mais limpa, emitindo baixíssimas quantidades de dióxido de enxofre (SO₂) e de material particulado (resíduos do processo de combustão) (Rios *et al.*, 2010). Como consequência, sua queima pode reduzir algumas emissões prejudiciais ao meio ambiente, entre as quais podemos incluir (Araújo, 2004):

- vapores tóxicos como o benzeno em até 100%,
- compostos orgânicos voláteis em até 92%,
- dióxido de enxofre em até 83%,
- monóxido de carbono em até 25%,
- NO_x em até 10% e
- partículas sólidas em até 90% quando comparado ao diesel

O GN apresenta ainda características que favorecem uma maior durabilidade aos equipamentos e maior flexibilidade quanto ao transporte e aproveitamento. Todas essas propriedades justificam o potencial interesse e estímulo a sua difusão, o que impulsiona seu crescimento no cenário mundial, na busca pela diversificação de fontes de energia alternativas ao petróleo e pela vontade de se implementar combustíveis capazes de minimizar os efeitos prejudiciais ao meio ambiente.

A produção mundial de gás natural mais que dobrou, entre 1973 e 2009, ao passar de 1.226 bilhões de metros cúbicos (m³) para 3.101 bilhões de m³, segundo o estudo *Key World Energy Statistics*, publicado pela *International Energy Agency* (IEA) em 2010 (IEA, 2010). Ainda assim, o gás natural se mantém na terceira posição na matriz energética mundial (abaixo de carvão e derivados de petróleo). No entanto, saltou do quarto para o segundo lugar

dentre as principais fontes produtoras de energia elétrica, sendo superado apenas pelo carvão. A participação do gás natural no consumo mundial de energia é atualmente da ordem de 16,3%, sendo responsável por 18,3% de toda a eletricidade gerada no mundo. No Brasil, a participação do gás natural na matriz energética ainda é pouco expressiva, da ordem de 5,6% do consumo final (Berndsen, 2007).

A cadeia produtiva do GN envolve seis etapas que configuram o *Upstream*, o *Midstream* e o *Downstream*. A primeira é a exploração, em que se verifica a possibilidade de ocorrência ou não de gás natural. A segunda é a exploração, que consiste na instalação da infra-estrutura necessária à operação do poço e das atividades de perfuração, completação e recompletação do poço. Na terceira ocorre a produção, processamento em campo (para separação do petróleo em caso de o gás ser associado) e o transporte até a base de armazenamento. A quarta etapa é o processamento, na qual se retiram as frações pesadas e se realiza a compressão do gás para a terra ou para a estação de tratamento. A quinta é o transporte e armazenamento. E, finalmente, há a distribuição, que é a entrega do GN para o consumidor final (ANEEL, 2008; Santos, 2009).

O transporte do poço às unidades de consumo exige a construção de uma rede de gasodutos de capacidade e pressão variáveis. O ramal principal, que liga o poço às instalações de distribuição, é dimensionado para transporte de grandes volumes a elevada pressão. Os ramais secundários, que chegam ao consumidor final, são menores, mais pulverizados e, no geral, subterrâneos. Para o caso de grandes consumidores, há uma estação intermediária chamada *city gate* (ANEEL, 2008).

Para os casos em que a construção de gasodutos torna-se inviável, seja pelos custos requeridos e/ou impedimento territorial, o gás natural passa por processos que possibilitem seu transporte por navios chamados “metaneiros”, quando por via marítima, ou por caminhões-tanque, quando por via terrestre. Estando o último em quantidades bem inferiores ao transporte em “metaneiros”.

A Petrobras, única companhia a operar na exploração e transporte de GN, sozinha ou em parceria com a iniciativa privada, voltou a expandir sua oferta de gás natural com a construção de mais 729 quilômetros de malha nacional de gasodutos, totalizando 7.659 quilômetros (Petrobras, 2009b), além de estar em projeto à construção de mais gasodutos. Entretanto, devido às dimensões continentais do nosso país, uma das dificuldades atuais para uso mais disseminado do gás natural no Brasil é transportá-lo para regiões distantes dos

pontos de disponibilidade em gasodutos, ainda mais pelo fato de que a disposição das linhas de gasodutos no Brasil concentra-se nas regiões litorâneas.

II. 2.1. Transporte e Armazenamento de Gás Natural

Apesar das diversas vantagens do GN, o maior problema que se opõe ao crescente estímulo a oferta e consumo de GN são os seus elevados custos de transporte devido à dificuldade de armazená-lo em recipientes adequados e alcançar, ao mesmo tempo, altas densidades energéticas (Rios *et al.*, 2010).

Atualmente, existem duas alternativas práticas para o transporte de GN em quantidades relativamente grandes. O GN é transportado através de gasodutos, como uma mistura gasosa que contém pelo menos 75% em volume de metano, ou em tanques “metaneiros”, como já mencionado, na forma de Gás Natural Liquefeito (GNL), contendo pelo menos 85% em volume de metano (Kidnay e Parrish, 2006). A escolha entre essas duas tecnologias de transporte depende principalmente da distância e do volume de gás a ser transportado. Na forma liquefeita, essa escolha é preferível para campos relativamente pequenos (menores que $2,83 \times 10^{11} \text{ m}^3 \cdot \text{ano}^{-1}$) e para longas distâncias (maiores que 4800 km) (Tagliabue *et al.*, 2009). Ambas as formas de transporte requerem tecnologia específica e geralmente de alto custo, pois, para escoar GN nos dutos, é preciso manter uma pressão constante ao longo das linhas mediante estações de compressão. Os gasodutos requerem também diâmetros maiores para movimentar a mesma quantidade de energia equivalente em petróleo (um oleoduto pode transportar 15 vezes mais energia que um gasoduto do mesmo diâmetro). Além disso, o investimento na construção de gasodutos é extremamente elevado, só se justificando para grandes demandas, o que impede atualmente a entrada do GN em mercados com uma demanda reduzida, porém potencial. Quanto ao transporte por tanques criogênicos, no qual o gás natural é liquefeito, a tecnologia ainda é muito cara devido à necessidade de construção de estações de liquefação e regaseificação nos pontos de embarque e desembarque, além de requerer a manutenção de baixíssimas temperaturas (Bastos-Neto, 2005).

O metano, principal constituinte do GN, tem a maior proporção H/C e, conseqüentemente, um número de octano maior do que outros combustíveis (130 comparado com 87 para a gasolina sem chumbo). No entanto, nas Condições Padrões de Temperatura e

Pressão (STP), o metano é um gás (ver Tabela II.3), e sua densidade energética (definida como o calor de combustão por unidade de volume) é apenas 0,038 MJ/L, ou seja, 0,11% da densidade energética da gasolina nas mesmas condições (Lozano-Castelló *et al.*, 2002a). Dessa forma, as aplicações do GN como combustível sob condições de pressão e temperatura ambiente são limitadas e pouco atrativas, principalmente devido à sua baixa densidade energética (Menon e Komarneni, 1998; Yang *et al.*, 2005). Assim, uma aplicação apropriada para o GN dependerá da capacidade de se armazená-lo em quantidades adequadas em um tanque de armazenamento.

Tabela II. 3 – Propriedades físicas do metano (Lozano-Castelló *et al.*, 2002a).

| Ponto Normal de Ebulição (K) | Temperatura Crítica (K) | Pressão Crítica (kPA) | Densidade Crítica (g/cm ³) |
|------------------------------|-------------------------|-----------------------|--|
| 112 | 191 | 4,6 | 0,16 |

Devido à baixa temperatura crítica do metano (191 K), este gás não pode ser liquefeito somente por pressão, a temperatura ambiente. O Gás Natural Liquefeito (GNL) é geralmente armazenado à sua temperatura normal de ebulição (112 K) em um vaso criogênico à pressão de 0,1 MPa. O GNL pode atingir densidades de armazenamento bastante significativas (cerca de 600 vezes maior que as do GN em condições padrões de temperatura e pressão, 298 K e 0,1 MPa). Embora a densidade energética do gás natural na forma liquefeita seja 66% a da gasolina (34,8 MJ/L) (Lozano-Castelló *et al.*, 2002a), a forma GNL apresenta um custo elevado em razão da necessidade de mudança de estado gasoso para o líquido, nos pontos destinados ao condicionamento do gás para o transporte (instalações de refrigeração, compressão e liquefação) e do líquido para o gasoso, nos pontos de entrega ao cliente (instalações de regaseificação), o que torna essa tecnologia pouco competitiva para pequenas demandas. Além disso, os altos custos associados ao transporte criogênico em si, ao uso de tanques especiais e a manutenção a essas baixíssimas temperaturas.

A forma GNL apresenta, ainda, desvantagens que tornam indesejáveis a aplicação do gás natural em veículos (GNV). Fatores tais como: procedimento de reabastecimento, aquecimento e acúmulo de pressão, simultaneamente, no tanque de combustível criogênico, tornam esse tipo de armazenamento perigoso, além dos riscos de lesões por se manipular um líquido criogênico (Menon e Komarneni, 1998).

Vários métodos alternativos têm sido considerados com fins de aumentar a densidade energética do gás natural e facilitar seu uso como combustível. Impulsionados por isso e pela preocupação com emissões de veículos movidos a combustíveis fósseis e o intenso aumento dos preços destes combustíveis, implementou-se uma outra forma de armazenamento que pudesse ser aplicada para uso veicular. O gás natural comprimido (GNC) é essa forma de armazenamento e tem sido utilizada mundialmente, havendo mais de um milhão de veículos movidos a GNC (Cook *et al.*, 1999; Lozano-Castelló *et al.*, 2002a).

O GNC é armazenado como um fluido supercrítico comprimido sob temperatura de 298 K e pressões máximas de 16,5-20,7 MPa. Sistemas GNC geralmente operam entre 16,5 e 0,34 MPa e os mais avançados podem alcançar pressões tão altas quanto 20,7 MPa e tão baixas quanto 0,17 MPa. Uma densidade de gás natural 230 vezes maior que a mesma nas STP pode ser atingida com a forma comprimida. Isto implica que GNC a 20 MPa e 298 K tem uma densidade energética máxima em torno de 8,8 MJ/L (26% da densidade energética da gasolina). Porém, o uso de GNC tem algumas desvantagens. A pressão requerida para comprimir o gás natural até 20,7 MPa, no qual a pressão de gás na linha de fornecimento é em geral menor que 1,1 MPa, é muito cara, consumindo substancial energia por unidade de volume de gás armazenado. Existe ainda a necessidade de compressão em várias fases para atingir pressões tão elevadas. Além disso, os tanques de armazenamento de gás natural, para a forma comprimida, são recipientes de geometria restrita (tipicamente cilíndricos), bastante pesados (~1 Kg/L para tanques de aço), de alto custo de confecção e poucos seguros (Mota *et al.*, 1997; Menon e Komarneni, 1998; Lozano-Castelló *et al.*, 2002a).

Estes problemas podem ser superados ao se adequar as condições energéticas da forma comprimida a condições de baixa pressão e temperatura ambiente, como acontece com o gás natural na forma adsorvida (GNA).

II. 2.2. Tecnologia de Gás Natural Adsorvido

Uma alternativa ao armazenamento e transporte de gás natural é transportá-lo na forma adsorvida em materiais porosos, como por exemplo, carbono ativado. O sistema de gás natural adsorvido (GNA) pode armazenar, por adsorção, uma quantidade razoável de gás sob pressões moderadas de 3,5-4,0 MPa e a temperatura ambiente (Wegrzyn e Guverich, 1996; Vasiliev *et al.*, 2000; Ridha *et al.*, 2007b). Esse tipo de tecnologia baseia-se no pressuposto de

que a elevada densidade de gás, confinado dentro dos poros do adsorvente, na fase adsorvida, compensa o volume do sólido e a baixa densidade de gás comprimido nos espaços vazios entre as partículas do leito (Mota *et al.*, 2004; Santos *et al.*, 2009).

A tecnologia GNA vem sendo amplamente estudada (Yang *et al.*, 2005; Walton e LeVan, 2006) e possibilita o armazenamento de maiores quantidades de GN no mesmo volume de recipiente do que o volume comprimido na mesma pressão e temperatura. Dessa forma, o desenvolvimento de sistemas de gás natural adsorvido é considerado como a solução mais promissora para o armazenamento de GN (ver Tabela II.4), podendo operar, como já mencionado, a temperatura ambiente e a pressões bem inferiores às de um sistema convencional (GNC). Tal fato reflete na redução dos custos de compressão do gás, apresentando menor gasto energético, maior segurança, além de permitir uma maior flexibilidade na configuração do vaso e no tipo de material para a sua confecção (Vasiliev *et al.*, 2000; Chang e Talu, 1996; Wegrzyn e Gurevich, 1996). Assim, o vaso de armazenamento pode apresentar menor espessura nas suas paredes e pode ser confeccionado a partir de materiais mais leves, como por exemplo, o alumínio (Santos *et al.*, 2009).

Tabela II. 4 – Condições e propriedades de diferentes modos de armazenamento de metano (Lozano-Castelló *et al.*, 2002a).

| | Temperatura (K) | Pressão (MPa) | Densidade (g/cm ³) | Densidade relativa |
|------------|-----------------|---------------|--------------------------------|--------------------|
| GNL | 113 | 0,1 | 0,4 | 600 |
| GNC | 298 | 20 | 0,15 | 230 |
| GNC | 298 | 3,5 | 0,0234 | 36 |
| GNA | 298 | 3,5 | 0,13 | 150 |
| Gás | 298 | 0,1 | 0,00065 | 1 |

As propriedades do sistema GNA possibilitam que o gás natural possa ser competitivo em relação aos combustíveis convencionais (gasolina e diesel) e ainda, de potencial interesse para aplicações de GNV e transporte para regiões não servidas por gasodutos, onde há um enorme mercado potencial de consumo de gás natural (Chang e Talu, 1996; Lozano-Castelló *et al.*, 2002a; Bastos-Neto, 2005; Araújo, 2004). Entretanto, a aplicação do GN como combustível dependerá essencialmente da eficiência de seu armazenamento, que deverá apresentar relação custo/benefício desejável. Os custos envolvidos estão normalmente ligados

ao próprio processo de armazenamento (custo energético) e ao reservatório (custo com material) (Bastos-Neto, 2005).

A densidade máxima de armazenamento do gás natural adsorvido torna-se a principal exigência para o seu transporte, a fim de se armazenar e disponibilizar o máximo volume de gás por volume de vaso. Dependendo das características do adsorvente, a capacidade volumétrica de adsorção e a disponibilidade do gás serão diferentes (Lozano-Castelló *et al.*, 2002a). A Figura II.4 mostra a relação da densidade de várias formas de armazenamento de gás natural em relação à gasolina.

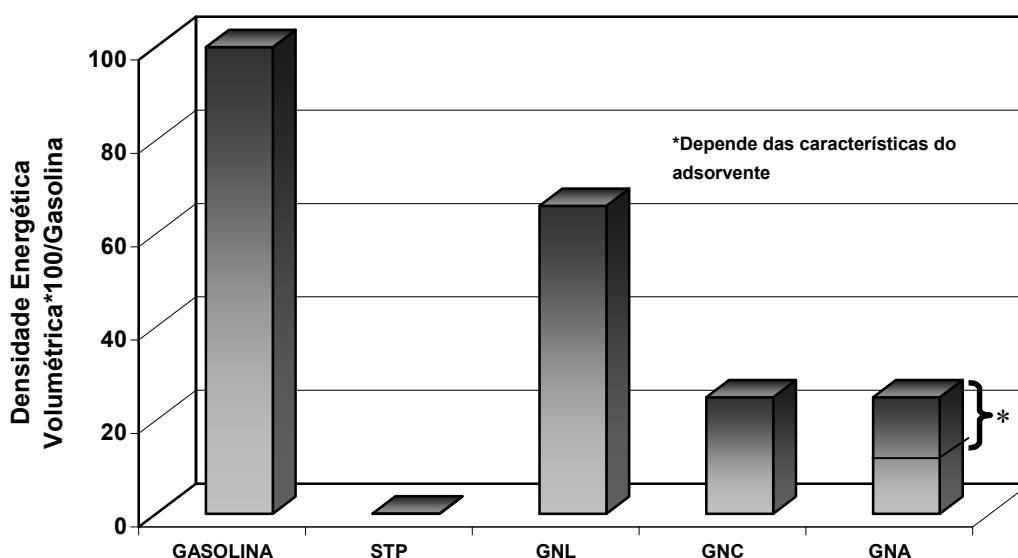


Figura II. 4 - Percentagem da densidade energética volumétrica em relação à gasolina para gás natural armazenado de diferentes formas (Lozano-Castelló *et al.*, 2002a).

O aumento da capacidade de armazenamento de gás por adsorção ocorre quando a densidade de armazenamento global é maior quando comparada com a densidade normal do gás a uma determinada temperatura e pressão. A Figura II.5 apresenta o comportamento típico da capacidade de um vaso de adsorção de metano (GNA) comparado com a capacidade do vaso vazio pressurizado até a pressão de 4 MPa (Lozano-Castelló *et al.*, 2002a).

A capacidade de adsorção de metano do vaso com adsorvente é muito mais elevada que a do vaso vazio. Isso ocorre porque a fase adsorvida tem uma densidade muito maior que a fase gasosa em equilíbrio. Por conseguinte, até esta pressão, há um aumento na capacidade de armazenamento em um sistema de volume fixo porque a quantidade de gás adsorvida é

maior que a quantidade de gás deslocada pelo adsorvente. Portanto, a eficiência do armazenamento depende essencialmente do material utilizado. A escolha de um adsorvente com características favoráveis é fundamental para a viabilização da tecnologia GNA.

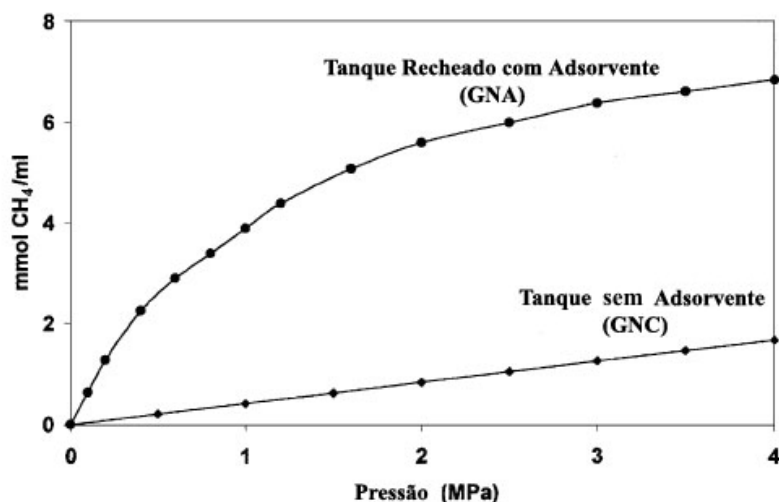


Figura II. 5 – Ilustração comparativa da eficiência de armazenamento de GNA e GNC num mesmo reservatório (Lozano-Castelló *et al.*, 2002a).

O desempenho de um sistema de armazenamento de GN por adsorção pode ser avaliado através de um parâmetro conhecido como “*delivery*”, comumente usado na literatura. Este parâmetro é definido como o volume de gás liberado por unidade de volume do vaso de armazenamento, medido nas STP, e é designado pela unidade v/v. Especificamente, é a quantidade de gás natural que é liberada do adsorvente quando a pressão de armazenamento é reduzida para a pressão atmosférica (Lozano-Castelló *et al.*, 2002a; Pupier *et al.*, 2005).

Os estudos atuais sobre GNA são conduzidos por metas estabelecidas por departamentos de energia e setores governamentais. A meta mais comum a ser atingida é de 180 v/v, instituída pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE), e entende-se como 180 volume de gás metano armazenado a uma pressão de 3,5 MPa e 298 K que deve ser disponibilizado por unidade de volume de reservatório, para que um sistema seja considerado economicamente viável para uso veicular (Pupier *et al.*, 2005; Ma *et al.*, 2008).

Uma vez que a eficiência dessa tecnologia está estreitamente ligada às características do sólido adsorvente, a procura por um material poroso satisfatório é atualmente uma área

ativa de pesquisa. A partir de vários estudos (Matranga *et al.*, 1992; Quinn e MacDonald, 1992; Menon e Komarneni, 1998), conclui-se que as principais exigências para um bom adsorvente de GNA são:

- elevada capacidade de adsorção,
- elevadas taxas cinéticas de adsorção/dessorção,
- predominantemente microporoso, com poros entre 0,8 (maior que o diâmetro de duas moléculas de metano e tamanho ótimo de acordo com simulações) e 1,5 nm (para facilitar a cinética de adsorção), e para maximizar a disponibilidade à pressão ambiente (Sun *et al.*, 2001),
- densidade de empacotamento elevada, para assegurar que a capacidade de armazenamento e a densidade de energia em base volumétricas sejam elevadas,
- baixo calor de adsorção e um elevado calor específico para minimizar os efeitos de variações na temperatura do adsorvente durante os processos de adsorção e dessorção,
- propriedades de transferência de massa adequadas,
- extremamente hidrofóbico, para evitar o acúmulo de água nos poros e
- ser barato.

II. 2.2.1. Adsorventes para Armazenamento de GNA

Qualquer material adsorvente com alguma das características requeridas para armazenamento de gás natural tem potencial aplicação para uso em um sistema GNA e, portanto, deve ser avaliado. Dessa forma, têm sido investigados: carbonos ativados, zeólitas, sílica, sílica-alumina, argilas pilarizadas e *Metal-Organic Frameworks* (MOFs).

O carbono ativado (CA) vem sendo apontado como o material mais adequado para armazenar gás natural por adsorção (Cook *et al.*, 1999). Em geral, há uma correlação entre a área superficial e volume de microporos com a capacidade de adsorção; e carbonos ativados possuem, geralmente, elevadas áreas superficiais e altos valores de volumes de microporos. Além disso, CA apresenta baixo custo, afinidade química com substâncias de caráter orgânico, tendo, portanto, ideal participação na adsorção de GN, e é hidrofóbico, não

perdendo, desta forma, significativa capacidade de adsorção na presença de umidade (Menon e Komarneni, 1998).

Zeólitas, embora tenham densidades de empacotamento relativamente altas, comparadas com carbonos ativados, têm menores volumes de microporos e áreas superficiais, e são extremamente hidrófilas.

Recentemente, estruturas de MOFs têm sido reconhecidas como uma nova família de materiais porosos que têm também potencial aplicação em armazenamento de gases. Os MOFs são sintetizados a partir de um processo de “auto-montagem”, no qual se obtém um adsorvente de alta porosidade e de tamanhos de poros bem definidos. Essa forma de síntese possibilita a obtenção de vários tamanhos de poros e de funcionalidades químicas na busca por um adsorvente ideal (Bae *et al.*, 2008). Em Ma *et al.* (2008) é desenvolvido o MOF PCN-14 que, a 3,5 MPa e 290 K, apresentou uma capacidade absoluta de adsorção de metano de 230 v/v, 28% maior que a meta de 180 v/v do DOE. Entretanto, MOFs ainda apresentam elevado custo de síntese e para uma aplicação em escala industrial, isso seria um grande agravante.

Dessa forma, têm sido avaliados vários tipos de CA na forma de fibras (Alcañiz-Monge *et al.*, 1997; Murata *et al.*, 2002), granulados ou em pó (Matranga *et al.*, 1992; Quinn e MacDonald, 1992), e monólitos (Menon e Komarneni, 1998; Biloé *et al.*, 2001; Lozano-Castelló *et al.*, 2002b), obtidos por diferentes rotas de síntese e a partir de diversos precursores. Tal fato permitiu se observar, em CA, elevadas densidades energéticas para sistemas GNA e altas capacidades de armazenamento (Parkyns e Quinn, 1995; Menon e Komarneni, 1998; Cook *et al.*, 1999).

Para aplicações GNA, o valor correspondente à quantidade máxima teórica que pode ser disponibilizada a 3,5 MPa e 298 K para carbonos ativados é 213 v/v (Parkyns e Quinn, 1995) e o valor correspondente de disponibilidade é de 120 v/v, que na prática já tem sido alcançado e até excedido por alguns adsorventes (Lozano-Castelló *et al.*, 2002b; Lozano-Castelló *et al.*, 2002c).

Nos estudos de simulação, Stella e Myers (1991) apresentaram um carbono altamente idealizado composto por simples camadas de grafite espaçadas de 11,4 Å com uma capacidade de armazenamento de 209 v/v a 3,4 MPa. Myers e Glandt (1993) obtiveram uma capacidade máxima teórica, para carbonos ativados na forma de disco compactados, de 220

v/v. No mesmo trabalho, os autores apontaram para uma redução na capacidade máxima em caso de carbonos ativados peletizados, 150 v/v.

Experimentalmente, essas capacidades de armazenamento são inferiores às teóricas. [Mota et al. \(1997\)](#) reportaram uma capacidade de armazenamento máxima de 101 v/v na forma granular e de 144 v/v na forma de monólito, para o carbono ativado, de alto custo, AX-21. Foram também reportadas interessantes capacidades de armazenamento de 82 e 103 v/v, na forma granular e de monólitos, respectivamente. [Lozano-Castelló et al. \(2002a\)](#) obteve uma capacidade máxima de armazenamento de metano de 166 v/v e uma capacidade máxima *delivery* de 145 v/v. Em [Biloé et al. \(2002\)](#), é reportado uma capacidade de armazenamento de metano de 101 v/v, na forma de pó, e de 172 v/v, na forma de monólito, para o carbono ativado Maxsorb. Vale lembrar que esses valores estão relacionados também a altíssimas densidades de empacotamento obtidas com maior facilidade por procedimentos de empacotamento, devido às pequenas quantidades de amostra. Para uma aplicação em grande escala, esses valores podem não ser atingidos.

II. 2.2.2. Desafios da Tecnologia GNA

Vários fatores podem afetar a capacidade de armazenamento e a disponibilidade de GNA. Propriedades tais como: afinidade de adsorção, densidade de empacotamento, efeitos térmicos durante as etapas de adsorção e dessorção, entre outros, podem diminuir a eficiência de armazenamento e *delivery* de um sistema GNA, além de poder provocar a desativação do adsorvente. Os principais fatores que merecem uma atenção maior e que podem afetar negativamente a eficiência de um sistema GNA são:

1. Quantidade de gás retida após a etapa de descarga de GN

Dependendo de quão fortemente adsorvido são os componentes do gás natural, há uma significativa perda na capacidade disponibilizada de gás natural durante a etapa de descarga de gás. Essa quantidade de gás retida no leito de adsorvente é consequência do formato da isoterma de adsorção e da inviabilidade de se diminuir a pressão do sistema durante a descarga de gás para abaixo da pressão atmosférica ([Mota et al., 1997](#); [Biloé et al., 2002](#); [Walton e LeVan, 2006](#)). A redução da capacidade de gás disponibilizada após a descarga pode ser tão alta quanto 30% da quantidade de gás armazenada nas condições de carga ([Mota](#)

et al., 1997). Segundo *Biloé et al.* (2002), a capacidade de metano *delivery*, assumindo condições isotérmicas e sem limite de transferência de massa, é diferente de 10 a 15% em comparação com a capacidade total desse gás armazenado. Para evitar esse problema, é interessante que a isoterma de adsorção não apresente forte inclinação para baixas pressões de gás natural. Essa característica do adsorvente tem sido apontada também por *Ridha et al.* (2007a), *Walton e LeVan* (2006), *Mota et al.* (1997) e *Santos et al.* (2009) como um fator a afetar a capacidade de armazenamento e *delivery*.

2. Efeitos térmicos durante os processos de adsorção e dessorção

Os altos valores de calor de adsorção e a relativa dependência do equilíbrio com a temperatura afetam a eficiência de um sistema GNA (*Santos et al.*, 2009). Devido ao fato de a adsorção ser um processo exotérmico, qualquer forma finita de adsorção é acompanhada por mudanças na temperatura, o que resulta em menores quantidades armazenadas de GN durante as etapas de carga e menores quantidades disponibilizadas durante as etapas de descarga, em condições dinâmicas (*Biloé et al.*, 2002; *Ridha et al.*, 2007b). O aumento da temperatura durante a adsorção (etapa exotérmica) favorece a dessorção e dificulta que uma maior quantidade de gás seja adsorvida. Da mesma maneira, durante o processo de dessorção (etapa endotérmica), a diminuição de temperatura favorece a adsorção e, portanto, dificulta a dessorção de mais moléculas.

Estes efeitos térmicos dependem do calor de adsorção, das propriedades de transferência de calor do leito de adsorvente e também do calor trocado através das paredes do vaso e do ambiente. Além disso, a taxa de carga e descarga de gás são um dos principais fatores que influenciam os efeitos exotérmicos e endotérmicos (*Chang e Talu*, 1996; *Mota et al.*, 1997).

Estudos anteriores têm mostrado que capacidade total de metano armazenado pode ser reduzida em 35% quando esse gás é carregado em um vaso de armazenamento sob condições adiabáticas (*Biloé et al.*, 2002). *Remick e Tiller* (1986) observaram um aumento de temperatura de 80 °C durante uma carga dinâmica de metano em um sistema GNA recheado com carbono ativado. Em *Chang e Talu* (1996) foi evidenciada uma redução máxima de temperatura em 37 °C para a maior taxa de descarga. Com isso, a quantidade de metano retido após a descarga aumentou para 54% da quantidade carregada, em comparação com apenas 30% durante uma operação isotérmica.

Dessa forma, o calor gerado durante uma rápida etapa de carga deve ser removido para não afetar o processo de adsorção e reduzir, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do sistema (Chang e Talu, 1996; Yang *et al.*, 2005; Ridha *et al.*, 2007b). Diferentes soluções têm sido propostas para minimizar os efeitos negativos das flutuações de temperatura em um sistema GNA (Chang e Talu, 1996; Mota *et al.*, 2004; Yang *et al.*, 2005).

Chang e Talu (1996) reportam a necessidade de um projeto adequado de um vaso de armazenamento que facilite a troca de calor entre as paredes do vaso e o meio ambiente. As paredes do cilindro de armazenamento apresentam uma boa capacidade térmica que pode ajudar a minimizar esses efeitos, entretanto, o maior obstáculo para que isso seja possível, está na baixa condutividade térmica do leito de carbono ativado (Chang e Talu, 1996; Santos *et al.*, 2009). A condutividade térmica efetiva do leito de carbono ativado é em torno de 0,2 W/m.K, que é próxima da condutividade térmica de alguns materiais isolantes (Mota *et al.*, 2004; Santos *et al.*, 2009). Chang e Talu (1996) sugerem uma simples, mas eficaz solução, que seria aumentar a transferência de energia para a região das paredes do cilindro de GNA. Isso pode ser conseguido mudando a direção do fluxo axial para radial ao se inserir um tubo perfurado no centro do cilindro. A tubo não reduziria significativamente o espaço interno do vaso e sua implementação é relativamente fácil e de baixo custo (Chang e Talu, 1996). Com essa nova configuração, a perda dinâmica na descarga foi reduzida de 22 para 12% em comparação com a quantidade armazenada.

Yang *et al.* (2005) observaram que a região central do leito adsorvente sofre com severas flutuações de temperatura durante a descarga de GNA e sugerem que a aplicação de calor suplementar deve ser enfatizada nessa região para limitar essas variações de temperatura. Os autores configuram um vaso de armazenamento, no qual é inserido água quente na região central do leito adsorvente e, com isso, conseguem reduzir a temperatura do leito de 37 °C para 3,2 °C e acelerar o processo de descarga em cerca de 60%. Severos aumentos de temperatura no centro da região do leito também foram observados por Ridha *et al.* (2007b).

Santos *et al.* (2009) afirmaram que todas essas soluções requerem modificações nos tanques, reduzindo, como resultado, o espaço disponível para o armazenamento de gás e aumentando a complexidade do vaso. É proposta então uma nova configuração de tanque de armazenamento baseado em advecção forçada entre o adsorvente e o gás, na qual o tanque é formado por vários tubos recheados com carbono ativado e o gás é resfriado, antes de entrar

no vaso, a partir de um sistema de resfriamento composto por um trocador de calor e um compressor (ver Figura II.6). Dependendo das condições do trocador de calor, o gás pode entrar no sistema GNA em condições de sub-resfriamento, podendo aumentar a massa adsorvida no tanque.

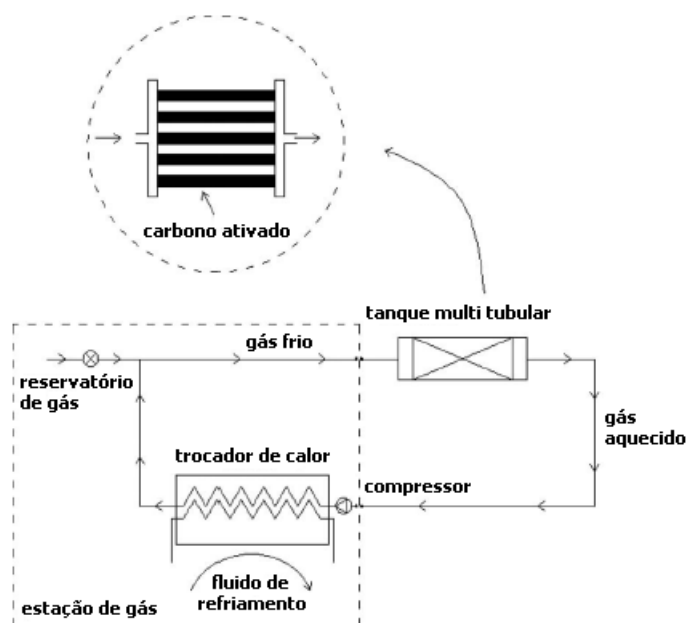


Figura II. 6 – Ciclo de GNA em tanque multi tubular (modificado de Santos *et al.*, 2009).

3. Efeitos da composição do gás natural

A composição da mistura de gases que é o gás natural pode interferir na eficiência de armazenamento e *delivery* de GN, principalmente pelo teor de hidrocarbonetos pesados. A presença desses constituintes do gás natural influencia na temperatura de carga e descarga do sistema GNA e provoca gradual desativação do leito de adsorvente durante os ciclos de carga e descarga de GN (Pupier *et al.*, 2005; Ridha *et al.*, 2007a; Ridha *et al.*, 2007b).

Ridha *et al.* (2007b) observaram que o aumento das proporções dos alcanos mais pesados, presentes no GN, contribuíram para uma flutuação térmica do sistema GNA. Isso porque esses componentes são mais fortemente adsorvidos que o metano e, portanto, apresentam maiores calores de adsorção. Pupier *et al.* (2005) mediram a temperatura média de um vaso GNA recheado com carbono ativado e carregaram esse vaso com gás natural contendo 92,2% em volume de metano. As análises indicaram que os gases que não são metano também influenciaram nas condições térmicas do leito durante a etapa dinâmica de carga. Dessa forma, uma grande variação na composição do GN pode levar a diferentes

impactos térmicos e, portanto, a diferentes desempenhos dinâmicos antes de atingir uma condição de "estado estacionário" (Ridha *et al.*, 2007b).

Quanto maior o teor de “impurezas” (não metano) presentes no GN, maior é a perda de capacidade de armazenamento de um sistema GNA em uso prolongado, pois mais sítios de adsorção, potencialmente capazes de adsorver metano, são ocupados por moléculas mais fortemente adsorvidas. Em Ridha *et al.* (2007a), foi constatado que maiores quantidades de GN são disponibilizadas em um sistema GNA à medida que menores quantidades de impurezas estão presentes no GN carregado.

Ridha *et al.* (2007a) reportaram uma redução de 19,4% da quantidade *delivery* para o gás natural contendo 15 e 14,5% de etano e propano, respectivamente, devido ao acúmulo desses componentes mais pesados durante alguns ciclos de carga e descarga. Uma diminuição de 22% foi constatada por Golovoy e Blais (1983) após 100 ciclos usando-se GN com 2,6% de impurezas. Utilizando GN com 8,9% de impurezas houve diminuição superior a 50% nos experimentos realizados por Pedersen e Laren (1989). Pupier *et al.* (2005) observaram que em torno de cinco ciclos de operação, 20% de etano foi retido no leito adsorvente até um descarregamento total de gás (pressão atmosférica), em um sistema no qual o GN apresentava 92% de metano e uma variedade de impurezas. Os mesmos autores avaliaram a eficiência *delivery* de seu sistema GNA durante mais de 700 ciclos (ver Figura II.7).

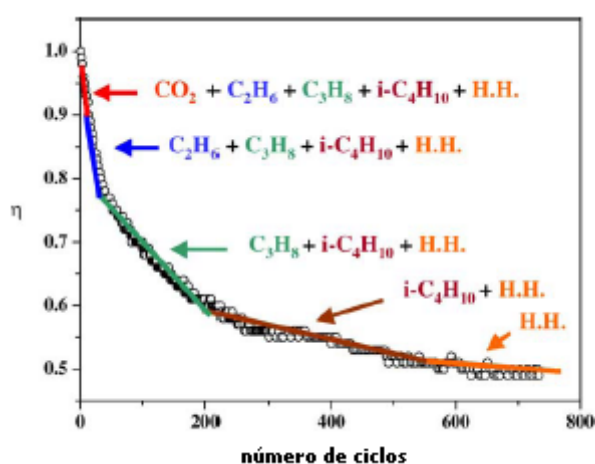


Figura II. 7 – Perfil experimental da eficiência de GNA *delivery* em função do número de ciclos (H.H. são hidrocarbonetos mais pesados) (Pupier *et al.*, 2005).

Esse efeito negativo de acúmulo dos alcanos mais pesados e outras impurezas, além de reduzir a eficiência de armazenamento e diminuir a quantidade disponibilizada de GN, o que torna o processo menos lucrativo, aumenta os custos energéticos e operacionais com etapas de regeneração do leito, devido à desativação parcial do adsorvente.

Infelizmente, existem poucos estudos experimentais (Golovoy e Blais 1983; Pupier *et al.* 2005; Ridha *et al.* 2007a) que quantificam e analisam a evolução do desempenho de um sistema GNA quando em operação a longo prazo. Os trabalhos existentes nesse tema visam a aplicações veiculares, situação essa em que normalmente apenas o equilíbrio térmico é atingido, e muitas vezes nem isto. Tais processos dinâmicos não permitem tempo suficiente para que o equilíbrio de adsorção seja alcançado e, portanto, não descrevem bem sistemas de GNA para armazenamento em grandes quantidades e transporte. Isso incentiva o desenvolvimento de trabalhos que avaliem essa aplicação como forma de estimular o mercado de consumo de gás natural de regiões distantes dos pontos de disponibilidade de gás natural.

II. 2.3. Purificação do Gás Natural

O dióxido de carbono, normalmente presente no gás natural bruto, é a maior impureza encontrada nesse gás e no biogás (Bae *et al.*, 2008; Finsy *et al.*, 2009). O CO₂ reduz significativamente o teor energético do gás natural, e, devido a suas propriedades corrosivas na presença de água, afeta drasticamente as linhas de gasodutos e a vida útil de equipamentos (Cavenati *et al.*, 2006; Finsy *et al.*, 2009; Ghoufi *et al.*, 2009).

A proporção média de dióxido de carbono, como contaminante do GN, é de 0,5-10% em volume, com picos até 70% em volume (Tagliabue *et al.*, 2009). Na fase de *upstream* existem muitos campos de gás contaminados com CO₂ em quantidades, geralmente, maiores que 10% em volume do GN e em alguns casos em proporções bem maiores. No caso do gás de mina (“*coalbed methane*” e “*gob gas*”) e do gás de aterro sanitário (“*landfill gas*”), por exemplo, a quantidade de dióxido de carbono é de 40-50% (Cavenati, 2005). Em geral, é necessário que o CO₂ seja removido do GN, apresentando concentrações ao final menores que 2% para distribuição em gasodutos, e de cerca de 150 ppm para transporte na forma de GNL (Golombok e Bil, 2005; Bae *et al.*, 2008; Ghoufi *et al.*, 2009). No Brasil, as especificações do gás natural a ser comercializado deverão atender à Portaria n° 104, da Agência Nacional do

Petróleo (ANP), emitida em 8 de Julho de 2002, que estabelece, dentre outras coisas, que o teor de inertes ($\text{CO}_2 + \text{N}_2$) deve ser menor que 5% em volume.

Dependendo das composições de um gás a que se quer remover, as tecnologias de tratamento de gás podem ser divididas em duas principais categorias: separação, com concentração de contaminantes na alimentação em torno de 10% em peso ou maior, e purificação, com concentração de contaminantes na alimentação inferior a cerca de 3% em peso (Tagliabue *et al.*, 2009).

II. 2.3.1. Tecnologias de Remoção do CO_2 do Gás Natural

Para a separação do dióxido de carbono do gás natural, várias tecnologias têm sido utilizadas, tais como absorção, destilação criogênica, separação por membrana e adsorção (Bae *et al.*, 2008). A absorção usando monoetanolamina (MEA) é atualmente o método mais utilizado para essa separação e tem sido amplamente utilizada na indústria de gás natural por mais 60 anos (Cavenati, 2005; Yang *et al.*, 2008). Além desse método, destacam-se também a separação por membranas e processos de adsorção baseados em ciclos de diferentes modulações de pressão e de temperatura, tais como *Pressure Swing Adsorption* (PSA) e *Temperature Swing Adsorption* (TSA).

O processo de absorção/esgotamento usando soluções de amina tais como MEA é uma tecnologia já bastante desenvolvida. A estabilidade das aminas e o consumo de energia do processo de esgotamento vêm sendo melhorado por muito tempo. A taxa de recuperação de CO_2 é de 98% usando MEA (Yamasaki, 2003). Além de MEA, dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA) são muitas vezes usadas como absorventes. O processo de absorção usando MEA é o mais amplamente estudado para aplicações em sistemas de absorção de CO_2 . Esse processo permite que a solução de MEA entre em contato com o gás natural em um absorvedor no qual o CO_2 é absorvido pela solução. A MEA reage com o CO_2 do fluxo de gás para formar MEA carbamatos. A solução de MEA rica em CO_2 é então enviada ao *stripper* onde é reaquecida para liberar CO_2 mais puro. Este processo é geralmente muito caro, pois exige equipamentos de grandes tamanhos e elevados custos energéticos. Os custos com a regeneração dos solventes pode constituir 70% dos custos totais com a operação de plantas de captura de CO_2 (Idem *et al.*, 2006). As desvantagens do processo de absorção com MEA são: baixa capacidade de carregamento do CO_2 , altas taxas de corrosão dos

equipamentos, degradação da amina por SO₂, NO₂, HCl, HF e O₂ (dos gases de queima), e alto consumo de energia durante a regeneração da absorvente (Yang *et al.*, 2008).

A tecnologia de separação por membrana é também bastante utilizada na separação do CO₂. Membranas porosas com suporte de amina podem ser efetivas para a separação do dióxido de carbono de outras misturas (Yamasaki, 2003). Outras membranas com alta seletividade para CO₂ têm sido desenvolvidas, incluindo materiais poliméricos e inorgânicos. Entretanto, esse processo apresenta a desvantagem de não serem eficientes para altos fluxos de gás (Yang *et al.*, 2008).

Entre essas tecnologias para separação do CO₂ do gás natural, métodos baseados em processos de adsorção são considerados como um dos mais promissores, eficientes e acessíveis (Bae *et al.*, 2008; Finsy *et al.*, 2009). Destacam-se nesse âmbito as unidades PSA, consideradas como uma das formas mais eficientes e econômicas de separação de CO₂ (Ghoufi *et al.*, 2009). Os processos PSA são simples e de fácil controle, apresentam baixos custos de operação e de investimento de capital e são superiores em relação à eficiência energética (Bae *et al.*, 2008). Além disso, a tecnologia PSA baseia-se na adsorção física, e, portanto, no uso de sólidos adsorventes regeneráveis. Dessa forma, não é necessário o uso de substâncias químicas, como por exemplo, amina e outros solventes, o que proporciona consideráveis benefícios ambientais. A regeneração do adsorvente não requer aquecimento, conseqüentemente, a intensidade de energia do processo é baixa. Outra vantagem é que as unidades PSA podem ser facilmente reduzidas em módulos adequados para aplicação em reservatórios de quantidade de gás menores (Tagliabue *et al.*, 2009).

II. 2.3.2. Adsorventes para Separação do CO₂ do Gás Natural

A chave para um processo PSA bastante eficiente para separação e purificação de CO₂ é selecionar um adsorvente com alta seletividade e capacidade para CO₂, uma vez que a eficiência desse sistema depende fortemente do desempenho do adsorvente (Bae *et al.*, 2008; Ghoufi *et al.*, 2009). Assim, uma variedade de materiais microporosos tais como carbono ativado, zeólitas e MOFs têm sido avaliados, examinados e desenvolvidos para a separação CO₂ (Bae *et al.*, 2008; Belmabkhout e Sayari, 2009).

Os adsorventes devem apresentar algumas características ideais para aplicação em PSA, tais como alta seletividade a partir do equilíbrio, da cinética ou do efeito estérico, alta

capacidade de adsorção, rápida cinética de adsorção, facilidade em se regenerar, boa resistência mecânica e baixo custo (Deng, 2004).

As características desses adsorventes para a separação do CO₂ têm sido avaliadas a partir do sistema CO₂/CH₄, uma vez que para fins práticos, o GN pode ser normalmente representado pelo metano, seu componente de maior concentração (geralmente superior a 90% em volume). Esse sistema vem se tornando objeto de estudo de muitos trabalhos com tal finalidade (Babarao *et al.*, 2007; Babarao *et al.*, 2009; Finsy *et al.*, 2009; Ghoufi *et al.*, 2009).

Dessa forma, a adsorção de misturas de gases binários de CO₂/CH₄ têm sido avaliadas em carbonos ativados (Buss, 1995; Ahmadpour *et al.*, 1998; Dreisbach *et al.*, 1999; Qiau *et al.*, 2000; Van der Vaart *et al.*, 2000; Goetz *et al.*, 2006; Bazan *et al.*, 2008), zeólitos (Harlick e Tezel, 2003), carvões (Clarkson e Bustin, 2000; Yu *et al.*, 2008), MCM-41 (Belmabkhout e Sayari, 2009) e MOFs (Babarao *et al.*, 2007; Bae *et al.*, 2008).

Em alguns desses trabalhos, foi calculado a seletividade de adsorção do CO₂ em relação ao CH₄ para distintas temperaturas, pressões e composições. A seletividade de adsorção funciona como um fator de separação e é o parâmetro mais sensível e usual para se avaliar um potencial adsorvente para separação de gases (Heuchel *et al.*, 1999; Ustinov *et al.*, 2004). Dreisbach *et al.* (1999) apresentou valores binários para CO₂/CH₄ que possibilitaram seletividades, para o carbono ativado Norit R1 extra, entre 1,9 a 5,1. Em Goetz *et al.* (2006), as seletividades para essa mistura variaram entre 3,8 e 32,8 para o carbono ativado Norit RB2. Llewellyn *et al.* (2006) reportaram seletividades entre 1,8 e 38,5 para o MOF MIL-53(Cr) e em Belmabkhout e Sayari (2009) as seletividades chegaram a 7 para MCM-41. Vale lembrar que essas seletividades foram obtidas a diferentes pressões e temperatura e a distintas composições de CO₂/CH₄, assim, só uma análise mais detalhada comparando esses valores para as mesmas condições pode indicar um potencial adsorvente para esse tipo de separação.

CAPÍTULO III

Materiais, Métodos e Modelos

CAPÍTULO III – MATERIAIS, MÉTODOS E MODELOS

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados, as técnicas de análise e os procedimentos experimentais desenvolvidos, tanto para a realização dos ensaios de carga e descarga de gás natural em um vaso protótipo de armazenamento, como para a determinação das isotermas de adsorção binária de CO₂/CH₄ em uma unidade volumétrica. Serão abordados também os procedimentos de cálculo dos modelos de equilíbrio de adsorção utilizados para prever os dados fundamentais de adsorção binária obtidos no aparato volumétrico montado.

III. 1. Materiais

Nesta seção serão apresentados separadamente o adsorvente, os adsorbatos e todos os aparatos experimentais necessários para a realização dessa dissertação.

III. 1.1. Adsorvente

Os experimentos para avaliar o uso estendido do sistema GNA montado foram conduzidos com o uso do carbono ativado WV1050 (*Mead-Westvaco*, EUA) na forma de grãos 10x50 *mesh*. Para a realização deste trabalho, dispúnhamos de uma grande variedade de amostras de carbono ativado, com características bastante diferenciadas. No entanto, somente a amostra WV1050 estava disponível em quantidade suficiente para recheiar o vaso protótipo de armazenamento de gás natural adsorvido. O mesmo carbono ativado foi utilizado na unidade volumétrica montada para os experimentos de adsorção de componentes binários. Não foi possível, em tempo hábil, realizar ensaios de adsorção de binários em outros adsorventes através da unidade volumétrica.

III. 1.2. Adsorbatos

Nos ensaios desenvolvidos para a medição das isotermas de adsorção de componentes puros e de binários, foram utilizados seis gases: hélio, metano, etano, propano, dióxido de carbono e nitrogênio (*White Martins Praxair Inc.*, Brasil). O nitrogênio foi usado na determinação do volume interno do protótipo de armazenamento de gás natural e como adsorbato nos experimentos de equilíbrio de adsorção monocomponente. As determinações do

volume específico de vazios do adsorvente, do volume de sólidos e do volume interno da unidade volumétrica multicomponente foram feitas utilizando hélio. Os demais gases foram utilizados nos experimentos de equilíbrio de adsorção de componentes puros e binários. As especificações cedidas pelo fornecedor encontram-se na Tabela III.1.

Tabela III. 1 – Características dos gases utilizados como adsorbatos.

| Gases | Pureza (%) | Impureza |
|--------------------|------------|--|
| Hélio | 99,999 | THC* < 0,5 ppm CO ₂ , O ₂ < 1 ppm N ₂ < 5 ppm |
| Metano | 99,995 | - |
| Etano | 99,5 | - |
| Propano | 99,5 | - |
| Dióxido de carbono | 99,8 | - |
| Nitrogênio | 99,999 | THC* < 0,5 ppm CO ₂ , O ₂ < 1 ppm H ₂ O < 2 ppm |

*THC - Conteúdo Total de Hidrocarbonetos

Na etapa de avaliação dos sucessivos ciclos de carga e descarga em vaso protótipo de armazenamento foi utilizado o gás natural de composição mostrada na Tabela III.2. Essa composição foi obtida experimentalmente através de análises de cromatografia gasosa.

Tabela III. 2 – Composição do gás natural utilizado nos experimentos.

| Componente | Composição (%v/v) |
|--------------------|-------------------|
| Nitrogênio | 1,03 |
| Dióxido de Carbono | 1,41 |
| Metano | 90,68 |
| Etano | 6,72 |
| Propano | 0,36 |

III. 1.3. Aparato Experimental

III. 1.3.1. Protótipo de Armazenamento de GNA

Os ensaios de carga e descarga de gás natural foram realizados em um cilindro protótipo de aço carbono de 30 dm³ de capacidade nominal, com parede de 3,08 mm de espessura, 96 cm de comprimento e 19,7 cm de diâmetro externo. O cilindro foi preenchido com o carbono ativado WV1050 e a regeneração do leito adsorvente foi conduzida através de uma fita (resistência) de aquecimento conectada a um reostato, para controle da temperatura, e de uma bomba de alto vácuo modelo E2M5 (*Edwards*, Reino Unido). As cargas e descargas de gás no cilindro protótipo foram feitas através de um cilindro concêntrico de 2,54 cm de diâmetro interno com 40 furos de 3 mm de diâmetro distribuídos por toda a sua extensão, permitindo que o escoamento no leito fosse radial, o que atenua os efeitos térmicos associados ao processo de adsorção/dessorção. A quantidade de gás carregada e disponibilizada foi medida através de uma balança eletrônica modelo 2090 (*Toledo*, Brasil) com precisão de 5 g e a composição da fase gasosa em equilíbrio foi analisada em um cromatógrafo a gás modelo CP4900 (*Varian*, EUA). A Figura III.1 apresenta uma ilustração do sistema GNA montado.

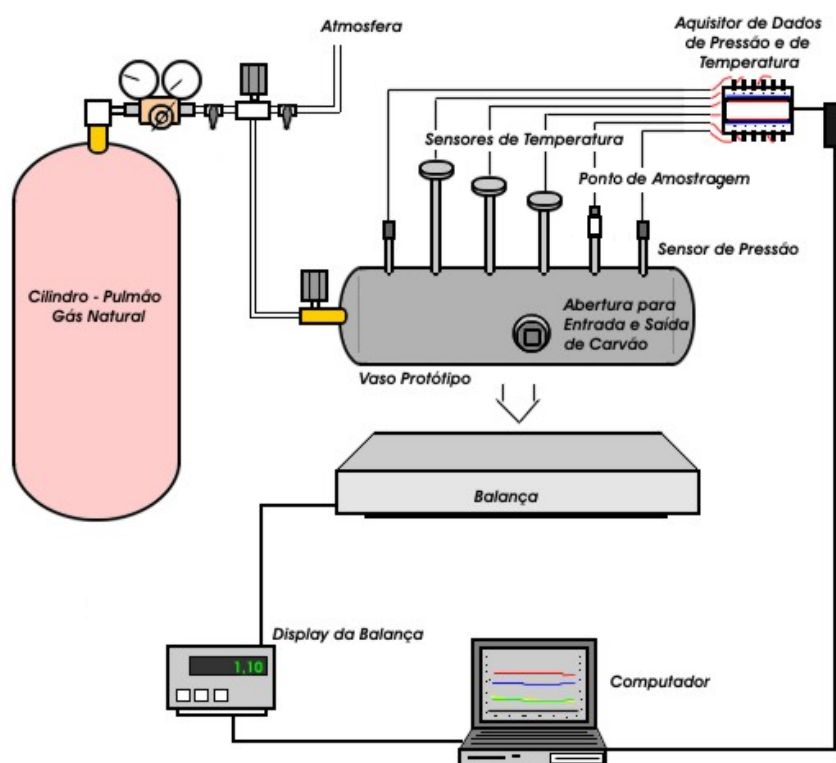


Figura III. 1 – Ilustração do aparato experimental de adsorção de GNA (Rios *et al.*, 2011).

O vaso protótipo foi equipado com dois sensores de pressão modelo K1 (*Ashcroft*, EUA), distribuídos de forma axial, distantes 63,5 cm um do outro, e três sensores de temperatura PT-100 (*IOPE*, Brasil), dispostos em diferentes posições radiais, com profundidades de 14 mm, 39 mm, 64 mm e distante um do outro de 12,7 cm. Um ponto para realização de amostragem da fase gasosa foi instalado, constando de um filtro conectado em série a um engate rápido. Todos estes dispositivos foram conectados a seis flanges de 6 mm NPTF existentes no vaso protótipo. A Figura III.2 apresenta os detalhes internos do vaso protótipo e o posicionamento dos sensores. As respostas dos instrumentos de medida de temperatura, pressão e massa são adquiridas por um controlador lógico programável (CLP) modelo AC31 (*ABB*, Alemanha), com sistema de aquisição em tempo real.

Esse protótipo de armazenamento de GNA possibilita o estudo de ciclos continuados de carga e descarga com pressões compreendidas entre 0,1 e 3,5 MPa. Tal dispositivo permite ainda calcular, no 1º ciclo, a seletividade de adsorção dos demais componentes do gás natural em relação ao metano, e avaliar a competição pelos sítios ativos de adsorção e o efeito da composição do GN durante os sucessivos ciclos de carga e descarga.

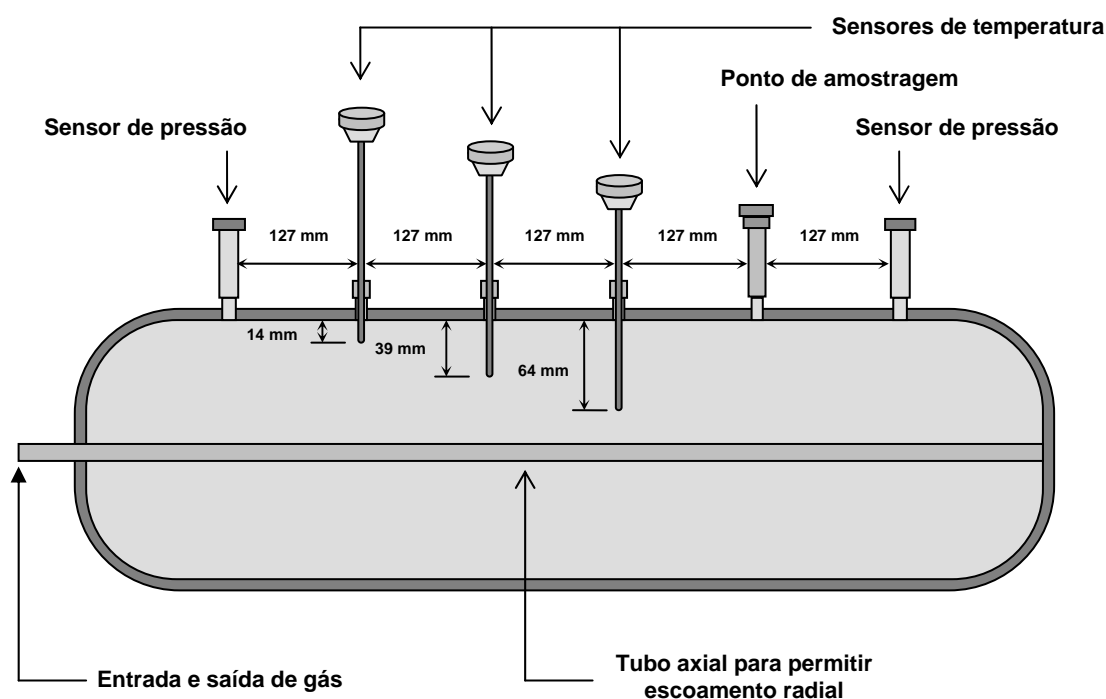


Figura III. 2 – Detalhamento interno do vaso protótipo e posicionamento dos sensores.

III. 1.3.2. Unidade Volumétrica Multicomponente

As isothermas de adsorção das misturas binárias CO₂/CH₄ foram obtidas a partir de técnicas volumétricas e do uso de um cromatógrafo a gás. A unidade projetada e construída, mostrada na Figura III.3, consta de uma parte volumétrica com zona de dosagem e zona de adsorção, de um sistema de circulação e regeneração, de um multímetro digital, de um barômetro e de um CLP.

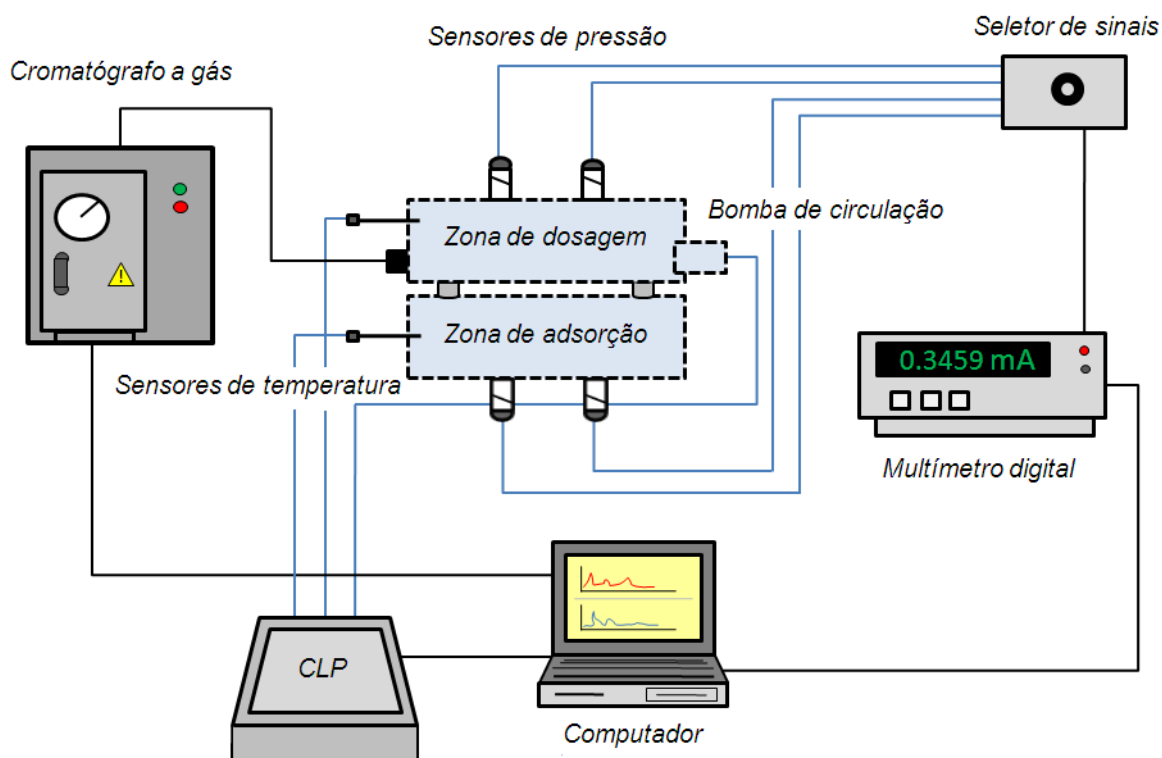


Figura III. 3 – Unidade volumétrica multicomponente.

A parte volumétrica possui uma câmara de adsorção de forma cilíndrica em aço inox AISI 316 de 10 cm³, um cilindro de dosagem também em aço inox AISI 316, duas válvulas de três vias modelo *Ultramite 7065F4Y* (*Hook*, EUA), nas quais estão conectados quatro transdutores de pressão modelo P-10 (*WIKA*, Alemanha) com precisão de $\leq 0,1\%$, sendo dois com faixa de indicação de -1 a 2 bar de pressão relativa e dois com faixa de indicação de 0 a 40 bar de pressão relativa. O sistema é composto ainda por dois sensores de temperatura PT-

100 (Garlock, Brasil), e uma bomba de circulação modelo GK-M 24/02 (Rietschle Thomas, Alemanha) de fluxo $2,8 \text{ dm}^3/\text{min}$. Na Figura III.4 é mostrada uma ilustração detalhada da parte volumétrica do sistema.

Os sensores de pressão relativa foram conectados a um seletor de sinais de 4 a 20 mA com fonte de alimentação de 24 VCC, que, por sua vez, foi conectado a um multímetro digital de $6 \frac{1}{2}$ dígitos modelo 34401A (Agilent, EUA). Dessa forma, foi possível, simultaneamente, a alimentação elétrica dos quatro transdutores de pressão, a verificação do sinal de cada um a partir de um chaveamento manual no seletor e a aquisição desses dados por uma interface entre um computador e o multímetro. Essas pressões foram então somadas às pressões barométricas medidas a partir de um manômetro digital portátil modelo 511 (Testo, Alemanha) com exatidão de $\pm 3 \text{ mbar}$ e resolução de $0,1 \text{ mbar}$. Para os sensores de temperatura, a leitura e aquisição deram-se através de um CLP modelo AC31 (ABB, Alemanha). O mesmo controlador alimenta a bomba de circulação GK-M 24/02, que pode ser acionada por um computador conectado ao CLP.

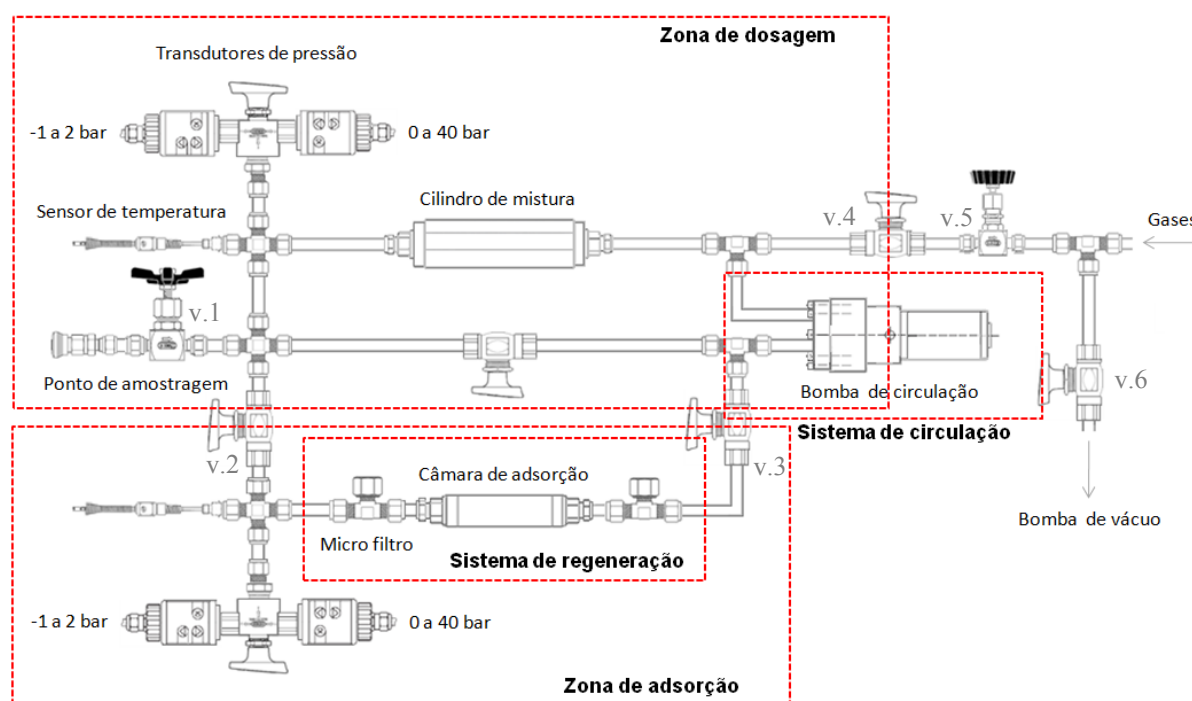


Figura III. 4 – Ilustração detalhada da parte volumétrica da unidade de adsorção multicomponente.

Para análise da composição inicial das misturas de gás CO₂/CH₄ e da composição da fase gasosa dessas misturas depois de atingido o equilíbrio, utilizou-se um cromatógrafo a gás modelo CP4900 (*Varian*, EUA). As regenerações do adsorvente utilizado nos experimentos foram feitas com o auxílio de uma fita de aquecimento modelo 5 (*Fisatom*, Brasil), de um regulador de potência eletrônico modelo 407 (*Fisatom*, Brasil), e de uma bomba de alto vácuo modelo E2M5 (*Edwards*, Reino Unido).

III. 1.3.3. Balança de Suspensão Magnética

Os ensaios para obtenção das isotermas de adsorção dos principais componentes do gás natural (metano, etano, propano, dióxido de carbono e nitrogênio) e do volume específico (cm³/g) da amostra WV1050, com o objetivo de determinar a massa regenerada usada na unidade volumétrica, foram conduzidos em uma balança de suspensão magnética (*Rubotherm*, Alemanha).

As medidas gravimétricas da balança de suspensão magnética tem resolução de 0,01 mg e podem ser realizadas do auto vácuo até 15 MPa, a temperaturas de até 773 K, como mostrado na Tabela III.3. Isso é possível devido a câmara de medidas da balança estar separada da atmosfera de medição por meio de um acoplamento de suspensão magnética. Este acoplamento é composto por um eletroímã, localizado fora da célula de medição, e por um imã fixo situado dentro da célula de medição no qual o adsorvente é posto.

Tabela III. 3 – Informações técnicas da balança de suspensão magnética.

| Especificações | |
|--------------------------|---------------------------------------|
| Massa Medida | 0-25g |
| Resolução | 0,01mg |
| Reprodutibilidade | ±0,02mg |
| Incerteza | <0,002% |
| Pressão | vácuo até 15 MPa |
| Temperatura | até 773 K na estrutura de acoplamento |

Além da balança de suspensão magnética propriamente dita, o sistema possui uma camisa termostática em aço inoxidável, para ser conectada a um banho termostático de circulação a fim de manter constante a temperatura dos experimentos, um forno de

aquecimento elétrico para regeneração do adsorvente e para ensaios com temperaturas elevadas, um banho termostático, indicadores de pressão, de temperatura e de massa com interface com computador e um sistema de gases. Um desenho de todo o esquema da balança de suspensão é mostrado na Figura III.5.

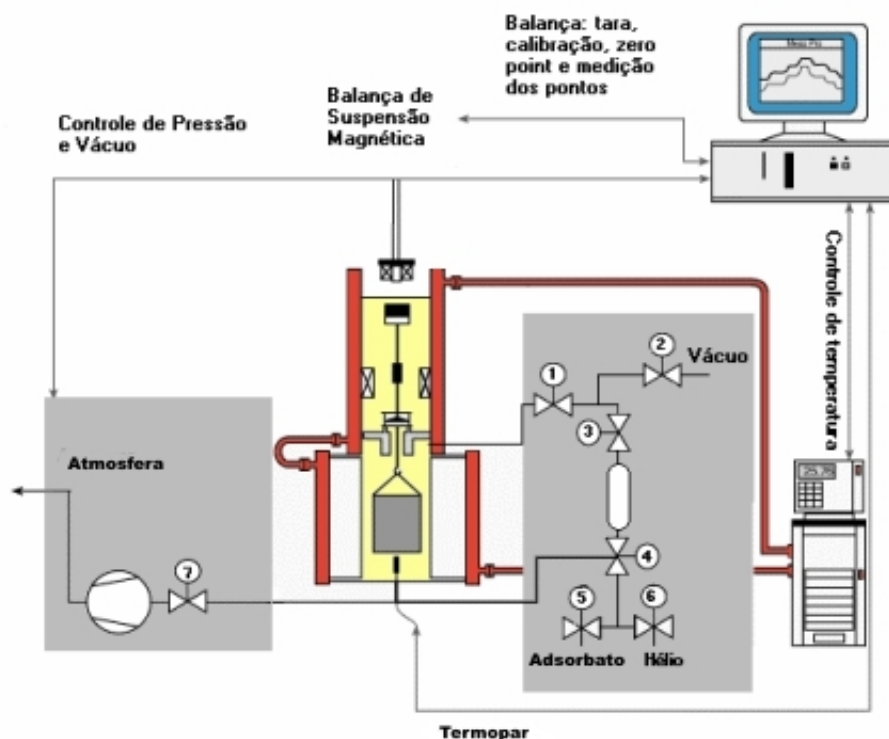


Figura III. 5 – Desenho esquemático da balança de suspensão magnética e sistema de gases (Bastos-Neto, 2005).

III. 1.3.4. Analisador Textural de Adsorventes

A amostra de carbono ativado WV1050 foi caracterizada através de isotermas de adsorção de N_2 a 77 K no equipamento Autosorb-1 MP (*Quantachrome*, EUA), mostrado na Figura III.6. A partir da isoterma de adsorção de N_2 , foi possível determinar as características texturais da amostra de adsorvente, como área superficial, volume de microporos, volume total de poros e tamanho médio de poros. Além dessas características texturais, foi possível observar a distribuição de tamanho de poros do adsorvente, porém essa distribuição foi obtida também a partir de isotermas de adsorção de CO_2 a 273 K no mesmo equipamento.

O princípio de funcionamento deste equipamento é baseado no método volumétrico, através do qual o volume adsorvido de um determinado gás é medido indiretamente pela diferença de pressão antes e durante o estabelecimento do equilíbrio de adsorção. O equipamento é acompanhado por um *software* que o comunica diretamente com um computador, através do qual pode gerar relatórios e gráficos dos experimentos realizados.



Figura III. 6 – Equipamento para caracterização de adsorventes.

III. 2. Métodos

Os métodos aplicados para o desenvolvimento de todo o estudo de avaliação dos ciclos de carga e descarga em um sistema GNA e também para o estudo teórico e experimental da adsorção de componentes binários serão apresentados separadamente nas seções a seguir. Antes de tudo, será apresentada a metodologia para a determinação das propriedades texturais do adsorvente utilizado nesse trabalho.

III. 2.1. Caracterização Textural do Adsorvente

III. 2.1.1. Área Superficial Específica

A área superficial específica foi determinada pelo ajuste da equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Rouquerol *et al.*, 1999):

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{n_{ads}\left(1-\left(\frac{P}{P_0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C}\right)\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{III.1})$$

na qual, P_0 é a pressão de saturação na temperatura do experimento, n_{ads} é o número de moles adsorvidos, n_m é o número de moles adsorvidos numa monocamada completa e C é a constante empírica da equação BET.

Plotando-se um gráfico entre o membro do lado esquerdo da Equação III.1 e (P/P_0) , obtém-se o valor de n_m . Este valor pode ser aplicado na Equação III.2 para determinação da área superficial específica (a_{BET}).

$$a_{BET} = n_m \cdot L \cdot \sigma \quad (\text{III.2})$$

Nessa equação, L representa o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e σ , a área média ocupada por cada molécula adsorvida na monocamada formada que, para o caso do nitrogênio a 77 K, usualmente, é assumida com o valor de $0,162 \text{ nm}^2$ (Rouquerol *et al.*, 1999).

Este é o modelo clássico para avaliar a superfície específica na monocamada. A equação de BET deve ser aplicada para pressões relativas na faixa de 0,05 a 0,35. Segundo Martín-Martínez (1988), pressões relativas abaixo de 0,05 não são usadas devido à existência de heterogeneidades superficiais. Já as pressões relativas acima de 0,35 não são adotadas por causa da existência de fenômenos de condensação capilar. Para materiais cerâmicos, essa faixa de 0,05 a 0,35 de P/P_0 normalmente funciona bem, porém, para materiais mais orgânicos, essa faixa de aplicabilidade pode ser menor (Gregg e Sing, 1982). Foi adotada então a faixa linear observada a partir do gráfico entre o lado esquerdo da Equação III.1 e (P/P_0) .

III. 2.1.2. Volume Total de Poros

O volume total de poros (V_{ads}) expressa a quantidade de vazios específica (por unidade de massa) na estrutura do sólido adsorvente. É calculado pela simples determinação do

volume adsorvido na maior pressão relativa atingida num experimento com N_2 ($P/P_0 \approx 1$). Dispondo do número de mols adsorvido nesta pressão relativa, aplica-se a Equação III.3.

$$V_{ads} = n_{ads} \cdot \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2(l)}} \quad (III.3)$$

Na Equação III.3, M_{N_2} é a massa molar do N_2 (28,09 g/mol) e $\rho_{N_2(l)}$ é a densidade do nitrogênio líquido (0,809 g/cm³).

III. 2.1.3. Volume de Microporos

Para a determinação do volume de microporos, adotou-se a equação do método Dubinin-Radushkevich (DR); modelo esse baseado na teoria do potencial de Polanyi (Rouquerol *et al.*, 1999):

$$V = V_0 \cdot \exp[-(A_p / E)^2] \quad (III.4)$$

na qual V é o volume adsorvido na P/P_0 , V_0 o volume total que pode ser adsorvido, E a energia característica para um dado sistema e A_p uma representação da afinidade de adsorção conhecida como “potencial de adsorção” de Polanyi.

$$A_p = -RT \ln(P / P_0) \quad (III.5)$$

em que T é a temperatura e R é a constante universal dos gases ideais.

Combinando e rearranjando as Equações III.4 e III.5 e expressando em termos de massa adsorvida, temos:

$$\log_{10} W = \log_{10} W_0 - D \log_{10}^2 (P_0 / P) \quad (III.6)$$

na qual, W é a massa adsorvida na pressão P e W_0 é a massa total que o material pode adsorver e D a constante empírica dessa equação. Quanto maior o valor do constante D , menos microporoso é o adsorvente (Martín-Martínez, 1988).

Em um gráfico de $\log_{10}W$ por $\log_{10}^2(P_0/P)$ em que $\log_{10}W_0$ é o coeficiente linear e D o coeficiente angular, é possível calcular W_0 . O valor do volume de microporos corresponde, então, ao volume ocupado pelo massa de nitrogênio adsorvida nos microporos na temperatura do experimento, 77 K.

A Equação III.6 também pode ser escrita na forma da Equação III.7:

$$\log_{10} n = \log_{10} n_{p(mic)} - D \log_{10}^2 (P_0 / P) \quad (\text{III.7})$$

em que, $n_{p(mic)}$ é o número de moles máximo adsorvido nos microporos.

O número de moles máximo adsorvido nos microporos ($n_{p(mic)}$) é calculado da mesma forma que W_0 , a partir do ajuste do gráfico $\log_{10}n$ versus $\log_{10}^2(P_0/P)$ durante o preenchimento da monocamada pelo adsorbato; momento esse em que o gráfico comporta-se linearmente. A faixa de aplicação está entre $10^{-5} P/P_0$, devido à presença de ultramicroporos, e $0,4 P/P_0$, devido à existência de mesoporos. Dessa forma, encontrou-se o volume de microporos $v_{p(mic)}$ pela equação (Rouquerol *et al.*, 1999):

$$v_{p(mic)} = n_{p(mic)} \cdot \frac{M_{N_2}}{\rho_{N_2(t)}} \quad (\text{III.8})$$

III. 2.1.4. Tamanho Médio de Poros

O conhecimento do tamanho médio de poro tem sua importância na comparação de amostras adsorventes, visto que a capacidade de adsorção de uma determinada substância é influenciada pelo tamanho e distribuição dos poros acessíveis da partícula adsorvente.

O tamanho médio de poro foi calculado através da Equação III.9. Este método considera que o carbono ativado apresenta poros na forma de fendas (*slit*), ao contrário de outros métodos baseados no cálculo a partir de um raio hidráulico hipotético (Gregg e Sing, 1982).

$$w_p = 2 \cdot \frac{V_{ads}}{a_{BET}} \cdot 10^4 \quad (\text{III.9})$$

onde, w_p é o tamanho médio de poro e V_{ads} é o volume total adsorvido para $P/P_0 \approx 1$. Nesta expressão admite-se que os poros estão totalmente preenchidos com adsorbato líquido.

III. 2.1.5. Distribuição de Tamanho de Poros

A Distribuição de Tamanho de Poros (PSD) é um dos principais fatores de caracterização de carbonos ativados. A análise da PSD pode ser útil no desenvolvimento de novos adsorventes. Geralmente, a PSD de um sólido poroso é avaliada a partir de isotermas de adsorção de N_2 a 77 K, porém, nessa temperatura criogênica, a difusão das moléculas de N_2 em carbonos microporosos é muito lenta. Além disso, essas limitações de difusão a esta temperatura podem influenciar na adsorção nos ultramicroporos (Rodríguez-Reinoso e Linares-Solano, 1988).

Para carbonos porosos, que normalmente, apresentam uma grande variedade de tamanhos de poros, incluindo ultramicroporos, este tipo de medições tornam-se demoradas e podem apresentar resultados errôneos de análise. Esses problemas têm sido eliminados por meio de análises de adsorção de CO_2 a 273 K (Cazorla-Amoros *et al.*, 1996; Garcia-Martinez *et al.*, 2000). A uma temperatura mais elevada e a uma maior pressão absoluta, as moléculas de CO_2 a 273 K podem acessar mais facilmente os ultramicroporos em relação ao N_2 a 77 K. Portanto, para a análise da PSD foram realizados ensaios de CO_2 a 273 K, enquanto para a determinação de todas as outras propriedades do adsorvente os ensaios foram realizados utilizando N_2 a 77 K.

A distribuição de poros foi avaliada através do método da Teoria do Funcional da Densidade Não Local (NLDFT). Em contraste com as teorias macroscópicas clássicas, que não fazem uma descrição realista do preenchimento dos microporos e dos mesoporos de tamanhos menores, a NLDFT descreve corretamente a estrutura de um fluido local próximo as paredes de um sólido e a adsorção a partir de potenciais intermoleculares de interações entre fluido-fluido e sólido-fluido (Gubbins, 1997; Lastoskie *et al.*, 1997).

A relação entre isotermas determinadas por estas abordagens microscópicas e a isoterma experimental em um sólido poroso pode ser interpretada em termos de uma equação de isoterma de adsorção generalizada (Equação III.10):

$$N(P/P_0) = \int_{w_{min}}^{w_{max}} N(P/P_0, w) f(w) dw \quad (\text{III.10})$$

Nessa equação, $N(P/P_0)$ é a isoterma de adsorção experimental, w é o tamanho de poro, $N(P/P_0, w)$ é a isoterma individual de um poro de tamanho w e $f(w)$ é a função de distribuição de tamanho de poro.

Essa equação reflete a suposição de que a isoterma total consiste de um número de isotermas individuais de cada poro multiplicado pela sua distribuição relativa, $f(w)$, sobre uma faixa de tamanhos de poros. O conjunto de isotermas $N(P/P_0, w)$ para um dado sistema (adsorbato/adsorvente) pode ser obtido através da DFT ou por simulações de Monte Carlo.

III. 2.2. Ensaios de Carga e Descarga de GNA

III. 2.2.1. Isotermas de Adsorção de Componentes puros do GN

O procedimento experimental e de cálculos utilizado na determinação das isotermas de adsorção monocomponente dos principais constituintes do GN (metano, etano, propano, dióxido de carbono e nitrogênio) realizados na balança de suspensão magnética, consistiu das seguintes etapas:

1. Regeneração da amostra e preparação para os ensaios de adsorção

A amostra de adsorvente foi colocada no interior da célula de medidas e aquecida até 373 K, por meio do sistema de aquecimento elétrico da balança de suspensão magnética. Carbonos ativados são geralmente regenerados em torno de 373 K (Azevedo *et al.*, 2007; Rios *et al.*, 2009). As válvulas 1 e 2 (ver Figura III.5) permaneceram abertas enquanto a bomba de vácuo auxiliava na desgaseificação da amostra, a fim de remover quaisquer espécies químicas que tenham sido anteriormente adsorvidas. Esta regeneração foi continuada até que nenhuma variação de massa fosse observada, o que indica que a amostra está regenerada e pronta para

os ensaios de adsorção. Em geral, essa etapa dura em torno de quatro horas. Depois disso, a válvula 1 foi fechada e foi feito vácuo em toda a linha de gás abrindo as válvulas 3 e 4. Em seguida, ajustou-se a temperatura de medição da isoterma, nesse caso, para 298 K, com o auxílio do banho termostático. Foi estabelecida essa temperatura como forma de tornar possível a comparação com as isotermas obtidas no vaso protótipo a 298 K, temperatura essa em que pode ser aplicada a tecnologia GNA (Pupier *et al.*, 2005).

2. Ensaio de equilíbrio de adsorção

Uma vez atingida a temperatura desejada, as válvulas 3 e 2 foram fechadas e abriu-se a válvula 5, a fim de pressurizar o cilindro-pulmão com o gás a ser adsorvido. As válvulas 5 e 4 foram então fechadas e abriram-se as válvulas 3 e 1. Assim, a célula de medidas foi pressurizada com o adsorbato. A válvula 1 foi fechada e foi aguardado o equilíbrio, indicado pela não variação da massa registrada. Depois disso foi registrada a pressão, a temperatura e o ganho de massa sofrido pela amostra, e, a partir de um procedimento de cálculos (ver próxima seção), obteve-se a quantidade adsorvida na pressão e temperatura de equilíbrio. Em seguida, incrementou-se a pressão na célula de medidas abrindo a válvula 1 para que fosse atingido novamente o equilíbrio. Esse procedimento foi repetido para vários incrementos de pressão desde vácuo ($1,3 \times 10^{-8}$ MPa) até 3,5 MPa. À medida que a pressão ia aumentando, a contribuição da força empuxo tornava-se cada vez mais acentuada e, eventualmente, superava a força gravitacional atuante sobre a amostra. Assim, foi necessário também fazer uma correção para descontar os efeitos de empuxo nas medidas de adsorção.

3. Tratamento dos dados de adsorção

Foi necessária a obtenção de alguns parâmetros do sistema através de ensaios e seguir um procedimento de cálculos para chegar à quantidade adsorvida. Com o uso da balança são medidos: a massa total suspensa (m_T), a variação de massa (Δm), a pressão (P) e a temperatura (T). A variação de massa (por unidade de massa de adsorvente) registrada pela balança devido aos efeitos de empuxo que agem sobre o adsorvente e sobre os componentes da balança, é dada pela Equação III.11.

$$\Delta m(P, T) = m_{ex}(P, T) - (V_s + V_b) \cdot \rho(P, T) \quad (\text{III.11})$$

onde m_{ex} é a massa adsorvida em excesso (por massa de amostra), V_s é o volume de sólido adsorvente (por massa de amostra) e V_b é o volume característico dos componentes suspensos da balança que sustentam o sólido adsorvente (por massa de amostra), e ρ é a densidade do gás conhecida para várias condições de temperatura e pressão através da literatura.

Numa corrida experimental com ausência de adsorvente e utilizando um determinado gás, não haverá massa adsorvida e nem volume de sólido adsorvente. Sendo assim, a Equação III.11 se reduz a $\Delta m = -\rho \cdot V_b$. Dessa forma, V_b é obtido a partir da inclinação do gráfico $-\Delta m$ versus ρ . Repetindo essa corrida experimental, agora na presença do adsorvente e utilizando hélio, que não é adsorvido nessas condições, a balança registrará $\Delta m = -\rho \cdot (V_b + V_s)$. Com o coeficiente angular da reta $-\Delta m$ versus ρ obtém-se $V_b + V_s$. Subtraindo-se desse valor o V_b , encontra-se o volume específico de sólido V_s .

Uma vez determinado esses parâmetros, a massa de excesso adsorvida foi calculada a partir da Equação III.12.

$$m_{ex}(P, T) = \Delta m(P, T) + (V_b + V_s) \cdot \rho(P, T) \quad (\text{III.12})$$

Mais detalhes sobre o procedimento experimental e de cálculo usando esse método gravimétrico podem ser observados em [Dreisbach et al. \(2002\)](#) e [Bastos-Neto \(2005\)](#).

III. 2.2.2. Caracterização do Sistema GNA e Preparação para os Ciclos

Foi necessário caracterizar todo o sistema para o conhecimento de parâmetros como massa do adsorvente regenerado, volume de vazios e volume do vaso de armazenamento. Essas propriedades foram importantes nos cálculos de avaliação do uso prolongado do sistema GNA durante os ciclos de carga e descarga e para o estudo da seletividade de adsorção dos demais constituintes do GN em relação ao metano.

O volume interno do vaso protótipo (V_P) foi determinado a partir de sucessivas cargas de N_2 do vácuo até 3,5 MPa. Aguardado o equilíbrio térmico a 298 K para cada incremento de pressão, as massas de gás foram registradas e as respectivas densidades foram estimadas a partir da equação de estado de Bender para substâncias puras na forma de uma equação de Virial truncada no sexto termo (Equação III.13) como descrito por [Herbst e Harting \(2002\)](#).

Esta equação possui dezenove parâmetros específicos do fluido e apresenta uma boa aplicação em relação à facilidade das equações mais simples e à precisão das equações mais elaboradas, reproduzindo com alta fidelidade as propriedades do fluido em uma ampla faixa de aplicação na termodinâmica (Ghazouani *et al.*, 2005). O coeficiente angular da reta do gráfico entre a massa carregada de gás N₂ e a sua densidade para cada ponto indica o valor de V_P .

$$P = R.T.\rho_m + B.\rho_m^2 + c.\rho_m^3 + d.\rho_m^4 + e.\rho_m^5 + f.\rho_m^6 + (g + h.\rho_m^2).\rho_m^3 \cdot \exp(-a_{20}.\rho_m^2) \quad (\text{III.13})$$

Nesta equação, ρ_m é a densidade molar do fluido, T é a temperatura, R é a constante universal dos gases, B , c , d , e , f , g e h são os coeficientes da equação de estado dependentes da temperatura, e a_{20} é um parâmetro não-linear.

O cilindro protótipo foi pesado antes e depois de ser recheado com o adsorvente. O empacotamento foi realizado uma única vez e a partir de um procedimento manual, no qual a amostra era inserida no cilindro protótipo e o mesmo agitado de forma a distribuir igualmente as partículas no leito. Essa etapa foi repetida várias vezes até que não fosse mais possível inserir amostra no vaso de armazenamento. Depois de empacotada toda a amostra de carbono ativado, deu-se início à regeneração do leito de adsorvente. A regeneração *in situ* foi conduzida à temperatura de 393 K e sob vácuo ($1,3 \times 10^{-8}$ MPa), até que não fosse mais observado decaimento de massa do sistema. A massa de CA regenerado (m_{CA}) foi calculada pela diferença entre a massa do vaso com carbono não regenerado, a massa do vaso vazio e o decréscimo de massa durante a regeneração, segundo a Equação III.14.

$$m_{CA} = m_F - m_S - \Delta m_r \quad (\text{III.14})$$

no qual, m_F é a massa do cilindro preenchido com carbono ativado não-regenerado, m_S a massa do cilindro vazio, e Δm_r a perda de massa durante a regeneração.

A densidade de empacotamento do leito (ρ_b) foi calculada a partir da relação entre a massa de carbono ativado regenerado e o volume interno do cilindro, Equação III.15. Este é um parâmetro importante que afeta diretamente a capacidade de armazenamento por unidade de volume.

$$\rho_b = \frac{m_{CA}}{V_P} \quad (\text{III.15})$$

Depois do processo de regeneração, foi determinado o volume de vazios do leito (V_V), dado fundamental para avaliar a quantidade adsorvida no sistema e estimar a seletividade de adsorção. O V_V foi determinado a partir do mesmo procedimento usado para o cálculo do volume interno do cilindro vazio, entretanto, o gás utilizado foi o hélio, que para as condições dos experimentos não é adsorvido. A densidade de hélio foi estimada pela equação de estado do Virial, como descrito em [Smith *et al.* \(2000\)](#), Equação III.16 e Equação III.17. A equação do Virial foi truncada no 3º termo, levando em conta não somente as interações entre pares de moléculas, como também as interações entre três corpos.

$$Z = 1 + B^0 \cdot \frac{P_r}{T_r} + \omega \cdot B^1 \cdot \frac{P_r}{T_r} \quad (\text{III.16})$$

$$\rho_{He} = \frac{PM}{ZRT} \quad (\text{III.17})$$

onde ρ_{He} é a massa específica do hélio; Z o fator de compressibilidade, P_r é a pressão reduzida, T_r é a temperatura reduzida, B^0 e B^1 são parâmetros do segundo coeficiente do Virial, ω é o fator acêntrico de Pitzer, e M a massa molar do gás.

Concluída essa etapa, descarregou-se todo o hélio presente no vaso e regenerou-se novamente o leito, apenas com vácuo, para dar início aos ciclos de carga e descarga de GN.

III. 2.2.3. Seletividade e Ciclos de Carga e Descarga

O procedimento experimental para determinação da seletividade dos principais componentes do GN em relação ao metano foi adotado apenas na primeira carga de GN durante o primeiro ciclo. Foram realizados vários incrementos de pressão de GN do vácuo até 3,5 MPa (1ª carga). Para cada incremento de gás, aguardou-se um período de 24 horas, assumindo assim, que o sistema havia atingido o equilíbrio. Em cada degrau de pressão após o equilíbrio a 298 K, a massa armazenada foi medida pela balança eletrônica e uma amostra de gás em equilíbrio foi retirada e analisada no cromatógrafo gasoso.

Assumindo que no início da primeira carga não havia massa adsorvida (adsorvente regenerado) e a partir das massas de gás carregadas, das composições do GN antes e depois de atingido o equilíbrio e do volume de vazios, foi possível realizar balanços de massa e determinar a quantidade adsorvida em excesso dos diversos constituintes do gás natural, de acordo com a Equação III.18, (balanço global), Equação III.19, (balanço por componente) e Equação III.20. Assim, foi possível calcular a seletividade de adsorção dos constituintes do GN, com o uso da Equação III.22.

$$m_{armz} = m_{ads} + m_{gás} \quad (III.18)$$

na qual m_{armz} é a massa de GN carregada no cilindro recheado com CA, m_{ads} é a massa de GN adsorvida pelo CA presente no cilindro, e $m_{gás}$ é a massa de GN não adsorvida (presente nos vazios do leito).

$$y_{armz,C_i} \cdot m_{armz} = y_{ads,C_i} \cdot m_{ads} + y_{gás,C_i} \cdot m_{gás} \quad (III.19)$$

em que y_{armz,C_i} é fração mássica do componente i do GN que é carregada no cilindro, y_{ads,C_i} é a fração mássica do componente i do GN na fase adsorvida, e $y_{gás,C_i}$ é a fração mássica do componente i do GN na fase gás.

$$m_{gás} = V_V \cdot \rho_{GN} \quad (III.20)$$

onde ρ_{GN} é a densidade do gás natural estimada a partir da Equação III.21. As densidades de cada componente i presente no gás natural foram calculadas com o uso da equação de estado de Bender (Equação III.13) e as composições do GN, medidas, como já mencionado, por cromatografia gasosa.

$$\rho_{GN} = \sum_{i=1}^n y_{gás,C_i} \cdot \rho_{C_i} \quad (III.21)$$

na qual ρ_{Ci} é a densidade do componente i presente no gás natural.

$$\alpha_{Ci/C1} = \frac{\left(\frac{y_{ads, Ci}}{y_{ads, C1}} \right)}{\left(\frac{y_{gás, Ci}}{y_{gás, C1}} \right)} \quad (III.22)$$

onde $\alpha_{Ci/C1}$ é a seletividade de adsorção do componente i em relação ao metano (C1).

Depois da determinação da seletividade de adsorção na primeira carga, os ciclos continuaram com a primeira descarga de 3,5 MPa até 0,1 MPa e com o início dos próximos ciclos de cargas (3,5 MPa) e descargas (pressão atmosférica - 0,1 MPa). Atingido o equilíbrio (24 horas) em cada passo de carga e descarga uma amostra da fase gasosa em equilíbrio era analisada no cromatógrafo.

A eficiência do sistema GNA pode ser definida como o volume de metano ou de gás natural disponibilizado em condições padrões por volume de adsorvente (Pupier *et al.*, 2005). Alguns estudos (Mota, 1999; Walton e LeVan, 2006) tratam de calcular a eficiência dinâmica e de cada espécie presente no GN, levando em conta a quantidade disponibilizada de cada componente em condições dinâmicas pela quantidade de metano puro disponibilizado isotermicamente. Como esse trabalho tem o propósito de armazenamento para transporte e não está necessariamente ligado ao uso imediato do GN, foram levadas em conta as quantidades armazenadas e disponibilizadas em condições de equilíbrio. Assim, a eficiência do sistema GNA foi obtida através da Equação III.23.

$$\eta_{(\%)} = \frac{Q_{\varphi}}{Q_1} \times 100 \quad (III.23)$$

na qual $\eta_{(\%)}$ é a eficiência do sistema GNA no ciclo φ , Q_{φ} massa armazenada no ciclo φ e Q_1 massa armazenada no 1º ciclo.

O volume de gás natural armazenado (V_{armz}) nas condições padrões de temperatura e pressão (STP) foi determinado de acordo com a Equação III.24.

$$V_{armaz} = \frac{R.T_s}{M_{GN} \cdot P_s} \cdot m_{armaz} \quad (\text{III.24})$$

na qual T_s é a temperatura na STP (293 K), P_s é a pressão na STP (0,1 MPa) e M_{GN} é a massa molar do GN carregado.

Como o GN utilizado nos experimentos foi o mesmo para todos os ciclos, assumiu-se que sua composição, e conseqüentemente, sua massa molar foram mantidas constantes.

III. 2.3. Estudo de Adsorção de Componentes Binários em Carbono Ativado

III. 2.3.1. Calibração da Unidade Volumétrica

Equipamentos para medição de dados de equilíbrio de adsorção baseados no método volumétrico são em geral mais baratos que os gravimétricos, porém devem medir precisamente as propriedades PVT, principalmente, pressão e volume. Para tal, tratamos de usar sensores de pressão com boa precisão ($\leq 0,1\%$) e um cilindro de calibração em aço inox 316 de 50 cm³ (Swagelok, EUA) para determinar com exatidão o volume interno de todas as partes da unidade volumétrica. Uma alta precisão das medidas de calibração é obtida quando se faz o uso completo de toda a faixa de trabalho do transdutor de pressão a partir de várias expansões com diferentes doses de gás. Outro fator importante para uma alta precisão é que o cilindro de calibração apresente um volume aproximadamente igual ao volume total a ser calibrado (Rouquerol *et al.*, 1999). A confiabilidade dos dados de adsorção obtidos na unidade está diretamente relacionada com a precisão com que os volumes do sistema são calculados e com a equação de estado que se elege para ser aplicada na metodologia.

A calibração da unidade volumétrica foi realizada inicialmente conectando o cilindro calibrado de 50 cm³ à unidade de adsorção a partir da válvula que antecede o ponto de amostragem. Foi feito vácuo em todo o sistema e a zona de adsorção foi isolada da zona de dosagem fechando-se as válvulas v.2 e v.3 (ver Figura III.4). A zona de dosagem e o cilindro de calibração foram carregados com hélio e registrou-se a pressão e a temperatura. Depois disso, a válvula v.1 foi fechada e a zona de dosagem foi despressurizada até o vácuo. Foram feitas então várias expansões com hélio, todas conduzidas a pressões menores que a

atmosférica, o que permitiu o uso da equação dos gases ideais (Equação III.25) sem nenhuma correção.

$$P^o \cdot V_{cal} = n \cdot R \cdot T^o \quad (\text{III.25})$$

sendo V_{cal} o volume conhecido do cilindro de calibração, P^o a pressão de inicial de He, T^o a temperatura inicial e n o número de moles.

Na expansão de hélio do cilindro de calibração para a zona de dosagem (sob vácuo), o número de moles é o mesmo e o volume total é o volume de calibração mais o volume da zona de dosagem ($V_{dosagem}$), assim:

$$P^f \cdot (V_{cal} + V_{dosagem}) = n \cdot R \cdot T^f \quad (\text{III.26})$$

onde P^f é a pressão final depois da primeira expansão e T^f a temperatura final depois da primeira expansão.

A partir do gás hélio presente na zona de dosagem depois da primeira expansão foi feita uma segunda expansão para a zona de adsorção e a partir da Equação III.27 e Equação III.28, pôde-se determinar os volumes de cada zona.

$$V_{dosagem} = V_{cal} \cdot \left(\frac{P^o}{T^o} - \frac{P^f}{T^f} \right) \cdot \frac{T^f}{P^f} \quad (\text{III.27})$$

$$V_{zonadsorção} = V_{dosagem} \cdot \left(\frac{P^f}{T^f} - \frac{P^{f2}}{T^{f2}} \right) \cdot \frac{T^{f2}}{P^{f2}} \quad (\text{III.28})$$

onde $V_{zonadsorção}$ é o volume da zona de adsorção e P^{f2} e T^{f2} a pressão e temperatura final na segunda expansão, respectivamente.

A zona de dosagem e a zona de adsorção possuem uma válvula de três vias (ver Figura III.4) que conecta os sensores de pressão de -1 a 2 bar e de 0 a 40 bar. Dependendo da posição

da válvula que permite o acesso a um dos sensores de pressão, tem-se um volume diferente. Esse procedimento de expansão descrito acima foi então repetido dez vezes para os quatro volumes. Foi calculada uma média aritmética entre os valores de volumes determinados para cada seção, junto com os desvios e com os erros padrões.

III. 2.3.2. Ensaios de Equilíbrio de Adsorção

O procedimento experimental para obtenção das isotermas de equilíbrio de adsorção dos componentes puros (CH_4 , CO_2) e de suas misturas binárias (CO_2/CH_4) seguiu as seguintes etapas:

1. Regeneração da amostra e determinação da massa de adsorvente

A câmara de adsorção foi inicialmente recheada com a amostra de adsorvente previamente pesada e todas as válvulas da unidade foram abertas. O sistema de aquecimento e a bomba de vácuo foram então acionados. A regeneração foi conduzida a temperatura de 393 K e sob vácuo até que a pressão interna do sistema não mais variasse. O indicativo de pressão constante aponta que mais nenhuma espécie química está presente no adsorvente e que assim o mesmo está regenerado. Todo esse processo dura em torno de 4 horas.

Regenerada a amostra, é necessário o conhecimento da nova massa de sólido adsorvente, uma vez que foi removida da amostra uma determinada massa de gases durante esse processo. Para tal, determinou-se o volume de sólido adsorvente (V_a) presente na unidade volumétrica a partir de expansões a baixas pressões com gás hélio. Esse procedimento é o mesmo utilizado na calibração do equipamento, porém as expansões foram realizadas da zona de dosagem, na qual o volume já era conhecido, para a zona de adsorção, que tinha seu volume alterado devido à massa de adsorvente que foi introduzida na câmara de adsorção. Foram feitas dez medições do V_a e a média aritmética dos valores obtidos foi utilizada nos cálculos. A massa de adsorvente regenerado ($m_{amostra}$) foi então calculada a partir do volume de sólido da amostra (cm^3) dividido pelo volume específico desse adsorvente (cm^3/g), previamente medido e descrito na seção III.2.2.1 etapa 3.

$$m_{amostra} = V_a / V_s \quad (\text{III.29})$$

A quantidade adsorvida é geralmente expressa em moles adsorvidos por massa de amostra ou em massa adsorvida por massa de amostra, o que confirma a necessidade dos cálculos da $m_{amostra}$ com precisão.

2. Determinação das isotermas de adsorção de componentes binários e da seletividade

Após a regeneração, aguardou-se que a temperatura do sistema atingisse a temperatura ambiente para a realização dos ensaios a 293 K. Essa temperatura foi monitorada a partir dos sensores de temperatura e sua variação máxima não foi maior que 1 K. Devido às limitações do equipamento, os ensaios só puderam ser realizados a essa temperatura de 293 K. Atingido o equilíbrio térmico, foi feito vácuo em todo o sistema e as válvulas v.1, v.2 e v.3 (ver Figura III.4) foram fechadas. Dessa forma, a zona de adsorção e o volume do ponto de amostragem, compreendido entre o engate rápido e a válvula v.1, permaneceram sob vácuo.

No passo seguinte, foi inserido o primeiro gás na zona de dosagem e foram fechadas as válvulas v.4 e v.5. Fez-se vácuo em toda a linha de gás e inseriu-se o segundo gás, dosando sua entrada a partir da válvula agulha v.5, permitindo sua passagem à zona de dosagem pela válvula v.4. A quantidade de cada gás foi previamente estimada a partir das pressões de gás introduzidas de cada um, de forma a atingir uma composição de mistura próxima à desejada. A bomba de circulação foi então acionada durante 1 hora para homogeneizar toda a mistura de gases. Passado esse tempo, a válvula v.1 foi aberta e uma alíquota da mistura foi analisada no cromatógrafo gasoso para se determinar a composição inicial da mistura. Assim, fechou-se a válvula v.1 e mediu-se a pressão e a temperatura ao final. A partir da Equação III.30, pôde-se calcular o número de moles totais na dosagem (n_{total}^o):

$$n_{total}^o = \frac{P_{mist}^o \cdot V_{dosagem}}{R \cdot T_{mist}^o \cdot Z_{mist}^o} \quad (III.30)$$

onde P_{mist}^o , T_{mist}^o e Z_{mist}^o são a pressão, a temperatura e o fator de compressibilidade iniciais da mistura de gases, respectivamente.

O fator de compressibilidade da mistura (Z_{mist}) foi determinado a partir de um método simplificado que segue a Lei de Aagat (Yu *et al.*, 2008).

$$Z_{mist} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot Z_i \quad (\text{III.31})$$

Nessa equação y_i é a fração molar do componente i na mistura e Z_i é o fator de compressibilidade do componente i na pressão e temperatura do ensaio.

Para cada componente, Z_i foi calculado a partir da equação de estado de Bender expressa em termos do fator de compressibilidade (Ghazouani *et al.*, 2005), segundo a Equação III.32.

$$Z = \frac{P.M}{R.T.\rho} = 1 + B.\rho / R + c.\rho^2 / R + d.\rho^3 / R + e.\rho^4 / R + f.\rho^5 / R + (g + h.\rho^2).\rho^2 / R.\exp^{-\rho^2/a_{20}^2} \quad (\text{III.32})$$

O número de moles iniciais do componente i (n_i^o) foi calculado a partir da composição da mistura de cada gás (y_i) e do n_{total}^o , como expresso na Equação III.33.

$$n_i^o = y_i \cdot n_{total}^o \quad (\text{III.33})$$

Uma vez determinado o número de moles de cada gás, o número de moles total, a pressão e a temperatura, foram abertas as válvulas v.2 e v.3, dando acesso à mistura de gases à zona de adsorção. A bomba de circulação continuou em funcionamento durante todo esse processo como forma de minimizar os efeitos de resistência à transferência de massa, o que reduz o tempo necessário para se alcançar as condições de equilíbrio (Goetz *et al.*, 2006; Bazan *et al.*, 2008). Em ensaios prévios a diferentes pressões e composições de dosagem, observou-se que o número de moles total adsorvidos e a composição da mistura após o equilíbrio não mais variava depois de 3 horas. Após esse tempo, foi medida a pressão e a temperatura para se determinar o número de moles ao final da etapa de adsorção. As válvulas v.2 e v.3 foram fechadas, como forma de isolar o adsorvente e não alterar o equilíbrio entre a fase gás e a adsorvida durante a amostragem da nova composição da mistura. Isso é essencial, uma vez que, atingido o equilíbrio, a composição da fase gás não se altera durante uma perturbação no sistema, na qual poderia haver uma adsorção preferencial por um determinado componente da mistura (Buss, 1995). Foi então retirada uma amostra da zona de dosagem e

analisada no cromatógrafo, definindo a composição da fase gás da mistura após a adsorção. A partir das Equações III.34 e III.35, calculou-se o número de moles total (n_{total}^f) e o número de moles para cada componente (n_i^f) depois de atingido o equilíbrio.

$$n_{total}^f = \frac{P_{mist}^f \cdot (V_{dosagem} + V_{zonadsorção} - V_a)}{R \cdot T_{mist}^f \cdot Z_{mist}^f} \quad (\text{III.34})$$

$$n_i^f = y_i \cdot n_{total}^f \quad (\text{III.35})$$

O fator de compressibilidade da mistura após o equilíbrio (Z_{mist}^f) foi determinado da mesma forma que o Z_{mist}^o , a partir da Equação III.31, porém com as composições e o fator de compressibilidade de cada componente calculados a partir das condições de equilíbrio. Na Equação III.35, a fração molar da mistura (y_i) é a da composição da fase gás medida por cromatografia depois do processo de adsorção.

A diferença entre o número de moles total no início e o número de moles total no final representa o número de moles total adsorvidos. Dessa forma pôde-se calcular a quantidade adsorvida total (moles/kg) e a quantidade adsorvida do componente i (moles/kg), como expresso nas Equações III.36 e III.37.

$$q_{total} = \frac{n_{total}^o - n_{total}^f}{m_{amostra}} \quad (\text{III.36})$$

$$q_i = \frac{n_i^o - n_i^f}{m_{amostra}} \quad (\text{III.37})$$

O procedimento para determinação dos dados de adsorção para cada componente puro foi o mesmo do descrito acima, mas sem a necessidade de uso do cromatógrafo e da bomba de circulação.

Para a adsorção de misturas de gás binário pode-se calcular um fator de separação análogo ao calculado no equilíbrio líquido-vapor, chamado de seletividade (Buss, 1995). Esse

é o parâmetro mais sensível com relação à separação de mistura por adsorção (Heuchel *et al.*, 1999) e o mais importante para aplicações práticas (Ustinov *et al.*, 2004). A partir da quantidade adsorvida de cada componente determinou-se a seletividade de adsorção do componente i em relação ao j ($\alpha_{i/j}$), mostrado na Equação III.38.

$$\alpha_{i/j} = \frac{x_i \cdot y_j}{x_j \cdot y_i} \quad (\text{III.38})$$

Nessa equação, x_i é a composição da fase adsorvida obtida a partir da Equação III.39. Na Equação III.39, q_j é a quantidade adsorvida do componente j na mistura.

$$x_i = \frac{q_i}{q_{total}} = \frac{q_i}{q_i + q_j} \quad (\text{III.39})$$

III. 2.3.3. Predição das Isotermas de Adsorção de Binários

O equilíbrio de adsorção multicomponente é a principal informação para o projeto de um processo de separação baseado em mecanismos de adsorção (Qiao *et al.*, 2000; Zhou *et al.*, 2005). No entanto, a obtenção de dados experimentais de equilíbrio de adsorção multicomponente é uma tarefa difícil, uma vez que há muitas combinações de adsorbatos e adsorventes (Hu, 1999; Zhou *et al.*, 2005). Além disso, essas medições têm um custo elevado, são complicadas e demoradas devido ao grau de liberdade adicional no sistema (Talu, 1998; Davies e Seaton, 2000). Assim, várias teorias e modelos foram desenvolvidos para prever o equilíbrio de adsorção multicomponente com base nas informações de adsorção de cada componente puro (Myers e Prausnitz, 1965; Ruthven, 1984; Yang, 1987; Do, 1998; Schwarz e Contescu, 1999; Ustinov *et al.*, 2004).

Entre estes modelos estão o modelo de Langmuir estendido (Ruthven, 1984; Yang, 1987; Do, 1998), a Teoria da Solução Adsorvida Ideal (Myers e Prausnitz, 1965) e suas modificações (Valenzuela *et al.*, 1988; Buss, 1995; Qiao *et al.*, 2000), a Teoria de Solução de Vazios (Suwanayuen e Danner, 1980; Cochran *et al.*, 1985), o Modelo Termodinâmico Estatístico (Ustinov *et al.*, 1998; Ustinov e Do, 2002), a Teoria do Potencial de Polanyi

estendida para adsorção de mistura (Grant e Manes, 1966; Goetz *et al.*, 2006) e outros modelos empíricos.

O modelo de Langmuir Estendido (EL) (Ruthven, 1984; Yang, 1987) e o modelo da Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST) são os modelos mais comumente usados para predição de misturas de adsorção de gases (Clarkson e Bustin, 2000; Yu *et al.*, 2008). Uma variedade de modelos de equilíbrio de adsorção para componentes puros são usados em conjunto com o modelo IAST (Clarkson e Bustin, 2000; Özgen Karacan e Okandan, 2000; Goetz *et al.*, 2006). Nesse contexto, foi utilizado o modelo de Langmuir Estendido e o modelo IAST em conjunto com as equações de equilíbrio de adsorção de Langmuir e Toth para avaliar a precisão dessas predições frente aos resultados experimentais multicomponentes desse trabalho.

A partir da isoterma monocomponente de cada gás foi feito um ajuste com a Equação de Langmuir (Equação III.40) para obter os parâmetros b e $q_{máx}$ para cada gás e assim aplicá-los na Equação de Langmuir Estendido (Equação III.41).

$$q_{eq} = \frac{q_{máx} \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P} \quad (\text{III.40})$$

Nessa equação, q_{eq} é concentração da fase adsorvida, $q_{máx}$ é o limite de saturação, b é um parâmetro de afinidade adsorvente-adsorbato e está relacionado com a constante de Henry (Yang, 1987; Do, 1998).

$$q_{eq,i} = \frac{q_{máx,i} \cdot b_i \cdot P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot P_j} \quad (\text{III.41})$$

Na Equação III.41, $q_{eq,i}$ representa a concentração do componente i na fase adsorvida em equilíbrio com a fase gás a uma pressão parcial P_i . Essa extensão do modelo de Langmuir para sistemas de adsorção multicomponente mostra que a adsorção do componente i é reduzida na presença do componente j , devido à competição pelos sítios ativos de adsorção.

Para a aplicação da IAST, a principal condição a ser cumprida é a disponibilidade de dados de boa qualidade para a adsorção dos componentes puros e um excelente modelo para ajuste da curva desses dados de adsorção (Talu, 1998; Chen e Sholl, 2007; Bae *et al.*, 2008), uma vez que as predições da IAST dependem fortemente da escolha da equação de adsorção de gás puro (Clarkson e Bustin, 2000).

Como já mencionado, além da Equação de Langmuir foi utilizada a Equação de Toth (Equação III.42) nos cálculos da IAST para a predição da adsorção da mistura de gases. A Equação empírica de Toth assume que a maioria dos sítios possui uma energia de adsorção mais baixa do que o pico máximo de energia de adsorção. Nessa equação o parâmetro t é específico para pares de adsorvente-adsorbato e está relacionado com a heterogeneidade do sistema (Do, 1998).

$$q_{eq} = \frac{q_{m\acute{a}x} \cdot b \cdot P}{(1 + (b \cdot P)^t)^{1/t}} \quad (\text{III.42})$$

Na IAST, o equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase gás é análogo ao equilíbrio líquido-vapor expresso pela Lei de Raoult (Clarkson e Bustin, 2000; Yu *et al.*, 2008), dessa forma:

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_i^0(\pi) \cdot \gamma_i(\pi) \quad (\text{III.43})$$

onde $\gamma_i(\pi)$ é o coeficiente de atividade da fase adsorvida, que é considerado 1, uma vez que trata-se de uma solução ideal. $P_i^0(\pi)$ é a pressão hipotética do componente puro i na mesma pressão de espalhamento (π) da mistura.

A partir da integração da isoterma de adsorção de Gibbs pôde-se calcular a pressão de espalhamento reduzida (π^*), mostrada na Equação III.44 (Buss, 1995):

$$\pi^* = \frac{\pi_i \cdot A}{RT} = \int_0^{P_i^0(\pi)} \frac{n_i(P_i)}{P_i} dP_i \quad (\text{III.44})$$

onde A é a área da superfície do adsorvente e π_i é a pressão de espalhamento do componente i .

A pressão de espalhamento reduzida pode ser considerada a mesma da $P^o_i(\pi)$. Como π^* é a mesma para cada componente e $n_i(P_i)$ pode ser expresso por uma equação de equilíbrio de adsorção, calculou-se a pressão de espalhamento reduzida resolvendo a integral da Equação III.44 para as equações de Langmuir e Toth em um sistema de adsorção de dois componentes. Assim, obteve-se π^*_L , π^*_T para as pressões reduzidas de espalhamentos a partir das equações de Langmuir e Toth, respectivamente.

$$\pi^*_L = \frac{\pi \cdot A}{RT} = q_{máx,i} \cdot \ln(1 + b_i \cdot P_i) = q_{máx,j} \cdot \ln(1 + b_j \cdot P_j) \quad (\text{III.45})$$

$$\pi^*_T = \frac{\pi \cdot A}{RT} = n_i^s \int_0^{P_i} \frac{b_i}{(1 + (b_i \cdot P_i)^{t_i})^{1/t_i}} dP_i = n_j^s \int_0^{P_j} \frac{b_j}{(1 + (b_j \cdot P_j)^{t_j})^{1/t_j}} dP_j \quad (\text{III.46})$$

A partir do ajuste das equações de Langmuir e Toth com os dados das isotermas de componentes puros, pôde-se determinar os parâmetros de cada equação para cada gás, o que tornou possível a resolução das pressões π^*_L e π^*_T .

A relação entre a fração molar na fase gás e a fração molar na fase adsorvida é descrita também como na Lei de Raoult para soluções ideais (Do, 1998; Yu *et al.*, 2008), como mostrado na Equação III.47.

$$\sum x_i = 1, \quad \sum y_i = 1 \quad (\text{III.47})$$

Para uma solução ideal, a quantidade adsorvida total de gás na mistura é dada pela Equação III.48 (Do, 1998; Clarkson e Bustin, 2000).

$$\frac{1}{q} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{q_i} \quad (\text{III.48})$$

$$q_i = x_i \cdot q \quad (\text{III.49})$$

Com a resolução desse sistema de equações por método iterativo pôde-se determinar a quantidade adsorvida de cada componente na mistura. Dessa forma foram calculados os dados de adsorção de componentes binários usando a IAST em conjunto com a equação de Langmuir (IAST-L) e com a equação de Toth (IAST-T).

As quantidades adsorvidas experimentais de cada componente na mistura e as quantidades adsorvidas totais foram confrontadas com essas quantidades adsorvidas previstas pelos modelos EL, IAST-L, IAST-T e avaliadas a partir do cálculo dos erros relativo médios (Equação III.50) entre os dados experimentais e preditos.

$$\bar{\Delta q} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\left(\frac{q_{exp,i} - q_{pred,i}}{q_{exp,i}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (\text{III.50})$$

no qual N é o número total de pontos, $q_{exp,i}$ e $q_{pred,i}$ são as quantidades adsorvidas experimentais e calculadas, respectivamente.

Dessa forma, pôde-se avaliar quais desses modelos apresentaram as melhores predições quando aplicados à adsorção dessas misturas de gases nas condições experimentais usadas nesse trabalho e para o adsorvente selecionado. A Equação III.50 foi utilizada também para calcular o erro relativo médio entre a os pontos da isoterma de componentes puros e o ajuste das equações de equilíbrio de adsorção de puros a esses pontos. A determinação desse último erro pode ser útil na avaliação do efeito da escolha de uma equação de adsorção monocomponente na qualidade das predições da IAST.

Foram ainda calculadas as seletividades de adsorção na mistura binária pelas Equações III.38 e III.39 a partir das quantidades adsorvidas obtidas pelos modelos IAST-L, IAST-T e EL. Essas seletividades foram comparadas com as seletividades obtidas a partir dos dados experimentais desse trabalho. Esse comparativo foi interessante para se verificar a qualidade das predições, uma vez que vários modelos podem predizer o equilíbrio de adsorção em mistura, mas em geral, com precisão de predição menor do que o desejável para uma aplicação na engenharia (Talu, 1998).

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussões

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados relativos aos ensaios de carga e descarga de gás natural em um vaso protótipo de armazenamento, bem como os resultados do estudo experimental e teórico da adsorção da mistura CO_2/CH_4 em carbono ativado. Serão apresentadas as seletividades de adsorção e as quantidades adsorvidas de gases puros e de misturas para esses dois estudos. Antes de tudo, serão abordados os resultados de caracterização do adsorvente utilizado em comum para o desenvolvimento dos dois assuntos presentes nesta dissertação.

IV. 1. Determinação das Propriedades do Adsorvente

IV. 1.1. Determinação da Área Superficial Específica

A área superficial específica da amostra de carbono ativado WV1050 foi determinada com auxílio do equipamento Autosorb-1 MP da Quantachrome através de isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K.

Na Figura IV.1, mostra-se a isoterma de adsorção de N_2 a 77 K em termos de volume adsorvido contra a pressão relativa (P/P_0).

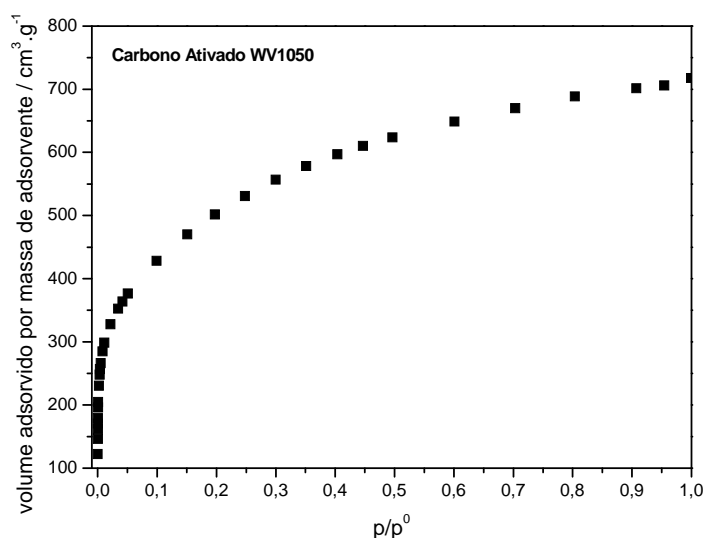


Figura IV. 1 – Isoterma de adsorção de N_2 no carbono ativado WV1050 a 77 K.

A equação de BET linearizada (Equação III.1) foi aplicada entre a faixa de confiabilidade de 0,05 a 0,35 de P/P_0 . A partir do gráfico entre o primeiro membro da Equação III.1 e P/P_0 obteve-se o coeficiente linear e angular da Equação de BET. Dessa forma, pôde-se encontrar os valores do parâmetro C e do número de moles adsorvidos na monocamada (n_m). A Figura IV.2 exibe o ajuste dos pontos experimentais dentro da escala adequada para a Equação de BET.

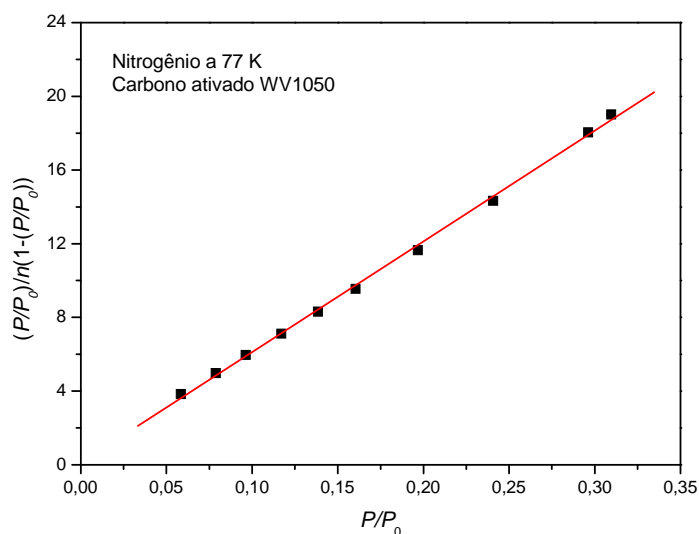


Figura IV. 2 – Número de moles de N_2 adsorvido ajustado conforme a equação linearizada de BET para a amostra WV1050.

Através da equação da reta ajustada, o valor n_m encontrado foi de 0,0166 mols por grama de carbono ativado. O valor do parâmetro C foi de 201. O parâmetro C é normalmente um valor positivo, uma vez que o calor de adsorção da primeira camada é maior que o calor de liquefação, ou seja, as forças atrativas entre as moléculas adsorvidas e o adsorvente são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas no estado líquido. Além disso, a constante C é um número grande e geralmente maior que 100 (Do, 1998). Isso indica um valor de C coerente e dentro do esperado.

A área superficial específica calculada pela Equação III.2 foi de aproximadamente $1615 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a amostra WV1050. Essa área superficial representa um valor dentro dos padrões para a finalidade de armazenamento de gases (Bastos-Neto *et al.*, 2007; Celzard *et al.*, 2005).

IV. 1.2. Determinação do Volume Total de Poros

O volume total de poros do adsorvente foi determinado a partir do valor do volume adsorvido na maior pressão relativa utilizada no experimento ($P/P_0 \approx 1$). Para esse trabalho, o maior valor de pressão relativa medido na adsorção de N_2 a 77 K foi de 0,989 correspondendo a um total de 0,030 moles de N_2 adsorvidos.

A partir do número de moles adsorvidos nesta pressão relativa e da Equação III.3, o volume total de poros por grama de carbono ativado foi de aproximadamente $1,038 \text{ cm}^3$, volume esse que também representa um valor dentro da média encontrada na literatura para armazenamento de gases (Bastos-Neto *et al.*, 2007).

IV. 1.3. Determinação do Volume de Microporos

O volume de microporos também foi determinado a partir de isotermas de adsorção de N_2 a 77 K. A equação de Dubinin-Radushkevich (DR) em termos de massa (Equação III.6) foi aplicada na região linear do gráfico entre a massa adsorvida (W) e $\log_{10}^2(P_0/P)$ para o carbono ativado WV1050 (ver Figura IV.3).

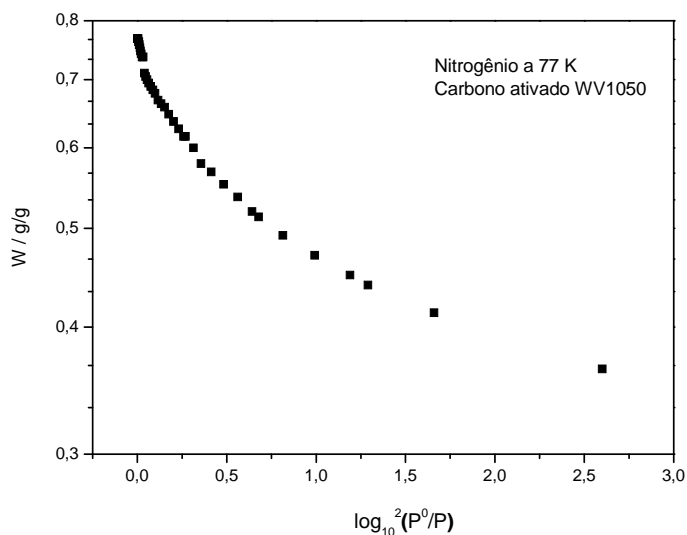


Figura IV. 3 – Gráfico DR da amostra WV1050.

Nas pressões iniciais submetidas pelo adsorbato, os microporos da amostra são gradualmente preenchidos. Este preenchimento inicial tende a apresentar comportamento

linear até o preenchimento da monocamada. A Figura IV.4 apresenta a região correspondente aos microporos da amostra e o ajuste linear dos pontos experimentais.

O valor encontrado para a massa total adsorvida nos microporos da amostra (W_{0mic}) foi de aproximadamente $0,616 \text{ g.g}^{-1}$. Convertendo esse valor de massa adsorvida para moles adsorvidos de N_2 a 77 K e aplicando na Equação III.8, tem-se um volume de microporos de $0,761 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.

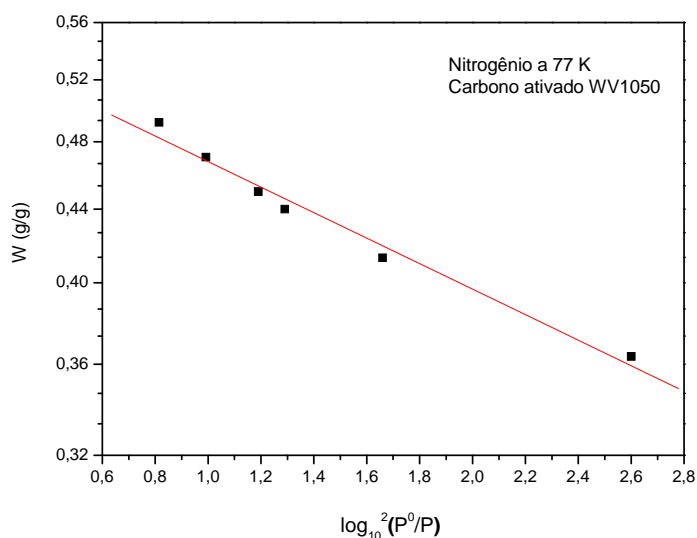


Figura IV. 4 – Seleção da porção correspondente aos microporos para determinação do coeficiente linear do gráfico DR da amostra WV1050.

O coeficiente de afinidade (β) foi de 0,389. Observa-se também que o volume de microporos corresponde a 73% do volume total, o que caracteriza esse adsorvente como essencialmente microporoso.

IV. 1.4. Determinação do Tamanho Médio de Poros

O tamanho médio de poros foi calculado a partir de um modelo que considera que o carbono ativado apresenta poros na forma de fendas. Utilizando a Equação III.9, o volume total de poros e a área superficial específica, obteve-se um tamanho médio de poros de 12,85 Å. Segundo [Sun et al. \(2001\)](#), um adsorvente adequado para o armazenamento de gás natural deve ter seu volume de poros consistindo de poros variando de 8 a 15 Å.

IV. 1.5. Distribuição de Tamanho de Poros

A distribuição de tamanho de poros (PSD), para a região de microporos, foi determinada a partir de isotermas de adsorção de CO₂ a 273 K, entretanto, uma PSD a partir de isotermas de N₂ a 77 K também foi obtida como objeto de comparação. Neste tipo de ensaio, a difusão das moléculas de dióxido de carbono é mais rápida que a das moléculas de N₂ a 77 K, o que garante maior confiança nas medidas de adsorção na região de microporos. Além disso, como já comentado, as moléculas de CO₂ podem acessar mais facilmente os ultramicroporos em relação às moléculas de N₂, garantindo, portanto, uma distribuição mais completa para a faixa microporosa (Jagiello e Thommes, 2004). Acima de 20 Å, uma PSD de N₂ a 77 K é preferível, desde que os ensaios de adsorção de CO₂ a 273 K tenham sido realizados apenas a baixas pressões e distantes da pressão de saturação desse gás.

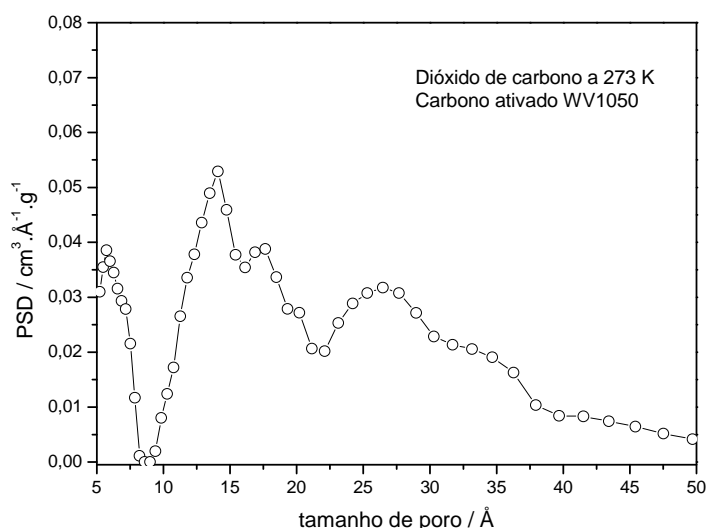


Figura IV. 5 – Distribuição de tamanho de poros para o carbono ativado WV1050 obtida a partir de isoterma de CO₂ a 273 K e com o uso da NLDFT.

Observa-se, a partir da Figura IV.5, que o adsorvente WV1050 apresenta uma ampla faixa de distribuição de poros, porém com uma maior predominância na faixa de microporos. O maior pico de distribuição está na faixa de 10 a 15 Å, bem próximo da faixa sugerida por Sun *et al.* (2001) de 8 a 15 Å. O tamanho médio de poro, calculado na seção anterior, de 12,85 Å, também está dentro dessa faixa. Um segundo grande pico também é observado na região de 5 a 8 Å. Entre 8,6 e 9 Å os valores da PSD são zero, o que em alguns casos pode

acontecer devido ao fato do modelo NLDFT não levar em conta a heterogeneidade da superfície.

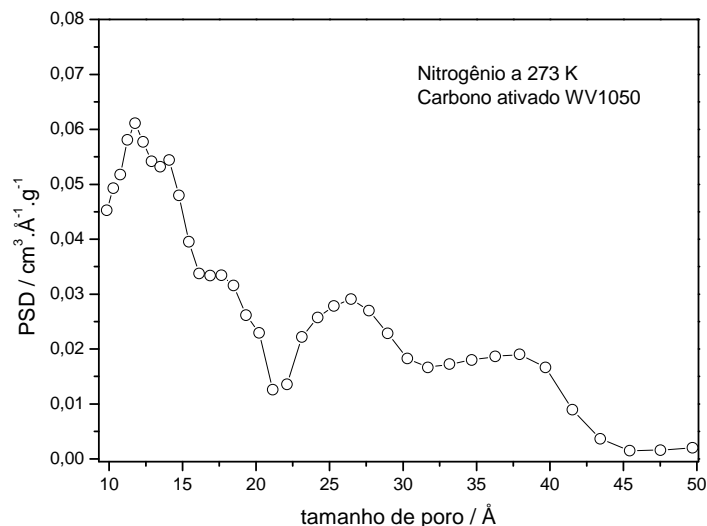


Figura IV. 6 – Distribuição de tamanho de poros para o carbono ativado WV1050 obtida a partir de isoterma de N₂ a 77 K e com o uso da NLDFT.

Comparando a Figura IV.5 com a Figura IV.6, observa-se que a PSD utilizando CO₂ inicia-se em 5 Å, enquanto a PSD de N₂ tem início a partir de 9 Å. Verifica-se também que na distribuição utilizando N₂ os valores iniciais da PSD são maiores que os apresentados na PSD de CO₂. Para tamanhos de poro superiores a 20 Å, as PSDs parecem se assemelhar mais.

IV. 1.6. Determinação do Volume Específico de Sólidos

O volume específico de sólidos (V_s) foi determinado a partir de procedimento descrito na seção III.2.1.1. etapa 3 utilizando a balança de suspensão magnética. Em ensaios experimentais utilizando hélio, espera-se que a variação de massa registrada pela balança seja linear em relação à pressão de gás na célula de medição. Nos experimentos com e sem o adsorvente, o coeficiente angular da reta do gráfico entre a variação de massa medida pela balança e a densidade do hélio representou o volume suspenso para uma determinada massa de adsorvente.

O volume específico do carbono ativado WV1050 obtido na balança de suspensão magnética, foi de 0,586 cm³/g.

IV. 1.7. Sumário das Propriedades Texturais do Adsorvente

As propriedades texturais calculadas nas seções anteriores desse capítulo, para a amostra de carbono ativado WV1050, foram sumarizadas na Tabela IV.1.

Tabela IV. 1 – Sumário das propriedades texturais da amostra de carvão WV1050.

| Propriedades do Adsorvente | CA WV1050 |
|--|-----------|
| Área Superficial Específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) | 1615 |
| Volume Total de Poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 1,038 |
| Volume de Microporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 0,761 |
| Tamanho Médio de Poros (Å) | 12,85 |
| Volume Específico de Sólidos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) | 0,586 |

IV. 2. Ensaio de Carga e Descarga de GNA

Nesta seção serão apresentados os resultados e as discussões relativas ao estudo realizado para avaliar os ciclos de carga e descarga em um sistema GNA. A seção conterá informações de caracterização do leito adsorvente do sistema GNA, isotermas de adsorção de componentes puros para os principais constituintes do GN realizadas na balança de suspensão magnética, uma análise da seletividade de adsorção desses componentes do GN em relação ao metano e uma avaliação do uso contínuo de carregamento e descarregamento de GN no sistema GNA.

IV. 2.1. Leito Adsorvente do Sistema GNA

A massa de carbono ativado regenerado, medida após procedimento de regeneração do leito adsorvente apresentado na seção III.2.1.2, foi de 9,32 kg. O volume interno do cilindro foi de $27,691 \text{ dm}^3$ e o volume de vazios do leito foi de $21,262 \text{ dm}^3$, o que conduz a uma porosidade do leito de 0,768. A razão para essa alta porosidade pode ser explicada a partir do procedimento de empacotamento do adsorvente. A fim de diminuir a complexidade para a construção do vaso de armazenamento, uma abertura para o empacotamento da amostra de adsorvente foi construída no centro da parte axial do cilindro protótipo, como mostrado na Figura III.1. Apesar de seu fácil manuseio, essa configuração não permite um enchimento

adequado do adsorvente e, portanto, ajuda a gerar um volume de vazios relativamente elevado.

A densidade de empacotamento obtida a partir do leito regenerado foi de $0,337 \text{ g/cm}^3$. Uma boa densidade de empacotamento deve minimizar os espaços vazios do leito. Para uma aplicação de armazenamento, como o volume disponível é constante, é muito importante que se promova o aumento da densidade de empacotamento do adsorvente a fim de aumentar a densidade energética de GNA (Lozano-Castelló *et al.*, 2002b). Como o foco desse estudo é avaliar a desativação do adsorvente durante ciclos de carga e descarga de GN num sistema GNA, a configuração não tão adequada do vaso para o empacotamento, e a forma como foi possível empacotar, foram suficientes para o desenvolvimento desse trabalho.

IV. 2.2. Isotermas de Adsorção de Componentes Puros do GN

As isotermas de adsorção dos principais componentes de GN puros são mostradas na Figura IV.7. Para os hidrocarbonetos, quanto maior a cadeia carbônica e, conseqüente, menor pressão de saturação numa dada temperatura, maior tende a ser a quantidade adsorvida, devido à maior facilidade de condensação desses hidrocarbonetos. Sabe-se ainda que adsorventes carbonáceos são normalmente mais seletivos para alcanos pesados em relação ao metano (Walton e Levan, 2006).

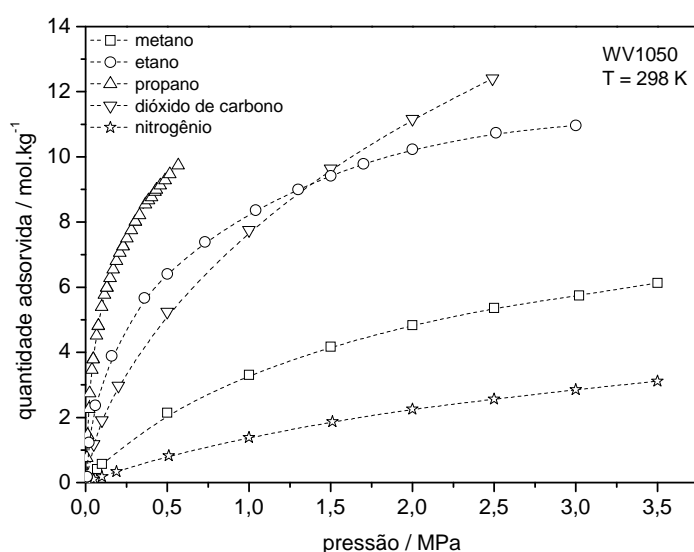


Figura IV. 7 – Isotermas de adsorção de componentes puros do GN a 298 K.

Apesar dos hidrocarbonetos mais pesados normalmente serem disponíveis em baixas concentrações no GN, sua maior afinidade com esse tipo de adsorvente pode tornar sua dessorção mais difícil, provocando gradual desativação do adsorvente e reduzindo, conseqüentemente, a eficiência num sistema de armazenamento durante contínuos ciclos de carga e descarga (Walton *et al.*, 2005; Walton e Levan, 2006; Bazan *et al.*, 2008).

Na Figura IV.7, observa-se também uma forte inclinação das isotermas de adsorção de propano, etano e dióxido de carbono para baixas pressões, principalmente, de 0 a 0,1 MPa. Tal comportamento sugere uma maior dificuldade de dessorção desses componentes durante um processo de descarga de GN da pressão de carga (~3,5 MPa) até a pressão atmosférica (0,1 MPa) num sistema GNA.

IV. 2.3. Análise da Seletividade de Adsorção

A seletividade é um parâmetro bastante útil para indicar a preferência de adsorção entre diferentes espécies de uma mistura, a uma dada concentração, pelos sítios ativos de um material adsorvente. Como descrito na seção III.2.2.3, a avaliação desse parâmetro foi realizada na primeira carga de GN durante o primeiro ciclo a partir de vários incrementos de pressão de GN do vácuo até 3,5 MPa.

A seletividade para etano, propano, dióxido de carbono e nitrogênio em relação ao metano foi determinada a partir da Equação III.22, e esses valores obtidos são mostrados na Figura IV.8. Observa-se que a seletividade para os hidrocarbonetos mais pesados e CO₂ em relação ao metano aumenta com o aumento da pressão de gás natural, uma vez que essas preferências de adsorção são mantidas e as quantidades de cada um desses componentes aumentam em termos de pressão parcial. Para o nitrogênio, a seletividade de adsorção em relação ao metano diminui com o aumento da pressão de GN, o que indica que o metano é cada vez mais preferencialmente adsorvido que o N₂ à medida que a pressão total aumenta.

Como esperado, o carbono ativado WV1050 mostrou maior seletividade para propano, seguido por etano e dióxido de carbono. Essa ordem decrescente de maiores seletividade pode também estar relacionada às isotermas de adsorção de componentes puros (Figura IV.7), no qual existe a mesma tendência verificada pelas quantidades adsorvidas numa situação em que não há competição entre espécies pelos sítios de adsorção. Apesar do dióxido de carbono

poder ser mais adsorvido que etano a pressões maiores que 1,4 MPa (em base molar), suas pressões parciais nos experimentos de seletividade não foram maiores que 0,25 MPa.

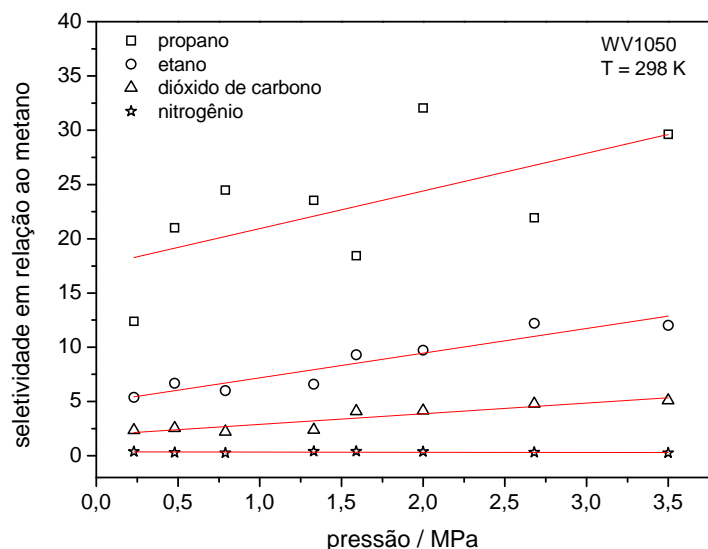


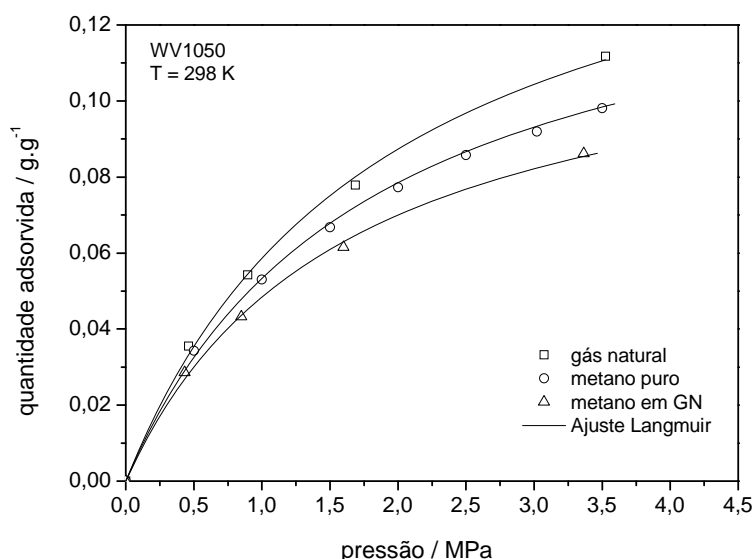
Figura IV. 8 – Seletividade (α) para C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 e N_2 em relação ao CH_4 a 298 K. A linha sólida indica a tendência dos pontos experimentais.

É importante ressaltar que as isotermas de adsorção (Figura IV.7) foram medidas para gases puros, enquanto a seletividade foi avaliada para a mistura de gás natural, situação essa na qual deverá haver considerável competição pelos sítios de adsorção. A afinidade entre o material adsorvente e um gás puro, expressa pelas isotermas monocomponentes, nos dá uma idéia aproximada do provável comportamento dos componentes de uma mistura sobre a superfície de um adsorvente. Entretanto, deve-se também levar em conta a influência que a concentração relativa de cada espécie tem nessa competição pelos sítios ativos de adsorção. Se a pressão parcial do CO_2 nos experimentos de seletividade fosse maior que 1,4 MPa, talvez tivéssemos uma maior seletividade desse gás em relação ao etano, a julgar pela tendência de comportamento apresentada nas isotermas monocomponentes. O nitrogênio tem um comportamento distinto do metano (em base molar) nas isotermas monocomponentes. O metano é cada vez mais adsorvido a altas concentrações, o que faz com que a seletividade para N_2 seja menor que a unidade. A Tabela IV.2 apresenta a média dos valores de seletividade de adsorção dos principais componente do gás natural em relação ao metano.

Tabela IV. 2 – Média dos valores de seletividade do componente *i* em relação ao metano (C1).

| Componentes | Seletividade <i>i</i> /C1 |
|---------------------------|---------------------------|
| Propano/metano | 22,93 |
| Etano/metano | 8,49 |
| Dióxido de Carbono/metano | 3,46 |
| Nitrogênio/metano | 0,34 |

Em simulações desenvolvidas por [Walton e LeVan \(2006\)](#), observou-se que a diminuição do desempenho de armazenamento de gás natural devido às impurezas depende mais da seletividade do material por alcanos pesados do que da capacidade de adsorção.

**Figura IV. 9** – Isotermas de adsorção de GN, metano em GN e de metano puro a 298 K no adsorvente WV1050.

Uma análise adicional da influência da composição no desempenho de adsorção é apresentada na Figura IV.9. Isotermas de adsorção de metano puro, metano em mistura no gás natural e de gás natural foram plotadas a uma mesma temperatura e ajustadas pelo modelo de Langmuir ([Do, 1998](#)). As duas últimas isotermas foram obtidas a partir das etapas de pressurização e por balanços de massa e análises cromatográficas de gás, durante os ensaios para avaliar a seletividade, descritos na seção III.2.2.3. Pode-se verificar que a maior quantidade adsorvida é a de GN e que o metano em mistura no GN não pôde ser mais

absorvido que o metano puro devido aos efeitos de co-adsorção, principalmente, pelo fato de o adsorvente apresentar maior preferência por adsorver os hidrocarbonetos mais pesados e CO₂.

IV. 2.4. Ciclos de Carga e Descarga

O estudo da influência da composição do gás natural no desempenho de um sistema GNA foi realizado através de 30 ciclos de carga e descarga num vaso protótipo. Após cada etapa de carga e descarga, foi aguardado o equilíbrio termodinâmico e medida a massa armazenada e disponibilizada de gás natural, bem como a composição da fase gás em equilíbrio.

A Figura IV.10 apresenta a concentração de cada componente do GN, ao longo dos ciclos de carga, após atingido o equilíbrio termodinâmico. Nos primeiros ciclos, a composição da fase gasosa em equilíbrio, depois da carga de gás natural, é mais pobre em alcanos pesados e em dióxido de carbono. Durante a descarga, a dessorção dos componentes mais leves, com melhor cinética, é favorecida, o que conduz a um acúmulo dos componentes mais pesados nos sítios ativos do adsorvente. Depois de um certo número de ciclos, o leito adsorvente chega à uma situação estacionária, na qual um certo número de sítios estão ocupados, e a composição da fase gás tende a ter a mesma composição do gás natural bruto utilizado nos experimentos. Baixas concentrações dos alcanos pesados após alcançado o equilíbrio na etapa de carga são observados na Figura IV.10, como esperado. Observa-se também uma tendência, ao longo dos ciclos de carga, das composições de cada gás se igualarem às suas respectivas composições iniciais de carregamento.

O aumento da concentração de propano ao longo dos ciclos é mais facilmente notado provavelmente, devido à sua maior seletividade. A composição de equilíbrio do propano no “estado estacionário” é cerca de 10 vezes maior do que sua composição após a primeira etapa de carga (Figura IV.10c). Comportamentos similares relacionados à seletividade podem ser observados para as composições de etano e de dióxido de carbono (Figura IV.10b e d, respectivamente). Suas composições no “estado estacionário” são cerca de 3 e 2 vezes maiores que suas composições na primeira etapa de carga, respectivamente. Observa-se que os valores de seletividade dos componentes do GN no sistema (ver Figura IV.8) seguem a mesma ordem de crescimento, apresentada para cada constituinte, entre a composição final do

“estado estacionário” e a primeira composição da etapa de carga. Isso é explicado pela preferência de adsorção que se observa na primeira carga de gás natural e que se mantém durante os ciclos de carga e descarga.

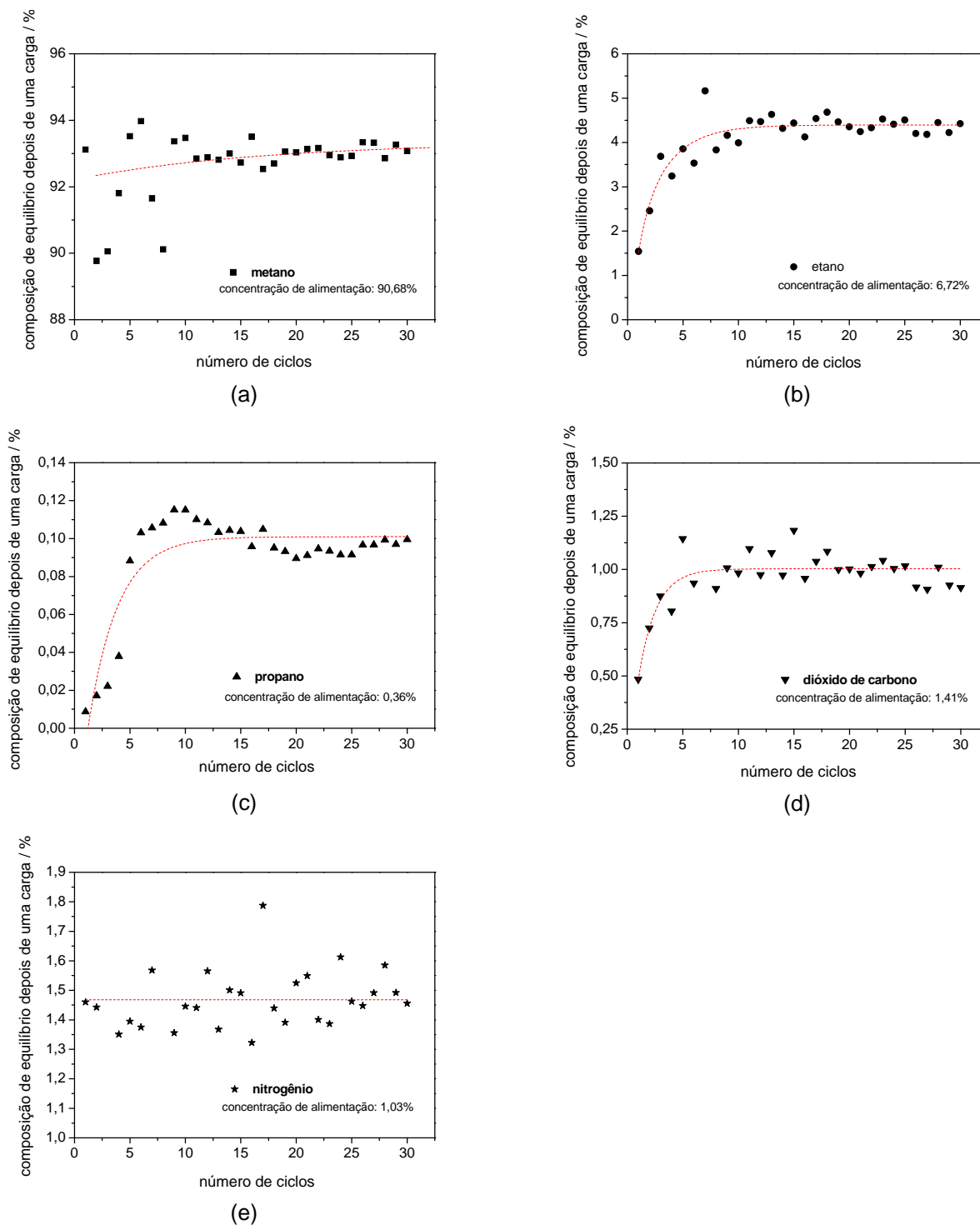


Figura IV. 10 – Composição da fase gás ao longo dos ciclos para CH₄ (a), C₂H₆ (b), C₃H₈ (c), CO₂ (d) e N₂ (e) a 3,5MPa and 298 K. As linhas pontilhadas indicam a tendência dos pontos experimentais.

Como previamente mencionado, a maioria dos estudos de armazenamento de gás natural visa a aplicações veiculares, situação essa em que normalmente apenas o equilíbrio térmico é alcançado – muitas vezes nem isto e o processo se “modela” como adiabático – sem permitir tempo suficiente para que o equilíbrio de adsorção seja atingido. Uma vez que os componentes mais pesados do GN têm cinética de adsorção mais lenta em comparação ao metano, pode-se presumir que o efeito de acúmulo desses componentes tende a ocorrer mais lentamente. Dessa forma, esses constituintes mais pesados não são adsorvidos em sua capacidade máxima em comparação a uma situação de equilíbrio de adsorção multicomponente. Portanto, para o gás natural adsorvido para uso veicular, o sistema de armazenamento leva mais ciclos até chegar a uma condição de aparente “estado estacionário”.

O sistema GNA parece ter alcançado condição de “estado estacionário” após o 9º ciclo, quando o adsorvente parece apresentar um mesmo determinado número de sítios ocupados “irreversivelmente”. A consequência desse fenômeno pode ser verificada na Figura IV.11, que mostra a capacidade de armazenamento de GN e a eficiência de armazenamento do sistema GNA ao longo de sucessivos ciclos de carga e descarga de gás natural.

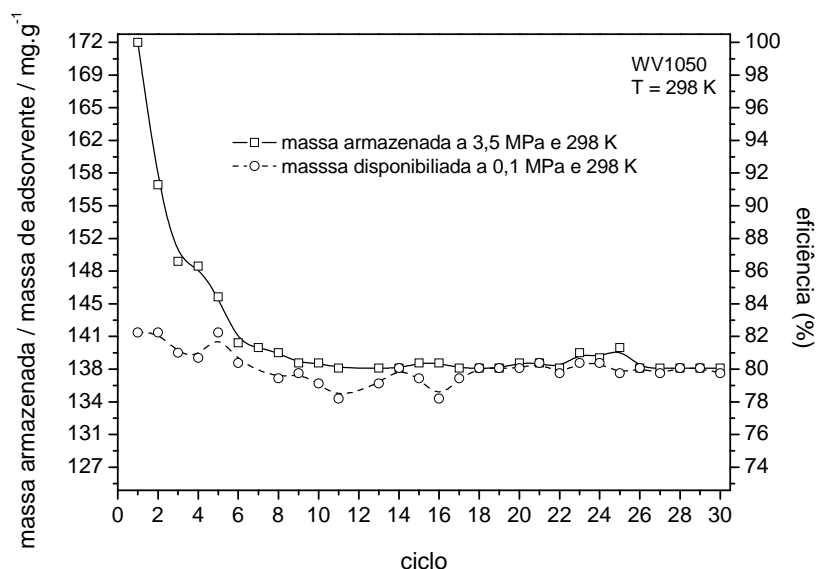


Figura IV. 11 – Massa armazenada (□) a 3,5 MPa e massa disponibilizada (○) a 0,1 MPa, e eficiência de armazenamento para o sistema GNA durante os ciclos.

No primeiro ciclo, uma grande quantidade de massa foi armazenada, devido à retenção de moléculas de gás nos poros vazios do adsorvente, uma vez que o sistema foi previamente

regenerado. Entretanto, a massa armazenada diminuiu significativamente nos ciclos seguintes e, após o 9º ciclo, o sistema chegou a apresentar um comportamento de “estado estacionário”. Este fato depende da quantidade de componentes pesados, das características do adsorvente, do número de ciclos, bem como das características de transferência de calor, entre as situações extremas de adiabaticidade e isothermicidade.

Os componentes mais pesados, que são mais fortemente adsorvidos, podem deslocar os mais leves da fase adsorvida para a fase gasosa, onde não há competição entre as espécies (Mota, 1999). Assim, na fase adsorvida, os componentes mais leves são continuamente substituídos pelos mais pesados. No entanto, esses componentes mais pesados aos poucos tendem a atingir uma condição de “estado estacionário” e a taxa de desativação do leito adsorvente diminui ao longo dos ciclos.

No nono ciclo, a eficiência do armazenamento se reduziu para 80%. Esta redução deve-se principalmente à progressiva saturação do leito de carbono ativado por estes alcanos mais pesados do gás natural e pelo CO₂. Depois que o sistema atingiu a condição de “estado estacionário”, a composição do GN no interior do vaso, no final de cada etapa de carga, mudou pouco durante os ciclos. Isso indica que o acúmulo dos componentes mais pesados não tem mais nenhuma influência significativa no desempenho do sistema.

Apesar da redução significativa da massa armazenada nos primeiros ciclos, a massa disponibilizada não apresentou um comportamento semelhante após o mesmo número de ciclos. A redução entre o primeiro ciclo e a condição de “estado estacionário” foi de apenas 2% para a massa disponibilizada, ver Figura IV.11. Essa pequena redução da quantidade *delivery* é explicada pelo fato de que no primeiro ciclo os componentes mais pesados foram retidos imediatamente e foram majoritariamente mantidos adsorvidos durante os ciclos seguintes. Assim, na primeira descarga, a quantidade *delivery* não foi tão grande em relação a primeira massa armazenada. Além disso, as descargas foram conduzidas sem o auxílio de uma bomba de vácuo, e, portanto, alcançaram pressões de até 0,1 MPa (pressão atmosférica). Como observado na Figura IV.7, os alcanos mais pesados e o CO₂ apresentaram forte inclinação nas suas isotermas de adsorção para baixas pressões no CA WV1050, principalmente de 0 a 0,1 MPa, o que impossibilitou a remoção de grande parte desses componentes durante as etapas de descargas. Biloé *et al.* (2002) reportaram que essa diferença entre a capacidade armazenada e a disponibilizada depende principalmente da forma da

isoterma de adsorção de GN e apontaram essa perda da capacidade durante a descarga como um dos problemas da tecnologia GNA.

Nos ciclos subseqüentes, os componentes mais pesados foram gradativamente se concentrando na fase adsorvida até alcançarem a condição de “estado estacionário”, que foi em torno de 10 ciclos. Para evitar esse problema de acúmulo dos mais pesados no leito de carbono ativado, [Cook et al. \(1996\)](#) propuseram a utilização de um dispositivo com princípio de funcionamento similar ao utilizados para o controle de emissões de gasolina por evaporação em que é usado CA. Este dispositivo consiste de um leito de guarda posto na entrada do cilindro de armazenamento de GNA para impedir que haja acúmulo dos alcanos mais pesados no sistema durante a etapa de carga. Este leito de guarda deve permitir, ainda, que durante a descarga tais componentes retornassem para o GN que será utilizado para fins industriais. Durante o carregamento do cilindro, o GN obrigatoriamente passa por esse dispositivo antes de ser armazenado. Deste modo, os componentes mais pesados ficam retidos no leito de guarda. [Cook et al. \(1996\)](#) afirmaram que o leito de guarda é capaz de cumprir com o seu objetivo, evitando o acúmulo dos mais pesados no sistema GNA.

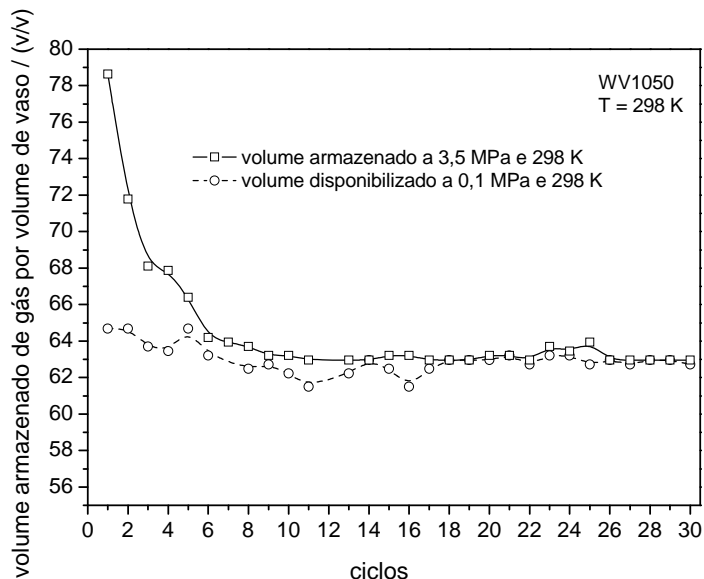


Figura IV. 12 – Volume armazenado (□) a 3,5 MPa e volume disponibilizado (○) a 0,1 MPa por volume de vaso em função do número de ciclos a 298 K.

Na Figura IV.12, apresenta-se os valores de volume armazenado calculados a partir da conversão dos dados experimentais de massa armazenada para volume de gás nas STP (293 K

e 0,1 MPa), de acordo com a Equação III.14. Observa-se na Figura IV.12 que o volume armazenado de gás natural na primeira carga é de aproximadamente 79 v/v. Quando o sistema atinge “estado estacionário”, se reduz a 63 v/v. No entanto, o volume armazenado está diretamente relacionado às propriedades do adsorvente e à densidade de empacotamento. Altas capacidades de adsorção e densidades de empacotamento do leito adsorvente podem aumentar a eficiência para valores mais próximos ou até mesmo ultrapassar a meta de 180 v/v estabelecida pelo DOE para uso veicular. Como previamente comentado, [Wegrzyn e Gurevich \(1996\)](#) reportaram uma capacidade de armazenamento de metano em carbono ativado de 200 v/v, porém para um adsorvente em que foram necessários esforços significativos para a síntese. Em [Mota et al. \(1997\)](#), são reportadas capacidades de armazenamento para um mesmo carbono ativado foram de 101 v/v na forma granular e de 144 v/v na forma de monólito.

Em um sistema GNA, o parâmetro mais importante é a capacidade de gás natural disponibilizado do adsorvente ([Biloé et al., 2002](#); [Wegrzyn et al., 1992](#)). O volume *delivery* apresentou para a primeira descarga um valor em torno de 65 v/v e após atingido o “estado estacionário”, seu valor se igualou ao do volume armazenado, 63 v/v.

IV. 3. Estudo da Adsorção de Componentes Binários em Carbono Ativado

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para o desenvolvimento do estudo teórico e experimental de adsorção de componentes binários em carbono ativado. Os dados de calibração da unidade volumétrica, de obtenção do volume específico do adsorvente a partir da balança de suspensão magnética e do volume de sólido adsorvente presente na unidade volumétrica serão apresentados inicialmente. Em seguida, as isotermas de equilíbrio de adsorção dos componentes puros CO₂ e CH₄ e de binários CO₂/CH₄ a 293 K em carbono ativado WV1050, obtidas na unidade volumétrica. Foram também calculadas as seletividades de adsorção do CO₂ em relação aos componentes menos adsorvidos dessa mistura binária. Por fim, será apresentado um comparativo entre os resultados experimentais de adsorção do sistema binário CO₂/CH₄ e os resultados preditos a partir dos dois modelos clássicos de adsorção: Langmuir Estendido e a IAST. Foi avaliada também a escolha do tipo de equação

de adsorção de componentes puros nos cálculos da IAST durante as predições multicomponentes.

IV. 3.1. Volumes Internos da Unidade Volumétrica (Calibração do Sistema)

Os volumes internos da unidade volumétrica multicomponente foram calculados a partir de uma calibração indireta utilizando um cilindro de volume conhecido e realizando expansões com hélio. O volume total desse sistema foi dividido em dois grandes volumes: zona de dosagem e zona de adsorção (ver Figura III.4). Dependendo da posição da válvula de três vias que dá acesso a um dos dois transdutores de pressão presentes em cada uma das zonas, tem-se um volume diferente. A zona de dosagem apresenta, portanto, um volume quando usado o transdutor de pressão de -1 a 2 bar, para os ensaios de adsorção a pressões baixas, e outro volume para o transdutor de 0 a 40 bar, para os ensaios a pressões moderadas. O mesmo ocorre para a zona de adsorção. Cada um desses quatro volumes foram medidos dez vezes através de expansões com hélio e utilizando as Equações III.25-28. Em seguida, foi feita uma média entre esses valores. Quanto maior a amostragem, mais uniformemente as ocorrências se distribuem entre as medidas e tem-se um valor mais próximo do real. Os volumes determinados para essas duas zonas são sumarizados na Tabela IV.3 e a média desses volumes, o desvio padrão e o erro padrão são apresentados na Tabela IV.4.

Tabela IV. 3 – Volumes das zonas de dosagem e de adsorção obtidos a partir de expansões com hélio.

| Volume da zona de dosagem (cm ³) | | Volume da zona de adsorção (cm ³) | |
|--|-------------------|---|-------------------|
| Sensor -1 a 2 bar | Sensor 0 a 40 bar | Sensor -1 a 2 bar | Sensor 0 a 40 bar |
| 48,338 | 48,141 | 28,090 | 28,039 |
| 48,323 | 48,257 | 28,109 | 27,841 |
| 48,183 | 48,408 | 28,133 | 27,937 |
| 48,182 | 48,439 | 28,147 | 28,008 |
| 48,222 | 48,421 | 28,222 | 28,004 |
| 48,250 | 48,417 | 28,226 | 27,918 |
| 48,298 | 48,495 | 28,327 | 27,907 |
| 48,116 | 48,393 | 28,241 | 27,969 |
| 48,172 | 48,488 | 28,317 | 27,819 |
| 48,109 | 48,440 | 28,329 | 27,936 |

Observa-se a partir da Tabela IV.4 que o desvio padrão entre as dez medidas de volume ficou em torno de 0,078 cm³ para os quatro volumes determinados. Quanto menor

esse valor de desvio padrão, menor é a dispersão dessas medidas de volume de uma distribuição normal em relação à média dos volumes. Os valores de erro padrão não foram maiores que 0,029 cm³. Observa-se, portanto, uma baixa variabilidade entre as médias dos valores medidos para os quatro volumes.

Tabela IV. 4 – Média dos volumes de cada seção e erro e desvio padrão das medições.

| Volume | Sensor de Pressão | Média (cm ³) | Erro Padrão (cm ³) | Desvio Padrão (cm ³) |
|------------------|-------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Zona de dosagem | - 1 a 2 bar | 48,219 | 0,020 | 0,078 |
| | 0 a 40 bar | 48,390 | 0,023 | 0,077 |
| Zona de adsorção | - 1 a 2 bar | 28,228 | 0,028 | 0,085 |
| | 0 a 40 bar | 27,938 | 0,022 | 0,071 |

As medidas de dispersão apresentadas na Tabela IV.4 oferecem uma idéia da confiabilidade dos volumes medidos. Esses volumes da unidade volumétrica multicomponente foram usados em equações de estado durante os cálculos de determinação de quantidades adsorvidas total e de cada componente na mistura de gases.

IV. 3.2. Volume de Sólido Adsorvente e Massa de Adsorvente

Após medição dos volumes do sistema, a câmara de adsorção foi recheada com o carbono ativado WV1050 e uma regeneração *in situ* foi conduzida a 393 K sob vácuo, como apresentado na seção III.2.2.2. A partir de expansões com hélio foram realizadas dez medidas do volume da zona de adsorção com o adsorvente empacotado na câmara de adsorção. A diferença entre o volume da zona de adsorção com e sem o adsorvente corresponde ao volume de carbono ativado regenerado. A média do volume da zona de adsorção usando o sensor de - 1 a 2 bar foi de 26,777 cm³ e o volume de sólido foi 1,451 cm³.

Como já mencionado na seção IV.1.6, o volume específico do carbono ativado WV1050 obtido na balança de suspensão magnética, foi de 0,586 cm³/g. Assim, a massa de adsorvente regenerado presente na câmara de adsorção foi de 2,476 g.

A capacidade de adsorção de um adsorvente a uma determinada temperatura e pressão é avaliada a partir de suas quantidades adsorvidas em número de moles ou em massa

adsorvida por massa de adsorvente. Portanto, verifica-se a necessidade de se determinar com precisão a massa de adsorvente.

IV. 3.3. Isotermas de Adsorção de Componentes Puros a partir da Unidade Volumétrica

As isotermas de adsorção de CO_2 e CH_4 puros a 293 K no CA WV1050 foram obtidas por ensaios realizados na unidade volumétrica multicomponente montada para esse trabalho. Para obtenção dessas isotermas foram utilizados os sensores de pressão de -1 a 2 bar e de 0 a 40 bar. A partir de 0,1 MPa foi adotado o sensor de 0 a 40 bar de pressão relativa.

Foi avaliada a capacidade de adsorção dessa amostra a partir das isotermas. Também foi feito um comparativo entre tais isotermas obtidas na unidade volumétrica e as obtidas a partir de ensaios gravimétricos numa balança de suspensão magnética. Essas isotermas também foram utilizadas, numa etapa posterior, para avaliar a competição pelos sítios ativos do carbono ativado WV1050 no sistema de adsorção da mistura binária de CO_2 e CH_4 . Por fim, serão apresentados os parâmetros das equações de Langmuir e Toth obtidos a partir do ajuste dessas equações às isotermas experimentais e os erros relativos médio desses ajustes. Esses parâmetros serão utilizados nos cálculos dos modelos de predição descritos na seção III.2.2.3 e os erros serão úteis na avaliação do efeito da escolha de uma equação de adsorção monocomponente na qualidade das predições da IAST.

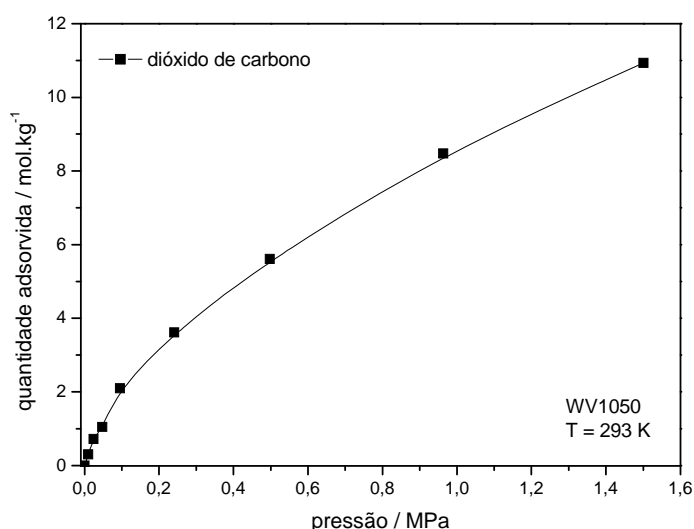


Figura IV. 13 – Isoterma de adsorção de dióxido de carbono a 293 K no carbono ativado WV1050.

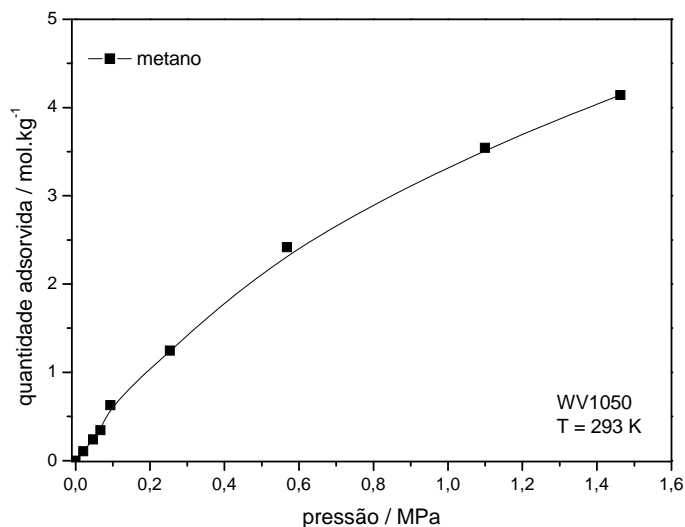


Figura IV. 14 – Isoterma de adsorção de metano a 293 K no carbono ativado WV1050.

Nas Figuras IV.13 e IV.14, apresentam-se as isotermas de adsorção de CO₂ e CH₄ puros a 293 K no carbono ativado WV1050, respectivamente. Como esperado, o dióxido de carbono é preferencialmente adsorvido em relação ao metano; comportamento esse também observado nas isotermas a 298 K presentes na Figura IV.7. Essa preferência pode ser explicada pela diferença de interação entre o carbono ativado e o adsorbato (CO₂ ou CH₄) e pelas distintas temperaturas críticas de cada um e o quão distantes estas estão da temperatura do experimento. O momento quadrupolo permanente do CO₂ ($-1,4 \times 10^{-35}$ C.m) conduz a uma interação com o sólido mais forte, em contraste com o CH₄, que é retido apenas devido a forças de van der Waals e, portanto, é mais fracamente adsorvido (Finsy *et al.*, 2009; Buss, 1995). Além disso, o CO₂ apresenta temperatura crítica mais próxima à temperatura do experimento que o metano, comportando-se mais como vapor condensável que como gás supercrítico nesta condição, o que o torna menos volátil e facilita sua “condensação” durante a adsorção.

Na Figura IV.15, as isotermas das Figuras IV.13 e 14, obtidas na unidade volumétrica, estão comparadas com as mesmas isotermas de adsorção de CO₂ e CH₄ a 293 K no carbono ativado WV1050, porém obtidas a partir de ensaios gravimétricos usando a balança de suspensão magnética descrita na seção III.1.3.3. As medidas gravimétricas apresentam resolução de 0,01 mg, reprodutibilidade de $\pm 0,02$ mg e incerteza $< 0,002\%$. As isotermas de cada componente apresentam pouca diferença entre si, o que indica que o equipamento

volumétrico montado nesse estudo apresenta resultados confiáveis. Essa pequena diferença entre as isotermas pode ser explicada pela imprecisão do equipamento volumétrico, devido à determinação dos volumes envolvidos, e pela metodologia adotada, como por exemplo, a escolha de uma determinada equação de estado.

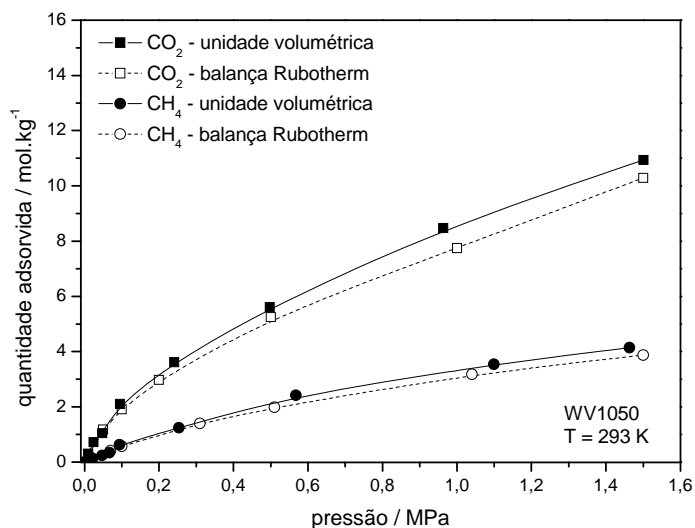


Figura IV. 15 – Comparativo entre as isotermas de adsorção de CO₂ e CH₄ a 293 K no CA WV1050, obtidas na unidade volumétrica montada e na balança de suspensão magnética Rubotherm.

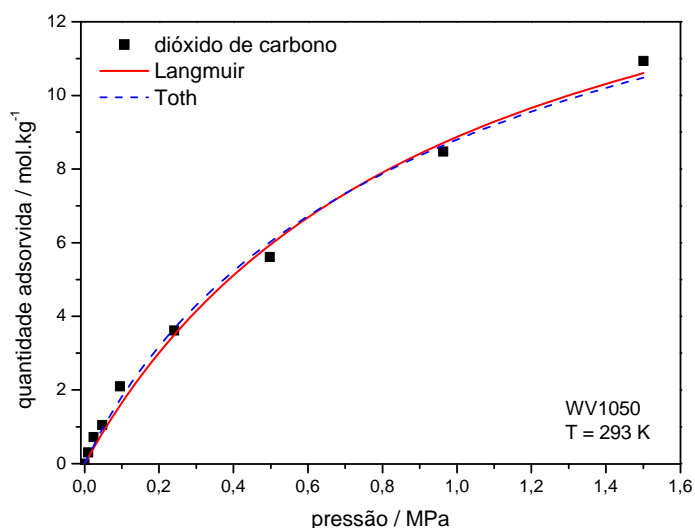


Figura IV. 16 – Comparativo entre os ajustes das Equações de Langmuir e Toth para a isoterma experimental de dióxido de carbono a 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas correspondem aos ajustes das equações.

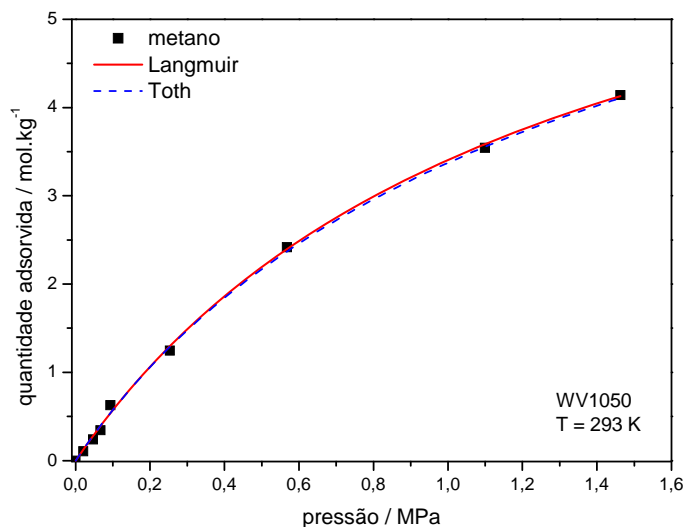


Figura IV. 17 – Comparativo entre os ajustes das Equações de Langmuir e Toth para a isoterma experimental de metano a 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas correspondem aos ajustes das equações.

Nas Figuras IV.16 e IV.17 é apresentado um comparativo entre os ajustes das Equações de Langmuir e Toth aos pontos experimentais das isotermas de adsorção de CO_2 e CH_4 a 293 K no carbono ativado WV1050. Observa-se que as isotermas de CO_2 e CH_4 são, de acordo com a classificação da IUPAC, do Tipo I. Portanto, essa isoterma é característica de sólidos microporosos, o que justifica o excelente ajuste da Equação de Langmuir, uma vez que esse modelo, que considera apenas a adsorção na monocamada, geralmente representa bem isotermas do Tipo I. A Equação empírica de Toth também apresentou um excelente ajuste para as duas isotermas, visto que descreve bem o preenchimento em sub-monocamadas e leva em conta a heterogeneidade da superfície do adsorvente e interações entre as moléculas adsorvidas (Do, 1998). Além disso, o modelo de Toth apresenta um comportamento apropriado tanto para baixas quanto para altas pressões (Tóth, 2002).

Na Tabela IV.5 são apresentados os parâmetros das Equações de Langmuir e Toth obtidos a partir dos ajustes dessas equações aos pontos das isotermas de CO_2 e CH_4 a 293 K no CA WV1050. O parâmetro t é normalmente inferior a unidade e, como já mencionado, traduz a heterogeneidade do sistema. Quanto mais se desvia da unidade, mais heterogêneo é o sistema. Quando $t = 1$, a equação de Toth reduz-se à equação de Langmuir. Observou-se

valores de t abaixo de um para as duas isotermas. Os parâmetros $q_{máx}$ e b dos modelos de Langmuir e Toth apresentaram valores da mesma ordem de grandeza.

Tabela IV. 5 – Parâmetros das Equações de Langmuir e Toth ajustadas às isotermas de CO₂ e CH₄ a 293 K no CA WV1050.

| Isoterma | Langmuir | | Toth | | |
|-----------------|-----------|-------|-----------|-------|-------|
| | $q_{máx}$ | b | $q_{máx}$ | b | t |
| CO ₂ | 17,396 | 1,041 | 19,107 | 1,134 | 0,827 |
| CH ₄ | 7,616 | 0,809 | 8,193 | 0,769 | 0,927 |

O erro relativo médio, calculado a partir da Equação III.40, para o ajuste de cada uma dessas equações é apresentado na Tabela IV.6. A Equação de Langmuir apresentou os menores erros de ajuste tanto para a isoterma de CO₂ quanto para a isoterma de CH₄. Pretende-se na próxima seção avaliar a influência de um bom ajuste das equações de equilíbrio de adsorção de puros na qualidade das predições de adsorção de componentes binários usando a IAST.

Tabela IV. 6 – Erro médio relativo para os ajustes das Equações de Langmuir e Toth.

| Modelo | Erro (%) - Isoterma de CO ₂ | Erro (%) - Isoterma de CH ₄ |
|----------|--|--|
| Langmuir | 12,50 | 8,90 |
| Toth | 13,19 | 9,36 |

IV. 3.4. Isotermas de Adsorção de Componentes Binários CO₂/CH₄ a partir da Unidade Volumétrica

As Figuras IV.18, 19, 20 e 21 apresentam as isotermas de adsorção da mistura de gases de dióxido de carbono e metano a 293 K e nas pressões de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 MPa no carbono ativado WV1050. Símbolos e linhas na cor preta correspondem aos números de moles adsorvidos totais por quilograma de adsorvente. Símbolos e linhas na cor vermelha e azul correspondem aos números de moles adsorvidos de CO₂ e CH₄ por quilograma de adsorvente, respectivamente.

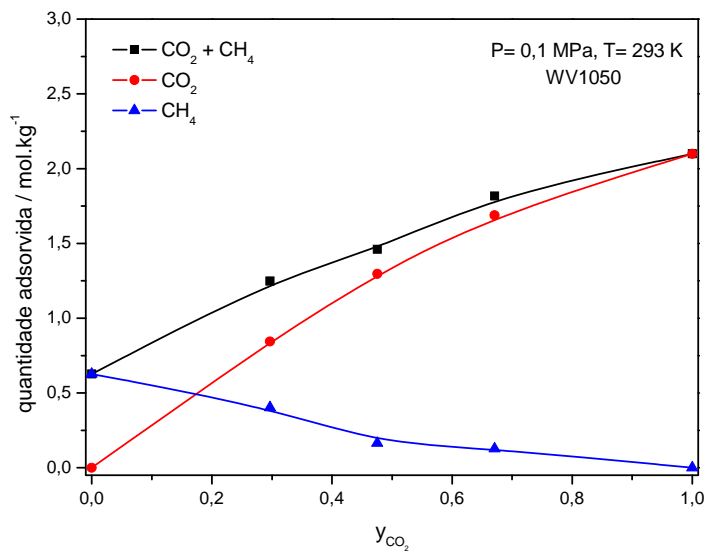


Figura IV. 18 – Isotherma de adsorção da mistura binária de CO₂/CH₄ a 0,1 MPa e 293 K no CA WV1050.

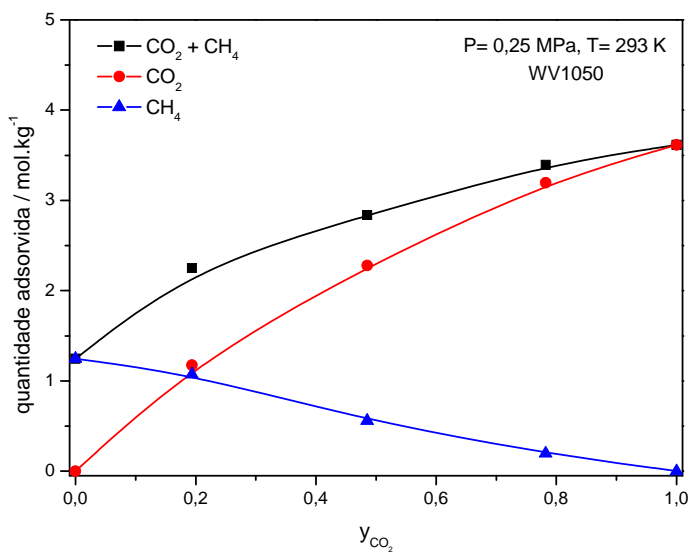


Figura IV. 19 – Isotherma de adsorção da mistura binária de CO₂/CH₄ a 0,25 MPa e 293 K no CA WV1050.

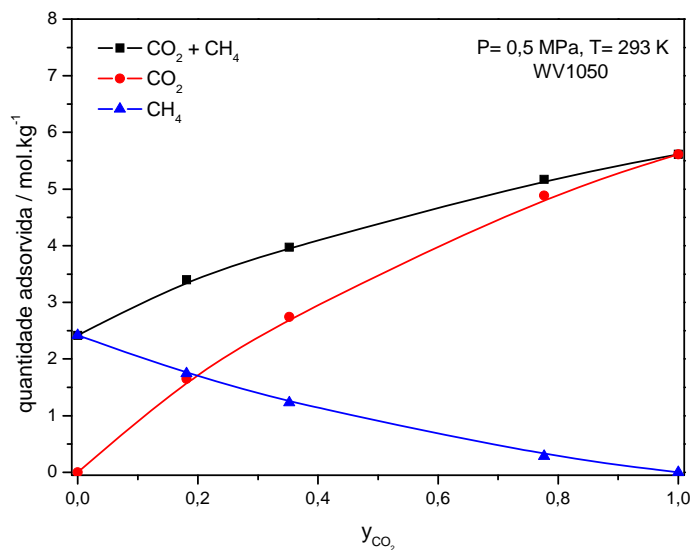


Figura IV. 20 – Isotherma de adsorção da mistura binária de CO₂/CH₄ a 0,5 MPa e 293 K no CA WV1050.

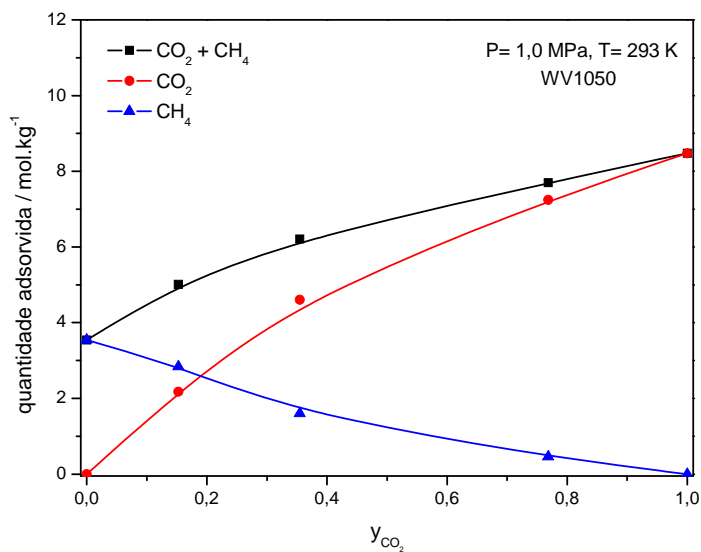


Figura IV. 21 – Isotherma de adsorção da mistura binária de CO₂/CH₄ a 1,0 MPa e 293 K no CA WV1050.

Observa-se para as isoterma de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 MPa a 293 K, que à medida que a composição de CO₂ parte do zero (CH₄ puro) e aumenta, a quantidade adsorvida de metano diminui e a de dióxido de carbono aumenta. Tal comportamento indica, como já esperado, a existência de competição entre os componentes dessa mistura pelos sítios ativos do

adsorvente e a preferência de adsorção por CO₂ em relação ao CH₄. Apesar de o metano estar em maior quantidade (maior pressão parcial) nas composições de CO₂ de 17,08% (Figura IV.18), 19,46% (Figura IV.19), 19,69% (Figura IV.20) e 18,92% (Figura IV.21), o dióxido de carbono já começa a apresentar uma maior quantidade adsorvida em relação ao primeiro gás.

Essa preferência de adsorção de CO₂ em relação ao CH₄, observada em todas as isotermas, mantém-se e é mais evidente com o aumento da composição de dióxido de carbono, mas não com o aumento das pressões de equilíbrio. A uma composição fixa de CO₂, à medida que as pressões aumentam, as quantidades adsorvidas de CH₄ também aumentam, não mostrando indícios de que, nessas composições de mistura, o aumento das pressões parciais do dióxido de carbono poderiam diminuir a quantidade adsorvida de CH₄. Entretanto, quanto maior a composição de CO₂ na mistura, mais os valores das isotermas de CO₂ aumentam e se distanciam dos de CH₄, além de se distanciarem à medida que as pressões de cada isoterma aumentam nos casos em que o CO₂ já é mais adsorvido que o CH₄. Isso pode ser mais facilmente observado a partir das Figuras IV.22, 23 e 24. Observa-se que, para a composição de CO₂ de 10% (Figura IV.22), as quantidades adsorvidas de CH₄ são superiores as de dióxido de carbono para toda a faixa de pressão, porém, a 20% de CO₂ (Figura IV.23), essas quantidades já são similares, se distanciando um pouco nas pressões maiores. Para a composição de 80% de CO₂ na mistura (Figura IV.24), as quantidades adsorvidas de dióxido de carbono são bem maiores que as de metano.

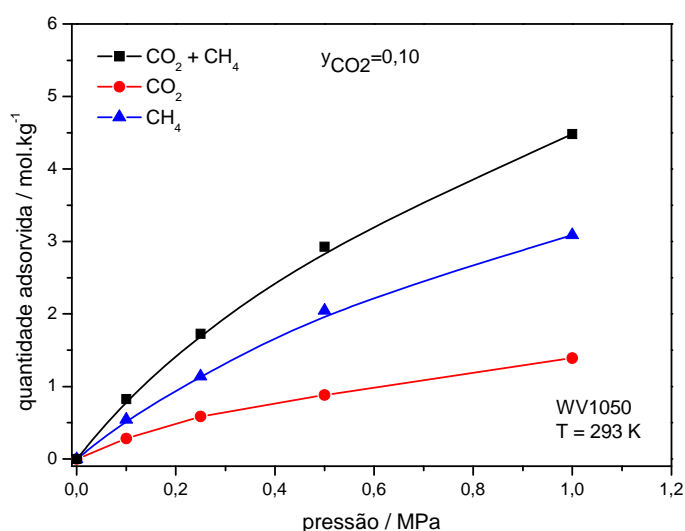


Figura IV. 22 – Isoterma de adsorção da mistura binária de CO₂/CH₄ a composição fixa de CO₂ de 10% a 293 K no CA WV1050.

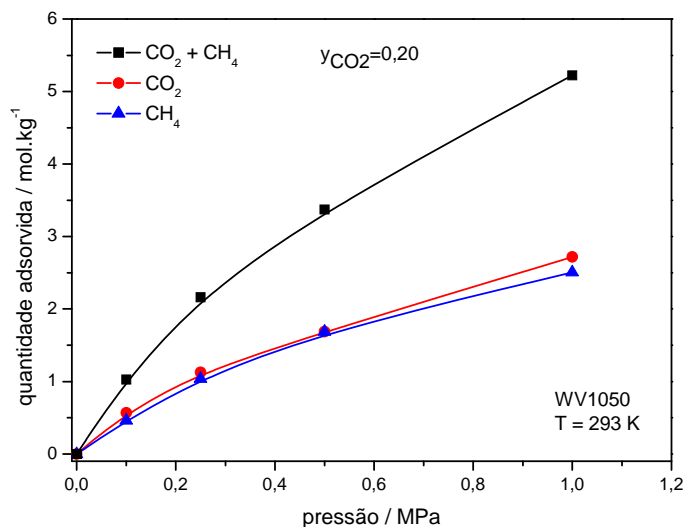


Figura IV. 23 – Isoterma de adsorção da mistura binária de CO₂/CH₄ a composição fixa de CO₂ de 20% a 293 K no CA WV1050.

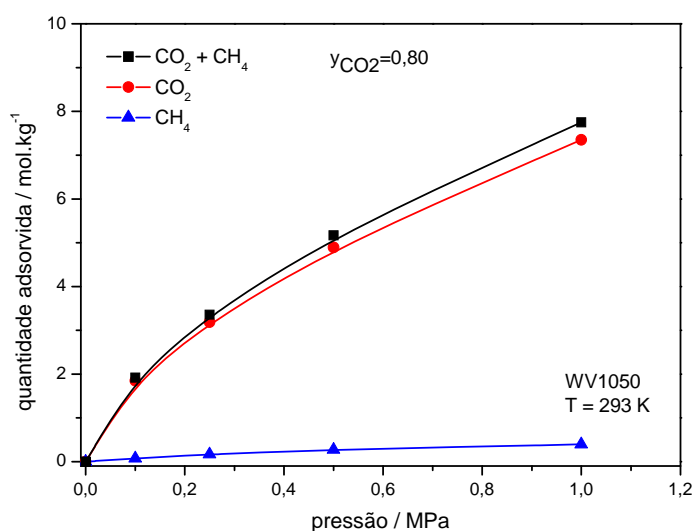


Figura IV. 24 – Isoterma de adsorção da mistura binária de CO₂/CH₄ a composição fixa de CO₂ de 80% a 293 K no CA WV1050.

Uma informação interessante que pode ser retirada desse estudo é apresentada na Figura IV.25. Nesse gráfico é relacionada a composição de CO₂ na mistura dos gases CO₂/CH₄ presente na zona dosagem (composição de alimentação) pela composição de CO₂ no

equilíbrio, isso para as pressões de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 MPa e a 293 K para o carbono ativado WV1050. A partir da composição de alimentação, pode-se conhecer, para essas condições e para esse adsorvente, a composição final depois de atingido o equilíbrio termodinâmico. Tal informação pode ser útil durante o desenvolvimento de projetos e otimização de unidades industriais do tipo PSA (*Pressure Swing Adsorption*). Observa-se ainda que as composições de CO₂ na alimentação diminuem para todas as pressões depois de atingido o equilíbrio. O que indica mais uma vez que o CO₂ é preferencialmente adsorvido em relação ao metano.

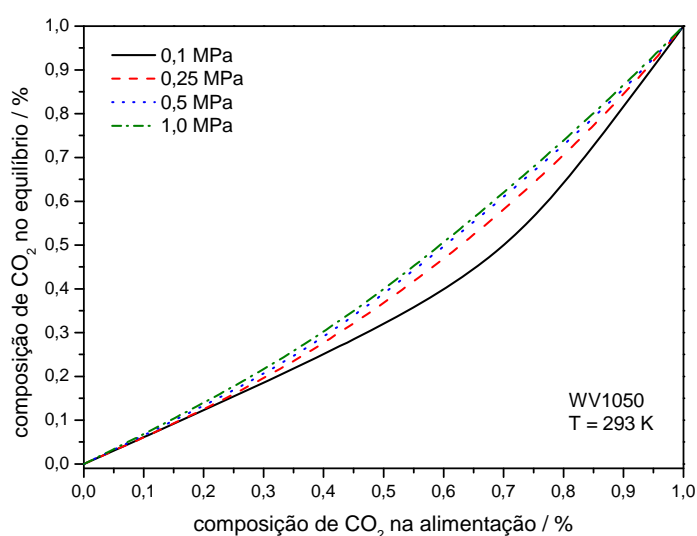


Figura IV. 25 – Composição de CO₂ na alimentação por composição de CO₂ no equilíbrio a 293 K para o carbono ativado WV1050.

Outra forma de representar as isotermas apresentadas nas Figuras IV.18, 19, 20 e 21, é a partir de diagramas x - y , semelhante aos diagramas de equilíbrio líquido-vapor. Esse tipo de informação representada dessa forma é também muito importante nos projetos de unidades PSA. A Figura IV.26 apresenta essa relação entre a composição de CO₂ na fase gasosa e a composição de CO₂ na fase adsorvida, a última calculada a partir da Equação III.29. Observa-se claramente que, depois de atingido o equilíbrio de adsorção, a composição do CO₂ aumenta na fase adsorvida, o que indica mais uma vez a preferência do carbono ativado WV1050 em adsorver dióxido de carbono.

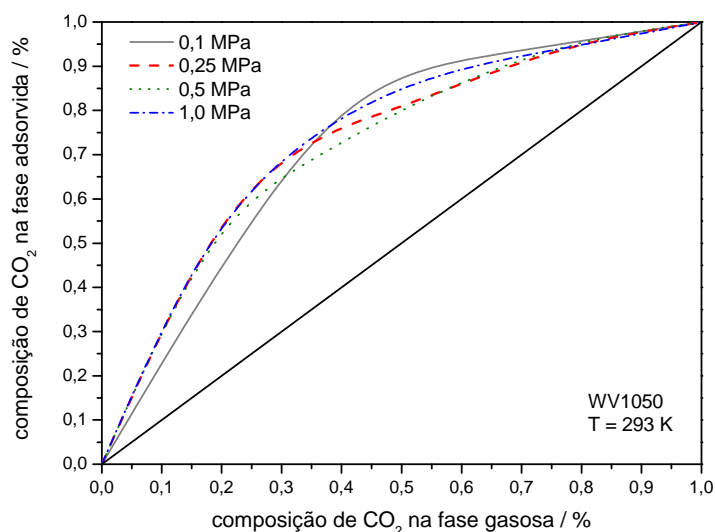


Figura IV. 26 – Diagrama x - y para as pressões de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 MPa a 293 K no CA WV1050.

IV. 3.5. Seletividade de Adsorção de CO_2/CH_4 em Carbono Ativado

A seletividade de adsorção de um componente em relação ao outro, como já mencionado nesse estudo, é o parâmetro mais importante para aplicações industriais e reflete a eficiência de separação (Belmabkhout e Sayari, 2009; Ustinov *et al.*, 2004). A seletividade do dióxido de carbono em relação ao metano foi calculada a partir da Equação III.28 e 29.

Na Figura IV.27 é apresentado as seletividades de CO_2 em relação a CH_4 para as pressões fixas de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 MPa e 293 K no CA WV1050 variando-se as composições de CO_2 . A seletividade de CO_2/CH_4 é maior que quatro para toda a faixa de composição de dióxido de carbono em todas as pressões estudadas. Para as pressões de 0,25 e 0,5 MPa, esses valores de seletividade apresentam valores muito próximos um do outro e pouco variaram em relação às seletividades 1,0 MPa. Na pressão de 0,5 MPa o maior valor de seletividade é de 4,9 para a composição de CO_2 de 78%. Já para a pressão de 1,0 MPa, seletividades em torno de 5,2 são observadas para composições entre 40 e 50% de CO_2 . Para a menor pressão (0,1 MPa) os valores de seletividades são bem superiores aos apresentados pelas demais pressões. Próximo de 50% de CO_2 , as seletividades são em torno de 8,7.

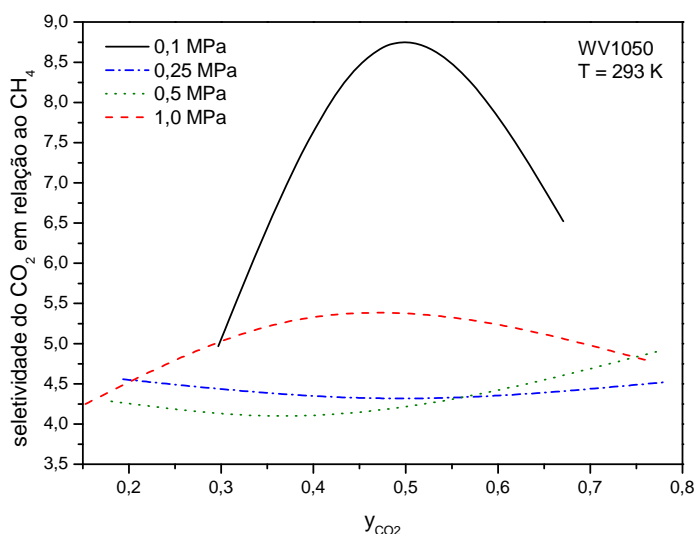


Figura IV. 27 – Seletividade de adsorção do CO₂ em relação ao CH₄ a pressão fixa e 293 K para o carbono ativado WV1050.

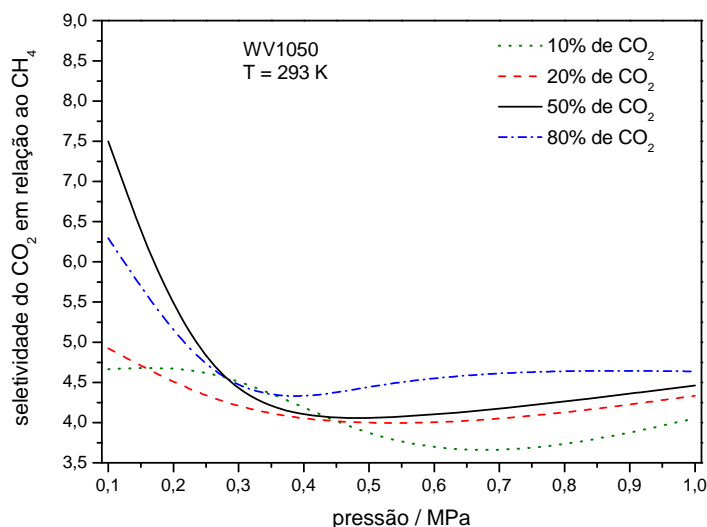


Figura IV. 28 – Seletividade de adsorção do CO₂ em relação ao CH₄ a composição fixa de CO₂ e 293 K para o carbono ativado WV1050.

Na Figura IV.28 é apresentada as seletividades de adsorção de CO₂/CH₄ para as composições fixas de 10, 20, 50 e 80% de CO₂ a 293 K no CA WV1050. Assim como, para as seletividades apresentadas na Figura IV.27, os maiores valores de seletividade concentraram-se na pressão de 0,1 MPa, para todas as composições estudadas. [Buss \(1995\)](#) reportou que

para adsorventes energeticamente heterogêneos, maiores seletividades devem ser observadas a baixas frações molares do componente mais fortemente adsorvido na mistura de gases. Tal componente é ainda mais preferencialmente adsorvido na competição por sítios de adsorção de maior energia do que por sítios menos energéticos, fato esse que ocorre essencialmente a baixas pressões, uma vez que o alto potencial de adsorção desses sítios mais energéticos contribui para um rápido e preferencial preenchimento dos mesmos em relação aos outros sítios. A baixas pressões e a baixos valores de composição do componente mais fortemente adsorvido, a maior parte desse componente pode ocupar os sítios de alta energia no qual o valor local para a seletividade é mais elevado. Isso ajuda a explicar o fato de as maiores seletividades terem sido determinadas para as pressões de 0,1 MPa, porém não justifica que as maiores seletividades, para essa pressão, terem sido para composições de CO₂ maiores que as de 10 e 20%.

Além disso, a baixas pressões, à medida que a pressão e a composição do CO₂ aumentam, esse componente, que é o mais fortemente adsorvido, compete também cada vez mais pelos sítios menos energéticos, no qual a seletividade local é inferior. Como resultado, observa-se uma diminuição da seletividade do CO₂/CH₄ com o aumento de y_{CO_2} para 0,1 MPa (ver Figura IV.27) e com o aumento da pressão (ver Figura IV.28). A partir de determinadas pressões, esse comportamento decrescente da seletividade se reduz e mantém-se com poucas variações até a pressão de 1,0 MPa.

A melhor separação de dióxido de carbono, a composição fixa, é alcançada para a pressão de 0,1 MPa e composição equimolar de CO₂/CH₄. A seletividade para esse caso está em torno de 7,5.

IV. 3.6. Predições de Isotermas de Adsorção de Componentes Binários CO₂/CH₄ a partir de Modelos de Adsorção

Os parâmetros da Tabela IV.5, obtidos a partir do ajuste das Equações de Langmuir e Toth às isotermas de CO₂ e CH₄ puros, foram utilizados nos cálculos dos modelos de Langmuir Estendido, IAST-L e IAST-T, como descrito na seção III.2.2.3.

As Figuras IV.29, 30, 31 e 32 apresentam um comparativo entre os pontos experimentais de adsorção da mistura de gases CO₂/CH₄ a 293 K no CA WV1050 e os pontos dessa mistura preditos a partir dos modelos de adsorção citados a cima. Observa-se que os

modelos IAST-L e IAST-T calcularam relativamente bem as quantidades adsorvidas de cada componente nas isotermas de 0,5 e 1,0 MPa. Normalmente, o método IAST é capaz de alcançar previsões satisfatórias de adsorção de misturas de gases para condições em que as interações entre as moléculas adsorvidas são insignificantes e a heterogeneidade do adsorvente não é consideravelmente elevada. A pressões um pouco maiores, na qual a um elevado preenchimento da superfície por adsorbato, se as interações na fase adsorvida tornam-se dominante, a aplicabilidade da IAST pode ser reduzida. Nesse caso, não foi observado tal comportamento, uma vez que a IAST apresentou os melhores valores para as pressões mais altas desse estudo (0,5 e 1,0 MPa). Isso pode ser explicado a partir do ajuste das equações de Langmuir e Toth usadas no desenvolvimento nos modelos IAST-L e IAST-T. O ajuste para toda a faixa de pressão das isotermas de componentes puros (0 a 1,5 MPa) mostrou melhores valores para as pressões acima de 0,25 e até 1,5 MPa.

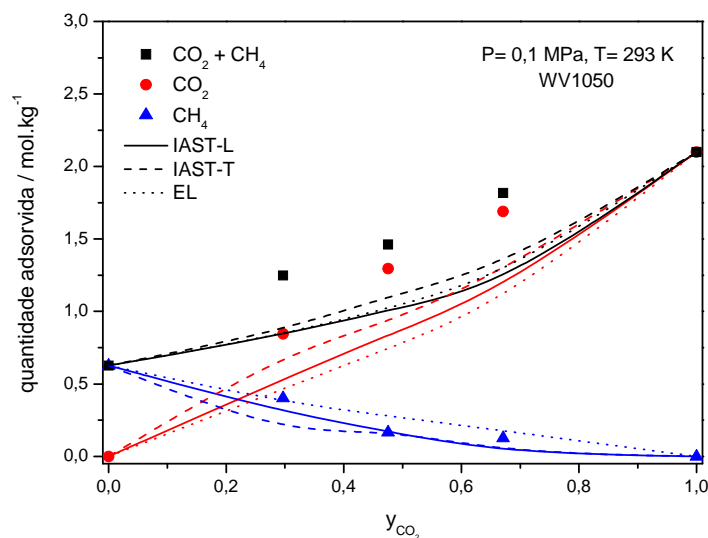


Figura IV. 29 – Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura de CO₂/CH₄ a 0,1 MPa e 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL.

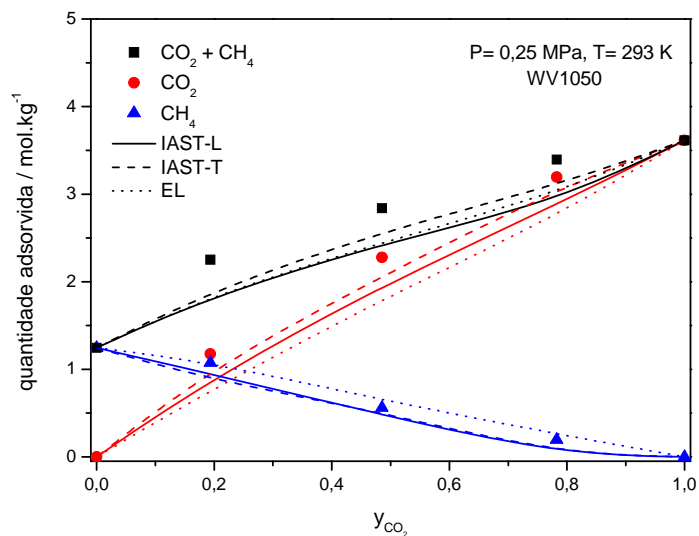


Figura IV. 30 – Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura de CO₂/CH₄ a 0,25 MPa e 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL.

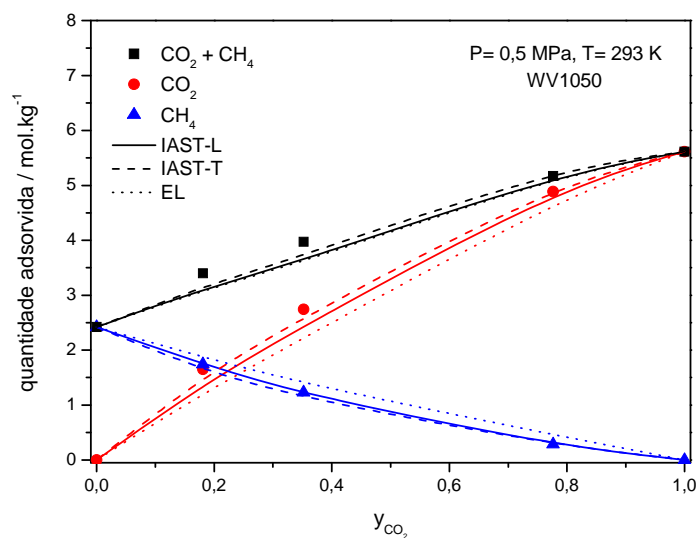


Figura IV. 31 – Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura de CO₂/CH₄ a 0,5 MPa e 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL.

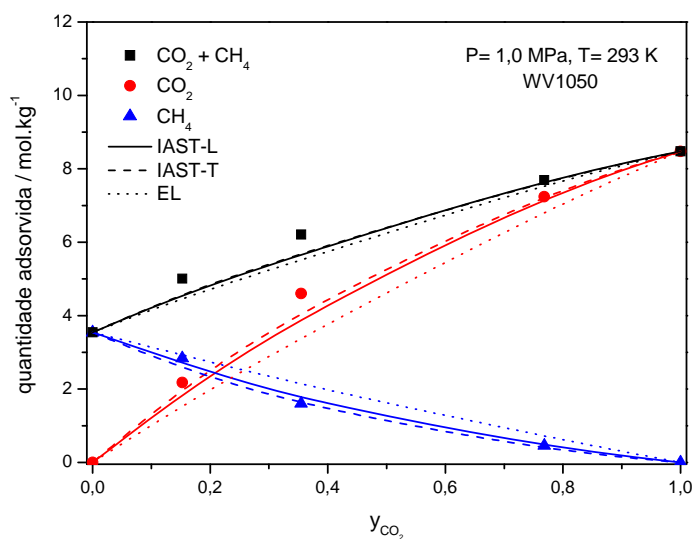


Figura IV. 32 – Comparativo entre a isoterma experimental e a calculada para a mistura de CO₂/CH₄ a 1,0 MPa e 293 K no CA WV1050. Símbolos são pontos experimentais e linhas são os modelos IAST-L, IAST-T e EL.

Para a isoterma de 0,25 MPa, IAST-L e IAST-T mostram bons valores para as quantidades adsorvidas de CO₂, porém não puderam prever bem a adsorção de CH₄ na mistura. Os erros relativos para o ajuste das Equações de Langmuir e de Toth, nessa pressão de 0,25 MPa, para a isoterma de CO₂ puro, foram de 2,93 e 2,04%, respectivamente. E para a isoterma de CH₄ puro, foram de 3,24 e 2,17%. Esses baixos erros podem ter garantido melhor predição em relação a isoterma de 0,1 MPa, mas não explicam a diferença da qualidade das predições em relação a das isotermas de 0,5 e 1,0 MPa.

Não foi possível prever a adsorção de ambos componentes para a pressão de 0,1 MPa. Nenhum modelo apresentou bons resultados para essa predição. Os erros relativos para o ajuste dessas equações aos pontos experimentais de adsorção de componentes puros, em torno de 0,1 MPa, foram entre 14 e 26%. Tal fato pode justificar o péssimo desempenho desses modelos (ver Tabela IV.7).

Goetz *et al.* (2006) relatou que as predições usando o modelo IAST independem da equação adoptada para as isotermas de gás puro. O requisito é uma alta qualidade no ajuste entre os dados experimentais de componentes puros e a equação adotada. Essa observação, apesar de ter sido verificada em parte para esse estudo, não mostrou-se tão forte para ser

considerada como uma regra. Serão necessários maiores estudos em relação a isso. Portanto, deve-se prezar por um modelo que apresente uma boa predição para determinadas condições e adsorvente a partir de uma análise como a apresentada na Tabela IV.7. A escolha de uma boa equação de equilíbrio de adsorção que permita um excelente ajuste às isotermas monocomponente também deve ser levado em consideração.

Tabela IV. 7 – Erro relativo médio entre dados experimentais e preditos para o equilíbrio de adsorção de CO₂/CH₄ no CA WV1050.

| Pressão (MPa) | Modelo de Predição | q_{CO_2} erro (%) | q_{CH_4} erro (%) | q_{Total} erro (%) |
|---------------|--------------------|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| 0,1 | IAST-L | 34,80 | 36,57 | 33,05 |
| | IAST-T | 23,01 | 51,81 | 27,64 |
| | EL | 41,57 | 38,60 | 31,46 |
| 0,25 | IAST-L | 16,22 | 36,08 | 15,60 |
| | IAST-T | 9,22 | 36,05 | 11,29 |
| | EL | 23,39 | 16,34 | 14,37 |
| 0,5 | IAST-L | 9,44 | 2,79 | 5,66 |
| | IAST-T | 5,07 | 6,16 | 5,19 |
| | EL | 16,42 | 27,06 | 6,15 |
| 1,0 | IAST-L | 9,20 | 5,67 | 5,73 |
| | IAST-T | 5,71 | 13,75 | 5,48 |
| | EL | 19,82 | 29,81 | 7,65 |

Comparando os modelos entre si, em geral, o modelo IAST-T mostrou-se o melhor para prever a adsorção de CO₂ e a adsorção total (CO₂+CH₄). Já o modelo IAST-L, de um modo geral, foi o melhor para as predições de CH₄.

Harlick e Tezel (2003) observaram que quando um componente é fortemente adsorvido e o outro componente é muito fracamente adsorvido, os modelos IAST e EL não prevêm com muita precisão o comportamento de adsorção na mistura do componente mais fracamente adsorvido. Esse comportamento é observado nas predições desse estudo. O dióxido de carbono, componente mais fortemente adsorvido, apresentou um erro relativo médio entre todas as predições, usando IAST, de 14,08%. Enquanto, o metano, apresentou um erro relativo médio maior e de 23,61%.

Quando se pretende avaliar a qualidade dessas previsões para uso em projetos de engenharia, é interessante que isso seja feito a partir de um estudo sob as seletividades. Pequenos desvios no número de moles adsorvidos podem resultar em grandes desvios na seletividade (Babarao *et al.*, 2007). As Figuras IV.33 e 34 apresentam um comparativo entre as seletividades experimentais e as calculadas a partir do modelo IAST-L para uma composição fixa de 18% e 78% de CO₂ variando a pressão, respectivamente. Observa-se que o modelo clássico de IAST, para essa mistura de gases, para esse adsorvente e nessas condições, não apresentou resultados precisos para uma aplicação prática. Analisando os coeficientes de atividade obtidos para uma mistura de dióxido de carbono e metano no CA A 35/4, Buss (1995) concluiu em seu trabalho que as previsões usando a IAST poderiam ser mais precisas se fosse levando em conta a não idealidade da solução. Dessa forma, Buss (1995) usou a Teoria da Solução Adsorvida Real (RAST) em seu sistema e os cálculos praticamente coincidiram com os pontos experimentais. Sugere-se ainda o uso de simulações moleculares, como as de Monte Carlo, como ferramenta para prever com mais precisão o comportamento de adsorção multicomponente a partir da PSD do adsorvente em estudo, como apresentado em Davies e Seaton (2000).

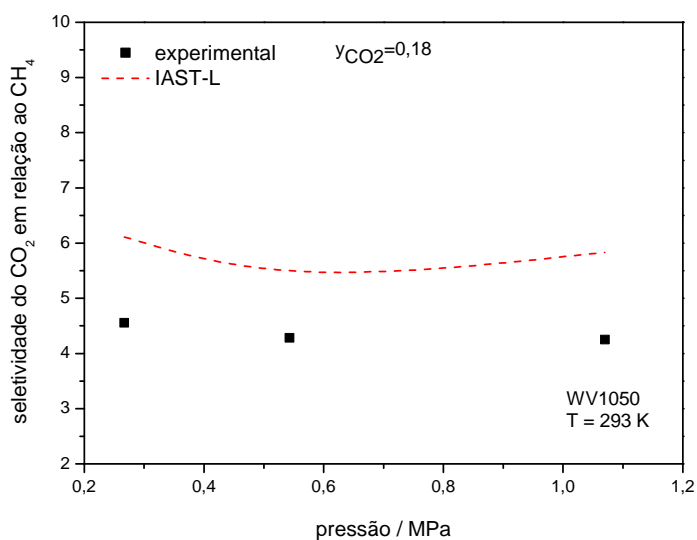


Figura IV. 33 – Seletividade experimental e calculada por IAST-L por pressão a uma composição fixa de 18% de CO₂ no CA WV1050.

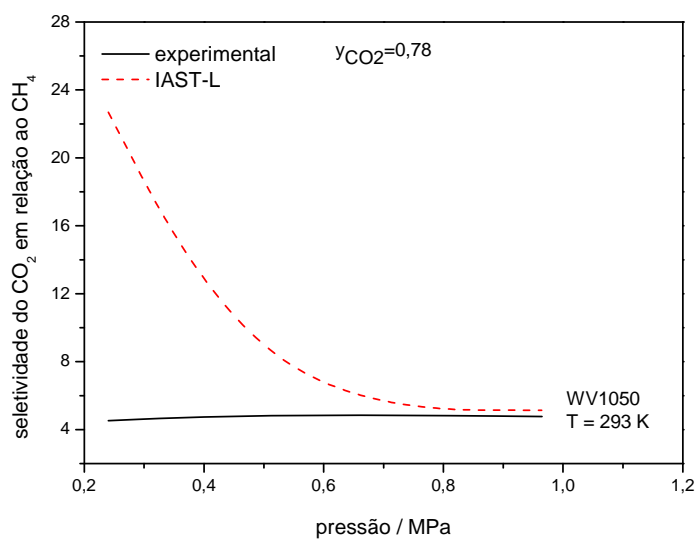


Figura IV. 34 – Seletividade experimental e calculada por IAST-L por pressão a uma composição fixa de 78% de CO₂ no CA WV1050.

CAPÍTULO V

Conclusões e Sugestões

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V. 1. Conclusões

A avaliação dos resultados obtidos neste trabalho permitiu as seguintes conclusões:

- Quanto às características texturais da amostra de carbono ativado WV1050, a área superficial específica foi de $1615 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. O volume total de poros e de microporos foram, respectivamente, $1,038$ e $0,761 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, o que caracteriza esse adsorvente como essencialmente microporoso. O diâmetro médio de poros foi de $12,85 \text{ \AA}$, tamanho esse dentro faixa de 8 a 15 \AA , adequada para o armazenamento de gás natural. Estas características são bem típicas de carbonos ativados referenciados na literatura para finalidades de adsorção de GN.
- Os ciclos de carga e descarga de gás natural foram realizados em um recipiente preenchido com carbono ativado. Os experimentos mostraram o efeito da composição do GN na capacidade de armazenamento e na eficiência do sistema GNA durante os ciclos. Adsorção preferencial dos hidrocarbonetos mais pesados e do dióxido de carbono, presentes no GN, contribuiu para a desativação parcial do leito do adsorvente. Observou-se também que as seletividades de adsorção em relação ao metano na amostra de carbono ativado para os principais componentes do gás natural foram todas em média acima de três e aumentaram com a pressão, exceto para o nitrogênio, que foi menos adsorvido do que o metano.
- A condição de estado estacionário dependeu diretamente das etapas dos ciclos de carga e descarga. Se as etapas dos ciclos (adsorção/dessorção) podem durar o tempo necessário para atingirem o equilíbrio termodinâmico, então a condição de estado estacionário é alcançada em cerca de 9-12 ciclos e a capacidade de armazenamento é reduzida para 80% do seu valor original (adsorvente regenerado). A quantidade *delivery* é reduzida para 2% devido a forte adsorção dos alcanos mais pesados e do CO_2 a pressões inferiores as das etapas de descarga.

- O volume armazenado de gás natural na primeira carga é de aproximadamente 79 v/v e se reduz a 63 v/v quando o sistema atinge um “estado estacionário”. Em relação ao volume *delivery*, o sistema apresentou para a primeira descarga um valor em torno de 65 v/v e após atingido um “estado estacionário”, seu valor se igualou ao do volume armazenado, 63 v/v. Estes valores estão distantes da meta de 180 v/v estabelecida pelo DOE para uso veicular do GNA, porém como o objetivo desse trabalho foi o de avaliar a composição do GN em um sistema de armazenamento de GNA, e estes valores estão diretamente relacionadas às propriedades do adsorvente e à densidade de empacotamento, não foram testados outros tipos de adsorventes e nem outras formas de empacotamento.
- Foram determinadas isotermas de adsorção da mistura de gases de dióxido de carbono e metano a 293 K e nas pressões de 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 MPa no carbono ativado WV1050 a diferentes composições. Os resultados mostraram a existência de competição entre os componentes dessa mistura pelos sítios ativos do adsorvente e a preferência de adsorção por CO₂ em relação ao CH₄. Para essas pressões, a partir de composições de CO₂ na mistura entre 17 e 19%, o dióxido de carbono já começa a adsorver mais que o CH₄, mesmo estando em menor quantidade. Essa preferência de adsorção é mais evidente com o aumento da composição de dióxido de carbono, mas não com o aumento das pressões de equilíbrio.
- Os maiores valores de seletividade de CO₂ em relação ao CH₄, para essa mistura binária, concentraram-se na pressão de 0,1 MPa, para todas as composições estudadas. Isso porque a baixas pressões e a baixos valores de composição do componente mais fortemente adsorvido, a maior parte desse componente pode ocupar os sítios de alta energia no qual o valor local para a seletividade é mais elevado.
- Os modelos IAST-L e IAST-T apresentaram-se, de um modo geral, melhores que o simples modelo de EL para prever a adsorção de CO₂ e CH₄ em mistura. Porém, esses modelos dependem essencialmente de quão bom é o ajuste de suas respectivas equações de gases puros às isotermas experimentais monocomponentes.

V. 2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como trabalhos futuros para um maior desenvolvimento e entendimento dessas temáticas apresentadas nessa dissertação, pode-se citar:

- Aplicar modelos de equilíbrio de adsorção multicomponente que prevejam o equilíbrio de adsorção do gás natural na amostra de carbono ativado a partir de dados monocomponente dos constituintes desse gás;
- Desenvolver um modelo matemático que possa correlacionar o teor dos constituintes do gás natural e os efeitos térmicos, com a eficiência do sistema GNA durante ciclos de carga e descarga;
- Realizar ensaios de adsorção de CO_2/CH_4 para outras temperaturas e pressões mais elevadas e de adsorção da mistura ternária $\text{CO}_2/\text{CH}_4/\text{N}_2$ para as mesmas condições.

CAPÍTULO VI

Referências Bibliográficas

CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMADPOUR, A.; WANG, K.; DO, D.D.;** "Comparison of Models on the Prediction of Binary Equilibrium Data of Activated Carbons", *AIChE Journal*, **44**, 3, 740-752 (1998).
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; CASA-LILLO, M.A. DE LA; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.;** "Methane Storage in Activated Carbon Fibres", *Carbon*, **35**, 2, 291-297, (1997).
- ANEEL;** "Atlas de Energia Elétrica do Brasil 2002", 2^a edição, Brasília (2002). Disponível em: http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/Gas_Natural%282%29.pdf. Acessado em: 18/12/2010.
- ANEEL;** "Atlas de Energia Elétrica do Brasil 2008", 3^a edição, Brasília (2008). Disponível em: http://www.aneel.gov.br/arquivos/PDF/atlas_par3_cap6.pdf. Acessado em: 18/12/2010.
- ARAÚJO, J.C.S.;** "Levantamento Experimental e Modelagem da Adsorção de Gás Natural em Materiais Porosos", *Dissertação de Mestrado*, Fortaleza-CE (2004).
- AZEVEDO, D.C.S.; ARAÚJO, J.C.S.; BASTOS-NETO, M.; TORRES, A.E.B.; JAGUARIBE, E.F.; CAVALCANTE JR., C.L.;** "Microporous Activated Carbon Prepared from Coconut Shells Using Chemical Activation with Zinc Chloride", *Microporous and Mesoporous Materials*, **100**, 361-364 (2007).
- BABARAO, R.; HU, Z.; JIANG, J.; CHEMPATH, S.; SANDLER, S. I.;** "Storage and Separation of CO₂ and CH₄ in Silicalite, C168 schwarzite, and IRMOF-1: A Comparative Study from Monte Carlo Simulation", *Langmuir*, **23**, 2, 659-666 (2007).
- BABARAO, R.; JIANG, J.; SANDLER, S. I.;** "Molecular Simulations for Adsorptive Separation of CO₂/CH₄ Mixture in Metal-Exposed, Catenated, and Charged Metal-Organic Frameworks", *Langmuir*, **25**, 9, 5239-5247 (2009).
- BAE, Y.; MULFORT, K.L.; FROST, H.; RYAN, P.; PUNNATHANAM, S.; BROADBELT, L.J.; HUPP, J.T.; SNURR, R.Q.;** "Separation of CO₂ from CH₄ Using Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks", *Langmuir*, **24**, 8592-8598 (2008).
- BAKER, F.S.; WANDO, S.C.; BECKLER, R.B.; MILLER, J.R.; YAN, Z.Q.;** "Highly Microporous Carbon and Process of Manufacture", *US Patent 5965483* (1999).

- BASTIN, L.; BÁRCIA, P.S.; HURTADO, E.J.; SILVA, J.A.C.; RODRIGUES, A.E.; CHEN, B.**; “A Microporous Metal-Organic Framework for Separation of CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ by Fixed-bed Adsorption”, *Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 1571-1581 (2008).
- BASTOS-NETO, M.**; “Estudos de Ciclos de Carga e Descarga de Reservatórios para Armazenamento de Gás Natural Adsorvido”, *Dissertação de Mestrado*, Fortaleza-CE (2005).
- BASTOS-NETO, M.; CANABRAVA, D.V.; TORRES, A.E.B.; RODRIGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR, C.L.**; “Effects of Textural and Surface Characteristics of Microporous Activated Carbons on the Methane Adsorption Capacity at High Pressures”, *Applied Surface Science*, **253**, 5721-5725 (2007).
- BAZAN, R.E.; BASTOS-NETO, M.; STAUDT, R.; PAPP, H.; AZEVEDO, D.; CAVALCANTE Jr., C.L.**; “Adsorption Equilibria of Natural Gas Components on Activated Carbon: Pure and Mixed Gas Isotherms”, *Adsorption Science & Technology*, **26**, 5, 323-332 (2008).
- BELMABKHOUT, Y.; SAYARI, A.**; “Adsorption of CO₂ from Dry Gases on MCM-41 Silica at Ambient Temperature and High Pressure. 2: Adsorption of CO₂/N₂, CO₂/CH₄ and CO₂/H₂ Binary Mixtures”, *Chemical Engineering Science*, **64**, 3729-3735 (2009).
- BERNSEN, J.C.**; “Desenvolvimento Experimental e Análise Exergética de um Sistema Trigerador para Produção Simultânea de Calor, Eletricidade e Frio”, *Dissertação de Mestrado*, Curitiba-PR (2007).
- BILOÉ, S.; GOETZ, V.; GUILLOT, A.**; “Optimal Design of an Activated Carbon for an Adsorbed Natural Gas Storage System”, *Carbon*, **40**, 1295-1308 (2002).
- BILOÉ, S.; GOETZ, V.; MAURAN, S.**; “Characterization of Adsorbent Composite Blocks for Methane Storage”, *Carbon*, **39**, 1653-1662 (2001).
- BRUNAUER, S.; DEMING, L.S.; DEMING, W.E.; TELLER, E.**; “On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases”, *Journal of American Chemical Society*, **62**, 1723-1732, (1940).
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E.**; “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, *Journal of American Chemical Society*, **60**, 309-319 (1938).

- BUSS, E.;** “Gravimetric Measurement of Binary Gas Adsorption Equilibria of Methane-Carbon Dioxide Mixtures on Activated Carbon”, *Gas Separation & Purification*, **9**, 3, 189-197 (1995).
- CASTELLAN, G.W.;** “Adsorção sobre Sólidos: Em Fenômenos de Superfície”, Físico-Química, *Livros Técnicos e Científicos*, 3ª edição, Rio de Janeiro (1978).
- CAVENATI, S.;** “Separação de misturas CH₄/CO₂/N₂ por Processos Adsorptivos”, *Tese de Doutorado*, Universidade do Porto (2005).
- CAVENATI, S.; GRANDE, A.C.; RODRIGUES, A.E.;** "Separation of CH₄/CO₂/N₂ Mixtures by Layered Pressure Swing Adsorption for Upgrade of Natural Gas", *Chemical Engineering Science*, **61**, 3893-3906 (2006).
- CAZORLA-AMOROS, D.; ALCANIZ-MONJE, J.; LINARES-SOLANO, A.;** “Characterization of Activated Carbon Fibers by CO₂ Adsorption”, *Langmuir*, **12**, 2820-2824 (1996).
- CELZARD, A.; ALBINIAK, A.; JASIENKO-HALAT, M.; MARÊCHÉ, J.F.; FURDIN, G.;** "Methane Storage Capacities and Pore Textures of Active Carbons Undergoing Mechanical Densification", *Carbon*, **43**, 1990-1999 (2005).
- CLARKSON, C.R.; BUSTIN, R.M.;** “Binary Gas Adsorption/desorption Isotherms: Effect of Moisture and Coal Composition upon Carbon Dioxide Selectivity over Methane”, *International Journal of Coal Geology*, **42**, 241-271 (2000).
- CHANG, K.J.; TALU, O.;** “Behavior and Performance of Adsorptive Natural Gas Storage Cylinders During Discharge”, *Applied Thermal Engineering*, **16**, 359-374 (1996).
- CHEN, H.; SHOLL, D.S.;** "Examining the Accuracy of Ideal Adsorbed Solution Theory without Curve-Fitting Using Transition Matrix Monte Carlo Simulations", *Langmuir*, **23**, 11, 6431-6437 (2007).
- COCHRAN, T.W.; KNAEBEL, R.L.; DANNER, R.P.;** “Vacancy Solution Theory of Adsorption Using Flory–Huggins Activity Coefficient Equations”, *AIChE Journal*, **31**, 2, 268-277 (1985).
- COOK, T.L.; KOMODROMOS, C.; QUINN, D.F.; RAGAN, S.;** “A Low Pressure Natural Gas Vehicle Storage System”, *Windsor workshop on alternative fuels*, Toronto, Ontario, Canada (1996).

- COOK, T.L.; KOMODROMOS, C.; QUINN, D.F.; RAGAN, S.;** “Carbon Materials for Advanced Technologies”, *Burchell TD*, New York: Pergamon, 269-302 (1999).
- DANTAS, T.L.P.;** “Separação de Dióxido de Carbono por Adsorção a partir de Misturas Sintéticas do Tipo Gás de Exaustão”, *Tese de Doutorado*, Florianópolis-SC (2009).
- DAVIES, G.M.; SEATON, N.A.;** “Predicting Adsorption Equilibrium Using Molecular Simulation”, *AIChE Journal*, **46**, 9, 1753-1768 (2000).
- DENG, S.G.;** “Sorbent Technology,” submitted to *Encyclopedia of Chemical Processing* Ed. by S. Lee, Marcel Dekker, Inc. New York, NY (2004).
- DO, D.D.;** “Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering”, Vol. 2, *Imperial College Press*, London (1998).
- DREISBACH, F.; LÖSCH, H.W.; HARTING, P.;** “Highest Pressure Adsorption Equilibria Data: Measurement with Magnetic Suspension Balance and Analysis with a New Adsorbent/Adsorbate-Volume”, *Adsorption*, **8**, 2, 95-109 (2002).
- DREISBACH, F.; STAUDT, R.; KELLER, J.U.;** “High Pressure Adsorption Data of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide and their Binary and Ternary Mixtures on Activated Carbon”, *Adsorption*, **5**, 215-227 (1999).
- FINSY, V.; MA, L.; ALAERTS, L.; De VOS, D.E.; BARON, G.V.; DENAYER, J.F.M.;** “Separation of CO₂/CH₄ Mixtures with the MIL-53(Al) Metal–organic Framework”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **120**, 221-227 (2009).
- GARCIA-MARTINEZ, J.; CAZORLA-AMOROS, D.; LINARES-SOLANO, A.;** “Characterization of Porous Solids V”, *Elsevier*, Amsterdam (2000).
- GHAZOUANI, J.; CHOUAIEB, O.; BELLAGI, A.;** “Evaluation of the Parameters of the Bender Equation of State for Low Acentric Factor Fluids and Carbon Dioxide”, *Thermochimica Acta*, **432**, 10-19 (2005).
- GHOUFI, A.; GABEROVA, L.; ROUQUEROL, J.; VINCENT, D.; LLEWELLYN, P.L.; MAURIN, G.;** “Adsorption of CO₂, CH₄ and their Binary Mixture in Faujasite NaY: A Combination of Molecular Simulations with Gravimetry–manometry and Microcalorimetry Measurements”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **119**, 117-128 (2009).

- GOETZ, V.; PUIER, O.; GUILLOT, A.;** “Carbon Dioxide-Methane Mixture Adsorption on Activated Carbon”, *Adsorption*, **12**, 55-63 (2006).
- GOLOMBOK, M.; BIL, K.;** "Removal of CO₂ from a Gas Stream Using an Experimental Centrifuge", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**, 13, 4721-4725 (2005).
- GOLOVOY, A.; BLAIS, E.J.;** “Natural Gas Storage on Activated Carbon”, *Alternative Fuels for Special Ignition Engines*. Warrebdale: SP-559 SAE Conference and Proceedings, 47 (1983).
- GRANT, R.J.; MANES, M.;** “Adsorption of Binary Hydrocarbon Gas Mixtures on Activated Carbon”, *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, **5**, 490-497 (1966).
- GREGG, S.J.; SING, K.S.W.;** “Adsorption, Surface Area and Porosity”, *Academic Press*, London (1982).
- GUBBINS, K.E.;** “Physical Adsorption: Experiment, Theory and Application”, *J. Fraissard* (E.D.), Kluwer: Dordrecht (1997).
- HARLICK, J.E.; TEZEL, F.H.;** “Adsorption of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen: Pure and Binary Mixture Adsorption for ZSM-5 with SiO₂/Al₂O₃ Ratio of 280”, *Separation and Purification Technology*, **33**, 199-210 (2003).
- HERBST, A.; HARTING, P.;** “Thermodynamic Description of Excess Isotherms in High-Pressure Adsorption of Methane, Argon and Nitrogen. Adsorption”, *Journal of the International Adsorption Society*, **8**, 111-123 (2002).
- HEUCHEL, M.; DAVIES, G.M.; BUSS, E.; SEATON, N.A.;** “Adsorption of Carbon Dioxide and Methane and Their Mixtures on an Activated Carbon: Simulation and Experiment”, *Langmuir*, **15**, 25, 8695-8705 (1999).
- HU, X.J.;** “Multicomponent Adsorption Equilibrium of Gases in Zeolite: Effect of Pore Size Distribution”, *Chemical Engineering Communications*, **174**, 201-214 (1999).
- IDEM, R.; WILSON, M.; TONTIWACHWUTHIKUL, P.; CHAKMA, A.; VEAWAB, A.; AROONWILAS, A.; GELOWITZ, D.;** “Pilot Plant Studies of the CO₂ Capture Performance of Aqueous MEA and Mixed MEA/MDEA Solvents at the University of Regina CO₂ Capture Technology Development Plant and the Boundary Dam CO₂ Capture Demonstration Plant”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45**, 8, 2414-2420 (2006).

- IEA (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY);** “Key World Energy Statistics 2010”. Disponível em: http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2010/key_stats_2010.pdf. Acessado em: 27/01/2011.
- JAGIELLO, J.; THOMMES, M.;** "Comparison of DFT Characterization Methods Based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ Adsorption Applied to Carbons with Various Pore Size Distributions", *Carbon*, **42**, 1227-1232 (2004).
- KELLER, J.U.; DREISBACH, F.; RAVE, H.; STAUDT, R.; TOMALLA, M.;** "Measurement of Gas Mixture Adsorption Equilibria of Natural Gas Compounds on Microporous Sorbents", *Adsorption*, **5**, 199-214 (1999).
- KELLER, J.U.; STAUDT, R.;** “Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms”, *Springer*, Boston (2005).
- KIDNAY, A.J.; PARRISH, W.R.;** “Fundamentals of Natural Gas Processing”, *Taylor & Francis*, Boca Raton (2006).
- LASTOSKIE, C.M.; QUIRKE, N.; GUBBINS, K.E.;** “Structure of Porous Adsorbents: Analysis Using Density Functional Theory and Molecular Simulation”, *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 104, 745-775 (1997).
- LLEWELLYN, P.L.; BOURRELLY, S.; SERRE, C.; FILINCHUK, Y.T.; FÉREY, G.;** “How hydration drastically improves adsorption selectivity for CO₂ over CH₄ in the Flexible Chromium Terephthalate MIL-53”, *Angewandte Chemie International Edition*, **45**, 7751-7754 (2006).
- LOZANO-CASTELLO, D.; ALCANIZ-MONGE, J.; DE LA CASA-LILLO, M.A.; CARZOLA-AMARÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.;** “Advances in the Study of Methane Storage in Porous Carbonaceous”, *Fuel*, **81**, 1777-1803 (2002a).
- LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; QUINN, D.F.;** “Activated Carbon Monoliths for Methane Storage: Influence of Binder”, *Carbon*, **40**, 2817-2825 (2002b).
- LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; QUINN, D.F.;** “Influence of Pore Size Distribution on Methane Storage at Relatively Low Pressure: Preparation of Activated Carbon with Optimum Pore Size”, *Carbon*, **40**, 6, 989-1002 (2002c).

- MA, S.; SUN, D.; SIMMONS, J.M.; COLLIER, C.D.; YUAN, D.; ZHOU, H.;** “Metal-Organic Framework from an Anthracene Derivative Containing Nanoscopic Cages Exhibiting High Methane Uptake”, *Journal of The American Chemical Society*, **130**, 3, 1012-1016 (2008).
- MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M.;** “Adsorción Física de Gases y Vapores por Carbones”, *Universidad de Alicante*, Alicante (1988).
- MATRANGA, K.R.; MYERS, A.L.; GLANDT, E.D.;** “Storage of Natural Gas by Adsorption on Activated Carbon”, *Chemical Engineering Science*, **47**, 7, 1569-1579 (1992).
- MENON, V.C.; KOMARNENI, S.;** “Porous Adsorbents for Vehicular Natural Gas Storage: A Review”, *Journal of Porous Mater*, **5**, 43-58 (1998).
- MOTA, J.P.B.;** “Impact of Gas Composition on Natural Gas Storage by Adsorption”, *AIChE Journal*, **45**, 986-996 (1999).
- MOTA, J.P.B.; ESTEVES, I.A.A.C.; ROSTAM-ABADI, M.;** “Dynamic Modelling of an Adsorption Storage Tank Using a Hybrid Approach Combining Computational Fluid Dynamics and Process Simulation”, *Computers and Chemical Engineering*, **28**, 2421-2431 (2004).
- MOTA, J.P.B.; RODRIGUES, A.E.; SAATDJIAN, E.; TONDEUR, D.;** “Charge Dynamics of a Methane Adsorption Storage System: Intraparticle Diffusional Effects”, *Adsorption*, **3**, 117-125 (1997).
- MURATA, KATSUYUKI; MIYAWAKI, JIN; KANEKO, KATSUMI;** “A Simple Determination of the Absolute Adsorbed Amount for High Pressure Gas Adsorption”, *Carbon*, **40**, 425-428 (2002).
- MYERS, A.L.; GLANDT, E.D.;** “Adsorbed Natural Gas (ANG)”, *Adsorption News*, Quantachrome Corp., **4**, 1, 3-4 (1993).
- MYERS, A.L.; PRAUSNITZ, J.M.;** “Thermodynamics of Mixed-gas Adsorption”, *AIChE Journal*, **11**, 121-127 (1965).
- ÖZGEN KARAKAN, C.; OKANDAN, E.;** “Assessment of Energetic Heterogeneity of Coals and its Effect on Mixture Predictions for Coalbed Methane Studies”, *Fuel*, **79**, 1963-1974 (2000).

- PARKYNS, N.D.; QUINN, D.F.;** “Porosity in Carbons”, *J.W. Patrick*, Editor, Edward Arnold, London, 293-325 (1995).
- PEDERSEN, A.S.; LAREN, B.;** Rep. Riso-M2781, Riso National Laboratory, Denmark (1989).
- PETROBRAS;** “Análise Financeira e Demonstrações Contábeis 2009”, (2009a). Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/ri/Download.aspx?id=11174>. Acessado em: 20/12/2010.
- PETROBRAS;** “Relatório de Sustentabilidade 2009”, (2009b). Disponível em: http://www2.petrobras.com.br/ri/port/ConhecaPetrobras/RelatorioAnual/pdf/RelatorioAnual_2009.pdf. Acessado em: 20/12/2010.
- PUPIER, O.; GOETZ, V.; FISCAL, R.;** “Effect of Cycling Operations on an Adsorbed Natural Gas Storage”, *Chemical Engineering and Processing*, **44**, 71-79 (2005).
- QIAO, S.; WANG, K.; Hu, X.;** “Using Local IAST with Micropore Size Distribution to Predict Multicomponent Adsorption Equilibrium of Gases in Activated Carbon”, *Langmuir*, **16**, 1292-1298 (2000).
- QUINN, D.F.;; MACDONALD, J.A.;** “Natural Gas Storage”, *Carbon*, **30**, 7, 1097-1103 (1992).
- RAO, A.B., RUBIN, E.S.;** “A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control”, *Environmental Science Technology*, **36**, 4467-4475 (2002).
- REMICK, R.J.; TILLER, A.J.;** “Heat Generation in Natural Gas Adsorption Storage System”, *The Proceeding of the Gaseous Fuel for Transportation-I*, IGT, Vancouver (1986).
- RIDHA, F.N.; YUNUS, R.M.; RASHID, M.; ISMAIL, A.F.;** “Dynamic Delivery Analysis of Adsorptive Natural Gas Storages at Room Temperature”, *Fuel Processing Technology*, **88**, 349-357 (2007a).
- RIDHA, F.N.; YUNUS, R.M.; RASHID, M.; ISMAIL, A.F.;** “Thermal Analysis of Adsorptive Natural Gas Storages During Dynamic Charge Phase at Room Temperature”, *Experimental Thermal and Fluid Science*, **32**, 14-22 (2007b).

- RIOS, R.B.; BASTOS-NETO, M.; AMORA JR., M.R.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.;** “Experimental Analysis of the Efficiency on Charge/Discharge Cycles in Natural Gas Storage by Adsorption”, *Fuel*, **90**, 1, 113-119 (2011).
- RIOS, R.B.; SILVA, F.W.M.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.;** Adsorption of Methane in Activated Carbons Obtained from Coconut Shells Using H₃PO₄ Chemical Activation”, *Adsorption*, **15**, 271-277 (2009).
- RIOS, R.B.; STRAGLIOTTO, F.M.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR., C.L.;** "Seletividade de Adsorção em Ciclos de Carga e Descarga de Gás Natural Adsorvido", *Anais do COBEQ/EBA/CBTERMO 2010*, vol. 1., 1848-1856 (2010).
- RODRIGUEZ-REINOSO, F.; LINARES-SOLANO, A.;** “Chemistry and Physics of Carbon”, Vol. 21, *Marcel Dekker*, New York (1988).
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.;** “Adsorption by Powders & Porous Solids”, *Academic Press*, Vol.1, San Diego, CA (1999).
- RUTHVEN, D.M.;** “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, *Wiley*, New York (1984).
- SANTOS, E.P.;** “Despacho Integrado da Geração Termelétrica e da Produção e Transporte de Gás Natural com Método de Newton”, *Dissertação de Mestrado*, Campinas-SP (2009).
- SANTOS, J.C.; MARCONDES, F.; GURGEL, J.M.;** "Performance Analysis of a New Tank Configuration Applied to the Natural Gas Storage Systems by Adsorption", *Applied Thermal Engineering*, **29**, 2365-2372 (2009).
- SCHWARZ, J.A.; CONTESCU, C.L.;** “Surfaces of Nanoparticles and Porous Materials”, *Marcel Dekker*, New York (1999).
- SING, K.S.W.;** “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”, *Pure and Applied Chemistry*, **54**, 11, 2201-218 (1982).
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUEROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T.;** “Reporting Physisorption Data for

- Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”, *Pure and Applied Chemistry*, **57**, 603-619 (1985).
- SIRCAR, S.**; “Gibbsian Surface Excess for Gas Adsorptions - Revisited”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **38**, 3670-3682 (1999).
- SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M.**; “Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química”, 5ª Ed., LTC, Rio de Janeiro (2000).
- STELLA A.; MYERS, A.L.**; “Adsorption of Methane on Activated Carbon: Comparison of Molecular Simulation with Experiment”, *Annual AIChE Meeting*, Los Angeles, 587-592 (1991).
- SUN, JIAN; JARVI, T.D.; CONOPASK, L.F.; SATYAPAL, S.; ROOD, M.J.; ROSTAM-ABADI, M.**; “Direct Measurements of Volumetric Gas Storage Capacity and Some New Insight into Adsorbed Natural Gas Storage”, *Energy & Fuels*, **15**, 1241-1246 (2001).
- SUWANAYUEN, S.; DANNER, R.P.**; “Vacancy Solution Theory of Adsorption from Gas Mixtures”, *AIChE Journal*, **26**, 1, 76-83 (1980).
- TAGLIABUE, M.; FARRUSSENG, D.; VALENCIA, S.; AGUADO, S.; RAVON, U.; RIZZO, C.; CORMA, A.; MIRODATOS, C.**; “Natural Gas Treating by Selective Adsorption: Material Science and Chemical Engineering Interplay”, *Chemical Engineering Journal*, **155**, 553-566 (2009).
- TALU, O.**; “Needs, Status, Techniques and Problems with Binary Gas Adsorption Experiments”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **76-77**, 227-269 (1998).
- TÓTH, J.**; “Adsorption: Theory, Modeling, and Analysis”, *Marcel Dekker*, New York (2002).
- TÓTH, J.**; “On Thermodynamical Inconsistency of Isotherm Equations: Gibbs’s Thermodynamics”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **262**, 25-31 (2003).
- U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION**; “International Energy Outlook 2010”, (2010). Disponível em: <http://www.eia.gov/oiaf/ieo/index.html>. Acessado em: 18/12/2010.
- USTINOV, E.A.; DO, D.D.**; “Mixed Gas Equilibrium Adsorption on Zeolites and Energetic Heterogeneity of Adsorption Volume”, *Langmuir*, **18**, 3567-3577 (2002).

- USTINOV, E.A.; POLYAKOV, N. S.; BULL, F.;** “Equilibrium of Binary Mixtures of Gases by Zeolites and the State of the Adsorption Phase”, *Chemistry and Materials Science*, **47**, 1873-1878 (1998).
- USTINOV, E.A.; STAUDT, R.; DO, D.D.; HERBST, A.; HARTING, P.;** “Multicomponent Adsorption on Activated Carbons under Supercritical Conditions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**, 376-385 (2004).
- VALENZUELA, D.P.; MYERS, A.L.; TALU, O.; ZWIEBEL, I.;** “Adsorption of Gas Mixtures: Effect of Energetic Heterogeneity”, *AIChE Journal*, **34**, 397-402 (1988).
- VAN DER VAART, R.; HUISKES, C.; BOSCH, H.; REITH, T.;** “Single and Mixed Gas Adsorption Equilibria of Carbon Dioxide/Methane on Activated Carbon”, *Adsorption*, **6**, 311-326 (2000).
- VASILIEV, L.L.; KANONCHIK, L.E.; MISHKINIS, D.A.; RABETSKY, M.I.;** “Adsorbed Natural Gas Storage and Transportation Vessels”, *International Journal of Thermal Sciences*, **39**, 1047-1055 (2000).
- WALTON, K.S.; CAVALCANTE, C.L.; LEVAN, M.D.;** “Adsorption Equilibrium of Alkanes on a High Surface Area Activated Carbon Prepared from Brazilian Coconut Shells”, *Adsorption*, **11**, 107–111 (2005).
- WALTON K.S., LEVAN M.D.;** “Natural Gas Storage Cycles: Influence of Nonisothermal Effects and Heavy Alkanes”, *Adsorption*, **12**, 227-235 (2006).
- WEGRZYN, J.; GUREVICH, M.;** “Adsorbent Storage of Natural Gas”, *Applied Energy*, **55**, 2, 71-83 (1996).
- WEGRZYN, J.; WIESMANN, H.; LEE, T.;** “Low Pressure Storage of Natural Gas on Activated Carbon”, *Post Conference Proceedings of the Annual Automotive Technology Development*, Dearbonn, USA, 1-11 (1992).
- YAMASAKI A.;** “An Overview of CO₂ Mitigation Options for Global Warming – Emphasizing CO₂ Sequestration Options”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **36**, 4, 361-375 (2003).
- YANG, R.T.;** “Gas Separation by Adsorption Processes”, Vol.1, *Butterworths*, Boston (1987).

- YANG, X.D.; ZHENG, Q.R.; GU, A.Z.; LU, X.S.;** “Experimental Studies of the Performance of Adsorbed Natural Gas Storage System during Discharge”, *Applied Thermal Engineering*, **25**, 591–601 (2005).
- YANG, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R.B.; Bland, A.E.; Wright, I.;** “Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A review”, *Journal of Environmental Sciences – China*, **20**, 1, 14-27 (2008).
- YU, H.; ZHOU, L.; CHENG, J.; HU, Q.;** “Predictions of the Adsorption Equilibrium of Methane/Carbon Dioxide Binary Gas on Coals Using Langmuir and Ideal Adsorbed Solution”, *International Journal of Coal Geology*, **73**, 115-129 (2008).
- ZHOU, L.; WU, J.; LI, M.; WU, Q.; ZHOU, Y.;** “Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium of Gas Mixtures Including Supercritical Components”, *Chemical Engineering Science*, **60**, 2833-2844 (2005).