



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

HUGO ROCHA PEIXOTO

VIABILIDADE ENERGÉTICA DA TECNOLOGIA
GÁS NATURAL ADSORVIDO EM CARBONOS ATIVADOS

FORTALEZA

2020

HUGO ROCHA PEIXOTO

VIABILIDADE ENERGÉTICA DA TECNOLOGIA
GÁS NATURAL ADSORVIDO EM CARBONOS ATIVADOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Mardônio
Pereira de Lucena

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- P43v Peixoto, Hugo Rocha.
Viabilidade energética da tecnologia Gás Natural Adsorvido em carbonos ativados / Hugo Rocha
Peixoto. – 2020.
121 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química, Fortaleza, 2020.
Orientação: Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena.
1. Gás natural. 2. Adsorção. 3. Armazenamento. 4. Purificação. I. Título.

CDD 660

HUGO ROCHA PEIXOTO

VIABILIDADE ENERGÉTICA DA TECNOLOGIA
GÁS NATURAL ADSORVIDO EM CARBONOS ATIVADOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, do Centro de Tecnologia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 24/01/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Sebastião Mardônio Pereira de Lucena (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Pedro Felipe Gadelha Silvino
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dr. Daniel Vasconcelos Gonçalves
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Nathan Sombra Evangelista
Universidade Federal de Lavras (UFLA)

Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva
Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA)

*Aos meus pais,
Aos meus irmãos,
Aos meus sobrinhos.*

AGRADECIMENTOS

À minha querida mãe, Aélia, pela paciência em momentos difíceis, por sempre me ouvir, por todos os cafés feitos para as noites de estudos e por todo amor sempre.

Ao meu pai, Lemos, pelos incentivos e por sempre acreditar na minha capacidade.

Aos meus irmãos, Laerte e Thaís, pelos conselhos, pelo apoio, pelos momentos de descontração e pelos meus melhores presentes: Lavínia e Isac, meus amados sobrinhos.

Ao meu eterno orientador, professor Mardônio, pela confiança, pelas oportunidades e pelas infinitas discussões científicas.

Ao amigo Daniel, pela troca de conhecimento e pelas conversas no laboratório.

Ao amigo professor Nathan, pela parceria desde os primeiros semestres de graduação.

Ao amigo professor Rafael, por todas as conversas sobre adsorção, economia, política, cerveja...

Aos professores Eurico, Moisés, Diana e Célio pelos ensinamentos desde a iniciação científica.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*“If you do not invest in basic research,
at some stage,
you start losing the basis of applied research.”*

(Rolf-Dieter Heuer)

RESUMO

O gás natural, economicamente mais atraente e mais limpo que outros combustíveis fósseis, tem sido uma alternativa importante à expansão do suprimento global de energia. No entanto, possui baixa densidade energética, o que significa que os custos de armazenamento e transporte são elevados. O gás natural adsorvido (GNA) é uma opção para aplicação veicular e pode ser armazenado a pressões moderadas (~3,5–6,5 MPa). Encontrar o material adsorvente e as condições de armazenamento que inserem essa alternativa em um cenário comparável ao gás natural comprimido é fundamental para o desenvolvimento dessa tecnologia. Para economizar esforços experimentais, um modelo matemático capaz de reproduzir ou prever ciclos sucessivos de carga/descarga durante a operação de um tanque de GNA a partir de dados de equilíbrio de adsorção obtidos por simulação molecular está sendo proposto neste estudo. O modelo, baseado na Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST) e implementado em *gPROMS*, é validado por dados experimentais de tanques recheados de carbonos disponíveis na literatura. É possível relacionar o desempenho dos materiais carbonáceos com suas estruturas para prever o tamanho de poro ideal para a aplicação de GNA que maximiza o fornecimento de energia e minimiza a desativação do leito devido ao acúmulo de alcanos pesados. Visando à redução da desativação do tanque de armazenamento, é proposto um processo em escala piloto, através de simulações em *Aspen Adsorption*, utilizando a tecnologia *Pressure Swing Adsorption* (PSA), para remover os hidrocarbonetos pesados do gás natural com carbonos ativados comerciais. Cada coluna opera em quatro passos: pressurização, adsorção a 40 bar, despressurização e purga a 1 bar. As condições operacionais do processo (vazões, geometria do leito e tempos das etapas) são otimizadas buscando maximização dos parâmetros de desempenho: pureza, recuperação e produtividade, sendo possível a produção do combustível praticamente isento de C_{3+} , ideal para armazenamento por adsorção. É analisada a influência da composição do gás natural no desempenho energético da tecnologia GNA.

Palavras-chave: Gás natural. Adsorção. Armazenamento. Purificação.

ABSTRACT

Natural gas, economically more attractive and cleaner than other fossil fuels, has been an important alternative to expanding the global energy supply. However, it has low energy density, which means storage and transportation costs are high. Adsorbed natural gas (ANG) is an option for vehicular application and can be stored at moderate pressures (~3.5–6.5 MPa). Finding the adsorbent material and storage conditions that insert this alternative in a scenario comparable to compressed natural gas is fundamental for the development of this technology. To save experimental effort, a mathematical model capable of reproducing or predicting successive charge/discharge cycles during the operation of an ANG tank from adsorption equilibrium data obtained by molecular simulation is being proposed in this study. The model, based on the Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) and implemented using gPROMS, is validated by experimental data from tanks filled with activated carbons available in the literature. It is possible to relate the performance of carbonaceous materials to their structures to predict the optimal pore size for ANG application that maximizes power supply and minimizes bed deactivation due to heavy alkane accumulation. Aiming to reduce storage tank deactivation, a pilot-scale process is adopted through simulations on Aspen Adsorption using a Pressure Swing Adsorption (PSA) technology to remove heavy hydrocarbons from natural gas with industrial active carbons. Each column operates according to four steps: pressurization, adsorption at 40 bar, depressurization and purge at 1 bar. The operating conditions of the process (flowrates, bed geometry and step times) are optimized, seeking the maximization of the performance parameters: purity, recovery and productivity, being possible to produce virtually C₃₊ free fuel, ideal for storage by adsorption. The influence of natural gas composition on the energy performance of GNA technology is analyzed.

Keywords: Natural gas. Adsorption. Storage. Purification.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama esquemático dos perfis de densidade e de composição da fase adsorvida e da fase fluida.....	24
Figura 2.2	Representação de um sistema de adsorção de uma mistura fluida de dois componentes.	25
Figura 3.1	(a) modelo de placas paralelas de grafeno e (b) estrutura NU-125. Cu em amarelo, H em branco, C em cinza, N em azul e O em vermelho.	42
Figura 5.1	Fluxograma de dimensionamento de coluna de adsorção.....	82
Figura 5.2	Fluxograma simples com três blocos: alimentação, leito e produto.	83
Figura 5.3	Diagrama do ciclo Skarstrom.....	89
Figura 5.4	Fluxograma de simulação do processo PSA com duas colunas.	90
Figura 5.5	Histórico de pressão da coluna durante um ciclo Skarstrom.	91
Figura 5.6	Ferramenta <i>Cycle Organizer</i> para definição do ciclo de adsorção.	93

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1	Isotermas simuladas de metano, etano, propano e n-butano em H8P9 a 298 K (0–65 bar) e ajustes Langmuir.	47
Gráfico 3.5	Isotermas simuladas de metano, etano, propano e n-butano em H18P5 a 298 K (0–65 bar) e ajustes Langmuir.	47
Gráfico 3.6	Isotermas simuladas de metano, etano, propano e n-butano em H27P9 a 298 K (0–65 bar) e ajustes Langmuir.	48
Gráfico 3.4	Isotermas simuladas dos componentes puros do gás natural em NORIT R1 a 298 K (0–65 bar) e ajustes Langmuir.	50
Gráfico 3.5	Isotermas simuladas dos componentes puros do gás natural em WV1050 a 298 K (0–65 bar) e ajustes Langmuir.	51
Gráfico 3.6	Isotermas simuladas de metano, etano, propano e n-butano em MAXSORB a 298 K (0 – 65 bar) e ajustes Langmuir.	52
Gráfico 3.7	Isotermas simuladas de metano, etano, propano e n-butano em NU-125 a 298 K (0–65 bar) e ajustes Langmuir.	54
Gráfico 3.8	Isotermas simuladas por GCMC (linhas sólidas) e predições IAST (linhas tracejadas) de C ₁ , C ₂ , C ₃ e n-C ₄ (fração molar: 0,884; 0,10; 0,009 e 0,007, respectivamente) em poros representativos de carbonos a 298 K.	56
Gráfico 4.1	Massa armazenada específica (3,5 MPa e 298 K), massa entregue específica (0,1 MPa e 298 K) e massa armazenada específica no início de cada ciclo (0,1 MPa e 298 K) – experimento (RIOS <i>et al.</i> , 2010): pontos preenchidos; simulação: pontos vazios.	64
Gráfico 4.2	Composição molar de equilíbrio da fase gasosa a 298 K e 3,5 MPa ao longo os ciclos – pontos: dados experimentais (RIOS <i>et al.</i> , 2010); linhas: dados simulados pelo modelo proposto.	65
Gráfico 4.3	Seletividade de C ₂ , C ₃ , CO ₂ e N ₂ em relação ao metano a 298 K. Pontos: dados experimentais; linhas: dados simulados.	66
Gráfico 4.4	Perfis das eficiências ao longo dos ciclos – pontos: dados experimentais (PUPIER <i>et al.</i> , 2005); linhas: modelo de tanque proposto.	68
Gráfico 4.5	Fração molar dos três componentes no tanque de gás natural adsorvido a 5,8 bar em NU-125 – linhas tracejadas: modelo proposto por ZHANG <i>et al.</i> (2015); linhas contínuas: modelo proposto por este trabalho.	70

Gráfico 4.6	Energia entregue por cada ciclo em cada carbono ativado (65–5,8 bar: linhas contínuas; 35–1,0 bar: linhas tracejadas).	72
Gráfico 4.7	Fração molar adsorvida para os quatro componentes no fim de cada ciclo (5,8 bar) em MAXSORB, em NORIT R1 e em WV1050.	73
Gráfico 4.8	Predição da energia entregue entre 65 bar e 5,8 bar para metano puro e para gás natural no ciclo 1 e no ciclo 200 em três carbonos selecionados.....	74
Gráfico 4.9	Energia entregue ao longo dos ciclos em carbonos ativados hipotéticos.	75
Gráfico 4.10	Energia entregue por cada ciclo em carbono ativado (CA) MAXSORB, em carbono ativado hipotético com poros de 18,5 Å e em MOF NU-125.	77
Gráfico 5.1	Curvas de ruptura do gás natural em MAXSORB a 40 bar e 298 K.	101
Gráfico 5.2	Curvas de ruptura do gás natural em NORIT R1 a 40 bar e 298 K.	101
Gráfico 5.3	Curvas de ruptura do gás natural em WV1050 a 40 bar e 298 K.	102
Gráfico 5.4	Histórico de pressão da coluna com MAXSORB operando de acordo com ciclo Skarstrom a 298 K.	104
Gráfico 5.5	Histórico de pressão da coluna com NORIT R1 operando de acordo com ciclo Skarstrom a 298 K.	104
Gráfico 5.6	Histórico de pressão da coluna com WV1050 operando de acordo com ciclo Skarstrom a 298 K.	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composições do gás natural encontrado no Brasil.	32
Tabela 2.2	Especificação do Gás Natural nacional (Nordeste, Centro-Oeste, Sudeste e Sul) e internacional.	33
Tabela 2.3	Tecnologias utilizadas nas unidades de processamento de gás natural.	34
Tabela 3.1	Parâmetros do campo de força para os átomos da NU-125.	42
Tabela 3.2	Parâmetros de LJ para moléculas gasosas.	43
Tabela 3.3	Volumes específicos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) dos carbonos hipotéticos.	46
Tabela 3.4	Parâmetros de Langmuir para metano, etano, propano e n-butano nos três carbonos hipotéticos a 298 K.	48
Tabela 3.5	Volumes específicos ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) em cada poro e total dos carbonos ativados. ...	49
Tabela 3.6	Parâmetros de Langmuir para os componentes do gás natural em NORIT R1 a 298 K.	51
Tabela 3.7	Parâmetros de Langmuir para os componentes do gás natural em WV1050 a 298 K.	52
Tabela 3.8	Parâmetros de Langmuir para metano, etano, propano e n-butano em MAXSORB a 298 K.	53
Tabela 3.9	Parâmetros de Langmuir para metano, etano, propano e n-butano em NU-125 a 298 K.	54
Tabela 3.10	Parâmetros de Langmuir em base volumétrica para metano, etano, propano e n-butano nos três poros representativos a 298 K.	55
Tabela 4.1	Composição do gás natural analisado nos experimentos reportados em RIOS <i>et al.</i> (2010) em WV1050.	63
Tabela 4.2	Composição do gás natural considerada nas simulações para reproduzir o sistema experimental reportado por PUPIER <i>et al.</i> (2005).	67
Tabela 4.3	Energias entregues (MJ L^{-1}) pelos ciclos 1 e 200.	70
Tabela 4.4	Calores de combustão (kJ mol^{-1}) a 298 K dos componentes do sistema.	71
Tabela 4.5	Seletividade de metano, etano, propano e n-butano em relação à mistura nos três carbonos hipotéticos a 298 K e 5,8 bar no 1º ciclo.	76
Tabela 4.6	Seletividade de metano, etano, propano e n-butano em relação à mistura em MAXSORB, H18P5 e NU-125 a 298 K e 5,8 bar no 1º ciclo.	78

Tabela 5.1	Sumário dos resultados de dimensionamento das colunas para purificação de gás natural em carbonos comerciais.....	98
Tabela 5.2	Parâmetros de Langmuir para carbonos comerciais a 298 K (<i>Aspen Adsorption</i>).	99
Tabela 5.3	Difusividade molecular ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) de cada componente do gás natural.....	100
Tabela 5.4	Coefficiente de transferência de massa ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) de cada componente do gás natural em carbono ativado.....	100
Tabela 5.5	Coefficientes das válvulas de pressurização e de despressurização.....	103
Tabela 5.6	Pureza da corrente de produto do processo de purificação.....	105
Tabela 5.7	Composição dos componentes na corrente de regeneração do processo de purificação.....	106
Tabela 5.8	Recuperação e produtividade de metano e de etano na corrente de produto do processo de purificação.....	106
Tabela 5.9	Energia entregue (MJ L^{-1}) por componente e total e desativação nos três carbonos hipotéticos e na MOF NU-125 a 298 K com gás natural sem tratamento.	107
Tabela 5.10	Energia entregue (MJ L^{-1}) por componente e total e desativação nos três carbonos hipotéticos e na MOF NU-125 a 298 K com gás natural tratado.	108

LISTA DE ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ARPA-E	<i>Advanced Research Projects Agency-Energy</i>
CA	Carbono Ativado
CSS	<i>Cyclic Steady State</i>
DE	<i>Deliverable Energy</i>
GCMC	<i>Grand Canonical Monte Carlo</i>
GN	Gás Natural
GNA	Gás Natural Adsorvido
GNC	Gás Natural Comprimido
GNL	Gás Natural Liquefeito
GPSA	<i>Gas Processing Suppliers Association</i>
IAST	<i>Ideal Adsorbed Solution Theory</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LDF	<i>Linear Driving Force</i>
LJ	Lennard-Jones
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i>
MTC	<i>Mass Transfer Coefficient</i>
PGSA	<i>Purge Gas Stripping Adsorption</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
PTSA	<i>Pressure-Thermal Swing Adsorption</i>
PSD	<i>Pore Size Distribution</i>
PR	Peng-Robinson
TSA	<i>Thermal Swing Adsorption</i>
UFF	<i>Universal Force Field</i>
UPGN	Unidade de Processamento de Gás Natural

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Relevância	18
1.2	Objetivo geral	19
1.3	Organização dos capítulos seguintes	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	21
2.1	Princípios de adsorção	21
2.1.1	<i>Fundamentos</i>	21
2.1.2	<i>Materiais adsorventes</i>	24
2.1.2.1	<i>Carbonos ativados</i>	26
2.1.2.2	<i>Estruturas metalorgânicas</i>	26
2.1.3	<i>Equilíbrio de adsorção</i>	27
2.1.3.1	<i>Modelo de Langmuir</i>	27
2.1.4	<i>Cinética de adsorção</i>	28
2.1.4.1	<i>Difusão molecular</i>	29
2.1.4.2	<i>Difusão de Knudsen</i>	29
2.1.4.3	<i>Região de transição</i>	29
2.1.5	<i>Processos de separação por adsorção</i>	29
2.1.5.1	<i>Pressure Swing Adsorption</i>	30
2.2	Gás Natural	31
2.2.1	<i>Processamento do Gás Natural</i>	32
2.3	Gás Natural Veicular	35
2.3.1	<i>Gás Natural Comprimido</i>	36
2.3.2	<i>Gás Natural Liquefeito</i>	37
2.3.3	<i>Gás Natural Adsorvido</i>	37
2.3.3.1	<i>Desafios da tecnologia GNA</i>	38
3	PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO GÁS NATURAL	40

3.1	Introdução	40
3.1.1	<i>Objetivos específicos</i>	41
3.2	Modelos e detalhes computacionais	41
3.2.1	<i>Modelos moleculares</i>	41
3.2.2	<i>Modelo de predição de equilíbrio de mistura</i>	43
3.3	Resultados e discussão	45
3.3.1	<i>Adsorção monocomponente</i>	45
3.3.1.1	<i>Carbonos hipotéticos</i>	46
3.3.1.2	<i>Carbonos comerciais</i>	49
3.3.1.3	<i>MOF NU-125</i>	53
3.3.2	<i>Adsorção multicomponente</i>	54
3.4	Conclusões	57
4	ARMAZENAMENTO DE GÁS NATURAL ADSORVIDO	58
4.1	Introdução	58
4.1.1	<i>Objetivos</i>	59
4.2	Modelos e detalhes computacionais	59
4.2.1	<i>Modelo de tanque de carga e descarga</i>	59
4.3	Resultados e discussão	63
4.3.1	<i>Validações do modelo de tanque</i>	63
4.3.1.1	<i>Representação de experimentos a partir do modelo proposto</i>	63
4.3.1.2	<i>Comparação com modelos de tanque da literatura</i>	69
4.3.2	<i>Análise energética da estocagem de GNA</i>	71
4.3.3	<i>Análise da influência do tamanho de poro de carbono ativado</i>	75
4.4	Conclusões	78
5	TRATAMENTO DE GÁS NATURAL PARA ARMAZENAMENTO NA FORMA ADSORVIDA	80
5.1	Introdução	80

5.1.1	Objetivos	81
5.2	Modelos e detalhes computacionais	81
5.2.1	Dimensionamento da coluna	81
5.2.2	Adsorção em leito fixo	83
5.2.3	Modelo de adsorção em leito fixo	83
5.2.3.1	Modelagem da fase gás.....	84
5.2.3.2	Balanço de massa na fase gás.....	84
5.2.3.3	Balanço de momento.....	85
5.2.3.4	Balanço de massa na fase sólida.....	86
5.2.3.5	Condições iniciais.....	87
5.2.3.6	Condições de contorno.....	87
5.2.4	Pressure Swing Adsorption	88
5.2.4.1	Ciclo Skarstrom.....	88
5.2.4.2	Ferramenta Cycle Organizer.....	91
5.2.4.3	Modelo de válvula.....	93
5.2.4.4	Vazão de purga.....	94
5.2.5	Indicadores de desempenho da PSA	95
5.2.6	Métodos de resolução	96
5.3	Resultados e discussão	97
5.3.1	Dimensionamento das colunas	98
5.3.2	Dinâmica de adsorção em leito	99
5.3.2.1	Parâmetros de equilíbrio de adsorção.....	99
5.3.2.2	Estimativa de parâmetros de transferência de massa.....	100
5.3.2.3	Curvas de ruptura.....	101
5.3.3	Processo PSA	102
5.3.3.1	Dimensionamento das válvulas.....	102
5.3.3.2	Desempenho da PSA.....	103

5.3.4	<i>Tecnologia GNA</i>	106
5.4	Conclusões	108
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	110
	REFERÊNCIAS	112

1 INTRODUÇÃO

1.1 Relevância

A comunidade de adsorção vem perseguindo há algumas décadas a viabilização da tecnologia de Gás Natural Adsorvido (GNA), visando principalmente à aplicação em larga escala em automóveis movidos a gás natural, hoje limitada ao Gás Natural Comprimido (GNC). As reservas desse combustível são gigantescas (HAQ, 1999), sua queima é muito mais limpa que a dos combustíveis fósseis convencionais — emitindo 87% menos NO_x, 20% menos CO₂, e menor teor de particulados e de compostos orgânicos voláteis (SUN *et al.*, 1996). Sendo adsorvido, a pressão de estocagem do gás natural reduz-se consideravelmente (de 200 para 35–65 atm), abrindo espaço para tanques mais leves e com formatos diversificados, podendo ocupar menos espaço útil do automóvel e aumentando a segurança do processo de armazenamento.

Em um recente estudo (KUMAR *et al.*, 2017) sobre materiais mais adequados para estocagem de gás natural usando adsorção, destacam-se os carbonos ativados (CA) e as estruturas metalorgânicas (MOFs). As MOFs apresentam uma estrutura cristalina bem definida, o que facilita o seu estudo teórico para estocagem de metano (WILMER *et al.*, 2012) ou de gás natural (ZHANG *et al.*, 2015). Os carbonos ativados, por outro lado, são amorfos e precisam ser representados por modelos aproximados. Esta dificuldade tem limitado os estudos teóricos de integração das escalas atômicas e contínuas necessária para o adequado equacionamento do problema de armazenamento de gás natural neste tipo de material. Dois pontos precisam ser avaliados: a desativação do leito pelos componentes pesados do gás natural e o impacto dos efeitos térmicos relacionados à adsorção no processo, que podem comprometer a carga (devido ao aquecimento) e a descarga (em virtude do resfriamento) do tanque. Destes dois problemas, a desativação do leito é mais grave, uma vez que, para a carga de gás natural, pode-se praticar um tempo relativamente longo de pressurização, na qual os efeitos de temperatura seriam consideravelmente minimizados (RIOS *et al.*, 2010). Estudos experimentais de desativação do leito são raros devido à grande dificuldade associada a este tipo de experimento. Esta particularidade ressalta a importância de se desenvolver métodos teóricos para estudo dos ciclos de carga e descarga de gás natural na forma adsorvida.

A desativação do tanque recheado com adsorvente ao longo dos ciclos de carga e descarga implica em autonomies cada vez menores de viagem e em um volume maior de tanque projetado. Os leitos de guarda nos tanques de armazenamento são uma possível solução para

estes problemas, no entanto, argumentamos que a remoção de frações mais pesadas de hidrocarbonetos na Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) pode ser uma alternativa viável. O primeiro passo para o estudo dessa viabilidade é analisar os processos de tratamento do gás natural. Uma composição livre de alcanos pesados pode ser alcançada através de uma melhor especificação dos métodos tradicionais de processamento, como absorção refrigerada e expansão criogênica, ou com adsorção por modulação de pressão (*Pressure Swing Adsorption* – PSA).

Este trabalho propõe, pela primeira vez para carbonos ativados, uma análise combinando duas escalas: a atômica, na qual a predição das isotermas dos componentes puros em cada material carbonoso é realizada através de simulação molecular, e a macroscópica, representada, primeiramente, por um modelo termodinâmico de tanque de armazenamento de gás capaz de calcular as quantidades adsorvidas de cada componente ao fim de cada ciclo e, em seguida, por um modelo de um processo PSA para retirada dos hidrocarbonetos mais pesados do gás natural. Os dois modelos macroscópicos utilizam a Teoria da Solução Adsorvida ideal (IAST), aplicada às isotermas de cada componente na forma pura calculadas por simulação molecular, para a predição do equilíbrio de adsorção da mistura de gás natural.

1.2 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo geral analisar teoricamente a viabilidade energética da tecnologia Gás Natural Adsorvido em carbonos ativados através da integração entre cálculos realizados por simulação molecular e por simulação de processos visando à aplicação veicular. Esta integração caracteriza um processo em multiescala, unindo a escala atômica à escala macroscópica.

1.3 Organização dos capítulos seguintes

O Capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica necessária aos temas abordados no trabalho. O Capítulo 3 faz o levantamento de dados de equilíbrio de adsorção dos componentes puros do gás natural por simulação molecular e da predição do equilíbrio da mistura a partir da IAST nos adsorventes analisados. O Capítulo 4 traz o estudo teórico sobre a desativação de tanques de carga e descarga de GNA em carbonos ativados e compara o desempenho desses materiais ao da estrutura metalorgânica NU-125. O Capítulo 5 propõe um processo por adsorção em carbonos ativados de tratamento de gás natural para remoção de

hidrocarbonetos pesados a fim de melhorar o desempenho energético da tecnologia GNA. O Capítulo 6 encerra o texto do trabalho, fornecendo também sugestões de análises futuras.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Princípios de adsorção

2.1.1 Fundamentos

Considere um gás em contato com uma superfície sólida. Se você pudesse acompanhar o posicionamento de cada molécula, descobriria que essas moléculas passam muito mais tempo perto da superfície do que no seio do fluido (*bulk*). Isso leva a um aumento na densidade da substância na superfície do sólido, que pode se estender por vários diâmetros da molécula de gás (BASTOS-NETO *et al.*, 2020). Esse fenômeno espontâneo é chamado de adsorção e ocorre sempre que uma superfície sólida é exposta a um fluido: é definida como o enriquecimento do material ou o aumento da densidade do fluido nas proximidades de uma interface. Sob certas condições, há um aumento apreciável na concentração de um componente em particular e o efeito geral depende então de toda a extensão da zona interfacial, ou seja, é diretamente proporcional à área específica do sólido. (ROUQUEROL *et al.*, 2014; KELLER & STAUDT, 2005).

Adsorção é um fenômeno no qual moléculas ou átomos (puros ou em mistura) de um sistema fluido em fase líquida, gasosa ou até mesmo supercrítica tendem a se concentrar na superfície de um sólido, sob efeito de interações intermoleculares entre a fase fluida (adsorbato) e a fase sólida (adsorvente); o fluido em contato com o adsorvente é chamado de adsorvivo de Gibbs (KHAJURIA, 2011). As moléculas adsorvidas podem ter seu lugar na superfície do sólido e retornar para a fase gasosa, fenômeno conhecido como dessorção (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

A depender dos tipos de forças envolvidas entre o fluido e o sólido, a adsorção pode ser caracterizada como: fisissorção, envolvendo apenas forças intermoleculares relativamente fracas, e quimissorção, que envolve, essencialmente, a transferência ou o compartilhamento de elétrons entre a(s) partículas(s) de adsorbato(s) e a superfície do adsorvente, caracterizando a formação de ligação química (CASTELLAN, 1978). O calor de adsorção, definido como a variação de entalpia durante a adsorção, fornece uma medida direta da força de interação entre o adsorvente e o adsorbato, sendo a fisissorção caracterizada por calores de adsorção da ordem de 2 a 3 vezes o calor latente de evaporação da substância a ser adsorvida. A energia envolvida na quimissorção é geralmente muito maior (RUTHVEN, 1984).

A adsorção física é invariavelmente exotérmica, como pode ser demonstrado termodinamicamente. À medida que as partículas deixam a maior parte do gás e interagem com a superfície, a energia do sistema diminui. A perda de entropia devido à mobilidade reduzida é amplamente compensada pela diminuição de energia. Existe, portanto, um equilíbrio entrópico-entálpico que define o acúmulo de moléculas na superfície (BASTOS-NETO *et al.*, 2020). Uma vez que a molécula adsorvida tem no máximo dois graus de liberdade de translação sobre a superfície e que a liberdade rotacional das espécies adsorvidas deve sempre ser menor do que o das moléculas na fase gasosa, a variação de entropia envolvida no processo de adsorção é sempre negativa ($\Delta S < 0$). Durante a adsorção, há uma diminuição da energia livre do sistema, sendo, portanto, um processo espontâneo, ou seja, ΔG é menor que zero. Sendo $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, a variação de entalpia (ΔH) é negativa. Portanto, a adsorção é um processo exotérmico (RUTHVEN, 1984).

Em resumo, as forças de fisissorção são as mesmas responsáveis pela condensação dos vapores e pelos desvios do comportamento ideal dos gases, enquanto as interações de quimissorção são essencialmente as responsáveis pela formação de compostos químicos (ROUQUEROL *et al.*, 2014). Os recursos distintivos mais importantes podem ser resumidos da seguinte forma:

- a. A fisissorção é um fenômeno genérico, com um grau de especificidade relativamente baixo.
- b. Moléculas quimissorvidas estão ligadas a partes reativas da superfície e a adsorção é necessariamente em monocamada. Em altas pressões relativas, a fisissorção ocorre em multicamadas.
- c. Uma molécula fisissorvida mantém identidade e na dessorção retorna à fase fluida em sua forma original. Se uma molécula quimissorvida sofre reação ou dissociação, perde sua identidade e não pode ser recuperada por dessorção.
- d. A energia da quimissorção é da mesma ordem de magnitude da mudança de energia em uma reação química. A fisissorção é sempre exotérmica, mas a energia envolvida é geralmente não muito maior que a energia de condensação do adsorbato. No entanto, aumenta apreciavelmente quando a fisissorção ocorre em poros estreitos.
- e. Uma energia de ativação é frequentemente envolvida na quimissorção e, a baixas temperaturas, o sistema pode não ter energia térmica suficiente para atingir o equilíbrio termodinâmico. Sistemas envolvendo fisissorção geralmente atingem o

equilíbrio rapidamente, a não ser que os fenômenos de transferência de massa sejam determinantes.

Quando um fluido entra em contato com um sólido adsorvente, as forças de atração intermoleculares criam uma região próxima à superfície sólida. Nesta região, a densidade e a composição do fluido são diferentes daquelas no seio da fase gasosa. Esta região de elevada densidade é chamada de fase adsorvida e pode se estender a uma distância de vários diâmetros de moléculas de adsorbato da superfície sólida (SIRCAR, 1999). O tamanho da fase adsorvida, bem como os valores de densidade e de composição do adsorbado nesta fase não podem ser medidos experimentalmente. Estas propriedades são funções da pressão, da temperatura e da composição da fase gasosa (RIOS, 2011). Mesmo não havendo descontinuidade na variação das propriedades da fase gasosa imediatamente adjacente à superfície sólida, a grande problemática de abordagem do fenômeno está relacionada à falta de precisão para determinar a distância para dentro da fase gasosa na qual os efeitos sólidos são sentidos (BASTOS-NETO, 2005).

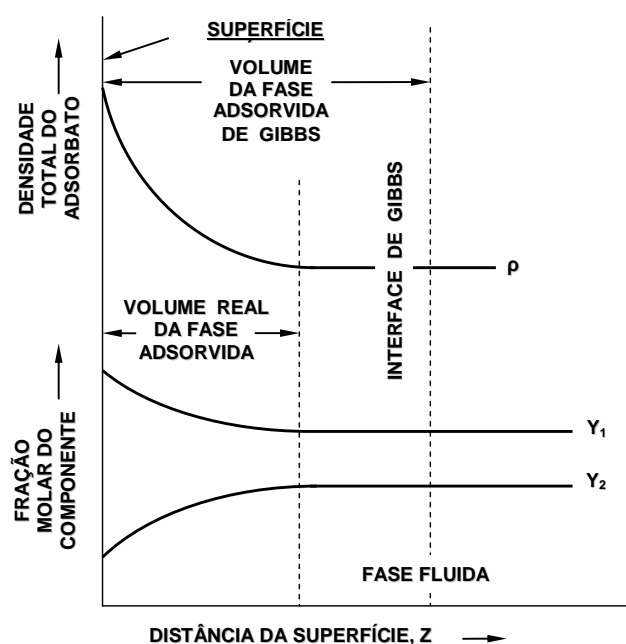
J. Willard Gibbs idealizou uma superfície matemática para representar a interface entre a fase adsorvida e a fase gasosa. A interface é tratada como uma fase bidimensional com propriedades termodinâmicas singulares (Figura 2.1). Nesta idealização, o sólido é considerado inerte e o equilíbrio de adsorção ocorre entre as fases gás/adsorbato (SMITH *et al.*, 2000).

Pela Figura 2.1, que apresenta um diagrama dessa interface, percebe-se que a densidade do fluido (ρ) é mais elevada nas proximidades da superfície do sólido, passando a assumir um valor constante a uma distância razoável. Comportamento semelhante é observado para composição do componente 1, preferencialmente adsorvido em relação ao componente 2, que apresenta maior fração no seio da fase fluida.

A interface de Gibbs é importante para diferenciar quantidade adsorvida absoluta, de quantidade adsorvida em excesso de Gibbs. A segunda quantidade considera apenas as moléculas presentes na fase adsorvida, enquanto a primeira considera também as moléculas presentes no seio da fase fluida. A quantidade adsorvida em excesso de Gibbs é a grandeza tomada em medidas volumétricas ou gravimétricas padrões em equipamento de adsorção; é também o valor apresentado na grande maioria dos artigos científicos publicados. No entanto, a quantidade adsorvida absoluta, que não pode ser medida diretamente em experimentos de adsorção, frequentemente aparece na literatura (KUMAR *et al.*, 2017). Em condições subatmosféricas, normalmente, as duas medidas apresentam valores semelhantes. No entanto, quando precisamos de dados de equilíbrio em condições de pressão mais elevadas, é necessário

diferenciar as duas quantidades. Uma abordagem mais detalhada pode ser encontrada em BASTOS-NETO (2005) e em ROUQUEROL *et al.* (2014).

Figura 2.1 – Diagrama esquemático dos perfis de densidade e de composição da fase adsorvida e da fase fluida.



Fonte: RIOS (2011); adaptado de SIRCAR (1999).

2.1.2 Materiais adsorventes

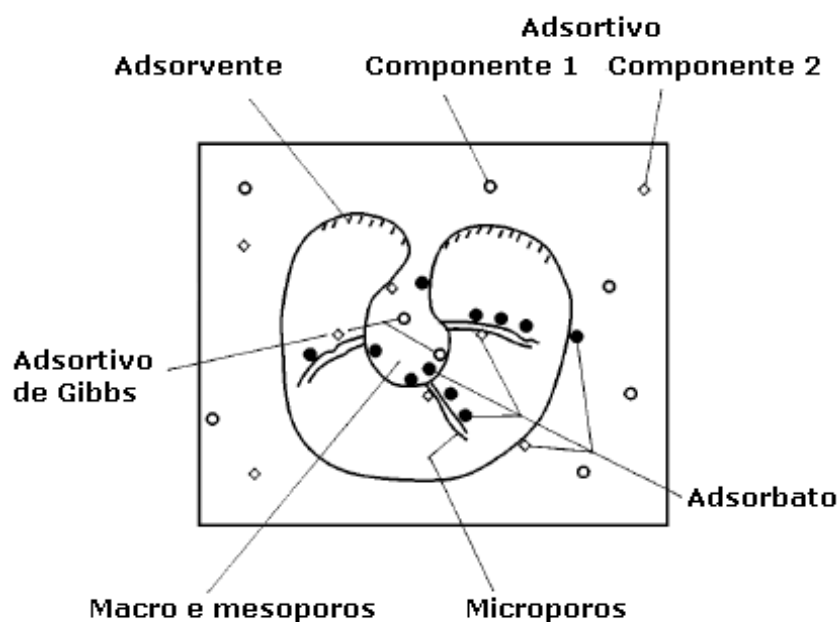
Como a adsorção é um fenômeno interfacial, espera-se que os adsorventes promissores para separação e armazenamento tenham uma grande área de superfície e volume de poros por unidade de massa. Quanto maior a área de superfície e o volume de poros pequenos, maior tende a ser a concentração adsorvida (BASTOS-NETO *et al.*, 2010). Os adsorventes podem apresentar distintas áreas superficiais, volumes e tamanhos de poros, além de diferentes distribuições de tamanhos de poros. Tais poros podem ser classificados em três categorias segundo a *International Union of Pure Applied Chemistry* (IUPAC): microporo (diâmetro interno menor que 2 nm), mesoporo (diâmetro interno entre 2 nm e 50 nm) e macroporo (diâmetro interno maior que 50 nm).

De acordo com Thommes *et al.* (2015), as recomendações mais recentes divulgadas pela IUPAC também definem o termo nanoporo para se referir a qualquer uma das três categorias anteriores até o limite de 100 nm. O autor também relata uma subclassificação de

microporos em ultramicroporos (tamanho $< 0,7$ nm) e supermicroporos (tamanho entre 0,7 e 2 nm). A adsorção ocorre efetivamente em microporos, desde que sejam compatíveis com o tamanho da molécula de adsorbato. Os mesoporos contribuem secundariamente e praticamente nenhuma contribuição vem dos macroporos. Na adsorção de macromoléculas, como proteínas, os microporos são inacessíveis e os mesoporos ganham importância (BASTOS-NETO *et al.*, 2020).

A Figura 2.2 ilustra o fenômeno de adsorção em um sólido poroso em contato com uma mistura fluida composta por dois componentes.

Figura 2.2 – Representação de um sistema de adsorção de uma mistura fluida de dois componentes.



Fonte: RIOS (2011); adaptado de KELLER *et al.* (1999).

Esta tese estuda materiais porosos com alta capacidade de armazenamento de gás natural. Nesse cenário, carbonos ativados (CA) e estruturas metalorgânicas (MOF) são considerados os materiais mais promissores, pois exibem propriedades como grandes áreas de superfície e volumes de microporos, que favorecem a alta capacidade de adsorção de gás natural (KUMAR *et al.*, 2017). Os carbonos ativados podem ter poros com tamanhos em uma ampla distribuição, variando de 5 a 100 Å, enquanto as estruturas metalorgânicas geralmente apresentam apenas um ou dois tamanhos de poros bem definidos (BASTOS-NETO *et al.*, 2020).

2.1.2.1 Carbonos ativados

O carbono ativado é o membro mais antigo da família dos adsorventes, constituídos por uma classe muito grande de adsorventes que cresce continuamente graças à descoberta de novas formas alotrópicas (BASTOS-NETO *et al.*, 2020). A séculos atrás, foi descoberto que esse tipo de material poderia ser utilizado para remover sabores, cores e odores da água (CRITTENDEN & THOMAS, 1998).

São produzidos por carbonização de material orgânico, de origem vegetal ou mineral, em atmosfera inerte, seguida de ativação para desenvolver porosidade. A ativação pode ser física (CO₂ ou vapor de água), a temperaturas em torno de 800 °C, ou química (ZnCl₂, KOH, ácido fosfórico, entre outros); nesse segundo caso, geralmente são utilizadas temperaturas mais baixas (em torno de 500 °C) (BASTOS-NETO *et al.*, 2020).

A extensa estrutura de poros, a estabilidade química, a variedade de formas estruturais, o baixo custo de produção e a capacidade de modificar ou ajustar a porosidade usando uma ampla gama de métodos de preparação a partir de um grande conjunto de precursores tornam os materiais de carbono uma classe primária de adsorventes para armazenamento de gás natural para aplicações veiculares. A adsorção de metano, principal componente do gás natural, na superfície do carbono é essencialmente devida às forças de dispersão-repulsão, já que o metano não possui dipolo permanente ou momento de quadrupolo, responsáveis pelas forças eletrostáticas (KUMAR *et al.*, 2017).

2.1.2.2 Estruturas metalorgânicas

As estruturas metalorgânicas estão entre os desenvolvimentos recentes mais fascinantes na classe de materiais nanoporosos, com propriedades de poros excepcionais e elevadas áreas superficiais, oferecendo excelente promessa para muitas aplicações, incluindo armazenamento de gás natural (LI *et al.*, 2011; KUMAR *et al.*, 2017). Em essência, as MOFs são estruturas cristalinas porosas (quase 90% de porosidade) constituídas por "nós" de metal ou de óxido metálico ligados por compostos orgânicos "ligantes" (ZHOU *et al.*, 2012). O’Keeffe (2009) usou o termo “MOF” para incluir apenas materiais com estruturas construídas inteiramente por ligantes poliaromáticos (unidades de construção secundárias) através de fortes ligações covalentes, e isso não inclui polímeros de coordenação, que geralmente apresentam menor estabilidade. O grande número de aglomerados metálicos e de ligantes orgânicos disponíveis para a síntese de nova MOF permitem construir um número ilimitado de sólidos

com diferentes tamanhos e formas de poros desejados, além de funcionalidades de interações (DÜREN *et al.*, 2009).

2.1.3 Equilíbrio de adsorção

Os dados relacionados ao equilíbrio de adsorção do(s) componente(s) interagindo com o adsorvente avaliam qual é a capacidade de adsorção desse sólido, facilitando a compreensão do processo adsorptivo. Essa avaliação é realizada geralmente a partir das isotermas de adsorção, que expressam a relação entre a quantidade adsorvida em equilíbrio e a pressão parcial (ou concentração) da fase fluida à temperatura constante. Independentemente do número de componentes do sistema, dados de equilíbrio dos componentes puros são fundamentais para avaliar a capacidade do adsorvente (DO, 1998).

A medição experimental de isotermas de adsorção multicomponentes consome muito tempo devido ao grande número de variáveis envolvidas. A predição do equilíbrio de adsorção multicomponente a partir de dados de componentes puros será discutida em mais detalhes nos próximos capítulos.

Para entender melhor o equilíbrio de adsorção, muitos esforços foram realizados na busca de relações bem definidas entre o adsorvente e o adsorbato em diferentes condições. Vários modelos foram propostos, evoluindo em uma escala de complexidade desde sistemas com componentes puros em superfícies homogêneas a sistemas multicomponentes em superfícies heterogêneas (BASTOS-NETO, 2011).

2.1.3.1 Modelo de Langmuir

Esse modelo foi proposto originalmente por LANGMUIR (1918) e é baseado no princípio cinético de que a taxa de adsorção é igual a de dessorção. O modelo de Langmuir pressupõe que todos os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes, que cada sítio adsorve apenas uma molécula (formação de monocamada) e que não há interação entre as moléculas adsorvidas e em sítios vizinhos (DO, 1998).

A isoterma de Langmuir é fornecida pela Equação 2.1.

$$q^* = q_{m\acute{a}x} \frac{bP}{1+bP} \quad (2.1)$$

Na equação acima, q^* é quantidade adsorvida, $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade adsorvida máxima e b é o parâmetro de afinidade entre o adsorvente e o adsorbato ou constante de Langmuir. P é a pressão do sistema.

Em baixas pressões, $1 \gg bP$, a isoterma de Langmuir se reduz à Lei de Henry, onde a quantidade adsorvida cresce linearmente com a pressão.

Quando a pressão do sistema cresce, $1 \ll bP$, a quantidade adsorvida atinge o máximo representado por $q_{m\acute{a}x}$. Em condições de pressões elevadas, é necessário considerar a fugacidade.

2.1.4 Cinética de adsorção

As taxas de adsorção e de dessorção em adsorventes porosos são geralmente controladas pela transferência de massa dentro da matriz porosa e não pela cinética de sorção na superfície do sólido (RUTHVEN, 1984). Como a quantidade de fase gasosa (ou líquida) fluindo através dos poros é geralmente pequena, é possível considerar o transporte intraparticular como um processo difusivo, ou seja, é possível correlacionar os dados cinéticos em termo de difusividade definida de acordo com a equação da primeira Lei de Fick:

$$J = -D(c) \frac{\partial c}{\partial z} \quad (2.2)$$

Na equação acima, c é a concentração da fase fluida (kmol m^{-3}), D é o coeficiente de difusão ou difusividade ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), J é o fluxo difusivo ($\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) e z é a posição (m).

Desde que a verdadeira força motriz para qualquer processo de transferência de massa é o gradiente de potencial químico, ao invés do gradiente de concentração, o comportamento ideal da Lei de Fick, em que a difusividade é independente da concentração da fase fluida, só acontece em sistemas termodinamicamente ideais (RUTHVEN, 1984).

Difusão nos poros ocorre através de diferentes mecanismos, dependendo do tamanho dos poros, da concentração da fase fluida etc. Em poros pequenos, como os poros intracristalinos de uma zeólita, a molécula difusa nunca escapa do campo de força da superfície do adsorvente; esse processo é frequentemente chamado de difusão “microporosa”. Na transferência de massa em poros maiores, a molécula difusa escapa do campo de força do adsorvente, sendo caracterizada uma difusão “macroporosa”. Essa distinção é útil desde que o

diâmetro dos microporos intracristalinos seja bem menor que o menor macroporo intercristalino (RUTHVEN, 1984).

2.1.4.1 *Difusão molecular*

Ocorre quando a resistência à transferência de massa é resultado de colisões entre as moléculas difusas. A difusão molecular é o mecanismo dominante quando a distância média percorrida em colisões entre moléculas é menor que o diâmetro do poro.

2.1.4.2 *Difusão de Knudsen*

Este mecanismo de transporte ocorre quando o caminho livre médio é maior do que o diâmetro dos poros, conseqüentemente, as colisões entre as moléculas e a parede dos poros representam a principal resistência à difusão.

2.1.4.3 *Região de transição*

A difusão molecular deve ser considerada quando os poros apresentam elevados diâmetros, enquanto a de Knudsen deve ser utilizada para valores pequenos de diâmetro de poro. Entretanto há uma ampla região de condições em que os dois mecanismos devem ser levados em consideração (RUTHVEN, 1984). Portanto, uma difusividade efetiva deve ser calculada. De maneira simplificada, considerando uma contradifusão equimolar de uma mistura binária à pressão constante, a difusividade efetiva (D) pode ser calculada por:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_K} \quad (2.3)$$

onde D_m é o valor da difusividade molecular e D_K o valor da difusividade de Knudsen.

2.1.5 *Processos de separação por adsorção*

Existem três mecanismos distintos para a separação por adsorção: estérico, de equilíbrio e cinético. No primeiro, o adsorvente tem poros tais que suas dimensões permitem

apenas a entrada de moléculas de tamanhos adequados, impedindo a passagens de moléculas maiores que os tamanhos dos poros do sólido. O mecanismo de equilíbrio é baseado na habilidade dos sólidos adsorventes acomodarem diferentes espécies, cada uma com sua preferência. No mecanismo cinético, as diferentes taxas de difusão das espécies nos poros do adsorvente podem promover a separação, desde que o tempo de exposição das espécies ao sólido poroso seja controlado (DO, 1998; RIOS *et al.*, 2010).

Esses mecanismos podem ser aplicados em processos que, de acordo com RUTHVEN (1984), são classificados em quatro tipos: regeneração por modulação de temperatura (TSA – *Thermal Swing Adsorption*), regeneração por arraste com purga de gás (PGSA – *Purge Gas Stripping Adsorption*), regeneração por deslocamento químico (*Displacement Desorption*) e regeneração por modulação de pressão (PSA – *Pressure Swing Adsorption*). Entretanto, combinações de dois ou mais métodos podem ser utilizadas em situações particulares, como por exemplo PTSA (*Pressure-Thermal Swing Adsorption*).

Os processos cíclicos de adsorção envolvem a adsorção seletiva de determinados componentes de uma mistura fluida em um sólido adsorvente micro-mesoporoso através do contato sólido-fluido em uma coluna recheada com tal adsorvente, de forma a produzir um fluxo de fluido enriquecido com o componente menos adsorvido da corrente de alimentação. Os componentes adsorvidos são, em seguida, dessorvidos do sólido por um dos mecanismos citados acima para permitir a reutilização do adsorvente.

2.1.5.1 *Pressure Swing Adsorption*

Pesquisando por “*Pressure Swing Adsorption*” no *Google Scholars*, são encontrados em torno de 21200 resultados entre os anos de 1960 e 2020, incluindo patentes e artigos. Isso mostra o grande interesse da academia e da indústria pelo processo. O sistema PSA original foi desenvolvido em 1960 por Charles Skarstrom para desidratação do ar (SKARSTROM, 1960), mas atualmente tem sido aplicado para uma grande variedade de importantes processos de separação industriais, o que explica esse grande número de publicações.

Os processos de separação PSA são geralmente classificados em duas categorias: separação com base em equilíbrio e com base em cinética, dependendo do mecanismo limitante. Nas separações baseadas no equilíbrio de adsorção, o material adsorvente é projetado para ter a menor afinidade possível com o componente de interesse e a pressão durante o passo de adsorção é mantida no nível mais elevado possível, a fim de aumentar a quantidade adsorvida

de impurezas, levando ao enriquecimento do produto na fase gasosa. A regeneração é efetuada à uma pressão efetivamente inferior, permitindo que as impurezas sejam retiradas do leito. As taxas de transferência de massa dos componentes envolvidos podem ser semelhantes, sem alterar o rendimento do processo. Por outro lado, na separação baseada por cinética de adsorção, as taxas de transferência de massa da fase fluida para os sítios de adsorção são exploradas através da seleção adequada dos adsorventes, a fim de atingir uma separação efetiva (KHAJURIA, 2011).

Esta tese analisa o processo PSA, no qual a regeneração do leito é realizada pela redução da pressão total. O tempo de duração do ciclo é pequeno, da ordem de minutos ou até mesmo de segundos. É ideal para purificação de substâncias com potencial de adsorção reduzido. Dependendo das espécies envolvidas, pode ser necessário trabalhar a uma pressão muito baixa, muitas vezes abaixo da pressão atmosférica, onde o processo pode ser chamado de *Vacuum Swing Adsorption* (VSA), a fim de aumentar a capacidade de trabalho. Mais detalhes sobre essa tecnologia são discutidos no Capítulo 5 desta tese.

2.2 Gás Natural

O gás natural é um combustível fóssil encontrado na natureza, normalmente em reservatórios profundos no subsolo, associado ou não ao petróleo. É composto essencialmente por metano (CH_4), com teores acima de 70%, seguido de etano (C_2H_6) e, em menores proporções, de propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}), hidrocarbonetos que permanecem em estado gasoso nas condições atmosféricas normais. Além dos alcanos, o gás natural também apresenta componentes inorgânicos, como N_2 , CO_2 e, em menor quantidade, água e componentes sulfurados (principalmente H_2S). Sua composição varia com a região onde o gás é extraído, podendo apresentar diferentes proporções dos componentes usuais. A Tabela 2.1 apresenta as composições encontradas do gás natural explorado no território brasileiro.

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2019), o gás natural produzido no Brasil é predominantemente de origem associada ao petróleo e se destina a diversos mercados de consumo, sendo os principais a geração de energia termelétrica. Além disso, uma vez produzido, o gás natural distribui-se entre diversos setores de consumo, com fins energéticos e não-energéticos, sendo utilizado como matéria-prima nas indústrias petroquímica (plásticos, tintas, fibras sintéticas e borracha) de fertilizantes (ureia, amônia e seus derivados), como combustível veicular, no comércio, em serviços, em domicílios etc.

Tabela 2.1 – Composições do gás natural encontrado no Brasil.

Composição (% vol.)	CE/RN	SE/AL	BA	ES	RJ	SP	AM
C₁	74,53	81,32	81,14	88,16	79,69	87,98	68,88
C₂	10,40	8,94	11,15	4,80	9,89	6,27	12,20
C₃	5,43	3,26	3,06	2,75	5,90	2,86	5,19
C₄	2,81	1,84	1,39	1,55	2,13	1,16	1,80
C₅	1,30	0,74	0,72	0,44	0,77	0,27	0,43
C₆₊	1,40	0,42	0,30	0,44	0,44	0,07	0,18
N₂	1,39	1,51	1,43	1,62	0,80	1,16	11,12
CO₂	2,74	1,97	0,81	0,24	0,50	0,23	0,20
H₂S (mg m⁻³)	1,50	7,50	7,60	7,50	6,70	Traços	-

Fonte: adaptada de VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008.

Em termos de disponibilidade, projeções estatísticas indicam que aproximadamente 368 trilhões de metros cúbicos de gás natural poderiam ser recuperados de todos os depósitos de gás natural encontrados no mundo (KERR, 2004). A extração de apenas 1% do gás dessas fontes poderia inundar o mundo com um combustível de combustão limpa, que produz menor quantidade de gases de efeito estufa quando comparado a qualquer outro combustível fóssil disponível (KERR, 2004).

Como reporta o artigo publicado pela AGÊNCIA BRASIL (EBC, 2019), até 2030, o Brasil deve mais que duplicar a produção líquida de gás natural, segundo projeção da Empresa de Pesquisa Energética (EPE), estatal vinculada ao Ministério de Minas e Energia. A estimativa prevê um salto dos atuais 59 milhões para 147 milhões de metros cúbicos (m³) ao dia. De acordo com a EPE, o principal condutor do crescimento será a produção na camada pré-sal das bacias de Campos e de Santos e na camada pós-sal da bacia de Sergipe-Alagoas. Dos 147 milhões de metros cúbicos ao dia, 71 milhões viriam da camada pré-sal.

2.2.1 Processamento do Gás Natural

O gás natural extraído dos reservatórios ainda não possui a qualidade necessária para ser utilizado. Por esta razão, antes de chegar ao mercado consumidor o gás deve ser especificado, visando à sua adequação a padrões de qualidade, que incluem aspectos energéticos e de composição, buscando não comprometer as instalações do produto pela presença de componentes corrosivos ou tóxicos e a adequação ao mercado. A Tabela 2.2

apresenta os limites determinados pela ANP, no caso do Brasil, e pelo GPSA (*Gas Processing Suppliers Association*) para padrões internacionais.

A cadeia produtiva do gás natural inicia com a exploração em busca de reservatórios e termina na distribuição dos produtos. As etapas de condicionamento e processamento são as responsáveis por adequar o gás aos padrões de qualidade. O condicionamento do gás é um tratamento primário, ocorrendo no mesmo local em que o gás é produzido para remover componentes que comprometam o processo de transporte até uma unidade de processamento. Dentre os componentes que são removidos estão compostos sulfurados e gás carbônico, além de líquidos, como água e condensados de gás (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008).

Tabela 2.2 – Especificação do Gás Natural nacional (Nordeste, Centro-Oeste, Sudeste e Sul) e internacional.

Componente	Nacional		Unidade	Internacional	
	NE	CO/SE/S		Unidade	Unidade
C ₁ , mín.		85,0	% mol.	75	% mol.
C ₂ , máx.		12,0	% mol.	10	% mol.
C ₃ , máx.		6,0	% mol.	5	% mol.
C ₄₊ , máx.		3,0	% mol.	2,5	% mol.
O ₂ , máx.		0,5	% mol.	1,0	% mol.
Inertes (CO ₂ + N ₂), máx.	8,0	6,0	% mol.	5–6	% mol.
H ₂ S, máx.	13	10	mg m ⁻³	88-100	mg m ⁻³

Fonte: adaptada de ANP, 2008; GPSA, 2004.

O gás, então, é transportado para seu processamento em uma planta industrial que garante sua caracterização de acordo com as normas de comercialização. O principal objetivo desta etapa é separar a corrente de gás natural já condicionada em produtos de aplicação específica, visando a um maior valor agregado de cada fração. As tecnologias mais utilizadas são:

- Expansão Joule-Thomson;
- Refrigeração simples;
- Absorção refrigerada;
- Turbo-expansão;

Atualmente, existem instaladas no Brasil 14 Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs). A Tabela 2.3 fornece as capacidades de alguns dos principais polos e as

tecnologias utilizadas em cada unidade para processamento do gás natural. Em algumas unidades, as tecnologias de processamento são combinadas.

Tabela 2.3 – Tecnologias utilizadas nas unidades de processamento de gás natural.

Polos Produtores	UF	Capacidade Nominal (mil m³ dia⁻¹)	Tecnologia
Urucu	AM	12.200	Absorção refrigerada Turbo-expansão
Lubnor	CE	350	Absorção refrigerada
Guamaré	RN	5.700	Absorção refrigerada Turbo-expansão
Alagoas	AL	1.800	Turbo-expansão
Atalaia	SE	3.000	Absorção refrigerada
Candeias	BA	2.900	Absorção refrigerada
Santiago	BA	2.000	Absorção refrigerada Turbo-expansão
Estação Vandemir Ferreira	BA	6.000	Joule-Thomson e Refrigeração simples
Reduc	RJ	5.000	Absorção refrigerada Turbo-expansão
Cabiúnas	RJ	15.900	Absorção refrigerada, Refrigeração simples Turbo-expansão
RPBC	SP	2.300	Joule-Thomson e Refrigeração simples

Fonte: adaptada de ANP, 2019; VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008.

As tecnologias mais utilizadas nas unidades de processamento brasileiras são absorção refrigerada e turbo-expansão. De acordo com o artigo publicado pelo CENTRO BRASILEIRO DE INFRAESTRUTURA (CBIE, 2019), a UPGN Urucu, única da região Norte, é uma das maiores do país, com capacidade de processamento de 12,2 milhões de metros cúbicos por dia (m³ d⁻¹) e tendo alcançado um fator de utilização de 95% em 2017 (dado mais recente). Esta UPGN é responsável por fornecer gás natural para todas as termoeletricas da região de Manaus e para as indústrias da região. processando o gás natural de campos marítimos da Bacia de Espírito Santos, Campos e Santos, as unidades de Cacimbas (ES) e de Cabiúnas (RJ), são, respectivamente, a terceira e a segunda maiores UPGNs do país. As duas unidades em conjunto representam 34% da capacidade de processamento do país, mas a unidade Cabiúnas processou acima de sua capacidade nominal em 2017 enquanto a unidade Cacimbas

teve um fator de utilização de apenas 51%. Localizada no estado de São Paulo, com capacidade de processamento de 20 milhões de $\text{m}^3 \text{d}^{-1}$ e fator de utilização de 71% em 2017, a maior UPGN do Brasil é a de Caraguatatuba, processando principalmente gases dos campos *offshore* da Bacia de Santos. Ainda segundo o artigo, existem projetos para a construção de novas UPGNs no litoral do estado de São Paulo para aproveitar o gás natural dos campos confrontantes em desenvolvimento do Pré-sal da Bacia de Santos.

2.3 Gás Natural Veicular

Quanto ao impacto ambiental de gás natural nos veículos, quantidades significativamente mais baixas de NO_x , de material particulado, de dióxido de carbono e de substâncias tóxicas e cancerígenas (por exemplo, benzeno e 1,3-butadieno) são liberadas quando em comparação a motores à gasolina ou a diesel. Um veículo rodando com o gás natural emite 70% menos CO , 87% menos gás orgânico não metano, 87% menos óxido de nitrogênio e 20% menos CO_2 que um veículo movido a gasolina (KERR, 2004). Além disso, um veículo a gás natural exige apenas pequenas modificações da ignição convencional, que pode ser realizado com pouca despesa (DALKMANN & BRANNIGAN., 2014).

Apesar dessa flexibilidade e das vantagens citadas, os veículos movidos a gás natural ainda apresentam algumas desvantagens graves. Mesmo em países desenvolvidos, não há postos suficientes de reabastecimento de gás natural disponíveis, tornando esses veículos impraticáveis para viagens de longas distâncias. Considerando a tendência crescente de uso de petróleo e das taxas de emissão de poluentes, o gás natural parece ser uma alternativa promissora como combustível fóssil e uma solução a longo prazo (pelo menos nas próximas cinco a seis décadas) para superar a dependência do petróleo. Assim, é razoável esperar apoio e motivação de governos, de organizações não-governamentais e de cientistas, visando a uma rápida expansão do número de postos de abastecimento de gás natural em todo o mundo. Assumindo que esse cenário seja realizado em um futuro próximo, a principal desvantagem ao usar veículos a gás natural ainda é a baixa densidade energética do combustível, o que exige um refinamento de tecnologias existentes ou encontrar uma nova tecnologia ou um sistema adequado para armazenar um volume aceitável de gás natural para deslocamento à distância razoável de carro (KUMAR *et al.*, 2017).

A distância de condução é inferior à de veículos movidos à gasolina, pois, para autonomies equiparáveis, o tanque ocuparia mais espaço no porta-malas do carro, tornando o armazenamento de gás natural um problema. Apesar dos avanços no uso de gás natural veicular,

um veículo funcionando com gás natural teria um alcance de condução de cerca de 300 km com as atuais tecnologias de armazenamento de gás natural, o que é consideravelmente menor em comparação ao da gasolina, com um alcance de condução de 650 km (KUMAR *et al.*, 2017).

Um balão de gás natural em temperatura e pressão ambiente teria que ser quase 1000 vezes maior que o tanque necessário para fornecer a mesma quantidade de energia fornecida pelo diesel, o que certamente não é uma solução prática para uso veicular. A combustão de 1 L de gás natural na condição padrão de temperatura e de pressão produz 0,033 MJ, enquanto a combustão de 1 L de gasolina rende 34,2 MJ. A enorme diferença de densidade energética e a disponibilidade limitada de espaço para armazenamento nos veículos reduz o alcance de condução de um veículo movido a gás natural quando comparado a um veículo movido a gasolina ou diesel. Tanques de armazenamento extras podem aumentar o alcance, mas o peso adicional deslocaria a capacidade de carga útil. Assim, para tornar o gás natural um combustível alternativo viável, uma grande quantidade de energia deve ser armazenada em um recipiente de volume aceitável a pressão razoável (QUINN *et al.*, 1992)

2.3.1 Gás Natural Comprimido

O gás natural é convencionalmente armazenado em tanques de alta pressão feitos de aço muito espesso que são testados até 30 MPa e cheios até 18–25 MPa à temperatura ambiente. Para entregar a energia equivalente a 1 gal de combustível diesel, seriam necessários mais de 4 gal de gás natural comprimido (GNC) a 18–20 MPa, o que é impraticável para um veículo convencional. Assim, um típico tanque de 63 kg cheio de gás natural comprimido de 18 a 20 MPa mantém a energia equivalente a apenas 4 galões de gasolina, o que limita o alcance de condução a cerca de 140 a 190 km. O alcance de direção pode ser melhorado com a adição de tanques extras, mas isso também aumentará o peso e diminuirá a capacidade de carga útil do veículo. O uso do GNC implica problemas mais práticos, como: (i) A qualidade do combustível é difícil de manter, porque a composição do gás natural muda de acordo com a região e com o período de produção do poço. (ii) A compressão do gás natural aumenta a concentração de umidade e hidrocarbonetos não metânicos, o que pode afetar significativamente os componentes do motor, bem como o desempenho geral do motor. (iii) O gás natural requer um compressor de vários estágios e um sistema de reabastecimento específico, que varia de acordo com o tipo de método de reabastecimento (reabastecimento rápido ou lento). Além disso, aço pesado cilíndrico ou esférico específico ou tanques de armazenamento compostos caros e

válvulas complexas são necessários para garantir a segurança, devido às pressões operacionais muito elevadas (KUMAR *et al.*, 2017).

2.3.2 *Gás Natural Liquefeito*

Alternativamente, o gás natural pode ser armazenado como gás natural liquefeito (GNL), resfriando-o abaixo da temperatura de ebulição (110 K), aumentando sua densidade energética a pressões moderadas de 0,2–0,6 MPa. De acordo com o reportado por KUMAR *et al.* (2017), para comparação, a densidade energética do GNL ($22,2 \text{ MJ L}^{-1}$) é 2,4 vezes maior que o do GNC ($9,2 \text{ MJ L}^{-1}$ a 250 bar), 59,5% do diesel ($37,3 \text{ MJ L}^{-1}$) e 65% de gasolina ($34,2 \text{ MJ L}^{-1}$). Apesar de sua maior densidade de energia, o GNL exige tanques de armazenamento grandes, pesados e altamente isolados para manter o combustível frio, o que aumenta o custo do veículo significativamente. Essas condições operacionais severas tornam mais difícil implementar essa tecnologia para o armazenamento a bordo de gás natural em carros ou mesmo em alguns veículos pesados. O GNL também tem a desvantagem da evaporação do combustível induzida pela transferência de energia na forma de calor, que altera a composição do gás natural dentro do tanque (WEGRZYN *et al.*, 1996). Entre as tecnologias atualmente disponíveis, o GNL não é viável para veículos de passageiros, e sua aplicação é limitada a apenas veículos pesados, onde o combustível é completamente explorado em corridas diárias. O GNL também parece ser uma opção promissora de combustível para a indústria da aviação. Um relatório de 2012 da Boeing afirmou que o GNL poderia abastecer aeronaves no futuro e, assim, reduzir a queima de combustível em 62% em relação às aeronaves atuais, com menores emissões de poluentes (BRADLEY *et al.*, 2012).

2.3.3 *Gás Natural Adsorvido*

O gás natural pode ser armazenado na forma adsorvida em materiais porosos. O sistema de gás natural adsorvido (GNA) pode armazenar, por adsorção, uma quantidade razoável de gás sob pressões moderadas (35–65 bar) à temperatura ambiente. Essa tecnologia baseia-se no pressuposto de que a elevada densidade gás confinado dentro de poros do material adsorvente compensa o volume do sólido e a baixa densidade do gás comprimido nos espaços vazios entre as partículas sólidas do leito (MOTA *et al.*, 2004; SANTOS *et al.*, 2009; RIOS, 2011).

Como o GNA opera a pressões mais baixas, alivia a necessidade de vasos espessos para suportar as elevadas pressões de armazenamento e a necessidade de compressores de vários estágios necessários para encher tanques de GNC. Além disso, a pressão operacional reduzida aumenta a segurança em caso de colisão. Outras vantagens importantes incluem a estética do espaço, porque o GNA é compatível com um tanque plano. Assim, é possível instalar vários tanques de armazenamento para acomodar o espaço disponível em um veículo com eficiência, sem sacrificar o espaço de passageiros ou carga, o que acabaria por aumentar autonomia da viagem (KUMAR *et al.*, 2017).

Ainda de acordo com estudo de KUMAR *et al.* (2017), a maioria dos estudos sobre os sistemas GNA descritos na literatura focam principalmente no desenvolvimento de novos materiais porosos que poderiam exibir capacidades de armazenamento muito altas para metano puro. Entre outros problemas operacionais, um dos principais que dificulta o sucesso da tecnologia GNA é a deterioração da última capacidade de armazenamento de adsorventes para gás natural como resultado da natureza complexa da composição do gás (NAJIBI *et al.*, 2008).

Em sistemas reais, o gás natural será armazenado como combustível e conterà outros componentes de elevado peso molecular que provavelmente serão adsorvidos mais fortemente que o metano, especialmente na região de baixa pressão (MOTA *et al.*, 1999; NING *et al.*, 2012). O preenchimento gradual dos microporos do adsorvente por hidrocarbonetos de maior peso molecular reduz a quantidade de sítios disponíveis para o metano e, assim, diminui a capacidade de armazenamento, especialmente durante o uso cíclico. Essas moléculas mais pesadas continuam adsorvidas à pressão de descarga, reduzindo assim a capacidade de entrega. A adsorção desses compostos de alto peso molecular é geralmente associada a elevados calores isotéricos (WALTON *et al.*, 2006; RIDHA *et al.*, 2007) e tais compostos podem ser removidos apenas por meios especiais, como aquecimento ou aplicação de vácuo.

2.3.3.1 Desafios da tecnologia GNA

A capacidade de armazenamento é o principal fator que limita a comercialização de GNA ao nível do GNC. As frações mais pesadas do gás natural, geralmente mais fortemente adsorvidas que as leves, tendem a ficar acumuladas no leito ao longo dos ciclos sucessivos de carga e de descarga, saturando parte do tanque adsorvente e diminuindo a eficiência do armazenamento. Para contornar este problema, um leito de guarda projetado à base de carbono pode ser usado para evitar a contaminação do tanque de armazenamento. Esta opção ainda requer muita pesquisa e sua aplicabilidade prática ainda não foi estudada. No entanto, existem

estudos (WAHBY *et al.*, 2010; SILVESTRE-ALBERO *et al.*, 2011) sobre peneiras moleculares de carbono mostrando que sua seletividade a adsorção de contaminantes do gás natural pode ser alta, facilitando seu uso para tal fim. Para comercializar a tecnologia GNA, o gás natural deve ser purificado para eliminar hidrocarbonetos pesados e componentes polares antes que o gás seja fornecido ao tanque de combustível recheado com adsorvente, pois a presença de tais compostos dificulta a capacidade de armazenamento do processo. Este trabalho propõe um processo de purificação do gás natural através da modulação de pressão utilizando carbonos ativados.

Outro problema técnico associado à tecnologia GNA decorre da própria natureza do processo de adsorção. Como é um fenômeno exotérmico, a adsorção está associada a um aumento da temperatura do leito, que influencia diretamente a taxa de adsorção e a capacidade de armazenamento. Como o processo de dessorção é endotérmico, o fornecimento completo do GNA será um processo mais longo a menos que uma fonte externa de energia térmica aja para compensar a diminuição de temperatura do leito. Essas desvantagens exigem mais pesquisas, que devem se concentrar em possíveis maneiras de aumentar a transferência de calor no leito para mitigar alguns dos problemas encontrados durante a operação de tanques de GNA, especialmente para aplicações veiculares. Acessórios, como aletas externas, vasos com vários tubos compactados com adsorvente, tubos de distribuição de gás, tubos perfurados no tanque centrais e gabinetes de refrigeração externos foram propostos durante projeto de tanque de GNA para resolver esse problema (VASILIEV *et al.*, 2000; SANTOS *et al.*, 2009; RAHMAN *et al.*, 2011).

3 PREDIÇÃO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO GÁS NATURAL

3.1 Introdução

O equilíbrio de adsorção normalmente é avaliado a partir de experimentos. Entretanto, com o avanço da capacidade de processamento e de memória dos computadores e com o desenvolvimento de algoritmos cada vez mais eficientes, a simulação molecular tem sido cada vez mais empregada na adsorção em materiais porosos (GONÇALVES, 2018). Além de fornecer uma maior compreensão teórica, a modelagem computacional permite, por exemplo, prever o comportamento de propriedades sob condições não-usuais, como altas pressões e estudar materiais teóricos, que ainda não foram sintetizados. Além do mais, as simulações computacionais são menos dispendiosas que os experimentos, tanto em tempo quanto em dinheiro (GONÇALVES, 2018).

Nós propusemos (LUCENA *et al.*, 2013) que os cálculos das quantidades adsorvidas de alguns componentes do gás natural (C_1 , C_2 , C_3 e $n-C_4$), poderiam ser feitos com um número reduzido de tamanhos de poros (apenas três), desde que os poros selecionados representem os diferentes padrões de adsorção (uma, duas e três ou mais camadas de gás adsorvido). Estes padrões são normalmente encontrados quando o modelo simulado de carbono ativado é o de placas paralelas (GUSEV; O'BRIEN; SEATON, 1997). Aplicaremos esta abordagem de poros representativos para estudar a adsorção dos componentes do gás natural, incluindo CO_2 e N_2 , em materiais carbonosos.

Para análise da tecnologia GNA, é necessário compreender a variação, ao longo dos ciclos de carga e descarga, da composição do gás natural dentro do tanque. Por limitações computacionais, ainda é inviável aplicar simulação molecular para representar o equilíbrio de adsorção da mistura em todas as composições possíveis. Portanto, é necessário analisar um modelo capaz de prever dados de equilíbrio multicomponente a partir das isotermas dos componentes puros. A Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST), desenvolvida por MYERS & PRAUSNITZ (1965), é capaz de realizar esta predição.

Este capítulo estuda, portanto, o equilíbrio dos componentes do gás natural puros por simulação molecular e o equilíbrio em mistura comparando dados obtidos por simulação molecular com dados preditos por IAST. Os resultados obtidos nesta seção serão aplicados nos processos estudados nos capítulos seguintes desta tese.

3.1.1 *Objetivos específicos*

- Obter isotermas simuladas de equilíbrio de adsorção de componentes puros do gás natural (C₁, C₂, C₃, n-C₄, n-C₅, CO₂ e N₂) a 298 K nos carbonos ativados comerciais (MAXSORB, NORIT R1 e WV1050), em carbonos ativados hipotéticos (H8P9, H18P5 e H27P9) e em estrutura metalorgânica (NU-125) a 298 K.
- Analisar a aplicabilidade da Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST) na estimativa do equilíbrio de adsorção da mistura gás natural nos materiais citados acima em comparação a dados simulados por simulação molecular para a mistura (298 K e 1–65 bar).

3.2 Modelos e detalhes computacionais

3.2.1 *Modelos moleculares*

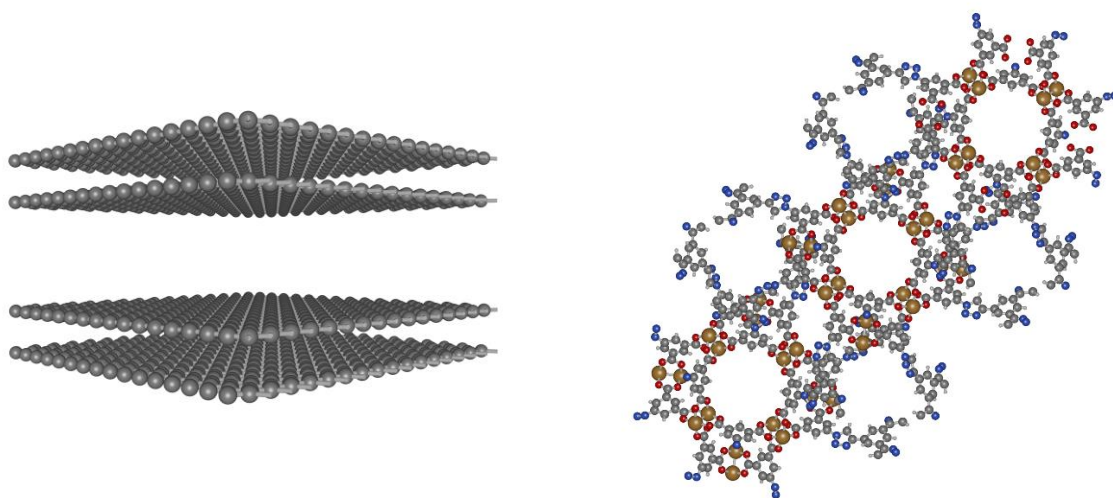
Carbonos ativados foram representados usando o modelo de placas paralelas (Figura 3.1a). Neste modelo, cada poro é composto por duas placas de grafeno de 670 \AA^2 . Os parâmetros geométrico e energético de Lennard-Jones (LJ) utilizados para os átomos de carbono são, respectivamente: $\sigma = 3,4 \text{ \AA}$ e $\varepsilon/k_B = 24,6 \text{ K}$, onde k_B é a constante de Boltzmann ($1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$). Este conjunto de parâmetros foi utilizado por nosso grupo para estimar o acúmulo de alcanos pesados do gás natural em materiais carbonáceos apenas por simulação molecular (LUCENA *et al.*, 2013). Uma completa distribuição de tamanhos de poros (PSD), obtida experimentalmente com isotermas de N₂ a 77 K, de um carbono ativado foi aproximada por um limitado número de poros representativos (8,9; 18,5 e 27,9 \AA) para calcular as isotermas de adsorção adequadamente. O volume de poros para cada poro representativo foi calculado de acordo com metodologia proposta por MATRANGA *et al.* (1992), sendo estimados pela razão entre o volume livre e a massa dos átomos de carbono que compõem as camadas internas de cada poro. Essa abordagem tem sido utilizada por nosso grupo para representar o equilíbrio de adsorção de alcanos (LUCENA *et al.*, 2013), de moléculas de corantes (AGUIAR *et al.*, 2016) e de H₂S (GONÇALVES *et al.*, 2018) em carbonos ativados.

Para cada pressão, a quantidade total adsorvida (Q_{total}) para um carbono é determinada pela equação 3.1, que representa a soma dos produtos entre o volume de cada poro (V_p) e a quantidade adsorvida em cada poro (q_p), sendo m a quantidade de poros considerada.

$$Q_{total} = \sum_{m=1}^m V_{p_m} q_{p_m} \quad (3.1)$$

O cristal da estrutura NU-125 (Figura 1b) foi reportado na literatura (WILMER *et al.*, 2013) e foi retirado do banco de dados CoRE MOF (CHUNG *et al.*, 2014). Os parâmetros de LJ para os átomos da NU-125 foram retirados do campo de força universal UFF (RAPPÉ *et al.*, 1992) e são mostrados na Tabela 3.1. A estrutura NU-125 foi considerada rígida durante os cálculos atomísticos.

Figura 3.1 – (a) modelo de placas paralelas de grafeno e (b) estrutura NU-125. Cu em amarelo, H em branco, C em cinza, N em azul e O em vermelho.



Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Tabela 3.1 – Parâmetros do campo de força para os átomos da NU-125.

Átomo	σ (Å)	ϵ/k_B (K)
Cu	3,11	2,52
H	2,57	22,1
C	3,43	52,8
N	3,26	34,7
O	3,12	30,2

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Alcanos (C₁, C₂, C₃, n-C₄, n-C₅) foram modelados utilizando o modelo de átomo unitário proposto pelo campo de força TraPPE (MARTIN & SIEPMANN, 1998). N₂ e CO₂ também foram representados como átomos unitários e os parâmetros de campo de força foram retirados de RAVIKOVITCH *et al.* (2000) e de VISHNYAKOV *et al.* (1999), respectivamente. Todos os parâmetros fluido-fluido são representados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros de LJ para moléculas gasosas.

Pseudoátomo	σ (Å)	ϵ/k_B (K)
CH ₄	3,73	148
CH ₃	3,75	98,0
CH ₂	3,95	46,0
N ₂	3,61	102
CO ₂	3,65	246

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

As simulações moleculares foram realizadas utilizando código RASPA 2.0 (DUBBELDAM *et al.*, 2016). Isotermas de adsorção foram calculadas aplicando o método de *Grand Canonical Monte Carlo* (GCMC). Potencial de LJ truncado sem correção de cauda e raio de corte de 12,8 Å foram aplicados. Foi utilizada regra de mistura de Lorentz-Berthelot para obter os parâmetros de campo de força sólido-fluido. Pelo menos 10⁵ ciclos de Monte Carlo foram utilizados. Cada ciclo contém N passos de Monte Carlo, onde N é o número de moléculas do sistema (com N ≥ 20). Todas as simulações incluem movimentos de inserção, deleção, rotação e translação aleatórios de moléculas selecionadas com probabilidades iguais. Durante o cálculo da mistura, o número de ciclos foi quadruplicado e um movimento de troca de identidade foi adicionado. Neste movimento, uma molécula “A” pode ser substituída por uma molécula “B”. A equação de estado de Peng-Robinson foi utilizada para converter pressão em fugacidade e para calcular a quantidade adsorvida em excesso a partir da absoluta.

3.2.2 Modelo de predição de equilíbrio de mistura

Na Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST), o equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase gás, representado pela igualdade das fugacidades nas duas fases, faz analogia com o equilíbrio líquido-vapor, expresso pela Lei de Raoult, na forma:

$$f_i = P\Phi_i y_i = f_i^o x_i \quad (3.2)$$

Na equação 3.2, P é a pressão total do sistema (Pa), Φ_i é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase gás, y_i e x_i são, respectivamente, a fração molar da fase fluida e a fração molar da fase adsorvida; f_i^o é a fugacidade de equilíbrio do componente puro i (Pa) correspondente à pressão de espalhamento. Como a solução é considerada ideal (moléculas simples), o coeficiente de atividade é igual a 1.

A equação 3.3 calcula a fugacidade (Pa) de cada componente, f_i , a partir da Equação de Estado do Virial truncada no segundo termo, onde P é a pressão total (Pa), R_g é a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K). O fator de compressibilidade da mistura, Z_{mix} , é calculado pela equação 3.4. B_{mix} ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) é o segundo coeficiente do tipo virial para a mistura, responsável por representar as interações entre dois corpos (mais comuns a pressões e temperaturas moderadas), calculado pela regra de mistura apresentada na equação 3.5, onde B_{ij} é o segundo coeficiente do tipo virial para as interações entre o componente i e j . Os coeficientes relacionados a esta equação de estado foram retirados de DYMOND *et al.* (2005), sabendo que $B_{ij} = B_{ji}$.

$$\ln \frac{f_i}{y_i P} = \frac{2P}{Z_{mix} R_g T} \sum_j y_j B_{ij} - \ln Z_{mix} \quad (3.3)$$

$$Z_{mix} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4B_{mix}P}{R_g T}} \right) \quad (3.4)$$

$$B_{mix} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (3.5)$$

As frações molares das fases adsorvida e gasosa devem satisfazer, respectivamente, a equação 3.6 e a equação 3.7:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (3.6)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (3.7)$$

As pressões de espalhamento (representadas pela equação 3.8) de todas as espécies devem ser iguais. Na equação, π_i é a pressão de espalhamento (Pa m) do componente i , A é a

área superficial do adsorvente ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$) e q_i é quantidade adsorvida do componente i (mol kg^{-1}). A isoterma de Langmuir (equação 3.9), onde $q_{m,i}$ (mol kg^{-1}) e b_i (Pa^{-1}) correspondem, respectivamente, à quantidade adsorvida máxima e à afinidade entre adsorbato e adsorvente, representa o equilíbrio de adsorção monocomponente e deve ser aplicada na equação 3.8, resultando na equação 3.10, que representa a igualdade das pressões de espalhamento de cada componente.

$$\frac{\pi_i A}{R_g T} = \int_0^{f_i^o} \frac{q_i(f_i)}{f_i} df_i = \text{constante} \quad (3.8)$$

$$q_i^o = \frac{q_{m,i} b_i f_i^o}{1 + b_i f_i^o} \quad (3.9)$$

$$q_{m,i} \ln(1 + b_i f_i^o) = q_{m,j} \ln(1 + b_j f_j^o) \quad (3.10)$$

$$\frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{q_i^o} \quad (3.11)$$

$$q_i = q_T x_i \quad (3.12)$$

A equação 3.11 calcula a quantidade adsorvida total q_T (mol kg^{-1}) a partir da quantidade adsorvida do componente puro i na pressão de espalhamento q_i^o (mol kg^{-1}). A quantidade adsorvida em equilíbrio de cada componente na mistura é calculada pela equação 3.12.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Adsorção monocomponente

Os dados de equilíbrio de adsorção dos componentes em cada carbono foram calculados a 298 K e em um intervalo de pressão até 65 bar para o metano e até aproximadamente as respectivas pressões de saturação a 298 K para os outros componentes. Esta seção reporta quantidade adsorvida em excesso e compara as isotermas dos componentes puros obtidas por simulação molecular ao modelo de Langmuir monocomponente.

Salvo indicação em contrário, todos os valores da capacidade de armazenamento relatados neste capítulo correspondem à quantidade adsorvida em excesso de Gibbs. Isso significa que os valores dados neste texto são inferiores aos volumes reais dos componentes dentro de sistemas reais, mas fornece uma medida prática e confiável da usabilidade funcional do material para armazenar ou fornecer gás natural a partir de materiais porosos (KUMAR *et al.*, 2017).

3.3.1.1 Carbonos hipotéticos

Para compreender o efeito de cada poro representativo, foram levantadas por simulação molecular isotermas de equilíbrio dos componentes do gás natural em materiais carbonosos hipotéticos contendo, cada um, apenas um tamanho de poro, seguindo a seguinte classificação: H8P9 (poros de 8,9 Å), H18P5 (poros de 18,5 Å) e H27P9 (poros de 27,9 Å).

As propriedades estruturais dos materiais teóricos analisados nesta seção estão disponibilizadas na Tabela 3.3. O volume específico de sólidos foi considerado como sendo $0,42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, mesmo valor considerado para os carbonos comerciais, como será discutido na próxima seção.

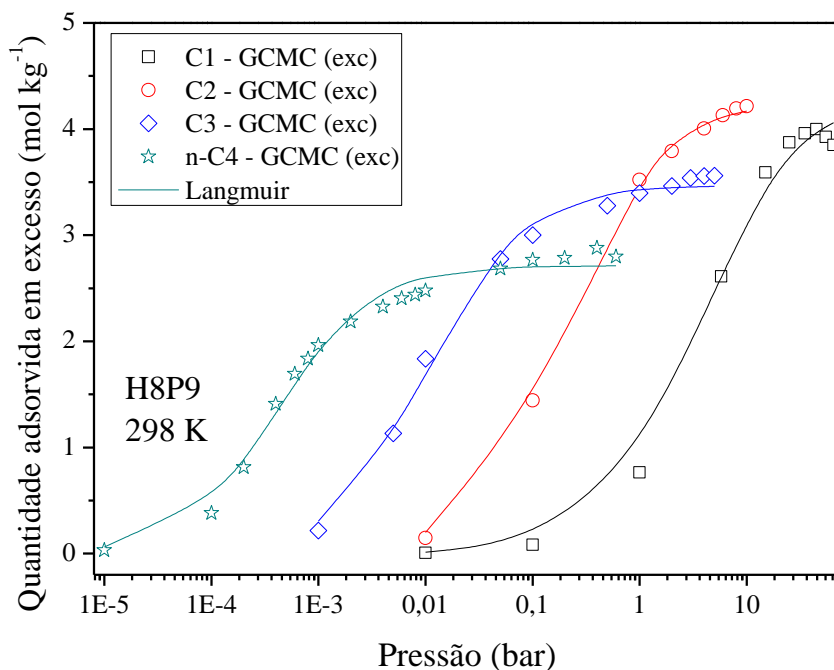
Tabela 3.3 – Volumes específicos ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) dos carbonos hipotéticos.

Material	Volume de poro
H8P9	0,36
H18P5	0,92
H27P9	1,45

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

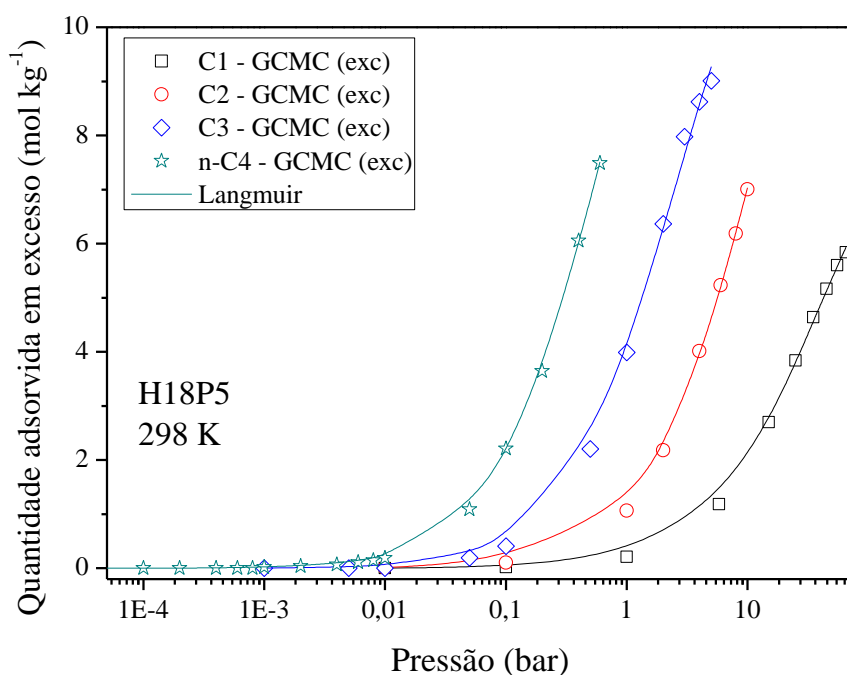
Os Gráficos 3.1, 3.2 e 3.3 trazem as isotermas de metano, etano, propano e n-butano, respectivamente, em H8P9, em H18P5 e em H27P9. Apenas estes quatro componentes foram calculados para dar continuidade à análise da mistura reportada no nosso trabalho anterior (LUCENA *et al.*, 2013).

Gráfico 3.1 – Isotermas simuladas de metano, etano, propano e n-butano em H8P9 a 298 K (0–65 bar) e ajustes Langmuir.



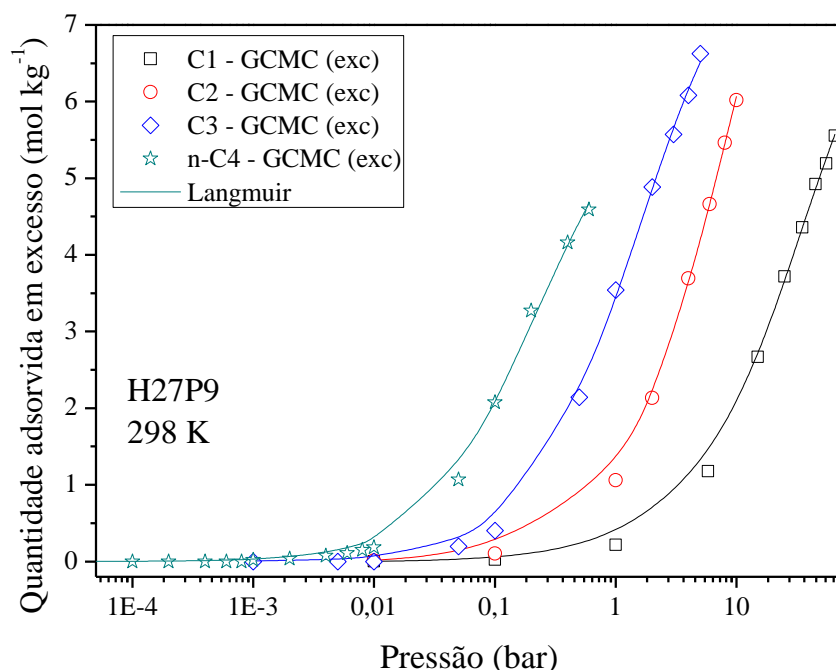
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Gráfico 3.2 – Isotermas simuladas de metano, etano, propano e n-butano em H18P5 a 298 K (0–65 bar) e ajustes Langmuir.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Gráfico 3.3 – Isotermas simuladas de metano, etano, propano e n-butano em H27P9 a 298 K (0–65 bar) e ajustes Langmuir.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Os gráficos anteriores mostram, no geral, boa concordância dos dados de equilíbrio simulados com o modelo de Langmuir. A pressões abaixo de 0,01 bar, o poro de 8,9 Å é o único que adsorve grande quantidade dos componentes propano e n-butano. Sob esta pressão, o poro é praticamente saturado por n-C4.

Os parâmetros de equilíbrio obtidos de acordo com o modelo de Langmuir nos três carbonos hipotéticos estão na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Parâmetros de Langmuir para metano, etano, propano e n-butano nos três carbonos hipotéticos a 298 K.

Adsorvente	Parâmetro	C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄
H8P9	q_m (mol kg ⁻¹)	4,290	4,254	3,467	2,713
	b (Pa ⁻¹)	$2,72 \times 10^{-6}$	$4,91 \times 10^{-5}$	$9,65 \times 10^{-4}$	$2,37 \times 10^{-2}$
H18P5	q_m (mol kg ⁻¹)	9,148	15,142	13,612	15,335
	b (Pa ⁻¹)	$2,84 \times 10^{-7}$	$8,68 \times 10^{-7}$	$4,27 \times 10^{-6}$	$1,60 \times 10^{-5}$
H27P9	q_m (mol kg ⁻¹)	8,288	11,129	8,415	6,268
	b (Pa ⁻¹)	$3,16 \times 10^{-7}$	$1,20 \times 10^{-6}$	$6,86 \times 10^{-6}$	$4,88 \times 10^{-5}$

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

3.3.1.2 Carbonos comerciais

Buscando analisar carbonos com distribuições de tamanhos de poros diferentes, foram selecionados MAXSORB (BILOÉ *et al.* 2002), NORIT R1 (PUPIER *et al.*, 2005) e WV1050 (RIOS *et al.*, 2010). Os volumes de poros de cada carbono capazes de representar as distribuições de tamanhos de poros completas obtidas a partir de isotermas de N₂ a 77 K (LUCENA *et al.*, 2013) utilizando apenas três tamanhos de poros representativos são detalhados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Volumes específicos (cm³ g⁻¹) em cada poro e total dos carbonos ativados.

Poro (Å)	MAXSORB	NORIT R1	WV1050
8,9	0,25	0,25	0,12
18,5	0,72	0,27	0,28
27,9	0,69	0,09	0,74
Total	1,66	0,61	1,14

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

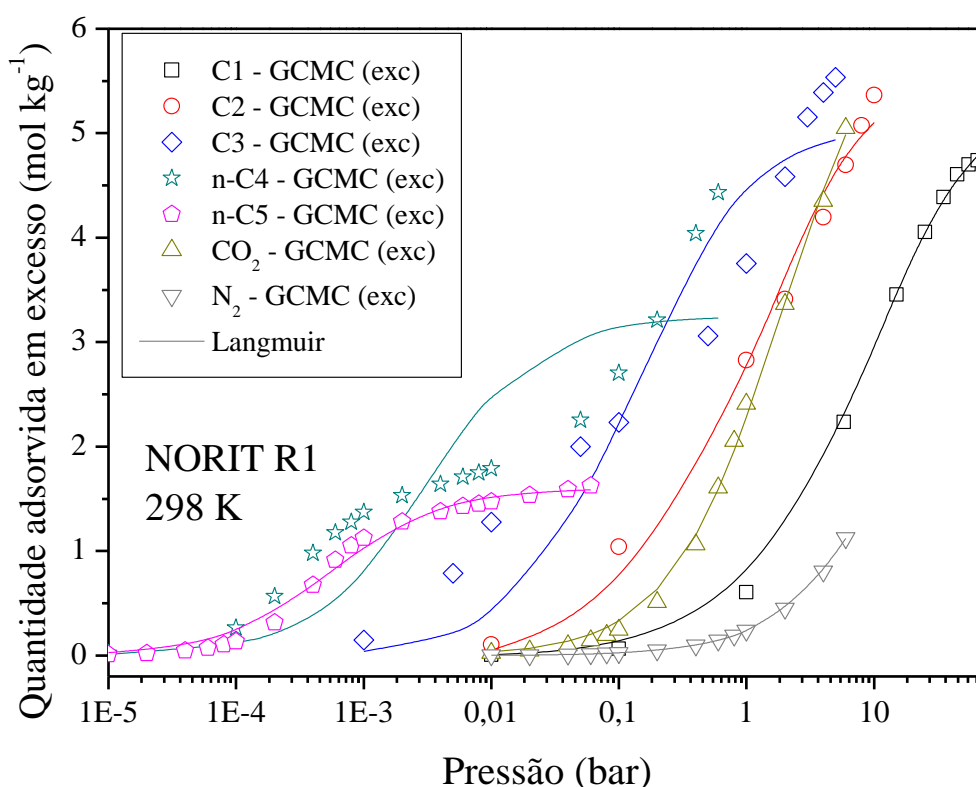
Nosso grupo de pesquisa calculou experimentalmente o volume de sólidos de diferentes carbonos ativados comerciais, obtendo 0,42 cm³ g⁻¹. Como os adsorventes desta classe diferenciam-se essencialmente pela distribuição de tamanho de poros, foi assumido que o volume de sólidos é o mesmo para todos.

Para o carbono NORIT R1, o Gráfico 3.4 mostra as isotermas simuladas de metano, etano, propano, n-butano, n-pentano, dióxido de carbono e nitrogênio. Foram simulados todos estes componentes pois, no próximo capítulo, analisaremos um experimento de carga e descarga de gás natural envolvendo todas estas espécies (PUPIER *et al.*, 2005) neste carbono. Pelo gráfico, é possível perceber que os componentes que apresentam maiores desvios entre as isotermas simuladas e o modelo de Langmuir são o propano e o n-butano.

Pela Tabela 3.5, vemos que o NORIT R1 é o carbono comercial analisado que apresenta maior percentual de volume de poros de 8,9 Å em relação ao volume de poros total (~41%). Portanto, as isotermas desse material sofrem bastante influência do regime de equilíbrio do menor poro. Analisando o Gráfico 3.4, é possível perceber que há uma mudança no formato da isoterma do n-C₄ à pressão de aproximadamente 0,01 bar, condição na qual o poro de 8,9 Å é saturado por n-butano (ver Gráfico 3.1). A partir desta pressão, os poros maiores exercem maior influência no regime de adsorção do NORIT R1. Essa mudança de regime não

consegue ser representada pelo modelo de Langmuir, que considera a superfície do adsorvente homogênea, explicando, portanto, os desvios entre os dados simulados e a predição deste modelo. O mesmo raciocínio pode ser aplicado ao propano para explicar os desvios observados, em menor proporção em relação ao n-butano, entre os dados do modelo de Langmuir e os da isoterma simulada do C₃ (Gráfico 3.4).

Gráfico 3.4 – Isotermas simuladas dos componentes puros do gás natural em NORIT R1 a 298 K (0–65 bar) e ajustes Langmuir.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Os parâmetros de equilíbrio obtidos de acordo com o modelo de Langmuir neste carbono estão na Tabela 3.6.

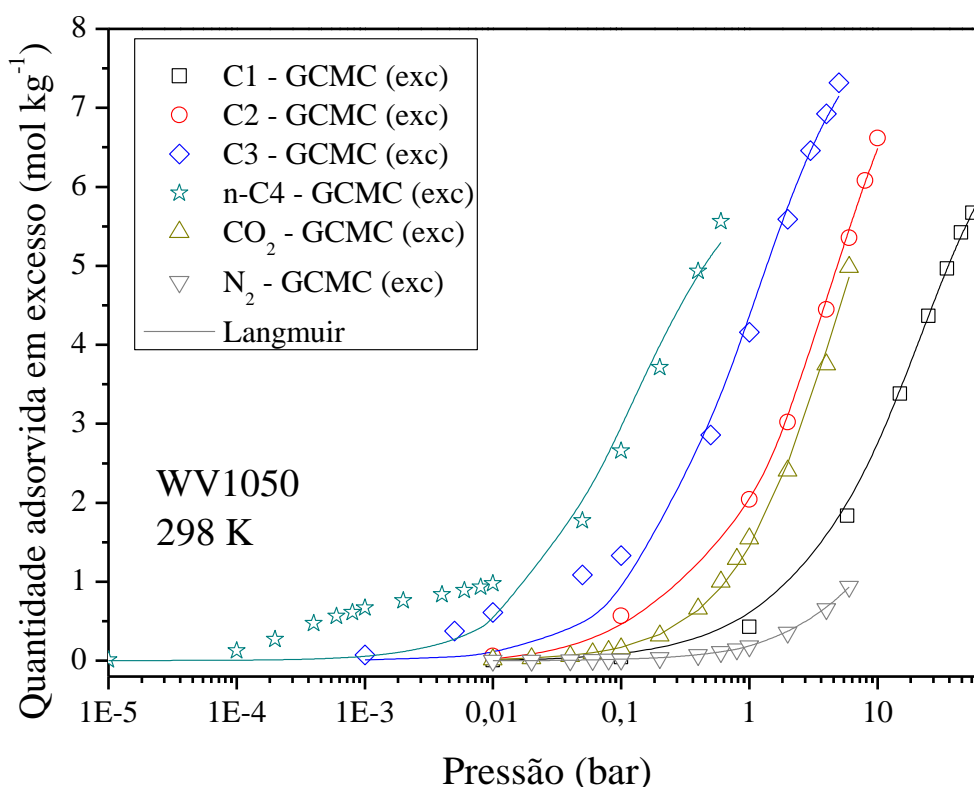
Tabela 3.6 – Parâmetros de Langmuir para os componentes do gás natural em NORIT R1 a 298 K.

Parâmetro	C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄	n-C ₅	CO ₂	N ₂
q_m (mol kg ⁻¹)	5,389	5,664	5,061	3,248	1,598	6,537	4,541
b (Pa ⁻¹)	$1,22 \times 10^{-6}$	$9,10 \times 10^{-6}$	$7,86 \times 10^{-5}$	$3,28 \times 10^{-3}$	$1,82 \times 10^{-2}$	$5,37 \times 10^{-6}$	$5,46 \times 10^{-3}$

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

O Gráfico 3.5 mostra as isotermas de metano, etano, propano, n-butano, dióxido de carbono e nitrogênio em WV1050. Será analisado no próximo capítulo o trabalho experimental de carga e descarga de gás natural envolvendo todas estas espécies (RIOS *et al.*, 2010) neste carbono. Mais uma vez, os componentes que apresentam maiores desvios entre as isotermas simuladas e o modelo de Langmuir são o propano e o n-butano por conta da mudança do regime de adsorção para cada tamanho de poro. Como o percentual do volume de poros de 8,9 Å é menor neste carbono (~11%) em comparação ao NORIT R1, os desvios são menos evidentes.

Gráfico 3.5 – Isotermas simuladas dos componentes puros do gás natural em WV1050 a 298 K (0–65 bar) e ajustes Langmuir.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

A Tabela 3.7 fornece os parâmetros de equilíbrio obtidos de acordo com o modelo de Langmuir em WV1050.

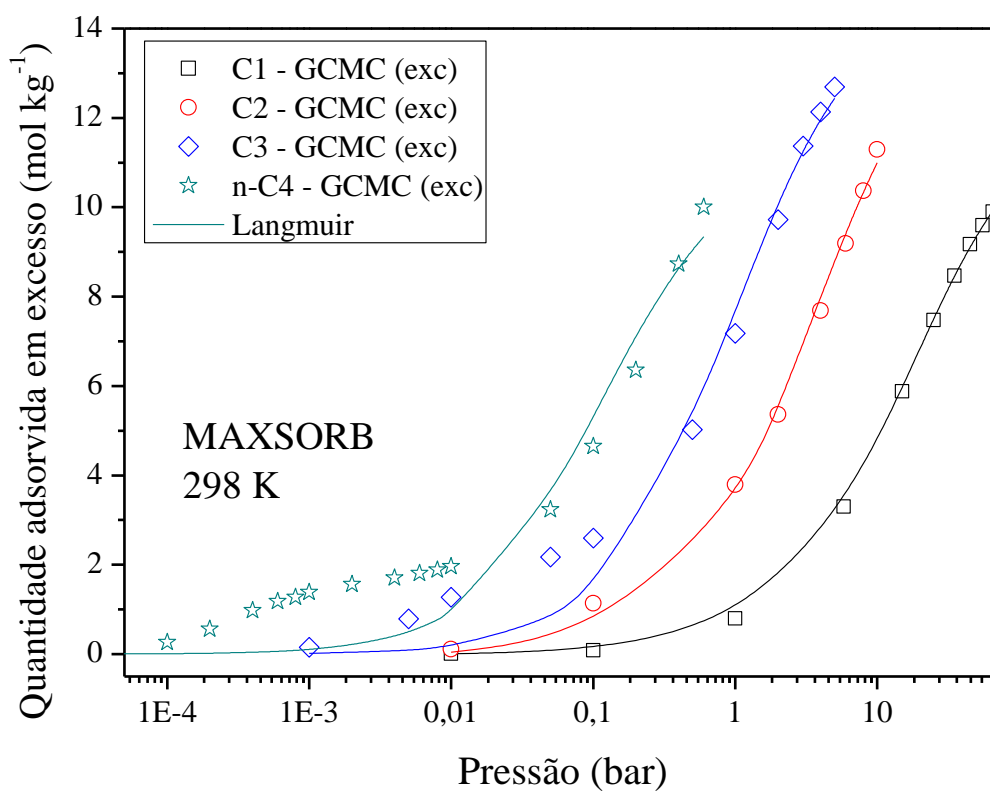
Tabela 3.7 – Parâmetros de Langmuir para os componentes do gás natural em WV1050 a 298 K.

Parâmetro	C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄	CO ₂	N ₂
q_m (mol kg ⁻¹)	7,579	9,006	8,506	6,298	9,202	5,424
b (Pa ⁻¹)	$5,45 \times 10^{-7}$	$2,58 \times 10^{-6}$	$1,06 \times 10^{-5}$	$8,84 \times 10^{-5}$	$1,87 \times 10^{-6}$	$3,47 \times 10^{-7}$

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

O Gráfico 3.6 traz as isotermas de metano, etano, propano, n-butano em MAXSORB. Foram simulados apenas estes quatro componentes para dar continuidade à análise da mistura reportada no nosso trabalho anterior (LUCENA *et al.*, 2013).

Gráfico 3.6 – Isotermas simuladas de metano, etano, propano e n-butano em MAXSORB a 298 K (0 – 65 bar) e ajustes Langmuir.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

O propano e o n-butano são, novamente, os componentes que apresentam maiores desvios entre a isoterma simulada e o modelo de Langmuir. O percentual de aproximadamente 15% de volume de poros de 8,9 Å em relação ao volume total de poros é responsável por esses desvios à baixa pressão devido à mudança do regime de adsorção dos poros representativos para estes componentes.

Os parâmetros de equilíbrio obtidos de acordo com o modelo de Langmuir para em MAXSORB estão na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Parâmetros de Langmuir para metano, etano, propano e n-butano em MAXSORB a 298 K.

Parâmetro	C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄
q_m (mol kg ⁻¹)	12,427	14,691	14,698	11,016
b (Pa ⁻¹)	$6,12 \times 10^{-7}$	$2,98 \times 10^{-6}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$9,30 \times 10^{-5}$

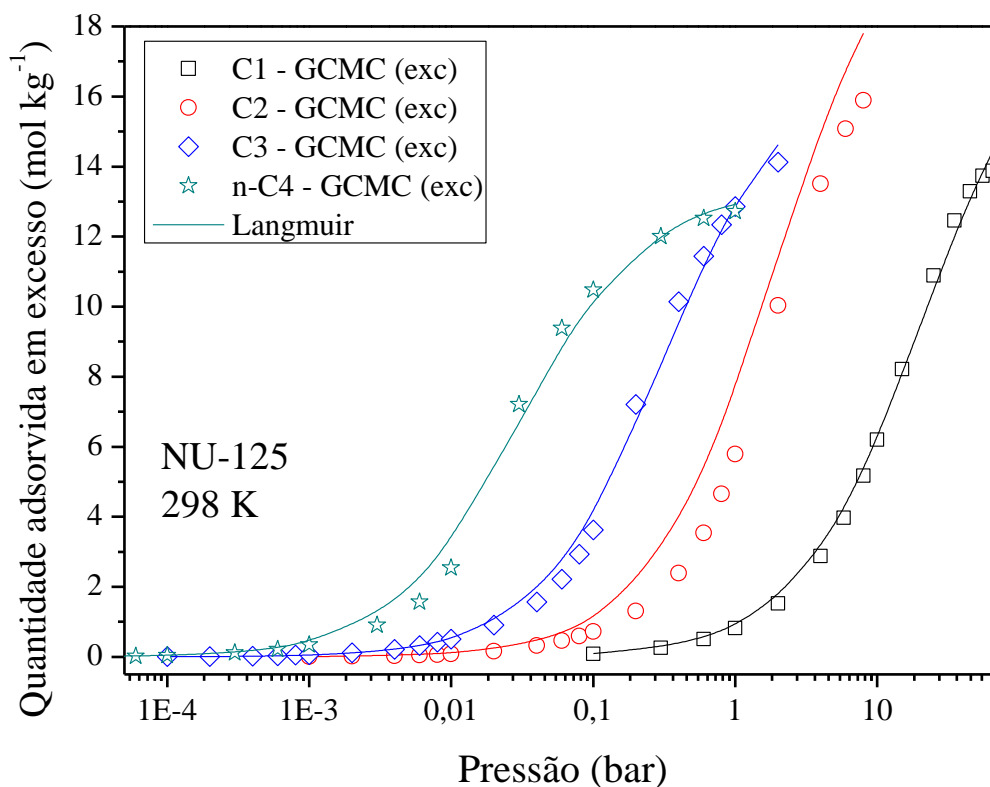
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

3.3.1.3 MOF NU-125

Para poder comparar os carbonos comerciais e hipotéticos descritos neste trabalho a outro material com bons resultados para armazenamento de gás natural, foram levantados dados de equilíbrio de adsorção na MOF NU-125. O volume específico de poros desta MOF é de 1,40 cm³ g⁻¹ e de sólidos é de 0,30 cm³ g⁻¹.

O Gráfico 3.7 traz as isotermas de metano, etano, propano e n-butano em NU-125. As isotermas simuladas são satisfatoriamente representadas pelo modelo de Langmuir para todos os componentes.

Gráfico 3.7 – Isotermas simuladas de metano, etano, propano e n-butano em NU-125 a 298 K (0–65 bar) e ajustes Langmuir.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Os parâmetros de equilíbrio obtidos de acordo com o modelo de Langmuir em NU-125 estão na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 – Parâmetros de Langmuir para metano, etano, propano e n-butano em NU-125 a 298 K.

Parâmetro	C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄
q_m (mol kg ⁻¹)	18,901	21,880	16,876	13,315
b (Pa ⁻¹)	$4,98 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-6}$	$3,25 \times 10^{-5}$	$3,33 \times 10^{-5}$

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

3.3.2 Adsorção multicomponente

É importante estudar a aplicabilidade da IAST na predição do equilíbrio do gás natural em carbonos ativados, uma vez que é inviável aplicar cálculos atomísticos para todas as composições de mistura possíveis. Foram consideradas isotermas absolutas em base

volumétrica de C₁, C₂, C₃ e n-C₄ puros a 298 K nos três tamanhos de poros representativos de carbonos, uma vez que todos os carbonos comerciais são representados a partir desse modelo. Foram obtidos parâmetros do modelo de Langmuir capazes de descrever o comportamento dessas isotermas monocomponentes, fornecidos pela Tabela 3.10, que foram aplicados nas equações de IAST a fim de obter dados de equilíbrio de adsorção da mistura com razão de fugacidade de 88,4:10:0,9:0,7, respectivamente, para metano, etano, propano e n-butano (LUCENA *et al.*, 2013). Essa foi a composição média do gás natural considerada para representar os hidrocarbonetos mais pesados, desprezando as influências de N₂ e de CO₂. O intervalo de pressão analisado foi de 1 a 65 bar, uma vez que esta tese visa à análise energética de tanque de carga e descarga de gás natural nestas condições.

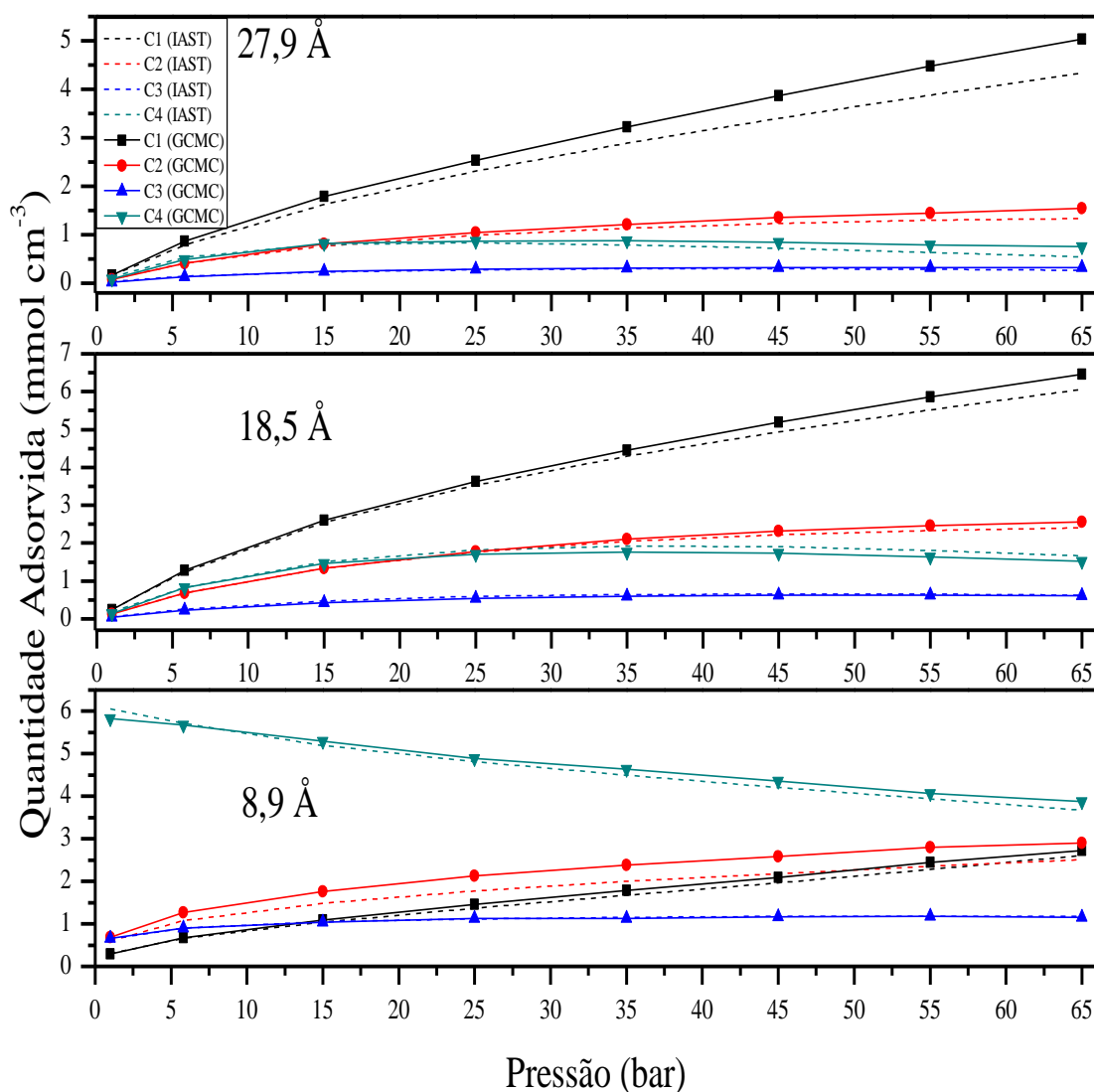
Tabela 3.10 – Parâmetros de Langmuir em base volumétrica para metano, etano, propano e n-butano nos três poros representativos a 298 K.

Poros (Å)	Parâmetro	C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄
8,9	q_m (mmol cm ⁻³)	14,768	12,129	9,7390	7,5481
	b (bar ⁻¹)	0,1723	4,5599	93,586	2360,6
18,5	q_m (mmol cm ⁻³)	18,389	18,176	15,287	16,797
	b (bar ⁻¹)	0,0159	0,0804	0,4147	1,5957
27,9	q_m (mmol cm ⁻³)	14,797	9,0415	6,1733	4,3669
	b (bar ⁻¹)	0,0129	0,1041	0,6362	4,8308

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

O Gráfico 3.8 compara o comportamento da predição por IAST aos cálculos por GCMC para as isotermas de mistura dos componentes em questão.

Gráfico 3.8 – Isotermas simuladas por GCMC (linhas sólidas) e previsões IAST (linhas tracejadas) de C₁, C₂, C₃ e n-C₄ (fração molar: 0,884; 0,10; 0,009 e 0,007, respectivamente) em poros representativos de carbonos a 298 K.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

De uma forma geral, a Teoria da Solução Adsorvida Ideal, fornece valores de equilíbrio semelhantes aos obtidos por simulação molecular. Sutis discrepâncias são observadas no poro de 27,9 Å para os dados de C₁ (em preto), e no poro de 8,9 Å para os valores das quantidades adsorvidas de C₂ (em vermelho) entre os dois cálculos. Tais diferenças podem ser explicadas pela qualidade do ajuste dos dados de equilíbrio puros (DO, 1998), que influencia

na predição por IAST. O mesmo autor afirma que a teoria pode fornecer desvios atribuídos à não-idealidade da fase adsorvida no sistema considerado, que não é levada em consideração nos cálculos. O modelo de estimativa de fugacidade pode influenciar na qualidade da predição desta teoria, mas não faz parte do escopo deste trabalho analisar diferentes modelos além do proposto na seção 3.2.2.

Este trabalho não analisou a aplicabilidade da IAST em MOF, mas, de acordo com o reportado em ZHANG *et al.* (2015) e em WU *et al.* (2017), a predição da mistura de gás natural por esta teoria nestes materiais é satisfatória.

3.4 Conclusões

Foram calculadas através de simulação molecular isotermas de equilíbrio de adsorção dos componentes do gás natural (C₁, C₂, C₃, n-C₄, n-C₅, CO₂ e N₂) a 298 K em carbonos ativados comerciais (MAXSORB, NORIT R1 e WV1050), em carbonos hipotéticos (H8P9, H18P5 e H27P9) e em estrutura metalorgânica (NU-125). Os dados de equilíbrio foram representados pelo modelo de Langmuir, de uma forma geral, satisfatoriamente. Maiores desvios foram encontrados para propano e n-butano em carbonos comerciais devido à mudança de regime de equilíbrio de adsorção entre os poros representativos. Este comportamento não consegue ser representado utilizando o modelo de equilíbrio de Langmuir. Não foi analisado outro modelo.

O equilíbrio de adsorção da mistura de gás natural nos poros representativos foi calculado pela Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST), que apresenta comportamento de acordo com o obtido por simulação molecular (GCMC) para misturas, apresentando maiores desvios para metano no poro de 27,9 Å e para etano no poro de 8,9 Å. Os desvios foram inferiores a 20%, sendo, portanto, a IAST, uma forma satisfatória de representar o equilíbrio de mistura envolvendo alcanos em carbonos ativados a 298 K e em um intervalo de pressão de 1 a 65 bar.

4 ARMAZENAMENTO DE GÁS NATURAL ADSORVIDO

4.1 Introdução

No estudo anterior do nosso grupo (LUCENA *et al.*, 2013), verificou-se que a desativação do tanque com carbono ativado poderia ser aproximada pelo cálculo por simulação molecular da quantidade de hidrocarbonetos mais pesados retidos em equilíbrio com a composição do gás natural alimentado ao tanque através de método que utiliza Monte Carlo no *ensemble* Grande Canônico (GCMC), fornecendo razoável estimativa da desativação do leito em relação à massa total dos componentes de sistemas experimentais (PUPIER *et al.*, 2005; WALTON e LEVAN, 2006; RIOS *et al.*, 2010). O único dado experimental necessário para a análise é a isoterma de N₂ a 77 K de cada carbono ativado, necessária ao cálculo da distribuição de tamanho de poros (PSD), que considera três tamanhos de poros representativos: 8,9; 18,9 e 27,9 Å.

Para análise energética da tecnologia, é preciso que a composição detalhada da mistura seja computada a cada ciclo. Assim combinaremos duas escalas: a simulação molecular (escala atômica) para predição das isotermas dos componentes puros em cada adsorvente, e um modelo matemático baseado apenas em equilíbrio de adsorção de tanque (escala contínua) para calcular as quantidades adsorvidas de cada componente ao final dos ciclos com base na Teoria da Solução Adsorvida Ideal (IAST). Pela primeira vez, as duas escalas estão sendo integradas para cálculos relacionados a carbonos ativados, visto que ZHANG *et al.* (2015) e WU *et al.* (2017) desenvolveram modelos semelhantes para analisar MOFs. WALTON e LEVAN (2006) e MOTA (1999) propuseram modelos de carga e descarga de gás natural em tanques que levam em consideração os efeitos térmicos e difusivos (além do equilíbrio de adsorção) a fim de reproduzir dados experimentais em carbonos comerciais. A simplicidade dos modelos como o proposto nesta tese de doutorado é relevante quando são analisados materiais adsorventes teóricos, para os quais o levantamento de parâmetros de transferência de calor e de massa seria oneroso, ou quando há o interesse de realizar seleção preliminar de sólidos adsorventes comerciais e de condições de armazenamento.

Este capítulo propõe um modelo matemático para representar a influência dos hidrocarbonetos pesados presentes no gás natural ao longo dos ciclos de carga e descarga em tanque recheados com material adsorvente. O modelo é validado com dados experimentais com carbonos ativados (PUPIER *et al.*, 2005; RIOS *et al.*, 2010) e consegue reproduzir dados de simulação em MOF (ZHANG *et al.*, 2015). São avaliados os efeitos dos três poros

representativos de carbonos para compreender a melhor distribuição de tamanho de poros possível para a aplicação da tecnologia GNA. A análise realizada por este capítulo leva em consideração o desempenho energético do sistema de carga e descarga.

4.1.1 *Objetivos*

- Desenvolver modelo matemático de carga e descarga de gás natural em tanque adsorvente utilizando como parâmetros de entrada dados de equilíbrio de adsorção obtidos por simulação molecular reportados no capítulo anterior.
- Validar o modelo proposto pelos experimentos com carbono ativado NORIT R1 (PUPIER *et al.*, 2005) e com carbono ativado WV1050 (RIOS *et al.*, 2010) e compará-lo a outro modelo matemático desenvolvido para MOFs (ZHANG *et al.*, 2015).
- Utilizar o modelo matemático para estudar a viabilidade energética do sistema GNA ao longo dos ciclos de carga e descarga, analisando a desativação do tanque por conta do acúmulo de hidrocarbonetos pesados em diferentes condições de pressão para os materiais adsorventes em questão (carbonos ativados comerciais, carbonos ativados hipotéticos e MOF NU-125).

4.2 Modelos e detalhes computacionais

4.2.1 *Modelo de tanque de carga e descarga*

O tanque proposto é operado sucessivamente entre níveis de alta pressão (alimentação com composição constante) e de baixa pressão (despressurização ao longo da operação do motor do veículo com composição variável). A fase gasosa é representada pela equação 4.1, onde P é a pressão total (Pa), R_g é a constante universal dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e c_g é a concentração molar (mol m^{-3}) total do gás.

$$P = Z_{mix} R_g T c_g \quad (4.1)$$

O fator de compressibilidade da mistura, Z_{mix} , é calculado a partir da Equação do Virial, baseada na mecânica estatística, truncada no segundo termo (equação 4.2).

$$Z_{mix} = \frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4B_{mix}P}{R_gT}} \right) \quad (4.2)$$

B_{mix} ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$), equação 4.3, é o segundo coeficiente do tipo virial para a mistura, responsável por representar as interações entre duas partículas (mais comuns a pressões e temperaturas moderadas), calculado pela regra de mistura apresentada na equação abaixo, onde y é a fração molar da fase fluida e B_{ij} são o segundo coeficiente do tipo virial para as interações entre o componente i e j . Os coeficientes relacionados a esta equação de estado foram retirados de Dymond *et al.* (2005), sabendo que $B_{ij} = B_{ji}$.

$$B_{mix} = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (4.3)$$

A equação 4.4 calcula o calcula a fugacidade (Pa) de cada componente, f_i .

$$\ln \frac{f_i}{y_i P} = \frac{2P}{Z_{mix} R_g T} \sum_j y_j B_{ij} - \ln Z_{mix} \quad (4.4)$$

Para calcular as composições da mistura em cada ciclo utilizamos a Teoria da Solução Adsorvida Ideal, desenvolvida por MYERS e PRAUSNITZ (1965). Na IAST, o equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase gás, representado pela igualdade das fugacidades nas duas fases, possui analogia com o equilíbrio líquido-vapor, expresso pela Lei de Raoult, na forma da equação 4.5:

$$f_i = P \Phi_i y_i = f_i^o x_i \quad (4.5)$$

onde Φ_i é o coeficiente de fugacidade do componente i na fase gás, x_i é a fração molar da fase adsorvida; f_i^o é a fugacidade de equilíbrio do componente puro i (Pa) correspondente à pressão de espalhamento. Nesta teoria, a solução é considerada ideal, portanto, o coeficiente de atividade é igual a 1.

As frações molares das fases gasosa e adsorvida devem satisfazer as equações 4.6 e 4.7:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (4.6)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \quad (4.7)$$

A equação 4.8 calcula a pressão de espalhamento π_i (Pa m) de cada componente i , onde A é a área superficial do adsorvente ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$) e q_i é quantidade adsorvida do componente i (mol kg^{-1}). A equação de Langmuir (equação 4.9), onde $q_{m,i}$ (mol kg^{-1}) e b_i (Pa^{-1}) são, respectivamente, a quantidade adsorvida máxima e o parâmetro de afinidade entre adsorbato e adsorvente, deve ser aplicada na equação 4.8, resultando na equação 4.10, que representa a igualdade das pressões de espalhamento de cada componente. Os dados de equilíbrio de adsorção dos componentes puros, essenciais para aplicação da teoria, foram gerados por simulação molecular, como descrito no capítulo anterior.

$$\frac{\pi_i A}{R_g T} = \int_0^{f_i^o} \frac{q_i(f_i)}{f_i} df_i = \text{constante} \quad (4.8)$$

$$q_i^o = \frac{q_{m,i} b_i f_i^o}{1 + b_i f_i^o} \quad (4.9)$$

$$q_{m,i} \ln(1 + b_i f_i^o) = q_{m,j} \ln(1 + b_j f_j^o) \quad (4.10)$$

A equação 4.11 calcula a quantidade adsorvida total q_T (mol kg^{-1}), onde q_i^o é quantidade adsorvida do componente puro i (mol kg^{-1}) na pressão de espalhamento. A quantidade adsorvida cada componente i é calculada pela equação 4.12 a partir da fração da fase adsorvida e da quantidade adsorvida total.

$$\frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{q_i^o} \quad (4.11)$$

$$q_i = q_T x_i \quad (4.12)$$

As simplificações consideradas para o desenvolvimento do modelo de tanque foram:

i. Os processos de carga (adsorção) e descarga (dessorção) são lentos o suficiente para que seja possível ignorar os efeitos térmicos, assumindo, portanto, operação isotérmica do tanque. A etapa de adsorção pode ser realizada durante 8 horas em estações caseiras (ZHANG *et al.*, 2015).

ii. O modelo é de parâmetros concentrados, ou seja, despreza variações espaciais das suas propriedades, como pressão e concentração.

iii. O equilíbrio de adsorção e o de dessorção entre as fases gasosa e adsorvida são atingidos instantaneamente, ou seja, é considerado um coeficiente de transferência de massa infinito.

Os comportamentos das fases adsorvida e gasosa ao longo dos ciclos de carga e descarga são governados pelo balanço de massa descrito pela equação 4.13, onde \dot{n} corresponde às vazões molares (mol s^{-1}), V_{tank} é o volume do tanque (m^3), ρ_B é a densidade do leito (kg m^{-3}), ε_T é a porosidade total do sistema e $c_{g,i}$ é a concentração molar (mol m^{-3}) do componente i na fase gasosa.

$$\frac{\dot{n}_{\text{inlet},i} - \dot{n}_{\text{outlet},i}}{V_{\text{tank}}} - \rho_B \frac{dq_i}{dt} = \varepsilon_T \frac{dc_{g,i}}{dt} \quad (4.13)$$

A porosidade total é calculada pela equação 4.15, onde ε_B é a porosidade do leito e ε_p é a porosidade da partícula, calculada a partir dos volumes específicos ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) de sólido (V_s) e de poros (V_p) pela equação 4.16.

$$\varepsilon_T = \varepsilon_B + \varepsilon_p(1 - \varepsilon_b) \quad (4.14)$$

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_p + V_s} \quad (4.15)$$

A densidade do leito ρ_B está relacionada à porosidade do leito ε_B pela equação 4.17.

$$\varepsilon_B = 1 - \rho_B(V_p + V_s) \quad (4.16)$$

É importante ressaltar que este trabalho considera quantidade adsorvida em excesso de cada componente.

O modelo matemático descrito, composto por equações não-lineares e diferenciais, é implementado no *software gPROMS (Process System Enterprise, UK)* e resolvido numericamente utilizando fórmula de diferenciação regressiva (DASOLV). As equações lineares foram resolvidas pelo método MA48 e as não-lineares pelo método de decomposição de blocos (BDNLSOL). A tolerância absoluta do *solver* é de 1×10^{-5} .

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Validações do modelo de tanque

Este é o primeiro modelo matemático de tanque de carga e descarga de gás natural validado por dados experimentais. A primeira validação foi realizada a partir dos dados experimentais de RIOS *et al.* (2010) acerca da desativação do carbono ativado WV1050 durante ciclos de carga e descarga de gás natural em um cilindro de GNA. A segunda validação foi feita a partir da análise do trabalho experimental clássico (PUPIER *et al.*, 2005), que reporta estudos sobre a desativação de um leito empacotado com NORIT R1.

4.3.1.1 Representação de experimentos a partir do modelo proposto

O estudo experimental prévio (RIOS *et al.*, 2010) da desativação do carbono WV1050 foi realizado em nosso grupo de pesquisa com gás natural de composição descrita pela Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Composição do gás natural analisado nos experimentos reportados em RIOS *et al.* (2010) em WV1050.

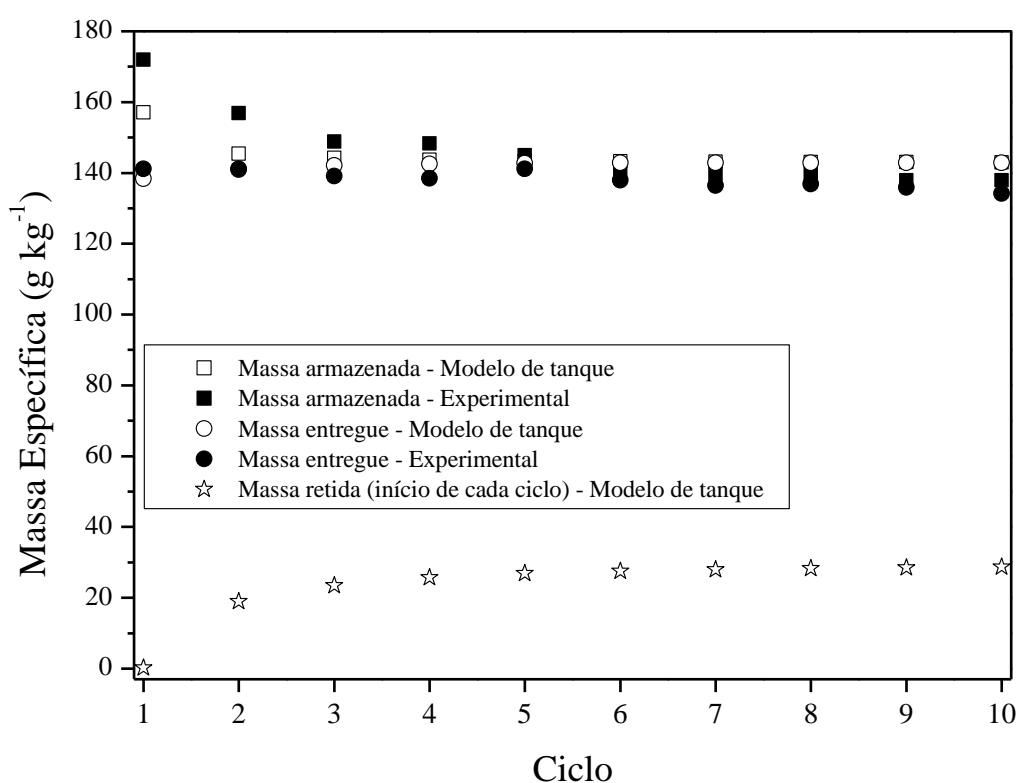
Componente	Fração molar (%)
C ₁	90,5
C ₂	6,72
C ₃	0,38
CO ₂	0,75
N ₂	1,82

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

As condições dos experimentos reportados neste trabalho foram aplicadas ao nosso modelo de tanque, sendo carga (3,5 MPa) e a descarga (1,0 MPa) realizadas durante 24 h cada etapa. Os dados de equilíbrio do sistema experimental foram medidos a 298 K. A densidade de leito experimental (337 kg m^{-3}) foi assumida nas simulações, como reportado pelo autor do trabalho. Isotermas a 298 K de quantidade adsorvida em excesso utilizadas no modelo foram apresentadas no capítulo anterior.

O Gráfico 4.1 compara os dados de massa específica armazenada (na pressurização 3,5 MPa) e entregue (na despressurização a 0,1 MPa) do sistema experimental (pontos preenchidos) com os dados simulados pelo modelo de tanque (pontos vazios) a 298 K. Observa-se que os dados experimentais são bem representados pelo modelo proposto.

Gráfico 4.1 – Massa armazenada específica (3,5 MPa e 298 K), massa entregue específica (0,1 MPa e 298 K) e massa armazenada específica no início de cada ciclo (0,1 MPa e 298 K) – experimento (RIOS *et al.*, 2010): pontos preenchidos; simulação: pontos vazios.

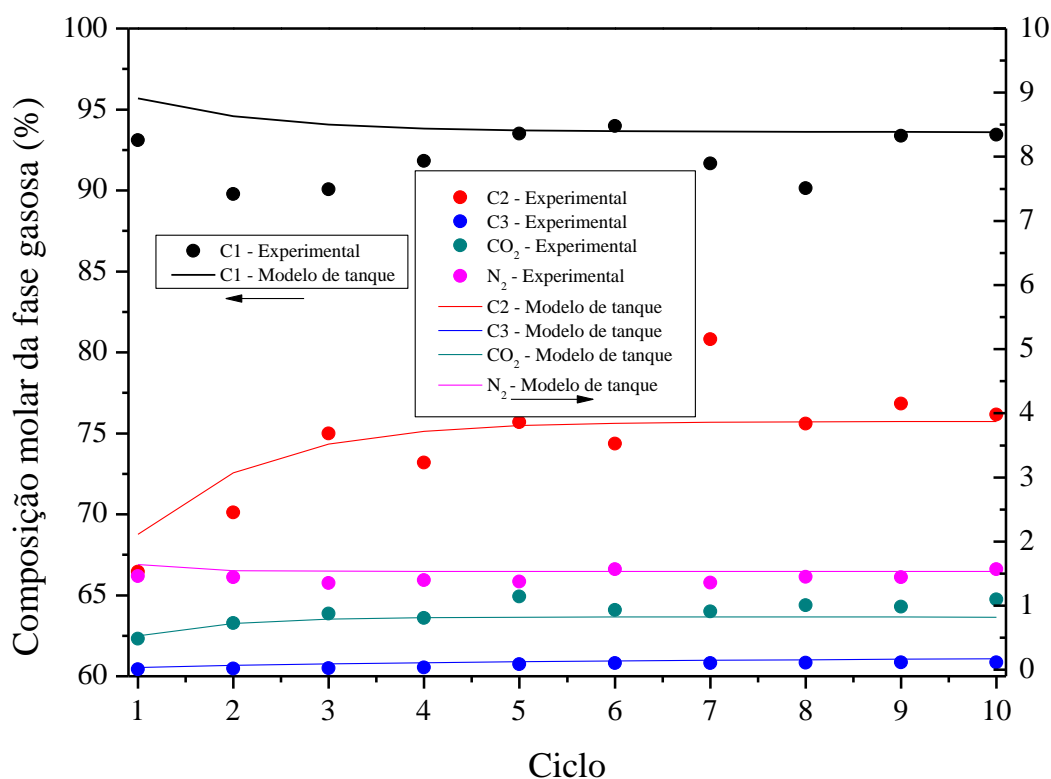


Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Com o modelo do tanque, foi possível calcular a massa retida de gás dentro do tanque no início de cada ciclo; esse dado não foi reportado pelo trabalho experimental. Analisando o comportamento do gráfico acima, percebemos que a desativação máxima (aproximadamente 30 g kg^{-1}) do tanque é atingida em torno do 6º ciclo. Este regime é classificado como estado estacionário cíclico, pois as condições de alta e de baixa pressão não mudam mais ao longo dos ciclos.

O modelo é capaz também de reproduzir os dados experimentais referentes à fração molar dos componentes da mistura gasosa (Gráfico 4.2) na condição de carga dos 10 primeiros ciclos. Vemos que os dados experimentais apresentam grandes oscilações, principalmente para os dados referentes ao metano e ao etano (componentes em maior quantidade), em virtude de imprecisões e oscilações nos valores gerados durante a análise cromatográfica e da falta de controle de temperatura do sistema experimental, que interfere significativamente no equilíbrio de adsorção do robusto sistema ($\sim 10 \text{ kg}$ de carbono ativado).

Gráfico 4.2 – Composição molar de equilíbrio da fase gasosa a 298 K e 3,5 MPa ao longo os ciclos – pontos: dados experimentais (RIOS *et al.*, 2010); linhas: dados simulados pelo modelo proposto.



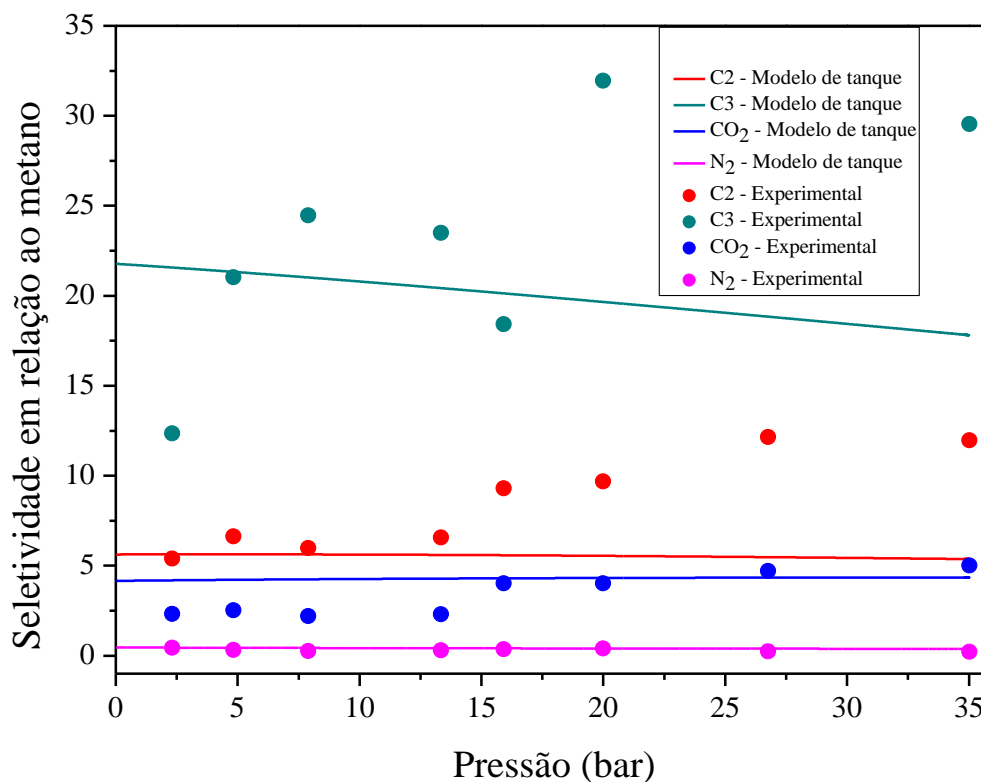
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

As oscilações das frações molares ao longo dos ciclos justificam a diferença entre os dados experimentais e simulados do Gráfico 4.1. O modelo de tanque apresenta, como esperado, comportamento sem oscilações. Perceba que as frações de metano e de nitrogênio na fase fluida diminuem ao longo dos ciclos, enquanto as de etano, propano e dióxido de carbono aumentam.

O estudo experimental calcula a seletividade dos componentes em relação ao metano no intervalo de pressão de 1 a 35 bar a 298 K pela equação 4.18, onde x e y são as frações, respectivamente, na fase adsorvida e na fase gasosa do componente i . De acordo com o Gráfico 4.3, o modelo de tanque é capaz de prever o comportamento experimental da seletividade dos componentes da mistura analisada.

$$S_{i,C_1} = \frac{x_i/y_i}{x_{C_1}/y_{C_1}} \quad (4.18)$$

Gráfico 4.3 – Seletividade de C₂, C₃, CO₂ e N₂ em relação ao metano a 298 K. Pontos: dados experimentais; linhas: dados simulados.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

O propano é o componente que apresenta a maior seletividade em relação ao metano. Mais uma vez, podemos visualizar as oscilações presentes no trabalho experimental, mas as seletividades calculadas estão na mesma ordem de grandeza das obtidas experimentalmente.

O segundo trabalho experimental envolve experimentos relacionados ao carbono ativado comercial NORIT R1 na forma monolítica (PUPIER *et al.*, 2005). A densidade do leito experimental (720 kg m^{-3}) foi assumida nas simulações de tanque e a porosidade do leito é zero. Isotermas a 298 K de quantidade adsorvida em excesso foram calculadas por simulação molecular e estão descritas no capítulo anterior.

O trabalho experimental, realizado a 298 K, considera 3,5 MPa como pressão de carga e 1,0 MPa como pressão de descarga. Inicialmente, foi feita uma análise para metano puro. A quantidade experimental entregue durante a despressurização é igual a 89 (volume de gás/volume de leito) na condição de descarga, sendo este mesmo valor calculado pelo modelo de tanque proposto considerando as condições do experimento.

Analisando uma mistura de gás natural, a quantidade entregue reportada pelo autor ao final do primeiro ciclo foi de 83 (v/v), em razão entre volume de gás entregue e volume do leito. Mais uma vez, considerando a composição reportada na Tabela 4.2, o modelo proposto calcula valor semelhante. Vale ressaltar que o trabalho experimental envolvia hidrocarbonetos mais pesados (C_{6+}), mas nas simulações consideramos até o n-pentano.

Tabela 4.2 – Composição do gás natural considerada nas simulações para reproduzir o sistema experimental reportado por PUPIER *et al.* (2005).

Componente	Fração molar (%)
C ₁	92,2
C ₂	4,21
C ₃	0,78
n-C ₄	0,22
n-C ₅	0,02
CO ₂	0,75
N ₂	1,82

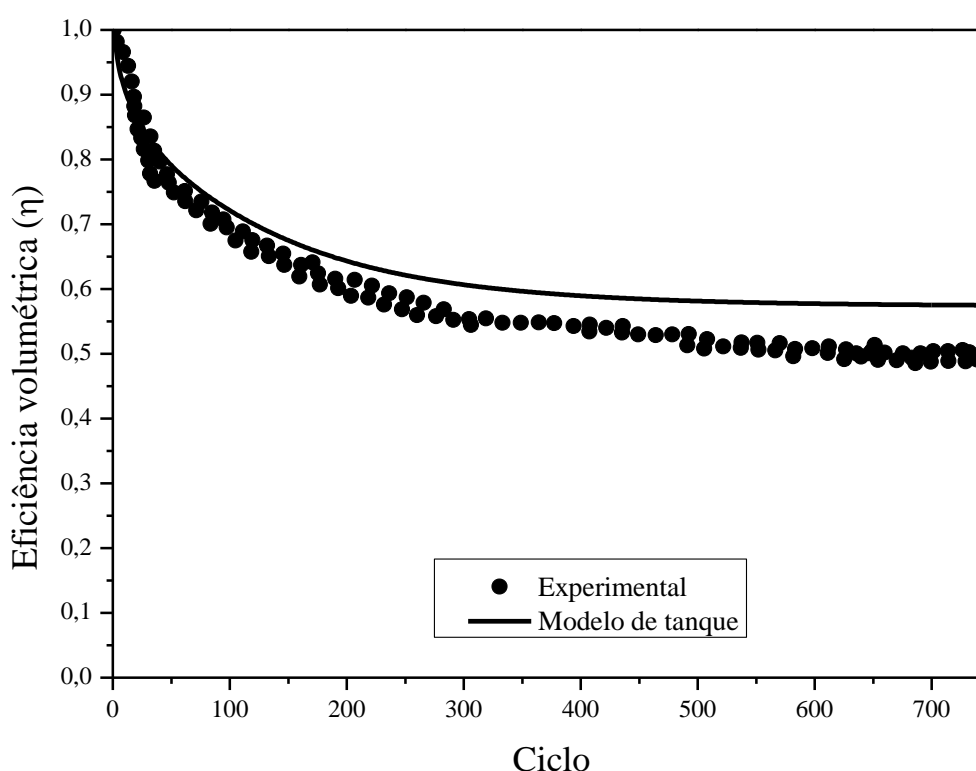
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

O Gráfico 4.4 mostra a queda da eficiência (η) em termos de volume ao longo dos ciclos. De acordo com o trabalho experimental, a eficiência é definida como razão entre a

quantidade entregue (volume/volume) no ciclo n (Q_n) e a quantidade entregue (volume/volume) no 1º ciclo (Q_1), dada pela equação 4.19:

$$\eta = \frac{Q_n}{Q_1} \quad (4.19)$$

Gráfico 4.4 – Perfis das eficiências ao longo dos ciclos – pontos: dados experimentais (PUPIER *et al.*, 2005); linhas: modelo de tanque proposto.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Os valores simulados reproduzem bem o experimento até aproximadamente o ciclo 200, a partir do qual a desativação do leito passa a estar relacionada ao acúmulo de n-butano, como reporta o próprio autor (PUPIER *et al.*, 2005). A isoterma desse componente não é bem representada pelo modelo de Langmuir neste carbono por conta dos diferentes regimes de adsorção nos poros representativos (ver capítulo anterior). Portanto, a mistura simulada não representa bem o experimento a partir deste ciclo pela a predição de equilíbrio de adsorção por IAST. A mistura gasosa experimental possui duas formas isoméricas do butano: n-butano e iso-butano. As simulações do presente trabalho consideram apenas a primeira forma isomérica.

Não foi avaliada a influência da forma do composto no equilíbrio de adsorção. Vale ressaltar que o leito do experimento possui ligante para formar o monólito, o que não é considerado nas simulações, dificultando a representação fiel do sistema experimental.

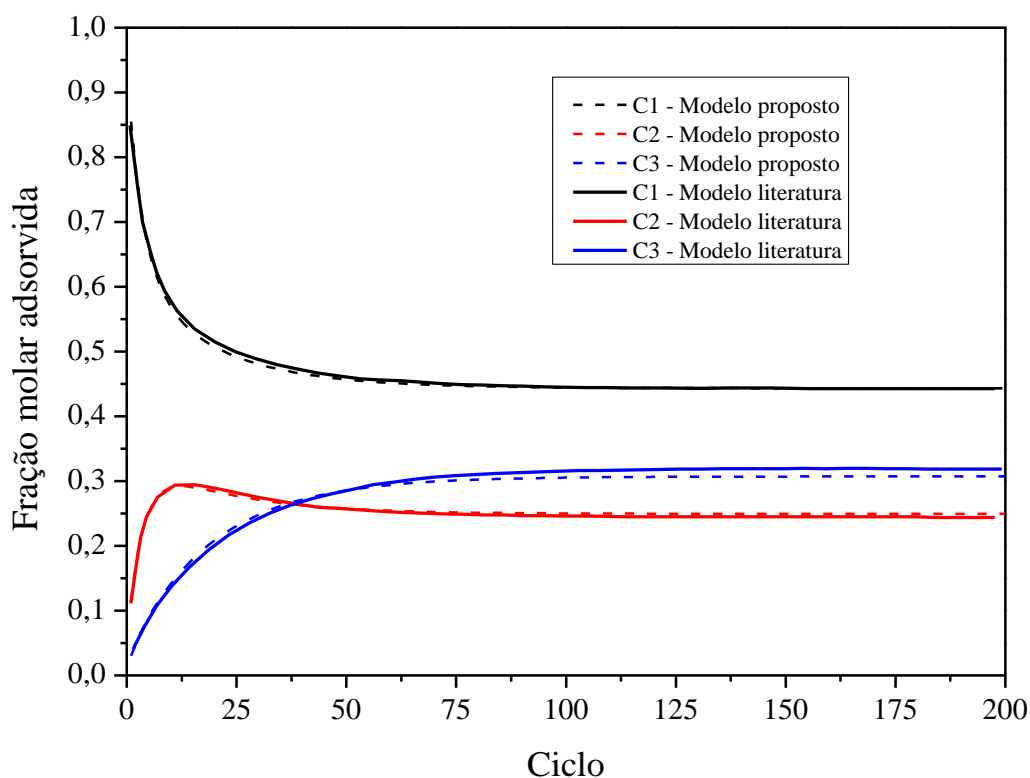
4.3.1.2 Comparação com modelos de tanque da literatura

Uma vez que o nosso modelo foi devidamente validado com dados experimentais, é possível compará-lo a outros modelos teóricos, como o de ZHANG *et al.* (2015), que não foi validado por nenhum experimento. Foi selecionada a MOF NU-125 para fazer a comparação de carga e descarga de gás natural a 298 K entre 6,5 MPa e 0,58 MPa ao longo de 200 ciclos. A mistura é composta por C₁, C₂ e C₃ (razão molar de 96:3,3:0,7). Cada sistema deve ter porosidade do leito de 25%. Os dados de equilíbrio de adsorção destes componentes neste material foram descritos no capítulo anterior.

O Gráfico 4.5 compara os perfis das frações molares adsorvidas calculadas nos dois trabalhos. É possível perceber a concordância existente entre os dois modelos.

As energias entregues por litro de tanque (DE) são calculadas multiplicando a quantidade molar entregue de cada componente pelos respectivos calores de combustão a uma taxa de consumo energético equivalente a 0,0009 L de gasolina por segundo. Os calores de combustão (kJ mol⁻¹) do metano, do etano e do propano são, respectivamente, 890, 1560 e 2220 (ZHANG *et al.*, 2015).

Gráfico 4.5 – Fração molar dos três componentes no tanque de gás natural adsorvido a 5,8 bar em NU-125 – linhas tracejadas: modelo proposto por ZHANG *et al.* (2015); linhas contínuas: modelo proposto por este trabalho.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

A Tabela 4.4 compara as DE (MJ L^{-1}) nos ciclos 1 e 200. Pequenas diferenças podem ser explicadas pelas diferentes equações de estado utilizadas em cada modelo. O trabalho da literatura modela a fase gás de acordo com Peng-Robinson, enquanto este propõe modelagem por Equação do Virial truncada no segundo termo.

Tabela 4.3 – Energias entregues (MJ L^{-1}) pelos ciclos 1 e 200.

Ciclo	Energias entregues (MJ L^{-1})	
	Literatura (Zhang et al., 2015)	Este trabalho
1	5,96	5,87
200	5,08	5,44

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Ainda sobre os dados da Tabela 4.3, outra possível explicação para a diferença observada é o fato de cada trabalho ter realizado a sua própria simulação molecular para calcular

o equilíbrio de adsorção monocomponente, gerando parâmetros de equilíbrio de acordo com o modelo de Langmuir diferentes a serem aplicados na Teoria da Solução Adsorvida Ideal.

4.3.2 *Análise energética da estocagem de GNA*

Foi considerado um tanque de armazenamento de gás natural de 152 L e uma taxa de consumo energético equivalente a 0,0009 L de gasolina por segundo (ZHANG *et al.*, 2015). A razão de alimentação é de 88,4:10:0,9:0,7, respectivamente, para metano, etano, propano e n-butano, seguindo o padrão de composição do nosso primeiro trabalho (LUCENA *et al.*, 2013). Os dados de equilíbrio de adsorção necessários para esta seção foram reportados no capítulo anterior.

A Agência Energética de Projetos de Pesquisa Avançada dos Estados Unidos (ARPA-E) recentemente relatou (MOVE, 2012) que um tanque de GNA deve entregar por ciclo 9,0 MJ L⁻¹, tomando como referência a energia entregue pelo gás natural comprimido a 250 bar. Ainda de acordo com a ARPA-E, considerando uma aplicação prática razoável, foi assumida pressão de carga de 65 bar (atingida por compressores de dois estágios), com pressão de descarga de 5,8 bar, determinada pela pressão de alimentação do motor do veículo. Por muito tempo, foi considerado o intervalo de pressão entre 35 bar (carga) e 1 bar (descarga), pois a pressão alta é a pressão aproximada das condições de processamento de gás natural, enquanto a menor era a própria pressão atmosférica. Foi assumido que cada sistema simulado deve ter porosidade do leito de 25%.

A Tabela 4.3 fornece os calores de combustão considerados nesta seção para cálculo da quantidade de energia fornecida ao motor (WU *et al.*, 2017). Perceba que etano fornece 75% mais energia por mol que o metano durante a combustão, sendo um componente importante para a demanda energética.

Tabela 4.4 – Calores de combustão (kJ mol⁻¹) a 298 K dos componentes do sistema.

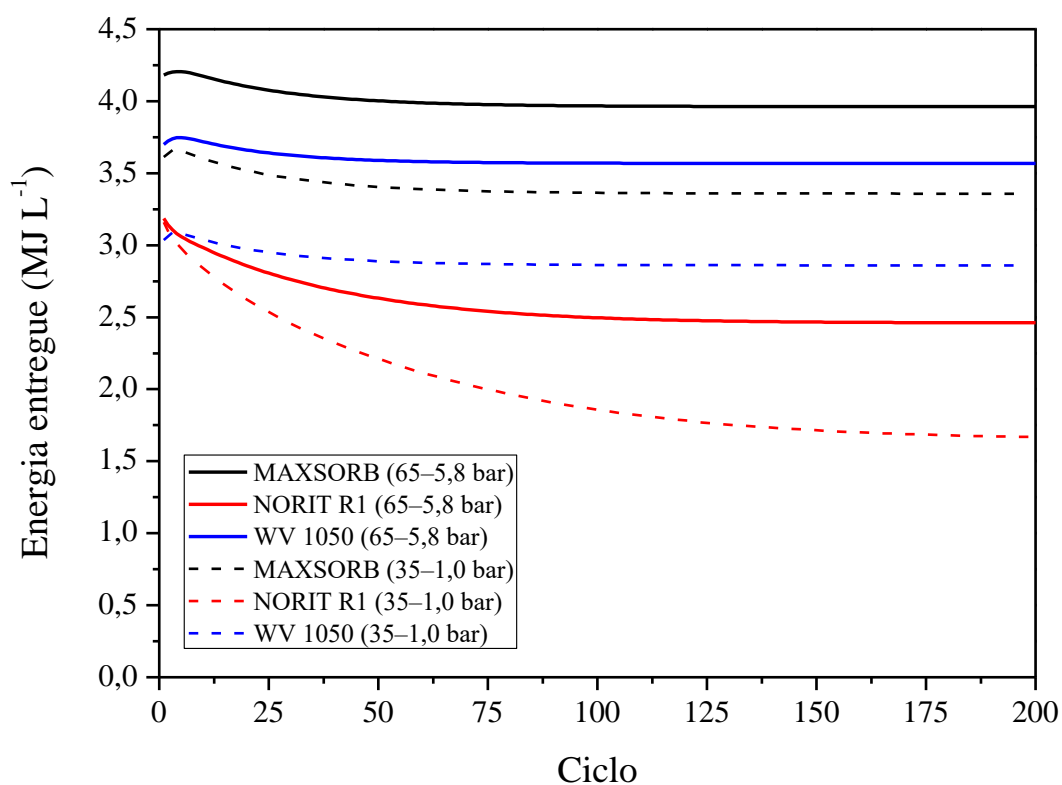
C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄
890,0	1560	2220	2878

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

O Gráfico 4.6 representa o histórico da energia entregue para os três carbonos comerciais ao longo de 200 ciclos para dois intervalos de pressão diferentes: 35–1 bar e 65–5,8 bar, buscando analisar a influência das condições de armazenamento do gás natural. O

material que apresenta melhor desempenho energético é o MAXSORB considerando os dois cenários de pressão. O pior rendimento em termos de energia é fornecido pelo NORIT R1. Este gráfico também mostra que o intervalo de pressão entre 65 e 5,8 bar apresenta melhores resultados em termos energéticos para os três carbonos analisados em comparação ao intervalo considerado em trabalhos mais antigos (entre 35 e 1,0 bar). Para o carbono NORIT R1, nos primeiros ciclos, os dois intervalos fornecem praticamente a mesma quantidade de energia, mas a diferença passa a ser significativa a partir do ciclo 25, chegando a ser de aproximadamente 30%.

Gráfico 4.6 – Energia entregue por cada ciclo em cada carbono ativado (65–5,8 bar: linhas contínuas; 35–1,0 bar: linhas tracejadas).

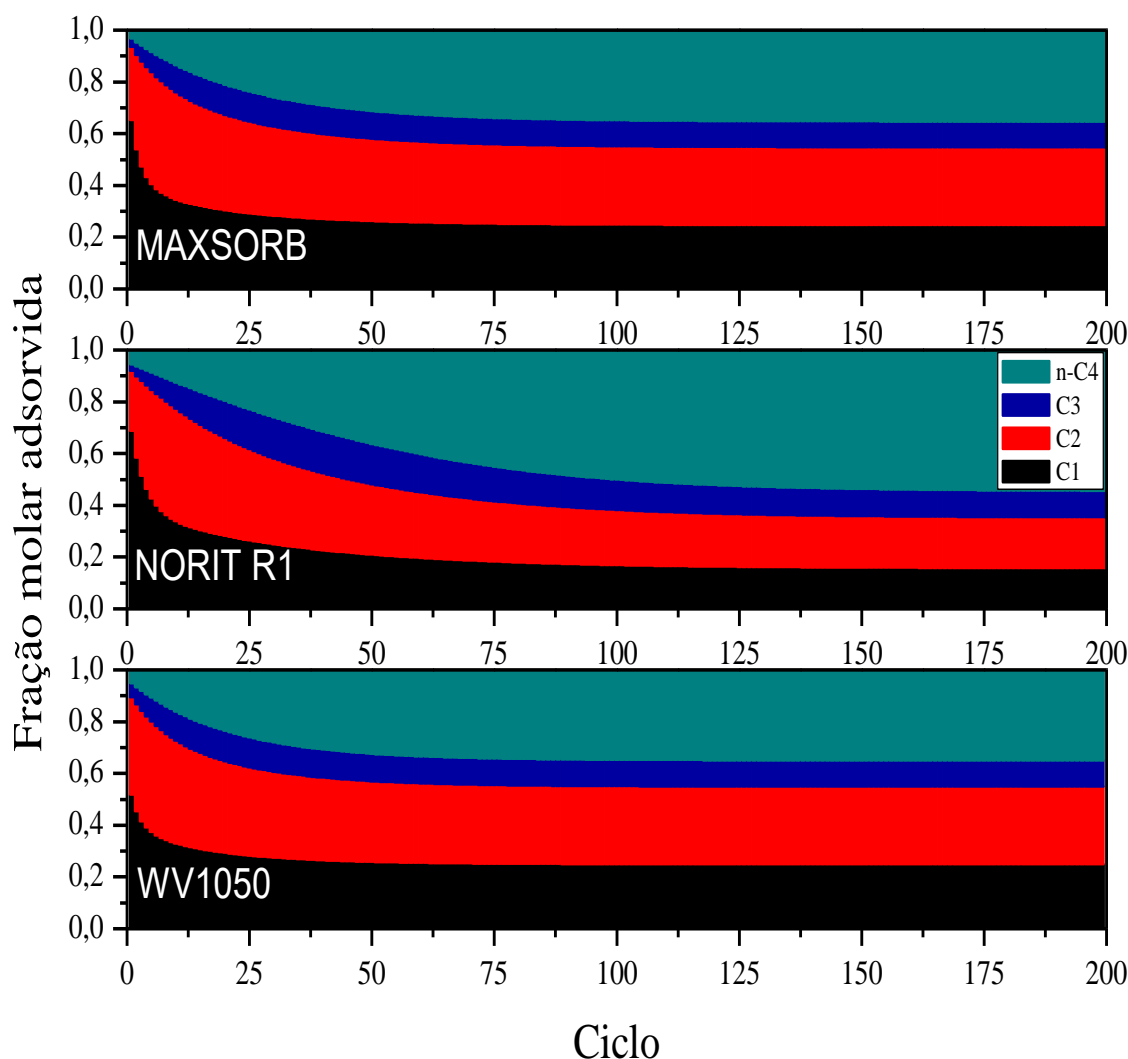


Fonte: elaborado pelo próprio autor.

A diminuição da energia entregue ao longo dos ciclos é explicada pelo acúmulo dos hidrocarbonatos pesados na fase adsorvida, mais evidente para o carbono NORIT R1, o que diminui a eficiência do tanque. O Gráfico 4.7 mostra o perfil da fase adsorvida a 5,8 bar (fim de cada um dos 200 ciclos) nos três carbonos analisados. Perceba que a fração de n-C₄ na fase

adsorvida vai aumentando ao longo dos ciclos, sendo este componente o principal responsável pela desativação do leito.

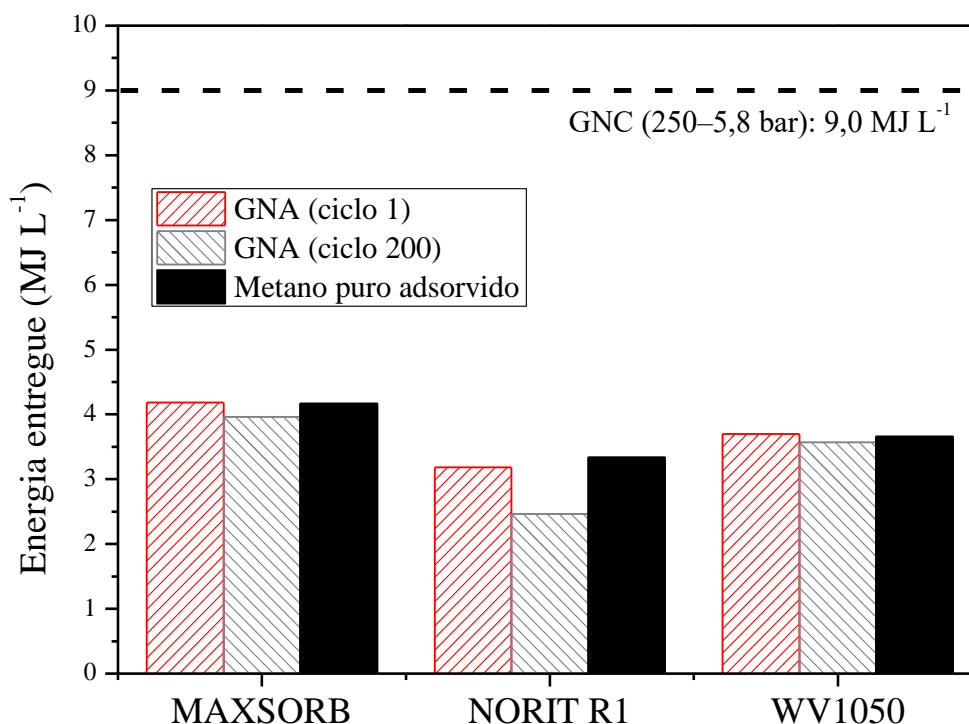
Gráfico 4.7 – Fração molar adsorvida para os quatro componentes no fim de cada ciclo (5,8 bar) em MAXSORB, em NORIT R1 e em WV1050.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

A energia entregue no primeiro e no último ciclo de cada carbono considerando a mistura do gás natural foi comparada com a de metano puro adsorvido (Gráfico 4.8), pois muitos trabalhos da literatura analisam a tecnologia GNA considerando apenas este componente na forma pura, sem avaliar a influência de outros componentes do gás natural.

Gráfico 4.8 – Predição da energia entregue entre 65 bar e 5,8 bar para metano puro e para gás natural no ciclo 1 e no ciclo 200 em três carbonos selecionados.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

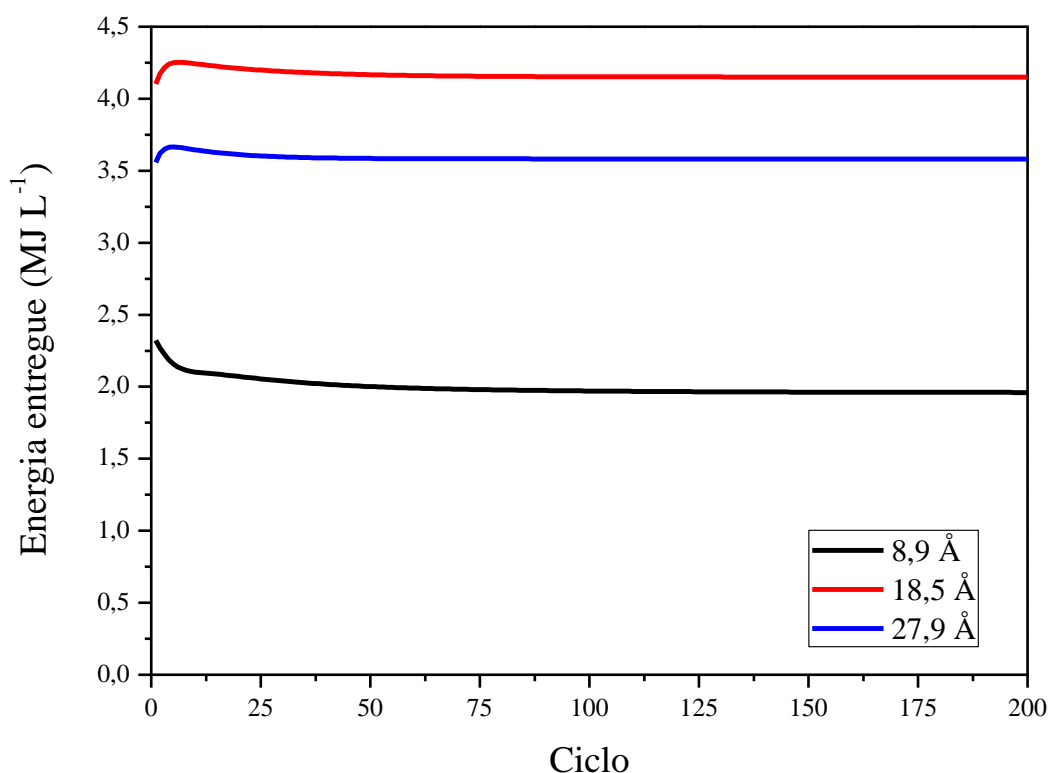
Analisando o gráfico acima, o material que apresenta maior desativação em termos energéticos é justamente o NORIT R1, pois apresenta elevado acúmulo de C₃ e de C₄, uma vez que apresenta 40% de poros de 8,9 Å, com grandes quantidades adsorvidas desses dois componentes a baixas pressões parciais. Todos os carbonos estão longe de atingir o *target* de 9,0 MJ L⁻¹ de GNC (250 – 5,8 bar). MAXSORB e WV1050 praticamente não desativam ao longo dos 200 ciclos para estas condições de mistura, de pressão e de temperatura. A desativação do leito em base energética do NORIT R1 é de aproximadamente 23%. Ao contrário das MOFs reportadas em ZHANG *et al.* (2015), os carbonos não oferecem melhor rendimento energético no primeiro ciclo do que o metano puro. MAXSORB e WV1050 fornecem praticamente o mesmo valor para a mistura e para o metano, enquanto o NORIT R1 apresenta valor energético levemente menor no primeiro ciclo para o gás natural quando comparado ao desempenho com metano puro.

4.3.3 Análise da influência do tamanho de poro de carbono ativado

O trabalho de MATRANGA *et al.* (1992) indicou, através de simulações moleculares que o poro ideal do carbono ativado para estocagem de metano é de 11,43 Å. É provável que, ao levar em considerações os outros componentes do gás natural, este tamanho de poro ideal seja diferente. É importante, portanto, compreender os efeitos de cada tamanho de poro de carbono na energia entregue (MJ L^{-1}) e na desativação em base energética de um tanque de GNA. Para tal, foram simulados tanques preenchidos com carbonos hipotéticos que apresentam apenas tamanhos de poro de 8,9 Å (H8P9), 18,5 Å (H18P5) ou 27,9 Å (H27P9). O tanque é alimentado por uma mistura com razão molar padrão de 88,4:10:0,9:0,7, respectivamente, para C_1 , C_2 , C_3 e n-C_4 . Os dados de equilíbrio de adsorção relacionados a esta seção foram reportados no capítulo anterior.

O Gráfico 4.9 traz o histórico da energia fornecida ao motor do carro por volume de tanque ao longo dos 200 ciclos para os três tamanhos de poro.

Gráfico 4.9 – Energia entregue ao longo dos ciclos em carbonos ativados hipotéticos.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Analisando o gráfico acima, percebe-se que o tamanho de poro ideal para aplicação em GNA é o de 18,5 Å em termos energéticos, pois é o que fornece maior energia entregue por volume de tanque, mantendo esse valor aproximadamente constante ao longo dos ciclos. Este mesmo tamanho de poro foi o indicado como ideal por análise em base molar para esta aplicação no nosso trabalho anterior (LUCENA *et al.*, 2013). Isso é explicado pelo fato de esse tamanho de poro apresentar elevada capacidade de adsorção e maior densidade de empacotamento, em virtude do reduzido volume de poro (ver Equação 4.16), quando comparado ao poro de 27,9 Å. O aumento energético nos primeiros ciclos para os dois poros maiores é explicado pela presença de componentes com maior calor de combustão (principalmente propano) na fase fluida durante a descarga do tanque. A quantidade de energia passa a diminuir por conta do acúmulo de hidrocarbonetos pesados (principalmente n-butano) na fase adsorvida.

O trabalho de WU *et al.* (2017) propõe o cálculo de seletividade considerando todos os componentes da mistura através da equação 4.20, onde x e y são, respectivamente a fração na fase adsorvida e a fração na fase gasosa. A Tabela 4.5 fornece os valores das seletividades para os quatro componentes nos três poros representativos na condição de descarga (5,8 bar e 298 K). O poro de 8,9 Å é o que apresenta maiores seletividades para os alcanos pesados C₃ e n-C₄.

$$S_i = \frac{x_i}{\sum_{j \neq i} x_j} / \frac{y_i}{\sum_{j \neq i} y_j} \quad (4.20)$$

Tabela 4.5 – Seletividade de metano, etano, propano e n-butano em relação à mistura nos três carbonos hipotéticos a 298 K e 5,8 bar no 1º ciclo.

Adsorvente	C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄
H8P9	0,0279	13,214	149,483	2513,97
H18P5	0,1600	4,5219	15,0151	62,5144
H27P9	0,1578	4,3972	13,8850	69,9369

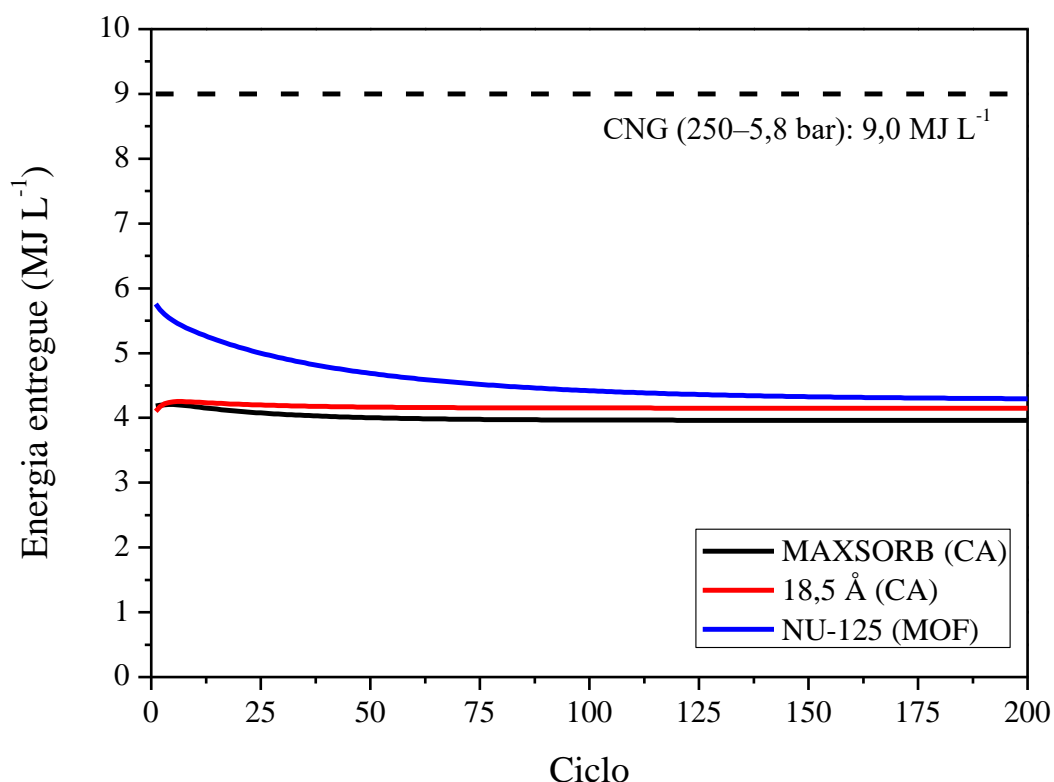
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Devido à elevada seletividade para os hidrocarbonetos mais pesados (C₃ e n-C₄), o poro de 8,9 Å é o que apresenta o pior resultado, sendo, portanto, o material hipotético que é mais desativado ao longo dos ciclos de carga e descarga. Esta última análise explica o comportamento do carbono ativado NORIT R1, que apresenta elevado volume de poros com

8,9 Å. Os poros de 18,5 Å e de 27,9 Å praticamente não apresentam desativação, enquanto o de 8,9 Å tem seu desempenho energético diminuído em torno de 16%.

Comparando, através do Gráfico 4.10, o melhor carbono hipotético a materiais reais de melhor desempenho de cada classe (MAXSORB nos carbonos ativados e NU-125 no grupo das MOFs), observamos que o carbono ativado MAXSORB tem desempenho semelhante ao do carbono hipotético H18P5. Este comportamento é observado porque o carbono comercial em questão apresenta elevado volume de poros na região de 18,5 Å. O rendimento energético desses carbonos é comparável ao da MOF NU-125 para os últimos ciclos. A MOF apresenta vantagem sobre os carbonos ativados, pois desativa mais lentamente e a soma das energias entregues até o ciclo de número 75 contribuem para o seu desempenho. No entanto, materiais carbonosos são muito mais baratos que as estruturas metalorgânicas.

Gráfico 4.10 – Energia entregue por cada ciclo em carbono ativado (CA) MAXSORB, em carbono ativado hipotético com poros de 18,5 Å e em MOF NU-125.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

A NU-125 é o material analisado que mais desativa ao longo dos ciclos (em torno de 25%), pois apresenta uma maior seletividade para propano e n-butano quando comparada ao

MAXSORB e ao carbono hipotético com poros de 18,5 Å (ver Tabela 4.6). De acordo com PENG *et al.* (2014), a NU-125 possui quatro cavidades com tamanhos distintos de 25, 16, 15 e 11 Å. Se for feita uma analogia ao carbono hipotético H8P9, que é muito seletivo para n-butano, o menor poro da MOF pode ser o responsável pela desativação do leito.

Tabela 4.6 – Seletividade de metano, etano, propano e n-butano em relação à mistura em MAXSORB, H18P5 e NU-125 a 298 K e 5,8 bar no 1º ciclo.

Adsorvente	C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄
MAXSORB	0,1458	5,3029	15,3006	89,2612
H18P5	0,1600	4,5219	15,0151	62,5144
NU-125	0,0971	7,8185	38,1651	286,571

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Pesquisadores da universidade do Missouri (PROSNIIEWSKI *et al.*, 2018) sugerem que, devido à menor pressão de carga, os formatos dos tanques de GNA são mais flexíveis quando comparados a tanques de GNC. Portanto, um tanque de GNA maior pode ser instalado em um automóvel de forma a compensar a menor densidade energética dessa tecnologia (<9,0 MJ L⁻¹ para os materiais aqui analisados) e, ainda assim, ser capaz de fornecer autonomia de viagem equivalente à do tanque convencional de 250 bar.

4.4 Conclusões

Através do modelo matemático desenvolvido de carga e descarga de um tanque para armazenamento de gás natural na forma adsorvida, implementado em *gPROMS*, foi possível reproduzir dados experimentais com carbonos comerciais WV1050 e NORIT R1, utilizando como parâmetros de entrada dados de equilíbrio obtidos por simulação molecular e dados estruturais calculados atomisticamente a partir das isotermas de N₂ a 77 K. O modelo proposto por este trabalho apresenta comportamento semelhante ao de outro modelo matemático (ZHANG *et al.*, 2015) para a MOF NU-125

Foi analisado que o intervalo de pressão entre 65 e 5,8 bar fornece o melhor rendimento em termos de energia, quando comparado ao intervalo de 35–1 bar. Para a tecnologia GNA, o carbono ativado ideal deve apresentar elevada capacidade de adsorção e baixa seletividade para o propano e, principalmente, para o n-butano a fim de maximizar a energia entregue e de minimizar a desativação do leito ao longo dos ciclos de carga e de

descarga. O poro que reúne essas características ideais é o de 18,5 Å. Durante a síntese, é difícil produzir carbono ativado com apenas um tamanho de poro. Este material é caracterizado por apresentar uma ampla distribuição de poros. Pelo discutido neste capítulo, é interessante evitar produção de adsorventes carbonáceos com poros na ordem de 8,9 Å para evitar a desativação em termos energéticos do leito, e na ordem de 27,9 Å para maximizar a energia entregue por litro de tanque.

Dos carbonos comerciais analisados, o que apresentou a melhor performance foi o MAXSORB, fornecendo, para os últimos ciclos, energia comparável à da MOF NU-125, material que apresenta grande desativação. Tanques recheados com carbonos ativados, além de mais baratos, podem fornecer energia aproximadamente constante ao longo das cargas e descargas, sendo este comportamento refletido na autonomia de viagem do veículo. Como nenhum material analisado alcança o *target* de 9,0 MJ L⁻¹, para manter uma capacidade comparável à da tecnologia GNC, é necessário utilizar volumes de tanques maiores, sendo possível, por conta da baixa pressão de armazenamento, utilizar diferentes formatos de leito para evitar ocupar espaços úteis do veículo.

5 TRATAMENTO DE GÁS NATURAL PARA ARMAZENAMENTO NA FORMA ADSORVIDA

5.1 Introdução

Como os hidrocarbonetos mais pesados desativam o leito ao longo dos ciclos de carga e descarga, surge a possibilidade da utilização de um gás natural composto apenas por alcanos leves (C_1 e C_2). Há alguns anos, a ideia era utilizar um leito de guarda capaz de reter os componentes mais pesados (COOK *et al.*, 1996), mas haveria a necessidade um tanque a mais no interior do veículo, ocupando espaço e aumentando o peso do carro. Seria necessário ainda trocar o leito de guarda sempre que estivesse saturado. A proposta deste capítulo é iniciar a análise da viabilidade da utilização de uma nova composição de gás natural na tecnologia GNA, livre de hidrocarbonetos a partir do propano. O primeiro passo para esta análise é encontrar um processo capaz de produzir o gás natural com esta formulação e compreender os benefícios em termos de desempenho energético ao longo das cargas e descargas.

Mais uma vez, a escala atômica pode ser interligada à escala contínua para analisar processo de tratamento de gás natural para aplicação em tecnologia GNA. Este trabalho, através do *software Aspen Adsorption*, propõe uma análise inicial da viabilidade do tratamento do gás natural para retirada dos hidrocarbonetos pesados por PSA em carbonos ativados comerciais, utilizando parâmetros de equilíbrio calculados por simulação molecular estimando coeficientes de transferência de massa a partir de correlações. Análise em multiescala semelhante foi realizada para captura de CO_2 utilizando MOFs (FARMAHINI *et al.*, 2018)

As condições operacionais para cada adsorvente são otimizadas visando a maximizar os parâmetros de desempenho da separação: pureza e recuperação do produto e produtividade. A análise da viabilidade econômica do tratamento será realizada em trabalhos futuros, envolvendo a comparação da adsorção com outras operações, como absorção refrigerada e expansão Joule-Thompson.

O desempenho energético do armazenamento do gás natural com nova composição obtido por esse processamento é analisado no modelo matemático de carga e descarga, buscando o melhor material para a tecnologia GNA nesta condição e comparando os resultados com o rendimento obtido para armazenamento da mistura de gás natural com hidrocarbonetos pesados.

5.1.1 Objetivos

- Estudar a viabilidade de tratamento do gás natural da saída de Unidade de Processamento de Gás Natural para retirada dos hidrocarbonetos pesados (C_{3+}) por *Pressure Swing Adsorption* com carbonos ativados comerciais considerando o processo isotérmico.
- Analisar a influência da composição do gás natural no desempenho energético do leito de GNA ao longo dos ciclos de carga e descarga com carbonos ativados hipotéticos e com MOF NU-125.

5.2 Modelos e detalhes computacionais

O processo proposto para purificar o gás natural por adsorção através de modulação de pressão (*Pressure Swing Adsorption* — PSA) objetivando armazenamento na forma adsorvida foi implementado em *Aspen Adsorption* versão 10. O gás natural foi simplificado como uma mistura de metano, etano, propano e n-butano, sendo as duas últimas substâncias responsáveis pela desativação do leito de GNA. Os componentes da mistura gasosa são adicionados à simulação a partir da ferramenta *Aspen Properties*, que possui as propriedades de cada elemento, como peso molecular, viscosidade, densidade etc. Para análise do processo, é necessário primeiro dimensionar a coluna de adsorvente; em seguida, é realizada análise da dinâmica da separação em leito; por fim, é analisada a operação da coluna em quatro passos: pressurização, adsorção, despressurização e purga.

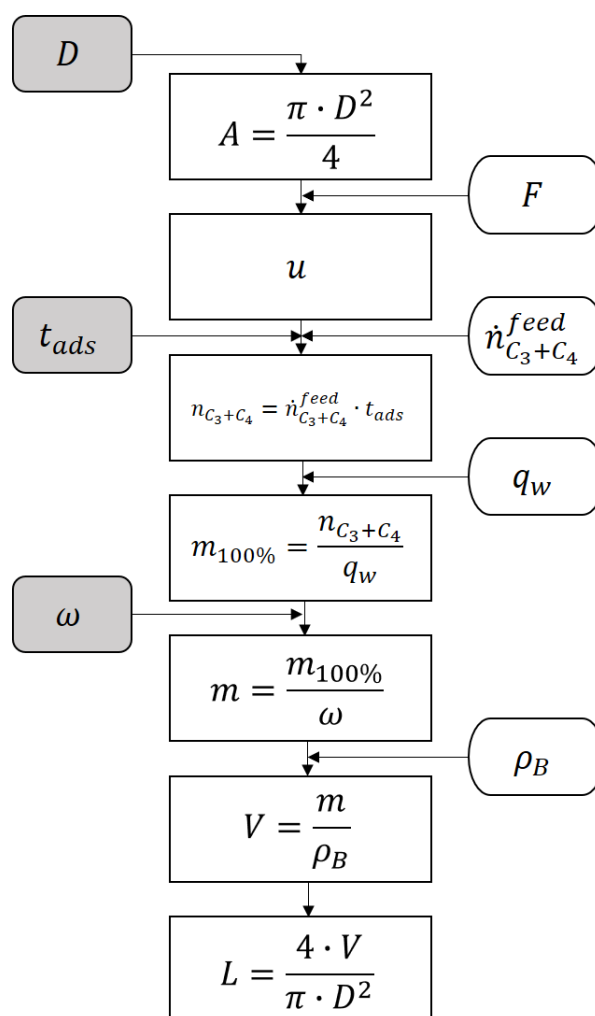
5.2.1 Dimensionamento da coluna

O primeiro passo para o dimensionamento da PSA é a definição do comprimento e do diâmetro dos leitos utilizados. O procedimento de dimensionamento utilizado foi proposto por RIBEIRO *et al.* (2011) para um processo de captura de CO_2 (componente mais adsorvido em questão) e foi adaptado ao nosso problema de acordo com o fluxograma da Figura 5.1, na qual os parâmetros do lado direito são de entrada e os do lado esquerdo (em cinza) devem ter ser valores ajustados durante a aplicação da metodologia.

No fluxograma, D e A são, respectivamente, o diâmetro (m) e a área da coluna (m^2). F é a vazão volumétrica de gás natural ($m^3 s^{-1}$), sendo u a velocidade de escoamento desse gás

dentro da coluna, que, segundo o autor da metodologia de dimensionamento, deve estar no intervalo $0,01 - 0,05 \text{ m s}^{-1}$. O tempo da etapa de adsorção (s) escolhido é t_{ads} e a vazão molar de C_3 e C_4 alimentado à coluna é $\dot{n}_{C_3+C_4}^{alim}$ (kmol s^{-1}). No problema estudado nesta tese, os alcanos mais pesados são os componentes mais retidos pelo adsorvente. A capacidade de trabalho dos componentes a serem recuperados é dada por q_w (kmol kg^{-1}), que é a diferença entre as quantidades adsorvidas dos dois componentes na pressão alta e na pressão baixa. A massa teórica de adsorvente (kg) é $m_{100\%}$, sendo ω a eficiência da coluna e m a massa real requerida de sólido (kg). A densidade aparente da partícula é dada por ρ_B (kg m^{-3}), sendo V (m^3) e L (m) o volume e o comprimento, respectivamente, calculados da coluna.

Figura 5.1 – Fluxograma de dimensionamento de coluna de adsorção.

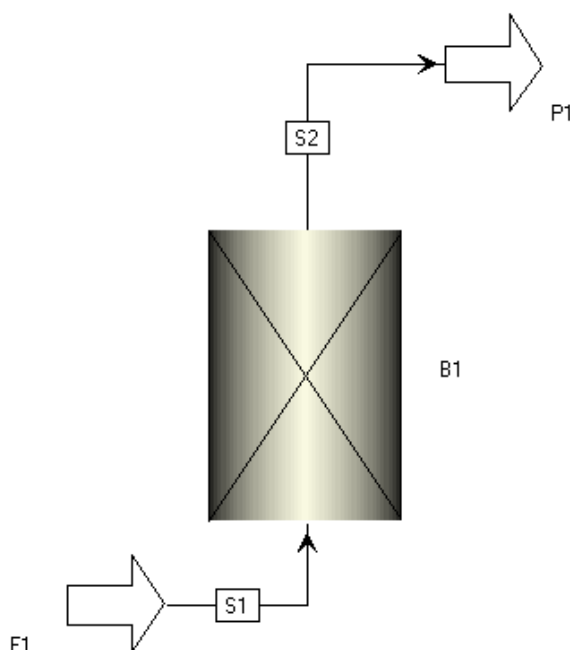


Fonte: adaptada de RIBEIRO *et al.* (2011).

5.2.2 Adsorção em leito fixo

Em seguida, é realizada uma análise da dinâmica de adsorção da mistura em leito fixo, representado pelo diagrama mais simples do simulador (Figura 5.2), que é composto por uma corrente de alimentação (F1), um leito (B1) e uma corrente de produto (P1).

Figura 5.2 – Fluxograma simples com três blocos: alimentação, leito e produto.



Fonte: elaborada pelo próprio autor no ambiente do *software Aspen Adsorption*.

Neste fluxograma ainda não são incluídas válvulas. As conexões S1 e S2 são utilizadas entre os blocos para fornecer informações sobre vazão material, composição, temperatura e pressão.

5.2.3 Modelo de adsorção em leito fixo

São necessárias algumas suposições e simplificações, que foram tomadas com o intuito de simplificar a avaliação preliminar.

1. Comportamento real da fase gasosa através da coluna.
2. Coluna orientada verticalmente.
3. Ausência de transferência de massa e de momento na direção radial.

4. Fluxo empistonado com dispersão axial de massa constante ao longo do leito.
5. Porosidade do leito constante e homogênea ao longo da coluna.
6. Partícula adsorvente esférica.
7. Perda de pressão descrita pela equação de Ergun.
8. A difusão nos poros controla a transferência de massa.
9. Transferência de massa dentro da partícula descrita de acordo com o modelo *Linear Driving Force* (LDF) em relação ao filme sólido.
10. Operação isotérmica do sistema.
11. Ausência de reação química.

As equações da modelagem proposta encontram-se disponíveis no *Reference Guide* (ASPEN ADSIM, 2005) do *software* utilizado neste trabalho, baseado em KAST (1988), e foram utilizadas em estudos referenciados na área (BÁRCIA *et al.*, 2010).

5.2.3.1 Modelagem da fase gás

O gás fluindo através do leito empacotado apresenta comportamento não ideal, portanto, a relação entre pressão, temperatura e densidade molar é dada pela equação 5.1.

$$P = ZRT\rho_g \quad (5.1)$$

Na equação acima, o fator de compressibilidade Z da mistura gasosa é calculado utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (PR) através da ferramenta termodinâmica *Aspen Properties*, utilizada também para calcular por PR a fugacidade de cada componente, levada em consideração para os cálculos de equilíbrio deste modelo. R é a constante universal dos gases, P é a pressão (bar) T é a temperatura absoluta (K) e ρ_g é a densidade molar do gás (kmol m^{-3}).

5.2.3.2 Balanço de massa na fase gás

Este balanço, representado pela equação 5.2, leva em consideração o termo de dispersão axial de massa, o de convecção, o de acúmulo de massa na fase gás e a taxa de transferência de massa para a superfície do sólido.

$$-\varepsilon_B E_{z,i} \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} + \frac{\partial(v_g c_i)}{\partial z} + \varepsilon_T \frac{\partial c_i}{\partial t} + \rho_B \frac{\partial w_i}{\partial t} = 0 \quad (5.2)$$

A porosidade interparticular e a porosidade total são dadas, respectivamente, por ε_B e por ε_T , v_g (m s^{-1}) é a velocidade superficial da fase gás, z e t são a coordenada axial (m) e o tempo (s), respectivamente, ρ_B (kg m^{-3}) é a densidade *bulk* do adsorvente, w_i (kmol kg^{-1}) é a quantidade média adsorvida do componente i e c_i (kmol m^{-3}) é a concentração molar do componente i na fase fluida. A porosidade total é calculada por $\varepsilon_T = \varepsilon_B + \varepsilon_p(1 - \varepsilon_B)$, onde ε_p é a porosidade da partícula adsorvente, calculada a partir dos volumes específicos ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) de sólido (V_s) e de poros (V_p) pela equação 4.16. A densidade do leito ρ_B está relacionada à porosidade do leito ε_B pela equação 4.17.

O coeficiente de dispersão axial de massa para cada componente i , $E_{z,i}$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), é calculado pela correlação (KAST, 1988) descrita pela equação 5.3, onde $D_{m,i}$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) é a difusividade molecular de cada componente i , calculada pela equação de Chapman-Enskog (BIRD *et al.*, 2006).

$$E_{z,i} = 0,73D_{m,i} + \frac{v_g r_p}{\varepsilon_i \left(1 + 9,49 \frac{\varepsilon_B D_{m,i}}{2v_g r_p}\right)} \quad (5.3)$$

5.2.3.3 Balanço de momento

A equação de Ergun (BIRD *et al.*, 2006), dada pela equação 5.4 foi escolhida para representar o balanço de momento, pois combina a equação de Blake-Kozeny, geralmente válida para fluxo laminar, com a equação de Burke-Plummer, válida para fluxos altamente turbulentos, sendo, portanto, aplicada para os dois regimes de escoamento.

$$\frac{\partial P}{\partial z} = - \left(\frac{1,5 \cdot 10^{-3} (1 - \varepsilon_B)^2}{(2r_p \psi)^2 \varepsilon_B^3} \mu v_g + 1,75 \cdot 10^{-5} M \rho_g \frac{(1 - \varepsilon_B)}{2r_p \psi \varepsilon_B^3} v_g^2 \right) \quad (5.4)$$

P (bar) é a pressão ao longo do eixo axial, r_p (m) e ψ são, respectivamente, o raio e a esfericidade da partícula de adsorvente, M (kg kmol^{-1}) e μ ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$) são a massa molar e a viscosidade dinâmica, respectivamente, da mistura gasosa e ρ_g (kmol m^{-3}) é a densidade molar da fase gás.

5.2.3.4 Balanço de massa na fase sólida

O balanço de massa na partícula é representado pela equação 5.5, que descreve a taxa de adsorção do gás no sólido, ou seja, é um termo de acúmulo de quantidade adsorvida. Essa taxa é representada pelo modelo *Linear Driving Force* (GLUECKAUF *et al.*, 1947; GLUECKAUF, 1955), frequentemente utilizado em estudos de processo de adsorção devido à sua simplicidade, com boa aplicabilidade para sistemas nos quais as resistências à transferência de massa no filme externo são significantes e pode levar em consideração também a difusão nos poros.

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = k_{MTC,i}(w_i^* - w_i) \quad (5.5)$$

O gradiente de concentração desse fenômeno de transporte é $(w_i^* - w_i)$, onde w_i^* é a quantidade adsorvida em equilíbrio com a composição do mesmo componente na fase gás, predita por IAST aplicada à equação de Langmuir (5.6), onde IP_i ($i = 1, 2$) são os parâmetros de equilíbrio de adsorção monocomponente e f_i é a fugacidade do componente i . A modelagem da Teoria da Solução Adsorvida Ideal é análoga à descrita no item nos capítulos anteriores e é será detalhada na presente seção.

$$w_i^* = \frac{IP_{1,i}f_i}{1+IP_{2,i}f_i} \quad (5.6)$$

O coeficiente de transferência de massa do componente i é dado por k_{MTCi} (s^{-1}) pode ser estimado como função da isoterma de adsorção. Geralmente, estes métodos são aproximados e servem apenas como primeira estimativa para posterior refino a partir de dados experimentais. Consideramos a transferência de massa externa à partícula, representada pelo coeficiente de Henry e a difusão nos poros agrupadas em um único termo ($k_{MTC,i}$). O modelo (BÁRCIA, 2010) é descrito a seguir.

$$\frac{1}{k_{MTC,i}} = \frac{r_p \bar{K}_{K,i}}{3k_{f,i}} + \frac{r_p^2 \bar{K}_{K,i}}{15\varepsilon_p D_{p,i}} \quad (5.7)$$

O coeficiente adimensional de Henry, $\bar{K}_{K,i}$, pode ser obtido pelo modelo de isoterma, através da equação 5.8.

$$\bar{K}_{K,i} = RT \frac{\rho_B}{\varepsilon_B} \frac{\partial w_i^*}{\partial P_i} \quad (5.8)$$

O coeficiente de resistência de filme, $k_{f,i}$ (s^{-1}), é estimado a partir do número de Sherwood, Sh_i , que pode ser calculado a partir dos número de Schmidt ($Sc_i = \mu/D_{m,i} \rho_g M$) e de Reynolds ($Re = 2r_p M \rho_g v_g / \mu$), utilizando a correlação de WAKAO e FUNAZKRI (1978), dada pela equação 5.9, onde o número de Sherwood $Sh_i = 2 + 1,1Sc_i^{1/3} Re^{0,6}$.

$$k_{f,i} = Sh_i \frac{D_{m,i}}{2r_p} \quad (5.9)$$

A equação de Bosanquet (5.10) permite o cálculo do coeficiente de difusão nos poros, $D_{P,i}$ ($m^2 s^{-1}$), onde τ_p é o fator de tortuosidade.

$$D_{P,i} = \tau_p \left(\frac{1}{D_{K,i}} + \frac{1}{D_{m,i}} \right) \quad (5.10)$$

A equação 5.11 fornece a correlação para calcular o coeficiente de difusão de Knudsen, $D_{K,i}$ ($m^2 s^{-1}$), onde r_{pore} é o raio médio do poro (m) e M_i é a massa molar de cada componente ($kg kmol^{-1}$).

$$D_{K,i} = 97 r_{pore} \left(\frac{T}{M_i} \right)^{0,5} \quad (5.11)$$

5.2.3.5 Condições iniciais

Inicialmente, considera-se que o leito está regenerado, ou seja, a quantidade adsorvida de cada componente é zero, e que a fase fluida contém apenas o componente menos retido (metano).

5.2.3.6 Condições de contorno

À entrada do leito ($z = 0$), há igualdade de fluxo e a dispersão axial só ocorre dentro da coluna.

$$E_{z,i} \left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=0} = -v_g \Big|_{z=0} (c_i|_{z=0^-} - c_i|_{z=0}) \quad (5.12)$$

À saída ($z = L$), o gradiente de concentração é nulo, onde L é o comprimento do leito fixo.

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (5.13)$$

5.2.4 Pressure Swing Adsorption

A primeira patente contendo aplicação de uma tecnologia PSA foi apresentada por Charles Skarstrom para o enriquecimento de oxigênio (SKARSTROM, 1960), através da operação cíclica de duas colunas de adsorção descrita por quatro passos. A soma desses passos é denominada Ciclo Skarstrom, indicado quando o produto é composto pelas substâncias menos retidas pelo leito, que é o caso deste trabalho, uma vez que se deseja produzir uma corrente de hidrocarbonetos leves ($C_1 + C_2$), livre de alcanos pesados.

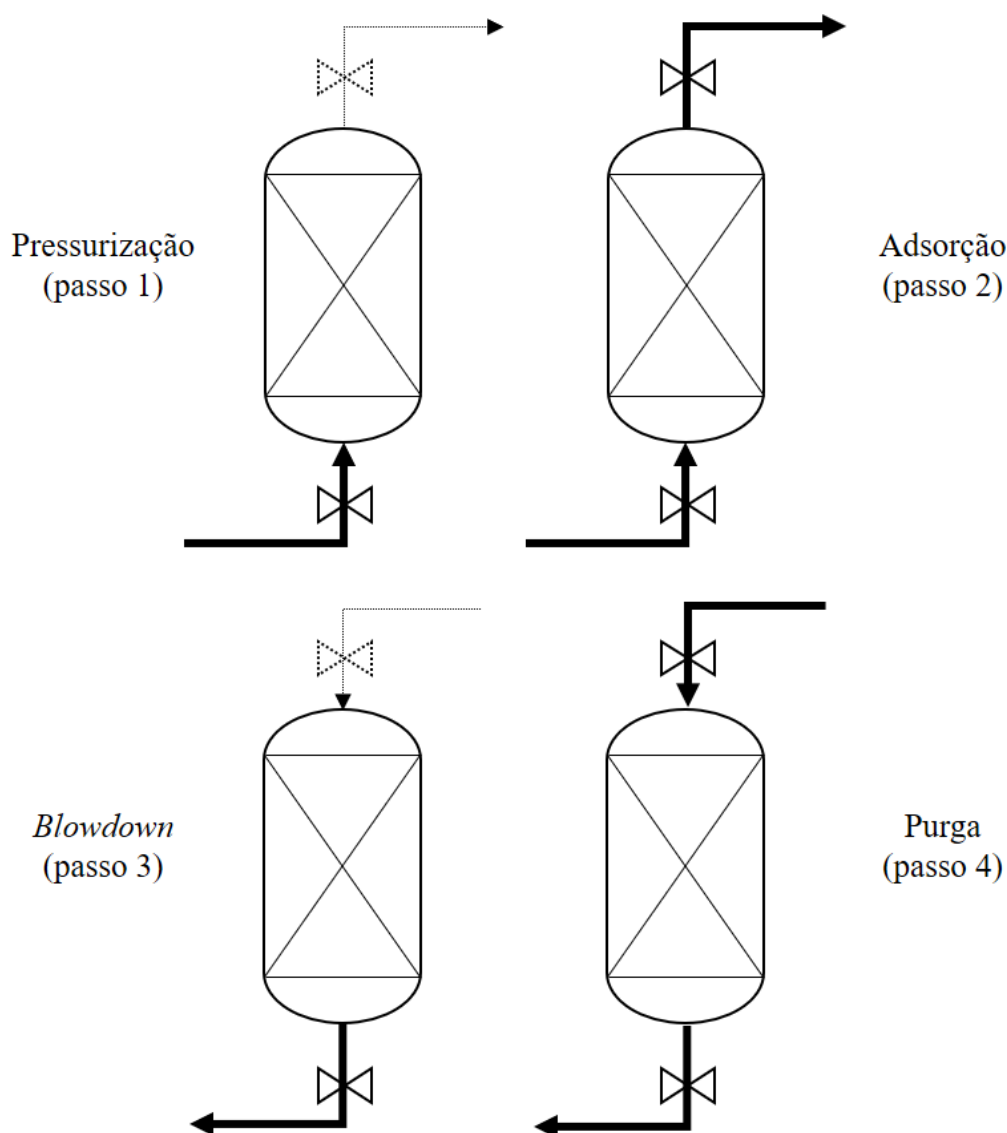
5.2.4.1 Ciclo Skarstrom

O processo consiste basicamente na operação de dois leitos idênticos que, alternadamente, são pressurizados e despressurizados de acordo com uma sequência programada de quatro passos, que acontecem através da abertura e/ou fechamento de válvulas e mudanças na direção do fluxo. Na ordem, são:

- (i) pressurização com a corrente de alimentação;
- (ii) adsorção para produção dos componentes menos adsorvidos (C_1 e C_2);
- (iii) despressurização ou *blowdown*;
- (iv) regeneração ou purga em contracorrente com o efluente da etapa de adsorção para remoção dos componentes mais adsorvidos (C_3 e C_4).

A Figura 5.3 traz um diagrama para a visualização do ciclo completo em uma coluna, onde as válvulas pontilhadas estão fechadas e as contínuas abertas; as linhas em destaque representam os fluxos de gás.

Figura 5.3 – Diagrama do ciclo Skarstrom.

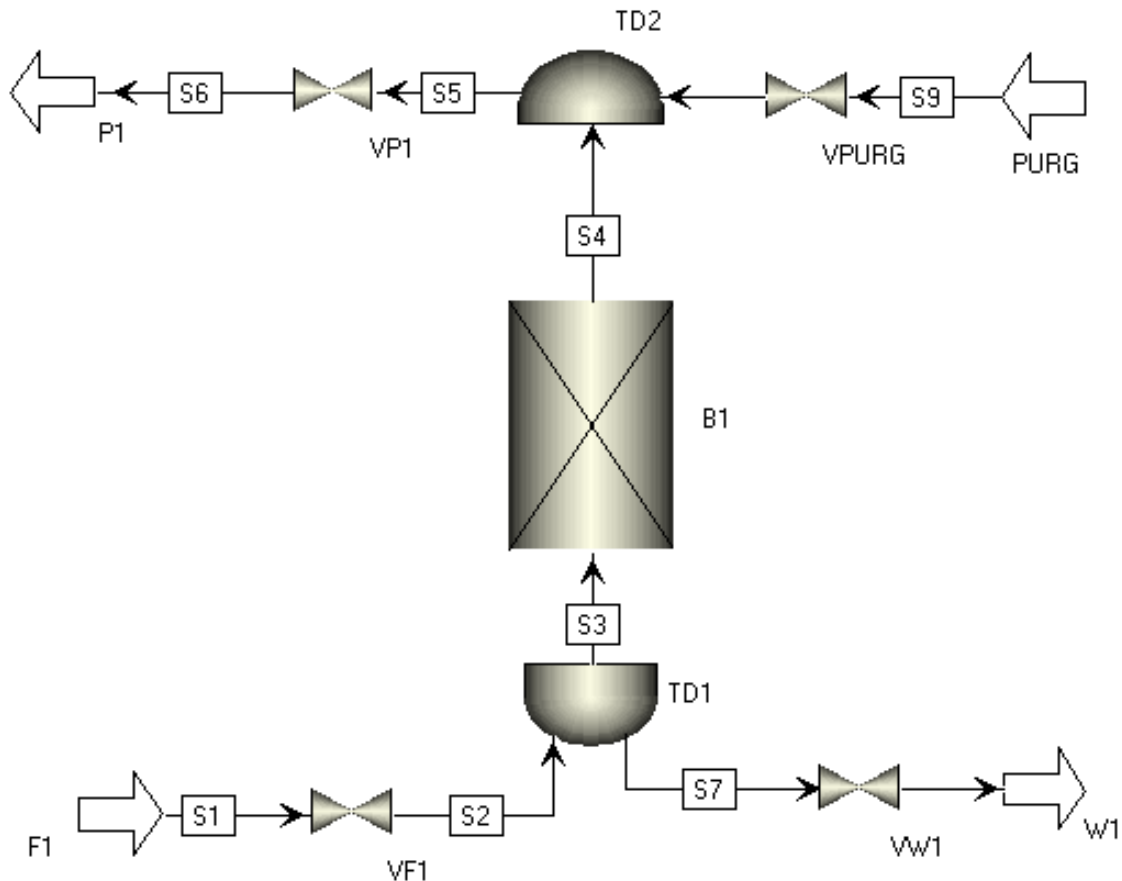


Fonte: adaptada de ASPEN ADSIM (2004).

Para simplificar a análise, foi considerada apenas uma coluna durante a simulação, cujo fluxograma é representado pela Figura 5.4. O esquema é composto por correntes de alimentação (F1), de produto (P1), de efluente de adsorção (W1) e de purga (PURG), e por um leito (B1) e inicialmente saturado com metano, componente menos adsorvido, como sugestão do próprio manual do *software*. São introduzidas quatro válvulas: alimentação (VF1), produto (VP1), efluente de adsorção (VW1) e de purga (VPURG). O sistema contém ainda dois tanques, necessário para especificações das condições, sendo o de alimentação (TD1) e o de saída da coluna (TD2), ambos definidos com volume mínimo de $1 \times 10^{-5} \text{ m}^3$, desprezível em relação ao

volume das colunas dimensionadas. As conexões S1 a S10 são utilizadas entre os blocos para fornecer informações sobre vazão material, composição, temperatura e pressão.

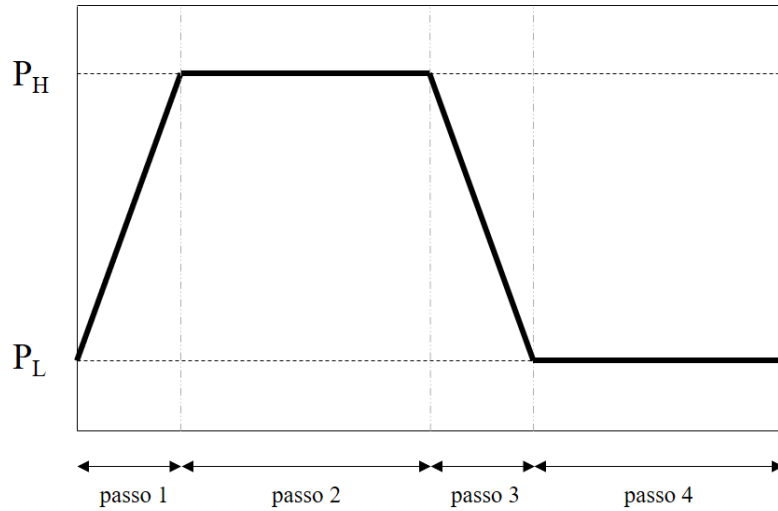
Figura 5.4 – Fluxograma de simulação do processo PSA com duas colunas.



Fonte: elaborada pelo próprio autor no ambiente do *software Aspen Adsorption*.

A coluna opera entre um nível de pressão alta (P_H) e um nível de pressão baixa (P_L). A Figura 5.5 mostra o histórico de pressão do leito esperado durante a operação de um ciclo completo.

Figura 5.5 – Histórico de pressão da coluna durante um ciclo Skarstrom.



Fonte: adaptada de ASPEN ADSIM (2004).

5.2.4.2 Ferramenta Cycle Organizer

Para a simulação da unidade PSA, é necessária a ferramenta *Cycle Organizer*, que permite a especificação do processo cíclico, controlando a sequência de eventos durante o ciclo completo de adsorção. É possível definir ações em tempos determinados (ou em eventos discretizados) para algumas variáveis a fim de garantir a operação cíclica do processo, atuando principalmente nas operações das válvulas.

No início da simulação, considera-se que o leito está regenerado, ou seja, a quantidade adsorvida de cada componente é zero, e que a fase fluida contém apenas o componente menos retido (metano). As condições de contorno utilizadas na simulação da PSA são as seguintes (SILVA, 1999; BÁRCIA, 2010), onde P_{inlet} é a pressão de alimentação e P_{exit} é a pressão de regeneração e L é o comprimento do leito:

Passo 1 – pressurização com alimentação:

$$P|_{z=0} = P_{inlet} \quad (5.14)$$

$$E_{z,i} \frac{\partial c_i}{\partial z} \Big|_{z=0} = -v_g \Big|_{z=0} (c_i|_{z=0^-} - c_i|_{z=0}) \quad (5.15)$$

$$v_g \Big|_{z=L} = 0 \quad (5.16)$$

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (5.17)$$

Passo 2 – alimentação à alta pressão:

$$v_g|_{z=0} = v_g|_{z=0^-} \quad (5.18)$$

$$E_{z,i} \left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=0} = -v_g|_{z=0} (c_i|_{z=0^-} - c_i|_{z=0}) \quad (5.19)$$

$$P|_{z=L} = P_{exit} \quad (5.20)$$

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (5.21)$$

Passo 3 – despressurização em contracorrente:

$$P|_{z=0} = P_{exit} \quad (5.22)$$

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (5.23)$$

$$v_g|_{z=L} = 0 \quad (5.24)$$

$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (5.25)$$

Passo 4 – purga em contracorrente à baixa pressão:

$$P|_{z=0} = P_{exit} \quad (5.26)$$

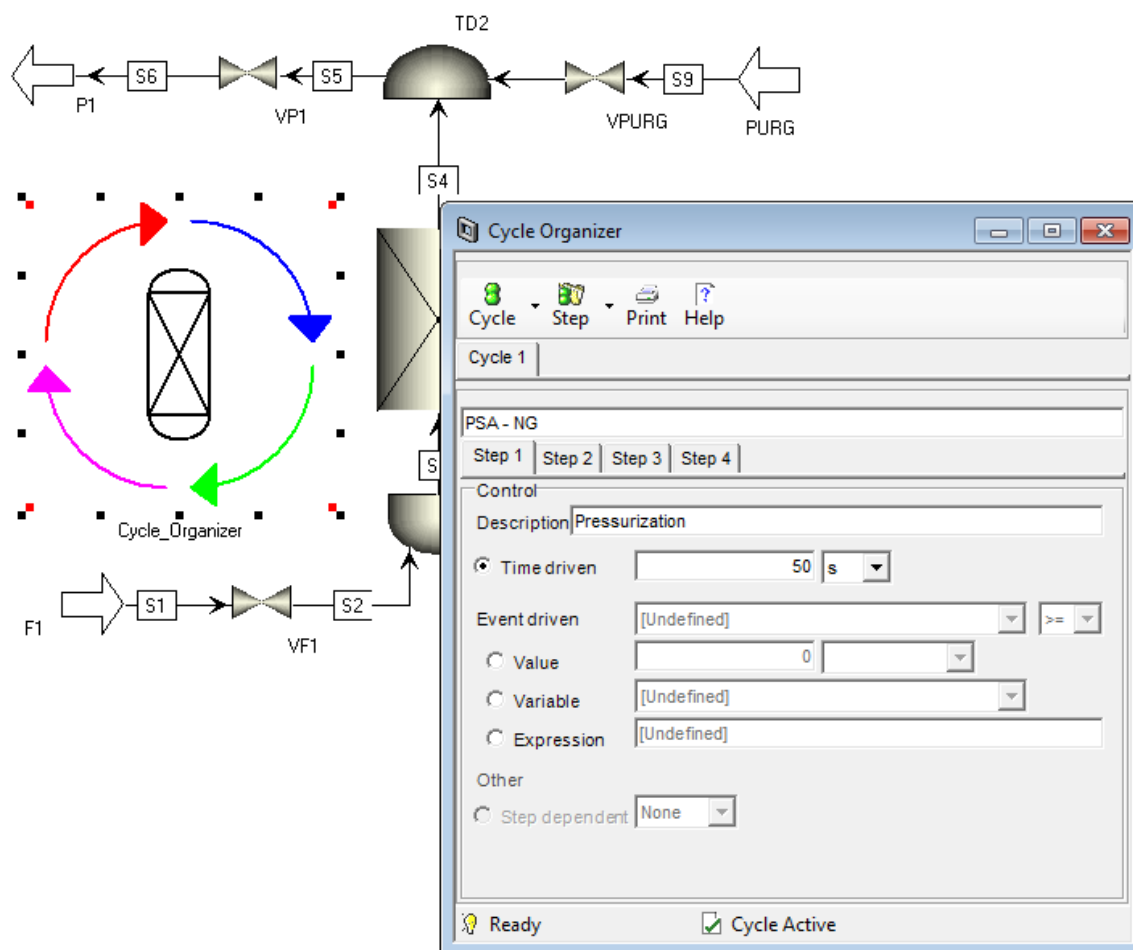
$$\left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad (5.27)$$

$$v_g|_{z=L} = v_g|_{z=L^+} \quad (5.28)$$

$$E_{z,i} \left. \frac{\partial c_i}{\partial z} \right|_{z=L} = -v_g|_{z=L} (c_i|_{z=L^+} - c_i|_{z=L}) \quad (5.29)$$

A Figura 5.6 mostra a definição do tempo de duração do passo de pressurização.

Figura 5.6 – Ferramenta *Cycle Organizer* para definição do ciclo de adsorção.



Fonte: elaborada pelo próprio autor no ambiente do *software Aspen Adsorption*.

A ferramenta contém ainda a opção de teste de Estado Estacionário Cíclico (CSS). A tolerância relativa deve ser definida pelo usuário. Durante a simulação, a quantidade adsorvida total ao fim de cada ciclo é comparada ao valor obtido no ciclo anterior; quando a diferença é menor que a tolerância definida, a simulação é pausada. Neste trabalho, a tolerância escolhida para o teste foi de 1×10^{-3} .

5.2.4.3 Modelo de válvula

A vazão molar através da válvula é aproximada por uma função linear da queda de pressão através da válvula:

$$F = C_V(P_{UP} - P_{DOWN}) \tag{5.30}$$

onde F é a vazão molar através da válvula (kmol s^{-1}), P_{UP} é a pressão a montante e P_{DOWN} é a pressão a jusante da válvula (bar) e C_V é o coeficiente linear da válvula ($\text{kmol s}^{-1} \text{bar}^{-1}$), que pode ser estimado, aproximando o comportamento da fase gasosa para gás ideal de acordo com as equações abaixo.

Pressurização:

$$C_V = \frac{V_B}{RTt_{press}} \ln \left(\frac{P_{DOWN}^i - P_{UP}}{P_{DOWN}^f - P_{UP}} \right) \quad (5.31)$$

Despressurização:

$$C_V = \frac{V_B}{RTt_{depress}} \ln \left(\frac{P_{UP}^i - P_{DOWN}}{P_{UP}^f - P_{DOWN}} \right) \quad (5.32)$$

onde V_B é o volume do leito efetivamente disponível para a fase gasosa (m^3), t_{press} é o tempo da etapa de pressurização (s) e $t_{depress}$ é o tempo da etapa de despressurização (s). O índice i e o índice f correspondem, respectivamente, ao início e ao fim de cada etapa. Há uma planilha disponibilizada pela *AspenTech*® para o cálculo do volume efetivo, que é a diferença entre o volume da coluna e o volume ocupado por sólidos.

Para processos a alta pressão, este modelo de válvula fornece apenas uma estimativa inicial do coeficiente da válvula, sendo necessário um ajuste do valor para conseguir a variação de pressão desejada, pois as equações de estimativa consideram o comportamento ideal da fase fluida.

5.2.4.4 Vazão de purga

A vazão de purga (kmol s^{-1}) é definida a partir de uma razão entre seu valor e o valor da vazão de alimentação (kmol s^{-1}), definida como F_P/F_F (equação 5.33). O valor desse parâmetro influencia na pureza e na produtividade do processo. Quanto maior for razão, maior é a pureza do produto, pois a etapa de regeneração é mais satisfatória. Entretanto, alta vazão de purga implica em menor produtividade, pois uma parte do produto volta ao processo para a etapa de regeneração. Portanto, há um valor ótimo que deve ser analisado.

$$F_P/F_F = \frac{\text{vazão molar da corrente de purga}}{\text{vazão molar de alimentação}} \quad (5.33)$$

5.2.5 Indicadores de desempenho da PSA

Diante das diferentes alternativas de processo e opções de *design* de sistemas PSA, é necessária a utilização de parâmetros que quantificam o desempenho do processo. Uma abordagem alternativa, que não requer informações detalhadas dos dados monetários e de produção, envolve a mediação e a análise de indicadores importantes, como recuperação, pureza e produtividade.

A pureza do produto (equação 5.34) é geralmente um requisito do processo, enquanto a recuperação (equação 5.35) deve ser maximizada nos níveis de pureza desejados. No sistema analisado por este trabalho, em termos de pureza, deseja-se C₁ e C₂ puros na corrente de produto, isenta de hidrocarbonetos mais pesados. Geralmente, em sistemas PSA, alterações de *design* para elevar a recuperação afetam negativamente a pureza do produto e vice-versa.

$$\text{Pureza do Produto} = \frac{\text{quantidade do(s) componente(s) de interesse na corrente de produto}}{\text{quantidade total da corrente de produto}} \quad (5.34)$$

$$\text{Recuperação de Produto} = \frac{\text{quantidade do(s) componente(s) de interesse na corrente de produto}}{\text{quantidade do componente na corrente de alimentação}} \quad (5.35)$$

Os dois parâmetros descritos acima possuem relação com os custos de operação do processo PSA, uma vez que suas definições incorporam informações das correntes de produto e de alimentação. Os custos de capital relacionados ao uso do sólido adsorvente podem ser significantes. Por isso, é necessário analisar a produtividade (equação 5.36), que envolve o tempo efetivo de utilização do adsorvente em estudo.

$$\text{Produtividade do Adsorvente} = \frac{\text{quantidade do(s) componente(s) de interesse produzido(s) por ciclo}}{(\text{quantidade de adsorvente utilizado}) \cdot (\text{tempo do ciclo PSA})} \quad (5.36)$$

5.2.6 Métodos de resolução

O *Aspen Adsorption* utiliza um conjunto de equações diferenciais parciais, equações diferenciais ordinárias e equações algébricas, juntamente com apropriadas condições iniciais e de contorno, para descrever completamente um processo de adsorção. Derivadas espaciais são discretizadas utilizando aproximações algébricas, resultando em um conjunto de equações diferenciais ordinárias e de equações algébricas. O sistema resultante deve ser resolvido simultaneamente para os dois tipos de equações, utilizando aproximações algébricas definidas através de uma grade uniforme de pontos (ou nós). A técnica utilizada para solucionar esse conjunto é conhecida como Métodos das Linhas (SCHIESSER, 1991).

As derivadas espaciais de primeira ordem representam a maior dificuldade para o fornecimento de aproximações numericamente precisas e estáveis, particularmente, quando o sistema de equações é altamente não-linear, o que é uma ocorrência comum na simulação de processos de adsorção (ASPEN ADSIM, 2005). Um problema típico é a propagação de descontinuidades íngremes conhecidas como frentes ou choques. O fracasso de aproximações para representar adequadamente as derivadas de primeira ordem é manifestada por dois indesejados efeitos:

- Difusão ou dispersão numérica, o que causa uma grande imprecisão da solução.
- Oscilação numérica, levando a soluções fisicamente incoerentes e a violações de limites físicos.

O *Aspen Adsorption* apresenta diferentes métodos de discretização em sua biblioteca, que se diferenciam por:

- Método de aproximação de derivadas espaciais.
- Precisão (incluindo qualquer tendência relacionada a comportamento oscilatório).
- Estabilidade.
- Tempo de simulação requerido.

Dentre os métodos disponíveis no *software*, a opção preferida é *Upwind Differencing Scheme 1 (UDS1)*, devido às seguintes características:

- Apresenta solução independente do sistema.
- Incondicionalmente não-oscilatório e estável.
- Menos dispendioso no que diz respeito a tempo computacional.
- Precisão razoável.

Derivada de primeira ordem (relacionada à convecção):

$$\frac{\partial \Gamma_k}{\partial z} = \frac{\Gamma_k - \Gamma_{k-1}}{\Delta z} \quad (5.38)$$

Γ pode representar qualquer grandeza dentro da derivada, como concentração, pressão etc., k representa o passo de simulação e z a coordenada axial.

Derivada de segunda ordem (relacionado à dispersão) é aproximada como esquema exato central de diferenças de segunda ordem:

$$\frac{\partial^2 \Gamma_k}{\partial z^2} = \frac{\Gamma_{k+1} - 2\Gamma_k + \Gamma_{k-1}}{\Delta z^2} \quad (5.39)$$

Para as simulações deste trabalho, as derivadas espaciais foram discretizadas em uma malha uniforme de 20 pontos utilizando o método de primeira ordem *UDSI*. As equações não-lineares foram resolvidas pelo método implícito de Euler, com passo variável de 0,001 – 5 s, enquanto as lineares foram resolvidas por MA48.

5.3 Resultados e discussão

O processo de purificação por modulação de pressão em estudo deve tratar uma corrente de gás natural de saída de uma unidade processamento (UPGN) de alguma refinaria, buscando remover os hidrocarbonetos pesados presentes. Analisando diversas plantas brasileiras (VAZ; MAIA; DOS SANTOS, 2008), a pressão de 40 bar foi selecionada como condição de alimentação do sistema PSA, evitando, assim, a necessidade de compressores. Visando à economia energética do processo, a pressão de regeneração é a ambiente (~1 bar). Como a proposta do trabalho é dimensionar uma unidade piloto de purificação, foi especificada uma vazão de alimentação de gás natural de 500 Nm³ h⁻¹. Para simplificar a análise, foi considerado que a separação ocorre isotermicamente a 298 K. A composição do gás natural é a

mesma utilizada nos estudos de carga/descarga em tanque adsorvedores, reportada em nosso trabalho anterior (LUCENA *et al.*, 2013).

5.3.1 Dimensionamento das colunas

Foi calculada a capacidade de trabalho em relação ao propano e ao n-butano utilizando as isotermas dos componentes puros a 298 K para cada carbono ativado, estimando uma fração molar de aproximadamente 25% de cada componente na corrente de regeneração a 1 bar. A vazão de alimentação de $500 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ corresponde a $12,55 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ a 298 K e 40 bar. Em base molar, a vazão é de $20,52 \text{ kmol h}^{-1}$. A $v_{gf,min}$, velocidade mínima de fluidização (m s^{-1}), foi calculada pelo *Aspen Adsorption* para cada sistema, sendo utilizado 80% deste valor como velocidade máxima da fase gasosa ($v_{g,max}$) para determinação do diâmetro de cada coluna. Foi proposto um tempo da etapa de adsorção de 500 s, sendo 2,57 mol de C_3 e 2,00 de C_4 alimentados nesta etapa. Em virtude de limitações de transferência de massa, foi assumida uma eficiência de leito de 60%. A densidade de leito de cada material foi calculada de acordo com a equação 4.17, considerando uma porosidade de leito estimada em 0,4 e utilizando os volumes específicos de cada material adsorvente de acordo com o reportado no Capítulo 3 deste trabalho.

A Tabela 5.1 fornece as informações acerca do dimensionamento das colunas para cada material adsorvente.

Tabela 5.1 – Sumário dos resultados de dimensionamento das colunas para purificação de gás natural em carbonos comerciais.

Parâmetro	MAXSORB	NORIT R1	WV1050
$v_{g,max}$ (m s^{-1})	0,030	0,046	0,036
D (m)	0,38	0,31	0,35
q_w (mol kg^{-1})	3,62	1,25	2,00
m (kg)	21,0	60,8	38,0
ρ_B (kg m^{-3})	289	583	385
V (m^3)	0,073	0,104	0,099
L (m)	0,64	1,38	1,03

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

O carbono ativado MAXSORB é o material que fornece a menor coluna, enquanto o NORIT R1 é o adsorvente que demanda maior leito. Esta análise indica que o MAXSORB é o carbono que apresentaria o processo mais econômico em termos de implantação, analisando

custos de compra de material e de instalação, considerando que todos os carbonos têm o mesmo valor comercial. É válido ressaltar que todas as geometrias são apenas estimativas, pois foram calculadas de acordo com metodologia desenvolvida para especificação do componente mais adsorvido como produto. Neste trabalho, o produto de interesse é um gás livre de hidrocarbonetos pesados, que são os componentes mais adsorvidos do gás natural nos materiais adsorventes analisados nesta tese.

5.3.2 Dinâmica de adsorção em leito

Antes de analisar o processo PSA, é necessário compreender a dinâmica de adsorção do gás natural nas condições da etapa de adsorção (40 bar e 298 K) na coluna de cada material, representada por curvas de ruptura dos quatro componentes presentes na mistura: metano, etano, propano e n-butano.

5.3.2.1 Parâmetros de equilíbrio de adsorção

A separação proposta é possível em virtude das diferenças entre as quantidades adsorvidas dos componentes nos carbonos ativados em análise. Portanto, os valores dos parâmetros de equilíbrio de adsorção são fundamentais para as simulações propostas. Tais parâmetros foram calculados a partir de isotermas de adsorção em excesso simuladas através de GCMC, como discutido no Capítulo 3, de acordo com o modelo de Langmuir e estão representados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Parâmetros de Langmuir para carbonos comerciais a 298 K (*Aspen Adsorption*).

Adsorvente	Parâmetro	C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄
MAXSORB	IP₁ (kmol kg ⁻¹ bar ⁻¹)	7,60	4,37×10 ⁻³	0,0162	0,1024
	IP₂ (bar ⁻¹)	0,0612	0,2978	1,102	9,289
NORIT R1	IP₁ (kmol kg ⁻¹ bar ⁻¹)	6,58×10 ⁻⁴	5,15×10 ⁻³	0,0398	1,067
	IP₂ (bar ⁻¹)	0,1221	0,9093	7,860	328,4
WV1050	IP₁ (kmol kg ⁻¹ bar ⁻¹)	4,13×10 ⁻⁴	2,32×10 ⁻³	0,0090	0,0557
	IP₂ (bar ⁻¹)	0,0545	0,2577	1,057	8,834

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

5.3.2.2 *Estimativa de parâmetros de transferência de massa*

O cálculo da difusividade molecular dos componentes é passo importante para a determinação, seguindo a metodologia descrita na seção oportuna, da dispersão axial de massa para cada sistema estudado e dos coeficientes de transferência de massa de cada componente. De acordo com o discutido na metodologia, a difusividade molecular ($D_{m,i}$) foi calculada pela equação de Chapman-Enskog, fornecendo os seguintes valores, de acordo com a Tabela 5.3:

Tabela 5.3 – Difusividade molecular ($m^2 s^{-1}$) de cada componente do gás natural.

	C₁	C₂	C₃	n-C₄
$D_{m,i}$ ($m^2 s^{-1}$)	$1,47 \times 10^{-5}$	$1,51 \times 10^{-5}$	$1,15 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-5}$

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Estes valores de difusividade molecular fornecem a primeira estimativa dos coeficientes de transferência de massa ($k_{MTC,i}$) para um raio de poro (r_{pore}) médio de $2,0 \times 10^{-9}$ m e tortuosidade (τ_p) de 4,0. Entretanto, é necessário ajustar os valores estimados primeiramente para que os formatos das curvas de ruptura fiquem razoáveis, uma vez que não há dados experimentais tomados como referência. A Tabela 5.4 fornece os valores dos coeficientes citados utilizados na simulação dos três sistemas em questão, já que os todos os adsorventes analisados são da classe dos carbonos ativados.

Tabela 5.4 – Coeficiente de transferência de massa ($m^2 s^{-1}$) de cada componente do gás natural em carbono ativado.

	C₁	C₂	C₃	n-C₄
$k_{MTC,i}$ (s^{-1})	0,60	0,20	0,10	0,05

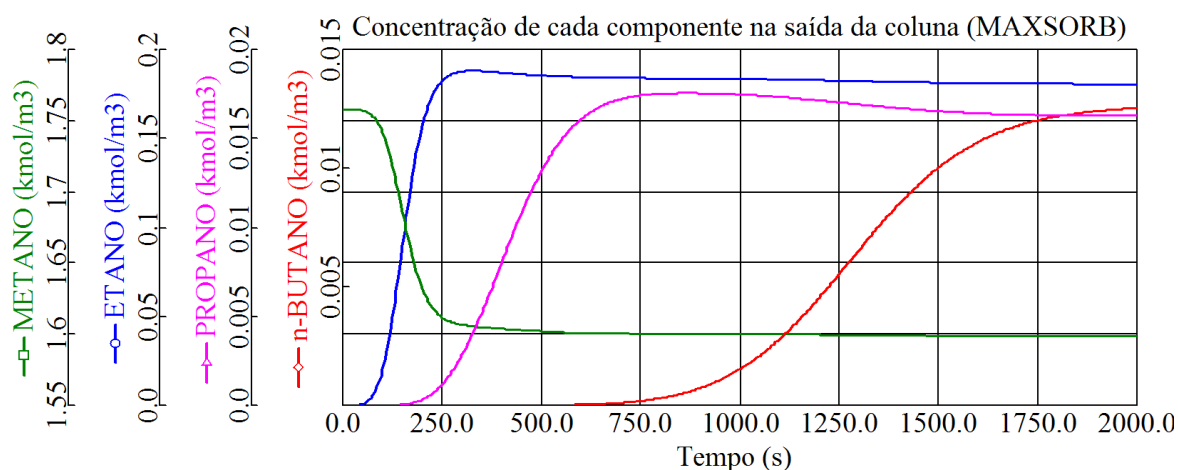
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

Analisando os valores dos coeficientes de transferência de massa, o metano é o componente difundido mais rapidamente entre a fase gasosa e a fase adsorvida, sendo o n-butano o mais lento. Quanto maior a massa molar do componente, menor seu coeficiente de transferência de massa.

5.3.2.3 *Curvas de ruptura*

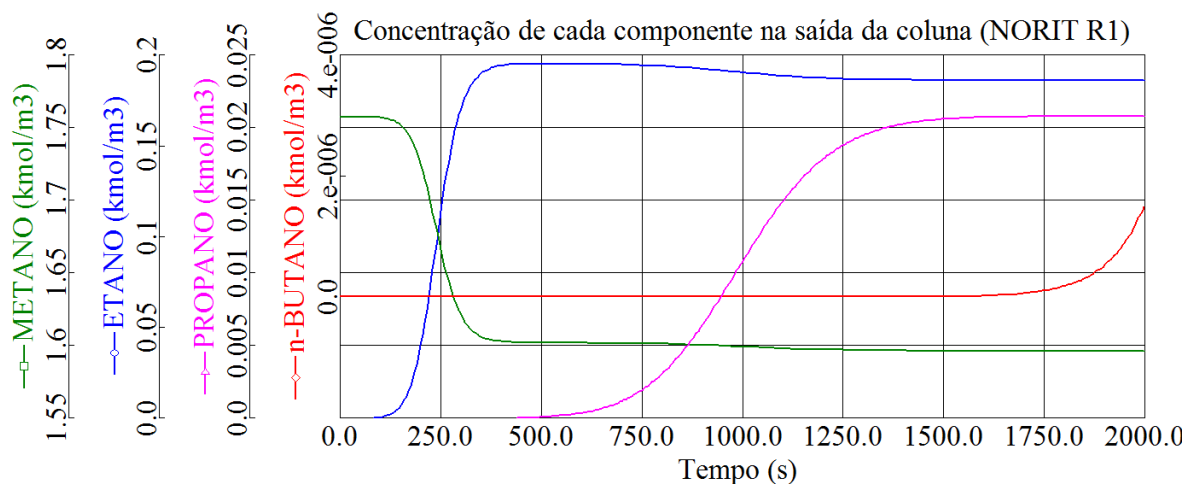
Para simular as curvas de ruptura da mistura nos carbonos ativados a 40 bar e 298 K, foi considerado que a fase gasosa do leito é inicialmente composta apenas por metano, componente menos adsorvido. Na condição inicial, não há moléculas na fase adsorvida. Foi considerado um raio de partícula (r_p) arbitrário de 4×10^{-4} m. A dinâmica de adsorção em cada adsorvente sob as condições descritas pode ser visualizada nos Gráficos 5.1 (MAXSORB), 5.2 (NORIT R1) e 5.3 (WV1050).

Gráfico 5.1 – Curvas de ruptura do gás natural em MAXSORB a 40 bar e 298 K.



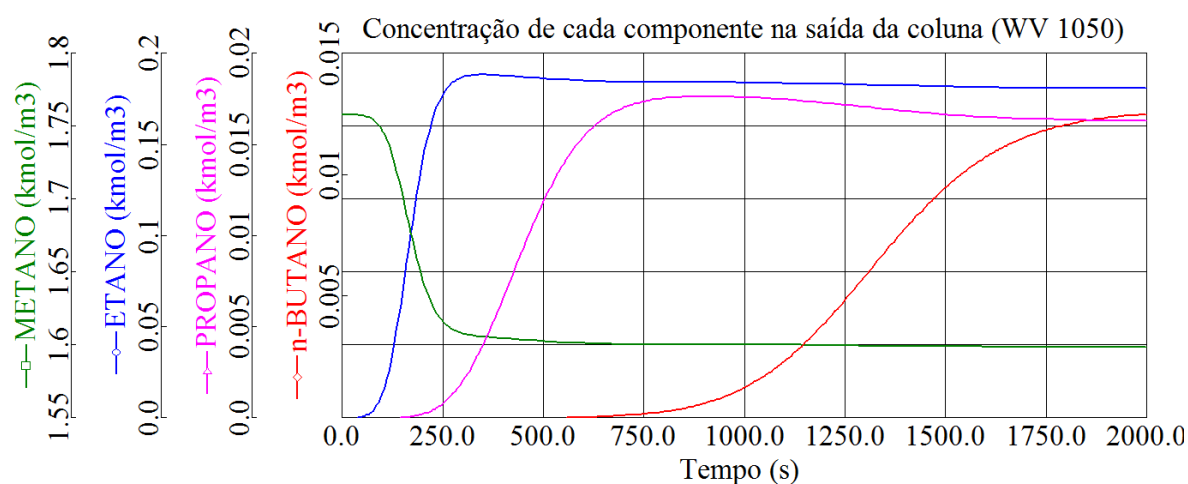
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Gráfico 5.2 – Curvas de ruptura do gás natural em NORIT R1 a 40 bar e 298 K.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Gráfico 5.3 – Curvas de ruptura do gás natural em WV1050 a 40 bar e 298 K.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

As curvas de ruptura em MAXSORB e em WV1050 apresentam comportamentos semelhantes, indicando que os dois materiais fornecem a mesma seletividade para a mistura nestas condições. O tempo de ruptura do C₃ é de aproximadamente 200 segundos para ambos. O NORIT R1 é o material capaz de fornecer a melhor separação entre os hidrocarbonetos pesados (C₃ e C₄) e leves (C₁ e C₂) para etapa de adsorção única, analisando a diferença entre os tempos de ruptura de cada componente nos três adsorventes. No último material, o tempo de ruptura do propano é de aproximadamente 500 s. Nos três carbonos, percebe-se que a curva de ruptura no n-butano é a menos íngreme, em virtude de este componente apresentar difusão mais lenta que os outros três. As curvas mais íngremes são do metano, componente que apresenta maior coeficiente de transferência de massa.

5.3.3 Processo PSA

5.3.3.1 Dimensionamento das válvulas

As válvulas foram dimensionadas para fornecer pressurização e despressurização em 50 segundos para as três colunas calculadas. A metodologia de cálculo dos coeficientes de válvula considera fase gasosa ideal e despreza o termo de acúmulo (adsorção), sendo, portanto, capaz de fornecer apenas estimativas iniciais dos coeficientes das válvulas. Foram realizadas simulações de pressurização de 1 bar a 40 bar e de despressurização de 40 bar a 1 bar — ambas operadas isotermicamente a 298 K — para calcular os valores corretos dos coeficientes, descritos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Coeficientes das válvulas de pressurização e de despressurização.
 C_V ($\text{kmol h}^{-1} \text{bar}^{-1}$)

Material	Pressurização	Despressurização
MAXSORB	2,81	3,65
NORIT R1	3,29	3,83
WV1050	3,44	4,07

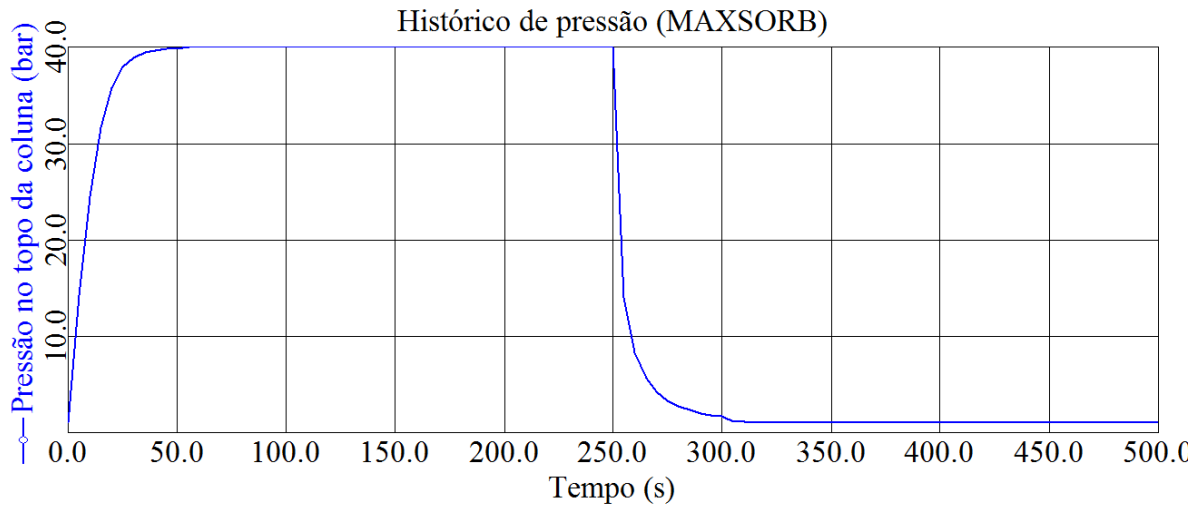
Fonte: elaborada pelo próprio autor.

5.3.3.2 Desempenho da PSA

Para simular o processo de purificação de gás natural por modulação pressão nos carbonos comerciais, é necessário definir o tempo da etapa de adsorção, que deve ser igual ao de purga, para cada material adsorvente. Como não é desejada a presença de hidrocarbonetos pesados na corrente de saída da coluna, o tempo dessas etapas não deve ser superior ao tempo de ruptura do propano, evitando a contaminação do produto. Portanto, estas etapas não devem durar mais que 200 s para MAXSORB e WV1050 e que 500 s para NORIT R1. Tempos maiores prejudicam a pureza do produto e tempos menores diminuem a produtividade e a recuperação. A análise dos tempos não é reportada neste trabalho. Foi analisada uma razão F_P/F_F de 30%, ou seja, vazão de purga de $6,15 \text{ kmol h}^{-1}$, composta por 95% de metano e 5% de etano. Esse valor de vazão foi otimizado considerando solução de compromisso entre pureza do produto e produtividade e recuperação. Os dois primeiros carbonos atingem o Estado Estacionário Cíclico (CSS), respectivamente, em 17 e 16 ciclos, enquanto o NORIT atinge em 10.

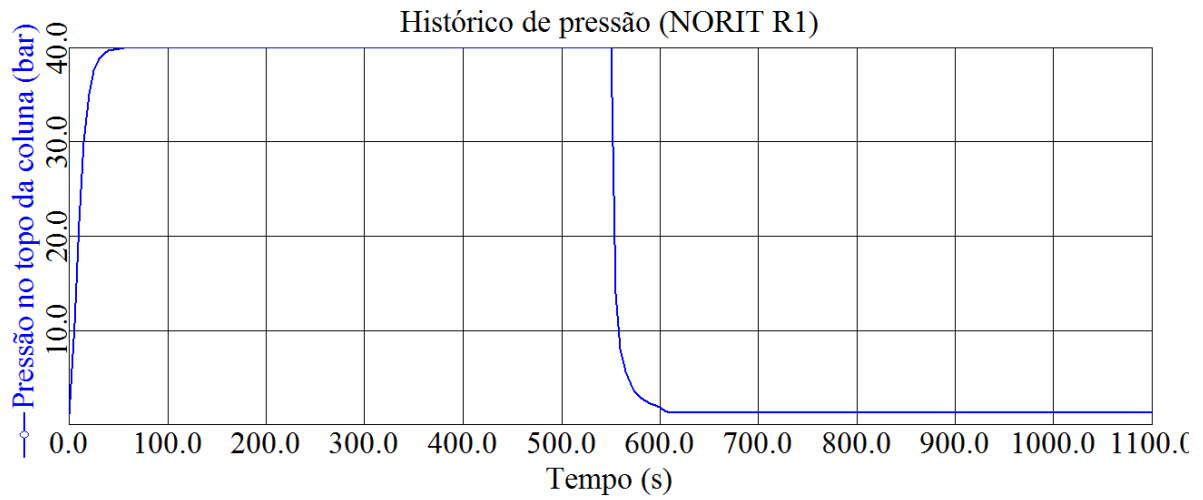
Os Gráficos (5.4, 5.5 e 5.6) a seguir mostram o histórico de pressão ao longo de um ciclo Skarstrom para os carbonos analisados de acordo com as especificações descritas anteriormente. A pressão de adsorção é de 40 bar e a de regeneração é de 1 bar. A operação da coluna é isotérmica a 298 K.

Gráfico 5.4 – Histórico de pressão da coluna com MAXSORB operando de acordo com ciclo Skarstrom a 298 K.



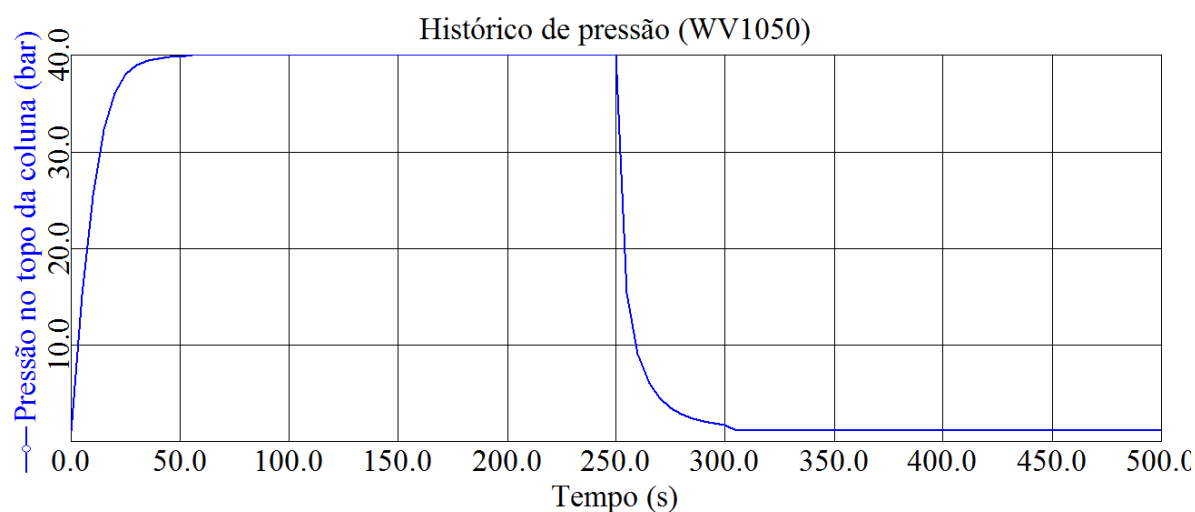
Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Gráfico 5.5 – Histórico de pressão da coluna com NORIT R1 operando de acordo com ciclo Skarstrom a 298 K.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

Gráfico 5.6 – Histórico de pressão da coluna com WV1050 operando de acordo com ciclo Skarstrom a 298 K.



Fonte: elaborado pelo próprio autor.

O desempenho do processo para cada material adsorvente em termos de pureza da corrente de produto é dado pela Tabela 5.6. MAXSORB e WV1050 fornecem produtos com purezas semelhantes, praticamente isentos de hidrocarbonetos pesados (<0,05%). A corrente de produto do processo com NORIT R1 apresenta aproximadamente 1,25% dos alcanos pesados, sendo, portanto, não aplicável em tecnologia GNA, pois o seu elevado percentual de poros de 8,9 Å retém os alcanos pesados, não sendo possível regenerar o leito na condição proposta, contaminando, portanto, o produto.

Tabela 5.6 – Pureza da corrente de produto do processo de purificação.

Adsorvente	C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄
MAXSORB	93,87%	6,080%	0,0496%	0,0004%
NORIT R1	89,63%	9,120%	0,4994%	0,7506%
WV1050	94,12%	5,839%	0,0409%	0,0001%

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

A Tabela 5.7 fornece as composições dos componentes na corrente de regeneração do processo. As frações de propano e de n-butano diferem das condições de projeto (25% para cada componente) nos três materiais. Entretanto, a diferença não é relevante em termos de qualidade de produto.

Tabela 5.7 – Composição dos componentes na corrente de regeneração do processo de purificação.

Adsorvente	C₁	C₂	C₃	n-C₄
MAXSORB	79,44%	17,02%	1,985%	1,560%
NORIT R1	85,19%	12,30%	1,887%	0,623%
WV1050	79,77%	16,84%	1,907%	1,491%

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

As recuperações dos dois produtos (metano e etano) em relação à corrente de alimentação é fornecida na Tabela 5.8 juntamente com as produtividades dos mesmos componentes (em relação à massa de adsorvente) para os carbonos comerciais. O carbono NORIT R1, apesar de fornecer as melhores recuperações, apresenta as piores produtividades. O MAXSORB é o material que apresenta melhor desempenho em relação à produtividade, conseguindo realizar a purificação com menor massa de material adsorvente (e menor volume de coluna), sendo, portanto, o mais indicado para esta aplicação.

Tabela 5.8 – Recuperação e produtividade de metano e de etano na corrente de produto do processo de purificação.

Adsorvente	Recuperação		Produtividade	
	(%)		(kg h⁻¹ kg⁻¹)	
	C₁	C₂	C₁	C₂
MAXSORB	86,06	49,82	5,79	0,703
NORIT R1	93,88	84,44	2,20	0,420
WV1050	83,40	45,71	3,20	0,372

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

5.3.4 Tecnologia GNA

O processo de tratamento estudado na seção anterior fornece uma estimativa da composição viável para aplicação na tecnologia GNA para evitar acúmulo de hidrocarbonetos pesados, que desativa o tanque. É necessário analisar os benefícios da purificação do gás natural em termos energéticos nos ciclos de carga e descarga. Não foi analisado nenhum carbono comercial nesta seção, apenas carbonos hipotéticos contendo exclusivamente poros de 8,9, de 18,5 e de 27,9 Å.

A Tabela 5.9 fornece o desempenho energético dos três carbonos hipotéticos e da MOF NU-125 com a composição do gás sem tratamento. Como visto no capítulo anterior, o poro de 8,9 Å é o principal responsável pela desativação do leito, apresentando o pior rendimento em termos de energia fornecida ao veículo. Os poros maiores de materiais carbonosos praticamente não apresentam desativação e a MOF NU-125 fornece a maior quantidade de energia, mas desativa em torno de 25% em 200 ciclos.

Tabela 5.9 – Energia entregue (MJ L^{-1}) por componente e total e desativação nos três carbonos hipotéticos e na MOF NU-125 a 298 K com gás natural sem tratamento.

Adsorvente	Ciclo	C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄	Total	Desativação
H8P9	1	2,265	0,056	0,001	0,001	2,332	16%
	200	1,569	0,311	0,040	0,039	1,959	
H18P5	1	3,742	0,342	0,014	0,004	4,102	-1,2%
	200	3,322	0,659	0,084	0,085	4,150	
H27P9	1	3,201	0,336	0,016	0,005	3,558	-1,2%
	200	2,867	0,569	0,073	0,073	3,582	
NU-125	1	5,476	0,272	0,007	0,001	5,757	25%
	200	3,440	0,682	0,088	0,086	4,296	

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

A quantidade de energia relacionada ao etano apresenta influência no desempenho energético da tecnologia GNA, chegando a ser 13% da energia total do último ciclo com gás natural sem tratamento em carbono hipotético com apenas poros de 18,9 Å. Este componente apresenta calor de combustão maior que o metano e, diferentemente do propano e do n-butano, não é responsável pela desativação do leito de forma significativa. Portanto, é interessante que esteja presente na mistura de gás natural para aplicação veicular na forma adsorvida.

A Tabela 5.10 traz o desempenho dos mesmos materiais adsorventes analisados na tabela anterior, mas com a composição do gás natural tratado, praticamente isento de alcanos pesados. O carbono hipotético com poro de 8,9 Å continua apresentando o maior percentual desativação (em torno de 11%) entre os materiais idealizados. Todos os materiais tiveram seu desempenho melhorado em termos de quantidade de energia e de desativação, incluindo a MOF NU-125, que passou a desativar apenas 2,3% com a nova composição, melhorando também a quantidade de energia disponibilizada ao motor do veículo ($5,734 \text{ MJ L}^{-1}$ no estado estacionário cíclico).

Tabela 5.10 – Energia entregue (MJ L^{-1}) por componente e total e desativação nos três carbonos hipotéticos e na MOF NU-125 a 298 K com gás natural tratado.

Adsorvente	Ciclo	C ₁	C ₂	C ₃	n-C ₄	Total	Desativação
H8P9	1	2,568	0,033	~0	~0	2,601	11%
	200	2,080	0,236	0,002	~0	2,297	
H18P5	1	3,843	0,199	~0	~0	4,042	-2,7%
	200	3,724	0,423	0,005	~0	4,288	
H27P9	1	3,305	0,195	0,001	~0	3,501	-2,4%
	200	3,215	0,365	0,004	~0	3,682	
NU-125	1	5,710	0,160	~0	~0	5,870	2,3%
	200	5,143	0,584	0,007	~0	5,734	

Fonte: elaborada pelo próprio autor.

5.4 Conclusões

Para uma vazão de alimentação de $500 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$, foram dimensionadas através de adaptação da metodologia proposta por RIBEIRO *et al.* (2015) colunas para os três carbonos comerciais, sendo a recheada com MAXSORB a que apresenta menores dimensões. Este também é o material que apresenta o melhor desempenho de purificação do gás natural, fornecendo produto com 93,87% de pureza de C₁ e 6,080% de C₂, totalizando 99,95% de alcanos leves. A recuperação dos componentes em relação à alimentação é de 86,06% para metano e de 49,82% para etano. A produtividade é de $5,79 \text{ kg C}_1 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $0,703 \text{ kg C}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$, totalizando quase 6,50 kg de desses hidrocarbonetos por kg de adsorvente por hora de produção. O NORIT R1 não é adequado para esta operação, pois fornece produto com 1,25% de impureza nas condições analisadas.

Os resultados obtidos são um indício de que a purificação do gás natural é possível através da tecnologia PSA. No entanto, a corrente de regeneração apresenta baixa pureza de propano (1,985%) e de n-butano (1,506%), indicando a necessidade de estudo futuro de outro ciclo de processo PSA para melhorar a corrente de regeneração, como a adição de uma etapa de despressurização cocorrente para diminuir a quantidade de metano e de etano na corrente de regeneração. É necessário ainda analisar os efeitos térmicos do processo, desprezados nesta primeira análise e outros materiais adsorventes, como zeólitas ou estruturas metalorgânicas.

Alimentando um tanque de carga e descarga com uma mistura gasosa obtida na simulação da PSA com MAXSORB, é possível obter desempenho de $5,7 \text{ MJ L}^{-1}$ em NU-125

com apenas 2,3% de desativação do leito em 200 ciclos. Em termos de carbonos hipotéticos, o melhor desempenho para esta mistura seria do H18P5, com 4,0 MJ L⁻¹ no primeiro ciclo e 4,3 MJ L⁻¹ no último. Poros carbonos de 8,9 Å apresentam desativação de 11% mesmo com gás natural tratado. Os valores ainda não atingem o *target* de 9,0 MJ L⁻¹, mas a melhoria dos resultados de carga e descarga de gás natural tratado mantem a tecnologia GNA como promissora.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foram unidas simulação molecular e simulação de processos para analisar a viabilidade energética do armazenamento de gás natural adsorvido em carbonos ativados. Pela primeira vez, as duas escalas foram unidas para este tipo de adsorvente. Os dados de atomísticos nos carbonos ativados foram levantados utilizando a metodologia de poros representativos (LUCENA *et al.*, 2013). Como sugestão de trabalho futuro, pode-se analisar o efeito dos ultramicroporos, com tamanhos menores que 7 Å, que não foram analisados nesta tese. Os dados de equilíbrio de adsorção da mistura gasosa foram preditos considerando a Teoria da Solução Adsorvida Ideal, mas é provável que a considerar o comportamento real da solução traga benefícios para a análise.

Foi desenvolvido um modelo matemático para estimar a quantidade de energia fornecida ao motor de um carro ao longo dos ciclos de carga e descarga, analisando a desativação do tanque por conta do acúmulo de hidrocarbonetos pesados em diferentes condições operacionais para carbonos ativados, que foram comparados à MOF NU-125. Este é o primeiro modelo de carga e descarga de gás natural validado por experimentos. A análise realizada através do modelo desenvolvido mostra que o tamanho de poro de material carbonáceo ideal para aplicação veicular é de 18,5 Å. Poros menores apresentam elevada seletividade para os hidrocarbonetos mais pesados presentes no gás natural (propano e n-butano), desativando o leito ao longo dos ciclos. Poros maiores exigem tanques de maior volume para o mesmo desempenho energético do poro de 18,5 Å, o que não é interessante para utilização em veículos. Em comparação à MOF NU-125, carbonos contendo apenas o poro ideal são mais vantajosos por apresentarem desativação desprezível, uma vez que a estrutura metalorgânica é desativada em torno de 25% ao longo dos ciclos. No estado estacionário cíclico, os dois materiais fornecem aproximadamente a mesma quantidade de energia ao motor do veículo por volume de tanque. O modelo não considera a variação de temperatura ao longo do processo (aquecimento durante a carga e resfriamento durante a descarga). Como sugestão de trabalho futuro, pode-se calcular o calor de adsorção de cada componente nos diferentes adsorventes por simulação molecular para analisar os efeitos térmicos através da inclusão de balanços de energia no modelo de carga e descarga. Também podem ser analisados futuramente os efeitos de difusão, desprezados nessa primeira análise.

A desativação do tanque por conta do acúmulo dos alcanos pesados é um problema para a tecnologia GNA, pois os tanques instalados devem ser maiores para compensar essa diminuição de desempenho ao longo dos ciclos. Visando à redução desse efeito, foi analisado

um processo de tratamento de gás natural para remoção desses componentes. Foram analisados carbonos comerciais, sendo o MAXSORB o que apresenta melhor desempenho. Um estudo mais completo da viabilidade, inclusive econômica, da purificação do gás natural para aplicação veicular na forma adsorvida deve ser realizado futuramente. Os efeitos térmicos devem ser considerados e a adsorção deve ser comparada a outras operações de tratamento de gás natural, como absorção refrigerada e turbo-expansão. Com o gás natural tratado, os adsorventes analisados para a tecnologia GNA passam a apresentar desativação desprezível, com exceção de carbonos hipotéticos contendo apenas poros de 8,9 Å. Mesmo após o tratamento, não foi possível alcançar o *target* de 9,0 MJ L⁻¹ com os materiais analisados, mas a redução da desativação do tanque mantém a tecnologia GNA como promissora para aplicação veicular, sendo necessário continuar a analisar materiais adsorventes, principalmente outras estruturas metalorgânicas, que apresentam desempenho energético superior ao dos carbonos comerciais.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, J. E.; OLIVEIRA, J. C. A.; SILVINO, P. F. G.; NETO, J. A.; SILVA JR., I. J.; LUCENA, S. M. P. Correlation between PSD and adsorption of anionic dyes with different molecular weights on activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 496, p. 125–131, 2016.

ANP: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Resolução ANP Nº 16, DE 17.6.2008 – DOU 18.6.2008, 2008.* <<http://www.scgas.com.br/uploads/editores/20100720165420.pdf>> (acessado em dezembro de 2019).

ANP: AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Anuário Estatístico do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2019.* <<http://www.anp.gov.br/arquivos/central-conteudos/anuario-estatistico/2019/2019-anuario-versao-impressao.pdf>> (acessado em janeiro de 2020).

ASPEN ADSIM. *Adsorption Reference Guide 2004.1.* Aspen Technology, Cambridge-MA, USA, 2005.

BARCIA, P. S. *Separation of Light Naphta for the Ocatane Upgrading of Gasoline - Adsorption Membrane Technologies and New Adsorbents.* 2010. 323 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2010.

BASTOS-NETO, M. *Hydrogen Purification and Storage by Adsorption in Porous Materials.* 2011. 165 p. Tese (Doutorado em Química) – Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig, Leipzig, 2011.

BASTOS-NETO, M; LUCENA, S. M. P; AZEVEDO, D. C. S. *Adsorption.* Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2020.

BILOÉ, S.; GOETZ, V.; MAURAN, S. Characterization of Adsorbent Composite Blocks for Methane Storage. *Carbon*, v. 39, p. 1653-1662, 2001.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*, 2nd ed. rev., Wiley International, New York, 2006.

BRADLEY, M. K.; DRONEY, C. K. *Subsonic Ultra Green Aircraft Research Phase II: N+4 Advanced Concept Development*; Relatório NASA/CR-2012-217556; Langley Research

Center, National Aeronautics and Space Administration: Hampton, VA, 2012. <<https://ntrs.nasa.gov/archive/nasa/casi.ntrs.nasa.gov/20120009038.pdf>> (acessado em janeiro de 2020).

CASTELLAN, G. W. *Adsorção sobre Sólidos: Em Fenômenos de Superfície, Físico-Química*, Livros Técnicos e Científicos, 3. ed., Rio de Janeiro, 1978.

CBIE: CENTRO BRASILEIRO DE INFRAESTRUTURA. *O que são e quantas são as UPGNs?* <<https://cbie.com.br/artigos/o-que-sao-e-quantas-sao-as-upgns/>> (acessado em dezembro de 2019).

CHUNG, Y. G.; CAMP, J.; HARANCZYK, M.; SIKORA, B. J.; BURY, W.; KRUNGLEVICIUTE, V.; YILDIRIM, T.; FARHA, O. K.; SHOLL, D. S.; SNURR, R. Q. Computation-ready, experimental metal-organic frameworks: A tool to enable high-throughput screening of nanoporous crystals. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 21, p. 6185–6192, 2014.

CRITTENDEN, B.; THOMAS, W. J. *Adsorption Technology and Design*. Elsevier Science & Technology Book, ISBN: 0750619597, 1998.

DALKMANN, H.; BRANNIGAN, C. *Transport and Climate Change, Module 5e. Sustainable Transport: A Sourcebook for Policymakers in Developing Cities*. Deutsche-Gesellschaft-für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH: Eschborn, Germany, 2014.

DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering*. Imperial College Press, v. 2, London, 1998.

DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; ELLIS, D. E.; SNURR, R. Q. RASPA: Molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. *Molecular Simulation*, v. 42, n. 2, p. 81–101, 2016.

DÜREN, T.; BAE, Y.-S.; SNURR, R. Q. Using Molecular Simulation to Characterise Metal-Organic Frameworks for Adsorption Applications. *Chem. Soc. Rev.*, v. 38, p. 1237–1247, 2009.

DYMOND, J. H.; MARSH, K. N.; WILHOIT, R. C. *Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures*. Springer, 2002.

EBC: EMPRESA BRASIL DE COMUNICAÇÃO. *Brasil mais que duplicará produção de gás natural até 2030, estima EPA*. Agência Brasil, Rio de Janeiro, 2019. <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2019-12/brasil-mais-que-duplicara-producao-de-gas-natural-ate-2030-estima-epe>> (acessado em janeiro de 2020).

FARMAHINI, A. H.; KRISHNAMURTHY, S.; FRIEDRICH, D.; BRANDANI, S.; SARKISOV, L. From Crystal to Adsorption Column: Challenges in Multiscale Computational Screening of Materials for Adsorption Separation Processes. *Ind. Chem. Res.*, v. 57, p. 15491–15511, 2018.

GLUECKAUF, E., COATES, J. I. Theory of chromatography. Part 4 - The influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatogram and on the effectiveness of separation. *Journal of the Chemical Society*, p. 1315, 1947.

GLUECKAUF, E. Theory of chromatography. Part 10 - Formula for diffusion into spheres and their application to chromatography. *Trans Faraday Soc.*, v. 51, p. 1540–1551, 1955.

GONÇALVES, D. V.; PAIVA, M. A. G.; OLIVEIRA, J. C. A.; BASTOS-NETO, M.; LUCENA, S. M. P. Prediction of the monocomponent adsorption of H₂S and mixtures with CO₂ and CH₄ on activated carbons. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 559, n. September, p. 342–350, 2018.

GRANDE, C. A.; CAVENATI, S.; RODRIGUES, A. E. Pressure Swing Adsorption for Carbon Dioxide Sequestration. In: MERCOSUR CONGRESS ON CHEMICAL ENGINEERING, 2nd ed., MERCOSUR CONGRESS ON PROCESS SYSTEMS ENGINEERING, 4th ed., 2005, Rio de Janeiro, 2005.

GPSA: *Gas Processors Suppliers Association*. Engineering Data Book. Tulsa, OK, 2004 <https://www.academia.edu/11912717/GPSA_Engineering_Data_Book_Gas_Processing_12th_ed_2004> (acessado em dezembro de 2019).

HAQ, B. U. Methane in the deep blue sea. *Science*, v. 285, n. 5427, p. 543–544, 1999.

KAST, W. *Adsorption aus der Gasphase*. VHC, Weinheim, 1988.

KELLER, J.U; STAUDT, R. *Adsorption Equilibria: Experimental Methods and Adsorption Isotherms*. Springer, Boston, 2005.

KHAJURIA, H. *Model-based Design, Operation and Control of Pressure Swing Adsorption Systems*. 2011. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Department of Chemical Engineering, Imperial College London, Londres, 2011.

KUMAR, K. V.; PREUSS, K.; TITIRICI, M.-M. RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Nanoporous Materials for the Onboard Storage of Natural Gas. *Chemical Reviews*, v. 117, n. 3, p. 1796–1825, 2017.

- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403, 1918.
- LI, J.-R.; MA, Y.; McCARTHY, M. C.; SCULLEY, J.; YU, J.; JEONG, H.-K., BALBUENA, P. B.; ZHOU, H.-C. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 255, n. 15-16, p. 1791–1823, 2011.
- LUCENA, S. M. P.; GOMES, V. A.; GONÇALVES, D. V.; MILEO, P. G. M.; SILVINO, P. F. G. Molecular simulation of the accumulation of alkanes from natural gas in carbonaceous materials. *Carbon*, v. 61, p. 624–632, 2013.
- MARTIN, M. G.; SIEPMANN, J. I. Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 102, n. 14, p. 2569–2577, 1998.
- MATRANGA, K. R.; MYERS, A. L.; GLANDT, E. D. Storage of Natural Gas by Adsorption on Activated Carbon. *Chem. Eng. Sci.*, v. 47, p. 1569–1579, 1992.
- MOTA, J. P. B. Impact of gas composition on natural gas storage by adsorption. *AIChE Journal*, v. 45, n. 5, p. 986–996, 1999.
- MOVE: *Methane Opportunities for Vehicular Energy*. Advanced Research Projects Agency - Energy, U.S. Department of Energy: Washington, DC, 2012. <<http://arpa-e.energy.gov/?q=arpa-e-programs/move>> (acessado em junho de 2019)
- MYERS, A. L.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE Journal*, v. 11, n. 1, p. 121–127, jan. 1965.
- NAJIBI, H.; CHAPOY, A.; TOHIDI, B. Methane/Natural Gas Storage and Delivered Capacity for Activated Carbons in Dry and Wet Conditions. *Fuel*, v. 87, p. 7–13, 2008.
- NING, G.; XU, C.; MU, L.; CHEN, G.; WANG, G.; GAO, J.; FAN, Z.; QIAN, W.; WEI, F. High Capacity Gas Storage in Corrugated Porous Graphene with a Specific Surface Area-Lossless Tightly Stacking Manner. *Chem. Commun.*, v. 48, p. 6815–6817, 2012.
- O'KEEFFE, M. Design of MOFs and Intellectual Content in Reticular Chemistry: A Personal View. *Chem. Soc. Rev.*, v. 38, p. 1215–1217, 2009.
- PENG, Y.; KRUNGLEVICIUTE, V.; ERYAVICI, I.; HUPP, J. T.; FARHA, O. K.; YILDIRIM, T. Methane Storage in Metal–Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 32, 11887-11894, 2013.

PROSNIIEWSKI, M. J.; RASH, T. A.; KNIGHT, E. W., GILLESPIE, A. K.; STALLA, D.; SCHULZ, C. J.; PFEIFER, P. Controlled charge and discharge of a 40-L monolithic adsorbed natural gas tank. *Adsorption*, v. 24, p. 541–550, 2018.

PUPIER, O.; GOETZ, V.; FISCAL, R. Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 44, n. 1, p. 71–79, 2005.

QUINN, D. F.; MACDONALD, J. A. Natural Gas Storage. *Carbon*, v. 30, p. 1097–1103, 1992.

RAHMAN, K. A.; LOH, W. S.; CHAKRABORTY, A.; SAHA, B. B.; CHUN, W. G.; NG, K. C. Thermal Enhancement of Charge and Discharge Cycles for Adsorbed Natural Gas Storage. *Appl. Therm. Eng.*, v. 31, p. 1630–1639, 2011.

RAPPÉ, A. K.; CASEWIT, C. J.; COLWELL, K. S.; GODDARD III, W. A.; SKIFF, W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, p. 10024–10035, 1992.

RAVIKOVITCH, P. I.; VISHNYAKOV, A.; RUSSO, R. NEIMAR, A. V. Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N₂, Ar, and CO₂ Adsorption Isotherms. *Langmuir*, v. 16, n. 5, p. 2311–2320, 2000.

RIBEIRO, A. M.; SANTOS, J. C.; RODRIGUES, A. E. PSA design for stoichiometric adjustment of bio-syngas for methanol production and co-capture of carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, v. 63, p. 355-363, 2010.

RIDHA, F. N.; YUNUS, R. M.; RASHID, M.; ISMAIL, A. F. Dynamic Delivery Analysis of Adsorptive Natural Gas Storages at Room Temperature. *Fuel Process. Technol.*, v. 88, p. 349–357, 2007.

RIOS, R. B. *Estudos de Adsorção de Gás Natural: Armazenamento, Transporte e Purificação*. 2011. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

RIOS, M.; BASTOS-NETO, M.; AMORA JR., M. R.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L. Experimental analysis of the efficiency on charge/discharge cycles in natural gas storage by adsorption. *Fuel*, v. 90, n. 1, p. 113–119, 2010.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. *Adsorption by Powders & Porous Solids*. Academic Press, San Diego, CA, 2014.

- RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley, New York, 1984.
- SANTOS, J. C.; MARCONDES, F.; GURGEL, J. M. Performance Analysis of a New Tank Configuration Applied to the Natural Gas Storage Systems by Adsorption. *Appl. Therm. Eng.*, v. 29, p. 2365–2372, 2009.
- SCHIESSER, W. E. *The Numerical Method of Lines*. Academic Press, San Diego, 1991.
- SECCHI, A. R. *Modelagem e Simulação de Processos – Parte I: Introdução. Apostila do Curso de Modelagem e Simulação de Processos – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil*, 1995.
- SILVA, F. A. da. *Cyclic Adsorption Processes: Application to Propane/Propylene Separation*. 1999. 432 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química e Biológica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 1999.
- SILVESTRE-ALBERO, J.; WAHBY, A.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; MARTÍNEZ-ESCANDELL, M.; KANEKO, K.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. Ultrahigh CO₂ Adsorption Capacity on Carbon Molecular Sieves at Room Temperature. *Chem. Commun.*, v. 47, p. 6840–6842, 2011.
- SIRCAR, S.; HUFTON, J. R. Why does the Linear Driving Force model for adsorption kinetics work? *Adsorption - Journal of the International Adsorption Society*, v. 6, n. 2, p. 137-147, 2000.
- SKARSTROM, C. W. *Method and Apparatus for Fractionating Gaseous Mixtures by Adsorption*. US Patent 2944627, 1960.
- SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*, 5. ed., LTC, Rio de Janeiro, 2000.
- STRICKWERDA, J. C. *Finite Difference Schemes and Partial Differential Equations*. Chapman & Hall, 1989.
- SUN, J.; BRADY, T. A.; ROOD, M. J. AVE, N.M. ROSTAM-ABADI, M.; LIZZIO, A. A. Adsorbed natural gas storage with activated carbon. *Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.*, 2005.
- THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical*

- Report), *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, p. 1051–1069, 2015.
- VASILIEV, L. L.; KANONCHIK, L. E.; MISHKINIS, D. A.; RABETSKY, M.I. Adsorbed Natural Gas Storage and Transportation Vessels. *Int. J. Therm. Sci.*, v. 39, p. 1047–1055, 2000.
- VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; DOS SANTOS, W. G. *Tecnologia da Indústria do Gás Natural*, Blucher, 2008.
- VISHNYAKOV, A.; RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. Molecular Level Models for CO₂ Sorption in Nanopores. *Langmuir*, v. 15, n. 25, p. 8736–8742, 1999.
- WAHBY, A.; RAMOS-FERNÁNDEZ, J. M.; MARTÍNEZ-ESCANDELL, M.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; SILVESTRE-ALBERO, J.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. High-Surface-Area Carbon Molecular Sieves for Selective CO₂ Adsorption. *Chem. Sus. Chem.*, v. 3, p. 974–981, 2010.
- WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-to-Fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Beds: Correlation of Sherwood Number. *Chemical Engineering Science*, v. 33, p. 1375-1384, 1978.
- WALTON, K. S.; LEVAN, M. D. Natural gas storage cycles: Influence of nonisothermal effects and heavy alkanes. *Adsorption*, v. 12, n. 3, p. 227–235, 2006.
- WALTON, K. S.; CAVALCANTE, C. L., JR.; LEVAN, M. D. Adsorption of Light Alkanes on Coconut Nanoporous Activated Carbon. *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 23, p. 555–561, 2006.
- WEGRZYN, J.; GUREVICH, M. Adsorbent Storage of Natural Gas. *Appl. Energy*, v. 55, p. 71–83, 1992.
- WILMER, C. E.; LEAF, M. LEE, C. Y.; FARHA, O. K.; HAUSER, B. G.; HUPP, J. T.; SNURR, R. Q. Large-scale screening of hypothetical metal-organic frameworks. *Nature Chemistry*, v. 4, n. 2, p. 83–89, 2012.
- WILMER, C. E.; FARHA, O. K.; WILDIRIM, T.; EYAZICI, I.; KRUNGLEVICIUTE, V.; SARJEANT, A. A.; NURR, R. Q.; HUPP, J. T. Gram-scale, high-yield synthesis of a robust metal-organic framework for storing methane and other gases. *Energy and Environmental Science*, v. 6, n. 4, p. 1158–1163, 2013.
- WU, Y.; TANG, D.; VERPLOEGH, R. J.; XI, H.; SHOLL, D. S. Impacts of Gas Impurities from Pipeline Natural Gas on Methane Storage in Metal-Organic Frameworks during Long-Term Cycling. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 29, p. 15735–15745, 2017.

YANG, R. T. *Gas Separation by Adsorption Processes*, v. 1, Butterworths, Boston, 1987.

ZHANG, H.; DERIA, P.; FARHA, O. K.; HUPP, J. T.; SNURR, R. Q. A thermodynamic tank model for studying the effect of higher hydrocarbons on natural gas storage in metal-organic frameworks. *Energy and Environmental Science*, v. 8, n. 5, p. 1501–1510, 2015.

ZHOU, H.-C.; LONG, J. R.; YAGHI, O. M. Introduction to Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.*, v. 112, p. 673–674, 2012.