



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO PARA
ARMAZENAMENTO DE GÁS NATURAL EM CARVÃO
ATIVADO**

Marcelo Henrique de Andrade Oliveira

Recife – PE

Março de 2004

ii

Marcelo Henrique de Andrade Oliveira

**CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO PARA
ARMAZENAMENTO DE GÁS NATURAL**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Adsorção

Orientadores: Prof. Dr. César Abreu

Prof. Dr. Nelson Medeiros

Recife – PE

Março de 2004

Dissertação de Mestrado apresentada e aprovada em 29 de Março de 2004 pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. César Abreu
Departamento de Engenharia Química – UFPE

Prof. Dr. Nelson Medeiros
Departamento de Engenharia Química – UFPE

Prof. Dr. Mohand Benachour
Departamento de Engenharia Química – UFPE

Prof. Dr. Emerson Jaguaribe
Departamento de Engenharia Química – UFPB

Profª Drª Diana Cristina Silva de Azevedo
Departamento de Engenharia Química – UFC

Dedico este trabalho a minha mãe, Maria Lourença de Andrade (*in memoriam*) e ao meu pai, Valmir de Andrade Oliveira por darem luz a minha vida e pela educação que me foi dada com dedicação e amor imensurável, e a minha esposa, Judith de Jong Andrade Oliveira, pelo apoio, compreensão, cumplicidade e amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida, pela força durante essa caminhada, e a oportunidade de aprender e crescer com as dificuldades.

Ao projeto ADSPOR/ FINEP/ Petrobrás através da sua coordenação na UFC.

Laboratório de Carvão Ativado da UFPB e Departamento de Engenharia Química da UFC.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFPE pela oportunidade de realizar essa pesquisa e ao Departamento de Farmácia da UFPE pela ajuda em algumas medições.

Aos Professores César Abreu e Nelson Medeiros pela orientação precisa e apoio fundamentais na realização desse trabalho.

Augusto Knoechedmann pelas sugestões e intervenções construtivas.

Ao prof. Benachour, pelas palavras de força.

A Lidiane, João Alberto e Roberto Montagua pela amizade e apoio na realização desse trabalho.

Aos meus amigos de turma do Mestrado pela amizade, apoio durante os estudos e pelos momentos inestimáveis.

A todos meus amigos de graduação, em especial a Jesane pelo exemplo de força e vontade de viver.

Manoel, Gilvan, Carlos e Dora pelo apoio com suas habilidades no decorrer desse trabalho.

A minha irmã, Marília pela compreensão e prioridade que me deu no trabalho ao nosso computador.

A Ana Teresa por seu carinho, amor e dedicação em família, e pelo presente inesquecível.

Dona Teo pelo carinho e exemplo de juventude.

A Seu Almério, pelo seu eterno bom humor que sempre me fez rir, sempre estará em minhas lembranças.

A minha família Holandesa, Ernst, Liz, Phil, Anne, Guido e Anouschka que apoiaram em momentos muito especiais e que tenho a felicidade de tê-los como minha família.

A minha Tia Zefinha e primo Eduardo, Tia Marina e Vô Sebastião pela compreensão quando não pude estar presente e pelo carinho e Amor que me dedicam.

As minhas amigas holandesas, Marije Soto e Stijntje Blankendaal, pelo carinho e amizade.

Aos meus amigos, Dayan, Ailton e Gleyber, pelos momentos de descontração e amizade.

A Marinalva, pelo carinho e ajuda com a dedicação em seu trabalho.

A toda minha família, amigos e amigas que contribuíram direta ou indiretamente para realização desse trabalho.

“Se a educação sozinha não
transforma a sociedade, sem ela
tampouco a sociedade muda”

Paulo Freire.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS	xiii
NOMENCLATURA	xiv
RESUMO	xvii
ABSTRACT	xviii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 – Gás Natural.....	3
2.2 – Gás Natural Adsorvido (GNA)	10
2.2.1 – Comparação de Tecnologias de Estocagem de Gás.....	11
2.2.2 – Carvão Ativado.....	14
2.2.3 - Carvão Ativado na Estocagem de Gás Natural.....	15
2.3 – Características da Adsorção.....	20
2.4 – Principais Resultados da Literatura.....	25
CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	34
3.1 – Obtenção dos Dados Experimentais.....	35
3.2 – Determinação da Densidade de Empacotamento.....	38
3.3 – Determinação da Porosidade do Leito.....	38
3.4–Determinação da Capacidade Volumétrica de Armazenagem.....	38

CAPÍTULO 4 – MODELAGEM CINÉTICO-FENOMENOLÓGICA DO PROCESSO ADSORTIVO.....	41
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
5.1 – Avaliação do Processo Adsorptivo do Metano com Carvão Ativado.....	48
5.1.1 – Avaliação Barométrica Experimental	48
5.1.2 – Avaliação Térmica Experimental.....	51
5.1.3 – Avaliação Experimental da Capacidade Adsorptiva.....	55
5.1.4 – Avaliação Experimental do Equilíbrio de Adsorção.....	60
5.1.5 – Avaliação da Capacidade de Adsorção Volumétrica.....	63
5.2 – Avaliação da Cinética e Equilíbrio de Adsorção do Gás Natural Sintético.....	66
5.3 – Otimização dos Modelos de Equilíbrio e Cinéticos de Adsorção e Estimação dos Parâmetros.....	68
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	74
6.1 – Conclusões	74
6.2 – Sugestões.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
ANEXO 1.....	80
ANEXO 2.....	88

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2-1. Reservatórios produtores de óleo e gás associado e de gás não-associado.....	3
FIGURA 2-2. A cadeia produtiva do Gás Natural.	7
FIGURA 2-3. Utilização de um recipiente de estocagem (Quinn e MacDonald, 1992).	19
FIGURA 2-4. (a) Isoterma do metano a 298K numa base mássica; (b) isoterma do metano a 298K numa base volumétrica. (Quinn e MacDonald, 1992).....	19
FIGURA 2-5. Classificação de Brunauer para isotermas de adsorção. (Gregg, 1982).	23
FIGURA 2-6. Isotermas do metano para carvões ativados secos e úmidos. (Zhou et al., 2002).	31
FIGURA 2-7. Isotermas do metano para carvões ativados secos e úmidos. (Perrin et al., 2002).	31
FIGURA 3-1. Sistema adsortivo gás-sólido em batelada.	36
FIGURA 3-2. Esquema do sistema adsortivo gás-sólido em batelada; (1) cilindro de gás metano; (2) válvula reguladora de fluxo (3) cilindro contendo carvão ativado; (4) transdutor de pressão; (5) carvão ativado; (6) termopar; (7) indicador de temperatura; (8) indicador de pressão.	37
FIGURA 4-1. Elemento de volume em coordenadas cilíndricas.....	41
FIGURA 4-2. Algoritmo para resolução das equações diferenciais e estimação dos parâmetros.....	47
FIGURA 5-1. Evolução da pressão no processo adsortivo CH ₄ – Carvão ativado. P = 4,14 MPa – 3,53 MPa; T = 343 K – 301,5 K; mc = 30,00	49
FIGURA 5-2. Evolução da pressão no processo adsortivo CH ₄ – Carvão ativado. P = 5,52 MPa – 4,68 MPa; T = 349 K – 301,5 K; mc = 30,00g.....	50
FIGURA 5-3. Evolução da pressão processo adsortivo CH ₄ – Carvão ativado. P = 6,89 MPa – 5,99 MPa; T = 356 K – 301,5 K; mc = 30,00 g.....	50

FIGURA 5-4. Evolução da pressão no processo adsorativo CH ₄ – Carvão ativado. P = 8,27 MPa – 7,33 MPa; T = 362 K – 301 K; m _c = 30,00g.....	51
FIGURA 5-5. Evolução da temperatura no processo adsorativo CH ₄ – Carvão ativado. P = 4,14 MPa – 3,53 MPa; T = 343 K – 301,5 K; m _c = 30,00 g.	53
FIGURA 5-6. Evolução da temperatura no processo adsorativo CH ₄ – Carvão ativado. P = 5,52 MPa – 4,68 MPa; T = 349 K – 301,5 K; m _c = 30,00 g.	53
FIGURA 5-7. Evolução da temperatura processo adsorativo CH ₄ – Carvão ativado. P = 6,89 MPa – 5,99 MPa; T = 356 K – 301,5 K; m _c = 30,00 g.....	54
FIGURA 5-8. Evolução da temperatura no processo adsorativo CH ₄ – Carvão ativado. P = 8,27 MPa – 7,33 MPa; T = 362 K – 301 K; m _c = 30,00 g.....	54
FIGURA 5-9. Evolução da capacidade de adsorção no processo adsorativo CH ₄ – Carvão ativado. P = 4,14 MPa – 3,53 MPa; T = 343 K – 301,5 K; m _c = 30,00 g.....	55
FIGURA 5-10. Evolução da capacidade de adsorção no processo adsorativo CH ₄ – Carvão ativado. P = 5,52 MPa – 4,68 MPa; T = 349 K – 301,5 K; m _c = 30,00 g.....	56
FIGURA 5-11. Evolução da capacidade de adsorção processo adsorativo CH ₄ – Carvão ativado. P = 6,89 MPa – 5,99 MPa; T = 356 K – 301,5 K; m _c = 30,00 g.....	56
FIGURA 5-12. Evolução da capacidade de adsorção no processo adsorativo CH ₄ – Carvão ativado. P = 8,27 MPa – 7,33 MPa; T = 362 K – 301 K; m _c = 30,00 g.....	57
FIGURA 5-13. Isotermas de adsorção (302K) do metano numa base mássica.....	61
FIGURA 5-14. Isoterma de adsorção (302K) do metano numa base volumétrica.....	63
FIGURA 5-15. Evolução da pressão no processo adsorativo GN – Carvão ativado P = 4,14 MPa – 3,53 MPa; T = 343 K – 301,5 K; m _c = 30 g.....	66

- FIGURA 5-16.** Evolução da capacidade de adsorção no processo adsortivo GN – Carvão ativado. $P = 4,14 \text{ MPa} - 3,53 \text{ MPa}$; $T = 343 \text{ K} - 301,5 \text{ K}$; $m_c = 30 \text{ g}$ 67
- FIGURA 5-17.** Evolução da temperatura no processo adsortivo GN – Carvão ativado. $P = 4,14 \text{ MPa} - 3,53 \text{ MPa}$; $T = 343 \text{ K} - 301,5 \text{ K}$; $m_c = 30 \text{ g}$ 67
- FIGURA 5-18.** Comparação entre os resultados experimentais e os obtidos através do modelo cinético não-isotérmico para o perfil da pressão em função do tempo..... 72
- FIGURA 5-19.** Comparação entre os resultados experimentais e os obtidos através do modelo cinético não-isotérmico para o perfil da temperatura em função do tempo 73

LISTA DE TABELAS

TABELA 2-1. Composições típicas de gás natural.....	4
TABELA 2-2. Especificações do gás natural.....	6
TABELA 2-3. Comparações entre o gás natural e outros gases.....	9
TABELA 2-4. Comparação dos sistemas de estocagem GNC, GNL e GNA (Wegrzyn e Gurevich, 1996).	12
TABELA 2-5. Principais resultados da literatura para adsorção de Gás Natural em carvão ativado.	32
TABELA 2-6. Principais resultados da literatura para adsorção de Gás Natural em carvão ativado.	33
TABELA 3-1. Parâmetros de ativação e características texturais dos carvões ativados avaliados.	35
TABELA 5-1. Capacidade adsortiva mássica do metano em carvão ativado.....	56
TABELA 5-2. Parâmetros de ativação e capacidade adsortiva dos carvões ativados a 8,27MPa.	58
TABELA 5-3. capacidade adsortiva do metano em carvão ativado estudados por outros autores a pressão de 4 MPa.	59
TABELA 5-4. Densidade de empacotamento medidas, capacidades volumétricas de adsorção e de armazenamento a 4,14 MPa.....	63
TABELA 5-5. Densidade de empacotamento medidas, capacidades volumétricas de adsorção e de armazenamento a 8,27 MPa.	63
TABELA 5-6. Comparação entre a quantidade adsorvida de gás natural e metano puro em carvão ativado a 4,14 MPa.	67
TABELA 5-7. Parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich para o sistema “CH ₄ -Carvão ativado”.	68
TABELA 5-8. Dados utilizados no ajuste do modelo cinético de adsorção.....	70
TABELA 5-9. Valores de inicialização dos parâmetros utilizados no ajuste do modelo cinético de adsorção.....	70

NOMENCLATURA

LETRAS ALFABÉTICAS

q : capacidade adsortiva (g/g)

q_{sat} : capacidade adsortiva na saturação (g/g)

ΔH_{ads} : calor de adsorção (J/mol)

K_{eqCH_4} : constante de equilíbrio do metano

k_{ads} : contante de adsorção ($m^3/mol.s$)

k_{ads}^0 : fator de frequência da constante cinética de adsorção ($m^3/mol.s$)

P_{CH_4} : pressão do metano (Pa)

$P_{CH_4}^0$: pressão inicial do metano (Pa)

Cp_A : capacidade calorífica do aço (g/g)

Cp_c : capacidade calorífica do carvão ativado (g/g)

Cp_{CH_4} : capacidade calorífica do gás metano (g/g)

E_{ads} : energia característica de ativação (J/mol)

m_A : massa do cilindro de aço (g)

m_c : massa do carvão ativado (g)

m_{CH_4} : massa do gás metano (g)

R : constante dos gases ideiais (J/mol.K)

PCS : Poder Calorífico Superior (kcal/m^3)

K_H : Constante de Henry

ΔG : energia livre superficial

ΔS : variação de entropia

ΔH : variação da entalpia molar (J/mol)

T : Temperatura (K)

V_G : volume do gás (m^3)

V : volume ocupado pela amostra (cm^3)

V_s : volume específico do sólido adsorvente (cm^3/g)

V_p : volume específico dos poros (cm^3/g)

V_{micro} : volume específico de microporos (cm^3/g)

Q_{vol} : capacidade de armazenamento numa base volumétrica (g/cm^3)

$Q_{V/V}$: capacidade de armazenamento numa base volumétrica (V/V)

t : tempo (s)

SUBSCRITO

Ads : adsorvida

mic : microporos

cr : crítica

s : sólidos

p : poros

z : axial

r : radial

LETRAS GREGAS

ρ_{emp} : densidade de empacotamento (g/cm^3)

ε : porosidade do leito

β : coeficiente de afinidade da interação adsorbato-adsorvente

λ : condutividade térmica (W/mK)

θ : fração de cobertura na superfície do adsorvente

v_a : volume específico do adsorvente (cm^3/g)

SIGLAS

GN : Gás Natural

GNA : Gás Natural Adsorvido

GNC : Gás Natural Comprimido

GNL: Gás Natural Liquefeito

GLP : Gás Liquefeito de Petróleo

LSGN : Líquidos Sintetizados de Gás Natural

UPGN : Unidade de Processamento de Gás Natural

ANP : Agência Nacional do Petróleo

ASTM : American Society for Testing and Materials

CNTP : Condições Normais de Temperatura e Pressão

PVDC : Cloreto de Polivinilideno

RESUMO. A tecnologia de Gás Natural Adsorvido (GNA) vem despontando desde a última década como uma promissora alternativa na estocagem de gás natural, oferecendo inúmeras vantagens com relação ao GNC (Gás Natural Comprimido) e o GNL (Gás Natural Liquefeito). Baseada na adsorção de gás natural em materiais porosos a pressões relativamente baixas ou moderadas, leva a benefícios como: uma boa flexibilidade no projeto, configuração e arranjo do tanque de armazenamento, maior segurança e uma redução nos custos com relação ao GNC e GNL. Neste trabalho foram avaliados os efeitos cinéticos e de equilíbrio da adsorção do gás metano em carvões ativados nacionais produzidos pelo laboratório de Carvão Ativado da UFPB a partir do endocarpo do coco da baía, tendo sido usada uma amostra comercial, denominada Mesh 10x35US, como referência. As operações do processo adsortivo, para obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio, foram conduzidas em um sistema barométrico. Os ensaios de adsorção foram realizados a temperatura ambiente $29 \pm 1^{\circ} \text{C}$ e pressões iniciais de 0,69 MPa, 1,38 MPa, 2,76 MPa, 4,14 MPa; 5,52 MPa; 6,89 MPa; 8,27 MPa. A amostra comercial Mesh 10x35US apresentou maior capacidade de adsorção, por unidade de massa, com 0,0642 g/g, seguida pela amostra CAQ 91R com 0,0423 g/g sob pressão de 4 MPa e 301K; sob pressão de 8 MPa, estas amostras conduziram a 0,1003 g/g e 0,0856 g/g, respectivamente. A amostra EDK $\frac{3}{4}$ 750 apresentou maior capacidade volumétrica de adsorção ($Q_{V/V_{ads}}$) e capacidade de armazenamento de gás ($Q_{V/V}$), com 74,76 V/V e 116,24 V/V, respectivamente, sob 8 MPa; na pressão de referência (4 MPa) os resultados foram $Q_{V/V_{ads}} = 36,38 \text{ V/V}$ e $Q_{V/V} = 57,14 \text{ V/V}$. O calor de adsorção, a energia de ativação de adsorção e o fator de frequência da constante cinética de adsorção, estimados pelo modelo cinético proposto, foram 13496,6 J/mol, 9969,0 J/mol e $8,5 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol.s}$, respectivamente. Esses valores são típicos de uma adsorção física.

ABSTRACT. Adsorbed natural gas (ANG) storage has become during the last decade competitive to compressed natural gas (CNG) and liquefied natural gas (LNG). Adsorption of natural gas (NG) on microporous solids enable lower-pressure operations with the same capacity and so improves like design flexibility, configuration, and arrangement in the storage tank, more security and cost reductions in relation to CNG and LNG. In this work the kinetic effects and the adsorption equilibrium of methane on activated carbons produced in the Activated Carbon Laboratory at the Universidade Federal da Paraíba (UFPB) from "baía coconut" endocarp. As a reference the commercial activated carbon "Mesh 10x35US", from the United States of America was used. The adsorption evaluations were realized at room temperature of 29°C and initial pressures of 0,69 MPa, 1,38 MPa, 2,76 MPa, 4,14 MPa, 5,52 MPa, 6,89 MPa and 8,27 MPa. Under a pressure of 4 MPa and 301 K the commercial sample presented an adsorption capacity of 0,0642 g/g followed by the CAQ 91R sample with 0,0423 g/g, under a pressure condition of 8 MPa and same temperature they adsorbed 0,1003 g/g and 0,0856 g/g respectively. The EDK 750 sample presented at 8 MPa a higher volumetric adsorption capacity ($Q_{V/V_{ads}}$) and gas storage capacity ($Q_{V/V}$) of 74,76 V/V and 116,24 V/V respectively. At the reference pressure of 4 MPa, the results were $Q_{V/V_{ads}} = 36,38$ V/V and $Q_{V/V} = 57,14$ V/V. The heat of adsorption, the adsorption activation energy and the frequency factor of the kinetic adsorption constant estimated by the proposed kinetic model were 13496,6 Jmol⁻¹, 9969,0 Jmol⁻¹ and 8,5 x 10⁻⁹ m³mol⁻¹s⁻¹ respectively. These are typical values for physical adsorption.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O gás natural, consistindo principalmente de metano, é uma alternativa válida como combustível, possuindo vantagens como: custo mais baixo e queima limpa, quando comparado com a gasolina. No entanto, sua densidade energética volumétrica muito baixa, limita sua estocagem volumétrica. A solução alternativa mais usada mundialmente hoje é a compressão do GN em cilindros de alta pressão (GNC), como também a liquefação do GN a temperaturas criogênicas. Essas tecnologias apresentam desvantagens como o alto custo dos cilindros usados para a estocagem e no uso prático de GNC devido às altas pressões, e a necessidade, para o GNL, de tanques criogênicos a uma temperatura de -170°C e equipamentos apropriados para revaporização. Neste contexto, a tecnologia de gás natural adsorvido (GNA) vem concentrando, nos últimos anos, várias pesquisas e esforços no seu melhoramento visando a sua viabilidade tecnológica e econômica no armazenamento de gás natural, permitindo a expansão do uso desse energético, principalmente para regiões desprovidas de gasodutos, a custos mais competitivos frente às atuais tecnologias. Baseada na adsorção de gás natural em materiais porosos a pressões relativamente baixas ou moderadas, a tecnologia GNA leva a benefícios como: uma boa flexibilidade no projeto, configuração e arranjo do tanque de armazenamento, maior segurança e uma potencial redução nos custos em relação ao GNC e GNL. O material poroso mais utilizado como adsorvente nessa tecnologia é o carvão ativado.

O presente trabalho tem como objetivo geral avaliar e comparar amostras de carvões ativados comercial e preparados pela UFPB a partir de matéria-prima regional, a quenga de coco da baía, com o intuito de identificar o adsorvente mais adequado para armazenamento

do gás natural. Em detalhe, o objetivo geral está relacionado aos seguintes objetivos específicos:

- avaliação da cinética e do equilíbrio de adsorção utilizando um vaso cilíndrico de aço contendo as amostras a serem analisadas com o objetivo de se aproximar mais de um sistema de armazenamento real e servir a comparações, em trabalhos futuros, com outros métodos de avaliação como o gravimétrico e o volumétrico;
- estabelecimento de correlações entre as características texturais das amostras, os parâmetros de ativação e suas respectivas capacidades de adsorção contribuindo para o aprimoramento na preparação de novos carvões ativados;
- medição e cálculo dos parâmetros densidade de empacotamento, capacidade de armazenamento, constante cinética, calor e energia de adsorção, importantes em projetos de sistemas de armazenamento de GNA;
- comparação a uma determinada pressão, das capacidades de adsorção obtidas experimentalmente, do metano puro com aquelas medidas para o gás natural.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – GÁS NATURAL

O gás natural é formado por uma mistura de hidrocarbonetos leves mantendo-se no estado gasoso à temperatura ambiente e sob pressão atmosférica. Pode ser encontrado na natureza em acumulações de rochas porosas no subsolo terrestre ou marinho, geralmente acompanhado de petróleo, constituindo um reservatório.

O gás natural pode ser classificado como associado e não associado. Como ilustra a Figura 2-1, o gás natural associado, é aquele que, no reservatório, está em companhia do petróleo, seja dissolvido no óleo cru ou na forma de uma capa de gás. O gás natural não associado é aquele que se encontra livre ou em presença de concentrações muito baixas de óleo e água no reservatório. No caso em que o gás está associado, sua produção é determinada basicamente pela produção de óleo, sendo então utilizado para manter a pressão no reservatório.

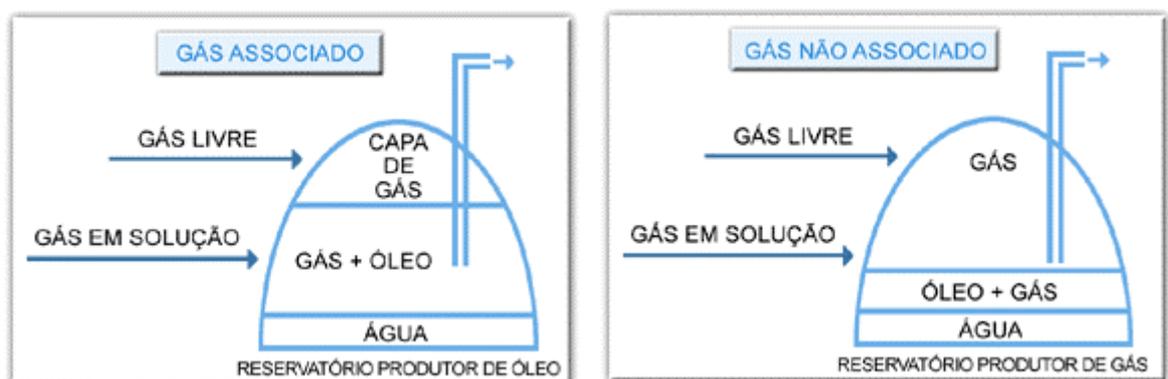


FIGURA 2-1. Reservatórios produtores de óleo e gás associado e de gás não-associado.

Na composição do gás natural predomina fundamentalmente o metano (CH₄), contendo também etano, propano e, em menores proporções, outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Porém, a composição de gás natural pode variar de campo para campo, devido ao tipo de matéria orgânica que lhe deu origem, aos processos naturais a que foi submetido, pelo fato de estar ele associado ou não ao petróleo e também em função de ter sido ou não processado em unidades industriais (SANTOS *et al.*, 2002). A Tabela 2-1 apresenta as composições típicas do gás associado e não associado em comparação com aquela encontrada após a etapa de processamento em uma Unidade de Processamento de Gás Natural - UPGN.

TABELA 2-1. Composições típicas de gás natural (SANTOS *et al.*, 2002).

Elementos	Associado ¹	Não-Associado ²	Processado ³
Metano	81,57	87,12	88,56
Etano	9,17	6,35	9,17
Propano	5,13	2,91	0,42
I-Butano	0,94	0,52	-
N-Butano	1,45	0,87	-
I-Pentano	0,26	0,25	-
N-Pentano	0,30	0,23	-
Hexano	0,15	0,18	-
Heptano E Superiores	0,12	0,20	-
Nitrogênio	0,52	1,13	1,20
Dióxido De Carbono	0,39	0,24	0,65
Total	100	100	100
Densidade	0,71	0,66	0,61
Riqueza (% Mol C ₃₊)	8,35	5,16	0,42
Poder Cal.Inf. (kcal/M ³)	9.916	9.249	8.621
Poder Cal.Sup. (kcal/M ³)	10.941	10.223	9.549

¹ Gás do campo de Garoupa, Bacia de Campos, RJ.

² Gás do campo de Merluza, Bacia de Santos, SP.

³ Saída de UPGN-Candeias, Bahia.

Como o gás natural é inodoro, incolor, inflamável e asfixiante quando aspirado em altas concentrações, alguns cuidados são necessários, como a “odorização do gás” para facilitar a sua identificação em caso de vazamento. Esse processo consiste em adicionar ao gás compostos a base de enxofre que lhe conferem um odor marcante sem lhe atribuir características corrosivas. A “odorização do gás” é obrigatório na distribuição do gás aos consumidores finais, porém, ele pode ser transportado sem odorização, exceto quando requerido por normas de segurança.

O regulamento técnico ANP nº 001/98, aprovado pela portaria nº 41, de 15 de Abril de 1998 estabelece as normas vigentes para a especificação do gás natural, de origem interna ou externa, a ser comercializado no país. O regulamento estabelece que o gás natural deve estar isento de poeira, água condensada, odores objetáveis, gomas, elementos formadores de goma, hidrocarbonetos condensáveis, compostos aromáticos, metanol ou outros elementos sólidos ou líquidos. Essas especificações, definidas pelo regulamento, classificam o gás natural em Alto (A), Médio (M), ou Baixo (B), em relação ao seu poder calorífico superior (PCS em kcal/m³). No Brasil, o gás comercializado enquadra-se predominantemente no grupo M, cujas especificações estão apresentadas na Tabela 2-2 (SANTOS *et al.*, 2002).

O PCS do gás natural, assim como sua densidade, será tanto maior quanto maior for a quantidade de elementos mais pesados (butano, propano e superiores) na sua composição. Os gases não associados possuem menor densidade e PCS que os gases associados por possuírem menor concentração de elementos mais pesados. O gás natural tem sua densidade e PCS reduzidas ainda mais quando são processados em uma UPGN, de onde é retirada a maior parte de seus componentes mais pesados.

TABELA 2-2. Especificações do gás natural. (SANTOS *et al.*, 2002)

Características ⁽¹⁾	Unid.	Grupo M (Médio)	Métodos
Poder calorífico superior (PCS)	kcal/m ³	8800 a 10200	ASTM D 3588
Densidade relativa ao ar		0,55 a 0,69	ASTM D 3588
Teor de gás sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg/m ³	20	ASTM D 5504 ou ISO 6326-3
Teor de enxofre (H ₂ S e enxofre mercaptídico), máx.	mg/m ³	80	ASTM D 5504 ou ISO 6326-3
Teor de Dióxido de carbono (CO ₂), máx. ⁽²⁾	Volume (%)	2	ASTM D 1945 ou ISO 6474
Teor de inertes, máx. ⁽³⁾	Volume (%)	4	ASTM D 1945 ou ISO 6474
Teor de oxigênio (O ₂), máx.	Volume (%)	0,5	ASTM D 1945 ou ISO 6474
Ponto de orvalho de água, 1 atm, máx. ⁽⁴⁾	°C	-45	ASTM D 5454

¹ Limites especificados são valores referidos a 20°C a 1 atm exceto onde indicado.

² Para as regiões Norte e Nordeste, admite-se o valor de 3,5.

³ Para as regiões Norte e Nordeste, admite-se o valor de 6,0.

⁴ Para as regiões Norte e Nordeste, admite-se o valor de 39.

Uma maior presença de elementos mais pesados no gás, dá a ele um maior valor para uso energético, além de estar mais adequado para ser utilizado em plantas petroquímicas ou gás químicas, nas sínteses de outros materiais. Porém, o aumento do PCS do gás natural, reduz seu poder detonador, sendo menos apropriado para utilização como combustível veicular. Em automóveis leves os problemas de detonação podem ser controlados pelas possibilidades tecnológicas que existem, contudo em motores mais

pesados como os de ônibus e caminhões, maiores rigores na quantidade mínima de metano existente na composição do gás se fazem necessários.

O suprimento do gás natural consumido no país provém de jazidas nacionais e de importação da Bolívia. “A cadeia produtiva no gás natural” interliga as atividades de exploração, desenvolvimento, produção, processamento, transporte e distribuição como ilustra a Figura 2-2.

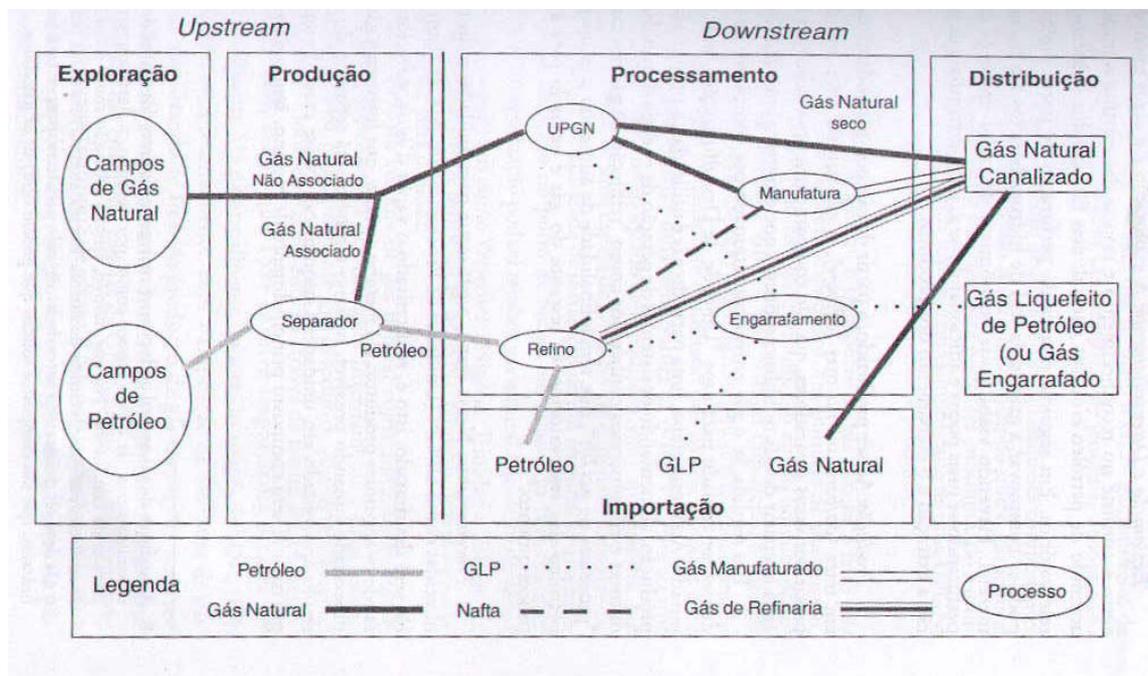


FIGURA 2-2. A cadeia produtiva do Gás Natural (SANTOS *et al.*, 2002)

Na etapa inicial de exploração, são realizados estudos para reconhecer as estruturas propícias ao acúmulo de petróleo e/ou gás natural. Uma vez descobertos os reservatórios, poços exploradores são perfurados, e havendo viabilidade econômica, os campos são desenvolvidos.

Durante a produção nos campos *onshore* (em terra) e *offshore* (no mar), o gás natural passa inicialmente por vasos separadores para retirar a água, os hidrocarbonetos que estiverem em estado líquido e as partículas sólidas como o pó, produtos de corrosão, entre outros. Se estiver contaminado por compostos de enxofre, o gás será então enviado para uma “Unidade de Dessulfurização”. O gás é utilizado ainda para aumentar a recuperação de petróleo dos reservatórios em processos chamados de *gas lift* e “reinação de gás nos campos”, além de alimentar os sistemas de geração de energia das unidades produtoras.

O gás não utilizado na produção segue para o processamento nas UPGN's onde inicialmente será retirado o vapor d'água (desidratado) e, em seguida, fracionado em metano e etano (quando é possível separar também o etano, o gás natural é denominado, gás seco); propano e butano (formando o gás liquefeito de petróleo – GLP) e um produto na faixa da gasolina, denominado C5⁺ ou gasolina natural.

O transporte de gás natural atualmente é realizado de forma direta através gasodutos, ou em casos muito específicos, por meio de cilindros de alta pressão, na forma de GNC – Gás Natural Comprimido. No estado líquido pode-se transportá-lo na forma de GNL (Gás Natural Liquefeito), onde seu volume é reduzido em cerca de 600 vezes. De um ponto de vista mais abrangente o gás natural pode ser transportado de formas indiretas, seja como eletricidade (*Gas to Wire (GTW)* – transporte através de linhas de transmissão de eletricidade), seja como produtos líquidos (*Gas to Liquids (GTL)*)– Líquidos Sintetizados de Gás Natural (LSGN) e/ou sólidos sintetizados (SANTOS *et al.*, 2002).

A etapa final do sistema é a distribuição, permitindo que o gás chegue ao consumidor residencial, industrial, comercial ou automotivo. Essa distribuição é

realizada em geral através de gasodutos em pressões entre 4 atm e 20 atm. Uma alternativa usada atualmente para regiões onde se tem uma pequena disponibilidade de redes de gás, é a sua distribuição a granel via GNL. O gás deve atender os padrões especificados por lei, contendo também o odorante para sua detecção em caso de vazamento, sendo importante para uma utilização adequada, a identificação do gás natural em relação a outros tipos de gases, o que é mostrado na Tabela 2-3.

TABELA 2-3. Comparações entre o gás natural e outros gases (SANTOS *et al.*, 2002).

	Gás natural	GLP	Gás de rua (manufaturado)	Gás de refinaria
Origem	Reservatório de petróleo e de gás não-associado	Refino do petróleo; UPGNs; plantas de GTL	Reforma catalítica de gás natural ou de nafta petroquímica	Processos de refino de petróleo
Peso molecular	17 a 21	44 a 56	16	24
PCS (em kcal/m³)	Rico=10900 Processado=9300	24000 a 32000	4300	10000
Densidade relativa	0,58 a 0,72	1,5 a 2,0	0,55	0,82
Principais componentes	Metano e Etano	Propano e Butano	Hidrogênio, metano nitrogênio, CO e CO ₂	Hidrogênio, nitrogênio, metano e etano
Principais usos	Comb.residencial, comercial, industrial, automotivo, geração de eletricidade Matéria prima para petroquímica	Combustível residencial, comercial, industrial, automotivo, Matéria prima para petroquímica	Combustível residencial, comercial e pequenas indústrias	Combustível industrial e Matéria prima para petroquímica

2.2 – GÁS NATURAL ADSORVIDO (GNA)

Uma das principais aplicações do gás natural é seu uso como combustível automotivo com vantagens na redução de emissões poluentes, custo mais baixo de manutenção e economia no consumo quando comparado com a gasolina. Contudo, sua baixa densidade energética volumétrica a temperatura ambiente (1L de GN nas CNTP renderá 0,04 MJ na combustão, enquanto 1 L de gasolina renderá 34,8 MJ) o torna pouco atrativo para essa aplicação. A solução alternativa mais usada mundialmente hoje é a compressão do GN em cilindros de alta pressão (GNC), porém esta opção apresenta, entre outras, a desvantagem do alto custo dos cilindros usados para a estocagem e no uso prático de GNC devido às altas pressões. A liquefação do GN também é possível (GNL) a temperaturas criogênicas (LOZANO-CATELLÓ ET AL, 2002a).

A tecnologia de Gás Natural Adsorvido (GNA) tem despontado na última década como uma alternativa promissora na estocagem de gás natural, oferecendo inúmeras vantagens com relação ao GNC e o GNL. A tecnologia de GNA baseia-se na adsorção de gás natural em materiais porosos a pressões relativamente baixas (3,5 – 4 MPa) que leva a benefícios como: uma boa flexibilidade no projeto, configuração e arranjo do tanque de armazenamento, maior segurança e uma redução nos custos com relação ao GNC e GNL.

A principal diferença entre sistemas de estocagem com gás natural e com metano puro é a necessidade de um dispositivo protetor (isto é, um leito de proteção) quando se estoca gás natural em um adsorvente poroso, devido à relevante quantidade de hidrocarbonetos no gás natural remanescente no leito de carvão durante a dessorção quando do descarregamento do gás. O leito protetor é construído com a colocação de um aquecedor interno no carvão e instalado em frente do leito adsorvente principal. O

leito protetor remove os componentes (C_4 e hidrocarbonetos mais altos, aromáticos e H_2O) da corrente gasosa de abastecimento, e então libera esses componentes de volta para a corrente gasosa usando o aquecedor interno. A maior desvantagem de um sistema GNA desse tipo é um fator de peso adicional (WEGRZYN E GUREVICH, 1996).

2.2.1 – COMPARAÇÃO DE TECNOLOGIAS DE ESTOCAGEM DE GÁS

WEGRZYN E GUREVICH (1996) fizeram comparações técnicas entre sistemas de estocagem por adsorventes, com gases liquefeitos e gás natural comprimido, e efetuaram estimativas dos custos associados ao reabastecimento, à compressão e ao adsorvente de gás natural. A Tabela 2-4 lista parâmetros de comparação de um tanque combustível equivalente a 36 litros de gasolina para três diferentes tipos de sistemas de estocagem de gás natural.

Apesar do sistema de GNL apresentar vantagem de tamanho e de peso com relação ao GNC e GNA, esse sistema requer um tanque criogênico a uma temperatura de $-170^{\circ}C$ e para ser utilizado deve ser “revaporizado” em equipamentos apropriados. Na aplicação como combustível veicular apresenta o problema de *boil-off* (“vaporização”) quando o veículo não estiver em funcionamento.

No laboratório, a medida da capacidade volumétrica de armazenamento (V/V) de um sistema GNC é realizada sob condições de equilíbrio, enquanto na prática a quantidade de combustível é realmente transferida em 5 minutos, de uma estação de reabastecimento a 24,8 MPa. Para o GNC, há aproximadamente 20% de diferença em termos de V/V entre o reabastecimento experimental e real. Essa perda é atribuída ao calor de compressão, onde, em resfriamento, o gás se estabiliza a uma pressão menor que 20,7 MPa.

TABELA 2-4. Comparação dos sistemas de estocagem GNC, GNL e GNA (WEGRZYN E GUREVICH, 1996).

	GNL	GNA (lab)	GNC (lab)	GNA (abasteci- mento rápido)	GNC (abasteci- mento rápido)
Temperatura (°C)	-170	25	25	25	25
Pressão (MPa)	0,35	4,5	24,8	4,5	24,8
Pressão (psig)	50	653	3600	653	3600
Compressibilidade	-	0,93	0,86	-	-
Densidade de estocagem	0,42	0,14	0,18	0,11	0,14
Estocagem volumétrica (V/V)	636	217	277	170	220
Dessorção volumétrica (V/V)	575	200	257	150	200
Peso do combustível (kg)	24,11	24,11	24,11	24,11	24,11
Volume do combustível (L)	55,7	141,9	93	177,7	140,1
Volume do tanque (L)	10	14,2	6	17,7	6
Peso do tanque vazio (kg)	25	57,6	78	72	118
Peso do carvão (kg)	-	105	-	106,6	-
Peso total do sistema (kg)	46,15	183,7	78	199,75	118
Volume total do sistema (L)	65,7	156,1	101	195,4	146

A Tabela 2-4 mostra uma redução da estocagem de GNA de 217 V/V para 170 V/V para abastecimento rápido, indicando que uma perda similar em capacidade de abastecimento também aconteceria para estocagem de GNA de valores laboratoriais. No caso do GNA, essas perdas tem sido tem sido identificado como obstrução de poros por

impurezas e calores de adsorção. Nesta linha de desenvolvimento, as pesquisas de adsorventes têm os seguintes objetivos principais: (1) manter em menos de 5% as perdas nos ciclos de reabastecimento devido às impurezas gasosas para operações acima de 100 ciclos; (2) ter um adsorvente que possa ser regenerado com um mínimo de tratamento de calor e vácuo; e (3) conseguir um reabastecimento de 80% em 5 minutos (WEGRZYN E GUREVICH, 1996).

Em geral sistemas de GNV têm um histórico de grande segurança. Nessa área o que preocupa é uma inesperada ruptura do tanque quando em resfriamento ou por colisão. Nesses casos, sistemas de gás natural comprimido (CNG) representam um risco potencial para pessoas e equipamentos porque a energia estocada no processo pode ser liberada através de uma rápida despressurização isentrópica. A principal diferença entre os sistemas de GNC e GNA é a pressão de estocagem. Sistemas de GNA operam a uma pressão seis vezes mais baixa com relação a um sistema de GNC. Essa redução da energia gasosa estocada representa uma vantagem significativa de segurança no caso de ruptura do tanque. Além da vantagem do sistema de pressão mais baixa do GNA ser econômico, outro benefício do GNA indica que as pressões baixas aplicadas possibilitam o uso de tanques conformáveis com melhor ajuste nas formas para o veículo, quando comparados ao uso de cilindros de alta pressão. WEGRZYN E GUREVICH (1996) mostraram que dois cilindros ocupam 57% do espaço de um recipiente retangular enquanto um tanque conformável cobre 75%. Outras áreas de importância, tais como a qualidade do gás, controle térmico para um completo enchimento, e a fração do empacotamento dos adsorventes, são sensíveis de melhoramentos com pesquisas e desenvolvimentos (WEGRZYN E GUREVICH, 1996).

2.2.2 – CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um dos mais importantes tipos de carvões industriais e são empregados em vários ramos da indústria, principalmente na área de controle da poluição e na purificação de produtos naturais e sintéticos. Nas aplicações com água, remove por adsorção compostos sintéticos e/ou naturais podendo ser usado na forma em pó, granular ou peletizada. São extremamente utilizados na purificação de gases e recuperação de solventes. Outra aplicação importante é o uso de peneiras molecular de carvão em sistemas para separação de componentes de misturas gasosas. Além destas, há muitas outras aplicações industriais e atualmente também tem sido alvo de estudos para aplicações em estocagem de gás natural. O carvão ativado é preparado pela carbonização e ativação de um grande número de matérias primas como:

- Carvão mineral tipo Lignito, Betuminoso e Antracito;
- Piche de petróleo;
- Polímeros especiais: Cloreto de Polivinilideno (PVDC), Saran (copolímero composto por 80 a 90% de Cloreto de Polivinilideno e o restante de Cloreto de Polivinil - PVC) e Poliacrilonitrilo (PAN);
- Materiais Lignínicos-celulósicos – Casca de coco e nozes, caroços de frutas e sementes;
- Madeira (Nó de pinho);
- Compósitos Carbono-Carbono.

A carbonização consiste no tratamento térmico (pirólise) do precursor em atmosfera inerte, onde se removem os componentes voláteis, preparando um material homogêneo de alto teor de carbono, porém com uma estrutura porosa pouco

desenvolvida, resultando em um produto com capacidade de adsorção muito baixa. Um carvão com uma grande capacidade de adsorção pode então ser obtido pela ativação do material carbonizado, ou seja, o material carbonizado é submetido a reações secundárias por um agente de ativação. Deseja-se nesse processo o controle das características básicas do material como distribuição de poros, área superficial específica, atividade química da superfície, etc.

A ativação pode ser física ou química. A ativação química consiste na ação desidratante de certas substâncias, tais como ácido fosfórico ou cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado e posterior carbonização na faixa de 400 a 800°C. Em seguida, procede-se à remoção dos agentes químicos, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do $ZnCl_2$ e neutralização no caso do H_2PO_4), que expõe a estrutura porosa do carvão ativado. A ativação física consiste na reação de gaseificação do carvão com gases contendo oxigênio combinado (geralmente H_2O e CO_2 ou misturas de ambos) com o carvão. Ambos comportam-se como agentes oxidantes moderados na faixa de 800 a 1000°C.

2.2.3 - CARVÃO ATIVADO NA ESTOCAGEM DE GÁS NATURAL

Na aplicação de materiais adsorventes para estocagem de gás natural a pressões relativamente baixas (3,5 MPa a 4 MPa), um máximo de densidade gasosa se caracteriza como objetivo no sentido de se maximizar o volume de estocagem de gás por unidade de volume do vaso de estocagem (V/V). LOZANO-CASTELLÓ et al. (2002a) afirmam, após uma série de estudos, que há um consenso geral que os requisitos necessários para um bom adsorvente são:

- 1- alta capacidade de adsorção;

- 2- alta taxa de adsorção/dessorção;
- 3- predominância de microporos com geometrias em torno de 0,8nm de largura (isto é maior que a espessura de duas moléculas de metano), visando a maximização da disponibilidade de armazenamento (*deliverability*) a temperatura ambiente;
- 4- alta densidade de empacotamento (*packing density*), para garantir que a capacidade de estocagem e a densidade energética, em uma base volumétrica sejam altas;
- 5- baixo calor de adsorção e alta capacidade calorífica para minimizar as mudanças durante os processos de adsorção e dessorção;
- 6- elevada hidrofobicidade;
- 7- baixo custo para o uso final.

Muitos trabalhos na literatura têm investigado principalmente duas classes de adsorventes para armazenamento de gás natural: zeólitas e carvões ativados. Apesar das zeólitas terem densidades de empacotamento relativamente mais altas quando comparadas com carvões ativados, possuem baixo volume de microporos para essa aplicação, são extremamente hidrofílicas e podem perder suas capacidades de adsorção do metano com o tempo devido a adsorção preferencial pela umidade. Foi mostrado que carvões ativados são excelentes adsorventes, apresentando as mais altas densidades energéticas e conseqüentemente as mais altas capacidades de estocagem (LOZANO-CASTELLÓ et al., 2002a).

Carvões com grandes volumes de microporos são adsorventes recomendados para armazenamento de gás natural. As estruturas de microporos nos carvões são geralmente criadas pela remoção de átomos de carbono no processo de ativação. O controle da porosidade neste processo envolve otimizações operacionais relacionando formações de microporos versus aparecimentos de meso e macroporos, com volumes significativos. Portanto, uma evolução da ativação além do ponto ótimo produzirá um decréscimo na densidade de empacotamento, não só devido ao crescimento do volume de microporos, mas também ao desenvolvimento de meso e macroporosidade. A densidade de empacotamento torna-se então um parâmetro crucial para aplicações em estocagem de gás natural (metano) executadas com carvões ativados em cilindros. Quanto maior a quantidade de carvão no cilindro, maior o volume de gás estocado. Carvões com áreas superficiais muito altas possuindo baixas densidades de empacotamento, têm altas capacidades adsorptivas por unidade de massa, mas podem estocar menos metano que alguns carvões com áreas superficiais menores. Conseqüentemente o carvão ideal nessa aplicação é aquele com uma ótima combinação entre elevados volumes de microporos e densidade de empacotamento. Tradicionalmente a adsorção tem sido avaliada em uma base mássica, mas com vistas ao objetivo do armazenamento do gás, deve ser medida também numa base volumétrica. Diretamente relacionada com essas duas propriedades está a distribuição dos tamanhos dos poros. Quanto mais dispersa a distribuição do tamanho dos poros, mais baixa é a densidade da fase adsorvida. Tem-se, neste caso, a presença de poros com outros tamanhos que não aqueles adequados para adsorção do metano (LOZANO-CASTELLÓ et al., 2002a).

A importância da análise da capacidade de adsorção numa base volumétrica está ilustrada nas Figuras 2-3 e 2-4 provenientes do trabalho de QUINN E MACDONALD (1992).

Um reservatório com um adsorvente pode ser visto como sendo dividido em quatro partes diferentes, assim identificadas:

- 1- o espaço vazio entre as partículas de carvão;
- 2- o volume de macroporos, que pode ser considerado como espaço vazio ;
- 3- o volume ocupado pelos átomos de carbono ;
- 4- a região microporosa onde a adsorção ocorre conduzindo a um correspondente crescimento na densidade do gás.

A Figura 2-3 mostra a utilização de um recipiente de estocagem para três carvões similares àqueles cujas isotermas estão apresentadas na Figura 2-4.

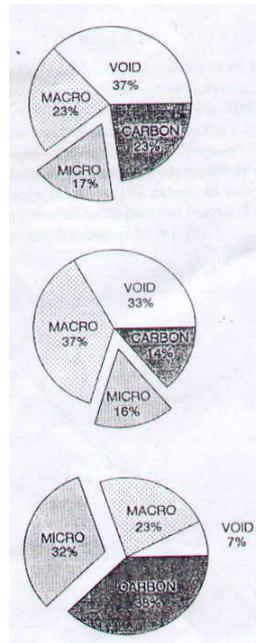


FIGURA 2-3. Utilização de um recipiente de estocagem (QUINN E MACDONALD, 1992).

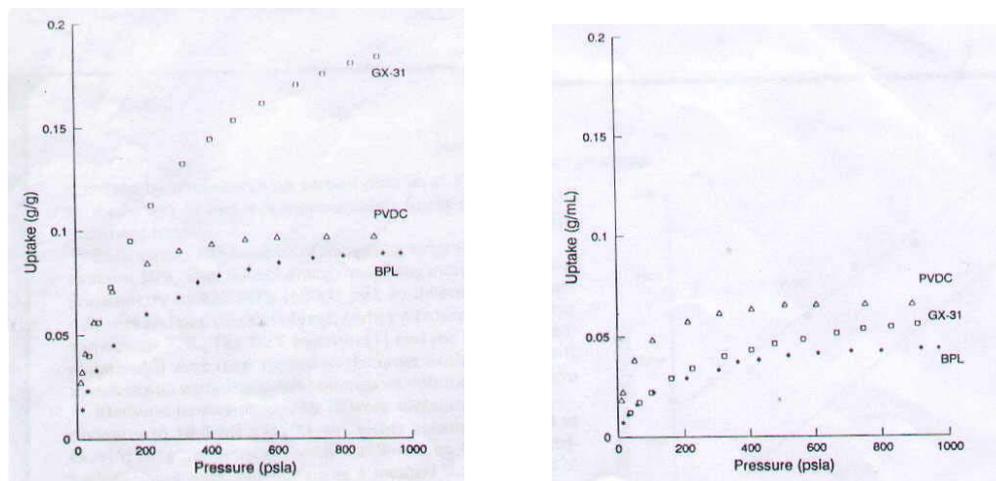


FIGURA 2-4. (a) Isotherma do metano a 298K numa base mássica; (b) isoterma do metano a 298K numa base volumétrica. (QUINN E MACDONALD, 1992).

Observa-se nas figuras 2-3 e 2-4 uma larga percentagem de espaço (vazio+macroporos), 60% para o carvão BPL e 70% para o carvão AX-21, onde a densidade do metano será apenas a do gás comprimido. No caso do carvão Saran B, há

uma redução de 30% porque as partículas na forma monolítica foram usadas. Então, quando a isoterma da Figura 2-4a é considerada de um ponto de vista volumétrico, emerge uma perspectiva muito diferente, ilustrada na Figura 2-4b. O adsorvente GX-31, por causa da sua baixa densidade de empacotamento, estoca menos metano que o carvão (Saran) PVDC (Cloro de Polivinilideno). As densidades de empacotamento foram 0,30, 0,49, e 0,68 para os carvões GX-31, BPL, e PVDC respectivamente. Isso evidencia que uma alta adsorção de metano por unidade de massa de carvão não é necessariamente a melhor para aplicações onde uma alta densidade de estocagem é necessária.

2.3 – CARACTERÍSTICAS DA ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície decorrente da aderência de moléculas de um componente de uma fase fluida sobre a superfície do sólido adsorvente. O processo tem origem nas forças atrativas entre as moléculas e a superfície do sólido adsorvente, tratando-se de um fenômeno espontâneo, ocorrendo com diminuição de energia livre superficial (ΔG). Como a molécula adsorvida possui menor liberdade rotacional que a molécula na fase fluida, a variação de entropia (ΔS) envolvida é necessariamente negativa. Da equação (2-1), impõe-se que a variação da entalpia molar (ΔH) seja negativa, ou seja, a adsorção é um processo exotérmico.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-1)$$

A redução de energia de uma molécula de um fluido qualquer na vizinhança de uma superfície sólida é consequência da sua interação com os átomos, ou moléculas (da superfície) e ocasiona a tendência de aumento da densidade molecular na superfície do sólido, em comparação ao fluido livre. As forças de adsorção envolvidas dependem

diretamente da natureza tanto do sólido como do adsorbato, e podem ser classificadas em três tipos:

- forças dispersão-repulsão (Van Der Waals);
- forças eletrostáticas (polarização, dipolo e quadripolo);
- forças de interação sorbato-sorbato.

A contribuição de forças tipo Van Der Waals está sempre presente, enquanto as contribuições eletrostáticas e de interação entre moléculas do sorbato dependerão do sistema adsorvente/adsorbato.

A adsorção física, ou fisissorção, que constitui o princípio de vários processos de separação e purificação, é um fenômeno reversível, não-específico, e normalmente ocorre com a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. As energias liberadas são relativamente baixas (da ordem de 5 a 10 kcal/mol) quando comparadas àquelas liberadas na adsorção química. Os processos de separação de componentes de misturas por adsorção normalmente baseiam-se na adsorção física, em virtude de sua reversibilidade, o que facilita a recuperação dos componentes adsorvidos.

O papel do adsorvente é prover a área superficial requerida para a adsorção seletiva das espécies preferencialmente adsorvidas. É desejável que o adsorvente tenha não só elevada seletividade pelo componente a ser separado, mas também grande capacidade de adsorção. Atendendo a estes requisitos, os adsorventes mais utilizados industrialmente são materiais porosos. Estes sistemas podem ser classificados segundo a dimensão de seus poros. Estes poros podem ser classificados em 3 principais categorias,

de acordo com a IUPAC:

- microporos: $< 20 \text{ \AA}$
- mesoporos: $20 - 500 \text{ \AA}$
- macroporos: $> 500 \text{ \AA}$.

Com base na classificação apresentada, busca-se estabelecer correspondência com os efeitos de adsorção. Nos sistemas microporosos, a interação potencial é significativamente mais alta do que em sistemas com poros maiores. A proximidade das paredes, superficiais nos sistemas microporosos conduz a que a quantidade adsorvida seja proporcionalmente aumentada. Nos sistemas mesoporosos, ocorre a condensação capilar, efeito destacado através do laço de histerese característico de suas isotermas. Os sistemas macroporosos normalmente apresentam pouca área superficial em relação ao volume poroso e, portanto, oferecem menor contribuição na capacidade de adsorção. A estrutura de microporos tem como papel principal, facilitar o transporte de adsorbatos no interior dos adsorventes até os sítios adsortivos propriamente ditos.

Isotermas de equilíbrio de adsorção relacionam a concentração do sorbato na fase fluida e adsorvida a uma dada temperatura. Informações obtidas a partir de isotermas de adsorção permitem identificar materiais adsorventes e quantidades totais necessárias para a operação de certo processo.

As principais isotermas que resultam da adsorção física podem ser convenientemente agrupadas em 5 classes – isotermas dos tipos I, II, III, IV e V. Tal classificação foi proposta inicialmente por Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT), referidas também como de Brunauer, Emmett e Teller (BET), ou

simplesmente classificação de Brunauer (GREGG, 1982). As formas dessas isotermas podem ser visualizadas na Figura 2-5.

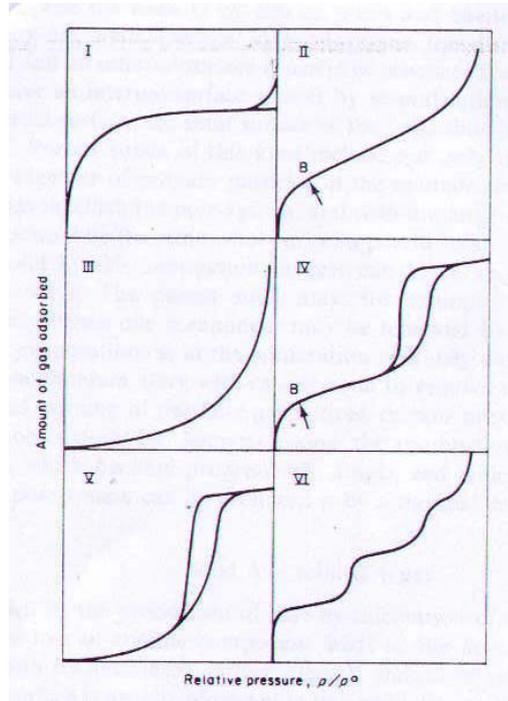


FIGURA 2-5. Classificação de Brunauer para isotermas de adsorção (GREGG, 1982).

Para cobrir toda a faixa de concentrações até a saturação da fase sólida, o modelo mais simples utilizado para representar a adsorção física em monocamada é o modelo clássico de Langmuir (1915), que normalmente representa bem as isotermas do tipo I:

$$\theta = \frac{q}{q_{sat}} = \frac{K_{eq}P}{1 + K_{eq}P} \quad (2-2)$$

O modelo pressupõe a existência de um número bem definido e localizado de

sítios de adsorção (q_{sat}), todos energeticamente equivalentes, onde apenas uma molécula é adsorvida por sítio sem qualquer interação com moléculas adsorvidas em sítios de adsorção vizinhos. O parâmetro $\theta = q/q_{sat}$ indica a fração de cobertura da superfície do adsorvente. A isoterma de Langmuir para baixas concentrações reduz-se naturalmente a Lei de Henry, uma vez que:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{q}{p} = K_{eq} \cdot q_{sat} = K_H \quad (2-3)$$

A linearização da isoterma de Langmuir pode ser escrita na forma da equação (2-4) a qual permite estimar de maneira simples os parâmetro K_{eq} e q_{sat} , a partir de dados experimentais de p (pressão parcial do sorbato na fase fluída) e q (concentração na fase adsorvida). Estes parâmetros possibilitam uma estimativa da constante de equilíbrio da lei de Henry (K_H) e da capacidade máxima de adsorção de um dado sistema sorbato/adsorvente (q_{sat}), utilizando apenas os dados de equilíbrio obtidos experimentalmente.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{sat}} + \left(\frac{1}{K_{eq} \cdot q_{sat}} \right) \cdot \frac{1}{p} \quad (2-4)$$

Variações e extensões da isoterma de adsorção de Langmuir são encontradas, como o modelo de BET (Eq. 2-5) que leva em conta a adsorção em múltiplas camadas. A mais conhecida forma modificada da isoterma de Langmuir é a conhecida isoterma de Langmuir-Freundlich (Eq. 2-6) aplicadas na adsorção de superfícies energeticamente heterogêneas.

$$\frac{q}{q_{sat}} = \frac{K_{eq} \frac{P}{P_{sat}}}{1 - \frac{P}{P_{sat}} \left(1 - \frac{P}{P_{sat}} + K_{eq} \frac{P}{P_{sat}} \right)} \quad (2-5)$$

$$\frac{q}{q_{sat}} = \frac{K_{eq} P^n}{1 + K_{eq} P^n} \quad (2-6)$$

2.4 – PRINCIPAIS RESULTADOS DA LITERATURA

Na última década, inúmeras pesquisas têm sido realizadas no sentido de melhorar a capacidade adsortiva de carvões ativados para aplicação em estocagem de gás natural, e conseqüentemente, viabilizar comercialmente a tecnologia de GNA. Os principais trabalhos foram referenciados incluindo os procedimentos de preparação dos carvões ativados e suas características texturais assim como os resultados obtidos em termos de capacidade adsortiva.

QUINN E MACDONALD (1992) prepararam duas séries de carvões: uma série tendo como precursor o homopolímero *Dow Saran A* (PVDC) em *pellets* cilíndricos e a segunda série a casca de coco (CNS). A série PVDC foi ativada com vapor e a série CNS usando CO₂. O grau de ativação foi tomado como o percentual de peso perdido durante o tratamento com vapor e CO₂. Isso é referido como o percentual de *Burn-off* (BO) que foi utilizado também nos trabalhos subseqüentes. QUINN E MACDONALD (1992) observaram em seus resultados que embora houvesse um crescimento da adsorção do metano por unidade de massa de carvão, do ponto de vista volumétrico não houve ganhos significativos devido ao decréscimo na densidade do carvão com o aumento do *Burn-off*. A maior capacidade adsortiva mássica foi alcançada com a série PVDC: 0,15g/g_{carvão} equivalentes a 0,115g/cm³_{carvão} e 172V/V.

ALCAÑIZ-MONGE et al. (1997) estudaram a estocagem de metano em duas séries de fibras de carvão ativado (ACF) preparadas pela ativação com CO₂ e vapor de uma fibra de carvão baseada em piche de petróleo. O trabalho correlacionou a capacidade de estocagem do metano com as propriedades texturais dos poros. A série ativada com vapor produziu volumes microporosos mais baixo que a série ativada com CO₂. A amostra ACF 73, ativada com CO₂ a 73% de *burn-off*, alcançou capacidade de estocagem de 163 V/V e Disponibilidade de 143 V/V, possuindo densidade de empacotamento de 0,7 g/cm³, 2400 m²/g área de BET e volume microporoso de 0,98 cm³/g. BRADY et al. (1996) testaram pneus descartados como possível precursor para produção de carvão ativado promovendo a ativação física por vapor. A amostra de melhor performance obteve capacidade volumétrica de 45 V/V com área BET de 545 m²/g, densidade de empacotamento igual a 0,24 g/cm³ e volume microporoso de 0,18 cm³/g. Tal resultado, no entanto, mostrou capacidades de estocagem 60% menores que o carvão ativado comercial BPL (75V/V) com área BET de 1000 m²/g, densidade de empacotamento igual a 0,45 g/cm³ e volume microporoso de 0,47 cm³/g.

SUN et al. (1996) produziram carvões granulares por ativação química com KOH e física por vapor tendo como precursor um carvão mineral betuminoso de Illinois (IBC-106). A amostra ativada fisicamente (amostra 3) foi submetida a pré-oxidação a 225°C por 4h e temperatura de pirólise de 825°C por 3h. A amostra ativada quimicamente (amostra 4) foi realizada na proporção de KOH/carvão de 1:1 e teve temperatura de pirólise de 800°C por 30 minutos. Capacidade de adsorção de 76 V/V foi alcançada pela amostra 3 com área BET de 1056 m²/g, densidade aparente igual a 0,44 g/cm³ e volume microporoso de 0,41 cm³/g, enquanto a amostra 4 obteve capacidade de adsorção de 68 V/V com área BET de 1478 m²/g, densidade aparente

igual a $0,27 \text{ g/cm}^3$ e volume microporoso de $0,62 \text{ cm}^3/\text{g}$. Pode-se observar que embora a amostra 4 apresenta área BET e volume microporo maiores que a amostra 3, devido a sua baixa densidade forneceu uma capacidade de adsorção mais baixa. Quando a amostra 3 foi triturada da faixa de -20 + 100 mesh para -325 mesh, sua capacidade de adsorção aumentou de 76V/V para 103V/V pelo conseqüente aumento da sua densidade aparente. MACDONALD E QUINN (1998) produziram carvão pela combinação do carvão AX-21 e cloreto de polivinilideno (PVDC) na forma monolítica, e subseqüente pirólise até 700°C . O PVDC foi obtido como um copolímero na forma de látex. Quatro diferentes látexes foram usados. Os compostos demonstraram que os polímeros de látex podem ter penetrado nos espaços inter-particulares dos carvões ativados, permanecendo depois da pirólise, eliminando portanto os espaços inúteis, que dificultam a possibilidade de maximizar a capacidade de estocagem numa base volumétrica. Capacidade de adsorção de $0,11 \text{ g/g}$ ($0,08 \text{ g/cm}^3$) foi alcançada pelo látex Daran 220 (W. R. Grace & Co.) na mistura com 60% de AX-21. Disponibilidade de 140V/V foi obtida pelo látex Saram 159 (Dow Chemical Co.) no mesmo percentual de mistura.

CHEN et al. (1997) propuseram um modelo tendo em vista calcular a influência da espessura das paredes dos poros na capacidade de adsorção volumétrica de metano. Os autores usaram carvões ativados quimicamente com KOH para validação de seu modelo. O carvão utilizado é produzido de microesferas de meso-carvão (MCB) da *Kawasaki Steel Corporation* (Japão). A ativação com KOH é realizada na proporção de 4KOH:1MCB em um forno a 800°C sob atmosfera de N_2 . A partir das amostras ativadas com KOH a diferentes graus de *Burn-off*, amostras monolíticas foram preparadas a 150°C usando uma resina fenólica (FRD3656 da *Borden (UK) Ltd.*) e em seguida aquecidas a 800°C em N_2 por 1 hora. A amostra na forma de pó (MCB-48P)

obteve capacidade de estocagem de 129 V/V com área BET de 2978 m²/g, densidade de empacotamento de 0,27 g/cm³ e volume microporoso de 1,48 cm³/g, enquanto a amostra monolítica (MCB-48M) obteve capacidade de estocagem de 164 V/V com BET de 2145 m²/g, densidade de empacotamento igual a 0,58 g/cm³ e volume microporoso de 0,96 cm³/g. Como também demonstraram os resultados de Sun et al. (1996), a densidade do carvão ativado influenciou no aumento da capacidade de estocagem. Embora a amostra MCB-48P apresente BET e volume microporo superiores a amostra MCB-48M, a última obteve maior capacidade de estocagem devido a sua mais alta densidade de empacotamento.

INOMATA et al. (2002) avaliaram a capacidade de adsorção de *pellets* de carvão ativado sem o uso de agentes ligantes. Foi usada como matéria-prima microcristais de celulose. A matéria-prima foi lentamente carbonizada até 800°C sob atmosfera de N₂ com fluxo de 500 cm³/min em forno elétrico por 6 horas. Após esse período, foi ativada fisicamente por aquecimento de 800°C até 900°C em CO₂. As amostras foram diferenciadas pela compressão na formação dos *pellets* e pelo tempo de ativação (6 a 19 horas). Dentro das mesmas condições de tratamento térmico, observou-se um decréscimo na área superficial total (BET) com o aumento na pressão de compressão enquanto a densidade das amostras em *pellets* cresceu. A amostra com BET de 2340 m²/g, densidade aparente de 0,56 g/cm³ (2,3 vezes maior que a amostra em pó) e volume microporoso de 0,98 cm³/g apresentou a mais alta capacidade de estocagem, 164 V/V a 298K e 3,5MPa, com pressão de compressão igual a 1t/cm² e tempo de ativação de 19 horas.

LOZANO-CASTELLÓ et al. (2002a) prepararam uma série de amostras a partir de um antracito espanhol usando KOH como agente ativante, variando a razão

KOH/carvão (2:1, 3:1, 4:1 e 5:1), tempo (1-4 horas) e temperatura de pirólise (700-950°C). Os mais altos valores de capacidade de estocagem e disponibilidade relatados pela literatura, para amostras em pó, até então, foram alcançadas nesse trabalho de LOZANO-CASTELLÓ et al. (2002a), tendo a amostra, denominada KUA31752, atingido valores de 155 V/V e 145 V/V respectivamente. Esta foi tratada com KOH na razão de 3:1, na temperatura de pirólise de 750°C por 2 horas. A influência da distribuição dos tamanhos dos microporos, adicionalmente à densidade de empacotamento e volume microporoso, foi avaliada pela diferença entre os volumes de microporos calculados das isothermas com N₂ e CO₂ ($V_{DR\ N_2} - V_{DR\ CO_2}$). Foi observado que a amostra KUA51751 (5 KOH/ 1 carvão), que possui volume microporoso mais alto que a amostra KUA31751, apresentou capacidade de adsorção menor. Isso ocorreu devido a grande distribuição dos tamanhos dos microporos para esta amostra, refletido pela maior diferença entre $V_{DR\ N_2} - V_{DR\ CO_2}$.

CASA-LILLO et al. (2002) estudaram as propriedades de peneiras moleculares de fibras de carvão ativado modificadas pelo tratamento térmico com metano, produzindo uma série de amostras a partir de fibras de carvão de piche de petróleo que exibiram rápidas cinéticas de adsorção para o metano e CO₂, e altas seletividades na separação desses gases. Os resultados indicaram que o tratamento térmico da amostra com metano a 900°C, depositou carbonos dentro da porosidade das fibras de carvões ativados reduzindo o volume total de poros e melhorando a cinética de separação (CO₂/CH₄). No entanto, a capacidade de adsorção mássica das amostras diminuiu com relação à amostra original sem o tratamento com CH₄. A capacidade adsortiva mássica da amostra ACF 39 1173 0 (tratada com metano a 1173K e 39% de *Burn-off*) foi de 0,0429 g/g, com área BET de 1049 m²/g e volume de microporos de 0,5 cm³/g. O

trabalho não avaliou a densidade de empacotamento das amostras e sua capacidade adsortiva numa base volumétrica (V/V).

ZHOU et al (2002), a partir de indícios da literatura de que a pré-adsorção de água em carvões ativados poderia melhorar sua capacidade de estocagem de gás natural, compararam a capacidade de adsorção de carvões secos e pré-adsorvidos em água com diferentes conteúdos na faixa de 275-283K e pressões até 11MPa. ZHOU et al. (2002) observaram aumentos de até 63% na capacidade de adsorção dos carvões úmidos com relação aos carvões secos, e atribuíram tal fenômeno à formação de hidratos de metano. As isotermas dos carvões úmidos não são do tipo I, características de carvões microporosos secos, apresentando um ponto de inflexão em torno de 4MPa, pressão esta um pouco maior que a pressão de formação de hidratos de metano (3,23MPa). A maior capacidade de adsorção foi encontrada na amostra com $R_w=1,4$ (razão do peso de água com relação a amostra seca) à 275K, com 0,3174 g/g (200V/V) na pressão de 9,26MPa. A amostra apresentou área BET de 1800m²/g, densidade aparente de 0,7g/cm³ (a mesma a mostra seca obteve densidade aparente de 0,33g/cm³). O precursor usado foi o *casca de coco*, ativado fisicamente.

PERRIN et al. (2003) deram prosseguimento à análise da influência da umidade sobre a adsorção de gás natural em carvões ativados similares àqueles utilizados por ZHOU et al. (2002), ambos partindo da casca de coco ativado fisicamente com vapor a vários graus de *burn-off*. Obtiveram capacidades de adsorção na faixa de 180 V/V - 230 V/V para os carvões úmidos enquanto os carvões secos apresentaram capacidades de adsorção na faixa de 110 V/V - 160V/V, a 2°C e 8MPa. A amostra de melhor performance foi aquela identificada como *Picazine* com capacidade volumétrica de 227 V/V, área superficial BET de 1967 m²/g, volume microporoso de 0,65 cm³/g e densidade de empacotamento de 0,54 g/cm³.

As Figuras 2-6 e 2-7, publicadas nos trabalhos de ZHOU et al. (2002) e PERRIN et al. (2003), respectivamente, mostram as isotermas de adsorção para os carvões ativados secos e úmidos, evidenciando formas e capacidades adsorptivas diferentes.

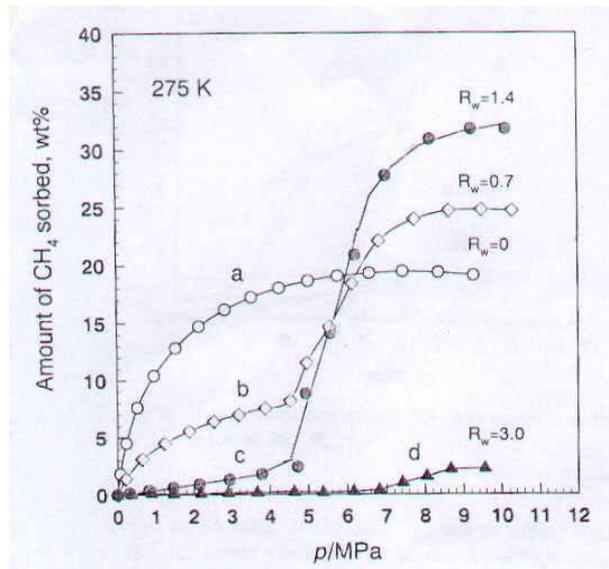


FIGURA 2-6. Isotermas do metano para carvões ativados secos e úmidos. (Zhou et al., 2002).

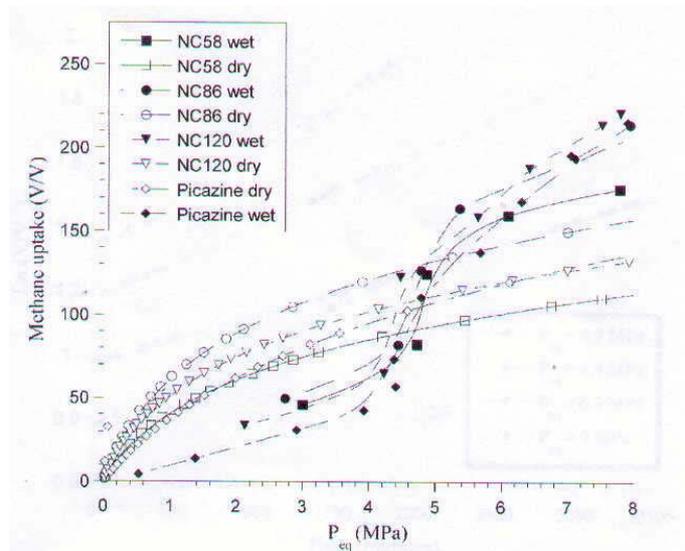


FIGURA 2-7. Isotermas do metano para carvões ativados secos e úmidos. (Perrin et al., 2003).

As Tabelas 2-5 e 2-6 resumem os resultados descritos anteriormente.

TABELA 2-6. Principais resultados da literatura para adsorção de Gás Natural em carvão ativado.

Carvão	Ativação	BET m²/g	VN₂⁽¹⁾ cm³/g	Capacidade Adsorptiva	Autores
PVDC Carbon	Física: Vapor- N ₂ até 1073K	1700	0,8	0,15 g/g (0,11g/cm ³)	QUINN E MACDONA
CNS Carbon	Física: CO ₂ até 1123K	1600	0,7	0,11 g/g (0,07g/cm ³)	QUINN E MACDONA
CFC 73	Física: CO ₂	2400	0,98	163 V/V	ALCAÑIZ- MONGE et
T3 Carbon	Física – Vapor 800°C/3h	545	0,18	45 V/V	BRADY et al., 1996
BPL⁽²⁾	-	1000	0,47	0,06g/g (75V/V)	BRADY et al., 1996
Amostra 3	Física: Vapor 825°C/3h	1056	0,41	0,061g/g (76V/V)	SUN et al., 1996
Amostra 4	Química: KOH 1/1	1478	0,62	0,0903g/g (68V/V)	SUN et al., 1996

(1) Volume de microporos determinado por isoterma de N₂.

(2) Carvão comercial usado pelo autor para fins comparativos.

TABELA 2-7. Principais resultados da literatura para adsorção de Gás Natural em carvão ativado.

Carvão	Ativação	BET m²/g	VN₂⁽¹⁾ cm³/g	Capacidade Adsortiva	Autores
PVDC/AX-21	Pirólise leve por 24h até	1800	-	0,11g/g (0,08g/cm ³)	MACDONA LD E
MCB – 48P	Química KOH 4:1 - Pirólise	2978	1,48	0,248g/g (129V/V)	CHEN et al., 1997
MCB– 48M	Aquecimento 800°C/1h	2145	0,96	0,16g/g (164V/V)	CHEN et al., 1997
Amostra 6	Física: CO ₂ – 1173K	2340	0,98	164V/V	INOMATA et al., 2002
KUA31752	Química: KOH 3:1 –	3355	1,53	155V/V	LOZANO- CASTELLÓ
ACF 39 1173 0	Física: CO ₂ – 1157K	1049	0,50	0,0429g/g	CASA- LILLO et al.,
Amostra R_w=1,4	Ativação Física +	1800		0,3174g/g (200V/V)	ZHOU et al., 2002
Picazine	Ativação Física +	1967	0,65	0,1504g/g (227V/V)	PERRIN et al., 2003

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A aplicação de metodologia de avaliação de materiais adsorventes com potencial para armazenamento de gás natural recorre à utilização de técnicas para determinação da capacidade adsortiva desses adsorventes e dos parâmetros de equilíbrio e cinéticos do processo adsortivo do gás. As técnicas mais utilizadas na determinação dos parâmetros de equilíbrio dos gases são técnicas gravimétricas, volumétricas e barométricas. Quando da aplicação de técnicas gravimétricas a variação na massa do adsorvente é medida como função da pressão parcial do gás. Recorrendo-se às técnicas volumétricas e barométricas mede-se a quantidade de gás adsorvida a partir de mudanças no volume ou na pressão do gás, respectivamente (LINDERS, 1999).

Na presente pesquisa, seis amostras de carvões ativados foram avaliadas pela técnica barométrica. Cinco destes carvões são de procedência nacional, produzido pelo Laboratório de Carvão Ativado da UFPB, e um sexto carvão é comercial. Os carvões nacionais tiveram como precursor o endocarpo de coco da baía (quenga de coco).

A Tabela 3-1 apresenta um resumo dos procedimentos de obtenção e das características texturais dos carvões ativados sob avaliação. O pré-tratamento da matéria prima inclui o percentual do agente ativante com relação à massa do precursor e o período em que o carvão foi impregnado com o agente ativante na estufa ou chapa aquecedora. Na coluna de pirólise entende-se que a notação 750/10/2:00 refere-se às variáveis de processo significando que a temperatura mais elevada foi de 750°C, a razão de aquecimento usada foi de 10°C/min e que após ter atingido 750°C, o carvão permaneceu nesta temperatura por 2 horas.

TABELA 3-1. Parâmetros de ativação e características texturais dos carvões ativados avaliados.

Adsorvente	Agente ativante	Pré-Tratamento	Pirólise	BET (m ² /g)	Volume microporos (cm ³ /g)	Volume Poroso Total (cm ³ /g)
EDK ½	50% KOH	300°C/3h chapa aquecedora	750/10/2:00	424,7	0,20	-
EDK ¾ 750	75% KOH	300°C/3h chapa aquecedora	750/10/2:00	362,2	0,14	0,21
EDK ¾ 800	75% KOH	Estufa 3h 100°C	800/10/2:00	319,8	0,11	0,15
CAQ 91R	ZnCl ₂	Aquecimento 80°C/30min – 110°C/evaporação água	450/2/2:00	1584,0	0,56	0,91
2 ED/RG	75% KOH	300°C/3h chapa aquecedora	800/10/2:00	720,6	0,27	0,37
Mesh 10x35US	-	-	-	1644,0	0,13	-

3.1 – OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

Todas as amostras analisadas foram, previamente, tratadas em estufa a 100 °C por 24 h para a remoção da umidade. O gás metano (White Martins) com 99,5 % de pureza foi utilizado como adsorvato assumindo inicialmente o gás natural como o metano puro. Os ensaios de adsorção foram realizados a temperatura ambiente $29 \pm 1^{\circ} \text{C}$ e pressões iniciais de 0,69 MPa, 1,38 MPa, 2,76 MPa, 4,14 MPa; 5,52 MPa; 6,89 MPa; 8,27 MPa. Foram também realizados ensaios de adsorção com um gás natural sintético (White

Martins) assumindo o gás natural como uma mistura composta de 80% de metano, 12% de etano e 8% de propano. Estes ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente $29 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e pressão inicial de 4,14 MPa. As operações do processo adsortivo, para obtenção dos dados cinéticos e de equilíbrio, foram conduzidas no sistema fechado gás-sólido (Figura 3-1) cujo esquema está apresentado na Figura 3-2



FIGURA 3-1. Sistema adsortivo gás-sólido em batelada.

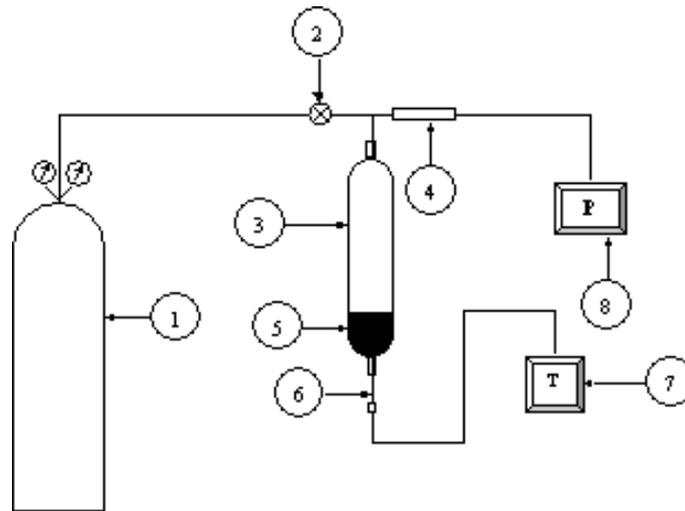


FIGURA 3-2. Esquema do sistema adsorptivo gás-sólido em batelada; (1) cilindro de gás metano; (2) válvula reguladora de fluxo (3) cilindro contendo carvão ativado; (4) transdutor de pressão; (5) carvão ativado; (6) termopar; (7) indicador de temperatura; (8) indicador de pressão.

A operação do processo foi conduzida de modo que o gás foi injetado até a pressão desejada no cilindro, em aço inoxidável, de volume $0,0005\text{m}^3$ contendo $30,00\text{g}$ de carvão. Após esta operação, procedia-se o fechamento da válvula de alimentação de gás. A pressão e a temperatura, ao longo do tempo, foram medidas, respectivamente, através de um transdutor de pressão e de um termopar, ambos conectados nas extremidades do cilindro que armazenava o adsorvente. A quantidade de gás adsorvida por unidade de massa adsorvente foi calculada de acordo com a equação (3-1),

$$q = \frac{\Delta P V_G M}{R T m_c} \quad (3-1)$$

na qual que ΔP é a variação de pressão, a partir da pressão inicial medida, V_G é o volume ocupado pelo gás e m_c a massa do carvão ativado. O processo cinético

experimental foi conduzido até o completo estabelecimento do equilíbrio adsorptivo gás-sólido. Os ensaios foram realizados em duplicata.

3.2 – DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE EMPACOTAMENTO

A densidade de empacotamento das amostras foi determinada pelo peso e volume “empacotado”. 10g de amostra foram pesadas em balança analítica e introduzida em uma proveta graduada de 50 mL. Em seguida, a proveta foi submetida a leves batidas até que não fossem observadas variações no volume. Dividindo-se a massa pesada por este volume, calcula-se a densidade de empacotamento de cada amostra.

3.3 – DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO

A porosidade de um leito adsorvente pode ser determinada pela relação:

$$\varepsilon = 1 - \rho_{emp} (V_s + V_p) \quad (3-2)$$

onde,

V_s = volume específico do sólido adsorvente

V_p = volume específico dos poros

ρ_{emp} = densidade de empacotamento do adsorvente

3.4 – DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE VOLUMÉTRICA DE ARMAZENAGEM

A capacidade adsorptiva numa base volumétrica (Q_{Vol}), definida aqui como a quantidade total de gás armazenada no leito adsorvente por unidade de volume do vaso (g/cm^3), foi calculada. Tendo sido utilizado o método Barométrico na obtenção dos dados experimentais, a massa do gás adsorvido (m_{Ads}) em um vaso de volume V , foi calculada a partir da variação de pressão inicial, no momento em que se fecha a válvula

de alimentação do gás, e a pressão final de equilíbrio termodinâmico à temperatura ambiente (Eq. 3-3).

$$m_{Ads} = \frac{\Delta PV_G M}{RT} \quad (3-3)$$

Deve ser considerado o gás comprimido armazenado nos espaços intraparticulares e nos meso e macroporos do adsorvente (m_{GNC}) que pode ser calculado pela equação 3-4

$$m_{GNC} = \frac{\Delta PMV_{GNC}}{RT} \quad (3-4)$$

onde V_{GNC} é dado pela equação 3-5.

$$V_{GNC} = \varepsilon V + (V_P - V_{micro}) \rho_{emp} V \quad (3-5)$$

A massa total de gás armazenada ($m_{totalAds}$) num vaso de volume V , correspondendo portanto ao somatório da quantidade de gás adsorvida (m_{Ads}), a uma determinada temperatura e pressão, e a quantidade do gás comprimido armazenado nos espaços intraparticulares e nos meso e macroporos do adsorvente (m_{GNC}) será

$$m_{totalAds} = m_{Ads} + m_{GNC} = \frac{\Delta PV_G M}{RT} + \frac{\Delta PMV_{GNC}}{RT} \quad (3-6)$$

A capacidade de gás armazenada numa base volumétrica será portanto:

$$Q_{Vol} = \frac{m_{totalAds}}{V} \quad (3-7)$$

Na equação 3-7, Q_{vol} tem unidades de g/cm^3 . Para expressar Q_{vol} em unidades de V/V, multiplica-se esse valor pelo volume do gás nas CNPT (P_0, T_0), como mostrado na equação 3-8.

$$Q_{V/V} = Q_{vol} \frac{RT_0}{MP_0} \quad (3-8)$$

CAPÍTULO 4 – MODELAGEM CINÉTICO-FENOMENOLÓGICA DO PROCESSO ADSORTIVO

Prevendo-se a representação do processo adsortivo avaliado experimentalmente, efetua-se um balanço de massa global para o gás metano, referenciado à fase gasosa nas vizinhanças da fase sólida adsorvente, em um elemento de volume infinitesimal (Figura 4-1) num sistema de coordenadas cilíndricas, obtendo-se a equação diferencial seguinte:

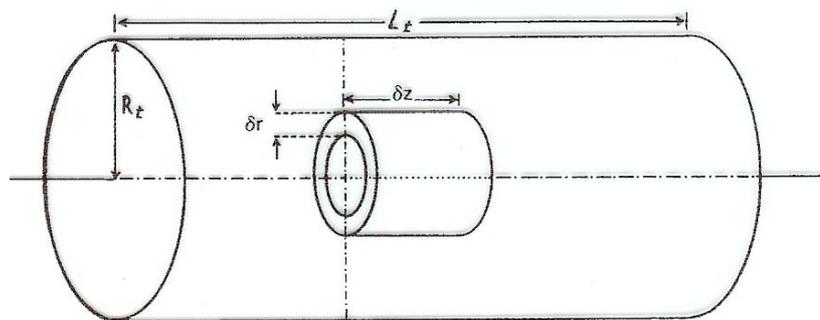


FIGURA 4-1. Elemento de volume em coordenadas cilíndricas.

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial \rho_G}{\partial z} - \rho_G u \right) + \frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \rho_G}{\partial r} \right) = \frac{\partial \rho_G}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} \quad (4-1)$$

onde z é a posição axial, r a posição radial, D_z o coeficiente de difusão axial, D_r o coeficiente de difusão radial, u é a velocidade intersticial do metano dentro do leito adsorvente, ρ_s a massa volumétrica do adsorvente, ρ_G a massa volumétrica do metano, ε a porosidade do leito adsorvente, q a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente.

Assumindo o sistema fechado, não havendo dispersão axial, dispersão radial e escoamento convectivo, em razão da avaliação experimental realizada, simplifica-se equação 4-1, a qual se reduz à equação 4-2.

$$-\frac{\partial \rho_G}{\partial t} = \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_s \frac{\partial q}{\partial t} \right) \quad (4-2)$$

No caso particular do metano, a equação 4-2 pode ser escrita na forma da equação 4-3,

$$-V_G \frac{dC_{CH_4}}{dt} = m_c r_{adsCH_4} \quad (4-3)$$

na qual a taxa de adsorção é representada pôr r_{adsCH_4} . Assumindo o gás adsorvato como o metano puro, adota-se para ele um comportamento considerado como ideal, tendo-se:

$$C_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}}{RT}$$

Substituindo esta relação na equação (4-3), prevendo-se aplicação em

processo não-isotérmico, obtém-se a equação (4-4).

$$\frac{dP_{CH_4}}{dt} = \frac{P_{CH_4}}{T} \left(\frac{dT}{dt} \right) - \frac{m_c R T r_{adsCH_4}}{V_G} \quad (4-4)$$

Os modelos fenomenológicos adotados para quantificar os processos de adsorção descrevem as relações, no equilíbrio e fora dele, entre a quantidade de um componente adsorvido por uma matriz sólida e a quantidade remanescente na fase fluída. Quando o gás é colocado em contato com o adsorvente, moléculas do soluto são

adsorvidas e dessorvidas na superfície deste sólido, procedendo interações que podem conduzir um um equilíbrio dinâmico estabelecido entre as duas fases. A taxa líquida de adsorção segundo um modelo do tipo Langmuir-Freudlich é expressa pôr:

$$r_{adsCH_4} = k_{adsCH_4} P_{CH_4}^n (1 - \theta) - k_{dCH_4} \theta \quad (4-5)$$

A fração $\theta = \frac{q_{CH_4}}{q_{CH_4,sat}}$, substituída na equação (4-5), conduz a

expressão seguinte:

$$r_{adsCH_4} = k_{adsCH_4} P_{CH_4}^n \left(1 - \frac{q_{CH_4}}{q_{CH_4,sat}} \right) - k_{dCH_4} \frac{q_{CH_4}}{q_{CH_4,sat}} \quad (4-6)$$

Multiplicando a igualdade da equação (4-6) por $\frac{1}{k_{adsCH_4}}$, sabendo-se que

$K_{eq} = \frac{k_{adsCH_4}}{k_{dCH_4}}$, com K_{eq} a constante de equilíbrio, tem-se:

$$r_{adsCH_4} = k_{adsCH_4} \left\{ P_{CH_4}^n \left(1 - \frac{q_{CH_4}}{q_{CH_4,sat}} \right) - \frac{1}{K_{eqCH_4}} \frac{q_{CH_4}}{q_{CH_4,sat}} \right\} \quad (4-7)$$

A quantidade de gás adsorvida por unidade de massa do adsorvente (q_{CH_4}) pode ser calculada pela expressão $q_{CH_4} = \left(\frac{P_{CH_4}^0 - P_{CH_4}}{m_c RT} \right) V_G$. Esta substituída na equação (4-7)

resulta:

$$r_{adsCH_4} = k_{adsCH_4} \left\{ P_{CH_4}^n \left[1 - \frac{\left(\frac{P_{CH_4}^0 - P_{CH_4}}{m_c RT} \right) V_G}{q_{CH_4,sat}} \right] - \frac{1}{K_{eqCH_4}} \left[\frac{\left(\frac{P_{CH_4}^0 - P_{CH_4}}{m_c RT} \right) V_G}{q_{CH_4,sat}} \right] \right\} \quad (4-8)$$

A equação (4-8) substituída na equação de balanço (4-4), resulta na equação diferencial (Eq. 4-9).

$$-\frac{dP_{CH_4}}{dt} = \frac{P}{T} \left(\frac{dT}{dt} \right) - k'_{adsCH_4} \left\{ P_{CH_4}^n \left[1 - \frac{\left(\frac{P_{CH_4}^0 - P_{CH_4}}{m_c RT} \right) V_G}{q_{CH_4,sat}} \right] - \frac{1}{K_{eqCH_4}} \left[\frac{\left(\frac{P_{CH_4}^0 - P_{CH_4}}{m_c RT} \right) V_G}{q_{CH_4,sat}} \right] \right\} \quad (4-9)$$

nas quais: $k'_{adsCH_4} = \frac{k_{adsCH_4} m_c RT}{V_G}$.

Sob condições não isotérmicas, visto que o calor liberado durante a adsorção pode permanecer no sistema, recorre-se às relações de Arrhenius e Van' Hoff:

$k_{ads} = k_{ads}^0 e^{\frac{-E_{ads}}{RT}}$ e $k_{eq} = k_{eq}^0 e^{\frac{-\Delta H_{ads}}{RT}}$, considerando os efeitos da temperatura sobre a evolução do processo adsortivo .

Nesta direção, admitindo-se influência dos efeitos térmicos, elabora-se um balanço de energia em um elemento de volume infinitesimal (Figura 4-1) num sistema de coordenadas cilíndricas, admitindo-se o sistema em operação adiabática, obtendo-se a equação diferencial seguinte:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\lambda_z}{\varepsilon} \frac{\partial T}{\partial z} - \rho_G u C_p T \right) + \frac{\lambda_r}{\varepsilon r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_G C_p T + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_s C_{ps} T - \rho_G \frac{RT}{M} \right) - \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_s \Delta H \frac{\partial q}{\partial t} \quad (4-10)$$

onde T é temperatura, λ_z é a condutividade térmica axial, λ_r é a condutividade térmica radial, C_p é o calor específico do gás e C_{ps} é o calor específico dos sólidos

Simplificando a equação 4-10, assumindo não haver dispersão térmica axial, dispersão térmica radial e efeitos de compressão, se reduz a equação 4-11.

$$\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_s \Delta H \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_G C_p T + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_s C_{ps} T \right) \quad (4-11)$$

Reescrevendo-se a equação 4-11 para os componentes adsorvente, gás adsorbato e material metálico do sistema, tem-se o seguinte balanço transiente, não isotérmico e adiabático:

$$m_c r_{adsCH_4} \Delta H_{ads} = \sum m_i C_{p_i} \frac{dT}{dt} \quad (4-12)$$

$$m_c r_{adsCH_4} \Delta H_{ads} = m_c C_{p_c} \frac{dT}{dt} + m_{CH_4} C_{p_{CH_4}} \frac{dT}{dt} + m_A C_{p_A} \frac{dT}{dt} \quad (4-13)$$

$$m_c \frac{dq_{CH_4}}{dt} \Delta H_{ads} = (m_c C_{p_c} + m_{CH_4} C_{p_{CH_4}} + m_A C_{p_A}) \frac{dT}{dt} \quad (4-14)$$

Foi adicionado ao modelo a equação de Dubinin e Radushkevich (Eq. 4-15) que calcula a quantidade de metano adsorvido a uma pressão P e temperatura T.

$$q_{CH_4,sat} = \frac{W_0}{v_a} \exp \left(-D \left[RT \ln \left(\left(\frac{T}{T_{cr}} \right)^2 \frac{P_{cr}}{P} \right) \right]^2 \right) \quad (4-15)$$

Essa equação foi também utilizada por VASILIEV et al. (2000) em sua modelagem, onde W_0 é o volume de microporos, v_a é o volume específico do adsorvente, D é um coeficiente empírico que está relacionado com o coeficiente de afinidade β da interação adsorvente-adsorbato, T_{cr} e P_{cr} são a temperatura e pressão críticas do metano.

Para resolução das equações diferenciais do modelo cinético não-isotérmico proposto, foi utilizado o método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem; desenvolvendo-se um algoritmo em linguagem Fortran; o algoritmo pode ser observado no anexo, e seu fluxograma, na Figura 4-2. Na estimação dos parâmetros k_{ads}^0 , E_{ads} e ΔH_{ads} , além da utilização do referido método para resolução das equações diferenciais do modelo, utilizou-se também a sub-rotina UNLSF/DUNLSF presente na biblioteca MATHS do Fortran que se baseia no método de Levenberg-Marquardt para resolução de problemas de mínimos quadrados. Após a estimação dos parâmetros, foi possível a obtenção dos perfis de pressão e temperatura ao longo do tempo; os resultados são mostrados no Capítulo 5.

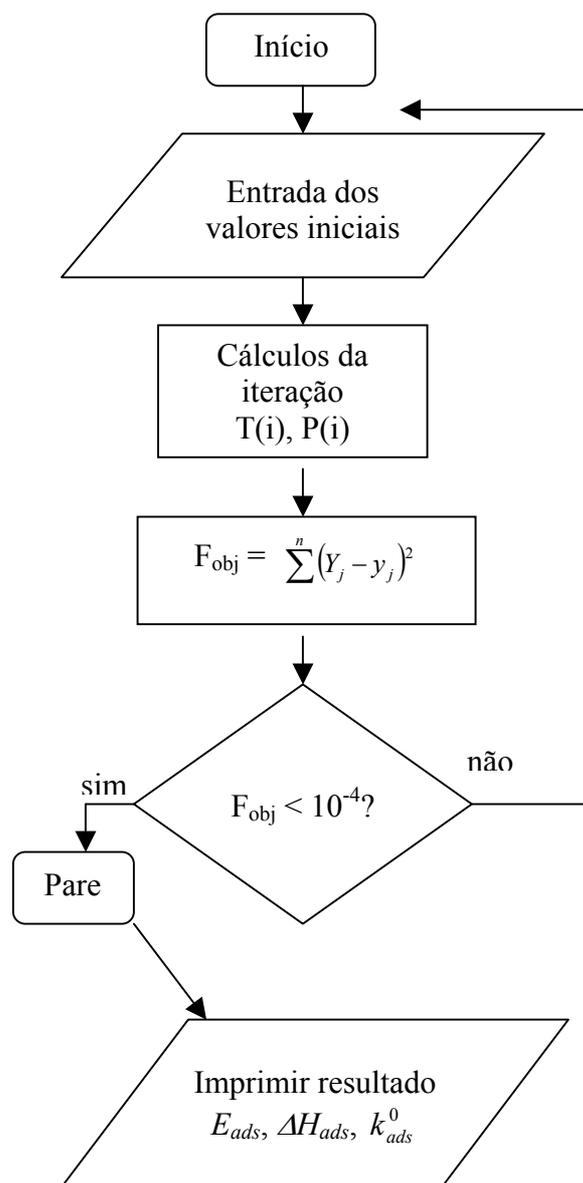


FIGURA 4-2. Algoritmo para resolução das equações diferenciais e estimação dos parâmetros.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais da adsorção do metano e do gás natural sintético em carvão ativado. Gráficos exibem os perfis da evolução da pressão, temperatura e capacidade adsortiva com o tempo quando da adsorção dos referidos gases. São também avaliados a influência dos parâmetros de ativação dos adsorventes. Por fim, as isotermas de adsorção são avaliadas de um ponto de vista mássico e volumétrico e ajustes dos modelos cinéticos e de equilíbrio aos dados experimentais são realizados.

5.1 – AVALIAÇÃO DO PROCESSO ADSORTIVO DO METANO COM CARVÃO ATIVADO

Procedendo-se à operação do processo adsortivo do metano em carvão ativado foram realizadas experiências em sistema fechado, medindo-se pressões do gás metano e temperaturas do meio adsortivo.

5.1.1 – AVALIAÇÃO BAROMÉTRICA EXPERIMENTAL

As pressões iniciais aplicadas tiveram seus valores reduzidos ao longo do tempo em razão da evolução do processo de adsorção do gás pelo carvão ativado. As curvas obtidas segundo a variação da pressão em função do tempo podem ser visualizadas nas Figuras (5-1, 5-2, 5-3 e 5-4). Observa-se segundo as evoluções constatadas, a formação de duas faixas cinéticas distintas durante o processo adsortivo. A primeira, concluída com um pseudo-equilíbrio nos dois minutos iniciais, corresponde à uma fase mais rápida e mais energética, e uma segunda, que decorre mais lentamente, conduz a um equilíbrio final após aproximadamente 50 minutos. Nota-se que para as várias pressões

estudadas, todos os carvões testados, em geral, apresentam um comportamento semelhante. No entanto, na fase mais lenta as medidas com o carvão Mesh 10x35US apresentaram reduções de pressão do metano mais significantes, cerca de 50% maiores do que as reduções obtidas com o carvão 2ED/RG/10/2.

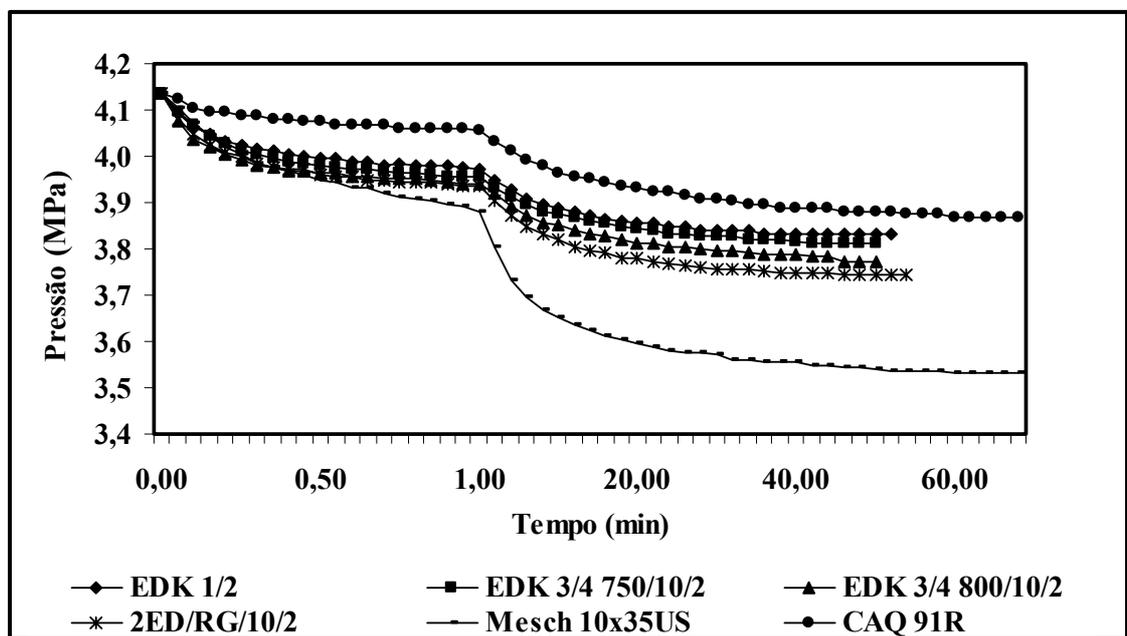


FIGURA 5-1. Evolução da pressão no processo adsorptivo CH₄ – Carvão ativado. P = 4,14 MPa – 3,53 MPa; T = 343 K – 301,5 K; m_c = 30,00 g

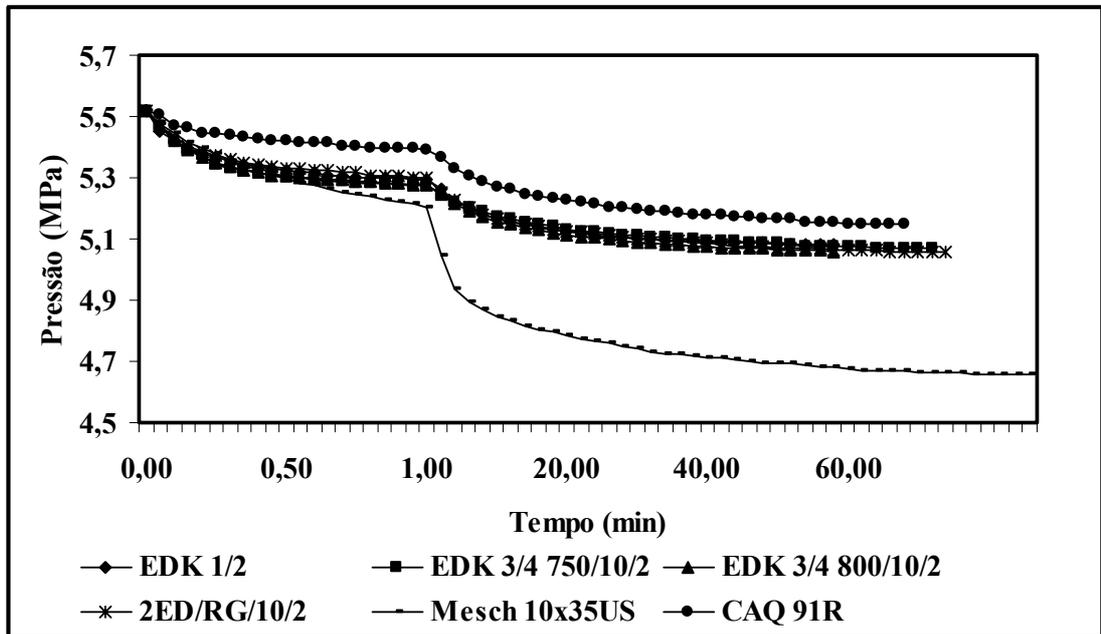


FIGURA 5-2. Evolução da pressão no processo adsorptivo CH_4 – Carvão ativado.
 $P = 5,52 \text{ MPa} - 4,68 \text{ MPa}$; $T = 349 \text{ K} - 301,5 \text{ K}$; $m_c = 30,00 \text{ g}$

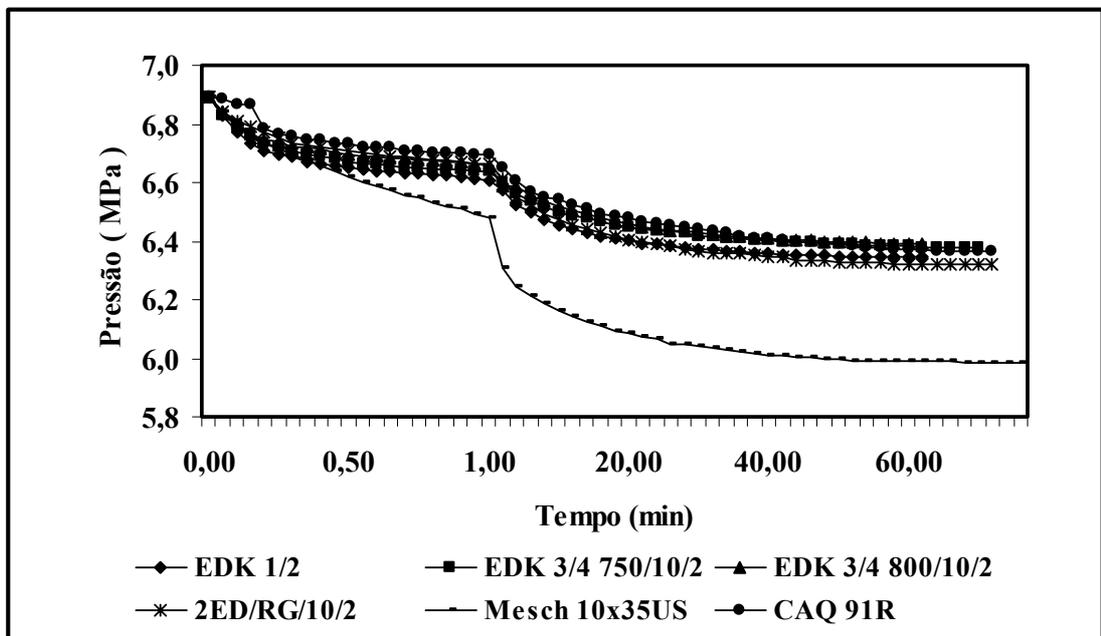


FIGURA 5-3. Evolução da pressão processo adsorptivo CH_4 – Carvão ativado.
 $P = 6,89 \text{ MPa} - 5,99 \text{ MPa}$; $T = 356 \text{ K} - 301,5 \text{ K}$; $m_c = 30,00 \text{ g}$

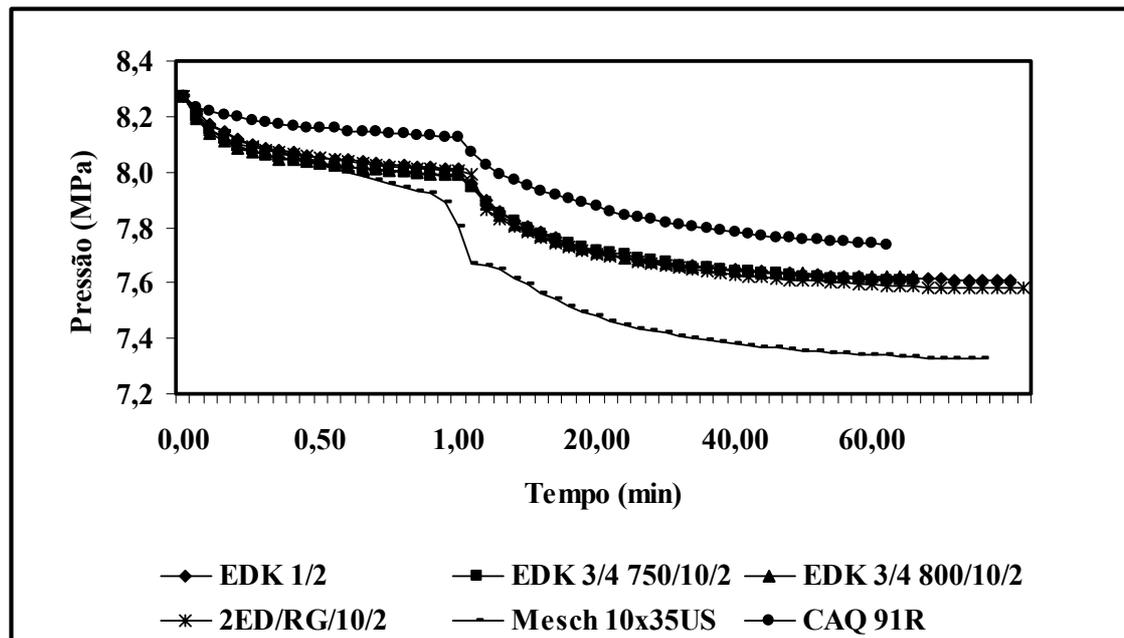


FIGURA 5-4. Evolução da pressão no processo adsorptivo CH_4 – Carvão ativado.

$P = 8,27 \text{ MPa} - 7,33 \text{ MPa}$; $T = 362 \text{ K} - 301 \text{ K}$; $m_c = 30,00 \text{ g}$

5.1.2 – AVALIAÇÃO TÉRMICA EXPERIMENTAL

No decorrer do processo adsorptivo a temperatura medida no seio da massa do adsorvente evolui ligeiramente de forma crescente e depois decrescente nos dois primeiros minutos (primeira faixa cinética) com variação média máxima de $7,6^\circ\text{C}$ quando foram avaliadas amostras nacionais (Figuras 5-5, 5-6, 5-7, 5-8). As exceções são as medidas resultantes da amostra comercial Mesh 10 x 35US e nacional CAQ 91R, as quais apresentaram variações de temperatura de 49°C e 26°C respectivamente na pressão de $8,27 \text{ MPa}$ (Fig. 5-8). Esse efeito mais pronunciado da redução da temperatura, pode estar relacionado a uma maior condutividade térmica desses carvões, que possuem as maiores capacidades adsorptivas numa base mássica que os demais carvões analisados. Estas duas amostras também se diferenciam nas suas granulometrias, possuindo densidades de empacotamento menores e portanto, ocupando

maior volume. A condutividade térmica e a estrutura física dessas amostras podem ter contribuído à uma dissipação mais rápida do calor de adsorção.

Na segunda faixa cinética segue-se um decréscimo de temperatura até atingir o equilíbrio de adsorção, a temperatura ambiente. Sendo o processo adsorptivo exotérmico os tempos iniciais destacam a fase adsorptiva principal, envolvendo as interações na superfície do adsorvente e conduzindo, então, a um primeiro estágio de pseudo-equilíbrio. Ao final dos dois minutos a dissipação de energia enfatizou a ocorrência de uma nova faixa de redução de temperatura, ou seja, o calor liberado na adsorção se dissipa por condução nos sólidos (carvão + metal) e por transferência no gás. A amostra de carvão (30g) ocupa um volume pequeno no cilindro (500 mL), que para as amostras analisadas representa de 8,7% a 18,7% do volume total do cilindro. Como o gás ocupa a maior parte deste volume, incluindo-se aqui o volume poroso do adsorvente, serve à maior parcela de dissipação do calor de adsorção; assim não se observam variações de temperatura nas paredes do reservatório no volume do cilindro. A temperatura então decresce e estabiliza-se, atingindo um estágio real de equilíbrio a temperatura ambiente.

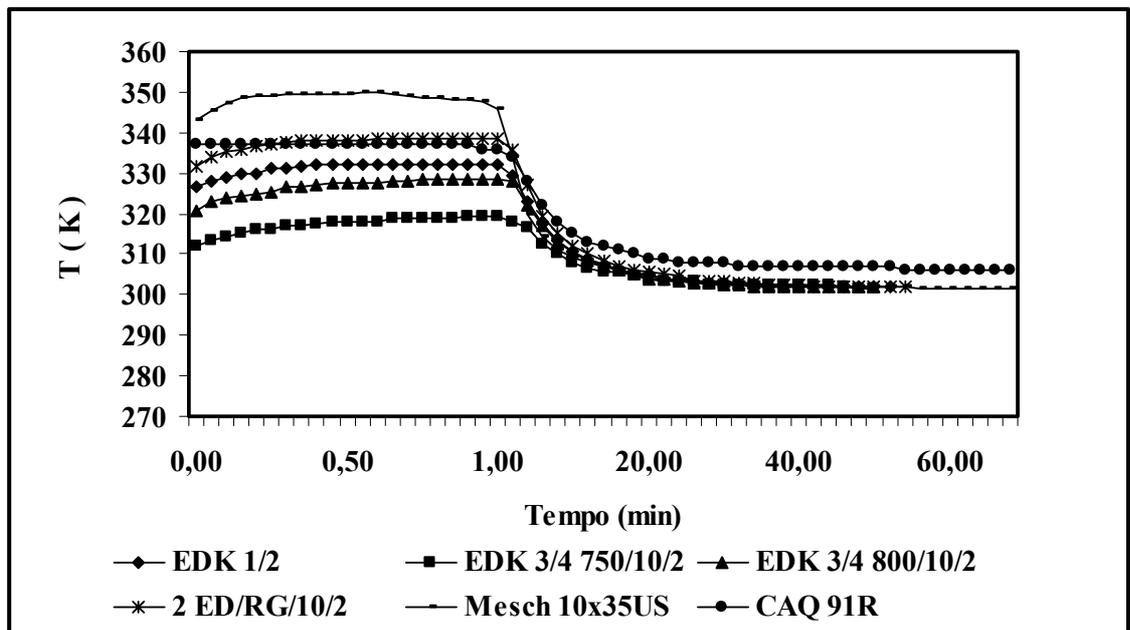


FIGURA 5-5. Evolução da temperatura no processo adsortivo CH₄ – Carvão ativado. P = 4,14 MPa – 3,53 MPa; T = 343 K – 301,5 K; m_c = 30,00 g.

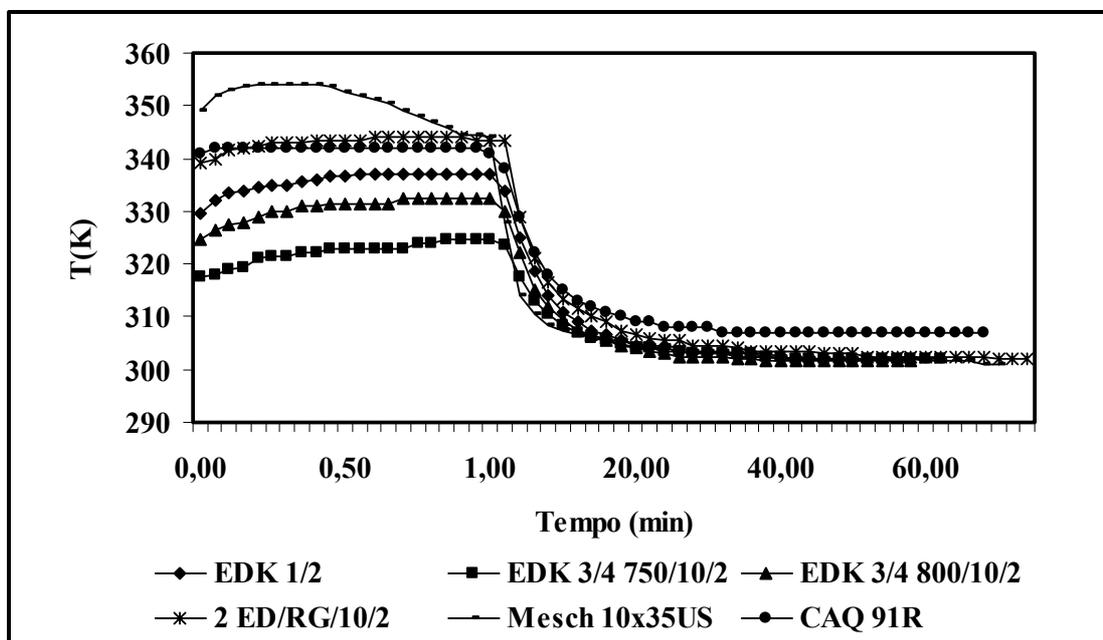


FIGURA 5-6. Evolução da temperatura no processo adsortivo CH₄ – Carvão ativado. P = 5,52 MPa – 4,68 MPa; T = 349 K – 301,5 K; m_c = 30,00 g.

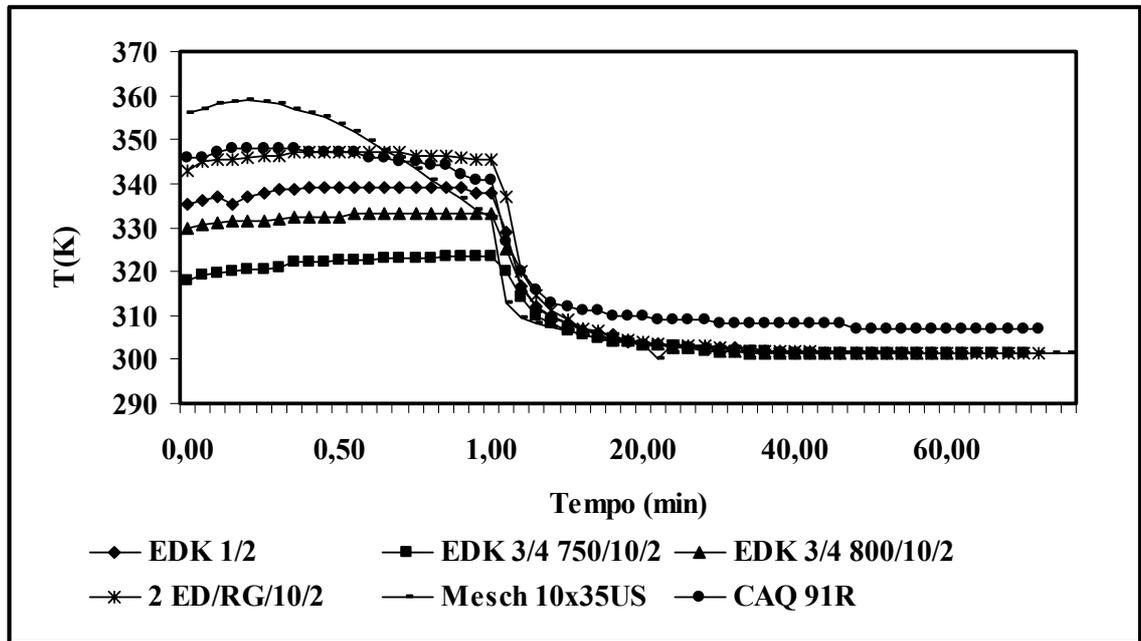


FIGURA 5-7. Evolução da temperatura processo adsorptivo CH₄ – Carvão ativado. P = 6,89 MPa – 5,99 MPa; T = 356 K – 301,5 K; m_c = 30,00 g

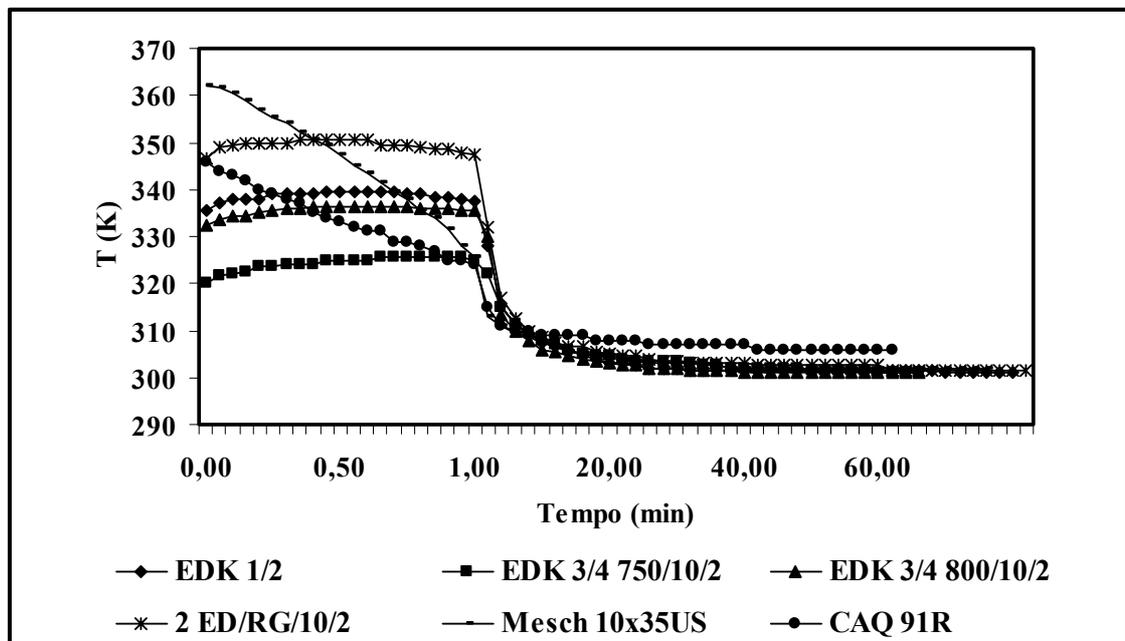


FIGURA 5-8. Evolução da temperatura no processo adsorptivo CH₄ – Carvão ativado. P = 8,27 MPa – 7,33 MPa; T = 362 K – 301 K; m_c = 30,00 g

5.1.3 – AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DA CAPACIDADE ADSORTIVA

A partir dos resultados experimentais envolvendo a variação da pressão do gás, foram estimadas as capacidades adsorptivas dos carvões expressas em grama de gás adsorvida/grama de carvão (q). Nas Figuras 5-9, 5-10, 5-11 e 5-12 estão representadas as evoluções cinéticas do processo adsorptivo em termos da capacidade adsorptiva dos carvões avaliados. De uma maneira geral, os resultados das avaliações evidenciam que efeitos adsorptivos adicionais observados, após dois minutos de operação, indicam características menos energéticas nesta faixa. Conseqüentemente estas reduções contribuem para aumentar a capacidade da adsorção em todos os casos estudados.

De acordo com CHANG E TALU (1996) e MOTA et al. (1997) o controle dos efeitos térmicos relacionados ao calor de adsorção é um dos problemas que afetam, desfavoravelmente, o armazenamento do gás natural. Se a liberação de calor durante o carregamento do gás não é removida do sistema, menor quantidade de gás é adsorvida.

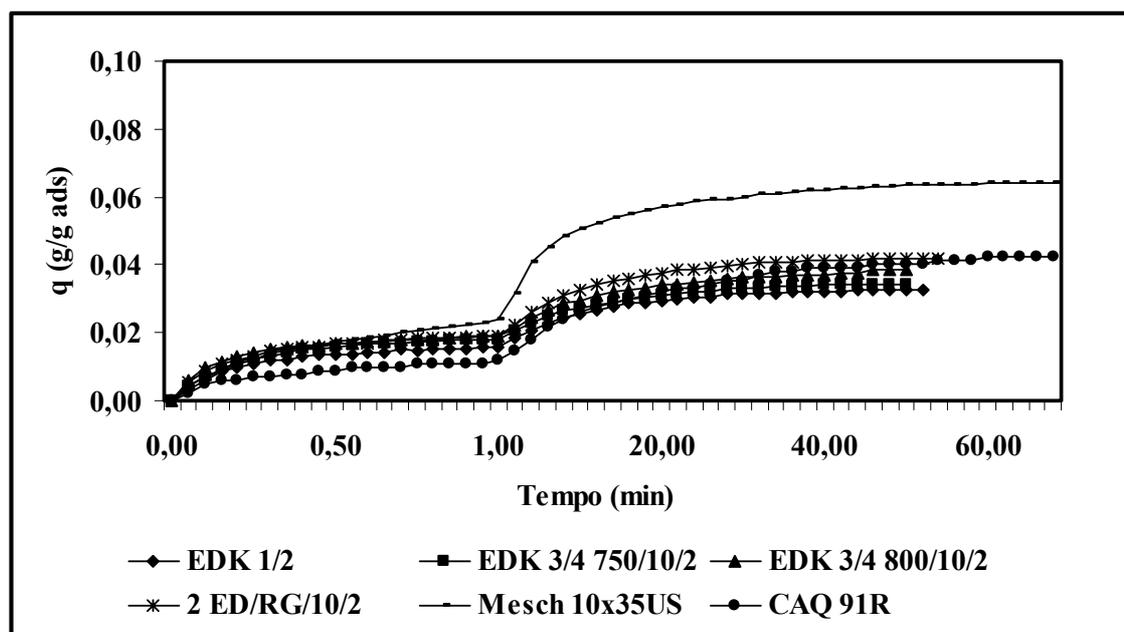


FIGURA 5-9. Evolução da capacidade de adsorção no processo adsorptivo CH_4 – Carvão ativado. $P = 4,14 \text{ MPa} - 3,53 \text{ MPa}$; $T = 343 \text{ K} - 301,5 \text{ K}$; $m_c = 30,00 \text{ g}$

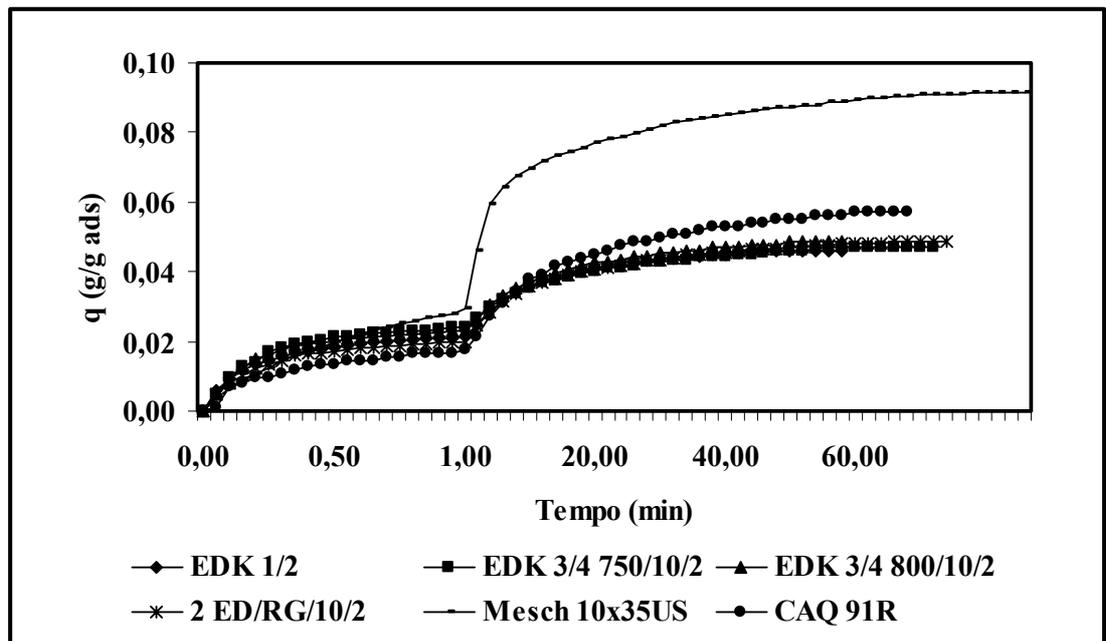


FIGURA 5-10. Evolução da capacidade de adsorção no processo adsorptivo CH₄ – Carvão ativado. P = 5,52 MPa – 4,68 MPa; T = 349 K – 301,5 K; m_c = 30,00 g

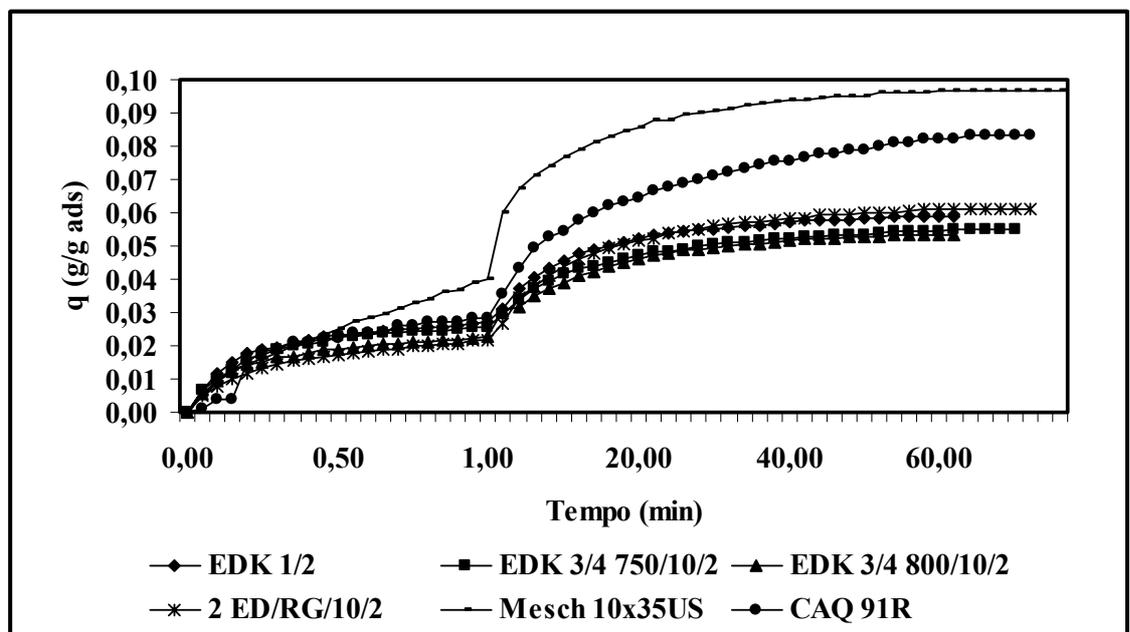


FIGURA 5-11. Evolução da capacidade de adsorção processo adsorptivo CH₄ – Carvão ativado. P = 6,89 MPa – 5,99 MPa; T = 356 K – 301,5 K; m_c = 30,00 g

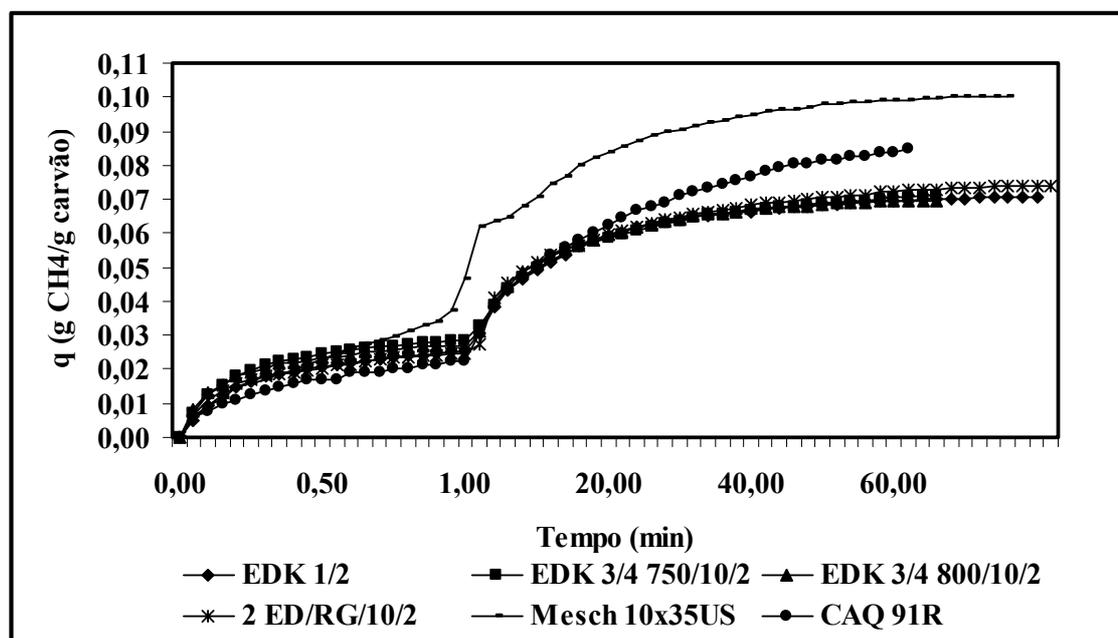


FIGURA 5-12. Evolução da capacidade de adsorção no processo adsorvente CH₄ – Carvão ativado. P = 8,27 MPa – 7,33 MPa; T = 362 K – 301 K; m_c = 30,00 g

A Tabela 5-1 mostra as capacidades adsorptivas máximas, atingidas no equilíbrio, dos carvões avaliados experimentalmente na faixa de pressão aplicada.

TABELA 5-1. Capacidade adsorptiva mássica do metano em carvão ativado.

Adsorvente	Quantidade adsorvida (g CH ₄ / g carvão ativado)						
	0,69 MPa	1,38 MPa	2,76 MPa	4,14 MPa	5,52 MPa	6,89 MPa	8,27 MPa
EDK ½	0,0073	0,0117	0,0132	0,0326	0,0462	0,0587	0,0705
EDK ¾ 750	0,0073	0,0117	0,0190	0,0345	0,0469	0,0550	0,0709
EDK ¾ 800	0,0073	0,0110	0,0161	0,0388	0,0488	0,0535	0,0694
CAQ 91R	0,0065	0,0162	0,0238	0,0423	0,0573	0,0832	0,0856
2 ED/RG	0,0073	0,0124	0,0176	0,0417	0,0479	0,0609	0,0737
Mesh 10 x 35 US (Importado)	0,0095	0,0198	0,0463	0,0642	0,0886	0,0965	0,1003

Verifica-se que o carvão importado apresenta maior capacidade de adsorção quando comparado aos produzidos pelo Laboratório de Carvão Ativado da UFPB. Dentre os carvões nacionais, o melhor desempenho, em termos de massa de gás adsorvida por massa de adsorvente, foi obtido pela amostra CAQ 91R.

A capacidade adsortiva aumenta com a área superficial BET e volume de microporos, com exceção da amostra EDK $\frac{1}{2}$ que apresenta capacidade adsortiva menor que a amostra EDK $\frac{3}{4}$ 750 mesmo possuindo maior BET e volume microporoso.

Uma possível explicação para isso pode estar relacionada a distribuição do tamanho dos poros dessas amostras. Resultados obtidos por LOZANO et al. (2002) revelaram que uma amostra com alto volume de microporos e área superficial BET, mas que no entanto possui uma distribuição de tamanho de poros dispersa, pode apresentar uma capacidade de adsorção menor que uma amostra com menores áreas BET e volume de microporos.

A influência dos parâmetros de ativação sobre as capacidades adsortivas máximas em (g/g) dos carvões avaliados a pressão 8,27MPa pode ser visualizada na Tabela 5-2.

TABELA 5-2. Parâmetros de ativação e capacidade adsortiva dos carvões ativados a 8,27 MPa.

Adsorvente	Agente ativante	Pré-Tratamento	Pirólise	qsat (g/g) (8,27MPa)
EDK ½	50% KOH	300°C/3h chapa aquecedora	750/10/2:00	0,0705
EDK ¾ 750	75% KOH	300°C/3h chapa aquecedora	750/10/2:00	0,0709
EDK ¾ 800	75% KOH	Estufa 3h 110°C	800/10/2:00	0,0694
CAQ 91R	ZnCl ₂	Aquecimento 80°C/30min – 110°C/evaporação água	450/2/2:00	0,0856
2 ED/RG	75% KOH	300°C/3h chapa aquecedora	800/10/2:00	0,0737
Mesh 10 x 35 US (Importado)	-	-	-	0,1003

As amostras EDK ½ e EDK ¾ 750 foram submetidas ao mesmo pré-tratamento e temperatura de pirólise, diferenciando-se apenas na concentração do agente ativante usado, e evidenciando portanto, um aumento na capacidade adsortiva com o aumento da concentração do KOH. O aumento da capacidade adsortiva com um aumento na temperatura de pirólise pode ser observado quando comparam-se as amostras EDK ¾ 750 e 2ED/RG. As amostras EDK ¾ 800 e 2ED/RG evidenciam que o pré-tratamento em chapa aquecedora a 300°C por 3h promove um aumento da capacidade adsortiva quando comparada com o pré-tratamento em estufa a 110°C por 3h.

A amostra nacional que apresentou a melhor capacidade de adsorção mássica foi a CAQ 91R tendo sido diferenciada em todos os parâmetros de ativação com relação as outras amostras nacionais.

A Tabela 5-3 apresenta dados de capacidade adsorvida do metano em carvão ativado estudados por outros autores a pressão de 4 MPa.

TABELA 5-3. capacidade adsorvida do metano em carvão ativado estudados por outros autores a pressão de 4 MPa.

Adsorvente	q_{ads} (g/g)	Referência
Amostra 3	0,0610	SUN et al., 1996
Amostra 4	0,0903	SUN et al., 1996
PVDC/AX21	0,1100	MACDONALD E QUINN, 1998
LFC 14	0,0490	LOZANO-CASTELLÓ et al., 2002b
LFC 30	0,0920	LOZANO-CASTELLÓ et al., 2002b
LFC 73	0,1540	LOZANO-CASTELLÓ et al., 2002b
CAQ 91R	0,0423	Este trabalho
Mesh 10 x 35 US (Importado)	0,0642	Este trabalho

5.1.4 – AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

As isotermas de equilíbrio foram realizadas considerando as condições estabelecidas à temperatura ambiente atingida na fase adsorvida principal, no final de cada evolução cinética. Uma vez que as amostras analisadas são de carvões ativados microporosos, esperava-se obter isotermas características do tipo I. Destacando-se os

bons níveis de precisão das medidas de equilíbrio de adsorção, resultantes de repetidas observações no decorrer da evolução cinética do processo, confirmaram-se formas de isothermas de equilíbrio contendo inflexões à pressões moderadas (2 - 4 MPa). Os resultados experimentais decorrentes do estabelecimento do equilíbrio observado após evolução cinética do processo adsortivo, são mostrados nas isothermas da figura 5-13.

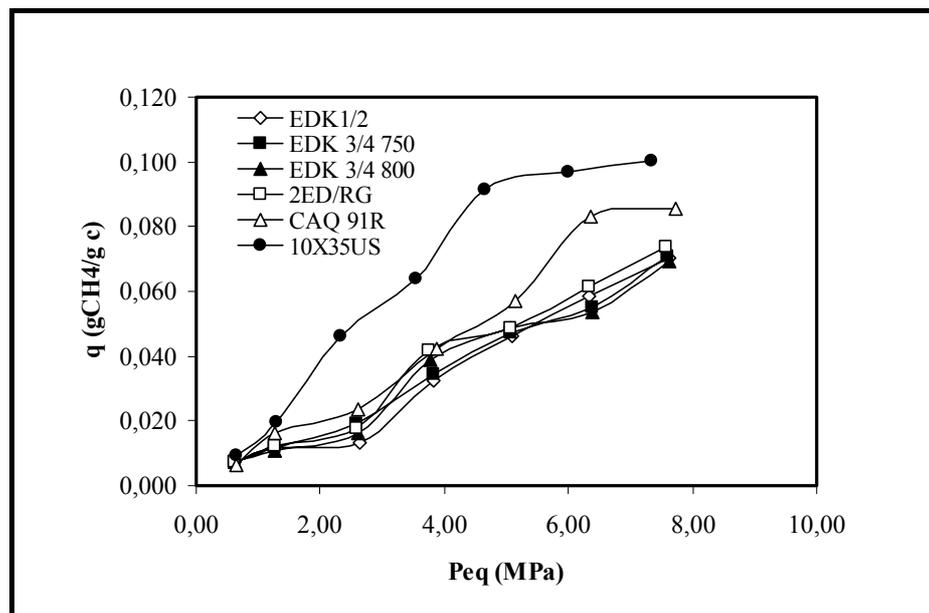


FIGURA 5-13. Isothermas de adsorção (302K) do metano numa base mássica.

Embora a maioria dos trabalhos reportados na literatura para adsorção de gás natural em carvão ativado confirmem isothermas características do tipo I, trabalhos recentemente publicados (ZHOU et al., 2002 e PERRIN et al., 2003) mostram isothermas de adsorção de metano em carvão ativado bastante semelhantes as isothermas encontradas no presente trabalho. Os autores atribuíram os desvios dessas isothermas com relação a isoterma do tipo I à presença de umidade nos carvões. ZHOU et al., (2002), avaliaram a adsorção do metano em carvões úmidos e secos e observaram uma mudança no mecanismo de adsorção indicado pelo ponto de inflexão das isothermas dos

carvões pré-adsorvidos em água. Constatações revelaram que a quantidade adsorvida medida é sempre menor que a do carvão ativado seco até antes do ponto de inflexão. Porém, depois de se alcançar o ponto de inflexão, localizado em torno de 4 MPa em ambos trabalhos, aumentou a capacidade de adsorção do metano, com relação ao carvão seco. Foram observados aumentos de até 63% no trabalho de ZHOU et al. (2002) e 84% em amostras analisadas por PERRIN et al. (2003).

Tal fenômeno foi atribuído a presença da água pré-adsorvida, a qual leva a ocorrência de hidratos de metano dentro dos volumes porosos os adsorventes. Na primeira parte da curva, antes de se atingir a “pressão de inflexão”, a quantidade de metano adsorvido é consideravelmente menor nos carvões úmidos quando comparados com os carvões secos devido a dois fenômenos possíveis: microporos parcialmente cheios de água e microporos inacessíveis. A inacessibilidade dos microporos pode ocorrer porque alguns caminhos são bloqueados pela água que está presente em outros tipos de poros (meso e macroporos), podendo ser responsável pelas baixas quantidades de metano adsorvida nessa primeira parte da curva. A pressões acima do ponto de inflexão, a adsorção do metano cresce bruscamente, cruzando as isotermas dos carvões secos, devido a formação de hidratos de metano dentro dos poros maiores, isto é, dentro daqueles para o qual a pressão de formação é a mais baixa. Além disso, os efeitos de capilaridade reduzem os tamanhos dos poros aumentando a pressão de formação e vice-versa (PERRIN et al., 2003).

As isotermas da figura 5-13 evidenciam que o ponto de inflexão também ocorre em torno de 4 MPa. Concordâncias na forma das isotermas e no ponto de inflexão com aquelas publicadas por ZHOU et al. (2002) e PERRIN et al. (2003) indicam possíveis aumentos das capacidade adsorptivas das amostras analisadas, de formas semelhantes, se forem comparadas com as amostras na ausência de umidade.

5.1.5 – AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO VOLUMÉTRICA

A densidade de empacotamento das amostras adsorventes, medida segundo procedimento experimental descrito no capítulo 4, é um parâmetro crucial na avaliação da capacidade adsorptiva numa base volumétrica, como foi abordado da revisão bibliográfica e ilustrado pelas Figuras 2-3 e 2-4 do trabalho de QUINN E MACDONALD (1992). A Figura 5-14 se refere as isotermas de adsorção numa base volumétrica.

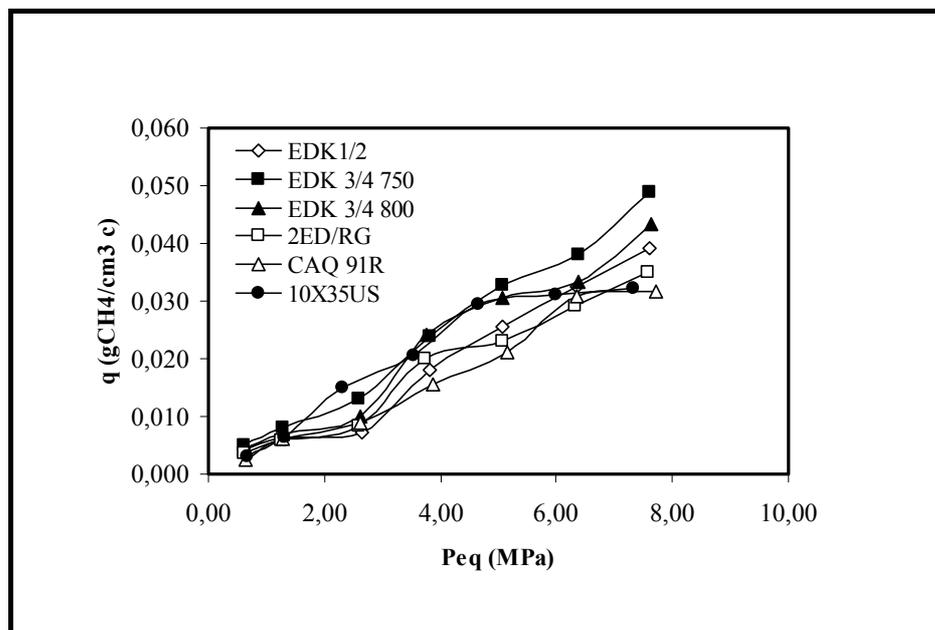


FIGURA 5-14. Isoterma de adsorção (302K) do metano numa base volumétrica.

Foram calculadas para as amostras analisadas nesse trabalho, segundo metodologia descrita no capítulo 4, a capacidade volumétrica de adsorção ($Q_{V/Vads}$), que considera apenas a massa de metano adsorvida nos microporos, e a capacidade volumétrica de armazenamento ($Q_{V/V}$), que considera também a massa de metano nos espaços intraparticulares e nos meso e macroporos do adsorvente. Os resultados são

mostrados, juntamente com as densidades de empacotamento medidas, nas Tabelas 5-4 e 5-5, nas pressões de 4,14 MPa (de referência) e 8,27 MPa (máxima medida) respectivamente.

TABELA 5-4. Densidade de empacotamento medidas, capacidades volumétricas de adsorção e de armazenamento a 4,14 MPa.

Adsorvente	$\rho_{\text{emp}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$Q_{V/V_{\text{ads}}} \text{ (V/V)}$	$Q_{V/V} \text{ (V/V)}$
EDK ½	0,555	27,65	-
EDK ¾ 750	0,690	36,38	57,14
EDK ¾ 800	0,625	37,06	59,93
CAQ 91R	0,370	23,92	46,98
2 ED/RG	0,476	30,33	53,61
Mesh 10x35US	0,322	31,59	-

TABELA 5-5. Densidade de empacotamento medidas, capacidades volumétricas de adsorção e de armazenamento a 8,27 MPa.

Adsorvente	$\rho_{\text{emp}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$Q_{V/V_{\text{ads}}} \text{ (V/V)}$	$Q_{V/V} \text{ (V/V)}$
EDK ½	0,555	59,80	-
EDK ¾ 750	0,690	74,76	116,24
EDK ¾ 800	0,625	66,29	112,51
CAQ 91R	0,370	48,40	94,46
2 ED/RG	0,476	53,61	100,79
Mesh 10 x 35 US	0,322	49,36	-

Numa perspectiva volumétrica, a amostra nacional EDK $\frac{3}{4}$ 750, apresentou maior capacidade volumétrica de adsorção ($Q_{V/V_{ads}}$) e capacidade de armazenamento de gás ($Q_{V/V}$), com 74,76 V/V e 116,24 V/V respectivamente, na pressão máxima medida nos experimentos (8,27 MPa) seguida da amostra EDK $\frac{3}{4}$ 800 com $Q_{V/V_{ads}}=66,29$ V/V e $Q_{V/V} = 112,54$ V/V. Quando se compararam os resultados obtidos na pressão de referência (4MPa), observa-se que a amostra nacional EDK $\frac{3}{4}$ 750, que obteve $Q_{V/V_{ads}}=36,38$ V/V e $Q_{V/V} = 57,14$ V/V, foi ligeiramente superada pela amostra EDK $\frac{3}{4}$ 800 com $Q_{V/V_{ads}} = 37,06$ V/V e $Q_{V/V} = 59,93$ V/V. De uma maneira geral, essas amostras apresentaram performances semelhantes, o que pode ser atribuído as suas características texturais também semelhantes, como área de BET, volume de microporos e densidade de empacotamento.

Comparando-se as capacidades de adsorção em massa (g/g) com as capacidades de adsorção volumétricas (V/V) das amostras analisadas nesse trabalho, observa-se que as amostras que obtiveram melhores desempenhos de adsorção em massa, foram as que obtiveram os mais baixos desempenhos de adsorção volumétrica. Esses resultados confirmam a influência dos parâmetros de ativação nas características texturais dos carvões, como a densidade de empacotamento. Carvões com áreas superficiais muito altas possuindo baixas densidades de empacotamento, têm altas capacidades adsorptivas por unidade de massa, mas podem estocar menos metano que alguns carvões com áreas superficiais menores.

5.2- AVALIAÇÃO DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DO GÁS NATURAL SINTÉTICO

Com o intuito de observar a influência no comportamento do processo adsorptivo da mistura de gases existentes no gás natural com relação ao metano puro, um gás natural sintético foi adsorvido nas mesmas amostras de carvão ativado seguindo o mesmo procedimento utilizado para o metano puro sob pressão de 4,14MPa. O resultado está representado nas figuras 5-15, 5-16 e 5-17. O gás natural foi simulado através de uma mistura entre os gases metano, etano e propano nas proporções de 80%, 12% e 8% respectivamente.

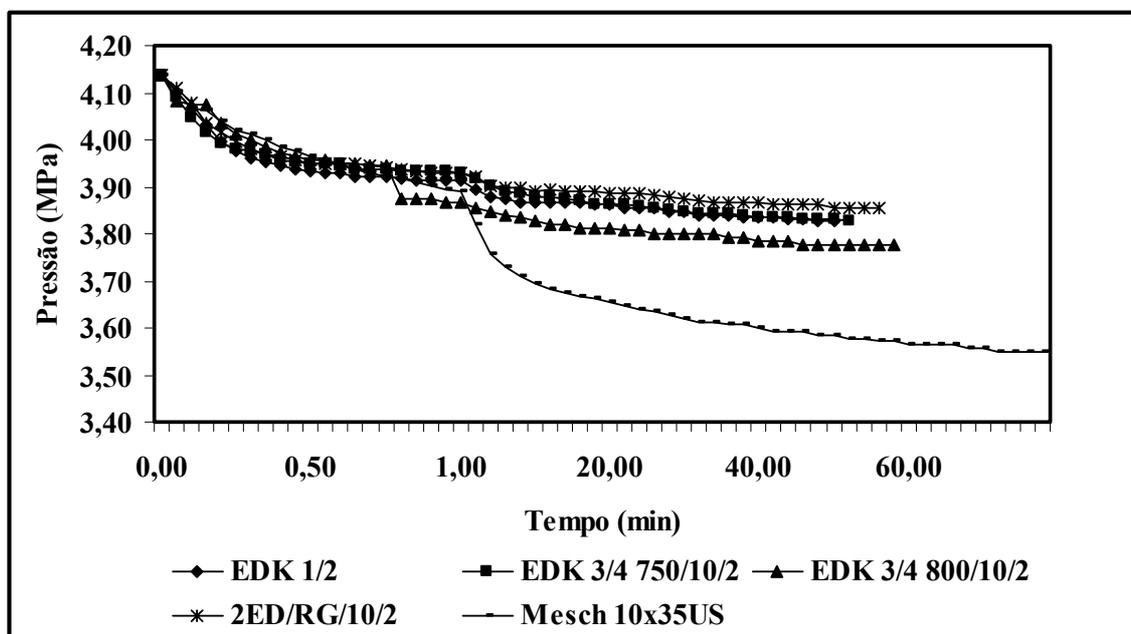


FIGURA 5-15. Evolução da pressão no processo adsorptivo GN – Carvão ativado. P = 4,14 MPa – 3,53 MPa; T = 343 K – 301,5 K; m_c = 30 g

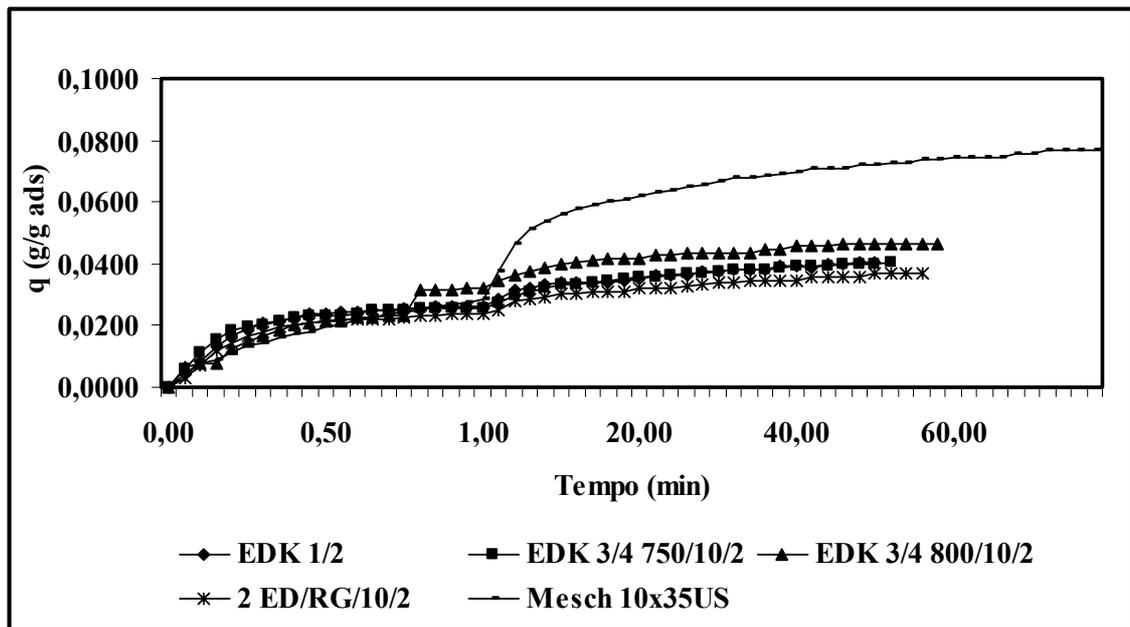


FIGURA 5-16. Evolução da capacidade de adsorção no processo adsorptivo GN – Carvão ativado. $P = 4,14 \text{ MPa} - 3,53 \text{ MPa}$; $T = 343 \text{ K} - 301,5 \text{ K}$; $m_c = 30 \text{ g}$

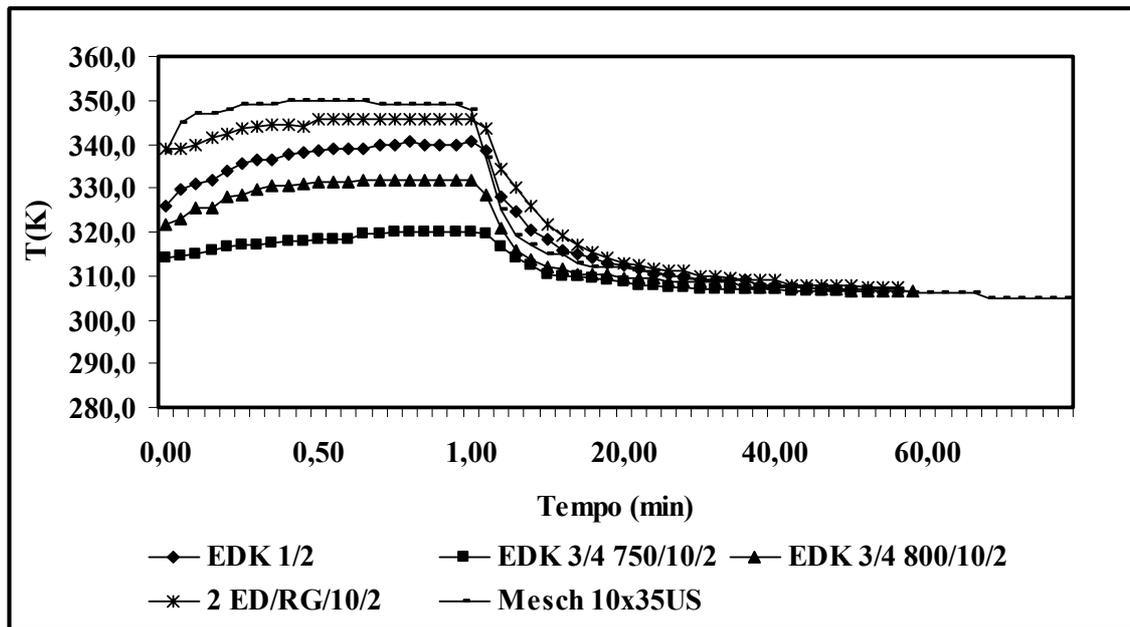


FIGURA 5-17. Evolução da temperatura no processo adsorptivo GN – Carvão ativado. $P = 4,14 \text{ MPa} - 3,53 \text{ MPa}$; $T = 343 \text{ K} - 301,5 \text{ K}$; $m_c = 30 \text{ g}$

A massa de gás natural sintético adsorvida por unidade de massa de carvão ativado pode ser comparada com a do metano puro a 4,14 MPa na Tabela 5-5. Pode-se

observar que, para todas as amostras de carvão ativado, com exceção da 2ED/RG, a massa adsorvida de gás natural foi maior que a do gás metano puro.

TABELA 5-6. Comparação entre a quantidade adsorvida de gás natural e metano puro em carvão ativado a 4,14 MPa.

Adsorvente	Quantidade adsorvida (g gás/g adsorvente)	
	Metano puro	Gás Natural
EDK 1/2	0,0326	0,0404
EDK ¾ 750	0,0345	0,0404
EDK ¾ 800	0,0388	0,0467
2ED/RG	0,0417	0,0367
Mesh 10 x 35 US (Importado)	0,0642	0,0767

O gás natural apresentou uma capacidade adsorviva 20%, em média, maior que a do metano puro para todas as amostras com exceção a amostra 2ED/RG em que a adsorção foi 12% menor. Esse comportamento é provavelmente devido à presença dos gases etano e propano. A amostra CAQ 91R não foi testada com gás natural.

5.3 – OTIMIZAÇÃO DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO E CINÉTICOS DE ADSORÇÃO E ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS.

No equilíbrio de adsorção metano/carvão ativado, quando $\frac{dq_{CH_4}}{dt} = 0$, tem-se:

$$\frac{q_{CH_4}}{q_{CH_4,sat}} = \frac{K_{eqCH_4}^0 P_{CH_4}^n}{1 + K_{eqCH_4}^0 P_{CH_4}^n} \quad (5-1)$$

Tendo em vista a adequação da equação 5-1 aos resultados experimentais, prevendo-se a validação deste modelo de equilíbrio, expressa-se a equação 5-1 na forma linear (Eq. 5-2). Os parâmetros obtidos, segundo o ajuste da equação 5-2 aos resultados das isotermas experimentais, estão apresentados na Tabela 5-6.

$$\frac{1}{q_{CH_4}} = \frac{1}{K'_{eqCH_4} q_{CH_4,sat}} \left(\frac{1}{P_{CH_4}} \right)^n + \frac{1}{q_{CH_4,sat}} \quad (5-2)$$

TABELA 5-7. Parâmetros do modelo de Langmuir-Freundlich para o sistema “CH₄-Carvão ativado”.

Amostra	n	q _{CH₄,sat}	K' _{eq CH₄}	R ²
EDK ½	1,0	0,0737	0,167	0,8923
EDK ¾ 750	1,1	0,0770	0,168	0,9612
EDK ¾ 800	1,3	0,0689	0,187	0,9230
2ED/RG	1,3	0,0870	0,148	0,9550
CAQ 91R	1,3	0,1217	0,100	0,9895
10 x 3 5 US	1,2	0,4263	0,038	0,9965

Com vistas a determinar os parâmetros cinéticos, servindo às previsões de carga e descarga do sistema GNA, foram utilizadas as equações 4-9, 4-14 e 4-15, representando o modelo cinético não-isotérmico.

$$-\frac{dP_{CH_4}}{dt} = \frac{P_{CH_4}}{T} \left(\frac{dT}{dt} \right) - k'_{adsCH_4} \left\{ P_{CH_4}^n \left[1 - \frac{\left(\frac{P_{CH_4}^0 - P_{CH_4}}{m_c RT} \right) V_G}{q_{CH_4,sat}} \right] - \frac{1}{K_{eqCH_4}} \left[\frac{\left(\frac{P_{CH_4}^0 - P_{CH_4}}{m_c RT} \right) V_G}{q_{CH_4,sat}} \right] \right\} \quad (4-9)$$

$$m_c \frac{dq_{CH_4}}{dt} \Delta H_{ads} = (m_c C_{p_c} + m_{CH_4} C_{p_{CH_4}} + m_A C_{p_A}) \frac{dT}{dt} \quad (4-14)$$

$$q_{CH_4,sat} = \frac{W_0}{v_a} \exp \left(-D \left[RT \ln \left(\left(\frac{T}{T_{cr}} \right)^2 \frac{P_{cr}}{P} \right) \right]^2 \right) \quad (4-15)$$

Os ajuste dos modelos aos dados experimentais foram realizados na primeira faixa cinética, que é a fase adsortiva principal onde os efeitos de adsorção são mais fortes que os efeitos de dispersão térmica no gás. Nessa primeira faixa cinética a temperatura aumenta enquanto a pressão do gás diminui evidenciando o efeito exotérmico da adsorção. Na segunda faixa cinética, no entanto, ocorre um decréscimo na temperatura enquanto a pressão também diminui, revelando que os efeitos de dispersão térmica são mais pronunciados, invalidando o ajuste do modelo cinético proposto nessa faixa. Foi escolhida para o ajuste a amostra EDK $\frac{3}{4}$ 750, pois dentre as amostras analisadas, foi a que apresentou maior capacidade volumétrica de adsorção na pressão máxima avaliada (8 MPa).

Utilizando-se um programa escrito na linguagem Fortran[®], cuja descrição encontra-se no Capítulo 4, foram determinados os seguintes parâmetros:

- k_{ads}^0 (fator de frequência da constante de adsorção)
- E_{ads} (Energia de ativação de adsorção)
- ΔH_{ads} (Calor de adsorção)

Os dados e valores iniciais utilizados no ajuste do modelo, referentes a amostra EDK $\frac{3}{4}$ 750, estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas 5-7 e 5-8.

TABELA 5-8. Dados utilizados no ajuste do modelo cinético de adsorção.

Parâmetro	Valor
K_{eqCH_4}	0,1024
m_c	0,030 kg
m_{CH_4}	0,025 kg
m_A	1,129 kg
V_G	0,0005 m ³
$P_{CH_4}^0$	8,27x10 ⁶ Pa
CP_c	650 J/kg.K
CP_{CH_4}	2450 J/kg.K
CP_A	103,9 J/kg.K
n	1,3
R	8,314 J/mol.K

TABELA 5-9. Valores de inicialização dos parâmetros utilizados no ajuste do modelo cinético de adsorção.

Parâmetro	Valor
k_{ads}^0	6,8x10 ⁻⁹ m ³ /mol.s
E_{ads}	10000,0 J/mol
ΔH_{ads}	13500,0 J/mol

Os valores de inicialização dos parâmetros do modelo foram estimados segundo modelo cinético ajustado aos resultados do processo sob operação admitida isotérmica e segundo dados referenciados na literatura. (PRASETYO E DO, 1999; CHANG E TALU, 1996; MOTA et al., 1997)

Após sucessivas iterações e até que o erro entre os valores observados e os valores calculados pelo modelo fosse menor que 10^{-4} , os valores de saída dos parâmetros estimados foram $k_{ads}^0 = 8,5 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{mol.s}$, $E_{ads} = 9969,0 \text{ J/mol}$ e $\Delta H_{ads} = 13496,6 \text{ J/mol}$. Os valores de ΔH_{ads} e E_{ads} encontrados são típicos de uma adsorção física.

Com os parâmetros cinéticos otimizados, simulou-se no programa *Maple* (Anexo 2) o perfil da pressão em função do tempo e o perfil de temperatura em função do tempo. A comparação entre os resultados experimentais e os obtidos através do modelo cinético proposto, são mostrados nas Figuras 5-18 e 5-19 para respectivamente.

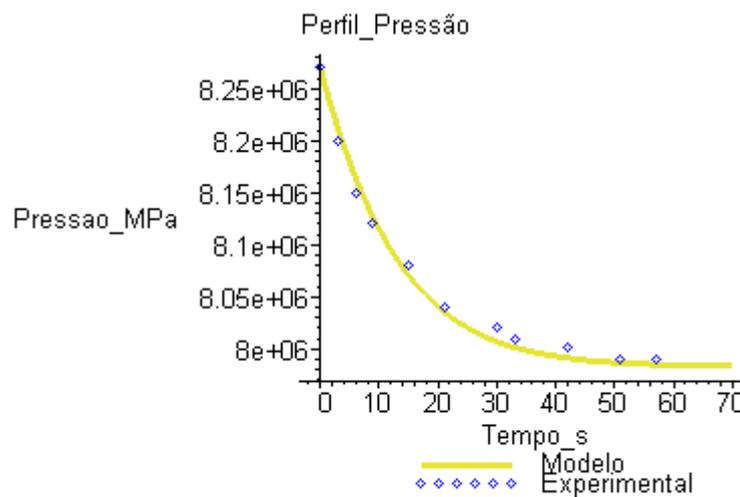


FIGURA 5-18. Comparação entre os resultados experimentais e os obtidos através do modelo cinético não-isotérmico para o perfil da pressão em função do tempo.

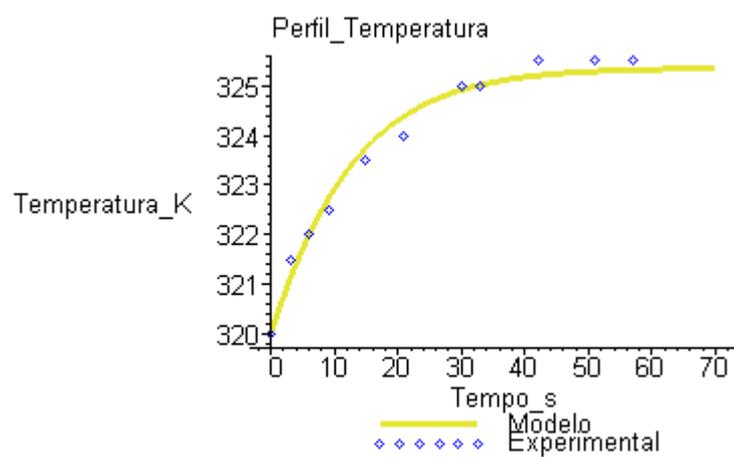


FIGURA 5-19. Comparação entre os resultados experimentais e os obtidos através do modelo cinético não-isotérmico para o perfil da temperatura em função do tempo.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 – CONCLUSÕES

Tendo empreendido experiências relativas ao armazenamento do metano e do gás natural através da adsorção sobre carvões ativados em reservatórios fechados, foi possível avaliar situações de equilíbrio e as evoluções cinéticas na direção destes equilíbrios. Efeitos térmicos inerentes aos processos adsortivos foram considerados, com base em medidas de variações de temperatura associadas às reduções de pressão no reservatório. Buscando-se traduzir os fenômenos envolvidos de forma quantitativa, foram ajustados modelos fenomenológicos, dos quais resultam estimações dos correspondentes parâmetros representativos. Nessa seqüência, a partir dos resultados obtidos nessa pesquisa, foi possível chegar às seguintes conclusões:

- dentre as amostras que foram produzidas no Laboratório de Carvão Ativado da UFPB, a amostra que possui maior área superficial BET, é a amostra CAQ 91R, com $1584 \text{ m}^2/\text{g}$, tendo 3,65% de área inferior à amostra comercial Mesh 10x35US com $1644 \text{ m}^2/\text{g}$, utilizada para fins comparativos; foi observado que as amostras produzidas em laboratório apresentaram volume de microporos superior à amostra comercial, tendo, respectivamente, $0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$ (CAQ 91R) e $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Mesh 10x35US); a densidade de empacotamento de todas as amostras produzidas em laboratório apresentaram valores superiores aos da amostra Mesh 10x35US; cuja densidade de empacotamento foi de $0,322 \text{ g}/\text{cm}^3$, enquanto a amostra EDK $\frac{3}{4}$ 750 apresentou a maior densidade de empacotamento igual a $0,690 \text{ g}/\text{cm}^3$;

- para as várias pressões iniciais aplicadas, com todas as amostras, observou-se, na evolução do processo adsorptivo, a formação de duas faixas cinéticas distintas, a primeira concluída nos dois minutos iniciais, correspondendo a uma fase mais rápida e mais energética, e uma segunda, decorrendo mais lentamente, conduzindo a equilíbrios finais após aproximadamente 50 minutos;
- os perfis de temperatura das amostras CAQ 91R e Mesh 10x35US apresentaram efeitos mais pronunciados de redução da temperatura na primeira faixa cinética, com variação de 26°C e 49°C, respectivamente, sob pressão de 8,27 MPa;
- as isotermas de equilíbrio apresentaram desvios das características das isotermas do tipo I, presentes em carvões ativados microporosos; confirmaram-se, no entanto, formas de isotermas de equilíbrio semelhantes às obtidas em trabalhos recentes da literatura, contendo inflexões em pressões entre 2 MPa e 4 MPa sendo tal fenômeno atribuído a presença de umidade nos carvões.
- a amostra comercial Mesh 10x35US apresentou maior capacidade de adsorção, por unidade de massa, com 0,0642 g/g, seguida pela amostra CAQ 91R com 0,0423 g/g sob pressão de 4 MPa e 301K; sob pressão de 8 MPa, estas amostras conduziram a 0,1003 g/g e 0,0856 g/g, respectivamente; a amostra EDK $\frac{3}{4}$ 750 apresentou maior capacidade volumétrica de adsorção

($Q_{V/V_{ads}}$) e capacidade de armazenamento de gás ($Q_{V/V}$), com 74,76 V/V e 116,24 V/V, respectivamente, a 8 MPa; na pressão de referência (4 MPa) os resultados foram $Q_{V/V_{ads}} = 36,38$ V/V e $Q_{V/V} = 57,14$ V/V;

- um modelo cinético-fenomenológico, que descreve os perfis de pressão e temperatura com o tempo no processo adsorptivo, foi proposto e aplicado na primeira faixa cinética observada; nessa faixa, o decréscimo da pressão é seguido de um aumento da temperatura no seio do adsorvente, confirmando a característica exotérmica da adsorção; tendo-se ajustado o modelo cinético aos dados experimentais da amostra EDK $\frac{3}{4}$ 750, foram estimados o calor de adsorção, a energia de ativação de adsorção e o fator de frequência da constante cinética de adsorção, cujos valores respectivos foram 13496,6 J/mol, 9969,0 J/mol e $8,5 \times 10^{-9}$ m³/mol.s. Os valores de ΔH_{ads} e E_{ads} encontrados são típicos de uma adsorção física;
- o gás natural apresentou uma capacidade adsorptiva 20%, em média, maior que a do metano puro para todas as amostras com exceção a amostra 2ED/RG em que a adsorção foi 12% menor;

6.2 – SUGESTÕES

Em consequência da pesquisa realizada e com razão de reflexões sobre a busca dos objetivos de utilização de carvões ativados para o armazenamento de gás natural, são formuladas as seguintes sugestões:

- realizar experimentos com o vaso totalmente preenchido pelo adsorvente com o objetivo de maximizar a capacidade de armazenamento aproximando-se ainda mais de um sistema real de armazenamento;
- dar continuidade aos experimentos com o gás natural sintético, estendendo às demais pressões, com o intuito de comparar aos resultados obtidos para o metano puro e melhor representar a adsorção do gás natural real.
- avaliar amostras de carvões com áreas superficiais maiores que já estão sendo preparadas pelo laboratório de carvão ativado da UFPB com a mesma matéria-prima regional (quenga de coco da baía).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALCAÑIZ-MONGE, J.; CASA-LILLO, M. A. DE LA; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO.** Methane storage in activated carbon fibres, *Carbon*, vol. 35, p. 291-297, (1997).
- BRADY, T. A.; ROSTAM-ABADI, M.; ROOD, M. J.** Applications for activated from waste tires: natural gas storage and air pollution control, *Gas. Sep. Purif*, vol. 10, p. 97-102, (1996).
- CHANG, K. J.; TALU, O.** Behavior and performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge, *Applied Thermal Engineering*, vol. 16, p. 359-374, (1996).
- CHEN, X. S.; McENANEY, B.; MAYS, T. J.; ALCAÑIZ-MONGE, J.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO.** Theoretical and experimental studies of methane adsorption on microporous carbons, *Carbon*, vol. 35, p. 1251-1258, (1997).
- CASA-LILLO, M. A. DE LA; MOORE, BRIAN C.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO.** Molecular sieve properties obtained by cracking of methane on activated carbon fibers, *Carbon*, vol. 40, p. 2489-2494, (2002).
- INOMATA, K.; KANAZAWA, K.; URABE, Y.; HOSONO, H.; ARAKI, T.** Natural gas storage in activated carbon pellets without a binder, *Carbon*, vol. 40, p. 87-93, (2002).
- LINDERS, M.J.G.** Prediction of breakthrough curves of activated carbon based sorption systems, tese de doutorado, Holanda, (1999).
- LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; QUINN, D. F.** Influence of pore size distribution on methane storage at relatively low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size, *Carbon*, vol. 40, p. 989-1002, (2002a).
- LOZANO-CASTELLÓ, D.; ALCAÑIZ-MONGE, J.; CASA-LILLO, M. A. DE LA; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.** Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous, *Fuel*, vol. 81, p. 1777-1803, (2002b).
- MACDONALD, J. A. F.; QUINN, D. F.** Carbon adsorbents for natural gas storage, *Fuel*, vol. 77, p. 61-64, (1998).

- MOTA, J. P. BARBOSA; RODRIGUES, A. E.; SAATDIAN, E.; TONDEUR, D.** Charge Dynamics of a Methane Adsorption Storage System: Intraparticle Diffusional Effects, *Adsorption*, vol. 3, p. 117-125, (1997).
- PRASETYO, I.; DO, D. D.** Adsorption Kinetics of Light Paraffins in AC by a Constant Molar Flow-Rate Method, *AIChE Journal*, vol. 45, p. 1892-1900, (1999).
- PERRIN, A.; CELZARD, A. MARÊCHÉ, J. F.; FURDIN, G.** Methane Storage within Dry and Wet Active Carbons: A Comparative Study, *Energy & Fuels*, vol. 17, p. 1283-1291, (2003).
- QUINN, D. F.; MACDONALD, J. A.**, *Natural Gas Storage, Carbon*, vol. 30, p. 1097-1103, (1992).
- SANTOS, E. MOUTINHO.** Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil, ANNABLUME editora, São Paulo, p. 73-184, (2002).
- SUN, J; ROOD. M. J; ROSTAM-ABADI, M.; LIZZIO. A. A.** Natural gas storage with activated carbon from a bituminous coal, *Gas. Sep. Purif*, vol. 10, p. 91-96, (1996).
- WEGRZYN, J.; GUREVICH, M.** Adsorbent Storage of Natural Gas, *Applied Energy*, vol. 55, p. 71-83, (1996).
- ZHOU, LI.; SUN, Y.; ZHOU, Y.** Enhancement of the Methane Storage on Activated Carbon by Preadsorbed Water, *AIChE Journal*, vol. 48, p. 2412-2416, (2002).

ANEXO 1

Nesta seção encontra-se o algoritmo para resolução do sistema de equações diferenciais do modelo cinético proposto e estimação dos parâmetros cinéticos.

```
PROGRAM xfgauss
      implicitnone
```

```
C          Declaration of variables
```

```
      INTEGER  LDFJAC, M, N
      PARAMETER (LDFJAC=24, M=24, N=3)
```

```
C
```

```
c      F(1)=texp(1)-t(1),F(2)=texp(22)-t(22),F(3)=texp(43)-t(43)
c      F(4)=texp(64)-t(64),F(5)=texp(97)-t(97),F(6)=pch4exp(1)-pch4(1)
c      F(7)=pch4exp(97)-pch4(97)
```

```
c      o N=3 significa que existem 3 variáveis a serem otimizadas
```

```
      INTEGER  IPARAM(6), NOUT
      REAL     FJAC(LDFJAC,N), FSCALE(M), FVEC(M), RPARAM(7),
&            X(N), XGUESS(N), XSCALE(N)
      EXTERNAL ROSBCK, UMACH, UNLSF, U4LSF
```

```
C          Compute the least squares for the
```

```
C          Rosenbrock function.
```

```
      DATA XGUESS/10000E0,-13500E0,6.8E-9/,XSCALE/3*1.0E0/,FSCALE/24*1.
      #0E0/
```

```
c      XSCALE/3*1.0E0 o número 3 significa 3 variáveis a serem otimizadas
```

```
c      FSCALE/24*1.0E0 o número 24 significa 24 funções objetivo a serem otimizadas
```

```
C      X(1)=Ead;X(2)=deltaHad;X(3)=kadini
```

```
C          Relax the first stopping criterion by
```

```
C          calling U4LSF and scaling the
```

```
C          absolute function tolerance by 10.
```

```
      CALL U4LSF (IPARAM, RPARAM)
```

```

      RPARAM(4) = 1.0E-4*RPARAM(4)
c      RPARAM(4) significa o critério de parada, quando erro menor que 1.0E-4

C
      CALL UNLSF (ROSBCK, M, N, XGUESS, XSCALE, FSCALE, IPARAM,
&      RPARAM, X, FVEC, FJAC, LDFJAC)

C      Impressão dos resultados      Print results
      CALL UMACH (3, NOUT)
      WRITE (*,*) X, FVEC, IPARAM(3), IPARAM(4)
C
c99999 FORMAT (' The solution is ', 12F9.4, '//, ' The function ',
c & 'evaluated at the solution is ', /, 18X, 2F9.4, '//,
c & ' The number of iterations is ', 10X, I3, /, ' The ',
c & 'number of function evaluations is ', I3, /)
      END
C
      SUBROUTINE ROSBCK (M, N, X, F)
      INTEGER  M,N,i,j
      REAL    X(N), F(M)
      real h,k1t(4000),k2t(4000),k3t(4000),k4t(4000)
         real k1p(4000),k2p(4000),k3p(4000),k4p(4000)
         real dt(4000),dt2(4000),dt3(4000),dt4(4000)
         real dp(4000),dp2(4000),dp3(4000),dp4(4000)
         real tempo(4000),tempo2(4000),tempo3(4000),tempo4(4000)
      real R,vg,d,keqini,qch4sat,Wo,va,Tcr,Pcr,Ds,cpa

c      real Ead,deltaHad,kadini
         real t(4000),t2(4000),t3(4000),t4(4000),texp(4000)
         real kadch4(4000),kadch42(4000),kadch43(4000),kadch44(4000)
         real kdch4(4000),kdch42(4000),kdch43(4000),kdch44(4000)
         real keqch4(4000),keqch42(4000),keqch43(4000),keqch44(4000)
         real qch4(4000),qch42(4000),qch43(4000),qch44(4000)
         real qch4ini
         real pch4(4000),pch4ini,pch42(4000),pch43(4000),pch44(4000)
         real pch4exp(4000)
         real mc,cpc,mch4,cpch4,ma
         real radch4(4000),radch42(4000),radch43(4000),radch44(4000)
         real qch4satp2,qch4satp3,qch4satp4,qch4sat2,qch4sat3,qch4sat4

      h=1D0

```

c Dados iniciais

c Ead=10000D0
c J/mol (precisa ser otimizada)
c deltaHad=-13500D0
c J/mol (precisa ser otimizada)
c R=8.314D0
c J/mol.K
c vg=0.0005D0
c m3
c d=1.3D0
c admensional
c kadini=6.8E-9 (precisa ser otimizado)
c keqini=0.1024D0
c admensional
c qch4ini=0.0D0
c kg/kg
c mc=0.030D0
c kg
c cpc=650D0
c J/kgK
c mch4=0.025D0
c kg
c cpch4=2450D0
c J/kgK
c ma=1.129D0
c kg
c cpa=103.9D0
c J/kgK
c pch4ini=8270000D0
c Pascal
c Wo=1.436E-4
c m3/kg
c va=5.0E-5
c m3
c Pcr=4.599E6
c Pascal
c Tcr=190.56
c kelvin
c Ds=0.17E-4
c kelvin⁽⁻²⁾

t(1)=320.0D0

pch4(1)=8270000D0
h=1D0

- c cálculo do valor de cada intervalo de tempo para uma quantidade
- c de 96 intervalos

- c Resolução da equação diferencial - PERFIL DE TEMPERATURA
- c Método Runge-Kutta
- c $dT = -\Delta H_{ad} * mc / (mc * mch4 * cpch4 + ma * cpa) * Radch4$

do 20 i=1,61

- c cálculo da iteração k1 do algoritmo Runge-Kutta

kadch4(i)=X(3)*exp(-X(1)/(R*t(i)))
keqch4(i)=keqini*exp(-X(2)/(R*t(i)))
qch4(i)=qch4ini+vg*(pch4ini-pch4(i))/(mc*R*t(i))
qch4sat=(Wo/va)*exp(-((Ds/(R**2)))*(R*t(i)*2.3*log10(((t(i)/Tcr)**#2)*(Pcr/pch4(i))))**2)
kdch4(i)=kadch4(i)/keqch4(i)
radch4(i)=kadch4(i)*(pch4(i)**d)*(1-qch4(i)/qch4sat)-kdch4(i)*qch4#(i)/qch4sat
dt(i)=-X(2)*mc*radch4(i)/(mc*cpc+mch4*cpch4+ma*cpa)
k1t(i)=h*dt(i)

- c cálculo da iteração k2 do algoritmo Runge-Kutta

tempo2(i)=tempo(i)+h/2D0
t2(i)=t(i)+k1t(i)/2D0
kadch42(i)=X(3)*exp(-X(1)/(R*t2(i)))
keqch42(i)=keqini*exp(-X(2)/(R*t2(i)))
qch42(i)=qch4ini+vg*(pch4ini-pch4(i))/(mc*R*t2(i))
qch4sat2=(Wo/va)*exp(-((Ds/(R**2)))*(R*t2(i)*2.3*log10(((t2(i)/Tcr)#)**2)*(Pcr/pch4(i))))**2)
kdch42(i)=kadch42(i)/keqch42(i)
radch42(i)=kadch42(i)*(pch4(i)**d)*(1-qch42(i)/qch4sat2)-kdch42(i)#*qch42(i)/qch4sat2
dt2(i)=-X(2)*mc*radch42(i)/(mc*cpc+mch4*cpch4+ma*cpa)
k2t(i)=h*dt2(i)

- c cálculo da iteração k3 do algoritmo Runge-Kutta

```

tempo3(i)=tempo(i)+h/2D0
t3(i)=t(i)+k2t(i)/2D0
kadch43(i)=X(3)*exp(-X(1)/(R*t3(i)))
keqch43(i)=keqini*exp(-X(2)/(R*t3(i)))
qch43(i)=qch4ini+vg*(pch4ini-pch4(i))/(mc*R*t3(i))
qch4sat3=(Wo/va)*exp(-((Ds/(R**2)))*(R*t3(i)*2.3*log10(((t3(i)/Tcr
#)**2)*(Pcr/pch4(i))))**2)
kdch43(i)=kadch43(i)/keqch43(i)
radch43(i)=kadch43(i)*(pch4(i)**d)*(1-qch43(i)/qch4sat3)-kdch43(i)
#*qch43(i)/qch4sat3
dt3(i)=-X(2)*mc*radch43(i)/(mc*cpc+mch4*cpch4+ma*cpa)
k3t(i)=h*dt3(i)

```

- c cálculo da iteração k4 do algoritmo Runge-Kutta

```

tempo4(i)=tempo(i)+h
t4(i)=t(i)+k3t(i)
kadch44(i)=X(3)*exp(-X(1)/(R*t4(i)))
keqch44(i)=keqini*exp(-X(2)/(R*t4(i)))
qch44(i)=qch4ini+vg*(pch4ini-pch4(i))/(mc*R*t4(i))
qch4sat4=(Wo/va)*exp(-((Ds/(R**2)))*(R*t4(i)*2.3*log10(((t4(i)/Tcr
#)**2)*(Pcr/pch4(i))))**2)
kdch44(i)=kadch44(i)/keqch44(i)
radch44(i)=kadch44(i)*(pch4(i)**d)*(1-qch44(i)/qch4sat4)-kdch44(i)
#*qch44(i)/qch4sat4
dt4(i)=-X(2)*mc*radch44(i)/(mc*cpc+mch4*cpch4+ma*cpa)
k4t(i)=h*dt4(i)

```

- c Resolução da equação diferencial - PERFIL DE PRESSÃO
c Método Runge-Kutta
c $dp=(pch4/t)*dt-(R*t*mc/vg)*radch4$

- c cálculo da iteração k1 do algoritmo Runge-Kutta

```

kadch4(i)=X(3)*exp(-X(1)/(R*t(i)))
keqch4(i)=keqini*exp(-X(2)/(R*t(i)))
qch4(i)=qch4ini+vg*(pch4ini-pch4(i))/(mc*R*t(i))

```

$$\begin{aligned}
 qch4sat &= (Wo/va) * \exp(-((Ds/(R^{**2}))) * (R*t(i))^{2.3} * \log_{10}(((t(i)/Tcr)^{**2}) * (Pcr/pch4(i))))^{**2}) \\
 kdch4(i) &= kadch4(i) / keqch4(i) \\
 radch4(i) &= kadch4(i) * (pch4(i)^{**d}) * (1 - qch4(i) / qch4sat) - kdch4(i) * qch4(i) / qch4sat \\
 dp(i) &= (((pch4(i) / t(i)) * dt(i) - (R*t(i) * mc / vg) * radch4(i))) \\
 k1p(i) &= h * dp(i)
 \end{aligned}$$

c cálculo da iteração k2 do algoritimo Runge-Kutta

$$\begin{aligned}
 tempo2(i) &= tempo(i) + h / 2D0 \\
 pch42(i) &= pch4(i) + k1p(i) / 2D0 \\
 qch42(i) &= qch4ini + vg * (pch4ini - pch42(i)) / (mc * R * t(i)) \\
 qch4satp2 &= (Wo/va) * \exp(-((Ds/(R^{**2}))) * (R*t(i))^{2.3} * \log_{10}(((t(i)/Tcr)^{**2}) * (Pcr/pch42(i))))^{**2}) \\
 kadch4(i) &= X(3) * \exp(-X(1) / (R*t(i))) \\
 keqch4(i) &= keqini * \exp(-X(2) / (R*t(i))) \\
 kdch4(i) &= kadch4(i) / keqch4(i) \\
 radch42(i) &= kadch4(i) * (pch42(i)^{**d}) * (1 - qch42(i) / qch4satp2) - kdch4(i) * qch42(i) / qch4satp2 \\
 dp2(i) &= (((pch42(i) / t(i)) * dt(i) - (R*t(i) * mc / vg) * radch42(i))) \\
 k2p(i) &= h * dp2(i)
 \end{aligned}$$

c cálculo da iteração k3 do algoritimo Runge-Kutta

$$\begin{aligned}
 tempo3(i) &= tempo(i) + h / 2D0 \\
 pch43(i) &= pch4(i) + k2p(i) / 2D0 \\
 qch43(i) &= qch4ini + vg * (pch4ini - pch43(i)) / (mc * R * t(i)) \\
 qch4satp3 &= (Wo/va) * \exp(-((Ds/(R^{**2}))) * (R*t(i))^{2.3} * \log_{10}(((t(i)/Tcr)^{**2}) * (Pcr/pch43(i))))^{**2}) \\
 kadch4(i) &= X(3) * \exp(-X(1) / (R*t(i))) \\
 keqch4(i) &= keqini * \exp(-X(2) / (R*t(i))) \\
 kdch4(i) &= kadch4(i) / keqch4(i) \\
 radch43(i) &= kadch4(i) * (pch43(i)^{**d}) * (1 - qch43(i) / qch4satp3) - kdch4(i) * qch43(i) / qch4satp3 \\
 dp3(i) &= (((pch43(i) / t(i)) * dt(i) - (R*t(i) * mc / vg) * radch43(i))) \\
 k3p(i) &= h * dp3(i)
 \end{aligned}$$

c cálculo da iteração k4 do algoritimo Runge-Kutta

$$\begin{aligned}
 tempo4(i) &= tempo(i) + h \\
 pch44(i) &= pch4(i) + k3p(i) \\
 qch44(i) &= qch4ini + vg * (pch4ini - pch44(i)) / (mc * R * t(i)) \\
 qch4satp4 &= (Wo/va) * \exp(-((Ds/(R^{**2}))) * (R*t(i))^{2.3} * \log_{10}(((t(i)/Tcr)^{**2}) * (Pcr/pch44(i))))^{**2})
 \end{aligned}$$

```

    ***2)*(Pcr/pch44(i)))**2)
    kadch4(i)=X(3)*exp(-X(1)/(R*t(i)))
    keqch4(i)=keqini*exp(-X(2)/(R*t(i)))
    kdch4(i)=kadch4(i)/keqch4(i)
    radch44(i)=kadch4(i)*(pch44(i)**d)*(1-qch44(i)/qch4satp4)-kdch4(i)
    #*qch44(i)/qch4satp4
    dp4(i)=(((pch4(i)/t(i))*dt(i)-(R*t(i)*mc/vg)*radch44(i)))
    k4p(i)=h*dp4(i)

    tempo(i+1)=tempo(i)+h
    t(i+1)=t(i)+(k1t(i)+2*k2t(i)+2*k3t(i)+k4t(i))/6D0
    pch4(i+1)=pch4(i)+(k1p(i)+2*k2p(i)+2*k3p(i)+k4p(i))/6D0

```

- c resultados da temperatura em kelvin
- c pressão em MPa
- c tempo em segundos

20 continue

- C Cálculo das diferenças do experimental para o teórico
- c em relação a função objetivo.

- c DADOS OPERACIONAIS DA TEMPERATURA E CONCENTRAÇÃO

```

    texp(1)=320.0D0
    texp(4)=321.5D0
    texp(7)=322.0D0
    texp(10)=322.5D0
    texp(16)=323.5D0
    texp(22)=324.0D0
    texp(31)=325.0D0
    texp(34)=325.0D0
    texp(43)=325.5D0
    texp(52)=325.5D0
    texp(58)=325.5D0
    texp(61)=325.5D0
    pch4exp(1)=8270000D0
    pch4exp(4)=8200000D0
    pch4exp(7)=8150000D0
    pch4exp(10)=8120000D0
    pch4exp(16)=8080000D0
    pch4exp(22)=8040000D0

```

```
pch4exp(31)=8020000D0
pch4exp(34)=8010000D0
pch4exp(43)=8001000D0
pch4exp(52)=7990000D0
pch4exp(58)=7990000D0
pch4exp(61)=7990000D0
```

C FUNÇÃO OBJETIVO (diferença entre experimental e modelo)

```
F(1)=texp(1)-t(1)
F(2)=texp(4)-t(4)
F(3)=texp(7)-t(7)
F(4)=texp(10)-t(10)
F(5)=texp(16)-t(16)
F(6)=texp(22)-t(22)
F(7)=texp(31)-t(31)
F(8)=texp(34)-t(34)
F(9)=texp(43)-t(43)
F(10)=texp(52)-t(52)
F(11)=texp(58)-t(58)
F(12)=texp(61)-t(61)
F(13)=(pch4exp(1)-pch4(1))/1000000
F(14)=(pch4exp(4)-pch4(4))/1000000
F(15)=(pch4exp(7)-pch4(7))/1000000
F(16)=(pch4exp(10)-pch4(10))/1000000
F(17)=(pch4exp(16)-pch4(16))/1000000
F(18)=(pch4exp(22)-pch4(22))/1000000
F(19)=(pch4exp(31)-pch4(31))/1000000
F(20)=(pch4exp(34)-pch4(34))/1000000
F(21)=(pch4exp(43)-pch4(43))/1000000
F(22)=(pch4exp(52)-pch4(52))/1000000
F(23)=(pch4exp(58)-pch4(58))/1000000
F(24)=(pch4exp(61)-pch4(61))/1000000
```

j=j+1

```
RETURN
END
```

ANEXO 2

Nesta seção encontra-se o algoritmo de simulação do perfil de Pressão e Temperatura do modelo cinético proposto, com os parâmetros cinéticos otimizados.

- MODELO

```
> restart: with(DEtools):

> kadCH4:=kadin*exp(-Ead/(R*T(t))):
> keqCH4:=keqCH4in*exp(-deltaHad/(R*T(t))):
> qCH4:=(PCH4in-PCH4(t))*vg/(mc*R*T(t)):
> kdch4:=kadCH4/keqCH4:
> qCH4sat:=(Wo/va)*exp(-
  ((Ds/(R^2)))*(R*T(t)*ln(((T(t)/Tcr)^2)*(Pcr/PCH4(t))))^2);
> radch4:=(kadCH4*(PCH4(t)^n)*(1-qCH4/qCH4sat)-
  kdch4*qCH4/qCH4sat):
> dPCH4:=((PCH4(t)/T(t))*dT-(R*T(t)*mc/vg)*radch4):
> dT:=-deltaHad*mc/(mc*cPc+mCH4*cPCH4+mA*cPA)*radch4:
```

DADOS DE ENTRADA

```
> Ds:=0.17*10^(-4);
> Wo:=1.436*10^(-4);
> va:=5*10^(-5);
> Tcr:=190.56;
> Pcr:=4.599*10^6;
> mc:=0.030;
> R:=8.314;
> n:=1.3;
> PCH4in:=8.27*10^6;
> vg:=0.0005;
> cPc:=650;
> mCH4:=0.025;
> cPCH4:=2450;
> mA:=1.129;
> cPA:=103.9;
> keqCH4in:=0.1024;
```

```
> kadin:=8.5*10^(-9); (Parâmetro otimizado)
> Ead:=9969.0; (Parâmetro otimizado)
> deltaHad:=-13496.6; (Parâmetro otimizado)
```

GRÁFICOS

```
> with(DEtools):
> with(plots):

a:=DEplot([D(PCH4)(t)=dPCH4,D(T)(t)=dT],[PCH4(t),T(t)],t=0..70,[[PCH4(0)=8.27*10^6,T(0)=320]],title=Perfil_Pressão,labels=[Tempo_s,Pressao_MPa],stepsize=1,scene=[t,PCH4(t)]):

b:=pointplot({[0,8.27*10^6],[3,8.20*10^6],[6,8.15*10^6],[9,8.12*10^6],[15,8.08*10^6],[21,8.04*10^6],[30,8.02*10^6],[33,8.01*10^6],[42,8.001*10^6],[51,7.99*10^6],[57,7.99*10^6]},color=BLUE):
> display(a,b);

> with(plots):
>
g:=DEplot([D(PCH4)(t)=dPCH4,D(T)(t)=dT],[PCH4(t),T(t)],t=0..70,[[PCH4(0)=8.27*10^6,T(0)=320]],title=Perfil_Temperatura,labels=[Tempo_s,Temperatura_K],stepsize=1,scene=[t,T(t)]):
>
h:=pointplot({[0,320],[3,321.5],[6,322.0],[9,322.5],[15,323.5],[21,324],[30,325],[33,325],[42,325.5],[51,325.5],[57,325.5]},color=BLUE):
> display(g,h);
```