

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

MOISÉS BASTOS NETO

ESTUDOS DE CICLOS DE CARGA E DESCARGA DE
RESERVATÓRIOS PARA ARMAZENAMENTO DE GÁS
NATURAL ADSORVIDO

FORTALEZA-CE

2005

Moisés Bastos Neto

**ESTUDOS DE CICLOS DE CARGA E DESCARGA
DE RESERVATÓRIOS PARA ARMAZENAMENTO
DE GÁS NATURAL ADSORVIDO**

*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

2005

B329e

Bastos Neto, Moisés

Estudos de ciclos de carga e descarga de reservatórios para armazenamento de gás natural adsorvido / Moisés Bastos Neto.

149f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Fortaleza, 2005.

Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.

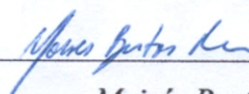
1. Eng. Química. 2. Gases-Absorção e Adsorção. I. Título

C.D.D. 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.

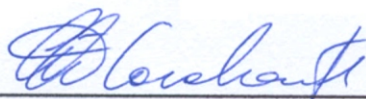
A citação de qualquer trecho desta dissertação é permitida, desde que seja feita em conformidade com as normas de ética científicas.

Dissertação aprovada em 21 de outubro de 2005.

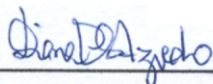


Moisés Bastos Neto

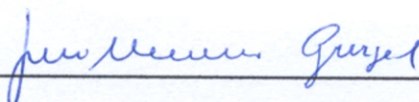
BANCA EXAMINADORA



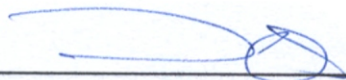
Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr. (UFC)



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



Prof. Dr. José Maurício Gurgel (UFPB)



Prof. Dr. Fernando Gazelli Sales (UFC)

*Aos meus queridos
pais Onofre e Ana*

Meus sinceros agradecimentos

ao mestre Eurico Belo Torres pelos contínuos ensinamentos, pela persistência e grande confiança na minha capacidade, pela amizade e por tantas horas a mim dedicadas;
à amiga orientadora Diana Azevedo por todos os esclarecimentos que necessitei, pela imensa disponibilidade que me concedeu, pelos conselhos e conversas e por toda credibilidade;

ao orientador Célio Cavalcante Jr. pelas preciosas dicas, incentivos, ensinamentos, compartilhamento de suas experiências e inúmeras oportunidades concedidas;

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

à Neuma Buarque que me proporcionou o primeiro contato direto com a pesquisa, me incentivou e acompanhou meus passos iniciais;

aos antigos e recentes colegas de trabalho Moisés Teles, Josy, Daniel e Zuzi pelo companheirismo e grande auxílio na obtenção dos dados experimentais dessa pesquisa;

à FUNCAP pelo apoio financeiro;

à FINEP e PETROBRAS pelo apoio ao projeto;

ao CTGás – Natal/RN por conceder espaço para realização de parte dos experimentos;

aos meus queridos colegas da UFC e todos os integrantes do GPSA pela amizade, conforto e força durante os momentos difíceis;

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

e minha eterna gratidão

a meus pais e avós

a minhas irmãs Karine e Karol,

ao meu cunhado Robson

à minha querida noiva Lourdes

pelo apoio, estímulo, paciência e o amor que demonstraram durante esta etapa da minha vida;

a Deus.

O degrau de uma escada não serve simplesmente para que alguém permaneça em cima dele, destina-se a sustentar o pé de um homem pelo tempo suficiente para que ele coloque o outro um pouco mais alto.

(Thomas Henry Huxley, 1825-1895)

BASTOS NETO, Moisés – Estudos de Ciclos de Carga e Descarga de Reservatórios para Armazenamento de Gás Natural Adsorvido, UFC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Adsorção, Fortaleza/CE, Brasil.

Orientadores: Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr. e Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

Co-orientador: Prof. Antônio Eurico Belo Torres

RESUMO. Este estudo apresenta análises de dados experimentais de ciclos de carga e descarga em um vaso protótipo de armazenamento de gás natural adsorvido (GNA) em um leito de carvão ativado, comparados com simulações obtidas com um modelo matemático proposto para prever o comportamento da pressão, temperatura média e massa armazenada e disponibilizada de gás natural num dado recipiente. Para validar o modelo, cada parâmetro de entrada foi calculado independentemente através de análises das características texturais da amostra de carvão utilizada e do levantamento de isotermas de equilíbrio de adsorção de metano no mesmo carvão. Também foram determinadas as isotermas de adsorção de etano, propano e butano, constituintes do gás natural (GN) em menores proporções, para avaliação da influência da composição na eficiência do processo de armazenamento. As análises das características texturais foram conduzidas num aparato volumétrico através da obtenção de isotermas de nitrogênio a 77 K. Os dados de equilíbrio de adsorção dos componentes do GN foram adquiridos com auxílio de uma balança de suspensão magnética. Numa etapa inicial foram utilizados experimentos com gás natural e simulações com metano puro. Os resultados mostraram discrepâncias nas previsões do modelo, conduzindo-nos à conclusão de que é inadequado assumir que o gás natural apresenta comportamento semelhante ao de seu componente em maior proporção, o metano, para este caso. A partir deste fato, as simulações foram comparadas com experimentos usando metano puro e uma boa concordância foi observada nas comparações dos resultados. A pressão e a massa armazenada foram previstas satisfatoriamente bem e, apesar dos efeitos térmicos não precisamente levados em conta no modelo, foi observada uma concordância razoavelmente boa entre simulação e experimento para a temperatura média dentro do recipiente. Conclusivamente, o modelo foi satisfatório para a previsão dos fenômenos envolvidos num processo de armazenamento de GNA.

ABSTRACT. This study presents experimental data analyses of charge and discharge cycles in a prototype vessel of adsorbed natural gas (ANG) storage in a bed of activated carbon, compared with simulations obtained with a mathematical model proposed to foresee the behavior of pressure, average temperature and stored mass and delivery of natural gas in a given reservoir. To validate the model, each input parameter was independently calculated through analyses of the used carbon sample's textural characteristics and the acquirement of adsorption equilibrium isotherms of methane in the same carbon sample. It was also obtained the adsorption isotherms of ethane, propane and butane, constituent of the natural gas (NG) in smaller proportions, for evaluation of the composition influence in the storage process efficiency. The textural characteristics analyses were run in a volumetric apparatus through the obtaining of nitrogen isotherms at 77 K. The adsorption equilibrium data of the NG components were acquired with the support of a magnetic suspension balance. In an initial stage, it was used experiments with natural gas and simulations with pure methane. The results showed discrepancies in the model prediction, leading to the conclusion that it is inadequate to assume that the natural gas presents behavior similar to the one of its larger proportion component, methane, for this case. Consequently, in another stage, simulations were compared with experiments using pure methane and a good agreement was observed in the results comparisons. Histories of pressure and stored mass were satisfactorily well predicted and, despite heat effects, not precisely taken into account in the model, there was a reasonably good agreement between simulation and experiment for the average temperature inside the vessel. Conclusively, the model was suitable for the prediction of the phenomena involved in an ANG storage process.

LISTA DE FIGURAS

Capítulo II

Figura II. 1 – Diagramas esquemáticos dos perfis de densidade e composição da fase adsorvida real e de Gibbs	06
Figura II. 2 – Ilustração típica da relação entre a pressão da fase fluida e a quantidade adsorvida, num conjunto de isothermas de equilíbrio de adsorção	07
Figura II. 3 – Indústria de gás natural adsorvido	13
Figura II. 4 – Densidade energética relacionada à gasolina	15
Figura II. 5 – Ilustração comparativa da eficiência de armazenamento de GNA e GNC num mesmo reservatório	15
Figura II. 6 – Carga e descarga de um vaso de adsorção de gás natural	19
Figura II. 7 – Ilustração das isothermas de adsorção monocomponente dos cinco principais alcanos constituintes do gás natural em carvão ativado à 25 °C	23
Figura II. 8 – Variação da densidade de um gás adsorvível com a variação da distância entre suas moléculas e a superfície sólida. (a) Representação da camada hipotética que delimita a fase adsorvida. (b) Representação de Gibbs	26

Capítulo III

Figura III. 1 – Equipamento para medição de área superficial, volume e distribuição de poros	33
Figura III. 2 – Equipamento de medida de adsorção com suspensão magnética. Posição de medida com a amostra conectada à balança (esquerda) e posição “zero point” com a amostra desconectada da balança para procedimento de calibração e tara da balança (direita)	34
Figura III. 3 – Sistema para estudos gravimétricos de equilíbrio de adsorção, composto de balança termogravimétrica (A), linha de gases (B), computador (C), interface de aquisição de dados (D), bomba de vácuo (E), cilindro de metano (F) e banho termostático (G)	36
Figura III. 4 – Cilindro para armazenamento de GNA	38
Figura III. 5 – Detalhes do vaso e posicionamento dos sensores	38
Figura III. 6 – Esquema de disposição do sistema piloto de adsorção de GNA	39

Figura III. 7 – Desenho esquemático da microbalança de suspensão magnética e sistema de gases	45
Figura III. 8 – Ilustração geométrica do modelo	56

Capítulo IV

Figura IV. 1 – Isoterma de adsorção de N ₂ no carvão ativado WV1050 a 77 K.....	64
Figura IV. 2 – Número de mols de N ₂ adsorvido ajustado conforme a equação linearizada de BET da amostra WV1050	65
Figura IV. 3 – Gráfico DR da amostra WV1050	67
Figura IV. 4 – Seleção da porção correspondente aos microporos para determinação do coeficiente linear do gráfico DR da amostra WV1050	67
Figura IV. 5 – Experimento com hélio para determinação do volume suspenso	68
Figura IV. 6 – Ajuste dos pontos fornecidos pela balança para adsorção de metano no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 60 e 80 °C	71
Figura IV. 7 – Ajuste dos pontos fornecidos pela balança para adsorção de etano no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 25 e 30 °C	72
Figura IV. 8 – Ajuste dos pontos fornecidos pela balança para adsorção de propano no carvão WV1050 nas temperaturas de 20 e 30 °C	72
Figura IV. 9 – Ajuste dos pontos fornecidos pela balança para adsorção de butano no carvão WV1050 na temperatura de 30 °C	73
Figura IV. 10 – Isotermas de massa adsorvida absoluta de metano no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 60 e 80 °C	74
Figura IV. 11 – Isotermas de massa adsorvida absoluta de etano no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 25 e 30 °C	74
Figura IV. 12 – Isotermas de massa adsorvida absoluta de propano no carvão WV1050 nas temperaturas de 20 e 30 °C	75
Figura IV. 13 – Isoterma de massa adsorvida absoluta de butano no carvão WV1050 na temperatura de 30 °C	75
Figura IV. 14 – Isotermas de massa adsorvida em excesso de metano no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 60 e 80 °C	76
Figura IV. 15 – Isotermas de massa adsorvida em excesso de etano no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 25 e 30 °C	76

Figura IV. 16 – Isotermas de massa adsorvida em excesso de propano no carvão WV1050 nas temperaturas de 20 e 30 °C	77
Figura IV. 17 – Isoterma de massa adsorvida em excesso de butano no carvão WV1050 na temperatura de 30 °C	77
Figura IV. 18 – Massa adsorvida absoluta de metano versus pressão relativa no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 60 e 80 °C	78
Figura IV. 19 – Comparativo das massas adsorvidas absolutas dos gases no carvão WV1050	79
Figura IV. 20 – Comparativo das massas adsorvidas em excesso dos gases versus pressão relativa no carvão WV1050 na temperatura de 30 °C	79
Figura IV. 21 – Comparações dos dados obtidos diretamente pela balança (Δm) com os corrigidos (massa em excesso) para o propano e butano a 30 °C	80
Figura IV. 22 – Isotermas de quantidade adsorvida absoluta de metano plotadas de acordo com as coordenadas exigidas pela equação do Virial nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 60 e 80 °C	81
Figura IV. 23 – Quantidade adsorvida absoluta dada pelo ajustes de Unilan (pontos) e pela equação do Virial (linhas)	82
Figura IV. 24 – Densidade de armazenamento e disponibilidade de metano a 20 °C	83
Figura IV. 25 – Densidade de armazenamento e disponibilidade de metano a 30 °C	83
Figura IV. 26 – Isotermas de adsorção em excesso de metano	84
Figura IV. 27 – Isosteras de adsorção de metano	85
Figura IV. 28 – Calor isostérico de adsorção de metano	85
Figura IV. 29 – Quantidade de gás natural armazenada no cilindro como função do tempo durante um ciclo de carga, calculada segundo o modelo e medida experimentalmente	87
Figura IV. 30 – Quantidade de gás natural armazenada no cilindro como função do tempo durante um ciclo de descarga, calculada segundo o modelo e medida experimentalmente	88
Figura IV. 31 – Pressão no cilindro como função do tempo durante um ciclo de carga, calculada segundo o modelo e medida experimentalmente	88
Figura IV. 32 – Pressão no cilindro como função do tempo durante um ciclo de descarga, calculada segundo o modelo e medida experimentalmente	89
Figura IV. 33 – Temperatura Média no cilindro como função do tempo durante um ciclo de carga, calculada segundo o modelo e medida experimentalmente	89
Figura IV. 34 – Temperatura Média no cilindro como função do tempo durante um ciclo de descarga, calculada segundo o modelo e medida experimentalmente	90

Figura IV. 35 – Temperatura Média no cilindro como função do tempo durante um ciclo de descarga, calculada segundo o modelo com parâmetros modificados e medida experimentalmente	92
Figura IV. 36 – Dados experimentais e simulados para a pressão no interior do cilindro com função do tempo durante um ciclo de carga	95
Figura IV. 37 – Dados de temperatura para o ciclo de carga . (a) Experimentos e simulações para a temperatura média dentro do cilindro. (b) Dados experimentais de temperatura dentro do cilindro medidas com os quatro termopares	97
Figura IV. 38 – Dados experimentais e simulados para a quantidade armazenada com função do tempo durante um ciclo de carga	98
Figura IV. 39 – Dados experimentais e simulados para a pressão no interior do cilindro com função do tempo durante um ciclo de descarga	98
Figura IV. 40 – Dados de temperatura para o ciclo de descarga . (a) Experimentos e simulações para a temperatura média dentro do cilindro. (b) Dados experimentais de temperatura dentro do cilindro medidas com os quatro termopares	99
Figura IV. 41 – Dados experimentais e simulados para a quantidade armazenada com função do tempo durante um ciclo de descarga	100
Figura IV. 42 – Simulações de massa armazenada com o tempo para os carvões SRD-21 e WV1050	101
Figura IV. 43 – Isotermas de equilíbrio de adsorção para os carvões na temperatura de 30 °C	104
Figura IV. 44 – Massa armazenada para os carvões na temperatura de 30 °C	104
Figura IV. 45 – Volume armazenado para os carvões na temperatura de 30 °C	105
Figura IV. 46 – Quantidade adsorvida de gás a 35 bar e 30 °C em relação à área superficial específica de cada amostra	105
Figura IV. 47 – Quantidade adsorvida de gás a 35 bar e 30 °C em relação ao volume de microporos de cada amostra	106
Figura IV. 48 – Quantidade adsorvida de gás a 35 bar e 30 °C em relação ao diâmetro médio de poros de cada amostra	106

LISTA DE TABELAS

Capítulo II

Tabela II. 1 – Exemplos de isotermas derivadas da equação de Gibbs	08
Tabela II. 2 – Propriedades físicas do metano	09
Tabela II. 3 – Condições e propriedades de diferentes modos de armazenamento de metano	12
Tabela II. 4 – Projeção de vendas de gás natural para 2005 no Brasil	12
Tabela II. 5 – Densidade de energia (MJ/litro) para combustíveis usados em transporte	17
Tabela II. 6 – Propriedades de alguns adsorventes	20
Tabela II. 7 – Valores de calor de adsorção de metano em carvão ativado disponíveis na literatura	28

Capítulo III

Tabela III. 1 – Características dos gases utilizados como adsorbatos	32
Tabela III. 2 – Componentes e respectivas composições do gás natural utilizado nos experimentos	32
Tabela III. 3 – Informações Técnicas da microbalança Rubotherm	33
Tabela III. 4 – Informações técnicas sobre o vaso de armazenamento	37

Capítulo IV

Tabela IV. 1 – Dados extraídos do relatório do Autosorb-1 MP	66
Tabela IV. 2 – Conjunto de dados obtidos com um experimento em branco, a regeneração do carvão e o experimento com hélio	69
Tabela IV. 3 – Sumário das propriedades da amostra de carvão WV1050 utilizada no protótipo	69
Tabela IV. 4 – Sumário das propriedades do leito da amostra WV1050 no protótipo	70
Tabela IV. 5 – Coeficientes da equação do Virial para metano	82

Tabela IV. 6 – Parâmetros de entrada do modelo para os experimentos com GN	92
Tabela IV. 7 – Dados de caracterização química do gás natural antes da carga e após o equilíbrio de adsorção ter sido atingido	93
Tabela IV. 8 – Cálculo da massa adsorvida pela diferença entre a massa inicial e a massa no equilíbrio. O percentual indica quanto da massa inicial foi adsorvida	94
Tabela IV. 9 – Parâmetros de entrada do modelo para os experimentos com metano	95
Tabela IV. 10 – Características texturais dos carvões utilizados	102
Tabela IV. 11 – Densidade de empacotamento teórica dos carvões	102
Tabela IV. 12 – Dados para massa adsorvida, massa armazenada e volume armazenado a 35 bar	107

NOMENCLATURA

LETRAS

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>	<i>Unidade SI</i>
a	área superficial molar	$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$
a_{BET}	área superficial BET	$\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
A	potencial de adsorção de Polanyi	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
b	parâmetro das isotermas empíricas	$\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ou $(\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1})^a$
C	parâmetro da equação de BET	-
C_w	capacidade térmica da parede do vaso	$\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$
c	concentração da fase fluida	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
c_{pg}	calor específico do gás	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c_{ps}	calor específico do sólido (carvão)	$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
k_1, k_2, k_3, k_4	parâmetros da equação virial	-
d	parâmetro da equação DA	-
d_p	diâmetro médio de poros	Å
D	constante empírica da equação DR/DA	-
D_{arm}	disponibilidade de armazenamento	$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$
E	energia característica de um sistema adsorbato-adsorvente	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
e_w	espessura da parede do vaso	m
\vec{G}	fluxo mássico do fluido	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
ΔH_{ads}	calor isostérico de adsorção	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
h_w	coeficiente de transferência de calor por convecção	$\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$
L	constante de Avogrado	mol^{-1}
L_b	comprimento do leito	m
m	massa de gás	g, mg
M	massa molar	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
m_A	massa adsorvida absoluta	g/g
m_{arm}	massa de gás armazenado no reservatório	$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$
M_{arm}	massa de gás armazenado no reservatório	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
m_{ex}	massa adsorvida em excesso	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
m_G	massa de gás na fase fluida	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
m_{ana}	massa adsorvida calculada pelas isotermas empíricas	$\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$
m_T	massa total do porta-amostra	g
Δm	variação de massa registrada pela balança	mg, g

m_{∞}	parâmetro das isotermas empíricas	g.g^{-1}
n	número de moles de nitrogênio adsorvido	mol
n_m	número de moles adsorvidos numa monocamada	mol.g^{-1}
n_{mic}	número de moles adsorvidos em microporos	mol.g^{-1}
p	pressão parcial do sorbato na fase fluida	bar
p_c	pressão crítica	bar
p^0	pressão de saturação do sorbato	bar
p_0	pressão de referência	bar
p_i	pressão inicial de um ciclo	bar
p_{cg}	pressão de carga	bar
p_{dg}	pressão de descarga	bar
q	quantidade adsorvida	g.g^{-1}
r	raio do vaso	m
R	constante dos gases	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
R_p	raio da partícula	m
R_i	raio externo do cilindro interno	m
R_o	raio interno do cilindro externo	m
t	tempo	s
T	temperatura	K
T_c	temperatura crítica	K
T_0	temperatura de referência	K
T_i	temperatura inicial de um ciclo	K
T_{amb}	temperatura ambiente	K
T_w	temperatura da parede externa do vaso	K
\vec{v}	velocidade superficial do fluido	m.s^{-1}
v_m	volume adsorvido na monocamada	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V	volume total por massa de carvão	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_{arm}	volume de gás armazenado	$\text{m}^3.\text{m}^{-3}$
V_A	volume da fase adsorvida	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_b	volume do branco	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_G	volume da fase fluida	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_m	volume específico de macro e mesoporos	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_{mic}	volume específico de microporos	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_{in}	volume específico interpartículas	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_0	volume total que pode ser adsorvida no carvão	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_P	volume total de poros específico	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_s	volume específico de sólidos	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
V_v	volume específico de vazios	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$
W_0	massa total que pode ser adsorvida no carvão	g.g^{-1}

W_{0mic}	massa total adsorvida nos microporos da amostra	g.g^{-1}
W	massa adsorvida na pressão p	g.g^{-1}

LETRAS GREGAS

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>	<i>Unidade SI</i>
α	parâmetro das isotermas empíricas	-
α'	relação entre viscosidade e permeabilidade do leito	$\text{kg.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
β	coeficiente de afinidade adsorbato-adsorvente	-
β'	parâmetro da equação de Ergun	m^{-1}
σ	área ocupada por uma molécula adsorvida	nm^2
ε_b	porosidade do leito adsorvente	-
ε_c	porosidade da partícula	-
ε_T	porosidade total	-
λ	condutividade térmica do leito	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
μ	viscosidade do gás	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$
θ	fração de cobertura na superfície do adsorvente	-
ρ_{ads}	densidade da fase adsorvida	g.cm^{-3}
ρ_b	densidade de empacotamento	g.cm^{-3}
ρ_{pellet}	densidade aparente de um <i>pellet</i> de carvão	g.cm^{-3}
ρ_{Hg}	densidade do carvão obtida por imersão em mercúrio	g.cm^{-3}
ρ_{N_2}	densidade do nitrogênio líquido a 77 K e 1 bar	g.cm^{-3}
Ω	massa reduzida de adsorbato	g.g^{-1}

Siglas

CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão (0°C, 1atm)
STP	Condições Padrões de Temperatura e Pressão (20°C, 1atm)
GN	Gás Natural
GNA	Gás Natural Adsorvido
GNC	Gás Natural Comprimido
GNL	Gás Natural Liquefeito
GNV	Gás Natural Veicular

SUMÁRIO

Resumo	vi
Abstract	vii
Lista de Figuras	viii
Lista de Tabelas	xii
Nomenclatura	xiv

Capítulo I - Introdução

I. 1. Relevância	02
I. 2. Objetivos do Presente Trabalho	03
I. 3. Descrição dos Conteúdos da Dissertação	03

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

II. 1. Fundamentos e Aspectos Gerais da Adsorção de Gases	05
II. 2 Gás Natural	08
II. 2.1. Transporte e Armazenamento de Gás Natural	10
II. 2.2. Materiais para a Tecnologia GNA	13
II. 2.3. Aplicações da Tecnologia GNA	16
II. 2.4. Desafios da Tecnologia GNA	17
II. 2.5. Adsorção de Metano em Outros Adsorventes	19
II. 2.6. Efeito da Densidade do Adsorvente na Capacidade de Armazenamento	20
II. 2.7. Ciclos de Carga e Descarga em Vasos de GNA	22
II. 3. Medição da Quantidade Adsorvida: Quantidade Absoluta x Quantidade em Excesso	24
II. 4. Isotermas Empíricas de Equilíbrio de Adsorção	27
II. 5. Calor de Adsorção	28
II. 6. Características Texturais de Sólidos Adsorventes	29

Capítulo III – Materiais, Métodos e Modelo

III. 1. Materiais	31
III. 1.1. Adsorvente	31

III. 1.2. Adsorbatos	31
III. 1.3. Aparato Experimental	32
III. 1.3.1. Caracterizador de Adsorventes (Autosorb-1 MP)	32
III. 1.3.2. Balança de Suspensão Magnética	33
III. 1.3.3. Vaso Protótipo de Armazenamento de GNA	36
III. 2. Métodos	40
III. 2.1. Propriedades da Partícula Adsorvente	40
III. 2.1.1. Determinação da Área Superficial Específica	40
III. 2.1.2. Determinação do Volume Total de Poros	41
III. 2.1.3. Determinação do Volume de Microporos	42
III. 2.1.4. Determinação do Tamanho Médio de Poros	43
III. 2.1.5. Porosidade da Partícula	43
III. 2.2. Propriedades do Leito Adsorvente	43
III. 2.2.1. Densidade de Empacotamento	43
III. 2.2.2. Porosidade do Leito e Porosidade Total	44
III. 2.3. Determinação do Equilíbrio de Adsorção Monocomponente	45
III. 2.3.1. Método Gravimétrico	45
III. 2.3.2. Tratamento dos Dados de Equilíbrio	47
III. 2.4. Determinação dos Coeficientes do Virial	51
III. 2.5. Densidade de Armazenamento e Disponibilidade	52
III. 2.6. Calor Isostérico de Adsorção	53
III. 2.7. Ensaios de Carga e Descarga no Vaso Protótipo	54
III. 2.8. Modelagem e Simulação do Sistema	54
III. 2.8.1. Modelo Matemático de Simulação	56
III. 2.8.2. Parâmetros do Modelo	61

Capítulo IV – Resultados e Discussões

IV. 1. Determinação das Propriedades da Partícula Adsorvente	64
IV. 1.1. Determinação da Área Superficial Específica	64
IV. 1.2. Determinação do Volume Total de Poros	66
IV. 1.3. Determinação do Volume Microporos	66
IV. 1.4. Cálculo do Volume Específico de Sólidos (V_s) e da Porosidade (ϵ_c)	68

IV. 1.5. Sumário das Propriedades Texturais do Adsorvente	69
IV. 2. Determinação das Propriedades do Leito	70
IV. 3. Tratamento dos Dados de Equilíbrio de Adsorção	70
IV. 3.1. Isotermas de Quantidade Adsorvida Absoluta e em Excesso	73
IV. 3.2. Comparativos	78
IV. 3.3. Análise da Correção do Empuxo	80
IV. 4. Determinação dos Coeficientes do Virial	81
IV. 5. Densidade de Armazenamento e Disponibilidade	82
IV. 6. Calor Isostérico de Adsorção	84
IV. 7. Carga e Descarga	86
IV. 7.1. Experimentos com Gás Natural	87
IV. 7.1.1. Composição da Fase Adsorvida após Um Ciclo de Carga	93
IV. 7.2. Experimentos com Metano Puro	94
IV. 7.3. Simulação com Outro Carvão Ativado	100
IV. 8. Estudo dos Efeitos das Características Texturais	101

Capítulo V – Conclusões e Sugestões

V. 1. Conclusões	110
V. 2. Sugestões para Trabalhos Futuros	112

Capítulo VI – Referências Bibliográficas

VI. 1. Referências Bibliográficas	114
---	-----

CAPÍTULO I

Introdução

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

I. 1. Relevância

A instabilidade no mercado de combustíveis derivados do petróleo, além do aumento dos interesses pelas questões ambientais, estimulou novas pesquisas em busca de combustíveis alternativos (Matranga et al., 1992). Neste âmbito, ressalta-se o gás natural (GN) como um recurso natural não-renovável ainda disponível em grandes quantidades, subutilizado em seu potencial energético e ecologicamente mais atrativo devido à sua queima mais limpa.

De fato, o Brasil e o mundo passaram a investir mais no consumo de GN, mas para que sua utilização em larga escala seja factível, é necessário que o mesmo seja armazenado de forma segura, prática e econômica. Um sistema bastante promissor prevê o armazenamento de gás natural em baixas pressões (< 40 bar) na sua forma adsorvida (GNA), a qual é capaz de estabelecer boa relação entre custo de compressão e capacidade de armazenamento (Mota et al., 1997a).

Como a eficiência de um sistema desses depende essencialmente do material poroso utilizado, grande parte das pesquisas nesta área está voltada para o desenvolvimento de novos materiais com maiores potenciais de armazenamento de GN. No entanto, sabe-se que os fenômenos envolvidos no processo de armazenamento também exercem grande influência na eficiência do mesmo. Daí surge a importância do estudo em escala adequada para prever a viabilidade do sistema e direcionar os caminhos da tecnologia de armazenamento de GNA.

Alguns estudos em relação a vasos de armazenamento de GNA foram realizados ao longo dos últimos anos, sendo que na grande maioria apenas estimativas e simulações foram utilizadas para a previsão de comportamentos. Poucos apresentaram dados experimentais com estes vasos e destes, a maioria visava aplicações veiculares.

Este trabalho pretende estudar resultados obtidos experimentalmente e validar um modelo de previsão do comportamento de ciclos de carga e descarga de um vaso de armazenamento de GNA com o propósito de transporte para uso em regiões remotas não servidas de gasodutos.

I. 2. Objetivos do Presente Trabalho

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar o desempenho de um sistema de armazenamento e transporte de gás natural na sua forma adsorvida através da realização de ciclos de carga e descarga. 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 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, além do metano, através da aplicação de metodologias de tratamento de dados obtidos a partir de ensaios de adsorção em uma balança de suspensão magnética;
- c) Simular o comportamento dos ciclos de carga e descarga de gás natural em um leito de carvão ativado através da resolução dos modelos fenomenológicos, por meio da implementação de aplicativo computacional;
- d) Obter dados experimentais de pressão, temperatura e quantidade armazenada para um vaso protótipo de GNA e compará-los com os dados de simulação;
- e) Analisar efeitos da composição do gás natural e dos contínuos ciclos de carga e descarga sobre a eficiência de um reservatório de GNA;

I. 3. Descrição dos Conteúdos da Dissertação

Neste capítulo foi apresentada a relevância deste estudo e os objetivos que se pretende alcançar. No Capítulo II serão abordados os conceitos e fundamentos necessários para um melhor entendimento do que será descrito ao longo desta dissertação. O Capítulo III traz vários detalhes acerca das metodologias experimentais utilizadas para se chegar aos resultados almejados. No Capítulo IV os resultados e as discussões são lançados para que as devidas conclusões possam ser tiradas no Capítulo V, juntamente com sugestões para futuros trabalhos. Finalmente, no Capítulo VI estão expostas todas as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

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, que ocorre quando uma superfície sólida é exposta a um fluido. 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. Desta forma, de acordo com sua definição, a adsorção consiste no aumento da densidade de um fluido nas vizinhanças de uma interface. Conforme a natureza das forças que regem o fenômeno, podemos classificá-la como física (fisissorção) ou química (quimissorção).

Conhecida desde a antiguidade, a adsorção ainda exerce importante papel na área tecnológica. Amplamente utilizada nas áreas de catálise, purificação de água, dessalinização, remoção de odores, dentre vários processos de separação de misturas; ganhou notoriedade dentro do conjunto de processos unitários, especialmente como uma alternativa em situações onde a destilação convencional se revela ineficiente e/ou onerosa.

Denomina-se de adsorvente, o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno; adsortivo, o fluido em contato com o adsorvente; e adsorbato, a(s) espécie(s) química(s) retida(s) pelo adsorvente.

Quando um gás é contatado 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. A criação de tal fase gera a base prática de todos os processos de separação e purificação de gases por adsorção (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.

O equilíbrio de adsorção representa a chave mais importante para o entendimento de um processo adsortivo. Os dados de equilíbrio de adsorção de componentes puros são fundamentais para a determinação de quanto destes componentes podem ficar retidos no

sólido adsorvente. A partir dessas informações, podemos definir a cinética monocomponente e, posteriormente, o equilíbrio e cinética de um sistema multicomponente (Do, 1998).

Para melhor compreender as características do equilíbrio de adsorção, muitos esforços foram voltados para a procura de explicações fenomenológicas que pudessem expressar de forma eficaz as relações entre diversos sistemas adsorvente/adsorbato em condições distintas. Vários modelos baseados na termodinâmica foram sendo propostos, evoluindo dentro de uma escala de complexidade desde sistemas monocomponentes em sólidos homogêneos a sistemas multicomponentes em sólidos heterogêneos.

A interpretação do equilíbrio gás/sólido é, em muitos aspectos, bastante similar ao equilíbrio líquido/vapor (ELV). No entanto, 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 (Figura II.1).

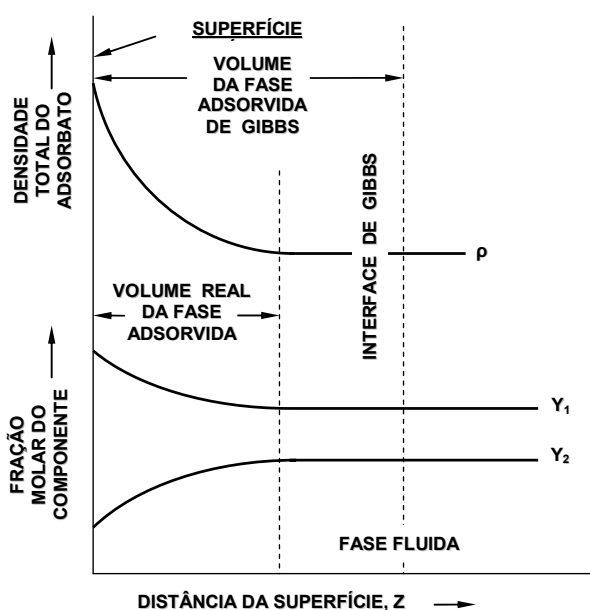


Figura II. 1 – Diagramas esquemáticos dos perfis de densidade e composição da fase adsorvida real e de Gibbs (Adaptação de Sircar, 1999).

Diante deste problema, J. Willard Gibbs idealizou uma superfície matemática que representasse a interface entre a fase adsorvida e a fase gasosa e fosse tratada como uma fase bidimensional com propriedades termodinâmicas singulares. 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).

Normalmente, os dados de equilíbrio de adsorção de gases são apresentados na forma de isotermas, relacionando a pressão parcial do adsorbato na fase fluida com sua concentração na fase sólida (Figura II.2). 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 lei de Henry da adsorção é um exemplo bastante simples e limitado que surge neste contexto.

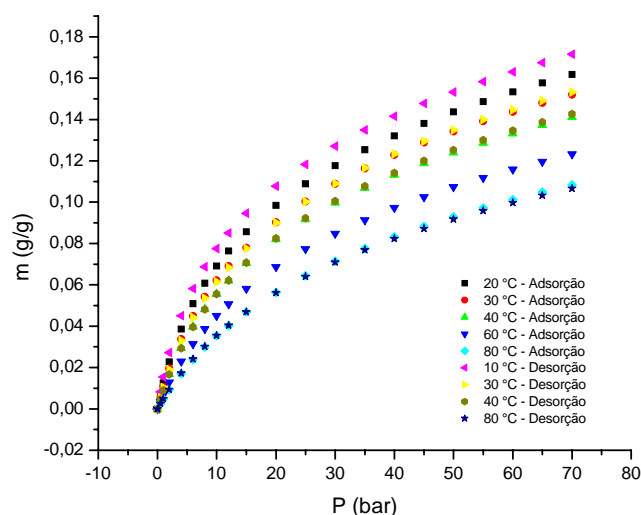


Figura II. 2 – Ilustração típica da relação entre a pressão da fase fluida e a quantidade adsorvida, num conjunto de isotermas de equilíbrio de adsorção.

Baseada na equação de estado do gás “*lattice-ideal*”, desenvolvida especificamente para um adsorbato, a isoterma de Langmuir é um exemplo clássico que, apesar de ser limitada à cobertura de superfícies por apenas uma camada (monocamada) de adsorbato, ainda encontra aplicações em diversos ramos da ciência. Foi o primeiro modelo coerente para adsorção em uma superfície plana e homogênea sob o ponto de vista cinético.

As isotermas de maior utilidade prática são geralmente extensões empíricas a três parâmetros da isoterma de Langmuir. A Tabela II.1 sumariza alguns exemplos de isotermas de equilíbrio de adsorção derivadas da equação de Gibbs.

Tabela II.1 – Exemplos de isotermas derivadas da equação de Gibbs (Do, 1998).

Equação de Estado	Isoterma	Nome
$\pi\sigma = RT$	$bP = \theta$	Lei de Henry
$\pi\sigma = RT \frac{\sigma}{\sigma_0} \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma - \sigma_0}\right)$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta}$	Langmuir
$\pi(\sigma - \sigma_0) = RT$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right)$	Volmer
$\pi\sigma = RT \frac{\sigma}{\sigma_0} \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma - \sigma_0}\right) - \frac{cw}{2} \frac{\sigma_0}{\sigma}$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(-\frac{cw\theta}{RT}\right)$	Fowler-Guggenheim
$\left(\pi + \frac{a}{\sigma^2}\right)(\sigma - \sigma_0) = RT$	$bP = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \exp(-c\theta)$	Hill-deBoer

Diversas publicações têm demonstrado que a maioria dos modelos de isotermas utilizados para o equilíbrio gás/sólido apresenta inconsistências termodinâmicas. Este fato tem sido motivo para a transformação dos modelos existentes e busca por outros que sejam consistentes (Tóth, 1995; Tóth, 2003).

Embora várias tentativas tenham sido feitas para estimar teoricamente os dados de equilíbrio de adsorção, utilizando técnicas de Monte Carlo (Vuong e Monson, 1996; Yin et al. 2000; Steele, 2002) e dinâmica molecular, a determinação experimental das isotermas é, ainda, um primeiro e fundamental passo em qualquer estudo para um novo sistema adsorbato/adsorvente.

Da informação obtida a partir da isoterma de adsorção, é possível estimar a quantidade total de adsorvente necessária para um determinado processo e, conseqüentemente, as dimensões dos equipamentos a serem utilizados considerando os efeitos do processo adsortivo. Assim, a determinação acurada dos dados de equilíbrio no início de quaisquer estudos visando o uso comercial da adsorção constitui um procedimento de fundamental importância.

II. 2. Gás Natural

O Gás Natural (GN) é um recurso natural não-renovável ainda disponível em grandes quantidades e sub-utilizado em seu potencial energético. Suas reservas, para o nível de demanda atual são estimadas em 60 anos, o dobro dos cerca de 30 anos, estimados para o petróleo líquido. É uma mistura constituída em sua maior parte de metano. Tem normalmente

pouco enxofre, que pode ser facilmente removido. Como consequência, é um combustível ecologicamente preferível aos demais combustíveis fósseis.

No Brasil, a descoberta tardia de reservas fez do uso do GN uma prática bem recente. Somente nos últimos 20 anos, a produção e a oferta interna dessa fonte de energia vêm apresentando um crescimento mais significativo, em boa parte, por conta de uma série de vantagens que ele apresenta, como por exemplo: é um combustível ecologicamente preferível, sua disponibilidade é ampla e crescente, possibilita maior vida útil dos equipamentos, entre outras.

Para fins práticos, o GN pode normalmente ser representado por seu componente de maior concentração (geralmente superior a 90% em volume), o metano, cujas propriedades são mostradas na [Tabela II.2](#). Dos compostos parafínicos, o metano é o de menor temperatura normal de ebulição (-161 °C) e é também aquele mais difícil de ser adsorvido. Sua temperatura crítica é relativamente baixa (-82 °C), de forma que apresenta comportamento semelhante ao de um gás ideal em temperatura ambiente, mesmo em pressões elevadas. Sua molécula é esfericamente simétrica e não tem momento dipolo ou quadrupolo, ao contrário de adsorbatos comumente estudados como N₂ e CO₂, que têm apreciáveis momentos quadrupolos. Em virtude disto, as forças de van der Waals, responsáveis por sua adsorção em suportes apolares, fazem com que o metano não tenha preferência por sítios de adsorção.

Tabela II. 2 – 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

Além de ser bem 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. Como consequência, sua queima pode reduzir algumas emissões prejudiciais ao meio ambiente, entre as quais podemos incluir ([Carslaw and Fricker, 1995](#)):

- 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%,
- NOx em até 10% e
- partículas sólidas em até 90% quando comparado ao diesel

O aumento na utilização do GN como combustível tem, portanto, potencial capacidade de diminuir emissões, especialmente em áreas urbanas onde a qualidade do ar se tornou motivo de preocupação com a saúde pública.

II. 2.1. Transporte e Armazenamento de Gás Natural

Apesar das diversas vantagens, o GN tem uma característica desvantajosa bem destacada – o elevado custo de transporte – que se dá por conta da dificuldade em se armazenar o GN em recipientes. Atualmente existem duas alternativas práticas para o transporte de GN, restringindo grandemente sua versatilidade em relação ao petróleo. Estas duas formas de transporte são através de gasodutos ou mediante tanques metaneiros. 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 da linha mediante estações de compressão. Além disso, gasodutos requerem 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). Quanto ao transporte por tanques criogênicos, esta é uma tecnologia muito cara por requerer estações de liquefação e regaseificação nos pontos de envio e recepção, respectivamente. Trata-se do transporte de gás natural liquefeito (transporte por metaneiros), onde a construção de estações de pressurização nos pontos de embarque e desembarque, além da necessidade de tanques de armazenamento eleva o seu custo.

Mesmo nos países com uma rede de gasodutos mais ampla e desenvolvida, tanto o carvão quanto o petróleo (concorrentes diretos do GN) beneficiam-se de escalas de produção e transporte com dimensões planetárias (suas infra-estruturas são antigas). No caso do petróleo, apesar de mais complexa, a atividade de refino resulta em uma gama de produtos ainda mais diversificada do que aquela obtida pelo processamento do GN e, além disso, seus derivados podem ser condicionados em botijões, barris e tanques, vendidos seja por litro ou por tonelada, com uma flexibilidade que lhes permite atender a praticamente qualquer demanda, onde ela ocorrer, ou seja, o custo de distribuição é extremamente baixo comparado ao do GN. Isso explica, de certa forma, a ainda baixa utilização do GN na matriz energética brasileira e também mundial.

Outro ponto a se destacar é que, 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.

Além dos problemas envolvidos pelos custos relacionados ao transporte, em condições normais de temperatura e pressão (CNTP), a densidade energética (definido como o calor de combustão por unidade de volume) do gás natural é somente 0,038 MJ/L (0,11% da gasolina) (Lozano-Castelló et al., 2002a). Sob o ponto de vista energético, isto também é um fator negativo para a ampliação do seu mercado.

Ainda com todos estes problemas, a preocupação atual com emissões de veículos movidos a combustíveis fósseis e o intenso aumento dos preços destes combustíveis vêm estimulando um notável crescimento da procura por gás natural comprimido (GNC) em pressões da ordem de 20 MPa.

Nessas condições, sua densidade é cerca de 230 vezes a do GN em CNTP, geralmente referida como 230 v/v. Isto implica que o GNC a 20 MPa e 25 °C tem uma densidade energética de cerca de 8,8 MJ/L (25% da gasolina). Apesar disso, a tecnologia GNC também apresenta desvantagens. O peso do cilindro de GNC (aproximadamente 1 kg/L para vasos de aço), suas restrições de geometria (tipicamente cilíndricos) e seu custo de confecção, além do elevado custo das instalações e operação de compressão a alta pressão, são fatores determinantes para o uso ainda pouco disseminado do gás natural.

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 densidade de armazenamento bastante significativa (cerca de 600 vezes maior que o GN em condições padrões de temperatura e pressão, 25 °C e 1 atm), conforme mostrado na [Tabela II.3](#), porém com altos custos operacionais.

Uma alternativa relativamente recente para o transporte de GN que está sendo amplamente estudada é transportá-lo na forma adsorvida em materiais porosos (como o carvão ativado, por exemplo). A adsorção é um fenômeno físico em que as moléculas de um fluido são atraídas pela superfície dos poros e fendas de um sólido. A utilização desta tecnologia pode possibilitar o armazenamento de maiores quantidades de GN no mesmo volume de recipiente do que o volume comprimido armazenado na mesma pressão e que possam atender justamente a esses mercados emergentes.

Se o gás natural for armazenado na forma adsorvida (GNA), a pressão atingida no reservatório pode ser consideravelmente menor (cerca de 3,5 MPa), o que implica em menor custo com materiais de confecção do vaso e com a compressão, além de maior segurança (Wegrzyn e Gurevich, 1996). Outro uso potencial da tecnologia GNA é como forma de

transporte para regiões não servidas por gasodutos, onde há um enorme mercado potencial de consumo de gás natural.

Tabela II. 3 – 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

Tendo em vista esses novos mercados e a tendência mundial de crescimento da utilização de GN (Tabela II.4), buscou-se elaborar um modelo com a metodologia de cálculo de custos, desde a compressão do gás nos cilindros de armazenamento até sua distribuição ao consumidor final, para o Gás Natural Adsorvido (GNA), considerando suas características particulares e diferentes modais de transporte.

Tabela II. 4 – Projeção de vendas de gás natural para 2005 no Brasil (Rede Gás Energia, 2003).

Setores	2002 MMm ³ /dia	2005 MMm ³ /dia	Crescimento ao ano %
Transporte automotivo	2,40	4,80	28,0
Redutor siderúrgico	0,42	0,80	24,0
Petroquímico	0,90	1,40	15,9
Residencial & comercial	0,91	3,60	58,2
Industrial	16,00	28,00	20,5
Térmico	6,37	41,40	86,6
Total	27,00	80,00	43,6

Desde a fase de exploração até o consumo final, o gás passa por uma série de etapas que compõem sua cadeia, conforme a Figura II.3. Diante desses aspectos, 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).

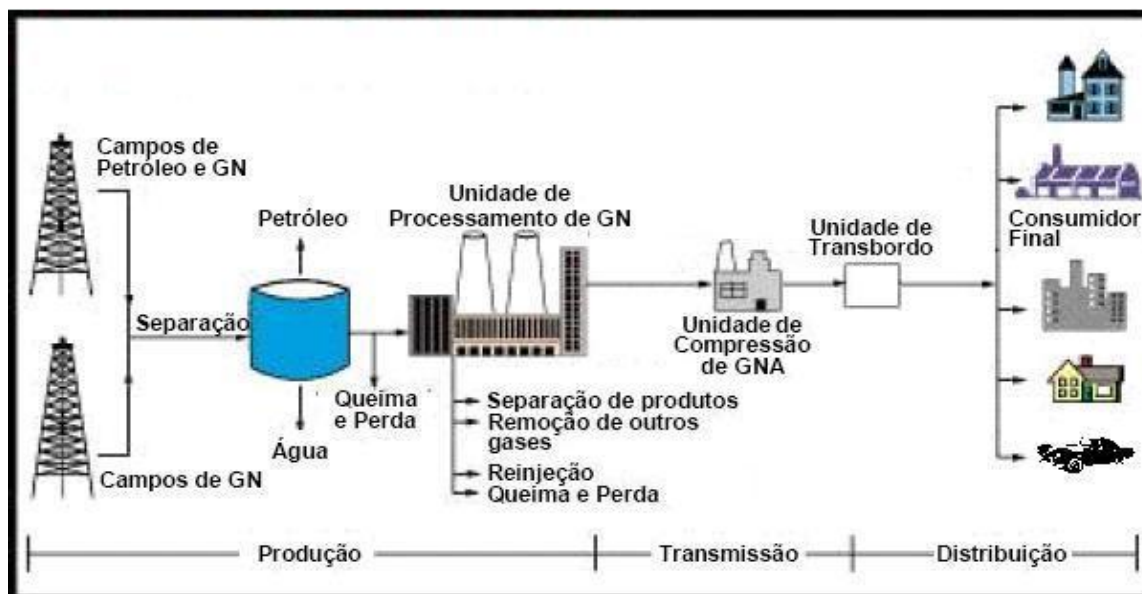


Figura II. 3 – Indústria de gás natural adsorvido (GÁS Natural, 2003).

O desempenho de um sistema de armazenamento de GN por adsorção pode ser avaliado através de um parâmetro conhecido como “disponibilidade” (*delivery*), comumente usado na literatura. Este parâmetro é definido como o volume de gás liberado por unidade de volume do vaso de armazenamento e é designado pela unidade v/v. Especificamente, é a quantidade de gás natural que é liberada do adsorvente quando a pressão é reduzida para a pressão atmosférica. É evidente que, como o processo de dessorção é endotérmico, o uso de calor ou de vácuo pode melhorar a quantidade de gás liberada e conseqüentemente, a relação v/v.

Para ser comercialmente viável, o Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) estabeleceu uma capacidade mínima de 150 v/v a uma pressão de 3,5 MPa e 25 °C. A pressão sugerida se deve ao fato de já haver normas de projeto e construção para vasos de armazenamento de gás a esta pressão.

II. 2.2. Materiais para a Tecnologia GNA

Uma vez que eficiência dessa tecnologia está estreitamente ligada às características do sólido adsorvente, a procura por um material poroso satisfatório, quer em termos de capacidade de armazenamento de GNA por unidade de volume quer em termos de custo do adsorvente para essa finalidade, é atualmente uma área ativa de pesquisa. Até agora, foram publicadas várias revisões que comparam os resultados obtidos por diferentes pesquisadores (Menon e Komarneni, 1998; Lozano-Castelló et al., 2002a). Estes estudos fazem referência a

adsorventes com disponibilidade bastante elevadas, alguns deles com valores maiores que aquele estabelecido pelo USDOE de 150 v/v (Parkyns e Quinn, 1995; Menon e Komarneni, 1998). É importante ressaltar, no entanto, o fato de que essas comparações são muitas vezes feitas baseadas em valores de difícil comparação. Relacionado a isto, é importante distinguir entre um valor encontrado experimentalmente e um valor calculado a partir de dados de isoterma de equilíbrio e de densidade de empacotamento (relação entre a massa e o volume ocupado de uma amostra de sólidos), o que faz normalmente a maioria dos autores.

Qualquer material com diâmetro de poros menor que 2 nm (microporos de acordo com a definição da IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*) é capaz de adsorver gases acima de sua temperatura crítica numa quantidade proporcional ao volume de microporos. A grande maioria das publicações na literatura aponta o carvão ativado como o mais adequado tipo de adsorvente sólido microporoso para a adsorção de metano. Alguns estudos têm mostrado que as zeólitas (Menon e Komarneni, 1998), embora tenham densidades de empacotamento relativamente altas (comparadas com carvões ativados), têm menores volumes de microporos. Além disso, as zeólitas são extremamente hidrófilas e podem perder a capacidade de adsorção por metano com o tempo devido à adsorção preferencial por umidade. Carvões ativados, em virtude da grande quantidade de volume de microporos que podem ter, têm se mostrado mais adequados, e isto os vem levando a serem os mais utilizados nas pesquisas de GNA (Parkyns e Quinn, 1995; Alcañiz-Monge et al., 1997a; Menon e Komarneni, 1998).

Normalmente, os carvões ativados são disponibilizados em três diferentes conformações morfológicas e seus desempenhos para armazenamento de gás natural têm sido estudados: fibras de carbono ativadas (Alcañiz-Monge et al., 1997a; Alcañiz-Monge et al., 1997b; Menon e Komarneni, 1998; Murata et al. 2002); carvões ativados granulados ou em pó (Matranga e Myers, 1992; Quinn e MacDonald, 1992; Sun et al., 1996; Chen et al., 1997; Sun et al., 1997; Menon e Komarneni, 1998), dentre os quais alguns são utilizados úmidos (Wegrzyn e Gurevich, 1996; Perrin et al., 2004); e monólitos de carvões ativados (Menon e Komarneni, 1998; Rubel e Stencel, 2000; Biloé et al., 2001a; Inomata et al., 2002; Lozano-Castelló et al., 2002b), preparados a partir de diferentes precursores.

A Figura II.4 mostra a relação da densidade de várias formas de armazenamento de gás natural em relação à gasolina. No caso do GNA dois valores são apresentados: o valor correspondente à quantidade máxima teórica que pode ser disponibilizada a 25 °C e 3,5 MPa, para carvões ativados, 213 v/v (Parkyns e Quinn, 1995) e o valor correspondente à uma

disponibilidade de 120 v/v, que na prática já tem sido alcançada e até excedida para alguns adsorventes (Lozano-Castelló et al., 2002b; Lozano-Castelló et al., 2002c). Para elevar este patamar para próximo do teórico, novos adsorventes com propriedades melhoradas devem ser desenvolvidos.

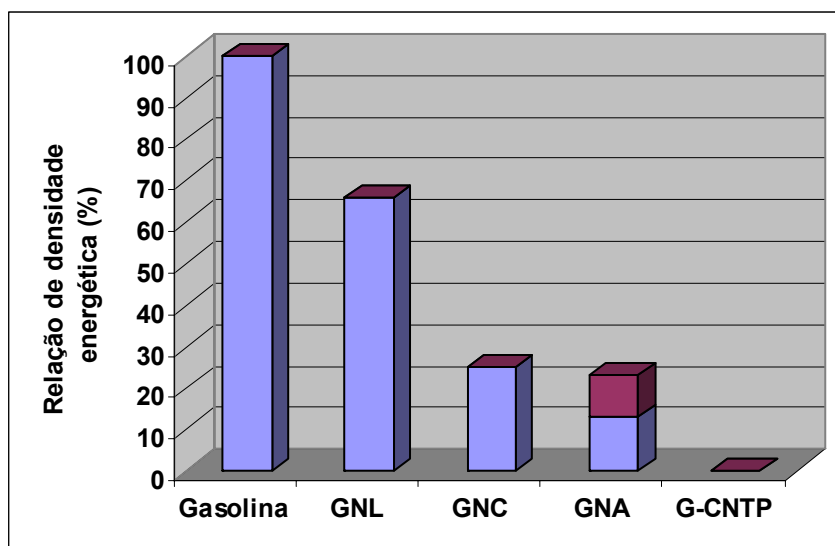


Figura II. 4 – Densidade energética relacionada à gasolina (Lozano-Castelló et al., 2002a).

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.

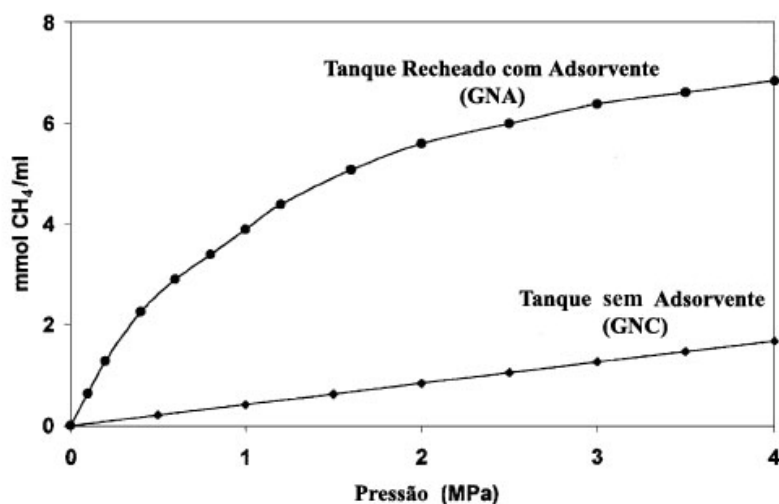


Figura II. 5 – Ilustração comparativa da eficiência de armazenamento de GNA e GNC num mesmo reservatório (Lozano-Castelló et al., 2002a).

Pode ser observado que 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.

Na aplicação de carvões ativados em vasos de armazenamento de gás natural, há necessidade de se obter o máximo volume de gás armazenado por unidade de volume (v/v). A partir de vários estudos ([Parkyns e Quinn, 1995](#); [Matranga e Myers, 1992](#); [Quinn e MacDonald, 1992](#); [Alcañiz-Monge et al., 1997a](#); [Chen et al., 1997](#); [Menon e Komarneni, 1998](#)), conclui-se que as principais exigências para um bom adsorvente de GNA são:

- i. elevada capacidade de adsorção,
- ii. elevadas taxas cinéticas de adsorção/dessorção,
- iii. 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](#)),
- iv. densidade de empacotamento elevada, para assegurar que a capacidade de armazenamento e a densidade de energia em base volumétricas sejam elevadas,
- v. 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,
- vi. propriedades de transferência de massa adequadas,
- vii. extremamente hidrofóbico, para evitar o acúmulo de água nos poros e
- viii. barato.

II. 2.3. Aplicações da Tecnologia GNA

As possíveis aplicações do GNA são:

- i. Combustíveis para transportes (GNV);
- ii. Armazenamento para operação de gás natural em cilindros dentro da indústria;
- iii. Transporte de gás natural em cilindros para uso em pequena escala, como alternativa para o acetileno ou outros gases combustíveis engarrafados;
- iv. Outros, incluindo transporte de gás natural em grande escala de fontes remotas.

Dessas, a que tem apresentado maior interesse de pesquisa tem sido a aplicação voltada ao transporte. O armazenamento de gás em cilindros para uso industrial oferece um

vasto potencial de aplicação. O transporte de gás natural comprimido para uso em pequena escala, como alternativa a outros gases combustíveis, já alcançou o status comercial. Outra aplicação que está, porém, em uma fase menos avançada é o armazenamento de gás natural no sistema de distribuição. A indústria de gás natural ao redor do mundo é baseada no sistema de distribuição desenvolvido nos EEUU, que usa dutos operando a pressão acima de 7 MPa, caindo este valor para metade ou um terço nas extremidades do sistema. Há necessidade de armazenamento de gás para suprir as oscilações das demandas, entre as estações e entre a noite e o dia. O armazenamento atualmente utilizado é em recipientes que operam a pressões ligeiramente acima da atmosfera. A substituição desses recipientes por cilindros cheios de adsorvente, à pressão da ordem de 3,5 MPa, poderia levar à redução do custo de armazenamento (Parkyns e Quinn, 1995).

Quaisquer outros usos estão ainda em fase de conjecturas. Os problemas técnicos envolvidos no desenvolvimento e uso de GNA são, no entanto, semelhantes, quaisquer que sejam suas aplicações.

II. 2.4. Desafios da Tecnologia GNA

O principal objetivo visado nas aplicações do GNA é aumentar sua densidade de energia, de forma a torná-lo competitivo com os combustíveis líquidos. A [Tabela II.5](#) lista alguns valores típicos da densidade energética volumétrica de alguns combustíveis utilizados em transportes. Como pode ser notado, o diesel e a gasolina são os que apresentam maiores densidades de energia, observando-se também a baixa densidade energética do metanol. Já o GNL tem uma densidade energética relativamente elevada, mas o perigo em sua utilização e manipulação dificulta a difusão do seu uso, pelo menos para os veículos leves. A percepção do potencial de utilização do GNL como combustível, demonstra a necessidade de se conseguir desenvolver carvões para uso de GNA.

Tabela II. 5 – Densidade de energia (MJ/litro) para combustíveis usados em transporte (Parkyns e Quinn, 1995).

Combustíveis Líquidos			Gás Natural					
			GNL	GNC			GNA (3,5 Mpa)	
Diesel	Gasolina	Metanol	GNL	2 MPa	10 MPa	20 MPa	Atual	Futuro
37	34,8	16	23	0,8	5,6	8,8	3,8	6

Esta meta (6 MJ/litro) foi alcançada somente em alguns casos isolados nos quais um precursor de carbono de alta densidade é tratado para criar elevados volumes de microporos e com isto, uma elevada capacidade de adsorção por unidade de volume. Para esta meta ser alcançada, a conclusão geral a que se chega é que o carvão ativado deva estar na forma de monólitos ou de fibras, que, quando carregados no vaso de armazenamento, maximizem o volume de microporos sem afetar negativamente a permeabilidade do leito.

A pesquisa em desenvolvimento de materiais adsorventes para gás natural tem demonstrado que vários outros problemas afetam a tecnologia do GNA. O primeiro problema que surge é a quantidade de gás que é retida na pressão de descarga, quando um vaso de gás natural adsorvido é descarregado. A capacidade de metano disponível se o processo fosse isotérmico seria cerca de 90 a 85% da capacidade de gás armazenada. A perda de capacidade depende principalmente da forma da curva isotérmica. Além disso, como a adsorção é um processo exotérmico, ocorre um aumento na temperatura durante a carga, que resulta numa menor capacidade de metano armazenada em condições dinâmicas. Da mesma forma, na descarga ocorre uma diminuição de temperatura que concorre para diminuir a quantidade de gás disponibilizada pelo adsorvente.

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 o ambiente. Estudos experimentais e de simulação mostram que a perda de capacidade pode chegar a 35% para um vaso isolado. A queda de temperatura correspondente pode chegar a 70 °C. As velocidades de carga e descarga são os principais fatores que influenciam o comportamento do vaso.

Por conseguinte, o desempenho e, conseqüentemente, a viabilidade de um sistema de GNA dependem não só das características microporosas do adsorvente, como também do calor de adsorção e das propriedades de transferência de calor e massa.

Sendo a adsorção um fenômeno exotérmico, prevê-se que o leito adsorvente se aqueça durante a carga e se resfrie durante a descarga ([Figura II.6](#)). Se não houver condições adequadas de transferência de calor, é possível que o acúmulo transiente de energia térmica venha a comprometer a capacidade de armazenamento do reservatório ([Sircar et al., 1996](#)).

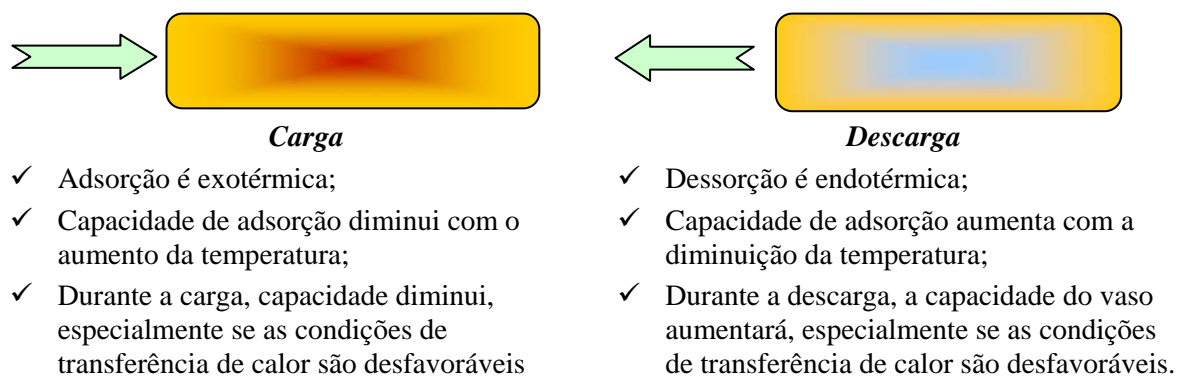


Figura II.6 – Carga e descarga de um vaso de adsorção de gás natural.

A escolha de um adsorvente satisfatório é uma área ativa de pesquisa científica. Esta procura é amplamente baseada na determinação experimental de curvas de equilíbrio de adsorção (isotermas de adsorção), combinadas com pesquisas teóricas.

Outra área ativa de pesquisa e desenvolvimento é a da modelagem, simulação e ensaios de ciclos de carga e descarga em vasos de armazenamento de GNA, que visa o estudo dos fenômenos diretamente envolvidos no processo de confinamento e utilização do gás, para a avaliação dos pontos críticos operacionais e sugestão de soluções viáveis e aprimoramentos. Este é o assunto principal do presente trabalho.

II. 2.5. Adsorção de Metano em Outros Adsorventes

Embora o carvão tenha aparecido como a melhor opção para sistemas de GNA, é adequado que se faça uma breve discussão das razões que levaram a essa conclusão. Qualquer material de altos valores de área superficial específica ou, mais estritamente, de elevado volume de microporos tem potencial uso para GNA. Assim, além de carvão ativado, outros adsorventes como a sílica, sílica-alumina e argilas pilarizadas têm sido investigadas. A peneira molecular de zeólita, com porosidade de cerca de 50%, também tem sido estudada por apresentar propriedades atrativas para GNA. Polímeros orgânicos de alta superfície, como Amberlite XAD-4, são outros exemplos de objeto de pesquisa, mas mostraram baixa capacidade para metano.

A [Tabela II.6](#) sumariza alguns dados disponíveis de carvões e óxidos inorgânicos adsorventes. Vale salientar que, em termos de adsorção por unidade de massa, os carvões são insuperáveis. Já em termos de adsorção por unidade de volume, que geralmente é um

importante parâmetro para estudo de sistemas GNA, a elevada densidade das zeolitas em pó ou peletizadas são concorrentes do carvão.

Tabela II. 6 – Propriedades de alguns adsorventes (Parkyns e Quinn, 1995).

Adsorvente	Área superficial $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Volume de microporos ml.g^{-1}	Densidade de empacotamento g.ml^{-1}	CH_4 retido a 3,5 MPa e 25°C g por 100 g	CH_4 retido a 3,5 MPa e 25°C g.l^{-1}
ZCH-bentonita pilarizada	225	0,16	1,09	1,75	19,1
Laponita	380	---	0,50	2,35	11,8
<u>Zeólitas:</u>					
13X	588	---	0,66	5,0	33
5A	---	---	0,74	4,9	36
3A	---	---	0,77	2,5	19
CaX	---	---	0,7	8,2	57
<u>Carvões:</u>					
Calgon BPL	997	0,52	0,48	8,0	38,4
Linde UC9LXC	1280	---	0,32	12	38
Anderson AX21	2342	---	0,27-0,32	20	54-64
Europe AK-AX	3000	---	0,45	18	81

Em geral, há uma correlação entre a área superficial (volume de microporos) e a capacidade de adsorção. Valores elevados de capacidades de metano são normalmente obtidos para adsorventes de grande volume de microporos. A síntese de adsorventes deve ser cuidadosamente controlada para que elevados valores de volume de microporos possam ser obtidos e, com isso, uma alta capacidade de adsorção possa ser atingida.

Por outro lado, o aumento da microporosidade diminui a densidade, a qual deve ser tão alta quanto possível. Há, portanto, um inerente conflito entre o aumento da área e a diminuição da densidade.

II. 2.6. Efeito da Densidade do Adsorvente na Capacidade de Armazenamento (Parkyns e Quinn, 1995)

A discussão anterior enfatizou a importância do volume de microporos na capacidade de adsorção de metano em temperatura ambiente. Entretanto, como previamente comentado, também há uma necessidade de se maximizar a capacidade por unidade de volume de leito.

É, portanto, necessário considerar as diferentes contribuições volumétricas do leito adsorvente. Num vaso devidamente cheio de carvão, o volume total pode ser considerado como sendo a soma de quatro parcelas: o volume específico ocupado pelas moléculas de carbono V_s , o volume específico de microporos V_{mic} , o volume específico de macro e meso poros V_m e o volume interparticular específico V_{in} , como mostrado na [Equação II.1](#).

$$V = \frac{1}{\rho_b} = V_s + V_{mic} + V_m + V_{in} \quad (\text{II.1})$$

onde V é o volume por unidade de massa de adsorvente e ρ_b é a densidade do empacotamento.

V_{in} e V_m podem ser agrupados, pois eles não contribuem para adsorção de metano, mas somente para armazenar metano em fase gasosa.

V_s praticamente não varia de um carvão para outro, uma vez que a microestrutura desse material é aproximadamente grafítica. A densidade de um simples cristal de grafite é $2,25 \text{ g.cm}^{-3}$, de forma que $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$ é um valor razoável como dado de trabalho. Portanto, o volume associado ao sólido (carbono), V_s , será admitido como o inverso de $2,2 \text{ g.cm}^{-3}$, ou seja $0,45 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Assim, a equação para o volume de um grama de leito de carvão tem a seguinte forma:

$$V = \frac{1}{\rho_b} = V_{mic} + V_m + 0,45 + V_{in} \quad (\text{II.2})$$

Os valores de volume de vazios podem ser determinados de diferentes maneiras. A densidade do empacotamento é calculada pela razão entre a massa de carvão no vaso de armazenamento e o volume ocupado por esta massa. A densidade de um “pellet” de carvão é obtida através da imersão da partícula em mercúrio a 1 atm, o que nos fornece a densidade do carvão, incluídos poros menores que $12 \text{ }\mu\text{m}$. Quando a pressão do mercúrio é aumentada para 414 MPa , o mesmo passa a penetrar em todos os poros de diâmetro maiores que 3 nm . Então, o procedimento conduzido em alta pressão fornece a densidade do carvão incluindo poros de diâmetro menores que 3 nm . Desta forma, temos para cada grama de carvão:

$$V_{mic} = 1/\rho_{Hg} - 0,45 \quad (\text{II.3})$$

$$V_m = 1/\rho_{pellet} - 1/\rho_{Hg} \quad (\text{II.4})$$

$$V_{in} = \frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_{pellet}} \quad (\text{II.5})$$

Esta definição de microporo não segue estritamente a definição da IUPAC (tamanhos de poro < 2 nm), mas é conveniente, uma vez que segue a divisão imposta pela porosimetria de mercúrio.

A densidade do metano adsorvido a 25 °C e pressão infinita é admitida como sendo a do metano líquido em seu ponto normal de ebulição. De acordo com isto, a capacidade de armazenamento de um vaso cheio com carvão depende da fração de volumes de microporos. Um carvão com alta densidade, grande volume de microporos e baixo volume de macroporos tenderá a ser, portanto, o ideal para armazenar gás natural.

Entretanto, como os volumes interpartículas podem representar uma grande percentagem do volume total, os carvões devem ter uma forma geométrica que permita minimizar o volume de vazios. Carvões na forma de fibras, monólitos ou outra forma que permita ser arranjado no leito de modo a encher eficientemente todo o reservatório, minimizando os vazios, devem ser preferíveis em relação a pós ou “pellets”.

II. 2.7. Ciclos de Carga e Descarga e Vasos de GNA

Dentre alguns dos problemas operacionais que dificultam o sucesso da tecnologia GNA, pode-se destacar a deterioração da capacidade do adsorvente em uso estendido devido à natureza da composição do gás natural (Mota et al., 1999). Além de metano, o GN contém etano, nitrogênio e pequenas proporções de outros alcanos ($C_3 - C_7$). Também podem ser encontradas pequenas quantidades de CO_2 , vapor de água e compostos de enxofre.

Estas espécies, principalmente os hidrocarbonetos de maiores massas moleculares são mais fortemente adsorvidas que metano, sobretudo em baixas pressões. Este comportamento é ilustrado na Figura II.7, mostrando as isotermas de adsorção monocomponente dos cinco primeiros alcanos em carvão ativado à temperatura ambiente (Mota et al., 1999). Se os hidrocarbonetos mais pesados são conduzidos ao sistema de armazenamento durante a carga, eles adsorvem preferencialmente e fazem diminuir a quantidade de gás que pode ser realmente disponibilizada pelo reservatório. Machado et al. (1988) verificaram a influência da presença de hidrocarbonetos mais pesados em processos de armazenamento de biogás a baixa pressão em leitos de carvão ativado. Em seus experimentos foram observadas perdas de capacidade de armazenamento em torno de 60%.

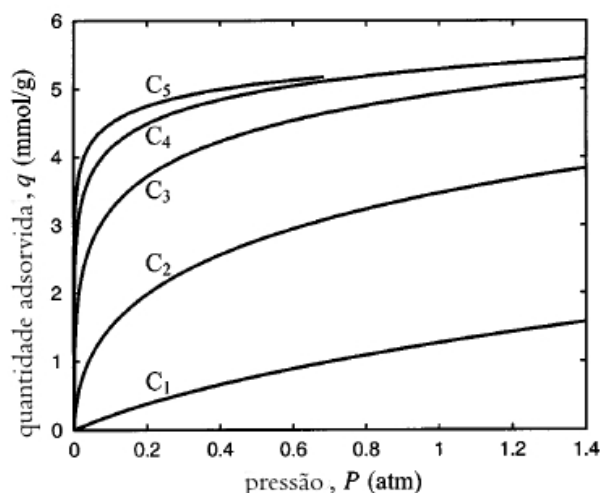


Figura II.7 – Ilustração das isotermas de adsorção monocomponente dos cinco principais alcanos constituintes do gás natural em carvão ativado à 25 °C (Mota et al., 1999).

Mais especificamente para o caso do gás natural, diversos autores (Chang e Talu, 1996; Mota et al., 1997b; Mota, 1999; Biloé et al., 2001b; Basumatary et al., 2005) publicaram trabalhos sobre modelagem de sistemas GNA considerando efeitos térmicos ao longo de contínuos ciclos de carga e descarga.

Apenas recentemente têm sido realizados estudos experimentais com vasos protótipos de armazenamento de GN por adsorção, construídos conforme recomendações extraídas de simulações.

Visando abrandar os efeitos do calor de adsorção num reservatório de GNA, Yang et al. (2005) sugeriram significantes soluções para diminuir as flutuações radiais da temperatura no interior do vaso que podem comprometer a viabilidade operacional do vaso de armazenamento. Com tais soluções, os autores puderam aumentar a velocidade de um processo de descarga em torno de 60%.

Pupier et al. (2005) montaram um aparato experimental para que vários ciclos de carga e descarga de GN fossem conduzidos num pequeno cilindro recheado com uma mistura de adsorventes baseados em carvões ativados. O gás, de composição conhecida, era mantido em contato com o leito adsorvente por um período necessário para que o equilíbrio fosse atingido, e sua qualidade era medida por cromatografia gasosa no final de cada descarga. Com auxílio de sensores de pressão e temperatura, também foi feito um acompanhamento destas variáveis ao longo dos ciclos.

Foi verificado que, após 700 ciclos, a eficiência do aparato era reduzida à metade. Isso permitiu a conclusão de que os diferentes componentes do gás natural gradualmente

obstruíam os sítios de adsorção do metano. Soluções operacionais envolvendo alterações na pressão e/ou temperatura durante a utilização do gás foram propostas. Porém, foi concluído que a melhor solução atual seria o uso de um leito de guarda, que pudesse reter os componentes mais pesados do gás que entra no vaso de armazenamento definitivo para que depois fossem liberados juntamente com o metano (mais leve) durante a utilização.

II. 3. Medição da Quantidade Adsorvida: Quantidade Absoluta x Quantidade em Excesso

As medições de equilíbrio de adsorção comumente expressam a quantidade adsorvida de duas formas: a quantidade adsorvida absoluta e a quantidade adsorvida de excesso. A distinção clara entre as duas grandezas é fundamental para um melhor entendimento da adsorção de gases em condições supercríticas, como o metano nas condições de pressão e temperatura usadas neste trabalho.

A importância dessa distinção pode ser justificada pelos seguintes argumentos (Murata et al., 2001):

- i. A massa de excesso de superfície não é necessariamente apropriada para a aplicação de equações de isothermas de adsorção e análise termodinâmica.
- ii. A isoterma de adsorção de excesso não é adequada para a comparação do estudo com simulações *Grand Canonical Monte Carlo* (GCMC) e resultados com a Teoria de Densidade Funcional (DFT). As quantidades absolutas são necessárias para que comparações possam ser feitas com estes estudos.

Para que não haja conclusões equivocadas durante a avaliação e comparação dos dados de equilíbrio de adsorção, o presente tópico propõe um melhor esclarecimento entre o que difere a quantidade absoluta da quantidade de excesso.

Observando o esquema representativo da variação da densidade de um gás adsorvível com a variação da distância entre suas moléculas e a superfície sólida na [Figura II.8a](#) podemos identificar as regiões que corresponderiam à fase adsorvida (com volume V_A) e à fase fluida (com volume V_G). De acordo com a mesma figura, podemos definir a massa adsorvida absoluta como sendo:

$$m_A = A \int_0^L \rho \, dz \quad (\text{II.6})$$

onde A é o valor da área interfacial, l representa a largura da camada da fase adsorvida e ρ a densidade local do gás.

Por outro lado, a massa total de gás pode ser expressa da seguinte forma:

$$m = m_A + m_G \quad (\text{II.7})$$

onde m_G representa a massa de fase fluida (gasosa), que por sua vez pode ser entendida como:

$$m_G = \rho_G V_G \quad (\text{II.8})$$

sendo ρ_G a densidade e V_G o volume da fase fluida.

Desta forma, a massa adsorvida também pode ser representada por:

$$m_A = m - \rho_G V_G \quad (\text{II.9})$$

Com estas considerações, fica evidente que para determinação do exato valor de m_A é necessário o conhecimento preciso de V_G ou de ρ em relação à distância da superfície, que na prática não são requerimentos de fácil aquisição, pelo fato de se desconhecer que exata parcela das moléculas está sobre influência do campo de força da superfície e que parcela não está.

A abordagem proposta por Gibbs, anteriormente comentada, torna possível o uso do conceito de excesso de superfície para quantificar a quantidade adsorvida. Um sistema de referência ([Figura II.8b](#)) de mesmo volume total do sistema real, dividido em duas zonas (A de volume $V_{S,O}$ e B de volume $V_{G,O}$) pela “superfície divisora de Gibbs” (SDG), é adotado para facilitar a explicação da abordagem.

Neste modelo, a quantidade de excesso de superfície, m_{ex} , representada pela área **A**, é definida como a diferença entre a quantidade total, m (soma das áreas **A**, **B** e **C**), e a quantidade que estaria presente no volume $V_{G,O}$ se a densidade de equilíbrio final ρ_G fosse constante a partir da SDG (área **B** + **C**). Desta maneira:

$$m_{ex} = m - \rho_G V_{G,O} \quad (\text{II.10})$$

A determinação de $V_{G,O}$ pode feita através de calibrações experimentais do equipamento utilizado para medir as quantidade adsorvidas. Estes experimentos serão posteriormente abordados de forma mais específica e voltados para a metodologia adotada neste trabalho.

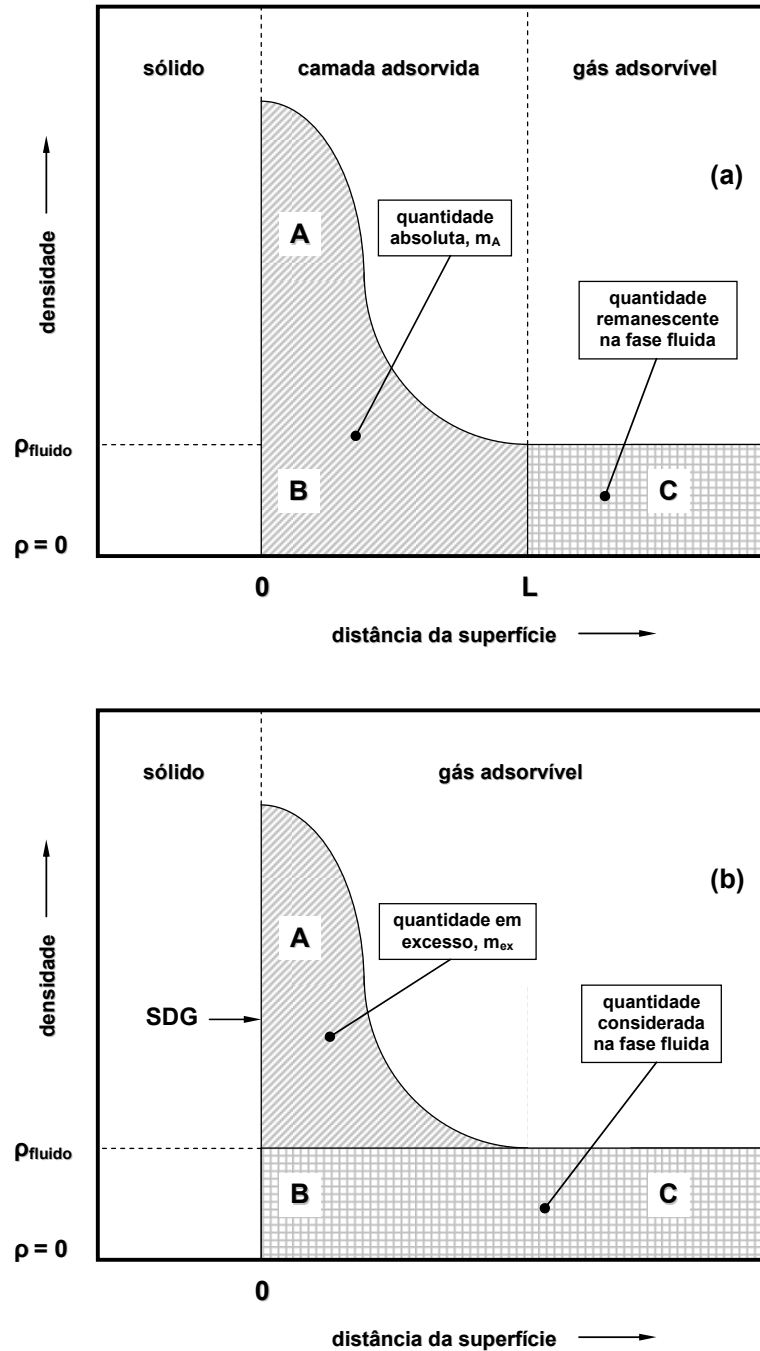


Figura II.8 – Variação da densidade de um gás adsorvível com a variação da distância entre suas moléculas e a superfície sólida. (a) Representação da camada hipotética que delimita a fase adsorvida. (b) Representação de Gibbs (Rouquerol et al., 1999).

Convenientemente, a SDG é localizada na superfície sólida, de tal forma que $V_{G,O} = V_A + V_G$. Nestas condições:

$$m_{\text{ex}} = m - \rho_G V_G - \rho_G V_A \quad (\text{II.11})$$

Combinando com a Eq. II.4, temos:

$$m_A = m_{\text{ex}} + \rho_G V_A \quad (\text{II.12})$$

Na [Figura II.8b](#), a quantidade em excesso m_{ex} é representada pela área **A**, enquanto que a quantidade adsorvida (absoluta) m_A , que inclui o termo $\rho_G V_A$, é representada na [Figura II.8a](#) pela área **A + B**.

Em condições experimentais sub-atmosféricas, normalmente a densidade final da fase gasosa é tão pequena que torna o valor de V_A pouco significativo diante do volume da fase fluida. Assim:

$$m_A \approx m_{ex} \quad (\text{II.13})$$

No entanto, quando precisamos de dados de equilíbrio de adsorção em condições de pressão mais elevada, algumas metodologias de análise devem ser utilizadas para que o valor da quantidade absoluta seja determinado.

Em síntese, a quantidade de excesso de superfície é um valor mensurável e útil para aplicações industriais, no entanto não é suficiente para um tratamento termodinâmico exato ([Murata et al, 2002](#)).

II. 4. Isotermas Empíricas de Equilíbrio de Adsorção

Dois modelos empíricos de isotermas serão abordados neste trabalho. Ambos são comumente referenciados na literatura por descreverem bem muitos dados de hidrocarbonetos e óxidos de carbono em carvões ativados. São eles: Tóth e Unilan.

A equação de Tóth é válida para baixas e altas pressões, apresenta comportamento coerente com a Lei de Henry, considera a heterogeneidade do carvão ativado e é muito utilizada para isotermas experimentais do tipo I ([Toth, 1984](#)):

$$m_a = m_\infty \cdot \frac{\rho(p,T)}{\left(\frac{1}{b} + \rho(p,T)^\alpha\right)^{\frac{1}{\alpha}}} \quad (\text{III. 14})$$

onde b , m_∞ , α são determinados parâmetros do modelo..

A isoterma Unilan também é um modelo empírico que leva em conta a heterogeneidade da topografia da superfície ([Biloé et al., 2002](#)) e a distribuição de energia é assumida como sendo uniforme ([Do et al., 1998](#)).

$$m_a = \frac{m_\infty}{2 \cdot \alpha} \cdot \ln \left[\frac{1 + b \cdot e^\alpha \cdot \rho(p,T)}{1 + b \cdot e^{-\alpha} \cdot \rho(p,T)} \right] \quad (\text{III. 15})$$

II. 5. Calor de Adsorção

Num processo adsorptivo o gás passa de um estado energético maior para outro menor havendo, portanto, liberação de energia para as vizinhanças do sistema adsorvente/adsorbato, caracterizando um fenômeno tipicamente exotérmico.

O calor de adsorção também é utilizado para caracterizar o equilíbrio de adsorção. Sua magnitude pode indicar a intensidade das forças que atraem as moléculas do adsorbato à superfície sólida e, desta forma, é frequentemente usado para diferenciar a fisissorção da quimissorção (Smith et al., 2000).

Dependendo das condições experimentais utilizadas para sua medição, definições para diferentes tipos de calor de adsorção podem ser encontradas na literatura (Dunne et al., 1996). Porém, para fins práticos, neste trabalho será utilizado o Calor Isostérico de Adsorção, que relaciona a variação da pressão com o inverso da temperatura absoluta para uma quantidade adsorvida em excesso constante.

A relação entre a pressão de equilíbrio, a temperatura e o calor de adsorção é dada pelas equações II.16 e II.17.

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \ln[p] \right)_{m_{ex}} = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (\text{II.16})$$

e portanto,

$$\Delta H_{ads} = -R \cdot \left(\frac{\partial}{\partial (1/T)} \ln[p] \right)_{m_{ex}} \quad (\text{II.17})$$

onde p é a pressão de equilíbrio correspondente à massa de excesso m_{ex} .

Para o caso de adsorção de metano em carvão ativado, a literatura nos mostra que os valores de calor de adsorção normalmente variam de -11 a 25 kJ.mol⁻¹, como expõe a Tabela II.7:

Tabela II. 7 – Valores de calor de adsorção de metano em carvão ativado disponíveis na literatura.

Amostra	Calor de Adsorção (kJ.mol ⁻¹)	Referência
CAQF30	15,23	Araújo (2004)
SRD21-1	14,86	Araújo (2004)
AC Norit R1	15,81	Herbst e Harting (2002)
ACF: P-5	19 - 25	Murata et al. (2002)
AC G216	17,64	Mota et al. (1997b)
PX21	16,75	Sircar et al. (1996)
Simulação Molecular	11,80	Matranga et al. (1992)

II. 6. Características Texturais de Sólidos Adsorventes

Como discutido anteriormente, vários estudos sobre o gás natural adsorvido (GNA) estão voltados para o desenvolvimento e avaliação de adsorventes com grandes capacidades de armazenamento. Desta maneira, a procura por um material poroso satisfatório representa uma das mais importantes etapas do desenvolvimento e adaptação da tecnologia GNA.

Entende-se por características texturais as propriedades oriundas da conformação estrutural em nível microscópico de um sólido. As mais comumente referenciadas são área superficial específica, volume de microporos e distribuição de tamanho de poros.

A análise destas propriedades nos diversos equipamentos existentes é, normalmente, mais rápida e menos onerosa. No entanto, apenas a aplicação desejada para o adsorvente irá determinar que análise será mais precisa e determinante na escolha da melhor amostra.

Em geral, podemos encontrar relações diretas entre as características texturais de um adsorvente e a sua capacidade de adsorção. Essas relações podem constituir uma abordagem preliminar para a obtenção de adsorventes com melhores capacidades de armazenamento.

Intuitivamente, espera-se que um adsorvente com elevada área superficial seja mais adequado para propósitos de armazenamento se considerarmos que o número de sítios ativos para que a adsorção ocorra seja diretamente proporcional à magnitude da área superficial. Espera-se que um grande volume de microporos confira a um determinado adsorvente maior potencial para armazenamento de substâncias constituídas por moléculas de tamanho compatível com o poro. Para o caso da adsorção de metano em carvão ativado, diâmetros médios de poros entre 0,8 e 1,5 nm ([Sun et al., 2001](#)) tendem a favorecer o aumento da eficiência do adsorvente.

De fato, experiências mostradas neste trabalho revelam que estas características não devem ser examinadas individualmente, pois nem sempre grandes valores de área superficial conduzem a grandes capacidades de armazenamento, por exemplo. Embora ainda não se tenha obtido nenhuma relação concreta entre estas propriedades e a capacidade do adsorvente, a análise do conjunto continua tendo grande importância na seleção preliminar de amostras.

Várias amostras de carvões ativados serão estudadas relacionando suas características texturais às capacidades de armazenamento, através de técnicas de caracterização e ensaios gravimétricos. Comparações deverão ser feitas no intuito de evidenciar as características mais relevantes que um adsorvente deve apresentar para que se torne potencialmente mais adequado para o armazenamento de gás natural.

CAPÍTULO III

Materiais, Métodos e Modelo

CAPÍTULO III – MATERIAIS, MÉTODOS E MODELO

Neste capítulo, serão abordados os procedimentos experimentais desenvolvidos no sistema termogravimétrico no analisador de características texturais de amostras adsorventes e no vaso protótipo de armazenamento. Serão descritos os materiais utilizados e as técnicas de análise e obtenção dos resultados para os experimentos propostos. Ao final do capítulo, será também apresentado o modelo matemático utilizado para a simulação dos ciclos de carga e descarga.

III. 1. Materiais

Esta seção abrange o adsorvente, os adsorbatos e os equipamentos. Todos serão apresentados separadamente.

III. 1.1. Adsorvente

Os experimentos com o protótipo foram conduzidos com o uso do carvão ativado da empresa americana *Mead-Westvaco*, de notação WV1050 e na forma de grãos 10x50 *mesh*.

Para a realização deste trabalho, dispúnhamos de uma grande variedade de amostras de carvão ativado, com características bastante diferenciadas. No entanto, somente o WV1050 estava disponível em quantidade suficiente para recheiar o vaso protótipo de armazenamento de gás natural adsorvido. Como o estudo deste vaso é nosso principal objetivo, as análises e medições de propriedades foram focalizadas nesta amostra.

III. 1.2. Adsorbatos

Nos ensaios de medição da capacidade de adsorção dos carvões selecionados, foram utilizados cinco gases: hélio, metano, etano, propano e butano, fornecidos pela White Martins Praxair Inc. (Brasil). O hélio foi utilizado na determinação do volume específico da fase sólida do adsorvente, enquanto os demais foram utilizados nos experimentos de determinação de equilíbrio de adsorção monocomponente. As especificações cedidas pelo fornecedor encontram-se na [Tabela III.1](#).

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

Gases	Grau de Pureza	Pureza (%)	Impureza
Hélio	4,5	99,995	THC* < 0,5 N ₂ < 40
Metano	5,0	99,999	-
Etano	2,5	99,5	-
Propano	2,5	99,5	-
Butano	2,5	99,5	-

*THC - Conteúdo Total de Hidrocarbonetos

Numa das etapas dos ensaios de carga e descarga foi utilizado gás natural, o qual tem suas especificações mostradas na [Tabela III.2](#):

Tabela III. 2 – Componentes e respectivas composições do gás natural utilizado nos experimentos.

Componente	Composição (%v/v)
Nitrogênio	1,230
Dióxido de Carbono	1,490
Metano	86,016
Etano	10,278
Propano	0,750
n-Butano	0,082
i-Butano	0,050
n-Pentano	0,020
i-Pentano	0,022
Hexano (superiores)	0,061

III. 1.3. Aparato Experimental

III. 1.3.1. Caracterizador de Adsorventes (Autosorb-1 MP)

Com auxílio do Autosorb-1 MP, [Figura III.1](#), através de experimentos com adsorção de N₂ a 77 K, é possível determinar as características texturais de amostras de adsorvente, as quais serão necessárias para estimar o desempenho de armazenamento de cada amostra e fornecer dados para a caracterização do leito adsorvente e realização de simulações.

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.



Figura III. 1 – Equipamento para medição de área superficial, volume e distribuição de poros.

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.

III. 1.3.2. Balança de Suspensão Magnética

Os estudos fundamentais de equilíbrio de adsorção foram conduzidos em uma balança de suspensão magnética de marca Rubotherm (Bochum, Alemanha). Os dados técnicos do equipamento encontram-se na [Tabela III.3](#).

Tabela III. 3 – Informações Técnicas da microbalança Rubotherm.

Especificações	
Massa Medida	0-25g
Resolução	0,01mg
Reprodutibilidade	$\pm 0,02\text{mg}$
Incerteza	$< 0,002\%$
Pressão	vácuo até 150 bar
Temperatura	até 500°C na estrutura de acoplamento

A parte principal da instalação experimental utilizada para levantamento de dados de equilíbrio de adsorção é a balança de suspensão magnética, mostrada na [Figura III.2](#). Medidas gravimétricas com alta resolução (0,01 mg) podem ser realizadas nestas condições, separando-se a microbalança (Sartorius Balance, Sartorius, Alemanha) propriamente dita da atmosfera de medição por meio de um acoplamento de suspensão magnética. Este acoplamento consiste de um eletroímã, localizado fora da célula de medição construída de metal, e um ímã permanente dentro da célula de medição no qual o adsorvente é preso. A voltagem no eletroímã é modulada por uma unidade de controle de tal modo que o ímã suspenso e a amostra a ele presa alcançam uma posição fixa vertical na célula de medição. Nesta posição, o ímã e a amostra estão livremente suspensos e suas massas são transmitidas à microbalança.

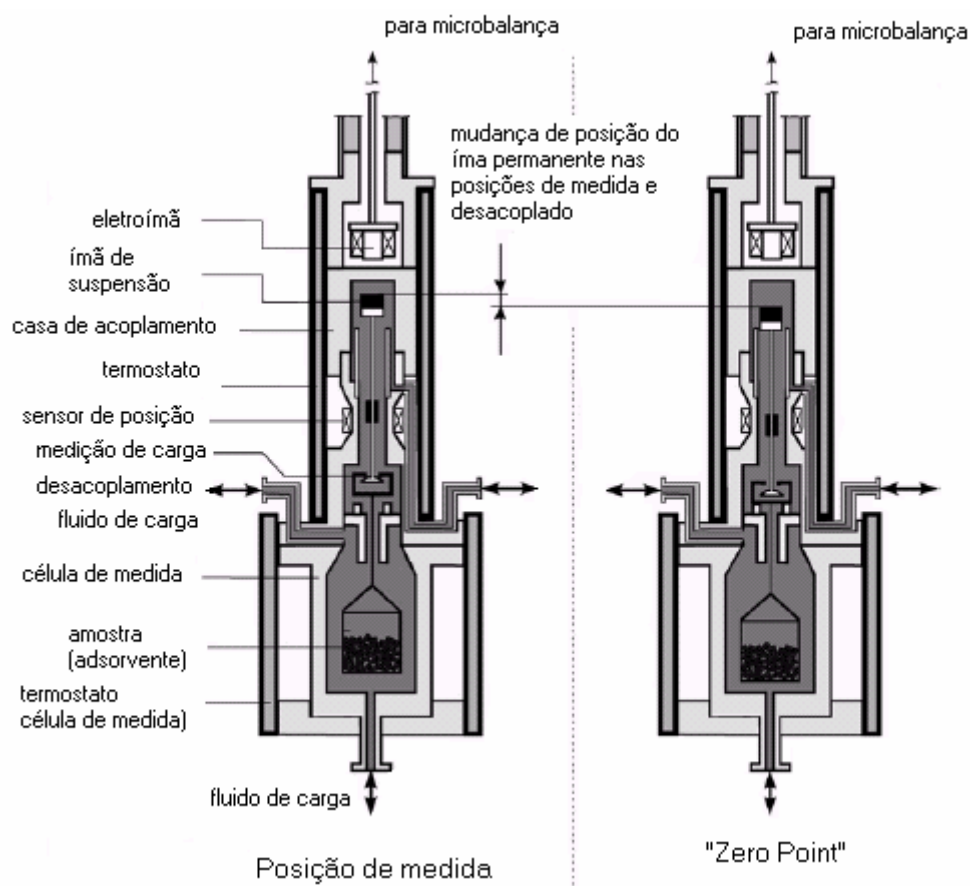


Figura III. 2 – Equipamento de medida de adsorção com suspensão magnética. Posição de medida com a amostra conectada à balança (esquerda) e posição “zero point” com a amostra desconectada da balança para procedimento de calibração e tara da balança (direita).

Processos de adsorção que ocorrem com quase todos os tipos de amostras (pós, grânulos, *pellets*, monólitos, líquidos, polímeros), com massas de até 25 g, podem ser analisados nas faixas de pressão e temperatura acima mencionadas com alta reprodutibilidade (± 0.02 mg). A célula de medição e a região de junção são fechadas e termostatizadas para controlar a temperatura do gás de carga e da amostra. Para as temperaturas utilizadas neste trabalho, o fluido do banho termostático (água ou silicone) circula a uma certa temperatura (até 250 °C) através da camisa do banho. Para experimentos a alta temperatura (acima de 250 °C) o sistema de aquecimento elétrico é usado ao invés do banho termostático.

A balança termogravimétrica Rubotherm é composta dos seguintes elementos:

- a) Célula de medidas usinada em uma liga metálica resistente à corrosão e a altas temperaturas;
- b) Camisa termostática (tubo duplo) em aço inoxidável, para ser conectada a um banho termostático de circulação a fim de termostatizar a célula de medidas até 250 °C;
- c) Forno de aquecimento elétrico, utilizado para aquecer a célula de medidas em experimentos que requerem temperaturas mais elevadas, consistindo de um elemento de aquecimento elétrico (temperatura do elemento de aquecimento até 800 °C);
- d) Instrumento de medida de pressão, que inclui sensor de pressão (200 bar, reprodutibilidade 0,08%), mostrador digital num *rack* de 19’’;
- e) Software para aquisição de dados e automação de medidas para uso exclusivo com a balança de suspensão magnética Rubotherm. Incluem aplicativos para medidas de variação de massa, medidas de temperatura e controle em cascata da temperatura da amostra;
- f) Computador (*CPU*, *mouse*, teclado e monitor).

A [Figura III.3](#) mostra, numa visão global, o sistema experimental identificando cada um dos componentes citados anteriormente.



Figura III. 3 – Sistema para estudos gravimétricos de equilíbrio de adsorção, composto de balança termogravimétrica (A), linha de gases (B), computador (C), interface de aquisição de dados (D), bomba de vácuo (E), cilindro de metano (F) e banho termostático (G).

As balanças convencionais não permitem que medidas de adsorção sejam realizadas desde ultra vácuo até pressões de 150 bar. Na Rubotherm medidas de adsorção podem ser obtidas nestas condições, devido à balança de alta resolução estar separada da atmosfera de pesagem. Neste segundo caso, a variação da massa é detectada pelo acoplamento magnético da balança e transmitida posteriormente à balança de alta resolução.

III. 1.3.3. Vaso Protótipo de Armazenamento de GNA

Os métodos de caracterização de parâmetros de adsorção utilizam técnicas que requerem somente alguns gramas (ou miligramas) de adsorvente em cada experimento. Estas técnicas são particularmente úteis nas etapas de desenvolvimento e seleção do adsorvente. Quando alguns adsorventes com características adequadas são identificados, eles precisam ser testados numa escala maior, em condições que, pelo menos parcialmente, reproduzam aquelas que serão encontradas no uso industrial/comercial.

O dispositivo a ser utilizado neste trabalho pode possibilitar o estudo de ciclos continuados de carga e descarga com pressões compreendidas entre 0,1 e 4 MPa. Tal dispositivo deve ainda permitir estudar os efeitos de outros parâmetros (velocidades de carga e descarga, troca de calor com o ambiente) nas quantidades disponibilizadas e estocadas no vaso de armazenamento. Nestes testes, deverá ser utilizado tanto metano puro quanto gás natural.

É importante que o dispositivo disponha de instrumentação para monitorar as vazões de carga e descarga, bem como a pressão e distribuição de temperatura no interior do vaso. Esses dados serão importantes na validação do modelo de simulação desenvolvido.

O vaso protótipo e o restante do seu aparato, inicialmente instalados no Centro de Tecnologia do Gás (CTGÁS, Natal - RN), foram montados para o levantamento de dados de carga e descarga constam principalmente de um vaso cilíndrico contendo o adsorvente monitorado por sensores de pressão e temperatura. Na [Tabela III.4](#) encontram-se os principais dados técnicos do equipamento.

Tabela III. 4 – Informações técnicas sobre o vaso de armazenamento.

-	Fabricação e testes conforme norma ASME VIII, divisão 1
-	Material:
-	Meio-corpo: aço qualificado conforme norma ASTM A 414 GR. D
-	Corpo Intermediário: aço qualificado conforme norma ASTM A 414 GR. D
-	Material dos Flanges: aço SAE-1015/20
Espessura:	3,08 mm
Capacidade Volumétrica:	30 litros
Pressão de Serviço:	40 kgf/cm ²
Pressão de teste:	52 kgf/cm ²
Temperatura de operação:	25 °C

O cilindro foi confeccionado com aço carbono de 3,08 mm de espessura e 30 litros de capacidade preenchido com carvão ativado. Dispõe de 6 flanges de ¼ pol NPT para instalação dos sensores de temperatura e pressão. Um tubo concêntrico de 1 pol de diâmetro interno, contendo 40 furos de diâmetro de 3 mm foi instalado para fazer a alimentação e descarga de gás ao cilindro. A [Figura III.4](#) expõe uma imagem do cilindro protótipo para armazenamento de GNA e a [Figura III.5](#) exhibe os detalhes internos do vaso e posicionamento dos sensores.



Figura III. 4 – Cilindro para armazenamento de GNA.

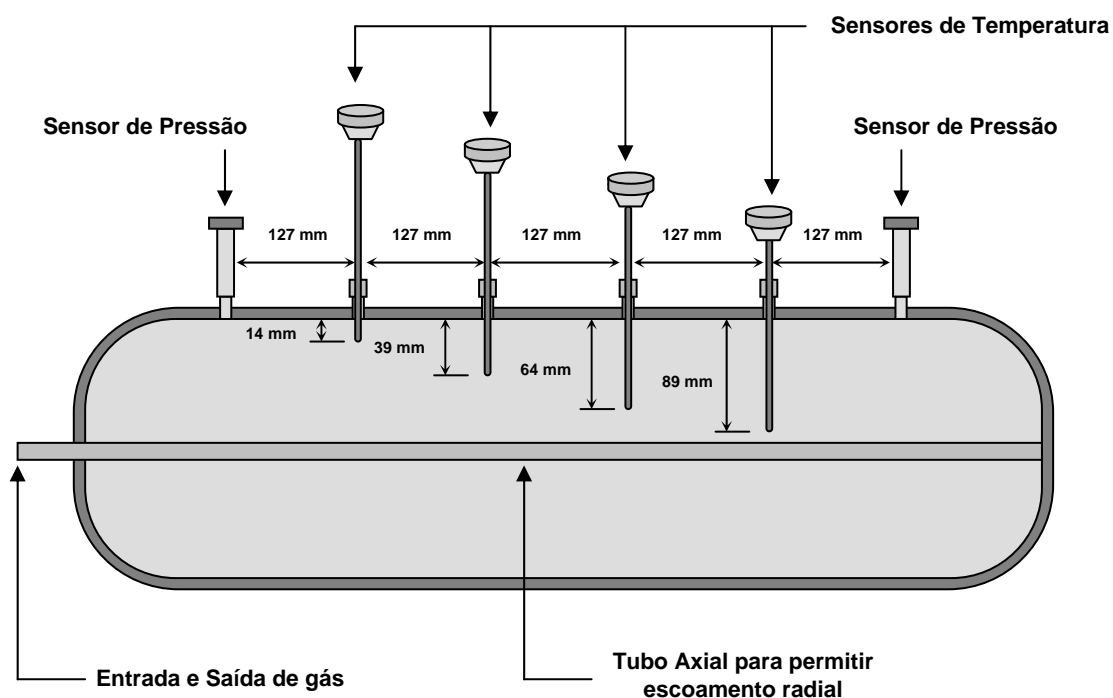


Figura III. 5 – Detalhes do vaso e posicionamento dos sensores.

O sistema foi instalado conforme a ilustração mostrada na [Figura III.6](#). Quatro termopares distribuídos através do vaso distante um do outro de 12,7 cm e com profundidades de 14 mm, 39 mm, 64 mm e 89 mm foram utilizados para registrar a distribuição de temperatura no vaso. Dois transdutores de pressão foram utilizados para registrar a pressão no interior do vaso em duas posições axiais diferentes distantes 63,5 cm uma da outra. A quantidade de gás armazenada é medida com uma balança (Mettler) com 150 kg de capacidade e resolução de 50 g. Um sistema de aquisição e registro das variáveis (temperatura, pressão e massa armazenada) composto de uma unidade microprocessada é usado com um *data logger* para aquisição dos dados em tempo real.

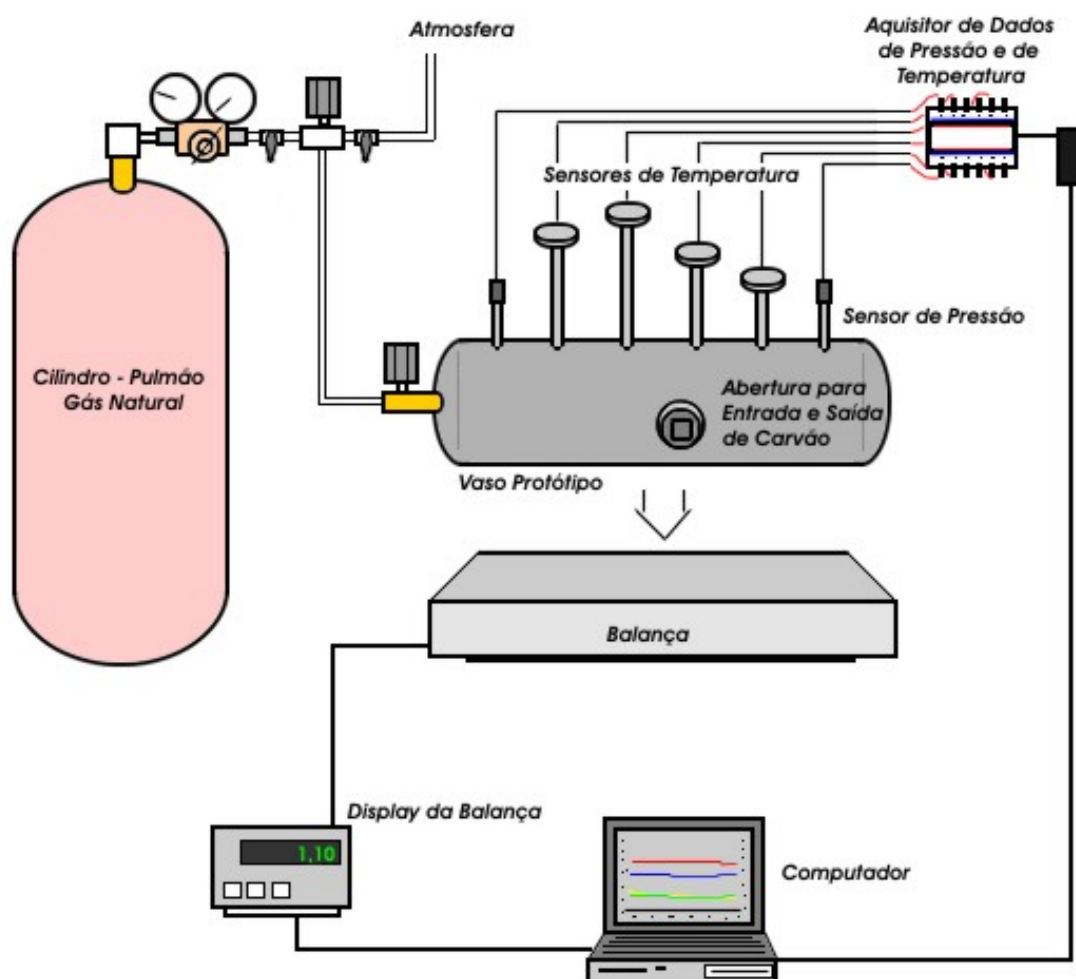


Figura III. 6 – Esquema de disposição do sistema piloto de adsorção de GNA.

III. 2. Métodos

A análise de ciclos de carga e descarga em vasos de armazenamento de GNA requer o conhecimento de uma série de propriedades da partícula e do leito adsorvente. Estas propriedades estão relacionadas à estrutura física da partícula (características texturais), ao comportamento termodinâmico das fases envolvidas no processo adsorativo, ao material do vaso, entre outras. Uma das características mais importantes do leito é a capacidade de adsorção, determinada através de isothermas de equilíbrio de adsorção, mas além desta, outras propriedades são extremamente importantes na avaliação de um processo de armazenamento de gás natural: a densidade de empacotamento, o calor de adsorção, a porosidade do leito, porosidade das partículas, calor específico do sólido (carvão), calor específico do gás, calor específico do material do vaso, condutividade térmica do leito e o coeficiente de transferência de calor por convecção na superfície externa do vaso.

Nesta seção são descritos os procedimentos experimentais utilizados na determinação de alguns dos parâmetros utilizados na avaliação de um sistema de armazenamento de gás natural, relacionados com a natureza do adsorvente, quais sejam: isothermas de equilíbrio, características texturais (área superficial, volume e tamanho de poros, etc.) do adsorvente, densidade de empacotamento, porosidade da partícula, porosidade do leito e o calor de adsorção. As outras variáveis térmicas necessárias (calor específico do sólido, calor específico do gás, calor específico do material do vaso, condutividade térmica do leito e o coeficiente de transferência de calor por convecção na superfície externa do vaso) serão determinadas a partir de dados e correlações da literatura.

III. 2.1. Propriedades da Partícula Adsorvente

III. 2.1.1. Determinação da Área Superficial Específica

Dentre as características texturais mais citadas na literatura destaca-se a área superficial específica de um sólido adsorvente. Normalmente está relacionada com a disponibilidade de sítios ativos para adsorção, levando a crer que, numa análise individual, quanto maior a área superficial específica, mais moléculas tenderão a ser adsorvidas.

É usualmente calculada através da equação de BET na sua forma linear ([Equação III.1](#)) que, num gráfico de $(p/p^0)/n(1-(p/p^0))$ versus p/p^0 , permite o cálculo do número de mols (n_m) ou volume adsorvido (v_m) numa monocamada completa.

$$\frac{\left(\frac{p}{p^0}\right)}{n\left(1-\left(\frac{p}{p^0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C}\right)\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (\text{III.1a})$$

$$\text{ou} \quad \frac{\left(\frac{p}{p^0}\right)}{v\left(1-\left(\frac{p}{p^0}\right)\right)} = \frac{1}{v_m C} + \left(\frac{C-1}{v_m C}\right)\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (\text{III.1b})$$

onde p é a pressão do adsorbato, p^0 é a pressão de saturação na temperatura do experimento, n é o número de mols adsorvido, v é o volume adsorvido e C é uma constante empírica da equação.

Após este procedimento o valor de n_m é substituído na [Equação III.2](#).

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

onde 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 $0,162 \text{ nm}^2$.

Assim, para o caso do nitrogênio, temos:

$$\frac{a_{BET}}{\text{m}^2 \text{g}^{-1}} = 0,097 \cdot \frac{n_m}{\mu \text{mol g}^{-1}} \quad (\text{III.3})$$

ou

$$\frac{a_{BET}}{\text{m}^2 \text{g}^{-1}} = 4,35 \cdot \frac{v_m}{\text{cm}^3 \text{g}^{-1}} \quad (\text{III.4})$$

III. 2.1.2. Determinação do Volume Total de Poros

O volume total de poros 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 (n), aplica-se a [Equação III.5](#).

$$V_p = n \cdot \frac{M}{\rho_{\text{N}_2}} \quad (\text{III. 5})$$

onde M é a massa molar do N_2 ($28,09 \text{ g.mol}^{-1}$) e ρ é a densidade do nitrogênio líquido ($0,809 \text{ g.cm}^{-3}$).

III. 2.1.3. Determinação do Volume de Microporos (Rouquerol et al., 1999)

Dubinin realizou importantes estudos relacionados ao preenchimento de microporos. Sua abordagem foi baseada na teoria potencial de Polanyi, na qual as isotermas de adsorção foram expressas na forma de uma curva característica independente da temperatura.

Em 1947 Dubinin e Radushkevich formularam uma equação para esta curva característica em termos do preenchimento fracional, V/V_0 , do volume total que pode ser adsorvido, V_0 . Esta relação é usualmente expressa de acordo com a [Equação III.6](#).

$$V/V_0 = \exp[-(A/E)^2] \quad (\text{III.6})$$

onde A é uma representação da afinidade de adsorção conhecida como “potencial de adsorção” de Polanyi.

$$A = -RT \ln(p/p^0) \quad (\text{III.7})$$

e E é a energia característica para um dado sistema.

A equação da isoterma é obtida combinando e rearranjando as [Equações III.6 e III.7](#):

$$\log_{10}\left(\frac{V}{V_0}\right) = -D \cdot \log_{10}^2\left(\frac{p^0}{p}\right) \quad (\text{III.8})$$

Conhecida como a equação de Dubinin-Radushkevich, DR, na sua forma usual, sendo D uma constante dependente do sistema.

A [Equação III.8](#) pode ser rearranjada e expressa em termos de massa ao invés de volume:

$$\log_{10}(W) = \log_{10}(W_0) - D \log_{10}^2(p^0/p) \quad (\text{III.9})$$

onde W é a massa adsorvida na pressão p e W_0 é a massa total que o material pode adsorver.

De acordo com a teoria DR, um gráfico de $\log_{10}(W)$ versus $\log_{10}^2(p^0/p)$ deve ser linear com inclinação D e coeficiente linear $\log_{10}(W_0)$. O valor do volume de microporos

corresponde, então, ao volume ocupado pela massa de nitrogênio adsorvida nos microporos na temperatura do ensaio experimental (77 K).

III. 2.1.4. Determinação do Tamanho Médio de Poros

O tamanho médio de poros é um parâmetro, assim como outros, automaticamente calculado pelo *software* Autosorb-1 MP e gerado num relatório. O conhecimento de seu valor tem importância na comparação de amostras adsorventes, visto que como comentado anteriormente, a capacidade de adsorção de uma determinada substância é influenciada pelo tamanho e distribuição dos poros acessíveis da partícula adsorvente.

Para fins práticos, o tamanho ou diâmetro médio de poros é dado por:

$$d_p = 4 \cdot \frac{V_p}{a_{BET}} \quad (\text{III.10})$$

sendo V_p o valor do volume total de poros e a_{BET} o valor da área superficial específica.

III. 2.1.5. Porosidade da Partícula

A porosidade de uma partícula sólida (ε_c) é dada pela relação entre o volume total de poros acessíveis e o volume aparente da partícula. Este último é calculado pela soma do volume específico de sólidos e o volume de vazios (total de poros), o cálculo do volume específico de sólidos ainda será descrito (“isoterma” de He). Desta forma:

$$\varepsilon_c = \frac{V_p}{V_p + V_s} \quad (\text{III.11})$$

III. 2.2. Propriedades do Leito Adsorvente

III. 2.2.1. Densidade de Empacotamento

A densidade de empacotamento (ρ_b) de um leito teórico de uma amostra de carvão ativado é, normalmente, determinada através da pesagem de uma porção de carvão de volume aparente conhecido, o qual é medido com auxílio de uma vidraria graduada (e.g.: proveta).

São feitas várias medições de massa e volume, sendo a média das razões o valor do parâmetro que se deseja calcular.

Para o presente caso, temos que determinar mais precisamente qual a massa de carvão contida no interior do vaso protótipo. Como não se podia garantir que todo este volume interno será devidamente preenchido, foi estabelecido que a densidade de empacotamento seja a razão entre a massa de carvão regenerado carregada no reservatório e o volume interno do mesmo.

III. 2.2.2. Porosidade do Leito e Porosidade Total

Deve-se entender por porosidade do leito, ε_b , a fração de volume de vazios entre as partículas de adsorvente, através do qual percorre a fase fluida, em relação ao volume total do leito. Se ρ_b é a densidade de empacotamento do leito, seu inverso, $1/\rho_b$, representa o volume específico (por massa de adsorvente) do leito. Assim a porosidade pode ser dada por:

$$\varepsilon_b = \frac{V_{in}}{1/\rho_b} \quad (\text{III.12})$$

onde V_{in} é o volume específico do espaço interparticlar, de difícil determinação direta.

Porém, o volume específico do leito pode ser dado pela soma dos volumes específicos da porção real de sólidos (V_s), do total de poros no interior do adsorvente (V_p) e do espaço interpartículas (V_{in}):

$$\frac{1}{\rho_b} = V_s + V_p + V_{in} \quad (\text{III.13})$$

Rearranjando:

$$\varepsilon_b = 1 - \rho_b \cdot (V_s + V_p) \quad (\text{III.14})$$

Para qual os termos ρ_b , V_s e V_p podem ser mais facilmente determinados.

Já a porosidade total, ε_T , engloba o volume de vazios intraparticular, dado por V_p . Assim:

$$\varepsilon_T = \frac{V_{in} + V_p}{1/\rho_b} \quad (\text{III.15})$$

E, desta forma, após os devidos rearranjos:

$$\varepsilon_T = 1 - \rho_b \cdot (V_s) \quad (\text{III.16})$$

III. 2.3. Determinação do Equilíbrio de Adsorção Monocomponente

III. 2.3.1. Método Gravimétrico

As isotermas de adsorção são obtidas pelo método gravimétrico, utilizando uma microbalança de suspensão magnética, ver [Figura III.7](#). O procedimento experimental utilizado na determinação das isotermas de adsorção das amostras de adsorvente consiste das seguintes etapas:

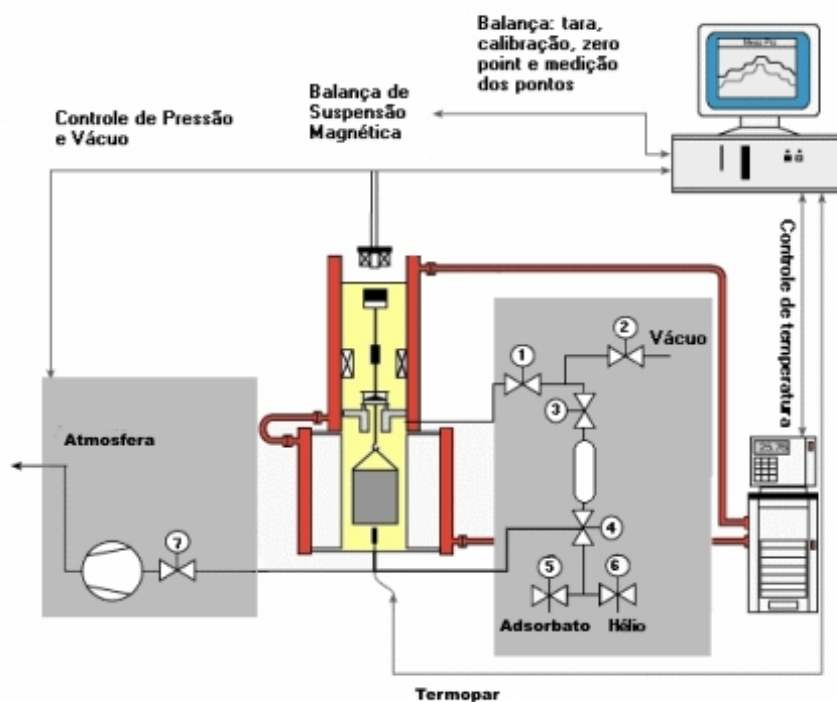


Figura III. 7 – Desenho esquemático da microbalança de suspensão magnética e sistema de gases.

1. Regeneração da amostra de adsorvente

A amostra é colocada no interior da célula de medidas, após o que a temperatura da célula é elevada até cerca de 100 °C, por meio do sistema de aquecimento elétrico da balança. As válvulas 1 e 3 (ver [Figura III.7](#)) estão fechadas, enquanto as válvulas 2 e 6 estão abertas. Com auxílio da bomba de vácuo, a amostra é desgaseificada a fim de remover quaisquer

espécies químicas que tenham sido anteriormente adsorvidas. Este procedimento de regeneração é monitorado através da observação da perda de massa da amostra. Quando a massa da amostra pára de decrescer, sua massa é registrada (a massa de adsorvente isento de gás) e o adsorvente está “ativado” ou “regenerado”. Em seguida, ajusta-se a temperatura para a temperatura de medição da isoterma (usualmente de 10 a 60 °C). Esta etapa de regeneração leva cerca de seis horas.

2. Ensaio de equilíbrio de adsorção

- a) Tendo sido atingida a temperatura desejada, as válvulas 6, 3 e 2 serão abertas, a fim de se fazer vácuo no cilindro-pulmão e na célula de medição;
- b) Em seguida, fecham-se as válvulas 6, 3 e 2 e abre-se a válvula 5, a fim de gerar uma pressão de gás adsorbato, p_1 , no interior do cilindro;
- c) Fecha-se a válvula 5 e abrem-se as válvulas 3 e 6 para que a célula de medidas chegue a um novo valor de pressão de gás em seu interior. Registra-se a pressão, temperatura e o ganho de peso sofrido pela amostra como consequência da pressão de gás circundante. Quando a massa da amostra não mais variar, a quantidade adsorvida em equilíbrio com a pressão parcial é registrada e a quantidade de gás adsorvido será calculada por um procedimento descrito na seção posterior;
- d) Fecha-se a válvula 6, incrementa-se a pressão no cilindro-pulmão e repete-se o procedimento descrito nos itens c e d. Pretende-se medir pontos desde vácuo (10^{-4} Torr) até aproximadamente 70 bar. As etapas descritas de (a) a (d) consomem cerca de 12 horas.
- e) Depois que o último ponto da isoterma é medido, a pressão é então reduzida passo a passo e uma isoterma de dessorção é realizada. Neste caso, segue-se o mesmo procedimento descrito anteriormente, mas fazendo o caminho de volta, ou seja, efetuando degraus negativos de pressão desde a pressão máxima atingida no ensaio de adsorção até uma pressão próxima a zero absoluto. Esta etapa tem por objetivo verificar se há histerese (ou seja, o ramo de adsorção é diferente do ramo da dessorção) e se a adsorção é efetivamente reversível. A próxima isoterma pode então ser iniciada reativando-se o adsorvente ou removendo-o para que um novo adsorvente possa ser analisado.

Vale notar que, à medida que a pressão é elevada, a contribuição da força empuxo se torna cada vez mais acentuada e eventualmente pode superar a força gravitacional atuante sobre a amostra.

III. 2.3.2. Tratamento dos Dados de Equilíbrio

O tratamento matemático dos dados fornecidos pela balança constitui um ponto de grande importância para se chegar a valores de parâmetros de maior interesse para análise das características do carvão.

O *software* que comunica a balança ao computador cria uma série de arquivos, nos quais estão contidos todos os dados necessários de cada experimento, tais como pressão, temperatura, massa medida, etc. Estes arquivos dispõem tais dados em colunas de variáveis, sendo que cada linha representa um ponto medido durante uma corrida experimental.

Destes dados, podemos verificar como varia a massa medida de acordo com a pressão de gás aplicada no sistema em uma temperatura praticamente constante.

Várias publicações (Sircar, 1985; Myers et al., 1997; Staudt et al., 1997) mostraram que as técnicas comumente usadas para medidas de equilíbrio de adsorção permitem apenas determinar a diferença entre a massa de adsorbato (quantidade absoluta) e o produto do volume do adsorbato pela densidade da atmosfera de gás ao redor do adsorvente, ou seja, a quantidade adsorvida em excesso (Equação II.7).

Focalizando nas medidas pelo método gravimétrico, as quantidades medidas no sistema experimental montado são: a massa total suspensa (m_T), a variação de massa (Δm), a pressão p e a temperatura T . Devido aos efeitos de empuxo que agem sobre o adsorvente e sobre os componentes da balança que sustentam a amostra, a variação de massa (por unidade de massa de adsorvente) registrada pela balança é dada por:

$$\Delta m(p, T) = m_A(p, T) - (V + V_b) \cdot \rho(p, T) \quad (\text{III.17})$$

Nesta equação m_A é a massa de adsorbato, V é o volume de gás (por massa de adsorvente) deslocado pela amostra de adsorvente e V_b é o volume característico dos componentes suspensos da balança que sustentam a amostra, que é determinado por uma medida de calibração com o porta-amostra vazio. A utilização deste volume na Equação III.17 permite encontrar a chamada massa reduzida do adsorbato, Ω :

$$\Omega(p, T) = \Delta m(p, T) + V_b \cdot \rho(p, T) = m_A(p, T) - V \cdot \rho(p, T) \quad (\text{III.18})$$

Para obter a quantidade de interesse, a massa de adsorbato m_A , a partir dos dados registrados, a correção dos efeitos do empuxo, devido a V e V_b , deve ser feita:

$$m_A(p, T) = \Omega(p, T) + V \cdot \rho(p, T) = \Delta m(p, T) + (V_b + V) \cdot \rho(p, T) \quad (\text{III.19})$$

A [Equação III.19](#) pode ser usada de duas maneiras:

a) Determinação da quantidade adsorvida em excesso.

Neste caso, V é o volume específico do adsorvente (V_s):

$$m_{ex}(p, T) = \Delta m(p, T) + (V_b + V_s) \cdot \rho(p, T) \quad (\text{III.20})$$

Esta relação será usada para determinar o calor isostérico de adsorção.

b) Para determinar a quantidade adsorvida absoluta.

Neste caso V é a soma do volume específico do adsorvente com o volume da fase adsorvida por unidade de massa de adsorvente ($V_s + V_A$):

$$m_A(p, T) = \Delta m(p, T) + (V_b + V_s + V_A) \cdot \rho(p, T) \quad (\text{III.21})$$

A quantidade absoluta encontrada através desta relação será usada para determinar os valores dos coeficientes da equação do virial ([item III.2.4](#)). Nesta equação o volume V foi substituído:

$$V = V_s + V_A = V_s + \frac{m_A(P, T)}{\rho_{ads}(P, T)} \quad (\text{III.22})$$

O volume específico do carvão ativado (volume de sólidos), V_s , é usualmente determinado através de uma corrida experimental com hélio, que não é adsorvido pelo carvão nas condições utilizadas neste estudo. O volume da fase adsorvida será estimado conforme três abordagens.

Para descontar a força empuxo em uma amostra de adsorvente, é necessário, pois, tomar as seguintes medidas:

1) Calcular o empuxo sobre o volume dos componentes da balança que sustentam a amostra: numa corrida experimental na ausência de adsorvente, denominada corrida “em branco”, não haverá massa adsorvida nem volume de sólidos, sendo assim a balança registrará $\Delta m = -\rho \cdot V_b$, onde ρ é a densidade do gás, conhecida para várias condições de temperatura e pressão através da literatura e V_b é o volume dos componentes da balança que sustentam a amostra calculado pela inclinação do gráfico $-\Delta m$ versus ρ .

2) Calcular o volume de sólido da amostra: utilizando-se hélio numa outra corrida experimental com a presença do adsorvente, a balança registrará $\Delta m = -\rho \cdot (V_b + V_s)$ pois este gás não é adsorvido (nas condições usadas) e assim não haveria massa adsorvida. Como agora a inclinação da curva $-\Delta m$ versus ρ é a dada pela soma de $V_s + V_b$, V_s (volume específico de sólidos) é calculado subtraindo-se o então conhecido valor de V_b .

3) Calcular o volume da fase adsorvida e a quantidade adsorvida absoluta: faz-se através de um tratamento de dados da isoterma obtida segundo uma das três abordagens, descritas a seguir:

3.1) Procedimento de Dreisbach et al. (2002):

Neste procedimento, a densidade da fase adsorvida é constante a uma dada temperatura e utiliza-se uma expressão analítica (modelo de isoterma) para expressar $m(p, T)$ em função de $\rho(p, T)$:

$$\begin{aligned} \Delta m(p, T) &= m_{ana}(p, T) - (V + V_b) \cdot \rho(p, T) = \\ &= m_{ana}(p, T) - (V_b + V_s + \frac{m(p, T)}{\rho_{ads}}) \cdot \rho(p, T) \end{aligned} \quad (III.23)$$

3.2) Procedimento de Dreisbach et al. (2002) com uso da equação de Dubinin-Astakhov:

Propõe-se traçar os dados de $m(p, T)$ versus $\rho(p, T)$, obtidos pela primeira abordagem, segundo a Equação de Dubinin-Astakhov (DA) na sua forma linearizada:

$$\ln[m(p, T)] = \ln[V_{mic} \rho_{ads}(T)] - D \ln^d(p^0/p) \quad (III.24)$$

onde d está relacionado à distribuição de poros da amostra adsorvente e D é uma constante da equação de DA.

Como destacado por Araújo (2004), o metano se encontra em condições acima do ponto crítico nos experimentos conduzidos neste trabalho e, desta maneira, seria impróprio utilizarmos a pressão de saturação p^0 . No entanto, as interações adsorvente-adsorbato são capazes de conduzir o gás em estado supercrítico a um estado de “quase” vapor (Kaneko et al., 1992). Desta maneira, adotamos a seguinte estimativa fenomenológica de p^0 para um gás supercrítico (Dubinin, 1975):

$$p^0 = p_c (T/T_c)^2 \quad (\text{III.25})$$

sendo p_c e T_c a pressão e temperatura críticas, respectivamente, do adsorbato.

O coeficiente linear da reta obtida permite calcular ρ_{ads} , de posse do volume de microporos da amostra (V_{mic}). Excluindo ρ_{ads} dos parâmetros de ajuste, realizam-se atualizações dos parâmetros da isoterma, segundo a primeira abordagem, até que os mesmos não variem.

3.3) Procedimento de Do e Do (2003):

Nesta abordagem, o volume da fase adsorvida é constante a uma dada temperatura e utiliza-se uma expressão analítica (modelo de isoterma) para expressar $m(p,T)$ em função de $\rho(p,T)$.

$$\Delta m(p,T) = m_{ana}(p,T) - [V_b + V_s + V_A] \cdot \rho(p,T) \quad (\text{III.26})$$

Nos três casos, m_{ana} é uma função analítica para a isoterma de adsorção. Os parâmetros dessa função e a densidade da fase adsorvida (abordagens 1 e 2) ou o volume da fase adsorvida (abordagem 3) são determinados ajustando-se os dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados por iterações Levenberg-Marquardt.

Dois modelos de isotermas foram utilizados: a isoterma de Tóth e a isoterma Unilan, as quais de acordo com estudos anteriores (Araújo, 2004), são apropriadas para descrever o equilíbrio de adsorção com isotermas do tipo I, característica da adsorção de gases supercríticos em carvões ativados microporosos. As isotermas são representadas em função da densidade da fase gasosa ao invés da pressão, para simplificar o procedimento de desconto do empuxo nos experimentos gravimétricos.

Isoterma de Tóth: A isoterma de Tóth é do tipo I, leva em conta a heterogeneidade do adsorvente e é muito utilizada para adsorção de hidrocarbonetos em carvões (Tóth, 1984):

$$m_{ana} = m_{\infty} \cdot \frac{\rho(p,T)}{\left[\frac{1}{b} + (\rho(p,T))^{\alpha} \right]^{\frac{1}{\alpha}}} \quad (\text{III.27})$$

Isoterma Unilan: A isoterma Unilan é um modelo empírico que leva em conta a heterogeneidade da topografia da superfície (Do, 1998):

$$m_{ana} = \frac{1}{2 \cdot \alpha} \cdot \ln \left[\frac{1 + b \cdot e^{\alpha} \cdot \rho(p,T)}{1 + b \cdot e^{-\alpha} \cdot \rho(p,T)} \right] \quad (\text{III.28})$$

Substituindo as Equações III.27 ou III.28 nas equações III.23 ou III.26, obtemos o modelo de ajuste dos pontos experimentais. Desta forma, os valores numéricos dos quatro parâmetros do modelo (b , m_{∞} , α e ρ_{ads} ou V_A) são então determinados ajustando-se o Δm medido à equação do modelo, pelo método dos mínimos quadrados usando iterações Levenberg-Marquardt.

III. 2.4. Determinação dos Coeficientes do Virial

Para realizar as simulações do vaso protótipo de armazenamento, necessitaremos expressar a quantidade armazenada no carvão em função da temperatura e da pressão de uma forma mais simples possível. A equação do Virial (Equação III.29) é capaz de suprir esta necessidade.

$$\ln \frac{p}{q} = \left(k_1 + \frac{k_2}{T} \right) + \left(k_3 + \frac{k_4}{T} \right) q \quad (\text{III.29})$$

As relações entre q (quantidade adsorvida) e p (pressão) são obtidas pelas isotermas em várias temperaturas, desta forma ajustamos todos os pontos experimentais num gráfico $\ln(p/q)$ versus q com dependência de T e encontramos os valores das constantes (k_1 , k_2 , k_3 e k_4).

III. 2.5. Densidade de Armazenamento e Disponibilidade

Nem todo gás que entra no vaso de armazenamento será adsorvido, parte dele se encontrará comprimida no volume de vazios acessíveis pelo mesmo. A densidade de armazenamento é a expressão da quantidade de gás realmente armazenada no leito adsorvente por unidade de volume do vaso. Para fins práticos, mais interessante que a capacidade ou densidade de armazenamento é a quantificação do volume ou massa de gás que um determinado leito adsorvente consegue disponibilizar para o uso final. Devido à existência de diferentes propriedades e afinidade por gás apresentadas por diversos adsorventes, uns tenderão a reter mais que outros numa dada condição de temperatura e pressão. O parâmetro disponibilidade (ou *delivery*) foi sugerido para esta determinação de fins práticos e é definida como a quantidade de gás que é liberada do adsorvente quando a pressão é reduzida para a pressão de uso (atmosférica) apresentando dimensões v/v.

A massa armazenada é calculada através da soma da massa adsorvida em excesso (m_{ex}), que por sua vez é medida experimentalmente (seção III.2.3.2), com a massa de gás comprimida nos espaços vazios interparticulares e no interior dos poros da partícula (volume de vazios – V_v).

$$m_{arm}(p, T) = m_{ex}(p, T) + (V_v) \cdot \rho(p, T) \quad (III.30)$$

Num dado leito o volume específico total de vazios (referenciado na seção III.2.2.2) é dado pela diferença entre o volume específico total do leito e o volume específico de sólidos.

$$V_v = \frac{1}{\rho_b} - V_s \quad (III.31)$$

Substituindo na [Equação III.30](#), o valor da massa de gás armazenada é calculado por:

$$m_{arm}(p, T) = m_{ex}(p, T) + \left(\frac{1}{\rho_b} - V_s \right) \cdot \rho(p, T) \quad (III.32)$$

A densidade de armazenamento, em unidades de massa por volume, é simplesmente a razão da massa armazenada pelo volume interno de reservatório, V .

$$M_{arm}(p, T) = \frac{m_{arm}(p, T)}{V} = \frac{m_{ex}(p, T) + (1/\rho_b - V_s) \cdot \rho(p, T)}{V} \quad (III. 33)$$

Como V é igual ao inverso de ρ_b , a [Equação III.33](#) é simplificada:

$$M_{arm}(p, T) = m_{arm}(p, T) \cdot \rho_b = m_{ex}(p, T) \cdot \rho_b + (1 - V_s \cdot \rho_b) \cdot \rho(p, T) \quad (\text{III.34})$$

Para expressar essa densidade em volume de gás (STP $\rightarrow 20^\circ\text{C}$ e 1 atm) por unidade de volume (V_{arm}), multiplica-se esse valor pelo volume específico do gás nas STP (p_0, T_0). A densidade de armazenamento nessas unidades será então:

$$V_{arm}(p, T) = \frac{R \cdot T_0}{M \cdot p_0} \cdot m_{arm}(p, T) \cdot \rho_b \quad (\text{III.35})$$

Para o cálculo da disponibilidade, subtrai-se do volume de gás que fica retido na temperatura de armazenamento o volume que fica retido na pressão final de uso ($p \approx 1$ atm). Desta forma, a expressão para a disponibilidade isotérmica a temperatura T será:

$$D_{arm} = \frac{R \cdot T_0}{M \cdot p_0} \rho_b \cdot [m_{arm}(p, T) - m_{arm}(p_0, T)] \quad (\text{III.36})$$

Dispondo dos valores de cada um dos parâmetros nas equações acima a densidade e disponibilidade de armazenamento podem ser calculadas em várias condições de pressão e temperatura.

III. 2.6. Calor Isostérico de Adsorção

O calor isostérico de adsorção é calculado através de algumas etapas, a partir das isotermas de massa adsorvida em excesso para uma dada amostra adsorvente.

Num gráfico m_{ex} versus p determinam-se os valores de p correspondentes a cada massa de excesso constante para cada temperatura. Logo após, um gráfico $\ln p$ versus $1/T$ é plotado para exibir as isosteras de adsorção.

De acordo com a [Equação III.37](#), a inclinação das isosteras para uma massa de excesso constante equivale ao valor de $\Delta H_{ads} / R$.

$$\Delta H_{ads} = R \cdot \left(\frac{\partial}{\partial (1/T)} \ln(p) \right)_{m_{ex}} \quad (\text{III.37})$$

Assim, o calor isostérico de adsorção é calculado multiplicando-se o valor desta inclinação pelo valor da constante dos gases ideais, R , na unidade desejada.

III. 2.7. Ensaios de Carga e Descarga no Vaso Protótipo

Nesta seção são descritos os procedimentos experimentais utilizados nos ensaios de carga e descarga do vaso de armazenamento. O objetivo é determinar experimentalmente o comportamento da temperatura, pressão e massa armazenada com o tempo. Os dados obtidos serão comparados com os resultados simulados por um modelo matemático.

O procedimento experimental foi estabelecido como se segue:

- No início de cada etapa, o vaso de armazenamento é carregado com N₂ e esvaziado pelo menos por três vezes para remover GN ou contaminantes retidos na pressão atmosférica. A seguir, o vaso é degaseificado a uma pressão de vácuo (10^{-4} Torr);
- Após a temperatura ser uniformizada no interior do vaso, a válvula reguladora do cilindro de gás natural é ajustada para a pressão de 35 bar;
- Abre-se a válvula de alimentação do cilindro e registra-se a evolução das variáveis monitoradas (pressão, temperatura e massa armazenada);
- Quando a temperatura no cilindro se uniformiza, ou seja, os quatro termopares marcam aproximadamente o mesmo valor de temperatura (ambiente), temos a indicação do final do ciclo de carga. Então, fecha-se a válvula do cilindro de gás e gera-se um fluxo de gás para o ambiente, descarregando-se o gás do cilindro protótipo (início do ciclo de descarga). Novamente registra-se a evolução das variáveis monitoradas;
- Finalizados os procedimentos de carga e descarga, os relatórios com os dados das variáveis de interesse são obtidos com a finalidade de compará-los com os resultados simulados;

III. 2.8. Modelagem e Simulação do Sistema

A descrição da dinâmica dos ciclos de carga e descarga de um reservatório de GNA tem sido objeto de estudo de alguns pesquisadores nos últimos anos (Mota et al., 1995; Mota et al., 1997a; Mota et al., 1997b; Mota, 1999; Vasiliev et al., 2000; Biloé et al., 2001b; Biloé et al. 2002; Pupier et al., 2005; Basumatary et al., 2005; Yang et al., 2005). A modelagem normalmente se baseia na formulação de balanços de massa e de energia para o sistema, com um maior ou menor grau de detalhamento quanto aos fenômenos de transferência envolvidos.

Na aplicação prática de armazenamento de gás natural por adsorção, o adsorvente é contactado pelo gás, que é deslocado para o interior de um leito empacotado. A dinâmica global do sistema (incluindo o equilíbrio e o transporte em cada partícula e a dinâmica do próprio leito como um todo) é que irá controlar o desempenho final do processo.

O modelo matemático utilizado aqui para descrever o processo de carga e descarga de gás natural em um leito de carvão ativado considera a situação de equilíbrio local, isto é, despreza todas as resistências intraparticulares e resistências de filme, tanto para transferência de massa, como para transferência de calor. Com esta hipótese, não há necessidade de aplicar balanços de massa e energia diferenciados para a fase fluida não adsorvida e para o adsorvente.

Por outro lado, um simples e eficiente procedimento para minimizar os efeitos térmicos, é permitir que o escoamento no leito seja essencialmente radial (Chang e Talu, 1996). Isto pode ser conseguido fazendo a alimentação ou a descarga do vaso por meio de um pequeno cilindro perfurado instalado no centro do vaso.

A resposta dinâmica do vaso de adsorção é, portanto, dada pela solução simultânea das equações dos modelos, na forma $c(r,t)$, $T(r,t)$, $P(r,t)$ e $q(r,t)$, sujeitas às condições de contorno e iniciais impostas ao leito de carvão.

A Figura III.8 ilustra o sistema de estudo. Ele consiste de um tanque cilíndrico cheio de partículas de um adsorvente poroso. O gás entra e deixa o tanque através de um pequeno cilindro perfurado concêntrico ao cilindro maior. Nesta configuração, o fluxo de gás é essencialmente radial no interior do cilindro. Chang e Talu (1996) realizaram estudos relacionados ao comportamento dinâmico de vasos para armazenamento de GNA e constataram que esta conformação geométrica é mais eficiente para a redução dos efeitos térmicos envolvidos nos processos de descarga e conseqüente maximização da quantidade disponibilizada de gás. Para representar o comportamento do vaso, um modelo matemático foi formulado e resolvido de acordo com as propriedades do leito e os parâmetros de equilíbrio de adsorção do carvão medidos experimentalmente.

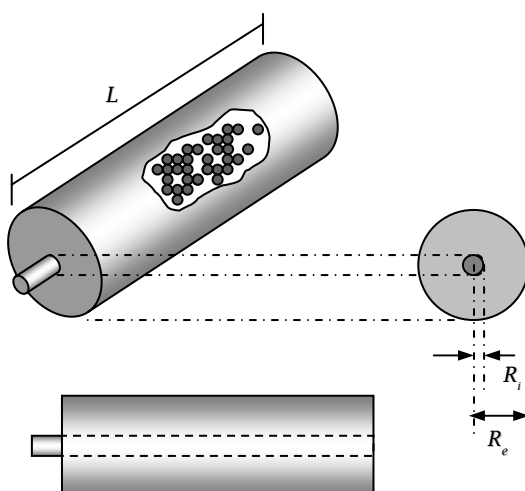


Figura III. 8 – Ilustração geométrica do modelo.

III. 2.8.1. Modelo Matemático de Simulação

A modelagem matemática desenvolvida neste trabalho baseia-se fundamentalmente em balanços de massa e energia em um volume de controle apropriado para um determinado componente (metano). Neste modelo, considera-se a pressão como uma variável, de forma que seja necessário considerar a equação da continuidade além do balanço energético. Assume-se que o gás escoar no leito adsorvente segundo a Lei de Darcy e que a fase não adsorvida comporta-se como um gás ideal. O modelo se aplica tanto para condições de carga e descarga lentas ou rápidas.

Equação da Continuidade:

O balanço de massa no volume de controle pode ser estabelecido analisando-se separadamente os termos de acúmulo e fluxo de massa por unidade de tempo e volume. O elemento de volume infinitesimal é tido como uma casca cilíndrica de espessura dr .

O termo de acúmulo de massa no volume infinitesimal é compreendido tanto pela fase gasosa fluida e a fase adsorvida do metano. Admite-se que a fase adsorvida se encontra nos menores poros (microporos) das partículas de carvão e que a fase fluida pode ser encontrada tanto nos demais poros quanto nos espaços interparticulares (vazios). Desta maneira, a massa de metano por unidade de volume na fase fluida é representada pelo produto da sua concentração mássica (c) pela porosidade total do meio (ε_T) e, a massa de metano por unidade

de volume na fase adsorvida é expressa pelo produto da densidade de empacotamento do leito (ρ_b) pela concentração de metano adsorvido por massa de carvão (q). Temos, então:

$$\text{Acúmulo: } \frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_T c + \rho_b q) \quad (\text{III.38})$$

A quantidade de massa que entra menos a que sai no volume é o divergente do produto da concentração pela velocidade superficial na área de fluxo:

$$\text{Fluxo: } \text{Massa que entra} - \text{Massa que sai} = -(\nabla \cdot c\vec{v}) \quad (\text{III.39})$$

O produto da concentração pela velocidade superficial é igual ao fluxo mássico do fluido:

$$\vec{G} = c\vec{v} \quad (\text{III.40})$$

Desta forma, finalizando o balanço de massa, temos a equação da continuidade:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_T c + \rho_b q) + \nabla \cdot \vec{G} = 0 \quad (\text{III.41})$$

Como detalhado anteriormente, toda a análise fenomenológica abordada neste modelo considera apenas metano como único componente da fase fluida. Foi observado nos experimentos de gravimetria que este gás apresenta elevada cinética e, desta forma, neste balanço de massa são desconsiderados os efeitos difusivos no interior da partícula adsorvente.

A velocidade de escoamento do fluido no volume de controle adotado, de uma forma generalizada, pode ser calculada pelo uso da equação de Ergun estendida para duas dimensões:

$$\vec{v} = -\frac{2\nabla p}{\alpha' + \sqrt{\alpha'^2 + 4\beta'c\|\nabla p\|}} \quad (\text{III.42})$$

onde:

$$\|\nabla p\| = \left[\left(\frac{\partial p}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial p}{\partial r} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{III.43})$$

$$\alpha' = 150(1 - \varepsilon_b)^2 \mu / (4\varepsilon_b^3 R_p^2) \quad (\text{III.44})$$

$$\beta' = 1.75(1 - \varepsilon_b) / (2\varepsilon_b^3 R_p) \quad (\text{III.45})$$

Na Equação de Ergun estão presentes considerações tanto para escoamento laminar (α') quanto para turbulento (β'). Como em nosso modelo o escoamento é radial e laminar, a equação se reduz para que seja levado em conta o gradiente de pressão (∇p) somente ao longo do raio e β' seja nulo. Esta redução nos conduz à equação de Darcy:

$$\vec{v} = -\frac{1}{\alpha'} \nabla p \quad (\text{III.46})$$

onde α' é a relação entre a viscosidade do gás e a permeabilidade do leito, expresso pela equação de Carman-Kozeny:

$$\alpha' = \frac{150 \cdot (1 - \varepsilon_b)^2 \cdot \mu}{4 \cdot \varepsilon_b^3 \cdot R_p^2} \quad (\text{III.47})$$

Para completar as análises, nos resta analisar a transferência de energia. Dentro das considerações do balanço, agora teremos o termo de geração de energia além dos termos de acúmulo e saldo, visto que a adsorção do metano irá liberar energia.

Equação da Energia:

O acúmulo de energia no volume de controle recebe as contribuições da energia acumulada tanto na fase fluida (metano) quanto na fase sólida (carvão). A parcela relacionada à fase fluida pode ser avaliada por:

$$E_{Ac_{fluida}} = \frac{\partial}{\partial t} ((\varepsilon_T c + \rho_b q) \cdot c_{pg} T) \quad (\text{III.48})$$

Como toda substância o carvão possui uma massa definida neste sistema, sendo assim ele é capaz de efetuar trocas térmicas com suas vizinhanças de uma forma mais ou menos eficaz dependendo de seu calor específico. Então, a energia acumulada nesta fase sólida pode ser calculada por:

$$E_{Ac_{sólido}} = \rho_b c_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{III.49})$$

A geração de energia neste sistema dependerá da quantidade de metano que será adsorvida numa determinada massa de carvão naquele volume de controle. Quanto mais exotérmico for o fenômeno, maior esta energia gerada deverá ser. Além desta forma, a energia poderá ser introduzida ao meio pelo trabalho de escoamento do fluido através do leito de

carvão. Este trabalho depende do gradiente de pressão e ocorre nos volumes vazios do sistema (por onde escoo o fluido). Então, a energia gerada no sistema pode ser dada por:

$$E_{Ger} = \rho_b \Delta H_{ads} \frac{\partial q}{\partial t} - \varepsilon_T \frac{\partial p}{\partial t} \quad (\text{III.50})$$

Devemos considerar, também, que a energia pode entrar e sair do sistema através de condução ou convecção. A primeira forma de transferência de calor relaciona-se à condutividade térmica do carvão e ao gradiente de temperatura e a convecção dependerá fundamentalmente da velocidade de escoamento e do calor específico da fase fluida. Como vimos para o balanço de massa, a integral do fluxo numa área equivale à integral do divergente deste fluxo no volume de controle. Temos, então, que:

$$E_{Entra} - E_{Sai} = \nabla \cdot (\vec{G} c_{pg} T - \lambda \nabla T) \quad (\text{III.51})$$

O balanço de energia para um elemento de volume infinitesimal do leito, considerando a transferência de calor pelo movimento do fluido, é representado pela equação:

$$\frac{\partial}{\partial t} ((\varepsilon_T c + \rho_b q) c_{pg} T) + \rho_b \Delta H_{ads} \frac{\partial q}{\partial t} - \varepsilon_T \frac{\partial P}{\partial t} + \rho_b c_{ps} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{G} c_{pg} T - \lambda \nabla T) = 0 \quad (\text{III.52})$$

A relação de equilíbrio é dada pela Equação do Virial:

$$\frac{p}{q} = \exp \left(\left(k_1 + \frac{k_2}{T} \right) + \left(k_3 + \frac{k_4}{T} \right) q \right) \quad (\text{III.53})$$

Condições Iniciais:

$$p = p_i, \quad T = T_i, \quad q = q(p_i, T_i) \quad \text{para } R_i \leq r \leq R_e, \quad t = 0 \quad (\text{III.54})$$

Condições de Contorno:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial r} \right|_r = 0 \quad \text{para } r = R_e \quad (\text{III.55})$$

Em $r = R_i$, podemos usar três condições para a carga e três para a descarga, dependendo de como os respectivos processos ocorram.

Para a Carga:

- 1) Se o cilindro é instantaneamente submetido a uma pressão p_{cg} (carga rápida):

$$p = p_{cg}, \text{ em } r = R_i \quad (\text{III.56})$$

- 2) Se a carga é feita a uma vazão mássica constante:

$$F_m = (2 \cdot \pi \cdot R_i \cdot L_b) \cdot (\vec{v} \cdot c) = (2 \cdot \pi \cdot R_i \cdot L_b) \cdot \left(-\frac{1}{\alpha'} \nabla p \right) \cdot c \text{ em } r = R_i \quad (\text{III.57})$$

onde F_m é o fluxo de massa no vaso durante a carga.

- 3) Se a carga é feita a uma vazão volumétrica constante:

$$F_v = (2 \cdot \pi \cdot R_i \cdot L_b) \cdot (\vec{v}) = (2 \cdot \pi \cdot R_i \cdot L_b) \cdot \left(-\frac{1}{\alpha'} \nabla p \right) \text{ em } r = R_i \quad (\text{III.58})$$

onde F_v é o fluxo volumétrico no vaso durante a carga.

Para a Descarga:

- 1) Se o cilindro é instantaneamente submetido a uma pressão p_{dg} (descarga rápida):

$$p = p_{dg}, \text{ em } r = R_i \quad (\text{III.59})$$

- 2) Se a descarga é feita a uma vazão mássica constante:

$$F_m = (2 \cdot \pi \cdot R_i \cdot L_b) \cdot (\vec{v} \cdot c) = (2 \cdot \pi \cdot R_i \cdot L_b) \cdot \left(-\frac{1}{\alpha'} \nabla p \right) \cdot c \text{ em } r = R_i \quad (\text{III.60})$$

onde F_m é o fluxo de massa no vaso durante a descarga.

- 3) Se a descarga é feita a uma vazão volumétrica constante:

$$F_v = (2 \cdot \pi \cdot R_i \cdot L_b) \cdot (\vec{v}) = (2 \cdot \pi \cdot R_i \cdot L_b) \cdot \left(-\frac{1}{\alpha'} \nabla p \right) \text{ em } r = R_i \quad (\text{III.61})$$

onde F_v é o fluxo volumétrico no vaso durante a descarga.

Para simplificar os cálculos e a programação foram assumidas as primeiras hipóteses (Equações III.56 e III.59) para a carga e descarga, repectivamente. As demais condições de contorno são as seguintes:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial r} = c \cdot \frac{\alpha'}{\mu} \cdot \frac{\partial P}{\partial r} \cdot c_{pg} \cdot (T_w - T) \text{ para } r = R_i \quad (\text{III.62})$$

$$\lambda \cdot \nabla T + e_w \cdot C_w \frac{\partial T}{\partial t} = h_w (T - T_{amb}) \text{ para } r = R_e \quad (\text{III.63})$$

As equações algébrico-diferenciais do modelo foram resolvidas por colocação ortogonal sobre elementos finitos utilizando o “solver” gPROMS ([Process System Enterprise Ltd., 1999](#)). As listagens dos arquivos "input" utilizados, em linguagem gPROMS, encontram-se nos [Anexos 1-2](#).

III. 2.8.2. Parâmetros do Modelo

É evidente que, para se fazer uma simulação do processo de armazenamento de gás natural utilizando os modelos desenvolvidos, há a necessidade de se conhecer várias informações sobre as características do leito adsorvente. A principal característica do leito é a capacidade de adsorção, determinada a partir das isothermas de equilíbrio. Além da capacidade de adsorção outras propriedades são extremamente importantes na avaliação de um processo de armazenamento de gás natural: a densidade de empacotamento (ρ_b), o calor de adsorção (ΔH_{ads}), a porosidade do leito (ε_b), porosidade das partículas (ε_c), calor específico do sólido (c_{ps}), calor específico do gás (c_{pg}), calor específico do material do vaso (c_{pw}), condutividade térmica do leito (λ) e o coeficiente de transferência de calor por convecção na superfície externa do vaso (h_w).

No caso presente, há necessidade de um carvão que tenha características apropriadas para armazenamento de GN e numa quantidade suficiente (~10 kg) para realizar experimentos num vaso protótipo construído para realizar ciclos de carga e descarga, e com isso comparar os resultados obtidos na simulação e nos experimentos para validar ou aperfeiçoar os modelos desenvolvidos.

CAPÍTULO IV

Resultados e Discussões

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para o estudo e modelagem de um vaso protótipo de armazenamento de GNA foram necessárias diversas etapas de obtenção de dados. Uma vez que a eficiência de tal processo está diretamente relacionada com o material poroso utilizado, inicialmente foi necessário selecioná-lo.

Dentre as amostras de carvão ativado disponíveis para análise, somente a WV1050, gentilmente cedida pela empresa americana Mead Westvaco, encontrava-se em quantidade suficiente (> 30 litros) para a realização de experimentos no vaso protótipo. Este fato não permitiu outras opções e, desta forma, foi determinante na escolha do carvão a ser estudado.

Definida a amostra, as análises de caracterização textural e de equilíbrio de adsorção foram conduzidas paralelamente.

Os efeitos do empuxo sobre os componentes da balança de suspensão magnética e sobre a amostra sólida foram medidos para que, em seguida, fossem realizados experimentos de adsorção monocomponente de metano, etano, propano e butano no dado carvão.

Propriedades do leito adsorvente como porosidade e densidade de empacotamento foram determinadas experimentalmente para possibilitar os cálculos da capacidade de armazenamento e disponibilidade de gás (*delivery*) em dadas condições de temperatura e pressão.

Com uso das isotermas de quantidade adsorvida em excesso foi calculado o calor isostérico de adsorção de cada gás e através das isotermas de quantidade absoluta foram determinados os coeficientes da equação do virial.

Os demais parâmetros que não puderam ser medidos ou calculados foram obtidos da literatura.

Neste capítulo, são fornecidos e detalhadamente comentados os resultados obtidos em cada uma destas etapas e, visto que não foi possível optar por outro carvão com propriedades eventualmente melhores, também foi realizado um estudo dos efeitos das características texturais sobre a capacidade de adsorção de diferentes materiais.

Também foi realizada uma simulação comparativa entre o carvão WV1050 e outra amostra que apresentou melhor potencial para armazenamento de gás natural.

IV. 1. Determinação das Propriedades da Partícula Adsorvente

IV. 1.1. Determinação da Área Superficial Específica

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

A [Figura IV.1](#) mostra a isoterma de adsorção de N₂ em termos de número de mols adsorvido.

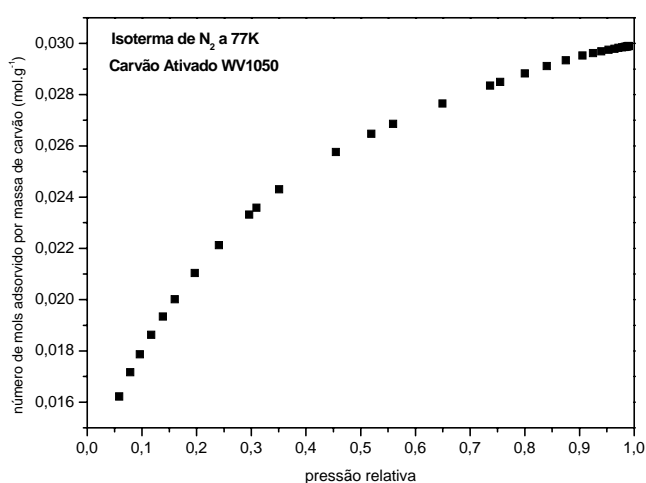


Figura IV. 1 – Isotherma de adsorção de N₂ no carvão ativado WV1050 a 77 K.

Os pontos da isoterma de adsorção de nitrogênio dentro da escala de pressão relativa de 0,05 a 0,30 foram ajustados conforme a equação de BET linearizada ([Equação IV.1](#)). Através dos coeficientes linear e angular, pôde-se encontrar os valores de C e do número de mols adsorvido na monocamada (n_m). A [Figura IV.2](#) exibe o ajuste dos pontos experimentais dentro da escala adequada pela equação de BET e a respectiva equação da reta.

$$\frac{\left(\frac{p}{p^0}\right)}{n\left(1-\left(\frac{p}{p^0}\right)\right)} = \frac{1}{n_m C} + \left(\frac{C-1}{n_m C}\right)\left(\frac{p}{p^0}\right) \quad (\text{IV.1})$$

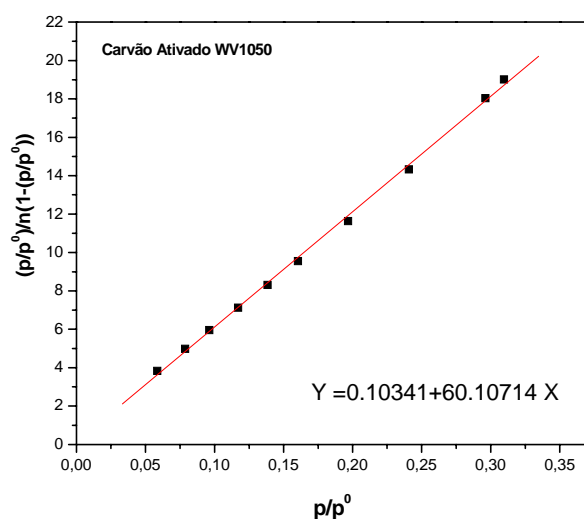


Figura IV. 2 – Número de mols de N₂ adsorvido ajustado conforme a equação linearizada de BET da amostra WV1050.

Através da equação da reta ajustada, o valor n_m encontrado foi de 0,0166 mols por grama de carvão, o que corresponde a um volume adsorvido na monocamada $v_m^{(STP)} = 371,3 \text{ cm}^3$ por grama de carvão nas condições padrões de temperatura e pressão (STP $\rightarrow 20 \text{ }^\circ\text{C}$ e 1 bar).

A área específica foi, então, calculada pela [Equação IV.2](#).

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

onde 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 $0,162 \text{ nm}^2$.

Desta forma, para experimentos com N₂ nessa temperatura, a [Equação IV.2](#) toma a seguinte forma:

$$\frac{a_{BET}}{\text{m}^2 \text{ g}^{-1}} = 0,097 \cdot \frac{n_m}{\mu \text{mol g}^{-1}} \quad (\text{IV.3})$$

ou, para o caso em que $v_m^{(STP)}$ é usado:

$$\frac{a_{BET}}{\text{m}^2 \text{ g}^{-1}} = 4,35 \cdot \frac{v_m}{\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}} \quad (\text{IV.4})$$

Resolvendo uma das equações, encontra-se o valor de aproximadamente $1615 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a área específica da amostra WV1050 que representa um valor dentro dos padrões observados em diversas amostras para a finalidade de armazenamento de gases.

IV. 1.2. Determinação do Volume Total de Poros

O volume total de poros de uma amostra adsorvente pode ser dado pelo valor do volume adsorvido na maior pressão relativa utilizada no experimento ($p/p^0 \approx 1$). Para o presente caso, o maior valor de pressão relativa medido na adsorção de N_2 a 77 K foi de 0,98987 correspondendo a um total de 0,0299 mols de N_2 adsorvidos, como mostrado na [Tabela IV.1](#).

Tabela IV. 1 – Dados extraídos do relatório do Autosorb-1 MP.

Pressão Relativa	Volume Adsorvido (STP)	Nº de mols Adsorvido
0,98987	670,0633 cm ³	0,0299

Assim, o valor do volume total de poros V_P pode ser calculado de acordo com a [Equação IV.5](#):

$$V_P = n \cdot \frac{M}{\rho_{N_2}} \quad (\text{IV. 5})$$

onde M é a massa molar do N_2 (28,09 g.mol⁻¹) e ρ_{N_2} é a densidade do nitrogênio líquido (0,809 g.cm⁻³).

Para 0,0299 mols adsorvidos, temos que o volume total de poros por grama de carvão equivale a aproximadamente 1,038 cm³, que também representa um valor dentro média encontrada na literatura.

IV. 1.3. Determinação do Volume Microporos

A equação de Dubinin-Radushkevich (DR), anteriormente discutida, pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\log_{10}(W) = \log_{10}(W_0) - D \log_{10}^2(p^0/p) \quad (\text{IV.6})$$

onde W é a massa adsorvida na pressão p , W_0 é massa total que pode ser adsorvida na amostra e D é uma constante empírica da equação.

De acordo com a teoria DR, um gráfico de $\log_{10}(W)$ versus $\log_{10}^2(p^0/p)$ deve ser linear com inclinação D e coeficiente linear $\log_{10}(W_0)$ ([Rouquerol et al., 1999](#)).

A [Figura IV.3](#) exibe o gráfico DR para a amostra WV1050 utilizando N_2 a 77 K como adsorbato, típico de um carvão ativado microporoso, apresentando uma certa heterogeneidade na distribuição de poros devido à curvatura apresentada.

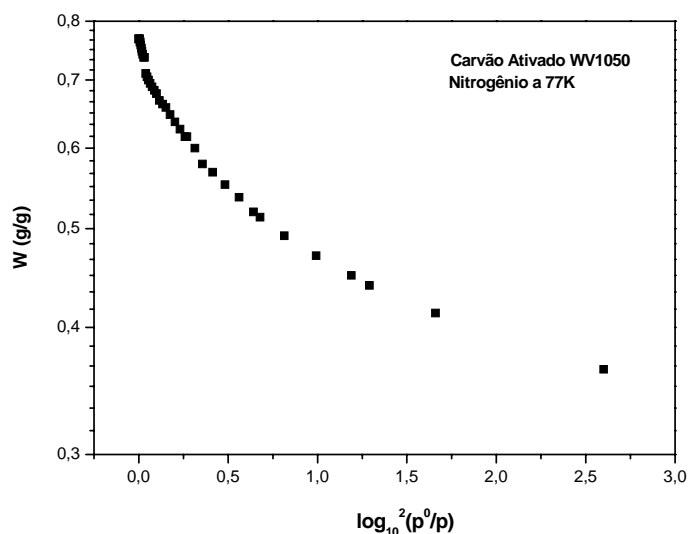


Figura IV. 3 – Gráfico DR da amostra WV1050.

Nas pressões iniciais submetidas pelo adsorbato, os microporos da amostra são gradualmente preenchidos. De acordo com o gráfico DR, este preenchimento inicial tende a apresentar comportamento linear. Assim, esta região representando a porção microporosa da amostra é selecionada e, por extrapolação, o coeficiente linear da reta ajustada é determinado. A [Figura IV.4](#) demonstra a região correspondente aos microporos da amostra e o ajuste linear dos pontos experimentais.

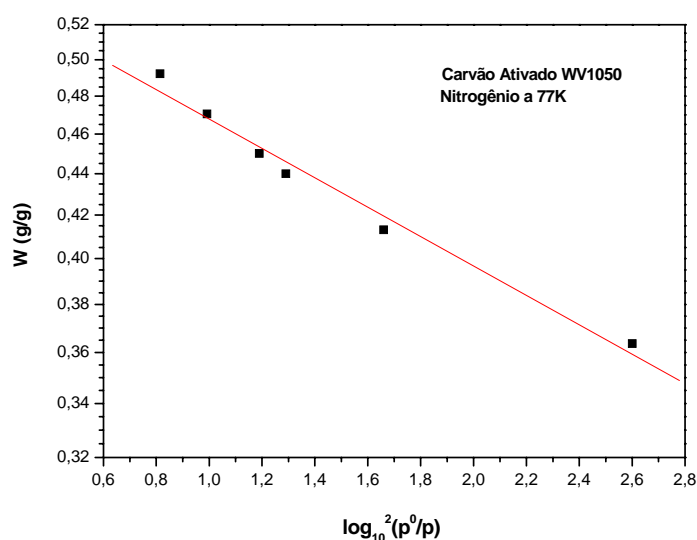


Figura IV. 4 – Seleção da porção correspondente aos microporos para determinação do coeficiente linear do gráfico DR da amostra WV1050.

O valor encontrado para a massa total adsorvida nos microporos da amostra (W_{0mic}) foi de aproximadamente $0,6156 \text{ g.g}^{-1}$.

Rearranjando a [equação IV.5](#), temos que:

$$V_{mic} = \frac{W_{0mic}}{\rho_{N_2}} \quad (\text{IV. 7})$$

onde ρ_{N_2} é a massa específica do N_2 líquido ($0,809 \text{ g.cm}^{-3}$).

Assim, o valor calculado do volume de microporos é de $0,761 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$, um pouco abaixo da média daqueles encontrados por [Araújo \(2004\)](#) para uma outra amostra comercial indicada pelo fabricante para armazenamento de gases.

IV. 1.4. Cálculo do Volume Específico de Sólidos (V_s) e da Porosidade (ϵ_c)

Segundo a metodologia de tratamento dos dados fornecidos pela balança de suspensão magnética, considerando os devidos efeitos do empuxo sobre o volume suspenso, uma corrida experimental com hélio foi conduzida com a amostra WV1050. Como o hélio é um gás inerte e, portanto, não é adsorvido, espera-se que a variação de massa registrada pela balança seja linear em relação à pressão de gás na célula de medição. A [Figura IV.5](#) comprova este fato.

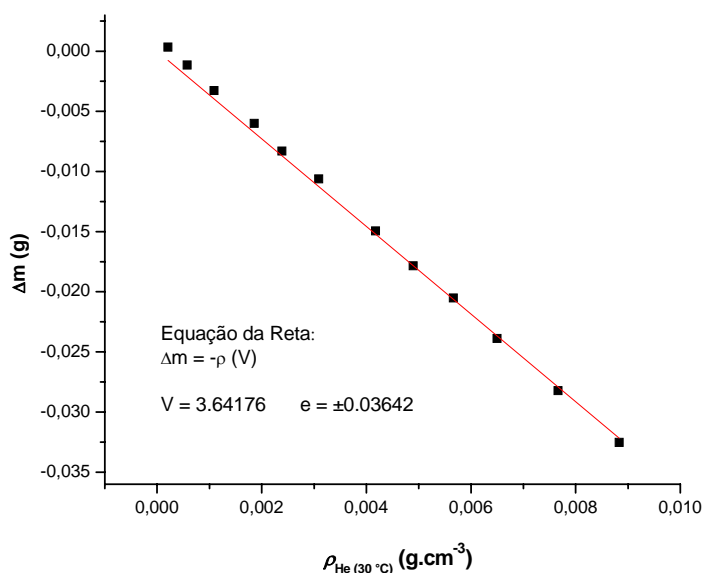


Figura IV. 5 – Experimento com hélio para determinação do volume suspenso.

Não havendo massa adsorvida, temos que o coeficiente angular da reta na [Figura IV.5](#) representa o valor do volume suspenso por massa de carvão, o qual é a soma do volume específico dos componentes da balança com o volume específico de sólidos (carvão).

Uma vez que o volume e a massa do sistema, determinados com um experimento “em branco” (sem adsorvente), são conhecidos, subtraímos o valor correspondente ao “volume de branco” (V_b) da inclinação calculada da [Figura IV.5](#) e encontramos o valor do volume específico de sólidos (V_s). A [Tabela IV.2](#) exhibe maiores detalhes dos dados colhidos e um simples procedimento para o cálculo de V_s .

Tabela IV. 2 – Conjunto de dados obtidos com um experimento em branco, a regeneração do carvão e o experimento com hélio.

WV1050:
Massa do “Sistema Regenerado”: 14,43301 g
Massa de “Branco” (Pressão = 0): 12,89 g
Volume de “Branco”: 2,99 cm ³
Massa de Carvão Regenerado: 14,43301 – 12,89 = 1,53301 g
$V_b = 1,9569$ cm ³ /g
$V_s = 3,64176 / 1,53301 - 1,9569 = 2,37556 - 1,9569 = 0,41866$ cm ³ /g

Como definida anteriormente, a porosidade da partícula é dada pela razão entre o volume de vazios (poros totais) e o volume específico de sólidos. Uma vez que $V_P = 1,038$ cm³.g⁻¹ e $V_s = 0,41866$ cm³.g⁻¹ o valor de ε_c calculado foi de 0,713 indicando a alta porosidade da amostra.

IV. 1.5. Sumário das Propriedades Texturais do Adsorvente

Conforme as metodologias apresentadas no Capítulo III, as propriedades de partícula da amostra de carvão ativado utilizada no protótipo foram calculadas e sumarizadas na [Tabela IV.3](#).

Tabela IV. 3 – Sumário das propriedades da amostra de carvão WV1050 utilizada no protótipo.

Área Superficial Específica (m².g⁻¹)	1615
Volume Total de Poros (cm³.g⁻¹)	1,038
Volume de Microporos (cm³.g⁻¹)	0,761
Tamanho Médio de Poros (Å)	25
Volume Específico de Sólidos (cm³.g⁻¹)	0,419
Porosidade da Partícula	0,713

IV. 2. Determinação das Propriedades do Leito

De acordo com a metodologia descrita no Capítulo III, as propriedades do leito foram calculadas e sumarizadas na Tabela IV.4.

Tabela IV. 4 – Sumário das propriedades do leito da amostra WV1050 no protótipo.

Densidade de Empacotamento (g.cm^{-3})	0,280
Porosidade do Leito	0,592
Porosidade Total	0,883

Este valor de densidade de empacotamento está um pouco abaixo da média dos valores encontrados para outros carvões granulares ([Araújo, 2004](#)), o que pode indicar um mau preenchimento do volume interno do vaso protótipo.

IV. 3. Tratamento dos Dados de Equilíbrio de Adsorção

A resolução do modelo matemático de simulação do vaso protótipo necessita de parâmetros de entrada como o calor de adsorção e os coeficientes da equação do Virial, os quais são determinados a partir de dados de equilíbrio de adsorção. O calor de adsorção tem influência direta nos efeitos térmicos que ocorrem em ciclos de carga e descarga do vaso, portanto seu cálculo, através das isotermas de excesso, é imprescindível. A equação do Virial pode expressar a relação entre a massa adsorvida, a temperatura e a pressão e isto simplifica bastante o modelo.

Neste trabalho o modelo considera apenas metano por motivo de limitações do compilador, as quais serão comentadas mais adiante. As isotermas de outros componentes do gás natural também serão apresentadas, pois mesmo estes estando em quantidades bem menores que o metano, após vários ciclos de uso contínuo do reservatório tenderão a diminuir drasticamente a eficiência do leito. Num trabalho futuro, um novo modelo poderá ser desenvolvido de forma a englobar todas as contribuições dos demais componentes da mistura gasosa.

[Bastos-Neto et al. \(2005\)](#) verificaram que, dentre os procedimentos utilizados para a obtenção da quantidade adsorvida absoluta de metano em carvão ativado ([Seção II.2.3.2](#)), a abordagem dada por [Do e Do \(2003\)](#) mostrou-se mais simples que a [Dreisbach \(2002\)](#) com

uso da equação de Dubinin-Astakhov, apresentando resultados semelhantes a esta, com um comportamento da densidade da fase adsorvida fisicamente coerente, o que não se observa na abordagem de Dreisbach et al. (2002) individualmente. Araújo (2004) concluiu em seu trabalho que os modelos de isoterma de Tóth e Unilan ajustaram melhor os pontos experimentais obtidos por gravimetria.

Desta forma, optou-se por utilizar o procedimento de Do e Do (2003) que considera o volume da fase adsorvida como sendo constante e o modelo de isoterma utilizado foi o de Unilan.

As Figuras IV.6, IV.7, IV.8 e IV.9 expõem os pontos experimentais obtidos para adsorção de metano, etano, propano e butano no carvão ativado WV1050 em variadas condições de temperatura e pressão, ajustados (linhas) pelo modelo de Unilan de acordo com a abordagem de Do e Do (2003) para o desconto dos efeitos do empuxo. No item a seguir serão apresentadas as isotermas obtidas.

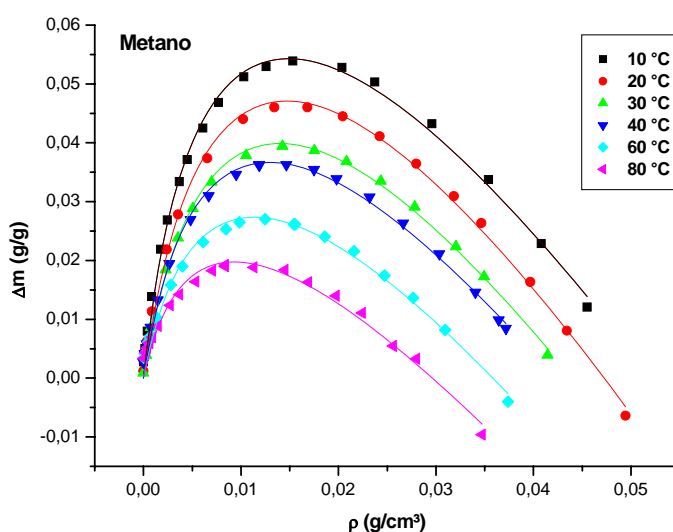


Figura IV. 6 – Ajuste dos pontos fornecidos pela balança para adsorção de metano no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 60 e 80 °C.

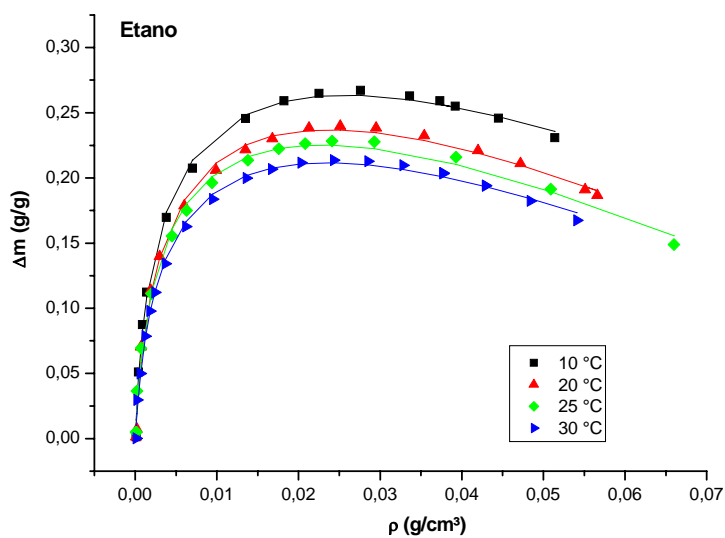


Figura IV. 7 – Ajuste dos pontos fornecidos pela balança para adsorção de etano no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 25 e 30 °C.

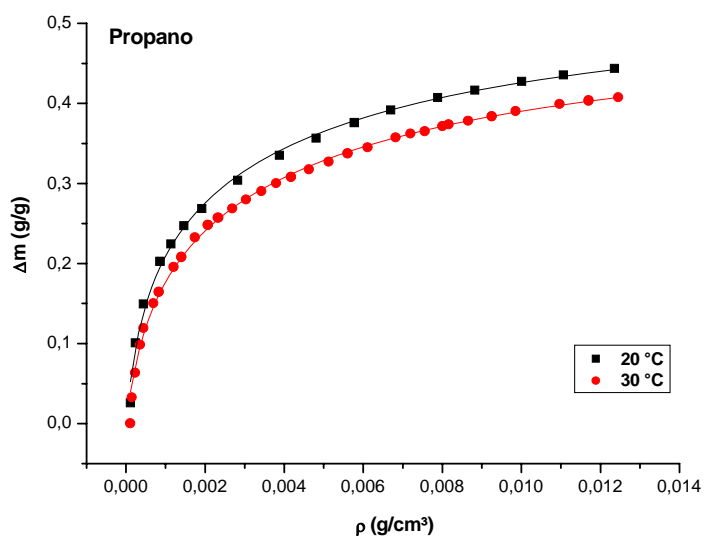


Figura IV. 8 – Ajuste dos pontos fornecidos pela balança para adsorção de propano no carvão WV1050 nas temperaturas de 20 e 30 °C.

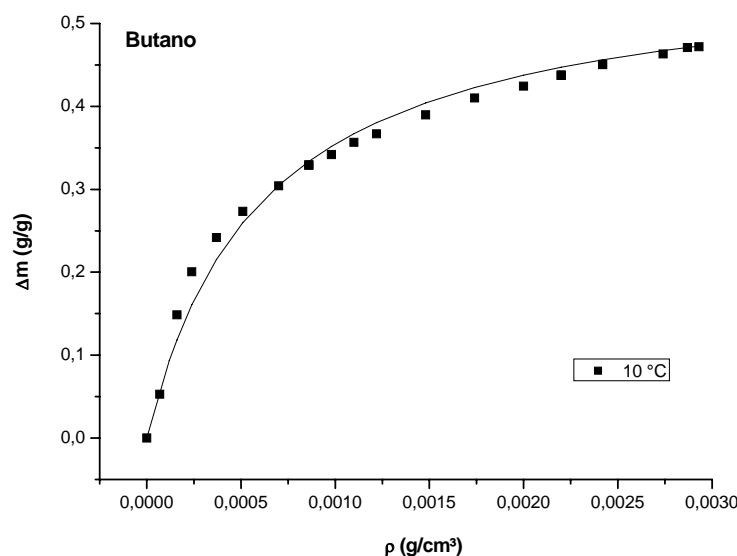


Figura IV. 9 – Ajuste dos pontos fornecidos pela balança para adsorção de butano no carvão WV1050 na temperatura de 30 °C.

IV. 3.1. Isotermas de Quantidade Adsorvida Absoluta e em Excesso

As isotermas de quantidade adsorvida absoluta foram obtidas por ajuste dos pontos experimentais pelo método dos mínimos quadrados com uso do algoritmo de Levenberg-Marquardt. O modelo de isoterma utilizado foi o de Unilan seguindo a abordagem de [Do e Do \(2003\)](#).

Vale notar que os experimentos tiveram a escala de pressão limitada pelas pressões de saturação dos gases nas temperaturas utilizadas. Obviamente, os experimentos com propano e butano foram conduzidos em pressões bem menores que com metano (supercrítico) e etano.

As [Figuras IV.10, IV.11, IV.12 e IV.13](#) exibem as isotermas de massa absoluta adsorvida de metano, etano, propano e butano na amostra WV1050 em diversas condições de temperatura e pressão.

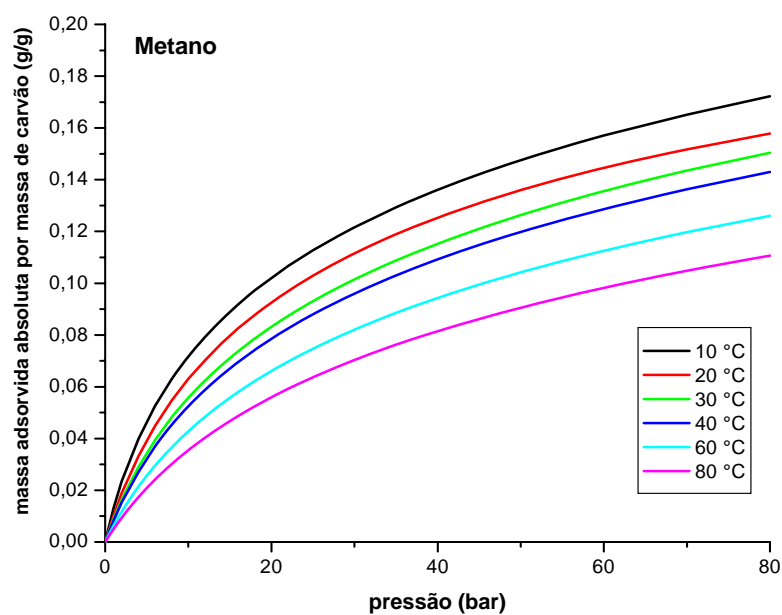


Figura IV. 10 – Isotermas de massa adsorvida absoluta de metano no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 60 e 80 °C.

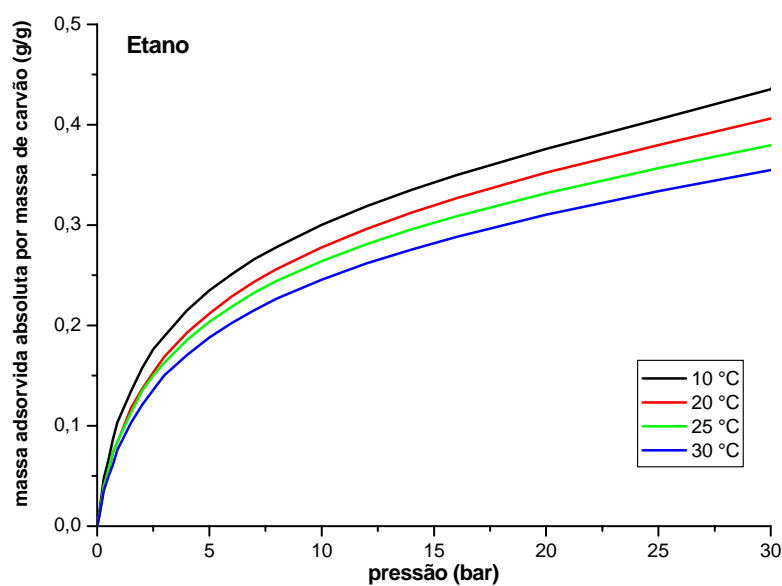


Figura IV. 11 – Isotermas de massa adsorvida absoluta de etano no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 25 e 30 °C.

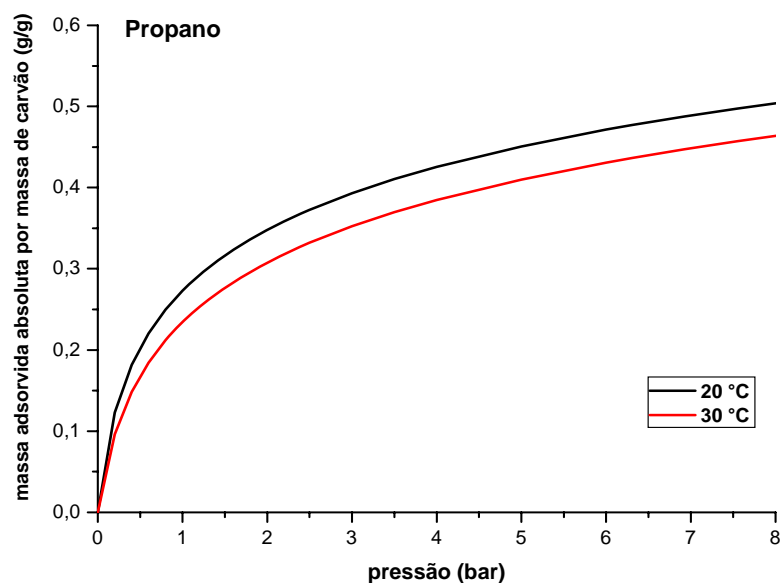


Figura IV. 12 – Isotermas de massa adsorvida absoluta de propano no carvão WV1050 nas temperaturas de 20 e 30 °C.

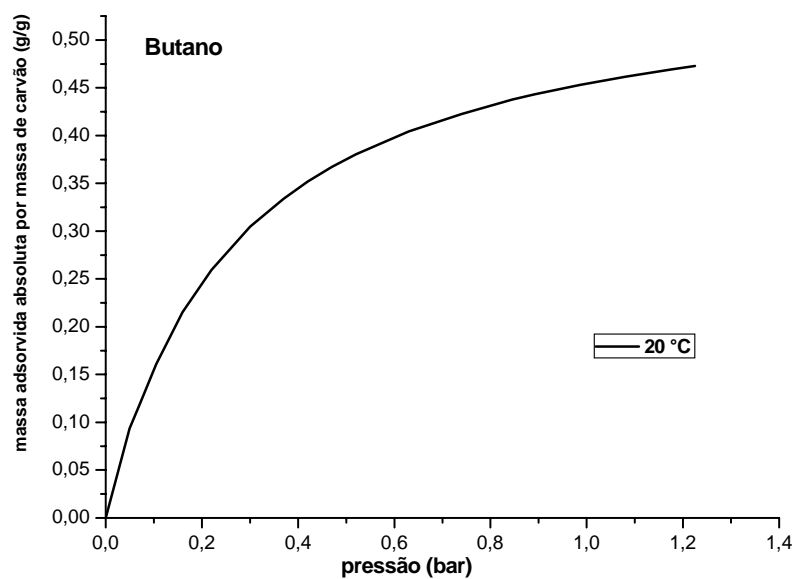


Figura IV. 13 – Isoterma de massa adsorvida absoluta de butano no carvão WV1050 na temperatura de 30 °C.

As isotermas das quantidades adsorvidas em excesso foram medidas, ou seja, não houve necessidade de cálculos, estimativas e ajuste de parâmetros, fazendo a devida correção

do empuxo para os gases metano, etano, propano e butano conforme os procedimentos descritos no Capítulo III.

As Figuras IV.14, IV.15, IV.16 e IV.17 exibem as isotermas de massa adsorvida em excesso de metano, etano, propano e butano na amostra WV1050 em diversas condições de temperatura e pressão.

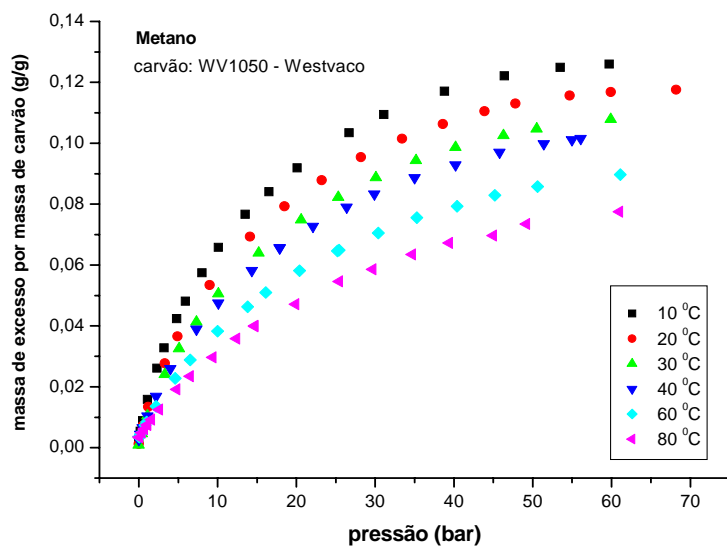


Figura IV. 14 – Isotermas de massa adsorvida em excesso de metano no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 60 e 80 °C.

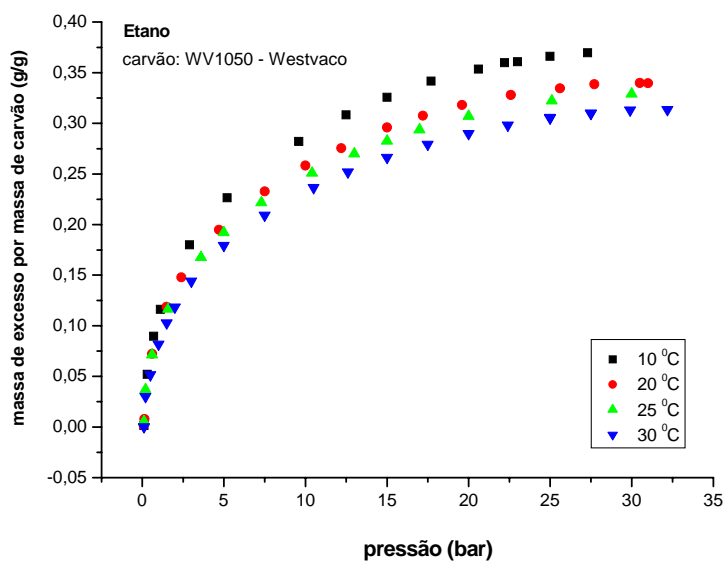


Figura IV. 15 – Isotermas de massa adsorvida em excesso de etano no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 25 e 30 °C.

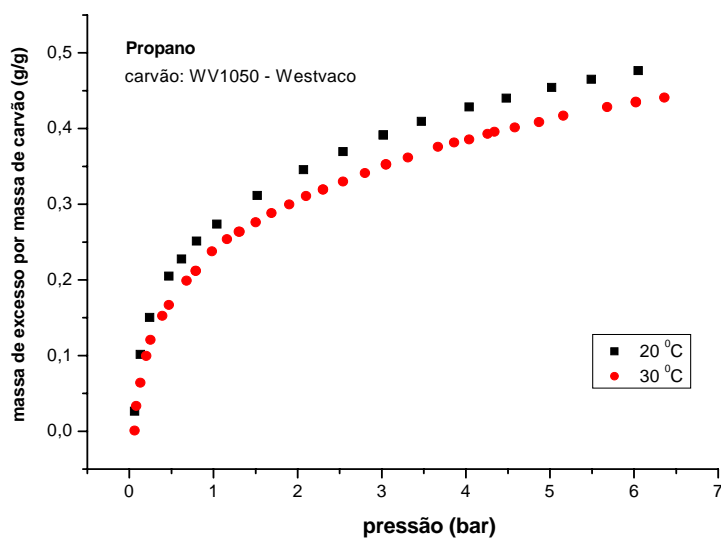


Figura IV. 16 – Isotermas de massa adsorvida em excesso de propano no carvão WV1050 nas temperaturas de 20 e 30 °C.

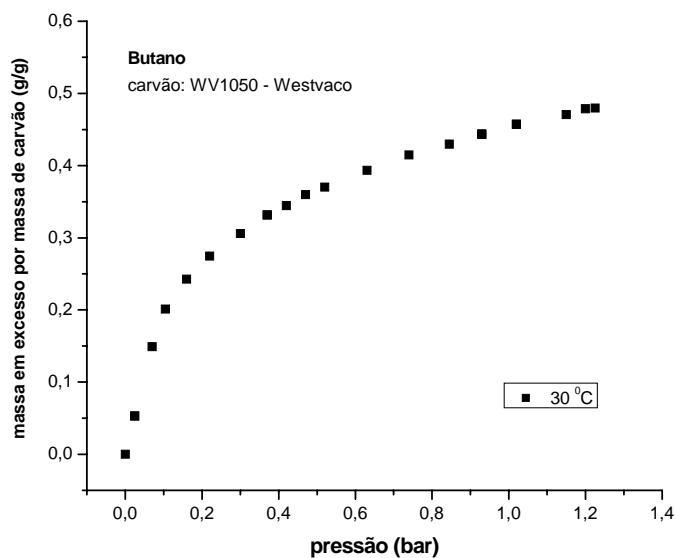


Figura IV. 17 – Isoterma de massa adsorvida em excesso de butano no carvão WV1050 na temperatura de 30 °C.

Como era de se esperar e pôde-se constatar, o aumento da temperatura tende a desfavorecer o fenômeno da adsorção.

IV. 3.2. Comparativos

Como a escala de pressão utilizada foi diferente para cada gás, devido às limitações impostas pelas pressões de saturação, é conveniente exibir os comparativos numa mesma escala de pressão em que todas as isotermas dos gases pudessem ser mais facilmente visualizadas. Desta forma, as quantidades adsorvidas foram plotadas contra uma escala de pressão relativa, razão entre a pressão real e a pressão de saturação (p^0), de cada gás em cada temperatura.

Porém, como o metano encontra-se no estado supercrítico, uma estimativa fenomenológica de p^0 para esta condição foi utilizada (Dubinin, 1975):

$$p^0 = p_c \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \quad (\text{IV. 8})$$

sendo p_c a pressão crítica e T_c a temperatura crítica do gás.

As Figuras IV.18 exibe as isotermas de massa adsorvida absoluta de metano contra a pressão relativa. Para os demais gases temos as mesmas isotermas das Figuras IV.11, IV.12 e IV.13, porém numa escala diferente de pressão.

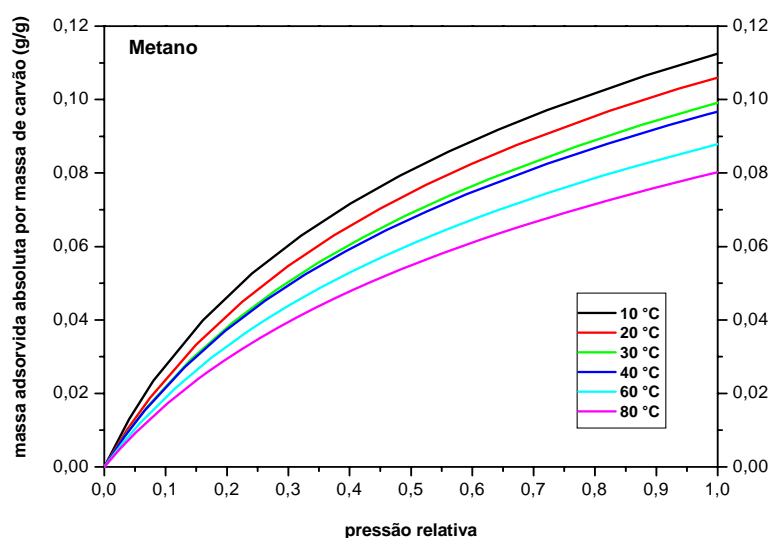


Figura IV. 18 – Massa adsorvida absoluta de metano versus pressão relativa no carvão WV1050 nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 60 e 80 °C.

A Figura IV.19 demonstra um comparativo das massas absolutas e a Figura IV.20 faz o comparativo para as massas em excesso na temperatura de 30 °C.

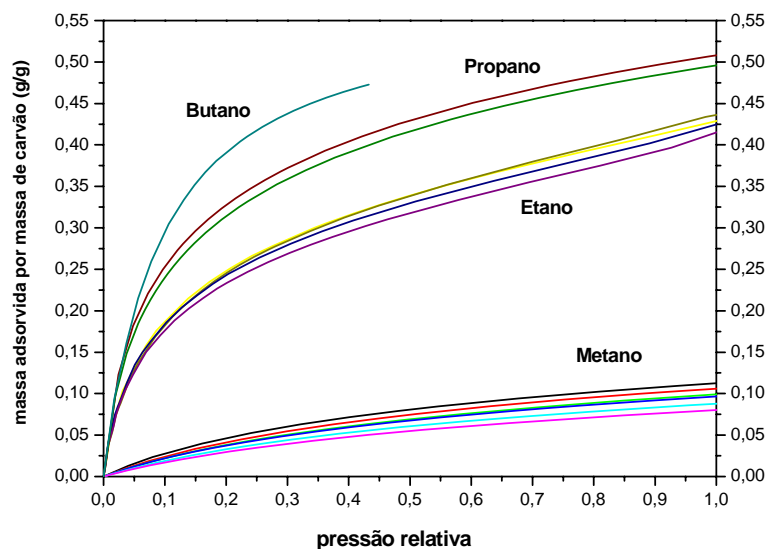


Figura IV. 19 – Comparativo das massas adsorvidas absolutas dos gases no carvão WV1050.

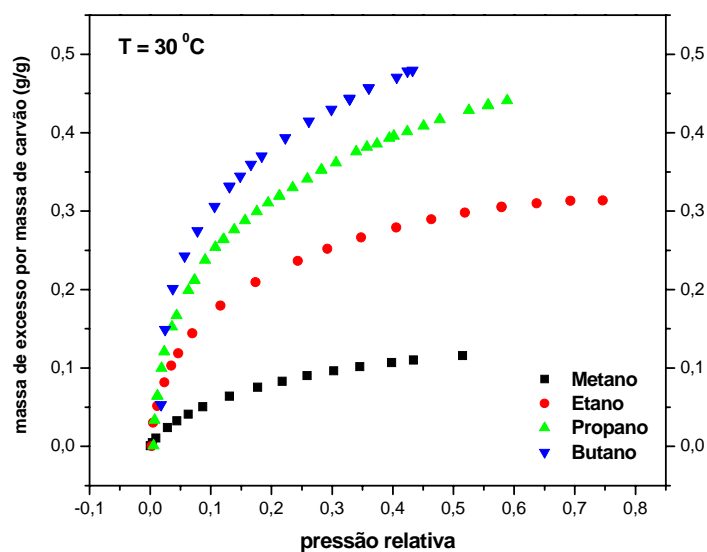


Figura IV. 20 – Comparativo das massas adsorvidas em excesso dos gases versus pressão relativa no carvão WV1050 na temperatura de 30 °C.

Ficou claro com os gráficos que quanto maior a cadeia carbônica e conseqüente menor pressão de saturação numa dada temperatura, maior tende a ser a massa adsorvida devido à maior facilidade de condensação. Apesar dos componentes mais pesados normalmente estarem disponíveis em concentrações bastante inferiores no gás natural, pode-se entender que

estes têm maior afinidade pelo adsorvente e são mais dificilmente removidos de seus poros, fenômeno que aos poucos tende a saturar o meio poroso e diminuir sua eficiência.

Como explicado em seções anteriores, a quantidade adsorvida em excesso é uma grandeza medida além de ser uma característica do sistema, enquanto que a absoluta deve ser calculada através de ajuste de parâmetros, o que pode ocasionar desvios e estimativas equivocadas a depender do modelo de isoterma adotado.

IV. 3.3. Análise da Correção do Empuxo

Nesta seção é feita uma rápida análise da necessidade de se corrigir o empuxo em experimentos gravimétricos, comparando os dados fornecidos pela balança com aqueles corrigidos numa mesma temperatura e escala de pressão.

A [Figura IV.21](#) exibe estas comparações feitas para o propano e o butano a 30 °C.

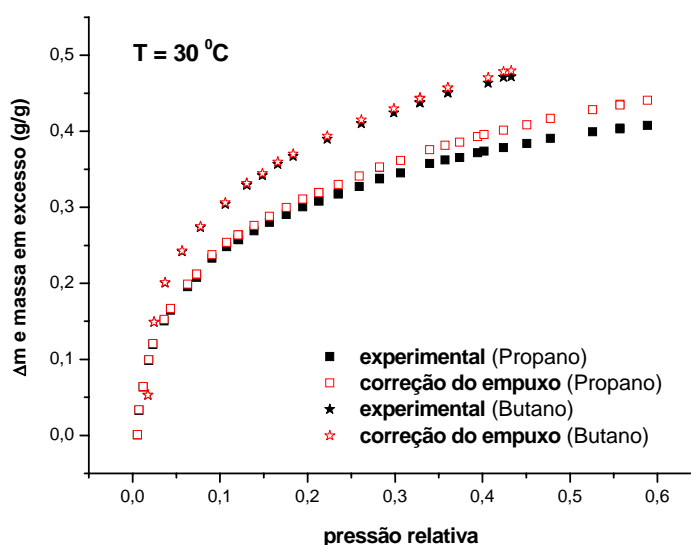


Figura IV. 21 – Comparações dos dados obtidos diretamente pela balança (Δm) com os corrigidos (massa em excesso) para o propano e butano a 30 °C.

O fato dos componentes mais pesados apresentarem pressões de vapor mais baixas nos força a trabalhar a baixas pressões e com isso, menores densidades de gás são geradas no interior da célula de medição, fazendo com que a influência do empuxo seja menos significativa.

No caso do metano, comparando a [Figura IV.6](#) com a [IV.14](#), percebe-se nitidamente a necessidade da correção pela diferença que há entre o perfil das curvas em cada gráfico. Para o propano, na [Figura IV.21](#) observa-se que na faixa de pressão inicial pode-se dispensar esta correção e para o caso do butano, na mesma figura, com o qual trabalhamos a pressões bem menores, a correção do empuxo não conduziu a resultados muito diferentes daqueles dados fornecidos diretamente pela balança.

IV. 4. Determinação dos Coeficientes do Virial

A equação do Virial é um modelo de representação da massa adsorvida absoluta em relação à temperatura e pressão. Sendo assim as isotermas de massa absoluta do metano ([Figura IV.10](#)) foram plotadas conforme a [Figura IV.22](#).

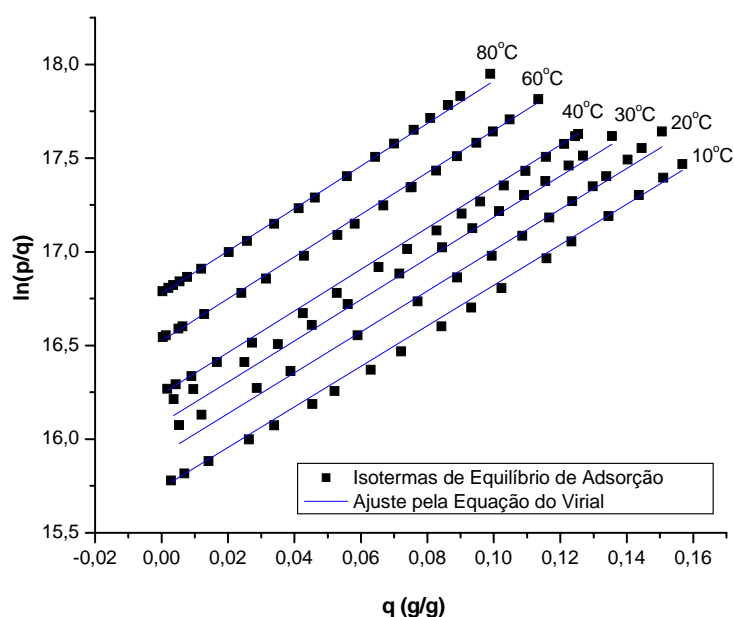


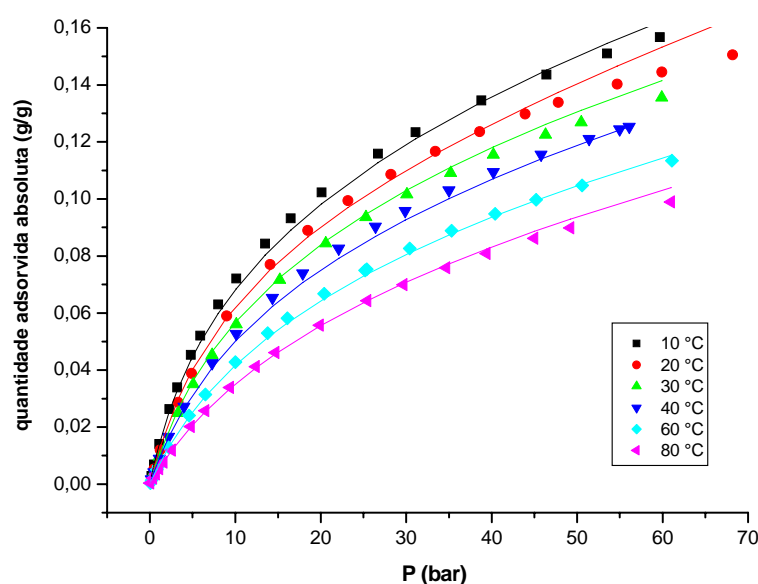
Figura IV. 22 – Isotermas de quantidade adsorvida absoluta de metano plotadas de acordo com as coordenadas exigidas pela equação do Virial nas temperaturas de 10, 20, 30, 40, 60 e 80 °C.

Os coeficientes da equação do Virial foram obtidos através do ajuste das curvas pelo método dos mínimos quadrados (Levenberg-Marquardt) e foram sumarizados na [Tabela IV.5](#).

Após o ajuste, os coeficientes foram inseridos na equação, a qual foi comparada com cada curva isoterma obtida pelo modelo de Unilan na [Figura IV.23](#).

Tabela IV. 5 – Coeficientes da equação do Virial para metano.

Coeficiente	Valor
k1	20.96792
k2	-1480.27986
k3	13.59576
k4	-788.31828

**Figura IV. 23** – Quantidade adsorvida absoluta dada pelo ajustes de Unilan (pontos) e pela equação do Virial (linhas).

De forma geral, o novo ajuste foi compatível com o anterior, havendo maiores desvios principalmente na temperatura de 20 °C.

IV. 5. Densidade de Armazenamento e Disponibilidade

A densidade de armazenamento e a disponibilidade foram calculadas de acordo com a metodologia descrita anteriormente e os resultados para a amostra WV1050 nas temperaturas de 20 e 30 °C são apresentados nas [Figuras IV.24](#) e [IV.25](#), respectivamente.

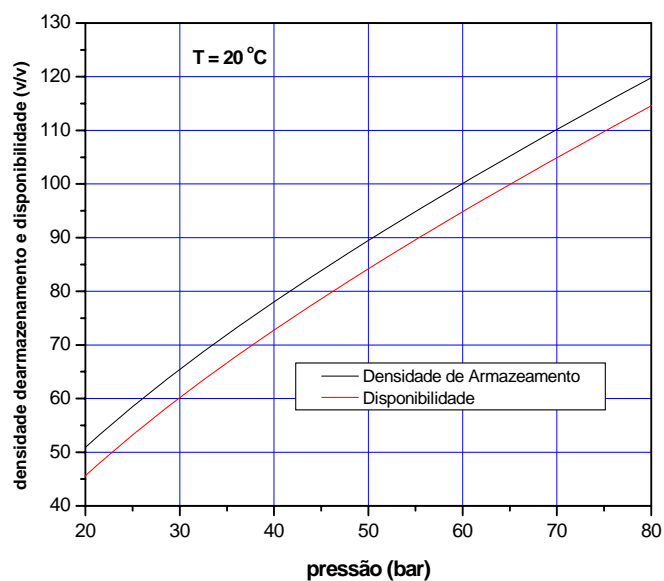


Figura IV. 24 – Densidade de armazenamento e disponibilidade de metano a 20 °C.

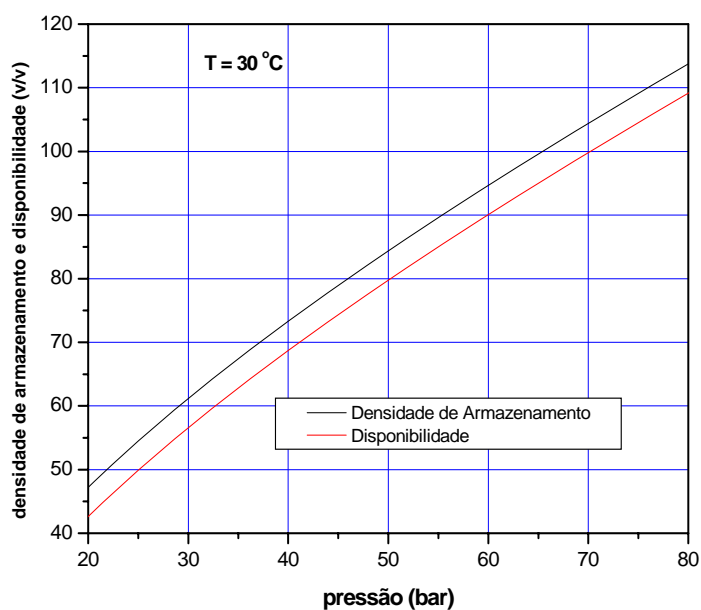


Figura IV. 25 – Densidade de armazenamento e disponibilidade de metano a 30 °C.

Como observado nas figuras, as densidades de armazenamento e disponibilidade a 20 °C e 40 bar são, respectivamente 78 e 72 v/v. Já esses resultados para temperatura de 30 °C e 40 bar são, respectivamente, 73 e 68 v/v.

Em comparação aos resultados obtidos por Araújo (2004) estes valores são significativamente menores, indicando que o carvão WV1050 tem menor potencial para esta finalidade de armazenamento de metano.

IV. 6. Calor Isostérico de Adsorção

As isothermas de excesso para o metano foram novamente plotadas contra a pressão na Figura IV.26, na qual foram destacadas as massas de excesso constantes para determinação dos valores de pressão correspondentes para cada temperatura. Posteriormente, são construídas as isosteras de adsorção do metano (Figura IV.27), cujos coeficientes angulares representam o calor de adsorção para uma dada massa de excesso constante.

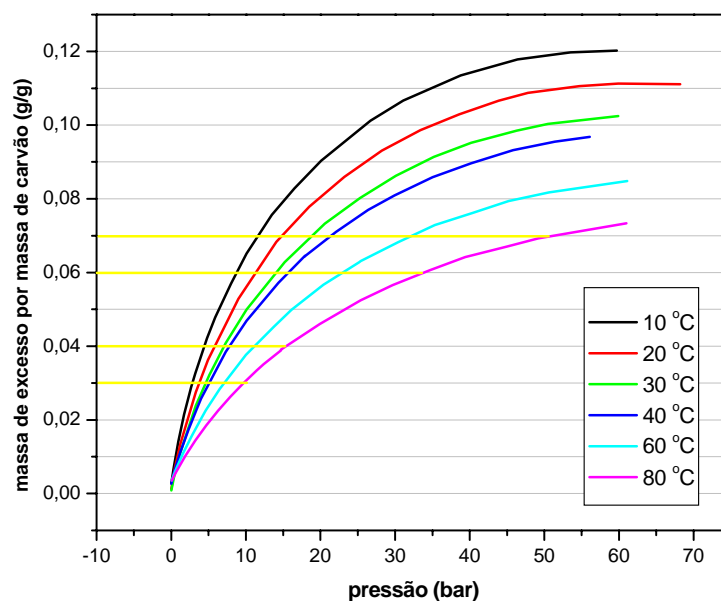


Figura IV. 26 – Isothermas de adsorção em excesso de metano.

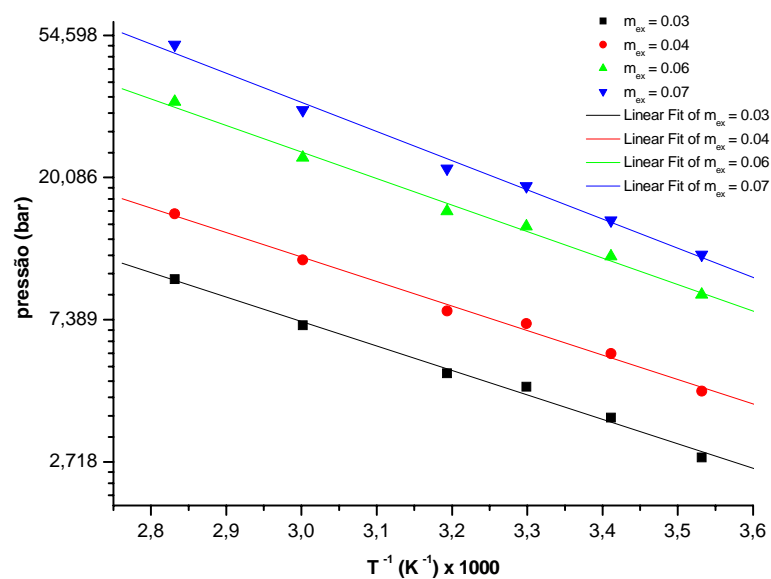


Figura IV. 27 – Isosteras de adsorção de metano.

Com os pontos obtidos a partir das isosteras, constrói-se o gráfico do calor isostérico de adsorção com a massa de excesso para o metano (Figura IV.28).

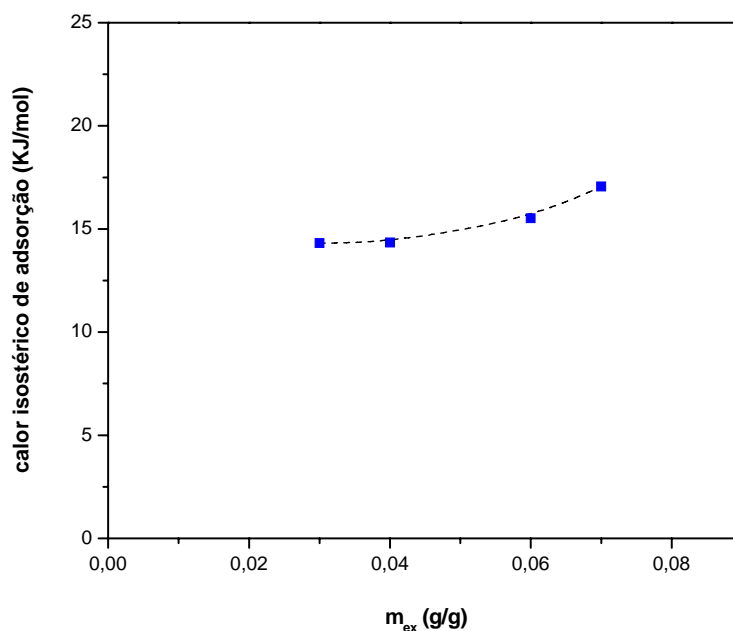


Figura IV. 28 – Calor isostérico de adsorção de metano.

O calor médio calculado foi de $15,304 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ou $954,0 \text{ kJ.kg}^{-1}$. Os dados da literatura normalmente reportam valores entre 11 e 25 kJ.mol^{-1} . Quanto maior o calor de adsorção, maior tende a ser a interação adsorbato-adsorvente além de maiores efeitos térmicos num vaso de GNA. Isto pode levar a crer que menores calores de adsorção tendem a ser mais interessantes para propósitos de armazenamento, pois se a afinidade é menor, mais facilmente o gás retido deverá ser liberado na descarga para uso.

Para complementar a ilustração, os gráficos e cálculos dos calores isotéricos de adsorção do etano e propano encontram-se expostos no [Anexo 3](#).

IV. 7. Carga e Descarga

Com o propósito de validar o modelo matemático elaborado para simular processos de carga e descarga de gás natural em um reservatório preenchido com carvão ativado, inicialmente foi realizado todo um procedimento experimental utilizando o próprio gás para que os resultados fossem comparados com as simulações.

No entanto, o *software* utilizado para compilar o modelo tinha suas limitações e somente foram utilizados parâmetros de equilíbrio de adsorção de metano, componente em maior concentração no gás natural.

Como será descrito nos itens a seguir, os resultados obtidos com o uso de gás natural no protótipo não foram satisfatórios, pelos motivos que também serão apresentados, e desta forma, uma outra batelada experimental mais representativa foi realizada com o uso de metano puro no vaso.

Visto que o modelo aqui descrito pôde ser considerado adequado, dentro de certos aspectos, para simulação com metano, a aquisição de uma nova versão do *software* que permita a entrada de maior número de parâmetros e equações diferenciais possibilitará melhores resultados para a simulação com gás natural.

IV. 7.1. Experimentos com Gás Natural

Os resultados obtidos para a simulação com o modelo matemático para metano e os dados experimentais levantados com gás natural no protótipo são aqui comparados. A [Figura IV.29](#) apresenta a quantidade armazenada no cilindro num ciclo de carga, calculada através do modelo e medida experimentalmente. Para este experimento, verifica-se que o valor simulado e o obtido experimentalmente diferem de até 18%. Vale ressaltar que os dados de equilíbrio alimentados ao simulador como dados de entrada foram obtidos na balança de suspensão magnética Rubotherm utilizando metano puro. A utilização de GN (85% de metano) nos experimentos com o protótipo e, possivelmente, uma regeneração incompleta do leito adsorvente (que não removeu todo gás inicialmente armazenado), são fatores que podem ter conduzido a esses resultados. Nota-se também que, devido às características de permeabilidade do leito, uma fração significativa de carregamento e descarregamento ocorre nos primeiros quinze minutos do ciclo. Após este período o ganho ou perda de massa é cada vez mais lento. Entretanto, após 200 minutos, o valor atingido em ambos os gráficos está praticamente constante e próximo do valor final de equilíbrio (1,35 kg para a carga e 0,094 kg para a descarga).

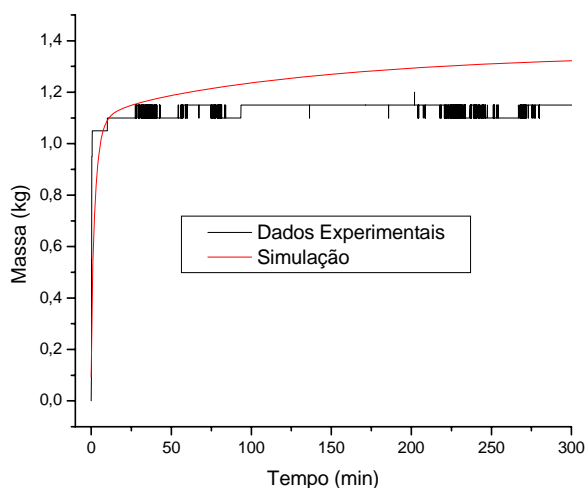


Figura IV. 29 – Quantidade de gás natural armazenada no cilindro como função do tempo durante um ciclo de carga, calculada segundo o modelo e medida experimentalmente.

A [Figura IV.30](#) mostra a quantidade total de gás no reservatório como função do tempo num ciclo de descarga. Pode-se observar que os resultados obtidos são próximos e tendem a se tornar constantes à medida que o tempo de descarga aumenta.

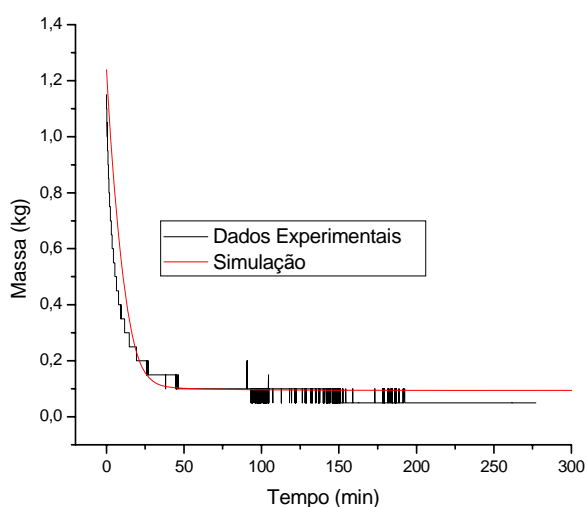


Figura IV. 30 – Quantidade de gás natural armazenada no cilindro como função do tempo durante um ciclo de descarga, calculada segundo o modelo e medida experimentalmente.

As [Figuras IV.31 e IV.32](#) mostram o comportamento da pressão como função do tempo num ciclo de carga e num ciclo de descarga. Pode-se observar que os resultados obtidos experimentalmente e simulados são muito próximos e tendem a se tornar constantes à medida que o tempo de carga ou descarga aumenta. Note que o comportamento da pressão em ambos os experimentos reflete os efeitos de carga e descarga rápidos.

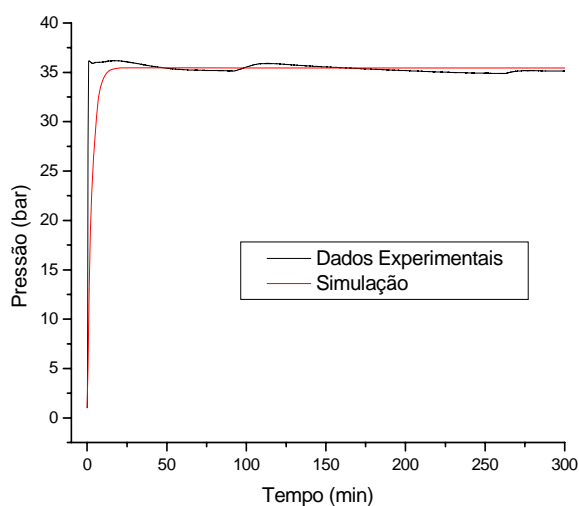


Figura IV. 31 – Pressão no cilindro como função do tempo durante um ciclo de carga, calculada segundo o modelo e medida experimentalmente.

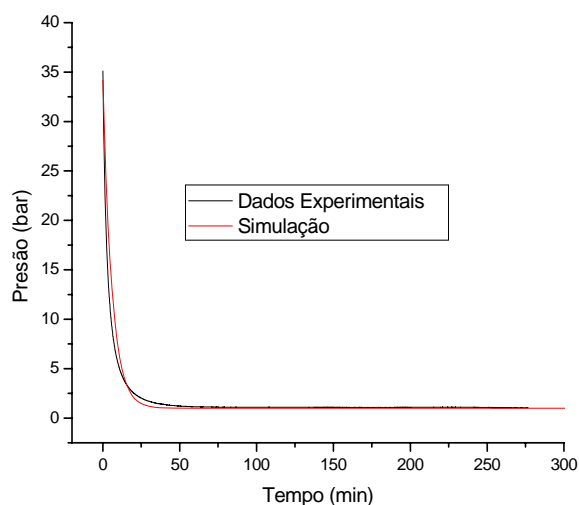


Figura IV. 32 – Pressão no cilindro como função do tempo durante um ciclo de descarga, calculada segundo o modelo e medida experimentalmente.

A [Figura IV.33](#) mostra a evolução da temperatura média no cilindro durante um ciclo de carga, tanto calculada pelo modelo quanto medida experimentalmente.

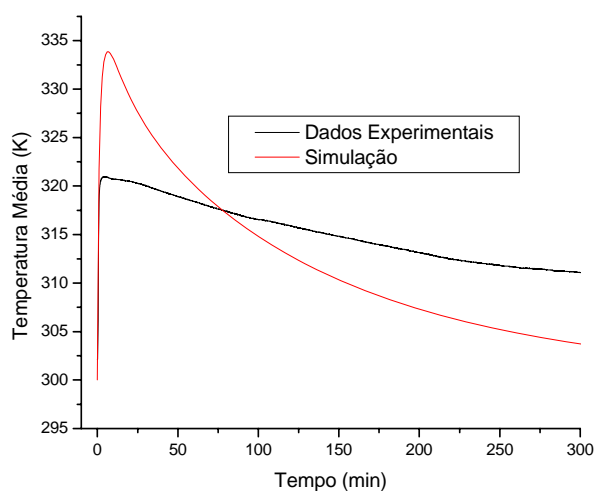


Figura IV. 33 – Temperatura Média no cilindro como função do tempo durante um ciclo de carga, calculada segundo o modelo e medida experimentalmente.

Observa-se que a temperatura média simulada aumenta rapidamente cerca de 40 °C, nos primeiros minutos, após o que cai rapidamente na primeira hora seguinte. Após essa primeira hora, a temperatura cai suavemente em direção à temperatura ambiente. A temperatura observada experimentalmente tem um comportamento muito semelhante à simulada nos instantes iniciais. Nos primeiros minutos há um aumento de cerca de 20 °C na temperatura medida. Depois, a temperatura passa a cair suavemente em direção à temperatura

ambiente. Isto reflete num ganho suave da quantidade armazenada observada após os minutos iniciais (veja [Figura IV.30](#)). Observa-se que, à medida que o tempo aumenta, embora haja qualitativamente um comportamento semelhante entre os valores experimentais e simulados, os valores quantitativos em cada instante são visualmente distintos.

A [Figura IV.34](#) mostra a evolução da temperatura média durante um ciclo de descarga. Observa-se que o modelo prevê uma queda de temperatura de cerca de 30 °C, nos minutos iniciais, após o que a temperatura aumenta rapidamente na primeira hora, passando a aumentar suavemente em direção à temperatura da vizinhança. Isto reflete numa quantidade de massa liberada do cilindro lentamente observada após esses instantes iniciais (veja [Figura IV.29](#)).

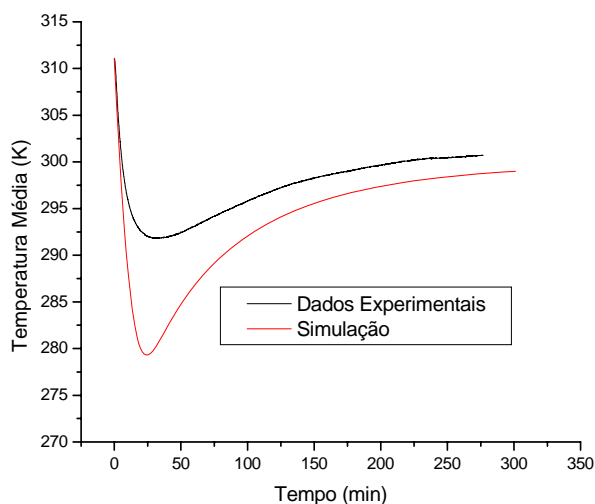


Figura IV. 34 – Temperatura Média no cilindro como função do tempo durante um ciclo de descarga, calculada segundo o modelo e medida experimentalmente.

Na medida em que o tempo aumenta, os valores quantitativos em cada instante são visualmente distintos, embora haja qualitativamente um comportamento semelhante entre os valores experimentais e simulados, como observados para o ciclo de carga. Esta disparidade entre a evolução de temperatura prevista pelo modelo e aquela medida experimentalmente pode ter essencialmente duas origens. Em primeiro lugar, pode ser devida ao fato já levantado de se terem realizados experimentos com gás natural no protótipo, ao passo que os dados fundamentais de adsorção fornecidos ao simulador foram obtidos para o metano puro. Além disso, os hidrocarbonetos mais pesados que o metano presentes no gás natural (15%) difundem com maior dificuldade no carvão ativado e não são adsorvidos instantaneamente

como ocorre com o metano. Esta resistência à difusão, não contemplada pelo modelo apresentado, normalmente tem o efeito de dispersar perfis de temperatura e concentração em problemas transientes de fenômenos de transportes, como é tipicamente o caso dos ciclos de carga e descarga de GNA. Para se avaliar o efeito do gás natural sobre esta discrepância observada, devem-se realizar novos experimentos no vaso protótipo com metano puro.

A segunda explicação para a diferença entre dados teóricos e experimentais de temperatura está na estimativa incorreta dos parâmetros de transferência de energia, especificamente a capacidade calorífica do sólido, C_p , e a condutibilidade térmica do leito, λ . No presente caso, os valores alimentados ao simulador foram reportados em publicações da literatura (Biloé et al., 2001) que, apesar de tratarem do problema de armazenamento de GNA em reservatórios, não utilizaram o mesmo adsorvente. Mesmo o grau de umidade presente num carvão pode alterar significativamente a sua capacidade calorífica em relação ao carvão seco. Percebe-se, nas Figuras IV.32 e IV.33, que as diferenças máximas de temperatura, tanto na carga quanto na descarga, são sempre de menor magnitude nos experimentos em relação ao que se prevê no simulador. Se a capacidade calorífica real do carvão for maior que o valor alimentado ao simulador, a tendência é que a curva teórica obtida com o valor real seja mais próxima da obtida experimentalmente. Em outras palavras, para um valor maior de capacidade calorífica, a temperatura simulada não subiria tanto na carga e não desceria tanto na descarga como ocorre nas curvas simuladas das Figuras IV.32 e IV.33. De igual modo, se o valor da condutibilidade térmica real do leito for diferente daquele alimentado ao simulador, a velocidade de retorno à temperatura ambiente também pode variar significativamente e aproximar-se do andamento obtido experimentalmente. Num exercício de abstração, os valores de C_p e λ foram modificados para $2600 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (dobro) e $0,3 \text{ Watt.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (50% maior), respectivamente. A nova curva de temperatura obtida pelo simulador está ilustrada na Figura IV.35, juntamente com a curva experimental. Verifica-se uma concordância bastante satisfatória. As curvas de quantidade armazenada e pressão não se alteram perceptivelmente. Entretanto, para confirmar esta hipótese, faz-se necessário realizar experimentos independentes de determinação destes parâmetros.

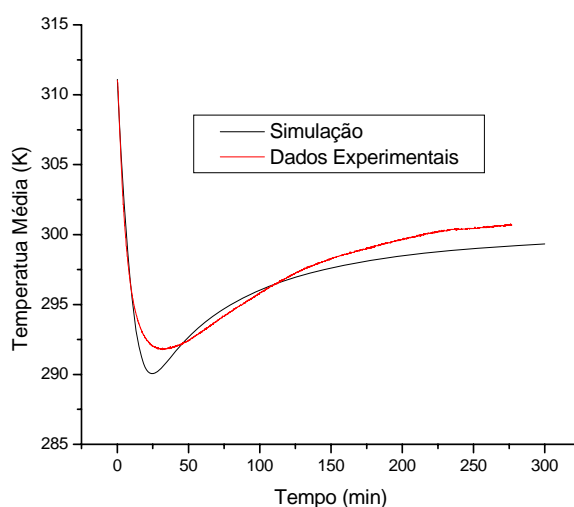


Figura IV. 35 – Temperatura Média no cilindro como função do tempo durante um ciclo de descarga, calculada segundo o modelo com parâmetros modificados e medida experimentalmente.

Os parâmetros de entrada destas simulações comparadas com experimentos com gás natural são dados na [Tabela IV.6](#).

Tabela IV. 6 – Parâmetros de entrada do modelo para os experimentos com GN.

c_{pg} (J/kg K)	2450	P_{atm} (MPa)	$1,0131 \times 10^{+5}$
c_{ps} (J/kg K)	1300	R (kJ/mol K)	8,3145
C_w (J/m ³ K)	$3,92 \times 10^{+6}$	R_0 (m)	0,103
e_w (m)	0,003	R_i (m)	0,0127
h_w (W/m ² K)	20	R_p (m)	$0,5 \times 10^{-3}$
α' (kg/m ³ s)	$150\mu \frac{(1-\varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3 \cdot D_p^2}$	T_{amb}	300
k_1	20,9679	T_{eq}	293 ou 303
k_2	-1480,27986	ΔH (kJ/kg)	-954,0
k_3	13,59576	ε_b	0,565
k_4	-788,31828	ε_c	0,646
L (m)	0,90	λ (W/m K)	0,2
M (kg/mol)	$16,04 \times 10^{-3}$	μ (kg/m s)	$1,25 \times 10^{-5}$
P_0 (MPa)	$3,66 \times 10^{+6}$	ρ_b (kg/m ³)	300

IV. 7.1.1. Composição da Fase Adsorvida após Um Ciclo de Carga

Para ilustrar o fenômeno da adsorção do gás natural, a composição da fase adsorvida após um ciclo de carga em um leito do carvão WV1050 foi indiretamente determinada através de duas análises cromatográficas: (1) análise do gás natural no cilindro-pulmão e (2) análise de uma amostra da fase gasosa no protótipo após o equilíbrio de adsorção ter sido atingido (cerca de 4 horas) num ciclo de carga. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Química do CTGás em Natal - RN.

A [Tabela IV.7](#) exibe as frações volumétricas e mássicas de cada componente antes e após o equilíbrio de adsorção ser atingido.

Dispondo das características do leito e da partícula, além dos dados medidos experimentalmente, com auxílio de um editor de planilhas eletrônicas foram realizados os balanços de massa para cada componente do gás natural. Para que os cálculos pudessem ser realizados, assumiu-se que a adsorção dos componentes ocorria apenas nos microporos das partículas de carvão (valor conhecido, calculado anteriormente), de forma que em todo o volume de vazios restante o gás estaria apenas comprimido e exibindo comportamento ideal. As massas moleculares totais antes e após o equilíbrio ter sido atingido foram determinadas pelo cromatógrafo. A temperatura e pressão foram medidas e todo o fracionamento da massa para cada componente ocorreu a partir da massa total medida pela balança (1350,0 g).

A massa adsorvida de cada espécie é igual à diferença entre o valor medido antes do carregamento e o valor após o estabelecimento do equilíbrio, o que pode ser observado na [Tabela IV.8](#).

Tabela IV. 7 – Dados de caracterização química do gás natural antes da carga e após o equilíbrio de adsorção ter sido atingido.

	Massa Molar	Gás no Cilindro-Pulmão		Gás após Equilíbrio	
		% v/v	% m/m	% v/v	% m/m
N ₂	28,01	1,230	1,87	1,716	2,79
CO ₂	44,01	1,490	3,57	0,881	2,25
CH ₄	16,04	86,016	75,08	92,749	86,46
C ₂ H ₆	30,07	10,278	16,81	4,337	7,58
C ₃ H ₈	44,10	0,750	1,80	0,255	0,65
n-C ₄ H ₁₀	58,12	0,082	0,26	0,026	0,09
i-C ₄ H ₁₀	58,12	0,050	0,16	0,017	0,06
n-C ₅ H ₁₂	72,15	0,020	0,08	0,004	0,02
i-C ₅ H ₁₂	72,15	0,022	0,09	0,004	0,02
C ₆ H ₁₄ >>	86,18	0,061	0,29	0,012	0,06

Tabela IV. 8 – Cálculo da massa adsorvida pela diferença entre a massa inicial e a massa no equilíbrio. O percentual indica quanto da massa inicial foi adsorvida.

	M Inicial (g)	M no Equilíbrio (g)	M Adsorvida (g)	% da Massa Adsorvida
N ₂	25,31	13,65	11,66	46,08
CO ₂	48,16	11,01	37,16	77,15
CH ₄	1013,57	422,38	591,19	58,33
C ₂ H ₆	227,00	37,02	189,98	83,69
C ₃ H ₈	24,29	3,19	21,10	86,86
n-C ₄ H ₁₀	3,50	0,43	3,07	87,75
i-C ₄ H ₁₀	2,13	0,28	1,85	86,86
n-C ₅ H ₁₂	1,06	0,08	0,98	92,27
i-C ₅ H ₁₂	1,17	0,08	1,08	92,97
C ₆ H ₁₄ >>	3,86	0,29	3,57	92,38
Total	1350,0	488,4	861,6	63,82

Percebe-se claramente a maior tendência dos hidrocarbonetos mais pesados de serem mais facilmente adsorvidos, visto que o percentual de massa retida em relação à que entra aumenta proporcionalmente com o aumento da cadeia carbônica. Esta evidência fortalece a justificativa de se analisar os efeitos da composição e dos ciclos contínuos de carga e descarga sobre a eficiência do reservatório de GNA.

IV. 7.2. Experimentos com Metano Puro

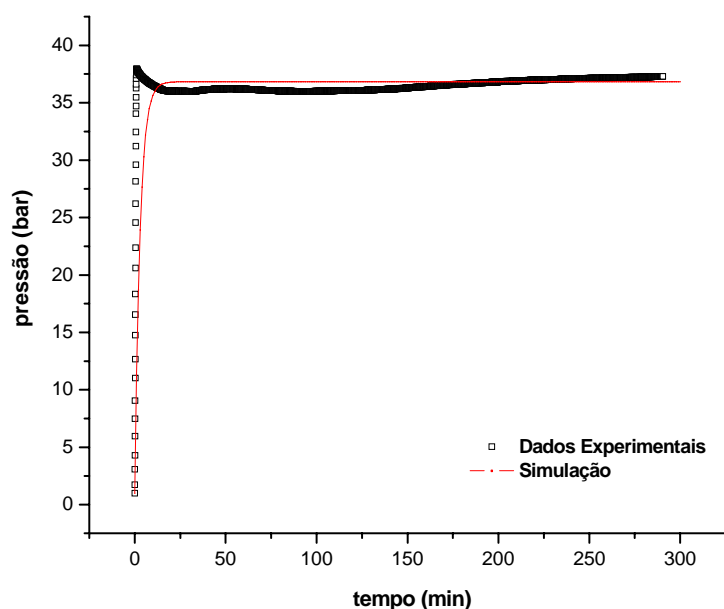
Numa outra batelada de experimentos, o protótipo enchido com a mesma amostra de carvão regenerado foi carregado com metano puro, ao invés de gás natural, de acordo com o procedimento previamente descrito. Os dados experimentais de pressão, massa armazenada e temperatura média no vaso são confrontados com simulações do modelo matemático, para o qual os valores dos parâmetros usados são mostrados na [Tabela IV.9](#).

Durante o ciclo de carga, a pressão medida em ambos os sensores era aproximadamente a mesma, indicando alta permeabilidade do meio poroso. A pressão aumenta rapidamente, como pode ser visto na [Figura IV.36](#). Os pontos adquiridos são dados experimentais enquanto que a curva é resultado da simulação do modelo. Pode-se observar que a simulação representa muito bem o experimento, com exceção dos primeiros pontos para os quais o modelo não reproduz o pico de pressão. Isto se deve à condição de contorno de pressão constante que não reflete o fato da pressão variar quando o fluxo gasoso está entrando no reservatório.

Tabela IV. 9 – Parâmetros de entrada do modelo para os experimentos com metano.

c_{pg} (J/kg K) ^d	2450	R_0 (m)	0.103
c_{ps} (J/kg K) ^b	1375	R_i (m)	0.0127
C_w (J/m ³ K)	$3.92 \times 10^{+6}$	R_p (m)	0.5×10^{-3}
e_w (m)	0.003	T_{amb} (K) ^{carga}	306
h_w (W/m ² K) ^b	20	T_{amb} (K) ^{descarga}	300
α' (kg/m ³ s)	$150\mu \frac{(1-\varepsilon_b)^2}{\varepsilon_b^3 \cdot D_p^2}$	T_{eq} (K)	293 or 303
k_1 ^a	20.9679	T_{ref} (K)	293
k_2 ^a	-1480.27986	ΔH (J/kg) ^a	-975.31×10^3
k_3 ^a	13.59576	ε_b ^a	0.592
k_4 ^a	-788.31828	ε_c ^a	0.713
L (m)	0.90	λ (W/m K) ^d	0,212
M (kg/mol)	16.04×10^{-3}	μ (kg/m s) ^c	1.25×10^{-5}
P_{cg} (MPa) (valor típico)	$3.66 \times 10^{+6}$	ρ_b (kg/m ³) ^a	280
P_{atm} (MPa)	$1.0131 \times 10^{+5}$	V (cm ³ /g) ^a	1.030
R (kJ/mol K)	8.3145	V_{mic} (cm ³ /g) ^a	0.761

^a Calculados neste trabalho; ^b Biloé et al. (2001b); ^c Mota et al. (1997b); ^d Chang e Talu (1996)

**Figura IV. 36** – Dados experimentais e simulados para a pressão no interior do cilindro com função do tempo durante um ciclo de carga.

Deve-se considerar também que possíveis erros experimentais no cálculo da densidade de empacotamento podem ter sido a causa da discrepância inicial. Em outras palavras, o leito real pode estar empacotado de forma menos densa do que a assumida pelo modelo. Na realidade, o procedimento de enchimento é executado pela alimentação da amostra adsorvente através de um orifício central (Figura III.5), seguida de vibrações e suaves marteladas no recipiente. Infelizmente, não há como ter certeza de que não há formação de espaços vazios no interior do reservatório.

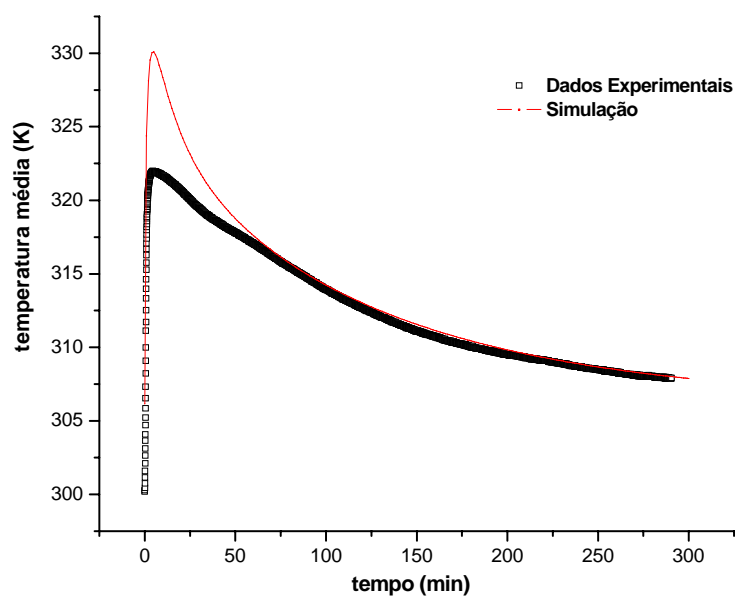
A Figura IV.37a exibe a temperatura média experimental no leito, calculada a partir das temperaturas medidas em cada um dos quatro sensores localizados em diferentes posições radiais (veja Figura IV.37b).

Os resultados de simulação e dados experimentais coincidem muito bem nos minutos iniciais e depois de 75 minutos. Entretanto, os resultados simulados mostram um aumento de temperatura mais alto que o obtido experimentalmente. Isto pode estar relacionado à variação do calor de adsorção com a massa adsorvida, a qual foi considerada como um valor médio para todo o vaso por propósitos de simulação.

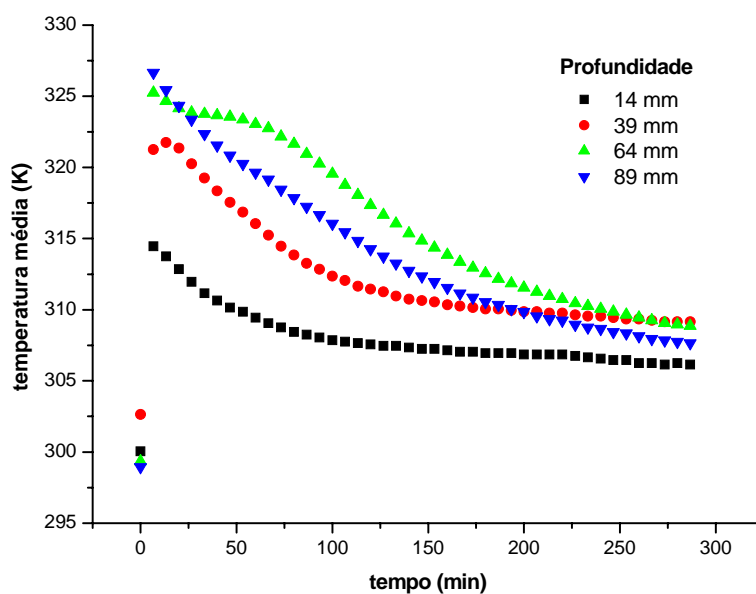
Também pode-se dizer que este comportamento seria esperado uma vez que o valor do parâmetro de entrada do modelo para a densidade de empacotamento fosse realmente maior do que o real no vaso protótipo.

A Figura IV.38 mostra a evolução da massa armazenada com o tempo, onde pode-se observar boa concordância entre os dados experimentais e simulados.

Quando a temperatura dentro do recipiente é estabilizada, um ciclo de descarga é iniciado abrindo-se a válvula de entrada para a atmosfera (0.1 MPa). Os dois sensores de pressão também mediram valores aproximadamente iguais ao longo da corrida. A Figura IV.39 exibe a evolução de pressão medida por um dos sensores comparada à simulada, a qual se aproxima bastante dos dados experimentais. A Figura IV.40a demonstra o perfil da temperatura média dentro do recipiente durante descarga, calculada como uma média dos quatro termopares (veja Figura IV.40b).



(a)



(b)

Figura IV. 37 – Dados de temperatura para o ciclo de carga . (a) Experimentos e simulações para a temperatura média dentro do cilindro. (b) Dados experimentais de temperatura dentro do cilindro medidas com os quatro termopares.

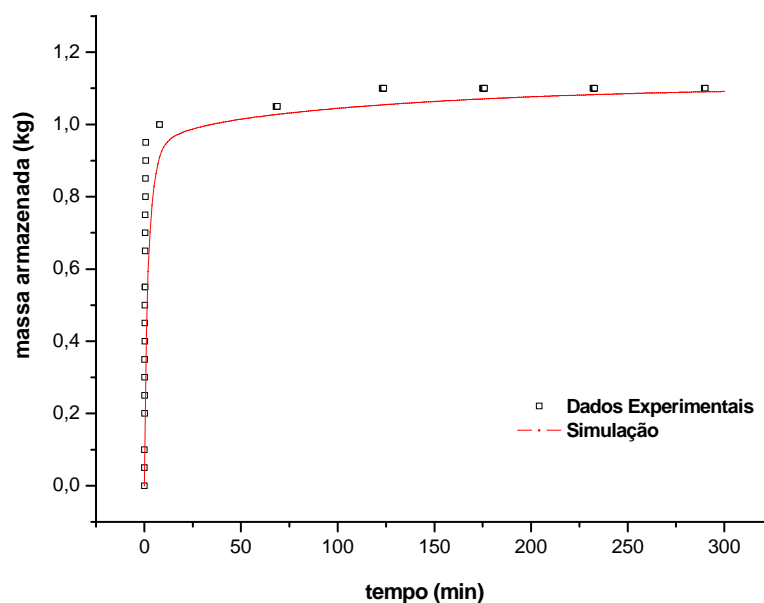


Figure IV. 38 – Dados experimentais e simulados para a quantidade armazenada com função do tempo durante um ciclo de carga.

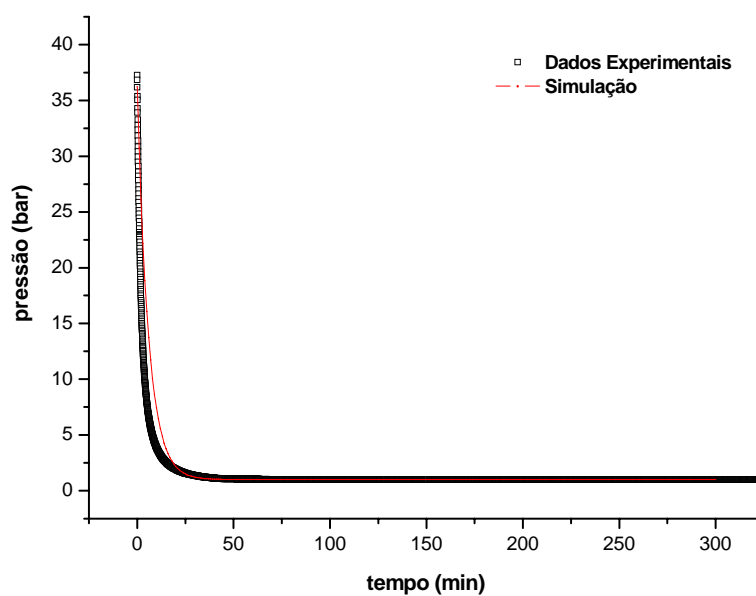


Figure IV. 39 – Dados experimentais e simulados para a pressão no interior do cilindro com função do tempo durante um ciclo de descarga.

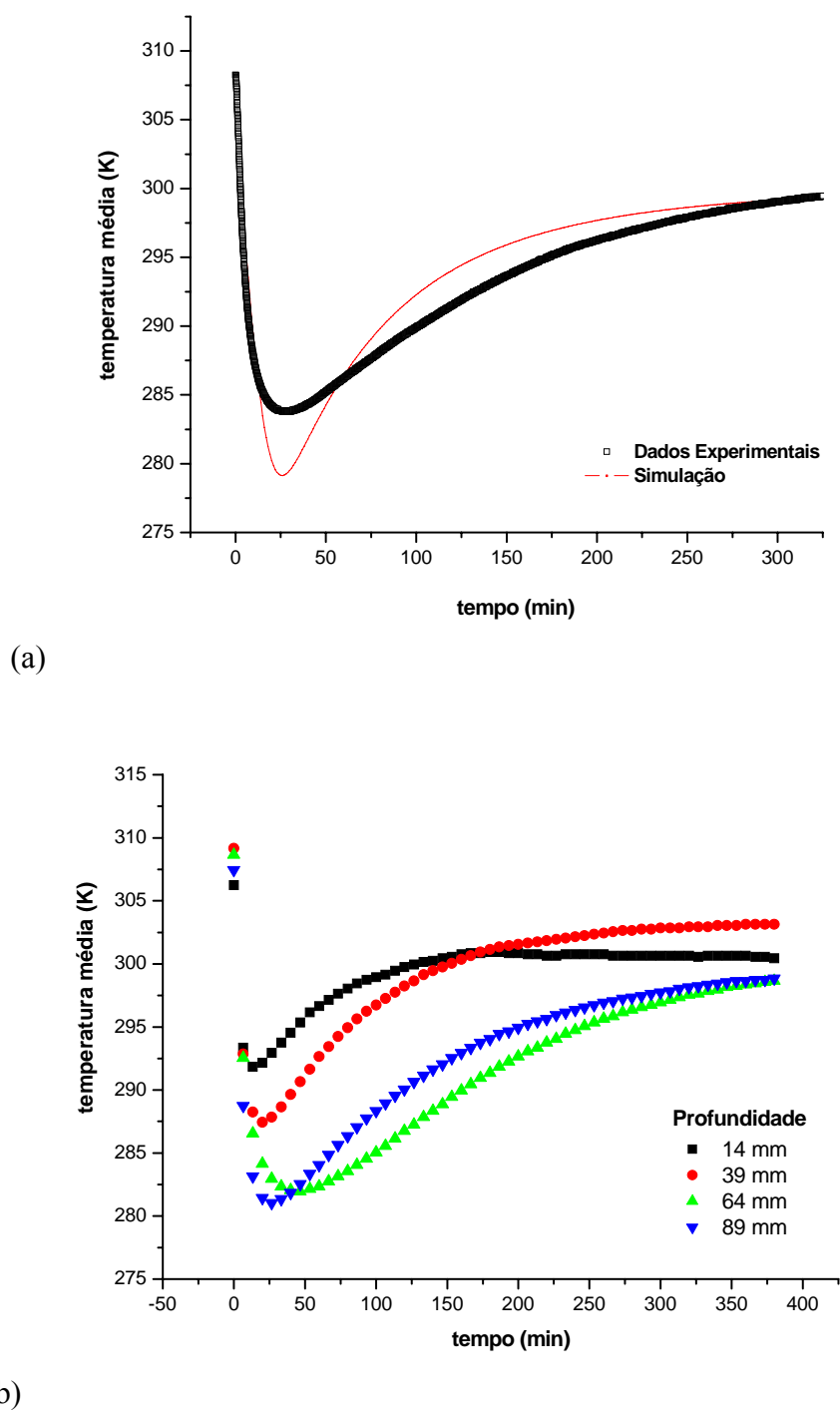


Figura IV. 40 – Dados de temperatura para o ciclo de descarga . (a) Experimentos e simulações para a temperatura média dentro do cilindro. (b) Dados experimentais de temperatura dentro do cilindro medidas com os quatro termopares.

A [Figura IV.41](#) mostra o histórico de massa armazenada durante descarga. Uma boa concordância entre dados experimentais e simulados é observada. Estas evidências tiradas das [Figuras IV.39 e IV.41](#) sugerem que a densidade de empacotamento do leito foi, de fato, corretamente estimada. A discrepância observada no período de carga se deve mais provavelmente aos efeitos térmicos.

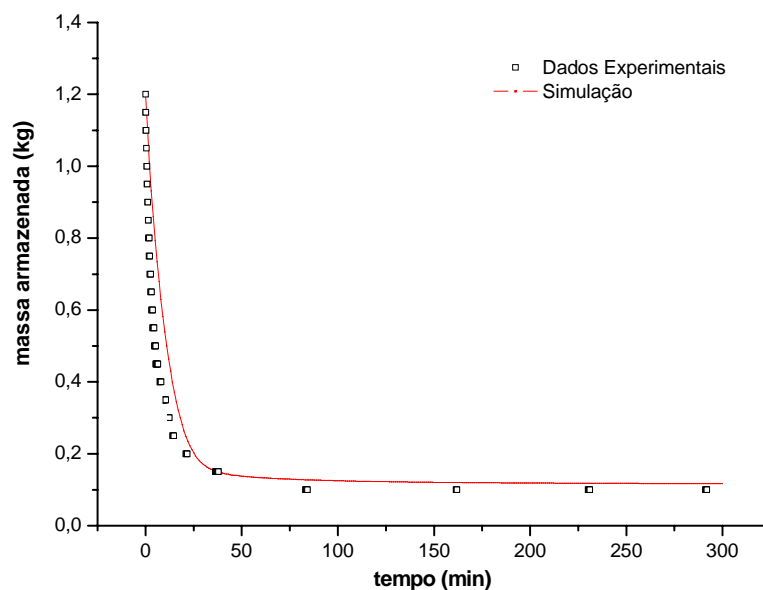


Figura IV. 41 – Dados experimentais e simulados para a quantidade armazenada com função do tempo durante um ciclo de descarga.

Como um todo, no entanto, pode-se dizer que o modelo foi capaz de prever razoavelmente bem os dados medidos nos ciclos de carga e descarga.

IV. 7.3. Simulação com Outro Carvão Ativado

Como comentado anteriormente, a eficiência de um vaso de armazenamento de GNA depende essencialmente do material poroso que compõe o leito adsorvente. Para ilustrar este fato uma outra simulação foi feita utilizando outros parâmetros de entrada obtidos através dos dados de equilíbrio de adsorção de outro carvão ativado, o SRD-21, previamente estudado por [Araújo \(2004\)](#). O perfil da massa armazenado com o tempo para as simulações com os dois carvões foi exposto na [Figura IV.42](#).

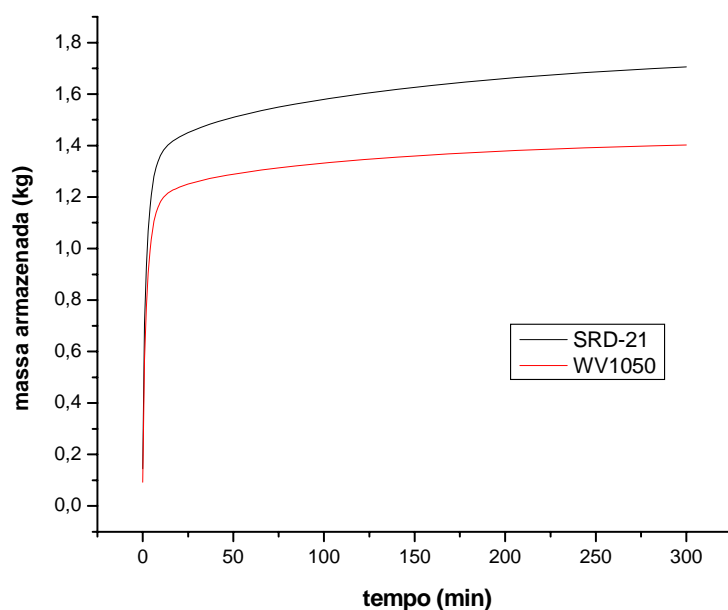


Figura IV. 42 – Simulações de massa armazenada com o tempo para os carvões SRD-21 e WV1050.

Pode-se verificar que a diferença atingida de massa armazenada chega a ser aproximadamente 22%, um valor bastante significativo, indicando o melhor potencial de armazenamento da amostra SRD-21 da empresa britânica *Sutcliffe Speakman Carbons LTD*.

IV. 8. Estudo dos Efeitos das Características Texturais

Apesar do carvão WV1050 ter sido utilizado neste trabalho devido à sua disponibilidade em quantidade suficiente para preencher o protótipo, foram avaliadas outras amostras de carvão ativado quanto ao seu potencial para armazenamento, buscando relacionar as características texturais com as propriedades de adsorção.

Os carvões estudados foram expostos à pressão máxima de aproximadamente 70 bar durante os processos de adsorção. Cada um desses adsorventes foi previamente caracterizado com auxílio do Autosorb-1. Os resultados dessas análises estão sumarizados na [Tabela IV.10](#) sendo a amostra C4 correspondente ao carvão WV1050.

Tabela IV. 10 – Características texturais dos carvões utilizados.

Amostra	Área Superficial Específica ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de Microporos ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tamanho Médio de Poros (Å)
C1	5,6	0,0236	15
C2	1522	0,6743	15
C3	1261	0,5500	17
C4	1615	0,7610	25
C5	1972	0,8946	19
C6	2046	1,1226	25
C7	1512	0,7930	12
C8	1301	0,7117	14
C9	1052	0,5760	14

A densidade de empacotamento de um leito teórico foi calculada para cada amostra e exposta na [Tabela IV.11](#).

Tabela IV. 11 – Densidade de empacotamento teórica dos carvões.

Amostra	Densidade de Empacotamento ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
C1	0,4615
C2	0,2817
C3	0,3329
C4	0,3119
C5	0,3317
C6	0,3000
C7	0,3233
C8	0,3193
C9	0,3261

A partir da metodologia descrita no Capítulo III, foram obtidas as isotermas de adsorção e curvas de massa armazenada e volume armazenado em função da pressão e da temperatura, conforme ilustrado nas [Figuras IV.43-IV.45](#), respectivamente. As [Figuras IV.46-IV.48](#) expressam como a quantidade adsorvida está relacionada com as características texturais de cada amostra de carvão ativado e os respectivos valores estão sumarizados na [Tabela IV.12](#).

Devido aos baixos valores de área superficial e volume de microporos, confirmou-se o que era esperado para a amostra C1, que apresentou menor capacidade de armazenamento. Entre os carvões utilizados, a amostra C5 foi a que apresentou melhor desempenho para a adsorção de metano, superior ao da amostra C6, contrariando o que se poderia esperar, pois C6 apresenta maior área e volume de microporos. Esse resultado mostra que outras características, como o diâmetro médio de poros, devem ser levadas em conta em estudos relacionados à capacidade de armazenamento e propriedades do carvão. Em relação às amostras C5 e C6, podemos observar que, apesar de C6 ter maiores valores de área superficial e volume de microporos, esta possui um valor de tamanho médio de poros mais alto em relação a C5, o que pode ter influenciado em menor capacidade de adsorção. Valores adequados para adsorção de metano estão entre 8 e 15 Å ([Sun et al., 2001](#)).

Para facilitar nossa análise, uma das propriedades foi fixada para que a variação da quantidade adsorvida com as demais fosse observada. Desta forma, as amostras foram divididas em grupos de áreas superficiais similares. Para o caso das amostras C5 e C6, nota-se que mesmo com volume de microporos bem menor, a primeira apresentou diâmetro médio de poros significativamente menor, o que favoreceu sua capacidade de armazenamento. Para o grupo de amostras C2, C4 e C7, mais uma vez o diâmetro de poros, junto ao alto volume de microporos, pode ter favorecido a amostra C7. Contrariando o raciocínio seguido até então, no grupo de amostras C3, C8 e C9 não foi evidenciado nenhum fator que favorecesse a maior capacidade de C9 e, a resposta para esta questão pode ser encontrada em outra(s) propriedade(s). Uma hipótese para este fato pode ser uma distribuição de tamanho de poros mais uniforme para C9, o que pode favorecer maior capacidade de adsorção ([Rouquerol et al., 1999](#)). Também não é descartada a afinidade química apresentada pelas amostras que podem ser significativamente diferenciadas a depender de diversos fatores como a matéria-prima e o modo de ativação.

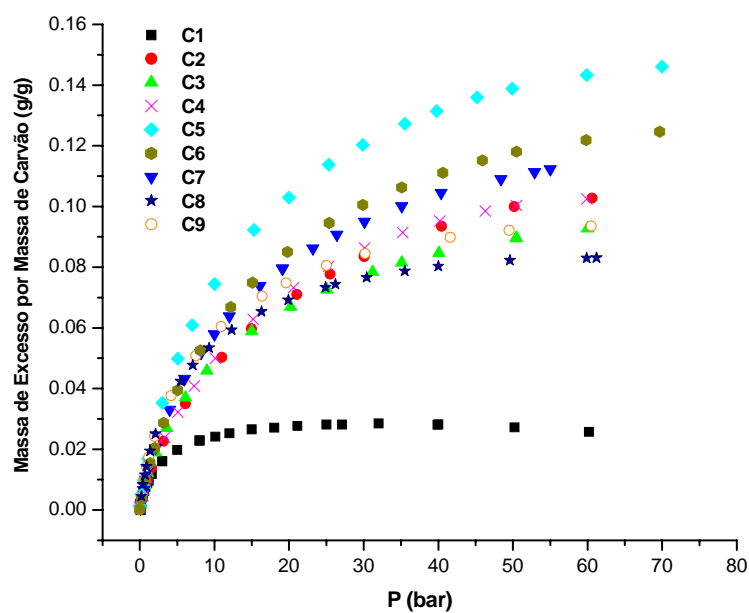


Figura IV. 43 – Isotermas de equilíbrio de adsorção para os carvões na temperatura de 30 °C.

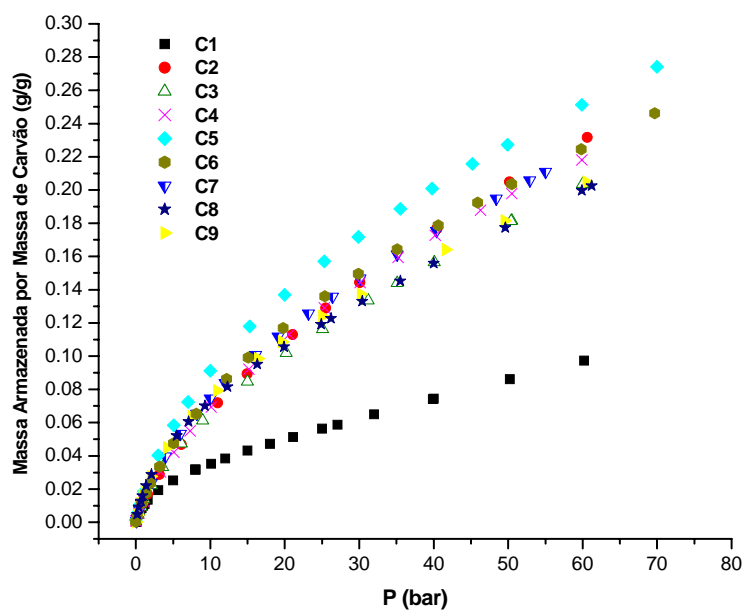


Figura IV. 44 – Massa armazenada para os carvões na temperatura de 30 °C.

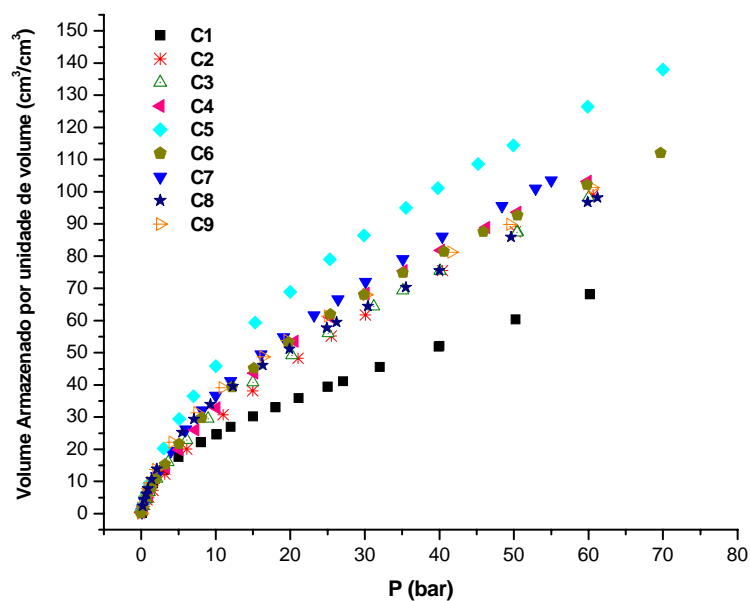


Figura IV. 45 – Volume armazenado para os carvões na temperatura de 30 °C.

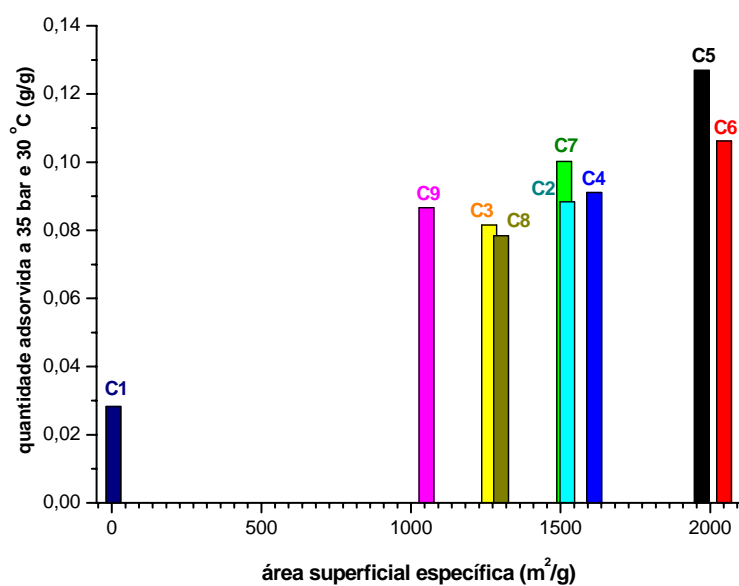


Figura IV. 46 – Quantidade adsorvida de gás a 35 bar e 30 °C em relação à área superficial específica de cada amostra.

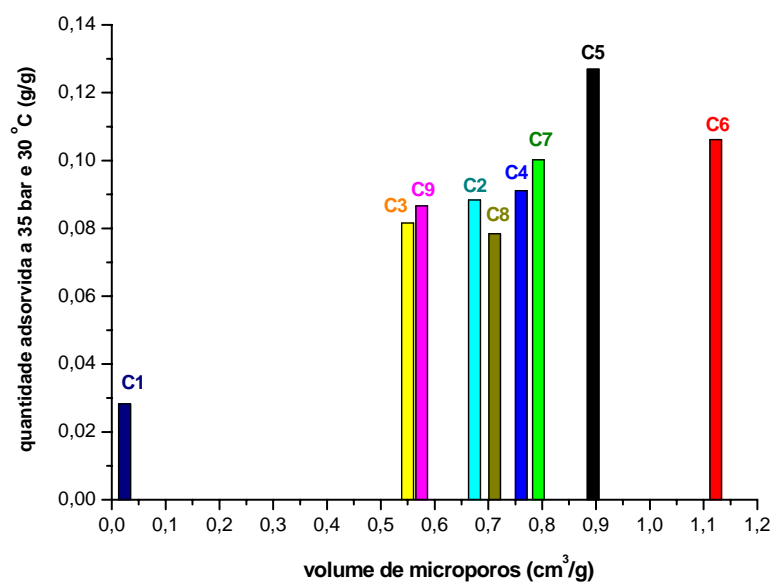


Figura IV. 47 – Quantidade adsorvida de gás a 35 bar e 30 °C em relação ao volume de microporos de cada amostra.

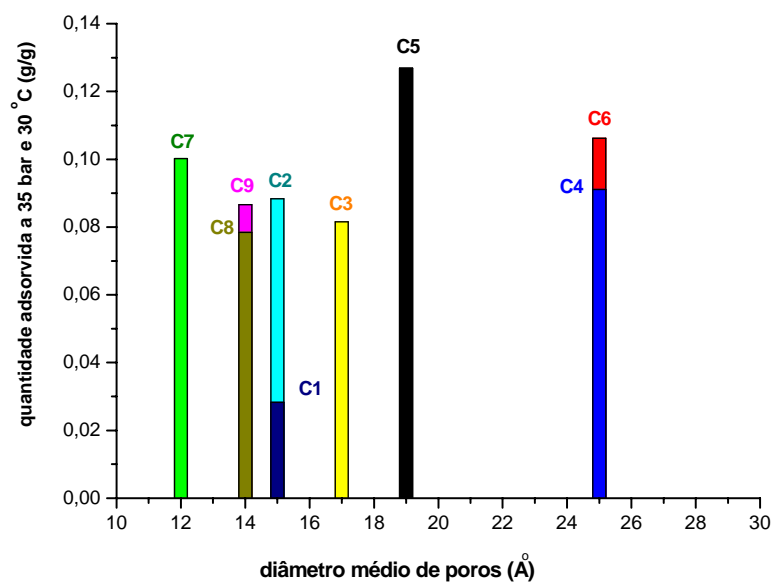


Figura IV. 48 – Quantidade adsorvida de gás a 35 bar e 30 °C em relação ao diâmetro médio de poros de cada amostra.

Tabela IV. 12 – Dados para massa adsorvida, massa armazenada e volume armazenado a 35 bar.

Amostra	Massa Adsorvida a 35 bar (g.g ⁻¹)	Massa Armazenada a 35 bar (g.g ⁻¹)	Volume Armazenado a 35 bar (cm ³ .cm ⁻³)
C1	0,0283	0,0687	48,1004
C2	0,0884	0,1600	68,3297
C3	0,0816	0,1433	69,2576
C4	0,0911	0,1586	75,1965
C5	0,1269	0,1872	94,3122
C6	0,1062	0,1644	74,7325
C7	0,1002	0,1609	79,0011
C8	0,0784	0,1442	69,2576
C9	0,0866	0,1487	73,6190

Características texturais como a área superficial específica, volume de microporos e tamanho médio de poros certamente exercem alguma influência sobre a quantidade de gás que um determinado adsorvente pode armazenar. Apesar de haver regras gerais para etapas de “screening”, não se sabe se há uma influência quantificável do conjunto completo dos parâmetros texturais sobre as propriedades de armazenamento de gás no carvão.

Das amostras de carvão ativado testadas neste trabalho, o carvão C5 foi o que apresentou melhor desempenho para a adsorção e armazenamento de gás, mesmo exibindo menor área superficial específica e volume de microporos em comparação ao C6. O diâmetro médio de poros acima dos valores mais adequados para adsorção de metano (entre 8 e 12 Å) pode ter sido um fator determinante para este acontecimento. Resultado semelhante foi obtido com a amostra C7, que obteve um melhor desempenho comparado ao de carvões com algumas características mais favoráveis.

Os resultados obtidos não são suficientes para indicar uma correlação entre as características textuais apresentadas do carvão e a quantidade adsorvida. É provável que outras características influenciem nos resultados obtidos. Ensaio de adsorção com um conjunto consideravelmente maior de amostras seriam necessários para obtenção de uma tendência através de estatísticas.

A partir dos presentes resultados, pode-se concluir que, embora os parâmetros texturais sejam um bom indicador para uma etapa de “screening” inicial de materiais adsorventes, faz-se necessário determinar as isotermas de adsorção do gás de interesse (no caso metano) para materiais com altas áreas superficiais (acima de $1500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) a fim de encontrar o adsorvente com maior capacidade de armazenamento.

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 carvão utilizada, a área superficial calculada foi de $1615 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; o volume total de poros e de microporos foram, respectivamente $1,038$ e $0,761 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ e o diâmetro médio de poros foi de 25 \AA . Estas características são bem típicas de carvões referenciados na literatura para finalidades de armazenamento de GN. Em relação à disponibilidade e densidade de armazenamento, a amostra apresentou a 20 °C e 40 bar , respectivamente 78 e 72 v/v . Já esses resultados para temperatura de 30 °C e 40 bar são, respectivamente, 73 e 68 v/v . Estes valores não são considerados ideais para o armazenamento de gás natural, porém são salientados para relacionar à que resultados a amostra pode conduzir. Com as isotermas de excesso, o calor médio foi calculado e o valor obtido foi de $15,304 \text{ kJ.mol}^{-1}$, comprovando comportamento típico de adsorção física.
- Com relação às simulações, quando comparadas aos experimentos com gás natural, os resultados simulados concordam muito bem com os dados experimentais, para a quantidade armazenada e pressão no processo de descarga, não se observando o mesmo para o processo de carga. Isto provavelmente se dá pelo fato da regeneração inicial do adsorvente não ter sido realmente efetiva, restando espécies adsorvidas nos poros do carvão. Quanto ao comportamento da temperatura do leito, embora as curvas teóricas e experimentais sejam qualitativamente semelhantes, há diferenças significativas nos valores numéricos tanto para o ciclo de carga como para descarga. Esta discrepância foi relacionada ao uso de gás natural nos experimentos, ao passo em que foram usados parâmetros de entrada de metano puro nas simulações. Outra explicação pode residir nos valores de capacidades caloríficas do adsorvente e condutividade térmica do leito. Conclui-se também que os fenômenos térmicos exercem um importante papel no desempenho dinâmico do reservatório. A quantidade de gás armazenada no vaso aumenta (ciclo de carga) ou

diminui (ciclo de descarga) em até 70% nos cinco primeiros minutos. Depois disto, pelos efeitos de dissipação térmica lenta (o carvão é um mal condutor de calor), são necessários mais 55 minutos para que a quantidade armazenada no vaso acumule 90% da capacidade teórica num ciclo de descarga e se reduza em 87% para um ciclo de descarga. Estratégias para aumentar as taxas de transferência de energia (trocadores de calor, matrizes adsorventes com propriedades condutoras, etc.) devem ser investigadas como forma de melhorar a capacidade dinâmica dos reservatórios de GNA;

- Para os estudos realizados com novas simulações e experimentos com metano puro, os resultados foram ainda mais próximos tanto para a carga quanto para a descarga. Os dados de pressão e quantidade armazenada foram satisfatoriamente previstos. No entanto, a temperatura média do reservatório apresentou certa discrepância nas comparações, por motivos atribuídos à não medição da capacidade calorífica do carvão utilizado e da condutividade térmica do leito, valores os quais foram extraídos da literatura. Além disso, o modelo não considera efeitos verificados como a variação de calor de adsorção com a carga e mudança na temperatura ambiente ao longo das corridas experimentais. Apesar destes fatos, pode-se concluir que o modelo prevê razoavelmente bem o comportamento dinâmico de ciclos de carga e descarga de um vaso de armazenamento de GNA.
- Quanto ao estudo dos efeitos das características texturais, a partir dos resultados, pode-se concluir que, embora os parâmetros texturais sejam um bom indicador para uma etapa de “screening” inicial de materiais adsorventes, faz-se necessário determinar as isotermas de adsorção do gás de interesse (no caso metano) para materiais com altas áreas superficiais (acima de $1500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) a fim de encontrar o adsorvente com maior capacidade de armazenamento.

V. 2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Para elucidar as observações experimentais díspares do modelo preditivo, a fim de definitivamente determinar a sua validade, faz-se necessário tomar as seguintes medidas:

- Aplicar modelos de equilíbrio de adsorção multicomponente que prevejam o equilíbrio de adsorção do gás natural nas amostras de carvão estudadas a partir de dados monocomponente;
- Levantar dados experimentais de adsorção multicomponente para validação dos modelos e utilização em simulações com misturas dos componentes e com o próprio gás natural;
- Buscar correlações teóricas e/ou empíricas disponíveis na literatura a fim de estimar com maior precisão a capacidade calorífica do carvão e a condutibilidade térmica do leito adsorvente. Na falta destas, implementar experimentos independentes que permitam calcular estes parâmetros;
- Realizar novos ciclos de adsorção e dessorção com amostras de carvão de melhores capacidades no protótipo, com auxílio de uma balança mais precisa visando avaliar mais precisamente a capacidade de armazenamento e os efeitos da composição do GN em uso prolongado.

CAPÍTULO VI

Referências Bibliográficas

CAPÍTULO VI - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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, (1997a).
- ALCAÑIZ-MONGE, J.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; OYA, A.; SAKAMOTO, A.; HOSHI, K.; “Preparation of General Purpose Carbon Fibers from Coal Tar Pitches with Low Softening Point”, *Carbon*, **35**, 1079-1087 (1997b).
- ARAÚJO, J.C.S.; “Levantamento Experimental e Modelagem da Adsorção de Gás Natural em Materiais Porosos”, Dissertação de Mestrado, Fortaleza-CE, (2004).
- BASTOS-NETO, M.; TORRES, A.E.B.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR, C.L.; “Methane Adsorption Storage Using Microporous Carbons Obtained From Coconut Shells”, *Adsorption*, **11**, 911-915 (2005).
- BASUMATARY, R.; DUTTA, P.; PRASAD, M.; SRINIVASAN, K.; “Thermal Modeling of Activated Carbon Based Adsorptive Natural Gas Storage System”, *Carbon*, **43**, 541–549 (2005).
- 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 (2001a).
- BILOÉ, S.; GOETZ, V.; MAURAN, S.; “Dynamic Discharge and Performance of a New Adsorbent for Natural Gas Storage”, *AIChE Journal*, **47**, 2819-2830 (2001b).
- CARSLAW, D.C.; FRICKER, N.; *Chemistry & Industry*, p. 601 (1995).
- CHANG, K.J.; TALU, O.; “Behavior and Performance of Adsorptive Natural Gas Storage Cylinders During Discharge”, *Applied Thermal Engineering*, **16**, 359-374 (1996).
- CHEN, X.S.; MCENANEY, B.; MAYS, T.J.; ALCAÑIZ-MONGE, J.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; “Theoretical and Experimental Studies of Methane Adsorption on Microporous Carbons”, *Carbon*, **35**, 1251-1258 (1997).

- DO, D.D.; DO, H.D.;** “Adsorption of Supercritical Fluids in Non-Porous and Porous Carbons: Analysis of Adsorbed Phase Volume and Density”, *Carbon*, **41**, 9, 1777–1791 (2003).
- DO, DUONG D.,** Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering, Vol. 2, Imperial College Press, London (1998).
- DREISBACH, F.; LÖSCH, H.W.; AND 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).
- DUBININ, M.M.** In: Cadenhead DA, editor, Progress in Surface and Membrane Science, vol. **9**, New York: Academic Press, pp. 1-70, (1975).
- DUNNE, J.; MARIWALA, R.; RAO, M.; SIRCAR, S.; GORTE, R.J.; MYERS, A.L.;** Heats of adsorption on polar and non-polar gases in homogeneous and heterogeneous adsorbents. In: *Fifth International Conference on Fundamentals of Adsorption, Pacific Grove*, Proceedings (*Fundamentals of Adsorption*), LeVAN, M.D. (editor), Boston: Kluwer Academic Publishers, 277-284 (1996).
- GÁS NATURAL:** “Dinâmica da Indústria no Brasil e Tecnologias Emergentes de Transporte, Distribuição e Estocagem”. Nota Técnica 10, Projeto CT PETRO – Tendências Tecnológicas. Centro Brasileiro de Infra Estrutura, janeiro de 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).
- INOMATA, K.; KANAZAWA, K.; URABE, Y.; HOSONO, H.; ARAKI, T.;** “Natural Gas Storage in Activated Carbon Pellets without a Binder”, *Carbon*, **40**, 87–93 (2002).
- KANEKO, K.; SHIMIZU, K.; SUZUKI T.;** “Intrapore Field-Dependent Micropore Filling of Supercritical N₂ in Slit-Shaped Micropores”, *Journal of Chem Phys*, **97**, 8705-12 (1992).
- 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**, 15, 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).
- MACHADO, N.R.C.F.; SANTOS, O.A.A.; FREDERICO JR., J.;** “Tecnologia de Produção e Armazenamento de Biogás: Uma Proposta Alternativa”, Anais do 7º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, v. II, p. 327-337, junho de 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.; RODRIGUES, A.E.; SAATDJIAN, E.; TONDEUR, D.;** “Charge Dynamics of a Methane Adsorption Storage System: Intraparticle Diffusional Effects”, *Adsorption*, **3**, 117-125 (1997a).
- MOTA, J.P.B.; RODRIGUES, A.E.; SAATDJIAN, E.; TONDEUR, D.;** “Dynamics of Natural Gas Adsorption Storage Systems Employing Activated Carbon”, *Carbon*, **35**, 9, 1259-1270 (1997b).
- MOTA, J.P.B.; SAATDJIAN, E.; TONDEUR, D.; RODRIGUES, A.E.;** “A Simulation Model of a High-Capacity Methane Adsorptive Storage System”, *Adsorption*, **1**, 17-27 (1995).
- MURATA, KATSUYUKI; EL-MERRAOUI, MUSTAPHA; KANEKO, KATSUMI;** “A New Determination Method of Absolute Adsorption Isotherm of Supercritical Gases under High Pressure with a Special Relevance to Density-Functional Theory Study”, *Journal of Chemical Physics*, **114**, 9, 4196-4205 (2001).

- 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.; CALLES, J.A.; CALLEJA, G.;** "Comparison of Molecular Simulation of Adsorption with Experiment," *Adsorption*, **3**, 107– 115 (1997).
- PARKYNS, N.D.; QUINN, D.F.;** In: J.W. Patrick, Editor, *Porosity in Carbons*, Edward Arnold, London, pp. 293–325 (1995).
- PERRIN, A.; CELZARD, A.; MARÊCHÉ, J.F.; FURDIN, G.;** "Improved Methane Storage Capacities by Sorption on Wet Active Carbons", *Carbon*, **42**, 1249–1256, (2004).
- PROCESS SYSTEM ENTERPRISE LTD.** gPROMS v1.7 User Guide., London (1999).
- PUPIER, O.; GOETZ, V.; FISCAL, R.;** "Effect of Cycling Operations on an Adsorbed Natural Gas Storage", *Chemical Engineering and Processing*, **44**, 71-79 (2005).
- QUINN, D.F.;; MACDONALD, J.A.;** "Natural Gas Storage", *Carbon*, **30**, 7, 1097-1103 (1992).
- REDE GÁS ENERGIA.** Disponível no site da Redegasenergia na Internet. URL: <http://www.redegasenergia.com.br>. Acesso em 13 de novembro de 2003.
- ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J. & SING, K.,** *Adsorption by Powders & Porous Solids*, Academic Press, p.1, San Diego, CA, (1999).
- RUBEL, A.M.; STENCEL, J.M.;** "CH₄ Storage on Compressed Carbons", *Fuel*, **79**, 9, 1095-1100 (2000).
- SIMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M.;** Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, 5ª Ed., LTC, Rio de Janeiro (2000).
- SIRCAR, S.;** "Excess Properties and Thermodynamics of Multicomponent Gas Adsorption," *J. Chem. Soc. Faraday Trans I.*, **81**, 7, 1527-1540 (1985).
- SIRCAR, S.;** "Gibbsian Surface Excess for Gas Adsorptions Revisited", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3670-3682 (1999).
- SIRCAR, S.; GOLDEN, T.C.; RAO, M.B.;** "Activated Carbon for Gas Separation and Storage", *Carbon*, **34**, 1-12, (1996).

- STAUDT, R.; BOHN, S.; DREISBACH, F.; KELLER, J.U.;** “Gravimetric and Volumetric Measurements of Helium Adsorption Equilibria on Different Porous Solids,” in *Characterization of Porous Solids 4*, B. McEnaney et al. (Eds.), pp. 261–266, Royal Society of Chemistry, London, 1997.
- STEELE, WILLIAM;** “Computer Simulations of Physical Adsorption: A Historical Review”, *Applied Surface Science*, **196**, 3-12 (2002).
- SUN, JIAN; BRADY, TODD A.; ROOD, MARK J.; LEHMANN, CHRISTOPHER M.; ROSTAM-ABADI, MASSOUD; LIZZIO, ANTHONY A.;** “Adsorbed Natural Gas Storage with Activated Carbons Made from Illinois Coals and Scrap Tires”, *Energy & Fuels*, **11**, 316-322 (1997).
- 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).
- SUN, JIAN; ROOD, MARK J.; ROSTAM-ABADI, MASSOUD; LIZZIO, ANTHONY A.;** “Natural Gas Storage with Activated Carbon from a Bituminous Coal”, *Gas Separation & Purification*, **10**, 2, 91-96 (1996).
- TÓTH, JÓZSEF;** “Isotherm Equations for Monolayer Adsorption of Gases on Heterogeneous Solid Surfaces,” in *Proceedings of the 1st Intl. Conference on Fundamentals of Adsorption*, Germany, A.L. Myers and G. Belfort (Eds.), (1984)
- TÓTH, JÓZSEF;** “On Thermodynamical Inconsistency of Isotherm Equations: Gibbs’s Thermodynamics”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **262**, 25-31 (2003).
- TÓTH, JÓZSEF;** “Uniform Interpretation of Gas/Solid Adsorption”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **55**, 1-239 (1995).
- VASILIEV, L.L.; KANONCHIK, L.E.; MISHKINIS, D.A.; RABETSKY, M.I.;** “Adsorbed Natural Gas Storage and Transportation Vessels”, *Int. J. Therm. Sci.*, **39**, 1047-1055 (2000).
- VUONG, T.; MONSON P. A.;** “Monte Carlo Simulation Studies of Heats of Adsorption in Heterogeneous Solids”, *Langmuir*, **12**, 5425-5432 (1996).

- WEGRZYN, J.; GUVERICH, M.;** “Adsorbent Storage of natural Gas”, *Applied Energy*, **55**, 2, 71-83 (1996).
- 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).
- YIN, YOU FA; MAYS, TIM; McENANEY, BRIAN;** “Molecular Simulations of Hydrogen Storage in Carbon Nanotube Arrays”, *Langmuir*, **16**, 10521–10527 (2000).

ANEXO 1

*“input” em linguagem gPROMS para
a carga*

```

# =====
#   MODELO MATEMÁTICO PARA O LEITO DE GÁS NATURAL
# =====

DECLARE TYPE
pressao      =      1.0 : -1E20 : 1E20      # valor inicial: minimo: maximo
temperatura  =      1.0 : -1E20 : 1E20      # valor inicial: minimo: maximo
concentracao =      0.1 : -1E20 : 1E20      # valor inicial: minimo: maximo
massa        =      2.0 : -1E20 : 1E20      # valor inicial: minimo: maximo
param        =      1.0 : -1E20 : 1E20      # valor inicial: minimo: maximo
END # DECLARE

MODEL LGN      # LEITO DE GAS NATURAL

PARAMETER
# PARAMETROS DO LEITO

R0      AS REAL      # Raio externo do cilindro [m]
Ri      AS REAL      # Raio Interno do cilindro [m]
Rp      AS REAL      # Raio da partícula [m]
eT      AS REAL      # Porosidade total
eL      AS REAL      # Porosidade do leito
eP      AS REAL      # Porosidade da Partícula
eC      AS REAL      # Porosidade (vazios + Macroporos)
eW      AS REAL      # Espessura da parede do cilindro [m]
Cpg     AS REAL      # calor específico do gás [J/kg K]
Cps     AS REAL      # calor específico do sólido J/kg K]
M       AS REAL      # Peso molecular do gás [kg/mol]
P0      AS REAL      # Pressão (inicial ou final) [Pa]
Tamb    AS REAL      # Tempertura ambiente [K]
Teq     AS REAL      # Temperatura de Equilíbrio [K]
Tre     AS REAL      # Temperatura padrão [K]
Tw      AS REAL      # Temperatura de Entrada [K]
rob     AS REAL      # Densidade do empacotamento [kg/m3]
Patm    AS REAL      # Pressão atmosférica [Pa]
lambda  AS REAL      # Condutividade térmica do leito [watt/m ]
h       AS REAL      # Coeficiente de transferência de calor [watt/m2 K]
ConstGas AS REAL      # Constante Universal dos gases perfeitos [J/kg K]
Cw      AS REAL      # Capacidade térmica da parede do vaso [J/m3 K]
DeltaH  AS REAL      # Calor de adsorção [J/kg]
K1      AS REAL      # Parâmetro da equação de equilíbrio
K2      AS REAL      # Parâmetro da equação de equilíbrio
K3      AS REAL      # Parâmetro da equação de equilíbrio
K4      AS REAL      # Parâmetro da equação de equilíbrio
L       AS REAL      # Comprimento do Leito [m]
FluMassa AS REAL      # Fluxo de Massa [kg/min]
Flu      AS REAL      # Fluxo volumetrico [m3/min]
visc     AS REAL      # Viscosidade do gás [kg/m s]
alfa     AS REAL      # Parâmetro da equação de Darcy [kg/m3 s]
Pi1      AS REAL      # Parâmetro adimensional
Pi2      AS REAL      # Parâmetro adimensional
Pi3      AS REAL      # Parâmetro adimensional
Pi4      AS REAL      # Parâmetro adimensional
PI5      AS REAL      # Parâmetro adimensional
PI6      AS REAL      # Parâmetro adimensional
NU       AS REAL      # Nusselt

```

CT	AS REAL	# Parâmetro para adimensionalisar tempo [min-1]
RIAD	AS REAL	# Raio Interno adimensionalisado
a	AS REAL	# Parâmetro para pressão

DISTRIBUTION_DOMAIN

Radial	AS (RIAD : 1)	# distância radial
--------	---------------	--------------------

VARIABLE

P	AS DISTRIBUTION(Radial)	OF Pressao
PresMedia		AS Pressao
Peq		AS Pressao
TEMP	AS DISTRIBUTION(Radial)	OF Temperatura
TempMedia		AS Temperatura
q	AS DISTRIBUTION(Radial)	OF Concentracao
Q0		AS Concentracao
QF		AS Concentracao
Qeq		AS Concentracao
Qeq0		AS Concentracao
percap		AS Param
perdis		AS Param
dqdP	AS DISTRIBUTION(Radial)	OF Param
dqdTemp	AS DISTRIBUTION(Radial)	OF Param
massaGas		AS Massa
massa0		AS Massa
massaF		AS Massa
Mar		AS Massa
Mar0		AS Massa
V0		AS Massa
VF		AS Massa
Var		AS Massa
Dis		AS Massa
D0		AS Massa
C	AS DISTRIBUTION(Radial)	OF Param

BOUNDARY

$P(RiAD)=P0/Patm - (P0/Patm - 1)*exp(-a*time); \#carga$
 $\# Pi1 * Pi5 * (P(Riad|+)/Temp(Riad))*Partial(P(Riad),Radial)= Flumassa*$
 $\# Cpg/(2*3.1416*L*\lambda*Riad*60);$
 $\# Partial(P(Riad),Radial)= Flu*\alpha/(2*3.1416*L*Riad*Patm*60);$
 $Pi1 * Pi5 * (Tw/Tamb - Temp(Riad|+)) * P(Riad) * Partial(P(Riad),Radial) =$
 $Temp(Riad) * Partial(Temp(Riad),Radial);$
 $\# Partial(Temp(Riad), Radial) = 0;$
 $\# Partial(Temp(1),Radial) = - Nu * (Temp(1) - 1);$
 $Pi6 * (1/CT)*Temp(1|-) + Partial(Temp(1),Radial) = - Nu * (Temp(1) - 1);$
 $Partial(P(1),Radial)=0;$

EQUATION

#EQUAÇÃO DA CONSERVAÇÃO DA ENERGIA

FOR R := Riad|+ TO 1|- DO

$$\begin{aligned} & (1/CT) * Pi2 * (Pi1 - 1) * \$P(R) + (Pi3 + q(R)) * (1/CT) * \$Temp(R) + \\ & (Temp(R) + Pi4) * (dqdp(R) * (1/CT) * \$P(R) + dqdTemp(R) * (1/CT) * \$Temp(R)) - Pi1 * Pi5/R * \\ & Partial(R * P(R) * Partial(P(R),Radial),Radial) - \\ & 1/R * Partial(R * Partial(Temp(R),Radial),Radial) = 0; \end{aligned}$$

END

#EQUAÇÃO DA CONSERVAÇÃO DA MASSA

FOR R := Riad|+ TO 1|- DO

$$\begin{aligned} & Pi2 * (1/Temp(R) * (1/CT) * \$P(R) - P(R)/Temp(R)/Temp(R) * (1/CT) * \$Temp(R)) + 1/Pi1 * (dqdp(R) \\ & * (1/CT) * \$P(R) + dqdTemp(R) * (1/CT) * \$Temp(R)) = Pi5/R * Partial(R * (P(R)/Temp(R)) * \\ & Partial(P(R),Radial),Radial); \end{aligned}$$

END

P0/Q0=EXP((K1+K2/Tamb)+(K3+K4/Tamb)*Q0);

Patm/QF=EXP((K1+K2/Tamb)+(K3+K4/Tamb)*QF);

Patm=(EXP((K1+K2/Teq)+(K3+K4/Teq)*Qeq0))*Qeq0;

Peq=(EXP((K1+K2/Teq)+(K3+K4/Teq)*Qeq))*Qeq;

Peq=90/300*time*Patm;

$$Mar = Qeq * rob * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L + (Peq * M / ConstGas / Teq) * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L * eC;$$

$$Mar0 = Qeq0 * rob * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L + (Patm * M / ConstGas / Teq) * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L * eC;$$

$$Var = (Mar * constgas * Tre / Patm / M) / (3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L);$$

$$Dis = (Mar - Mar0) * (constgas * Tre / Patm / M) / (3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L);$$

$$D0 = (massa0 - massaF) * (constgas * Tamb / Patm / M) / (3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L);$$

$$massa0 = Q0 * rob * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L + (P0 * M / ConstGas / Tamb) * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L * eC;$$

$$massaF = QF * rob * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L + (Patm * M / ConstGas / Tamb) * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L * eC;$$

$$V0 = (massa0 * constgas * Tamb / Patm / M) / (3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L);$$

$$VF = (massaF * constgas * Tamb / Patm / M) / (3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L);$$


```

FOR R:=Riad To 1 do
    C(R)=P(R)*M/ConstGas/Temp(R);
END

#ISOTERMA

FOR R:=Riad TO 1 DO
    ((P(R)*Patm)/q(R))=EXP((K1+K2/TEMP(R)/Tamb)+(K3+K4/TEMP(R)/Tamb)*q(R));
    dqdp(R)=1/((k3 + k4/Temp(R)/Tamb)*(P(R)) + (P(R))/q(R));
    dqdTemp(R)=(k2 + k4*q(R)) * q(R)/(Temp(R) * (Temp(R) * Tamb
    + k3*q(R)*Temp(R)*Tamb + k4*q(R)));
END

#MASSA DE GÁS CARREGADA OU DESCARREGADA

MassaGas = 2.* rob * 3.1416 * L * R0 * R0 * INTEGRAL(R := Riad : 1; q(R) * R) + (2.* eC * M *
Patm/ConstGas/Tamb) * 3.1416 * L * R0 * R0 * INTEGRAL(R := Riad : 1; R * P(R)/Temp(R));

#TEMPERATURA MÉDIA DO LEITO

TempMedia = (2.* rob * 3.1416 * L * R0 * R0 * Tamb *INTEGRAL(R :=Riad : 1; Temp(R) * q(R) *
R) + (2.* eC * M/ConstGas) * 3.1416 * L * R0 * R0 * Patm * INTEGRAL(R := Riad:1;P(R) * R) + 2.* rob *
3.1416 * L * Pi3 * R0 * R0 * Tamb * INTEGRAL (R := Riad:1; R * Temp(R)))/(MassaGas + Pi3 * 3.1416 *
(R0 * R0 - Ri * Ri) * rob * L);

#PRESSÃO MÉDIA E PERDA DE CAPACIDADE

Perdis = 100 - 100 * (MassaGas - massaF)/(massa0 - massaF);

PerCap = 100 - 100 * (MassaGas - massaF)/massa0;

Presmedia = Integral(R := Riad:1;2 * P(R) * R/Temp(R))* TempMedia/(1 - Riad*Riad)/Tamb;

END # LGN

#=====
# PROCESSO LGN
#=====

PROCESS LGN

UNIT
    Coluna      AS LGN

SET
    WITHIN Coluna DO

        Radial:=[OCFEM,3,10];

# Parâmetros do leito e partícula

```

```

eT:=0.874;
L:=0.90;
R0:=0.103;
Ri:=0.0127;
visc:=1.25E-5;
eL:=0.592;           # Atualizar - Baseado em rob
eP:=0.72;
#eC:=0.646;
eC:=0.713;
Rp:=0.5E-3;
alfa:=150 * (1 - eL) * (1 - eL) * visc/(4 * eL * eL * eL * Rp * Rp);
M:=16.04E-3;
Cpg:=36000/16.042;   # Atualizar - Literatura
CPs:=1375;           # Atualizar - Biloe
Cw :=3.92E6;
P0:=3.73E6;          # Atualizar
Patm:=1.0131E5;
Tamb:=306.15;        # Atualizar
Teq:=293.15+10;      # Atualizar
Tre:=293.15;
Tw:=288.15;          # Atualizar
rob:=280;             # Atualizar - Estimado para carvao umido
ConstGas:=8.3145;
h:=20;
lambda:=0.212;       # Atualizar - Talu
eW:=0.03;
DeltaH:=-937.88E3;
#K1:=20.96792;
#K2:=-1480.27986;
#K3:=13.59576;
#K4:=-788.31828;
K1:=18.57187;
K2:=-870.69131;
K3:=78.98937;
K4:=-17697.96454;
FluMassa:=0.02;
Flu:=0.001;
Pi1:=Cpg * M/ConstGas;
Pi2:=eC * Patm/(Tamb * rob * Cpg);
Pi3:=Cps/Cpg;
Pi4:=DeltaH/(Cpg * Tamb);
Pi5:=Patm * Patm/(alfa * lambda * Tamb);
Pi6:=ew * Cw/(rob * Cpg * R0);
Nu:=h * (R0 + eW)/lambda;
CT:=lambda/(Cpg * rob * R0 * R0)*60;
a:=0.1699*2;
Riad:=Ri/R0;

END # WITHIN

INITIAL
  WITHIN Coluna DO

    FOR R:=Riad|+ TO 1|- DO
      Temp(R)=1.0;
    END

    FOR R:=Riad|+ TO 1|- DO

```

```
                #P(R)=P0/Patm;  
                P(R)=1;  
            END  
  
        END  
  
    SOLUTIONPARAMETERS  
  
        gPLOT:=ON;  
        BLOCKDECOMPOSITION:= INITIAL ;  
  
    SCHEDULE  
        SEQUENCE  
  
    CONTINUE FOR 300  
        #continue until coluna.presmedia<=1.01  
  
    END  
  
END
```

ANEXO 2

*“input” em linguagem gPROMS para
a descarga*

```

# =====
#   MODELO MATEMÁTICO PARA O LEITO DE GÁS NATURAL
# =====

DECLARE TYPE
pressao      =      1.0 : -1E20 : 1E20      # valor inicial: minimo: maximo
temperatura  =      1.0 : -1E20 : 1E20      # valor inicial: minimo: maximo
concentracao =      0.1 : -1E20 : 1E20      # valor inicial: minimo: maximo
massa        =      2.0 : -1E20 : 1E20      # valor inicial: minimo: maximo
param        =      1.0 : -1E20 : 1E20      # valor inicial: minimo: maximo
END # DECLARE

MODEL LGN      # LEITO DE GAS NATURAL

PARAMETER
# PARAMETROS DO LEITO

R0      AS REAL      # Raio externo do cilindro [m]
Ri      AS REAL      # Raio Interno do cilindro [m]
Rp      AS REAL      # Raio da partícula [m]
eT      AS REAL      # Porosidade total
eL      AS REAL      # Porosidade do leito
eP      AS REAL      # Porosidade da Partícula
eC      AS REAL      # Porosidade (vazios + Macroporos)
eW      AS REAL      # Espessura da parede do cilindro [m]
Cpg     AS REAL      # calor específico do gás [J/kg K]
Cps     AS REAL      # calor específico do sólido J/kg K]
M       AS REAL      # Peso molecular do gás [kg/mol]
P0      AS REAL      # Pressão (inicial ou final) [Pa]
Tamb    AS REAL      # Tempertura ambiente [K]
Teq     AS REAL      # Temperatura de Equilíbrio [K]
Tre     AS REAL      # Temperatura padrão [K]
Tw      AS REAL      # Temperatura de Entrada [K]
rob     AS REAL      # Densidade do empacotamento [kg/m3]
Patm    AS REAL      # Pressão atmosférica [Pa]
lambda  AS REAL      # Condutividade térmica do leito [watt/m ]
h       AS REAL      # Coeficiente de transferência de calor [watt/m2 K]
ConstGas AS REAL      # Constante Universal dos gases perfeitos [J/kg K]
Cw      AS REAL      # Capacidade térmica da parede do vaso [J/m3 K]
DeltaH  AS REAL      # Calor de adsorção [J/kg]
K1      AS REAL      # Parâmetro da equação de equilíbrio
K2      AS REAL      # Parâmetro da equação de equilíbrio
K3      AS REAL      # Parâmetro da equação de equilíbrio
K4      AS REAL      # Parâmetro da equação de equilíbrio
L       AS REAL      # Comprimento do Leito [m]
FluMassa AS REAL      # Fluxo de Massa [kg/min]
Flu      AS REAL      # Fluxo volumetrico [m3/min]
visc     AS REAL      # Viscosidade do gás [kg/m s]
alfa     AS REAL      # Parâmetro da equação de Darcy [kg/m3 s]
Pi1      AS REAL      # Parâmetro adimensional
Pi2      AS REAL      # Parâmetro adimensional
Pi3      AS REAL      # Parâmetro adimensional
Pi4      AS REAL      # Parâmetro adimensional
PI5      AS REAL      # Parâmetro adimensional
PI6      AS REAL      # Parâmetro adimensional
NU       AS REAL      # Nusselt

```

CT	AS REAL	# Parâmetro para adimensionalizar tempo [min-1]
RIAD	AS REAL	# Raio Interno adimensionalizado
a	AS REAL	# Parâmetro para pressão

DISTRIBUTION_DOMAIN

Radial	AS (RIAD : 1)	# distância radial
--------	---------------	--------------------

VARIABLE

P	AS DISTRIBUTION(Radial)	OF Pressao
PresMedia		AS Pressao
Peq		AS Pressao
TEMP	AS DISTRIBUTION(Radial)	OF Temperatura
TempMedia		AS Temperatura
q	AS DISTRIBUTION(Radial)	OF Concentracao
Q0		AS Concentracao
QF		AS Concentracao
Qeq		AS Concentracao
Qeq0		AS Concentracao
percap		AS Param
perdis		AS Param
dqdP	AS DISTRIBUTION(Radial)	OF Param
dqdTemp	AS DISTRIBUTION(Radial)	OF Param
massaGas		AS Massa
massa0		AS Massa
massaF		AS Massa
Mar		AS Massa
Mar0		AS Massa
V0		AS Massa
VF		AS Massa
Var		AS Massa
Dis		AS Massa
D0		AS Massa
C	AS DISTRIBUTION(Radial)	OF Param

BOUNDARY

```

P(RiAD)=1 + (P0/Patm -1)*exp(-a*time); #descarga

# Pi1*Pi5*(P(Riad|+)/Temp(Riad))*Partial(P(Riad),Radial)= Flumassa*
# Cpg/(2*3.1416*L*lambda*Riad*60);

# Partial(P(Riad),Radial)= Flu*alfa/(2*3.1416*L*Riad*Patm*60);

Pi1 * Pi5 * (Tw/Tamb - Temp(Riad|+)) * P(Riad) * Partial(P(Riad),Radial) =
Temp(Riad) * Partial(Temp(Riad),Radial);

# Partial(Temp(Riad), Radial) = 0;

# Partial(Temp(1),Radial) = - Nu * (Temp(1) - 1);

Pi6 * (1/CT)*$Temp(1|-) + Partial(Temp(1),Radial) = - Nu * (Temp(1) - 1);

Partial(P(1),Radial)=0;

```

EQUATION

#EQUAÇÃO DA CONSERVAÇÃO DA ENERGIA

FOR R := Riad|+ TO 1|- DO

$$\begin{aligned} & (1/CT) * \text{Pi}2 * (\text{Pi}1 - 1) * \$P(R) + (\text{Pi}3 + q(R)) * (1/CT) * \$Temp(R) + \\ & (\text{Temp}(R) + \text{Pi}4) * (dqdp(R) * (1/CT) * \$P(R) + dqdTemp(R) * (1/CT) * \$Temp(R)) - \text{Pi}1 * \text{Pi}5/R * \\ & \text{Partial}(R * P(R) * \text{Partial}(P(R), \text{Radial}), \text{Radial}) - \\ & 1/R * \text{Partial}(R * \text{Partial}(\text{Temp}(R), \text{Radial}), \text{Radial}) = 0; \end{aligned}$$

END

#EQUAÇÃO DA CONSERVAÇÃO DA MASSA

FOR R := Riad|+ TO 1|- DO

$$\begin{aligned} & \text{Pi}2 * (1/\text{Temp}(R) * (1/CT) * \$P(R) - P(R)/\text{Temp}(R)/\text{Temp}(R) * (1/CT) * \$Temp(R)) + 1/\text{Pi}1 * (dqdp(R) \\ & * (1/CT) * \$P(R) + dqdTemp(R) * (1/CT) * \$Temp(R)) = \text{Pi}5/R * \text{Partial}(R * (P(R)/\text{Temp}(R)) * \\ & \text{Partial}(P(R), \text{Radial}), \text{Radial}); \end{aligned}$$

END

P0/Q0=EXP((K1+K2/Tamb)+(K3+K4/Tamb)*Q0);

Patm/QF=EXP((K1+K2/Tamb)+(K3+K4/Tamb)*QF);

Patm=(EXP((K1+K2/Teq)+(K3+K4/Teq)*Qeq0))*Qeq0;

Peq=(EXP((K1+K2/Teq)+(K3+K4/Teq)*Qeq))*Qeq;

Peq=90/300*time*Patm;

$$\text{Mar} = \text{Qeq} * \text{rob} * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L + (\text{Peq} * M / \text{ConstGas} / \text{Teq}) * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L * eC;$$

$$\text{Mar0} = \text{Qeq0} * \text{rob} * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L + (\text{Patm} * M / \text{ConstGas} / \text{Teq}) * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L * eC;$$

$$\text{Var} = (\text{Mar} * \text{constgas} * \text{Tre} / \text{Patm} / M) / (3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L);$$

$$\text{Dis} = (\text{Mar} - \text{Mar0}) * (\text{constgas} * \text{Tre} / \text{Patm} / M) / (3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L);$$

$$\text{D0} = (\text{massa0} - \text{massaF}) * (\text{constgas} * \text{Tamb} / \text{Patm} / M) / (3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L);$$

$$\text{massa0} = \text{Q0} * \text{rob} * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L + (P0 * M / \text{ConstGas} / \text{Tamb}) * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L * eC;$$

$$\text{massaF} = \text{QF} * \text{rob} * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L + (\text{Patm} * M / \text{ConstGas} / \text{Tamb}) * 3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L * eC;$$

$$\text{V0} = (\text{massa0} * \text{constgas} * \text{Tamb} / \text{Patm} / M) / (3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L);$$

$$\text{VF} = (\text{massaF} * \text{constgas} * \text{Tamb} / \text{Patm} / M) / (3.1416 * (R0 * R0 - Ri * Ri) * L);$$

FOR R:=Riad To 1 do

```

C(R)=P(R)*M/ConstGas/Temp(R);

END

#ISOTERMA

FOR R:=Riad TO 1 DO

((P(R)*Patm)/q(R))=EXP((K1+K2/TEMP(R)/Tamb)+(K3+K4/TEMP(R)/Tamb)*q(R));
dqp(R)=1/((k3 + k4/Temp(R)/Tamb)*(P(R)) + (P(R))/q(R));
dqpTemp(R)=(k2 + k4*q(R)) * q(R)/(Temp(R) * (Temp(R) * Tamb
+ k3*q(R)*Temp(R)*Tamb + k4*q(R)));

END

#MASSA DE GÁS CARREGADA OU DESCARREGADA

MassaGas = 2.* rob * 3.1416 * L * R0 * R0 * INTEGRAL(R := Riad : 1; q(R) * R) + (2.* eC * M *
Patm/ConstGas/Tamb) * 3.1416 * L * R0 * R0 * INTEGRAL(R := Riad : 1; R * P(R)/Temp(R));

#TEMPERATURA MÉDIA DO LEITO

TempMedia = (2.* rob * 3.1416 * L * R0 * R0 * Tamb *INTEGRAL(R :=Riad : 1; Temp(R) * q(R) *
R) + (2.* eC * M/ConstGas) * 3.1416 * L * R0 * R0 * Patm * INTEGRAL(R := Riad:1;P(R) * R) + 2.* rob *
3.1416 * L * Pi3 * R0 * R0 * Tamb * INTEGRAL (R := Riad:1; R * Temp(R)))/(MassaGas + Pi3 * 3.1416 *
(R0 * R0 - Ri * Ri) * rob * L);

#PRESSÃO MÉDIA E PERDA DE CAPACIDADE

Perdis = 100 - 100 * (MassaGas - massaF)/(massa0 - massaF);

PerCap = 100 - 100 * (MassaGas - massaF)/massa0;

Presmedia = Integral(R := Riad:1;2 * P(R) * R/Temp(R))* TempMedia/(1 - Riad*Riad)/Tamb;

END # LGN

#=====
# PROCESSO LGN
#=====

PROCESS LGN

UNIT
Coluna      AS LGN

SET
WITHIN Coluna DO

Radial:=[OCFEM,3,10];

# Parâmetros do leito e partícula

L:=0.90;

```



```

R0:=0.103;
Ri:=0.0127;
visc:=1.25E-5;
eL:=0.592; # Atualizar - Baseado em rob
#eC:=0.646;
eC:=0.713;
Rp:=0.5E-3;
alfa:=150 * (1 - eL) * (1 - eL) * visc/(4 * eL * eL * eL * Rp * Rp);
M:=16.04E-3;
Cpg:=36000/16.042; # Atualizar - Literatura
CPs:=1375; # Atualizar - Biloe
Cw :=3.92E6;
P0:=3.67E6; # Atualizar
Patm:=1.0131E5;
Tamb:=300; # Atualizar
Teq:=293+10; # Atualizar
Tre:=293;
rob:=280; # Atualizar - Estimado para carvao umido
ConstGas:=8.3145;
h:=20;
#lambda:=1.2/1.71;
lambda:=0.212; # Atualizar - Talu
eW:=0.03;
DeltaH:=-937.88E3;
#K1:=20.96792;
#K2:=-1480.27986;
#K3:=13.59576;
#K4:=-788.31828;
K1:=18.57187;
K2:=-870.69131;
K3:=78.98937;
K4:=-17697.96454;
FluMassa:=0.02;
Flu:=0.001;
Pi1:=Cpg * M/ConstGas;
Pi2:=eC * Patm/(Tamb * rob * Cpg);
Pi3:=Cps/Cpg;
Pi4:=DeltaH/(Cpg * Tamb);
Pi5:=Patm * Patm/(alfa * lambda * Tamb);
Pi6:=ew * Cw/(rob * Cpg * R0);
Nu:=h * (R0 + eW)/lambda;
CT:=lambda/(Cpg * rob * R0 * R0)*60;
a:=0.1699;
Riad:=Ri/R0;

```

END # WITHIN

INITIAL

WITHIN Coluna DO

FOR R:=Riad|+ TO 1|- DO

Temp(R)=1.023;

END

FOR R:=Riad|+ TO 1|- DO

P(R)=P0/Patm;

END

```
END

SOLUTIONPARAMETERS

    gPLOT:=ON;
    BLOCKDECOMPOSITION:= INITIAL ;

SCHEDULE
    SEQUENCE

CONTINUE FOR 300
    #continue until coluna.presmedia<=1.01

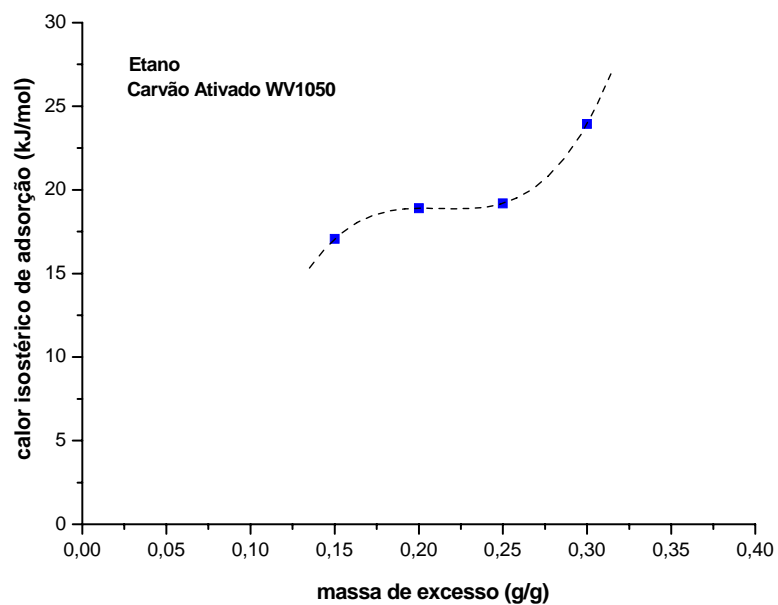
END

END
```

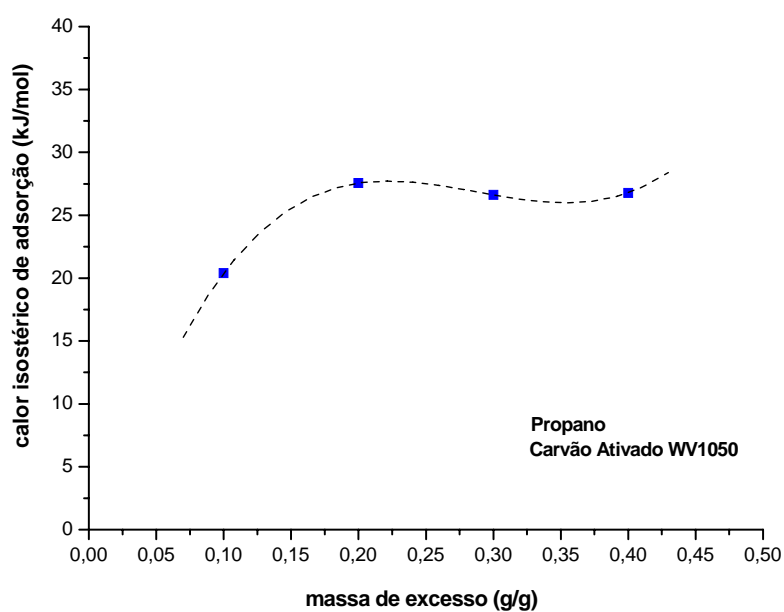
ANEXO 3

*calores isostéricos de adsorção do
etano e propano no carvão WV1050*

CALORES ISOSTÉRICOS DE ADSORÇÃO



$$\Delta H_{Ads} = -19,775 \frac{kJ}{mol}$$



$$\Delta H_{Ads} = -25,334 \frac{kJ}{mol}$$