

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Adsorção e Transferência de Massa em Carvões
Ativados utilizados para Armazenamento de
Metano em Reservatório**

Deivson Cesar Silva Sales

PPEQ - Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Química.
CEP. 50740-521 – Cidade
Universitária – Recife – PE.
Telefax: 0-xx-81- 21267289

Recife/PE

Março/2009

Deivson Cesar Silva Sales

**ADSORÇÃO E TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM
CARVÕES ATIVADOS UTILIZADOS PARA
ARMAZENAMENTO DE METANO EM RESERVATÓRIO**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química 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: Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Orientadores: Prof. Dr. Cesar Augusto M. de Abreu

Prof. Dr. Emerson Freitas Jaguaribe

Recife/PE

Departamento de Engenharia Química da UFPE

Março/2009

S163a

Sales, Deivson Cesar Silva.

Adsorção e transferência de massa em Carvões ativados utilizados para armazenamento de Metano em Reservatório / Deivson Cesar Silva Sales. - Recife: O Autor, 2009.
xxx, 163 folhas, il : tabs., grafs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2009.

Inclui Bibliografia e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Gás Natural. 3. Adsorção. 4. Carvão Ativado. I Título

660.2

**UFPE
BCTG/ 2009-060**

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 24 de março de 2009 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



Prof.Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Leonardo José do Nascimento Guimarães
Departamento de Engenharia Civil da UFPE



Prof.Dr. Emerson Freitas Jaguaribe
Centro de Tecnologia/Laboratório de Carvão Ativado-UFPB

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a todos àqueles que contribuíram para a obtenção deste título.

Aos meus pais, por me concederem condições estruturais e emocionais para que fosse possível a realização deste trabalho, além de todos meus familiares que me apoiaram e incentivaram durante toda a jornada acadêmica, até os dias de hoje.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, incluindo professores e funcionários, que me proporcionaram o ambiente e estrutura necessários ao desenvolvimento desse projeto.

A todos que fazem parte do Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, entre professores, alunos e funcionários.

Aos professores Cesar Augusto Moraes de Abreu e Emerson Freitas Jaguaribe pela ajuda prestada, orientação, confiança e suporte necessários a realização desse estudo, bem como pela paciência, calma e dedicação com as quais conduziram todas as etapas da realização deste trabalho.

A todos os amigos presentes na turma de mestrado 2007, com os quais pude compartilhar idéias, conhecimentos e bons momentos de descontração, sem os quais não seria possível a obtenção deste título.

Ao amigo Rodrigo Gomes, por tudo que enfrentamos nessa longa convivência que teve início quando trabalhávamos juntos na iniciação científica, até os dias atuais, durante essa etapa do meu desenvolvimento educacional. Aos amigos Rafael, Oscar, Luiz e Fabiano pela presença constante durante as etapas experimentais do estudo, bem como pelos momentos de descontração.

A Fernando, pela paciência e pela dedicação que teve durante as etapas laboratoriais do trabalho, sempre disposto a ajudar quando necessário.

A todos integrantes do Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba, pela atenção, paciência e dedicação prestadas ao presente trabalho, pois foram fundamentais para a sua realização. Agradeço diretamente a Luciana por toda ajuda que me prestou durante todo projeto, participando das etapas importantes de formulação de materiais, bem como também a Samara por participar ativamente da síntese e caracterização desses.

Novamente ao professor Cesar Augusto Moraes de Abreu, por ter me favorecido com a oportunidade de demonstrar minhas capacidades desde a graduação até o presente título, sempre demonstrando confiança e acompanhando diretamente essa minha jornada acadêmica.

Novamente ao professor Emerson Freitas Jaguaribe, pela presteza com a qual conduziu as etapas desse trabalho, com eficiência e paciência, ajudando diretamente em todas as ocasiões nas quais foi solicitado.

A CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa, sem a qual não seria possível a realização desse trabalho como se encontra disposto.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xii
LISTA DE TABELAS.....	xix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xxi
NOMENCLATURA	xxii
RESUMO.....	xxx
ABSTRACT..	xxxii
INTRODUÇÃO	33
CAPÍTULO 1 – O GÁS NATURAL E SEU ARMAZENAMENTO POR ADSORÇÃO	38
1.1 O GÁS NATURAL.....	40
1.1.1 DEFINIÇÃO	40
1.1.2 DADOS HISTÓRICOS DO GÁS NATURAL NO PAÍS	40
1.1.3 FORMAÇÃO DO GÁS NATURAL	41
1.1.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO GÁS NATURAL.....	42
1.1.5 MERCADO DO GÁS NATURAL	42
1.1.6 O METANO	43
1.2 ARMAZENAMENTO DO GÁS NATURAL POR ADSORÇÃO	44
1.2.1 CARVÕES ATIVADOS.....	44
1.2.2 ARMAZENAMENTO ADSORTIVO	49
1.2.3 SÍNTESE DE CARVÕES ATIVADOS INDICADOS PARA O ARMAZENAMENTO ADSORTIVO	52

1.2.4	DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA DE GÁS NATURAL ADSORVIDO	53
1.3	EFEITOS DE TRÂNSFERÊNCIA RELACIONADOS COM A ADSORÇÃO DO GÁS NATURAL.....	55
1.3.1	REGIÃO DE OPERAÇÃO DO SISTEMA ADSORTIVO	55
1.4	MATERIAIS	56
1.4.1	ADSORVENTES	56
1.4.2	GASES E ADSORVATOS	57
1.4.3	MONTAGEM EXPERIMENTAL	57
1.5	MÉTODOS.....	59
1.5.1	OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO METANO-CARVÃO ATIVADO	59
1.5.2	DETERMINAÇÃO DO VOLUME OCUPADO PELA FASE GASOSA NO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO.....	61
1.5.3	TRATAMENTO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO	61
1.5.4	DETERMINAÇÃO DAS QUANTIDADES MÁXIMAS ADSORVIDAS E DOS PARÂMETROS DE HETEROGENEIDADE DOS MODELOS DE SIPS (n) E DUBININ-ASTAKHOV (d)	64
1.5.5	DETERMINAÇÃO DO CALOR DE ADSORÇÃO PARA INTERAÇÃO METANO-CARVÃO ATIVADO	66
1.5.6	DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DOS CARVÕES ATIVADOS.....	67

1.5.7	DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA ABSOLUTA DOS CARVÕES ATIVADOS	67
1.5.8	DETERMINAÇÃO DOS CALORES ESPECÍFICOS DOS CARVÕES ATIVADOS	68
1.5.9	DETERMINAÇÕES DAS CAPACIDADES VOLUMÉTRICAS DE ARMAZENAMENTO	69
1.5.10	DETERMINAÇÃO DAS CAPACIDADES VOLUMÉTRICAS DISPONÍVEIS DOS CARVÕES ATIVADOS.....	71
1.6	EFEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA	72
1.6.1	TRANSPORTE MOLECULAR NO INTERIOR DO SÓLIDO	72
1.6.2	MODELOS PARA O TRANSPORTE MOLECULAR INTRA-POROS	73
1.7	MODELAGEM MATEMÁTICA FENOMENOLÓGICA DO PROCESSO ADSORTIVO NÃO-ISOTÉRMICO DE CARGA E DESCARGA.....	77
1.7.1	CONSIDERAÇÕES PARA O DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM MATEMÁTICA FENOMENOLÓGICA.....	77
1.7.2	MODELAGEM MATEMÁTICA DA ETAPA DE CARGA DO SISTEMA	78
1.7.3	MODELAGEM MATEMÁTICA DA ETAPA DE DESCARGA DO SISTEMA.....	82
1.8	AVALIAÇÕES ESTATÍSTICAS DOS MODELOS MATEMÁTICOS FENOMENOLÓGICOS REPRESENTATIVOS.....	84
1.8.1	PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA AVALIAÇÃO DA MODELAGEM FENOMENOLÓGICA.....	84
CAPÍTULO 2 – RESULTADOS E DISCUSSÃO		87

2.1	CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO ADSORVENTE	87
2.2	AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO METANO-CARVÃO ATIVADO	90
2.3	DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS DO MODELO DE SIPS COM A TEMPERATURA.....	95
2.4	EMPREGO DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO DE DUBININ-ASTAKHOV E CÚBICO PARA A ADSORÇÃO METANO-CARVÃO ATIVADO	97
2.5	DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CALOR DE ADSORÇÃO	100
2.6	COMPARAÇÃO ENTRE OS VOLUMES ARMAZENADOS POR COMPRESSÃO/ADSORÇÃO E PURAMENTE POR COMPRESSÃO	102
2.7	AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DOS PROCESSOS DE CARGA E DESCARGA NO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO POR ADSORÇÃO	104
2.8	DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA ABSOLUTA DOS CARVÕES ATIVADOS.....	109
2.9	DETERMINAÇÃO DOS CALORES ESPECÍFICOS DOS CARVÕES ATIVADOS.....	110
2.10	AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DAS CAPACIDADES VOLUMÉTRICAS DE ARMAZENAMENTO DO METANO PARA O SISTEMA ADSORTIVO	110
2.11	AVALIAÇÃO DAS CAPACIDADES VOLUMÉTRICAS DISPONÍVEIS.....	115
2.12	AVALIAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO EFETIVOS	118
2.13	ESTABELECIMENTO DE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA APLICAÇÃO DOS MODELOS FENOMENOLÓGICOS	123
2.14	VALIDAÇÕES EXPERIMENTAIS DOS MODELOS MATEMÁTICOS	127

2.15 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA PARA A DETERMINAÇÃO DO MELHOR MODELO FENOMENOLÓGICO REPRESENTATIVO	135
CONCLUSÃO E SUGESTÕES.....	141
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	145
ANEXO I – PROPRIEDADES DO GÁS NATURAL	150
ANEXO II – ROTEIROS EXPERIMENTAIS PARA AS OPERAÇÕES SEMI-CONTÍNUAS DE CARREGAMENTO DO METANO NO RESERVATÓRIO DE ARMAZENAMENTO	153
II.1 ROTEIRO DAS OPERAÇÕES ISOTÉRMICAS	154
II.2 ROTEIRO DAS OPERAÇÕES NÃO-ISOTÉRMICAS	155
ANEXO III – DETERMINAÇÃO DOS CALORES ESPECÍFICOS DOS CARVÕES ATIVADOS	156
ANEXO IV – DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS MATEMÁTICOS FENOMENOLÓGICOS DE CARGA E DESCARGA	158
IV.1 DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS DE CARGA	159
IV.2 DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS DE DESCARGA	161
ANEXO V – TESTES ESTATÍSTICOS.....	162
ANEXO VI – CÁLCULO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DOS CARVÕES ATIVADOS.....	163
ANEXO VII – PARÂMETROS DA FUNÇÃO $f(r)$	165

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Representação esquemática de um grão de carvão ativado.....	45
FIGURA 1.2 – Esquema da unidade semi-piloto de armazenamento de gás natural por adsorção.....	58
FIGURA 1.3 – Modelo esquemático do reservatório de armazenamento tipo tanque cilíndrico.....	78
FIGURA 2.1 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos carvões CAQ1 e CAQ2.....	89
FIGURA 2.2 – Isotermas de adsorção para o carvão CAQ1. Massa de adsorvente: 0,15 kg.....	90
FIGURA 2.3 – Isotermas de adsorção para o carvão CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg.....	90
FIGURA 2.4 – Comparativo das isotermas de adsorção para os carvões CAQ1, CAQ2, NUCHAR NG e CAQF-30.....	91
FIGURA 2.6 – Isotermas de adsorção. Aplicação do modelo de Sips para o carvão ativado CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg.....	92
FIGURA 2.5 – Isotermas de adsorção. Aplicação do modelo de Sips para o carvão ativado CAQ1. Massa de adsorvente: 0,15 kg.....	92
FIGURA 2.8 – Fração de recobrimento do carvão ativado CAQ2 em função da temperatura. Massa de adsorvente: 0,15 kg.	94
FIGURA 2.7 – Fração de recobrimento do carvão ativado CAQ1 em função da temperatura. Massa de adsorvente: 0,15 kg.	94
FIGURA 2.9 – Evoluções térmicas das quantidades máximas adsorvidas e dos parâmetros de heterogeneidade para os carvões CAQ1 e CAQ2.	96

FIGURA 2.11 – Isotermas de adsorção. Aplicação do modelo de Dubinin-Astakhov para a amostra de carvão CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg.....	97
FIGURA 2.10 – Isotermas de adsorção. Aplicação do modelo de Dubinin-Astakhov para a amostra de carvão CAQ1. Massa de adsorvente: 0,15 kg.....	97
FIGURA 2.13 – Isotermas de adsorção. Aplicação do modelo da função cúbica para o carvão CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg.....	99
FIGURA 2.12 – Isotermas de adsorção. Aplicação do modelo da função cúbica para o carvão CAQ1. Massa de adsorvente: 0,15 kg.....	99
FIGURA 2.14 – Ajuste linear da equação de van't Hoff para os carvões ativados CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg.....	101
FIGURA 2.15 – Evoluções da pressão durante a carga, equilíbrio e descarga no sistema de armazenamento para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	104
FIGURA 2.16 – Evoluções de temperatura durante a carga, equilíbrio e descarga no sistema de armazenamento para o carvão CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	105
FIGURA 2.18 – Evoluções da temperatura durante a etapa de carga para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	106
FIGURA 2.17 – Evoluções da pressão durante a etapa de carga para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	106
FIGURA 2.19 – Evoluções da pressão durante a etapa de descarga para o carvões CAQ1 e CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de descarga: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	107
FIGURA 2.20 – Evoluções da temperatura durante a etapa de descarga para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de descarga: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	108

FIGURA 2.21 – Valores dos parâmetros do modelo de Dubinin-Astakhov em função da temperatura, para os carvões CAQ1 e CAQ2.....	111
FIGURA 2.22 – Evolução das capacidades volumétricas de armazenamento, por volume total do reservatório, para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2}$ m ³ /min.....	112
FIGURA 2.23 – Evolução das capacidades volumétricas de armazenamento, por volume de carvão ativado, para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2}$ m ³ /min.	113
FIGURA 2.24 – Evolução das capacidades volumétricas de armazenamento, por volume de poros, para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2}$ m ³ /min.	114
FIGURA 2.25 – Evolução das capacidades volumétricas de armazenamento, por adsorção e compressão, para o carvão CAQ1. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2}$ m ³ /min.	115
FIGURA 2.26 – Evolução das capacidades volumétricas de armazenamento, por adsorção e compressão, para o carvão CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2}$ m ³ /min.	115
FIGURA 2.27 - Evolução das capacidades volumétricas disponíveis, por volume total do reservatório, para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2}$ m ³ /min.....	116
FIGURA 2.28 - Evolução das capacidades volumétricas disponíveis, por volume de carvão ativado, para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2}$ m ³ /min.....	117

FIGURA 2.29 – Evolução das capacidades volumétricas disponíveis, por volume de poros, para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	117
FIGURA 2.30 – Volumes acumulados de N_2 em função dos raios dos poros, para os carvões CAQ1 e CAQ2.	118
FIGURA 2.31 – Valores dos coeficientes de difusão de Knudsen em função da temperatura nos meso/macroporos, microporos e efetivos, tomados em relação ao raio médio de poros, para o modelo de Wakao-Smith, com as amostras CAQ1 e CAQ2.	119
FIGURA 2.32 – Valores dos coeficientes de difusão de Knudsen, em função da temperatura nos meso/macroporos, microporos e efetivos, tomados em relação a distribuição de tamanhos de poros para o modelo de Wakao-Smith, com as amostras CAQ1 e CAQ2.	120
FIGURA 2.33 – Valores dos coeficientes de difusão efetivo em função da temperatura tomados em relação ao raio médio, para os modelos “Clássico” e de Wakao-Smith, para as amostras CAQ1 e CAQ2.	121
FIGURA 2.34 – Valores dos coeficientes de difusão efetivos em função da temperatura tomados em relação à distribuição de tamanhos de poros, para os modelos de Wakao-Smith, Johnson-Stewart e o de “Difusão com Adsorção”, para as amostra CAQ1 e CAQ2.	122
FIGURA 2.35 – Evolução dos valores de vazão de alimentação em função do tempo. Amostras CAQ1 e CAQ2. Vazão máxima: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	124
FIGURA 2.36 – Evolução dos valores de vazão de alimentação em função do fator de amortecimento. Amostras CAQ1 e CAQ2. Vazão máxima: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	125
FIGURA 2.37 – Evolução dos valores de vazão de esgotamento em função do tempo. Amostras CAQ1 e CAQ2. Vazão máxima: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	126

FIGURA 2.38 – Evolução dos valores de vazão de esgotamento em função da variação do fator de amortecimento. Amostras CAQ1 e CAQ2. Vazão máxima: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	127
FIGURA 2.40 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de carga para a amostra de carvão ativado CAQ2.....	129
FIGURA 2.39 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de carga para a amostra de carvão ativado CAQ1.....	129
FIGURA 2.41 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de carga para a amostra de carvão ativado CAQ1.	129
FIGURA 2.42 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de carga para a amostra de carvão ativado CAQ2.	129
FIGURA 2.44 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ2.	131
FIGURA 2.43 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ1.	131
FIGURA 2.46 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,5 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ2.	131
FIGURA 2.45 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,5 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ1.	131
FIGURA 2.48 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 4,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ2.	132

FIGURA 2.47– Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 4,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ1.	132
FIGURA 2.50 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ2.	133
FIGURA 2.49 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ1.	133
FIGURA 2.52 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,5 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ2.	134
FIGURA 2.51 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,5 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ1.	134
FIGURA 2.54 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 4,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ2.	134
FIGURA 2.53 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 4,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ1.	134
FIGURA 2.56 – Etapa de carga. Pressão calculada pelo modelo versus pressão experimental, para o carvão ativado CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2}$ m ³ /min.	135

FIGURA 2.55 – Etapa de carga. Pressão calculada pelo modelo versus pressão experimental, para o carvão ativado CAQ1. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	135
FIGURA 2.58 – Etapa de carga. Temperatura calculada pelo modelo versus temperatura experimental, para o carvão ativado CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	136
FIGURA 2.57 – Etapa de carga. Temperatura calculada pelo modelo versus temperatura experimental, para o carvão ativado CAQ1. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	136
FIGURA 2.60 – Etapa de descarga. Pressão calculada pelo modelo versus pressão experimental, para o carvão ativado CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	137
FIGURA 2.59 – Etapa de descarga. Pressão calculada pelo modelo versus pressão experimental, para o carvão ativado CAQ1. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	137
FIGURA 2.62 – Etapa de descarga. Temperatura calculada pelo modelo versus temperatura experimental, para o carvão ativado CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	137
FIGURA 2.61 – Etapa de descarga. Temperatura calculada pelo modelo versus temperatura experimental, para o carvão ativado CAQ1. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$	137

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Balanço do gás natural no Brasil (valores médios anuais) – 2000 – mai/2008.	43
TABELA 1.2 – Valores experimentais das resistências a difusão nos poros e a transferência de massa externa à partícula.	56
TABELA 1.3 – Informações técnicas do medidor e controlador de vazão.	58
TABELA 1.4 – Informações técnicas do reservatório de armazenamento/leito fixo.	59
TABELA 1.5 – Valores definidos para o parâmetro δ	70
TABELA 1.6 – Interpretação do coeficiente de correlação de Pearson (<i>CP</i>).	84
TABELA 2.1 – Características texturais dos carvões ativados.	88
TABELA 2.2 – Valores dos parâmetros do modelo de Sips para o carvões ativados CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Pressão: 0,5 MPa – 3,5 MPa.....	93
TABELA 2.3 – Parâmetros das funções quadráticas da temperatura para as quantidades máximas adsorvidas e os parâmetros de heterogeneidade do modelo de Sips, para os carvões ativados CAQ1 e CAQ2.	95
TABELA 2.4 – Valores dos parâmetros do modelo de Dubinin-Astakhov para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Pressão: 0,5 MPa – 3,5 MPa.....	98
TABELA 2.5 - Valores da constante de Henry do modelo da função cúbica, obtidos para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Pressão: 0,5 MPa – 3,5 MPa.....	100
TABELA 2.6 – Valores comparativos entre os volumes injetados para o sistema com os adsorventes CAQ1 e CAQ2 e, o sistema sem adsorvente. Massa de adsorvente: 0,15 kg.	103
TABELA 2.7 – Valores das quantidades adsorvidas para os carvões CAQ1 e CAQ2.	103
TABELA 2.8 – Valores de massa específica absoluta obtidos para as amostras CAQ1 e CAQ2.....	109
TABELA 2.9 – Valores de calor específico obtidos para as amostras CAQ1 e CAQ2.	110

TABELA 2.10 – Parâmetros das funções quadráticas da temperatura do modelo de Dubinin-Astakhov, para os carvões ativados CAQ1 e CAQ2.	111
TABELA 2.11 – Quantidades retidas nos carvões CAQ1 e CAQ2.	116
TABELA 2.12 – Parâmetros utilizados no modelo não-isotérmico de armazenamento adsorativo do metano nas etapas de carga e descarga.	128
TABELA 2.13 – Resultados dos testes estatísticos realizados para análise dos valores obtidos para as evoluções da pressão durante a carga, para os carvões CAQ1 e CAQ2.....	138
TABELA 2.14 – Resultados dos testes estatísticos realizados para análise dos valores obtidos para as evoluções da temperatura durante a carga, para os carvões CAQ1 e CAQ2.	138
TABELA 2.15 – Resultados obtidos dos testes estatísticos realizados para análise dos valores obtidos para a pressão durante a descarga, para os carvões CAQ1 e CAQ2.....	139
TABELA 2.16 – Resultados obtidos dos testes estatísticos realizados para análise dos valores obtidos para a temperatura durante a descarga, para os carvões CAQ1 e CAQ2.....	140
TABELA I.1 – Composição do gás bruto em alguns países.	150
TABELA I.2 – Especificação para o gás natural comercializado no Brasil.....	151
TABELA I.3 – Características físico-químicas dos componentes do gás natural.	152
TABELA V.1 – Tabela de valores para o parâmetro F do teste F de Fischer-Snedecor.....	162
TABELA VI.1 – Análise granulométrica das amostras de carvão ativado CAQ1 e CAQ2. .	164
TABELA VII.1 – Parâmetros referentes ao ajuste não-linear para a função $f(r)$, para as amostras de carvão CAQ1 e CAQ2.....	165

LISTA DE ABREVIATURAS

Sigla	Descrição
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.
BET	Bennett-Emmett-Teller
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão (273,15 K e 0,1 MPa).
D-A	Difusão com Adsorção
GN	Gás Natural
GNA	Gás Natural Adsorvido
GNC	Gás Natural Comprimido
GNV	Gás Natural Veicular
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J-S	Johnson-Stewart
LCA	Laboratório de Carvão Ativado
LPC	Laboratório de Processos Catalíticos
M-C	Modelo Clássico
<i>sp</i>	set-point
W-S	Wakao-Smith

NOMENCLATURA

SÍMBOLOS ALFABÉTICOS

Símbolo	Descrição	Unidade
A	Potencial de Polanyi	kJ/mol
CP	Coeficiente de correlação de Pearson	-
$c_{p,c}$	Calor específico do carvão ativado	J/kg _{carvão} ·K
c_{p,CH_4}	Calor específico do metano	J/kg _{gás} ·K
c_{p,H_2O}	Calor específico da água	J/kg _{água} ·K
d	Parâmetro de heterogeneidade da Equação de Dubinin-Astakhov	-
D	Coeficiente de difusão	m ² /s
D_K	Coeficiente de difusão de Knudsen	m ² /s
$D_{K,\mu}$	Coeficiente de difusão de Knudsen nos microporos	m ² /s
$D_{K,M}$	Coeficiente de difusão de Knudsen nos meso/macroporos	m ² /s
D_{ef}	Coeficiente de difusão efetivo	m ² /s
$\overline{D}_{particula}$	Diâmetro médio das partículas de carvão	m
E	Energia característica do sistema	kJ/mol
F	Parâmetro utilizado no teste F de Fischer-Snedecor	-
f_{CH_4}	Fluxo molar de metano	mol/m ² .s

$fator$	Fator de correção da vazão volumétrica	-
H	Constante de Henry	kg/kg.MPa
k	Coeficiente global efetivo de transferência de massa	1/s
K	Parâmetro de afinidade	1/Pa
K_0	Parâmetro de afinidade a temperatura infinita	1/Pa
L	Comprimento do reservatório de armazenamento	m
m_c	Massa do carvão ativado	kg
M_{CH_4}	Massa molecular do metano	kg/mol
n	Parâmetro de heterogeneidade do modelo de Sips	-
N	Número de pontos utilizados nos testes estatísticos	-
n_{inj}	Número de moles de hélio injetados no sistema	mol
n_{inj,CH_4}	Número de moles de metano injetados no sistema	mol
n_{ext}	Número de moles na fase gasosa	mol
n_{micro,CH_4}	Número de moles de metano nos microporos	mol
$n_{micro,max}$	Número total de moles de metano nos	mol

	microporos	
n_{ads}^{abs}	Número absoluto de moles de metano adsorvidos	mol
P_{CH_4}	Pressão de metano na fase gasosa	Pa
P	Pressão da fase gasosa	Pa
P^*	Pressão de metano no equilíbrio	Pa
$P_{CH_4}^{inicial}$	Pressão inicial do reservatório de armazenamento	Pa
$P_{CH_4}^{final}$	Pressão final do reservatório de armazenamento	Pa
P_{cr}	Pressão crítica da fase gasosa	Pa
P_{Exp}	Dados de pressão experimentais	Pa
P_d	Pressão manométrica ambiente	Pa
P_{Teo}	Dados de pressão teóricos	Pa
P_{sp}	Pressão estabelecida como set-point	Pa
P_0	Pressão de vapor do metano	Pa
q_{CH_4}	Quantidade adsorvida de metano	kg _{adsorvido} /kg _{carvão}
$q_{CH_4}^*$	Quantidade adsorvida de metano no equilíbrio	kg _{adsorvido} /kg _{carvão}
$q_{CH_4,sat}$	Quantidade máxima adsorvida de metano	kg _{adsorvido} /kg _{carvão}
Q_{ARM}	Capacidade volumétrica de armazenamento do metano	m ³ _{gás} /m ³ _{reservatório} ; m ³ _{gás} /m ³ _{carvão} ; m ³ _{gás} /m ³ _{poro}
Q_{CH_4}	Vazão molar de metano	m ³ /s

Q_{DISP}	Capacidade volumétrica disponível de metano	$m^3_{gás}/m^3_{reservatório};$ $m^3_{gás}/m^3_{carvão}; m^3_{gás}/m^3_{poro}$
$Q_s (T_0, P_d)$	Capacidade volumétrica a 0,1 MPa e 298,15 K	m^3/m^3
R	Constante dos gases ideais	J/mol.K
r	Raio do poro	m
$\bar{r}$	Raio médio de poros	m
$R_{difusão}$	Resistência a difusão nos poros do carvão ativado	-
$R_{externa}$	Resistência externa a partícula de carvão ativado	-
R_i	Raio interno do reservatório de armazenamento	m
$R_{partícula}$	Raio médio das partículas de carvão	m
s	Parâmetro específico para o sistema adsorvente adsorbato	-
t	Tempo	s
T	Temperatura	K
T_0	Temperatura nas condições ambientes	K
T^*	Temperatura de equilíbrio	K
T_{amb}	Temperatura externa do reservatório de armazenamento	K
T_b	Temperatura de ebulição do metano	K
T_{cr}	Temperatura crítica da fase gasosa	K

T_{Exp}	Dados de temperatura experimentais	K
T_F	Temperatura inicial da água	K
T_Q	Temperatura da água aquecida	K
T_{Teo}	Dados de temperatura teóricos	K
u	Fator de separação constante	-
$\underline{V}$	Volume molar da fase gasosa	m ³ /mol
V_{ADS}	Volume acumulado por adsorção	m ³
V_{ACUM}	Volume acumulado	m ³
$V_{ACUM,poro}$	Volume acumulado nos poros	m ³
V_{COMP}	Volume acumulado por compressão	m ³
$V_{carvão}$	Volume de carvão ativado	m ³ _{carvão}
V_{ext}	Volume da fase gasosa	m ³
V_{H_2O}	Volume de água	m ³
$V_{H_2O,F}$	Volume de água na temperatura inicial	m ³
$V_{H_2O,Q}$	Volume de água aquecida	m ³
V_{inj}	Volume injetado de gás	m ³
$V_{micro,max}$	Volume máximo de microporos	m ³
V_{m,CH_4}	Volume molar do metano nas CNTP	m ³ /mol
V_{poro}	Volume de poros do carvão ativado	m ³
V_{total}	Volume total de água	m ³
$V_{total,ACUM,poro}$	Volume total acumulado nos poros	m ³
$V_{reservatório}$	Volume do reservatório de	m ³

	armazenamento	
W_0	Volume específico de microporos	m^3/kg
x	Dados de pressão ou temperatura experimentais	Pa ou K
y	Dados de pressão ou temperatura teóricos	Pa ou K
$\bar{x}$	Valor médio dos dados de pressão ou temperatura experimentais	Pa ou K
$\bar{y}$	Valor médio dos dados de pressão ou temperatura teóricos	Pa ou K
z_i	Fração mássica de carvão retido na peneira i	-
Z	Fator de compressibilidade da fase gasosa	-

SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Descrição	Unidade
α	Nível de confiança	-
β_{poro}	Fração volumétrica interna de poros	$\text{m}^3_{poro}/\text{m}^3_{carvão}$
δ	Parâmetro de definição da base de armazenamento	-
ΔH_{ads}	Calor de adsorção do metano	J/kg
ε_{ads}	Fração volumétrica da fase adsorvida	$\text{m}^3_{adsorvida}/\text{m}^3_{reservatório}$

ε_{CH_4}	Fração volumétrica da fase gasosa	$m^3_{\text{gás}}/m^3_{\text{reservatório}}$
ε_c	Fração volumétrica de carvão ativado	$m^3_{\text{carvão}}/m^3_{\text{reservatório}}$
ε_μ	Fração volumétrica de microporos	$m^3_{\text{micro}}/m^3_{\text{reservatório}}$
ε_M	Fração volumétrica de meso/macroporos	$m^3_{\text{meso/macro}}/m^3_{\text{reservatório}}$
λ	Fator de separação	-
v_{CH_4}	Vazão volumétrica de metano	m^3/s
v_{sp}	Set-point da vazão volumétrica de metano	m^3/s
θ	Fração de recobrimento do carvão	-
ρ_{ads}	Massa específica da fase adsorvida	$kg_{\text{adsorvida}}/m^3_{\text{adsorvida}}$
ρ_b	Massa específica de ebulição do metano	$kg_{\text{gás}}/m^3_{\text{gás}}$
ρ_{CH_4}	Massa específica do metano	$kg_{\text{gás}}/m^3_{\text{gás}}$
ρ_c	Massa específica absoluta do carvão ativado	$kg_{\text{carvão}}/m^3_{\text{carvão}}$
ρ_{H_2O}	Massa específica da água	$kg_{\text{água}}/m^3_{\text{água}}$
σ	Variância	Pa^2 ou K^2
σ_x^2	Variância dos dados experimentais	Pa^2 ou K^2
σ_y^2	Variância dos dados do modelo	Pa^2 ou K^2
τ	Fator de tortuosidade do carvão ativado	-
ω	Fator de amortecimento da vazão	$1/s$
ψ	Fator de correção do coeficiente global	-

SUBSCRITOS

<i>ads, ADS</i>	Adsorvida
<i>amb</i>	Ambiente
<i>ACUM</i>	Acumulada
<i>D-A</i>	Difusão com Adsorção
<i>ARM</i>	Armazenada
<i>b</i>	Na ebulição
<i>c, carvão</i>	Do carvão ativado
<i>COMP</i>	Comprimida
<i>CH₄</i>	Do metano
<i>cr</i>	Crítica
<i>DISP</i>	Disponível
<i>ef</i>	Efetiva
<i>Exp</i>	Experimental
<i>ext</i>	Da fase gasosa
<i>F</i>	Inicial da água
<i>H₂O</i>	Da água
<i>inj</i>	Injetados no sistema
<i>J-S</i>	Johnson-Stewart
<i>K</i>	De Knudsen

<i>M</i>	Meso/macroporos
<i>M-C</i>	Modelo Clássico
<i>μ, micro</i>	Microporos
<i>partícula</i>	Da partícula de carvão ativado
<i>poro</i>	Dos poros do carvão ativado
<i>Q</i>	Da água aquecida
<i>reservatório</i>	Do reservatório de armazenamento
<i>sp</i>	Set-point
<i>Teo</i>	Do modelo
<i>total</i>	Total
<i>W-S</i>	Wakao-Smith
<i>x</i>	Dados experimentais
<i>y</i>	Dados do modelo

RESUMO

O Gás Natural (GN), submetido ao armazenamento adsorativo, pode ser estocado a pressões mais baixas, com menores custos de armazenamento e de transporte. Para o armazenamento adsorativo, carvões ativados foram formulados e preparados a partir de diferentes reagentes. Sob denominações CAQ1 e CAQ2, com áreas superficiais próximas a $1,5 \times 10^6$ m²/kg, os materiais apresentaram características com estruturas de microporos, tendo respectivamente volumes porosos de $4,7 \times 10^{-4}$ m³/kg e $5,2 \times 10^{-4}$ m³/kg. Isotermas experimentais (0,5 MPa – 4,0 MPa; 298,15 K – 313,15 K) permitiram as quantificações dos parâmetros intrínsecos, decorrentes das aplicações dos modelos de Sips e Dubinin-Astakhov. Foram estimadas ordens de grandeza da capacidade adsorativa máxima, do coeficiente de afinidade, do parâmetro de heterogeneidade, da constante de Henry e do calor de adsorção, tendo sido determinadas suas dependências com a temperatura. Volumes armazenados por compressão com adição da adsorção se situaram em níveis superiores, em cerca de 300%, relativamente ao sistema comprimido. Avaliações experimentais de carga do gás armazenado mostraram maiores efeitos térmicos associados a maiores pressões de carga, devido às maiores quantidades adsorvidas nessas condições. Considerando a predominância das resistências difusivas nos carvões porosos durante os processos de carga e descarga do gás, foi realizado um estudo da influência da distribuição de poros sobre o coeficiente de difusão efetivo. A partir de balanços de massa e de energia, e impondo-se certas restrições ao se admitir, por exemplo, que o calor de adsorção durante a carga é sempre constante, foram estabelecidos dois sistemas de equações diferenciais com condições iniciais, capazes de descreverem, a variação temporal da pressão e da temperatura durante os processos de carga e de descarga. Para se solucionar os sistemas, certos parâmetros constituintes das equações, a exemplo do fator de amortecimento da vazão, foram determinados a partir de ensaios experimentais. Desta modelagem semi-empírica se pode inferir que o coeficiente de difusão efetivo estava associado aos processos de adsorção e de difusão do gás na estrutura porosa dos carvões ativados.

Palavras-Chave: Gás Natural; Adsorção; Carvão Ativado

ABSTRACT

Adsorption storage of natural gas requires lower pressure and lower costs of storing and transportation than the conventional compressed method. Two different activated carbons, CAQ1 and CAQ2, to be used on NG storage were prepared using two different reagents. Both activated carbons proved to be microporous, presenting BET surface areas closed to 1.5×10^6 m²/kg, having porous volume, respectively equal to 4.7×10^{-4} m³/kg and 5.2×10^{-4} m³/kg. Experimental isotherms (0.5 MPa – 4.0 MPa, 298.15 K – 313.15 K) were used to evaluate the fitting abilities of the Sips and Dubinin-Astakhov models. The magnitude of the maximum adsorption capacity was estimated, as well as the affinity coefficient, the heterogeneity parameter, the Henry constant, and the heat of adsorption, considering their dependence on temperature variation. The volume of the stored compressed gas, under adsorption effects, increased more than 300 %, as compared to the just compressed gas. From the experimental data it was noticed that the higher the loading pressure, the higher the thermal effects, due to the increase of adsorbed gas volume. Considering the predominance of diffusion resistance effects through the activated carbons pores during the loading/discharge gas process, the influence of the porous distribution on the effective diffusion coefficient was examined. From mass and energy balances, and adopting certain physical restrictions such as admitting the adsorption heat being a constant during the loading process, two linear systems of first order differential equations, with initial conditions, were established. To solve the systems of equations, some physical parameters which appear in the mathematical expressions, e.g. the flow rate correction factor, were determined from experiments. Using the resulting semi-empirical model it could be inferred that effective diffusion coefficient was associated with the adsorption and the diffusion process on the porous structure of the activated carbons.

Keywords: Natural Gas; Adsorption; Activated Carbon

INTRODUÇÃO

O Gás Natural (GN) vem tendo destaque no cenário energético mundial como fonte de energia alternativa aos combustíveis derivados do petróleo por atender alguns requisitos, tais como: abundância na natureza, facilidade no processamento para a sua obtenção e impacto das emissões formadas durante a sua combustão. Tecnologias para seu armazenamento e transporte vêm sendo desenvolvidas, com a finalidade de permitir o uso industrial, comercial, residencial e automotivo, além do transporte deste para lugares desprovidos de gasodutos.

A utilização de carvões ativados se apresenta com uma grande relevância no emprego industrial, sendo importante tanto no processo produtivo, incidindo diretamente sobre seu rendimento, quanto sobre os fatores econômicos (redução dos custos na produção, seletividade, rendimento, etc.) e ambientais atribuídos a este.

O carvão ativado pode ser utilizado tanto como suporte para catalisadores em processos heterogêneos, fornecendo área para o contato entre a fase ativa e os reagentes, quanto em processos adsorptivos físicos, que tem essa área como um dos fatores determinantes.

Atualmente, o armazenamento de GN é realizado através da compressão em vários estágios, o que requer a utilização de reservatórios de materiais especiais com grandes espessuras de parede para suportá-las, resultando em um custo final do processo elevado. O armazenamento do Gás Natural por Adsorção (GNA) surge como uma alternativa para a redução destes custos, sem que haja redução no volume armazenado.

A expectativa é de que quantidades ainda maiores possam ser disponibilizadas, utilizando-se pressões mais baixas na compressão, isto é, entre 3,0 MPa e 4,0 MPa. A

preparação e a caracterização dos carvões ativados indicados para tais fins, requeridas de formas específicas para tornar o processo de armazenamento viável, têm influência direta sobre a quantidade adsorvida, volume de gás armazenado e sobre a dinâmica do processo de armazenamento, sendo, desta forma, passíveis de um melhoramento.

A preparação de carvões ativados indicados para adsorção de hidrocarbonetos é de fundamental importância para a viabilidade econômica do processo GNA, podendo ampliar o campo de uso do GN, tornando-o, desta maneira, uma das principais fontes energéticas do futuro. Como adsorvente, o carvão ativado se apresenta como indicado para o processo GNA pelo fato de ser inerte e possuir grandes áreas superficiais na ordem de 50 m²/g a 3000 m²/g, em consequência de sua porosidade. Estes fatores estão definidos como uma função do tipo de precursor para o carvão (matriz) e do tratamento para a ativação dado a este.

As propriedades texturais, estruturais e químicas do carvão são função da preparação realizada para a sua ativação, seja esta por *via* química, física, ou pela combinação das duas. A ativação química é feita utilizando-se reagentes que modificam quimicamente sua estrutura, produzindo materiais mais microporosos. Já na ativação física se emprega processos de remoção de átomos da estrutura do carvão, que dá origem a materiais com distribuição de poros mais estreita.

O processo de armazenamento GNA é composto de três etapas: o carregamento do gás no reservatório, o processo de adsorção até se atingir a pressão de equilíbrio, e o descarregamento para fornecimento. Associados ao armazenamento estão os efeitos térmicos e os efeitos difusivos. Os térmicos têm fundamental influência sobre a capacidade adsortiva de armazenamento. Já os difusivos, por serem de grande importância no processo de transferência, durante o processo adsortivo, devem dispor de tratamentos específicos considerando-se a heterogeneidade do material produzido. A análise do armazenamento é

feita levando-se em conta parâmetros físicos que podem ser ajustados, tais como: volume da coluna de adsorção, volume de carvão ativado e volume de poros, a partir dos quais se pode especular sobre as alterações a serem introduzidas de forma a se atingir as melhorias desejadas para o processo de armazenamento GNA.

Buscando-se ampliar o entendimento e conseqüentemente se poder dispor de um maior domínio sobre o processo GNA, o presente trabalho aborda com certos detalhes os aspectos teóricos e experimentais que englobam a formulação, preparação e caracterização dos carvões produzidos; descreve os ensaios relacionados com armazenamento e descarga e estabelece previsões quantitativas sobre o processo de armazenamento semi-contínuo do GN, representado pelo gás metano, principal componente do GN.

Associadas a essas avaliações, discutem-se a mudança de comportamento da fase adsorvida influenciada pela temperatura, a mudança da base de armazenamento e a distribuição de tamanhos de poros, relacionada com a heterogeneidade do adsorvente. O presente estudo foi conduzido a partir da utilização do seguinte conjunto de métodos e técnicas:

- formulação dos carvões ativados com propriedades texturais ideais para utilização no armazenamento GNA;
- preparação e caracterização através do método (BET) dos carvões ativados formulados;
- determinação das características físicas dos carvões ativados: massa específica absoluta e calor específico;
- avaliação transiente dos processos de carga e descarga não-isotérmicos do metano em reservatório;
- determinação das condições de equilíbrio metano-carvão ativado;
- construção das isotermas de equilíbrio *via* modelo de Sips, com as quantificações da quantidade adsorvida e do parâmetro de afinidade;

- quantificações da capacidade de armazenamento volumétrico para o processo de carga e a disponibilidade de gás para o processo de descarga, tendo como base: o volume da coluna de adsorção, o volume de carvão ativado (massa) e o volume de poros (característica);
- qualificação dos efeitos difusivos relacionados com o processo de adsorção das moléculas do metano sobre o carvão ativado, bem como, da influência da distribuição de tamanho de poros sobre esses efeitos;
- modelagem dos comportamentos não-isotérmicos do processo nas etapas de carga e de descarga;
- solução das equações do modelo e simulação dos perfis de evolução da pressão e temperatura do processo, para as etapas de carga e descarga de metano do reservatório;
- validação do modelo fenomenológico por comparação com os dados experimentais;
- estudo estatístico para determinação do melhor modelo a ser utilizado como representativo das etapas de carga e descarga.

O presente estudo compõe-se, além desta Introdução de mais dois capítulos, assim distribuídos: Capítulo 1, O Gás Natural e seu Armazenamento por Adsorção, Seções 1.1 – 1.3, contendo uma abordagem sobre os aspectos dos materiais adsorventes, bem como uma revisão a respeito dos estudos realizados sobre o armazenamento do GN; Seções 1.4 – 1.5, onde se discriminam os equipamentos utilizados para obtenção dos dados e dos fundamentos utilizados para a determinação das propriedades do processo GNA; Seção 1.6, cujo conteúdo se prende à influência dos efeitos de resistência na adsorção, desenvolvidos em materiais heterogêneos; Seção 1.7, na qual se propõe modelos matemáticos representativos para as etapas de carregamento e esgotamento durante o armazenamento adsorativo; Seção 1.8, onde se realizam as análises estatísticas dos modelos previamente citados, para determinação do representativo para todos os carvões

produzidos; Capítulo 2, Resultados e Discussões, composto pelos resultados e as análises acerca dos comportamentos do processo, relativos aos efeitos adsorptivos, térmicos e barométricos; além das Conclusões, no qual se apresentam as conclusões relativas aos resultados obtidos, referentes aos comportamentos das variáveis observadas e de Anexos.

CAPÍTULO 1 – O GÁS NATURAL E SEU ARMAZENAMENTO POR ADSORÇÃO

Entre as Seções 1.1 e 1.3 são apresentadas as principais características relativas à composição e as propriedades do GN. Relatam-se sobre sua disponibilidade e seu crescente uso no país como combustível veicular (GNV), destacando-se as vantagens de sua utilização. São evidenciadas as principais características dos carvões ativados adaptados ao armazenamento do GNA e discutida a influência que cada tipo de formulação tem sobre as propriedades texturais do material adsorvente obtido. Apresentam-se as principais formas de estocagem do GN, pondo-se em relevo as vantagens do processo GNA com relação à sua operacionalização, onde se dá destaque a base de armazenamento do gás, que tem influência fundamental e restritiva na quantidade de gás armazenada no reservatório.

Entre as Seções 1.4 e 1.5 são apresentados e descritos os materiais e técnicas utilizados, bem como os métodos aplicados no desenvolvimento do processo de armazenamento GNA em carvão ativado. Análises dos resultados dos experimentos propostos são realizadas para os processos de carregamento e descarregamento de metano no cilindro de armazenamento da unidade semi-piloto instalada no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da Universidade Federal de Pernambuco. Os modelos de Sips e Dubinin-Astakhov foram usados para determinação de parâmetros referente à interação metano-carvão ativado e de heterogeneidade do sistema, procedendo-se a determinação do calor de adsorção. Parâmetros intrínsecos físicos dos adsorventes foram determinados através de métodos quantitativos, os quais proporcionaram a obtenção das capacidades volumétricas de armazenamento referentes ao volume do reservatório, volume do carvão ativado e o volume de poros.

Verificada a importância da transferência de massa no processo adsorptivo de armazenamento, dedicou-se a Seção 1.6 do presente capítulo à compreensão dos seus efeitos sobre a adsorção do metano. Constatados que os efeitos dominantes de resistência ao transporte molecular são devidos à transferência interna de massa relacionada à difusão no interior do sólido, buscou-se proceder a avaliação das possíveis contribuições dos coeficientes de difusão efetivos na representação dos dados experimentais para o sistema adsorptivo. Modelos para o referido coeficiente são propostos, onde é avaliado se a contribuição da heterogeneidade do material adsorvente resulta em valores diferentes daquele modelo “Clássico”. Examinam-se os resultados obtidos a partir de um modelo que considera os efeitos difusivos juntamente com os adsorptivos, de forma a se analisar quão pertinente é a não consideração desse efeito sobre a adsorção do metano em carvão ativado.

Na Seção 1.7 se encontram modelos matemáticos fenomenológicos representativos para o acompanhamento das variáveis pressão e temperatura experimentais no sistema de armazenamento adsorptivo. Os modelos levam em consideração os efeitos relativos à difusão no interior do sólido poroso, através do emprego dos citados coeficientes de difusão efetivos. Efeitos de compressão do gás e interação metano-carvão ativado também são considerados. As representações para a pressão e temperatura são desenvolvidas nas etapas de carregamento e esgotamento do reservatório de armazenamento.

Para a determinação do modelo fenomenológico que melhor representa o processo de armazenamento, são propostas avaliações estatísticas dos resultados reproduzidos pelos diversos modelos, conforme apresentado na Seção 1.8. As avaliações têm como base o coeficiente de correlação de Pearson e o teste F de Fischer-Snedecor. Os testes têm como objetivo a identificação dos modelos aptos a representação dos dados experimentais. Definidos esses modelos, segue a escolha daquele que melhor represente,

simultaneamente, pressão e temperatura, nas etapas de carregamento e esgotamento do reservatório de armazenamento.

1.1 O GÁS NATURAL

1.1.1 DEFINIÇÃO

O GN é uma fonte de energia de origem fóssil obtida a partir da decomposição da matéria orgânica encontrada no interior do subsolo, assim como o petróleo, contudo, sua obtenção pode ou não estar associada ao mesmo. Como o próprio nome indica, o GN é uma substância em estado gasoso nas condições ambientes de temperatura e pressão, ou seja, diante de qualquer processo físico como compressão, expansão, evaporação, variação de temperatura, liquefação ou transporte, do mesmo se exigirá um tratamento termodinâmico igual àquele dado a qualquer outra mistura gasosa, visto se tratar de uma mistura de hidrocarbonetos, onde os de menores massas moleculares se encontram em maior quantidade.

1.1.2 DADOS HISTÓRICOS DO GÁS NATURAL NO PAÍS

No Brasil, a utilização do GN ocorreu a partir de 1942, com a descoberta dos campos de gás de Aratu e de Itaparica (BA). Em 1962, iniciou-se a instalação da planta de GN em Catu, para obtenção do GN líquido, e de outra unidade na refinaria de Mataripe, com a mesma finalidade. Em 1975, com a consolidação do pólo petroquímico de Camaçari (BA) e com a descoberta de novas jazidas na plataforma continental de Sergipe, a escala do uso do gás no país tomou novo alento. Recentemente foram encontradas outras jazidas de

gás associado ao petróleo nos estados do Rio de Janeiro, Rio Grande do Norte, Ceará e Espírito Santo, bem como outras de GN, na região do rio Juruá, Amazonas. Os principais campos produtores do gás do país estão localizados nos estados do Rio Grande do Norte, Ceará, Alagoas, Sergipe, Bahia, Espírito Santo e Rio de Janeiro.

1.1.3 FORMAÇÃO DO GÁS NATURAL

O GN bruto se constitui basicamente de metano e etano, possuindo também traços de propano, butano e hidrocarbonetos de cadeia maior (mais pesados), além de alguns gases como o gás carbônico (CO_2), gás sulfídrico (H_2S), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2), água (H_2O) e ácido clorídrico (HCl), além de metanol (CH_3OH) e impurezas mecânicas. A enorme possibilidade de combinações de percentuais desses componentes é uma das razões que diferenciam o GN obtido em países diferentes, e até mesmo produzidos em duas regiões de um mesmo país, ver Tabela I.1 do ANEXO I.

A especificação do GN no Brasil depende da sua utilização. Para o uso comercial, por exemplo, ela incide sobre a composição, limitando teores de inertes, de dióxido de carbono, enxofre, etc., e estabelecendo limites para o poder calorífico, ponto de orvalho, etc.. A norma brasileira que estabelece a qualidade mínima do GN comercial foi regulamentada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) na portaria Nº 41, de 15 de abril de 1988, ver Tabela I.2 do ANEXO I. Exige-se, ainda, que o produto esteja livre de poeira, água condensada, odores objetáveis, gomas, elementos formadores de goma, glicóis, hidrocarbonetos condensáveis, compostos aromáticos, metanol ou outros elementos sólidos ou líquidos que possam interferir na operação dos sistemas de transporte e de distribuição, nas formas legais praticadas pelos consumidores em geral.

1.1.4 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO GÁS NATURAL

Como propriedades físico-químicas, o GN se apresenta como um produto incolor, inodoro e mais leve do que o ar, dissipando-se rapidamente em caso de vazamento; possui alta inflamabilidade e baixo ponto de vaporização; é atóxico, dispõe de baixos teores de componentes contaminantes, como nitrogênio, dióxido de carbono e compostos de enxofre, além de produzir uma queima uniforme com baixa formação de fuligem e resíduos prejudiciais ao meio ambiente. Essas propriedades caracterizam o GN com um combustível mais limpo do que os derivados do petróleo, pois agride menos a natureza e evita o uso de equipamentos para controle de resíduos sólidos resultante da combustão. Em consequência, possibilita a redução de custos de operação. Na Tabela I.3 do ANEXO I, estão indicadas as principais características físico-químicas dos hidrocarbonetos componentes do GN.

1.1.5 MERCADO DO GÁS NATURAL

O mercado consumidor e a distribuição do GN no país tem tido um aumento considerável ao longo dos anos, como pode ser observado no balanço divulgado pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) até o mês de maio de 2008, ver Tabela 1.1. Os setores automotivo e industrial têm sido os maiores responsáveis por este crescimento acentuado.

TABELA 1.1 – Balanço do gás natural no Brasil (valores médios anuais) – 2000 – mai/2008.

Especificação	Balanço do gás natural no Brasil (mil m ³ /dia)								
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Importação	6.034	12.609	14.442	16.281	22.096	24.640	26.819	28.299	32.070
Produção nacional líquida ⁴	18.107	18.117	22.268	24.183	26.425	26.762	27.073	26.932	34.074
Reinjeção ³	7.455	8.293	9.271	9.015	9.880	8.186	8.680	9.574	10.173
Queima e perda ²	6.473	7.195	5.870	4.458	4.012	6.777	5.067	5.331	5.239
Consumo próprio ¹	4.750	4.752	5.138	5.610	6.048	6.768	7.684	7.889	7.429
Produção	36.286	38.357	45.548	43.265	46.365	48.483	48.503	49.726	56.915
Oferta ⁵	23.642	30.726	36.709	40.464	48.521	51.392	53.892	55.231	66.144

Fontes: ANP/SCM, conforme a Portaria ANP n.º 43/98, para os dados de importação; ANP/SDP, conforme o Decreto n.º 2.705/98, para os dados de produção, consumo próprio, queima, perda, reinjeção e outros.

Nota: Dados retificados.

¹ Refere-se ao consumo próprio da Petrobras nas áreas de produção;- ² Refere-se às queimas e perdas da Petrobras nas áreas de produção; ³ A parcela referente à reinjeção do campo de Urucu foi 80,0% em fevereiro de 2008. ⁴ Equivale à produção, diminuída das parcelas de consumo próprio, queima, perda e reinjeção; ⁵ Igual ao mercado aparente (produção nacional líquida + importação), que engloba LGN, condensado, consumo próprio nas refinarias, unidades de processamento de gás natural e sistemas de transferência e transporte, importações, vendas e ajustes de gás natural de produção nacional.

1.1.6 O METANO

O metano é um gás inodoro, incolor e formeno, sua molécula é tetraédrica e apolar, de pouca solubilidade na água e quase todos os gases naturais o contém. Quando adicionado ao ar, se transforma em uma mistura de alto teor explosivo. É atóxico e altamente reativo com oxidantes e halogênios, sendo o principal componente do GN, perfazendo cerca de 97% do seu volume. Muitas reações, além da combustão, podem ser obtidas com o metano, são exemplos: a produção de hidrogênio e a reação com halogênios. O uso mais notável deste gás é na geração de energia elétrica ao ser queimado em turbinas

a gás ou em caldeiras a vapor. Quando comparado com outros hidrocarbonetos, a queima do metano produz menos dióxido de carbono para cada unidade de calor produzida e, mesmo possuindo um baixo calor de combustão, o mesmo produz mais calor por unidade de massa do que qualquer outro hidrocarboneto complexo.

Industrialmente, o metano pode ser usado na produção de gás de síntese, ou seja, uma mistura entre monóxido de carbono e o hidrogênio, através de um processo chamado de reforma a vapor. Na reforma a vapor, o metano e uma corrente de vapor de água reagem sobre um catalisador de níquel a altas temperaturas (973,15 K – 1373,15 K). A maior fonte de metano existente é o GN, podendo desta forma, estar algumas vezes acompanhado de hélio (He) e nitrogênio (N₂). É formado pela degradação anaeróbia da matéria orgânica, tal qual o petróleo, ou ainda *via* biogás, produzido através da fermentação em pântanos, aterros e lixões. Industrialmente, o metano pode ser produzido pela reação entre os gases atmosféricos e o hidrogênio, através de reações químicas como o Processo de Sabatier, Processo de Fischer-Tropsch e Extração do Leito de Carvão, onde o mesmo pode ser extraído de depósitos de carvão mineral.

1.2 ARMAZENAMENTO DO GÁS NATURAL POR ADSORÇÃO

1.2.1 CARVÕES ATIVADOS

Segundo RODRÍGUEZ-REINOSO (1997), carvões ativados são materiais preparados a partir do tratamento térmico seguido de ativação física e/ou química de substratos carbonáceos, como coque de petróleo, madeira, carvão, casca e endocarpo de coco, copolímeros vinílicos e pneus reciclados, podendo se apresentar basicamente sob a

forma de pó (partículas com tamanho menor que $1,8 \times 10^{-4}$ m) e sob a forma granular (incluindo as formas extrudadas e peletizadas) (SOUZA, 2005).

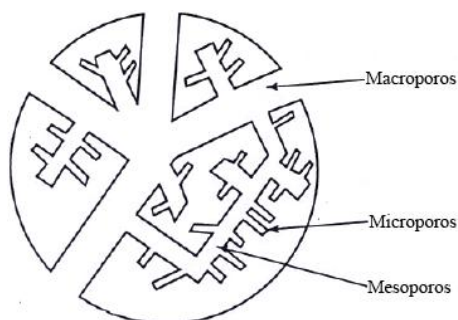


FIGURA 1.1 – Representação esquemática de um grão de carvão ativado. (RODRÍGUEZ-REINOSO, 1997).

Os carvões ativados podem ser utilizados principalmente como suportes para catalisadores usados em reações heterogêneas e/ou como adsorventes de componentes que podem ser moléculas de fluidos ou metais. Evidências da utilização do carvão em aplicações medicinais são encontradas há alguns milhares de anos na civilização egípcia. Os hindus já filtravam sua água com carvão e, finalmente no século XIII, o carvão foi usado na purificação de soluções açucaradas. Neste mesmo século, outra utilização importante para o carvão foi descoberta: a capacidade de adsorver gases (ALPHACARBO, 2008).

Quando se trata de uma adsorção física (sem interação a nível reacional entre as moléculas do adsorbato e do adsorvente), o processo chama-se *fisissorção*. Como os carvões possuem superfícies apolares, os mesmos sofrem apenas efeitos de forças de van der Waals (forças relacionadas com a polarização das moléculas) (BASTOS-NETO *et al.*, 2005) nesse tipo de adsorção. As características dos carvões ativados dependem

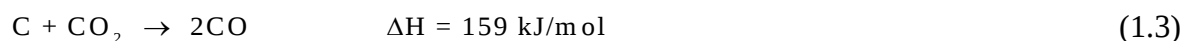
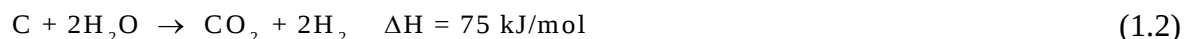
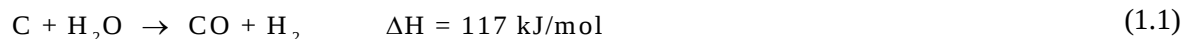
diretamente do tipo de tratamento (térmico e ativação) que será dado ao precursor de forma a se obter o material desejado.

O tratamento térmico, também chamado de *carbonização*, consiste no aquecimento do precursor em atmosfera inerte a temperatura superior a 473 K. É uma etapa de preparação do material, onde se removem componentes voláteis e gases leves (CO , H_2 , CO_2 e CH_4), produzindo uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa primária que favorece a ativação posterior. Os parâmetros importantes que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto carbonizado são a razão de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste e natureza da matéria prima (CLAUDINO, 2003).

A etapa de ativação consiste em submeter o material carbonizado a reações secundárias, visando o aumento da área específica. É a etapa fundamental na qual será promovido o aumento da porosidade do carvão. Deseja-se no processo de ativação o controle das características básicas do material (distribuição de tamanho de poros, área específica, atividade química da superfície, resistência mecânica etc.) de acordo com a configuração requerida para uma dada aplicação específica.

Há dois tipos de processo de ativação comumente utilizados: ativação química e ativação física (CLAUDINO, 2003). Contudo, acredita-se que o processo de ativação utilizando microondas (ANIA *et al.*, 2005), inicialmente proposto para a regeneração de carvões também pode ser utilizado como processo de preparação.

A ativação física consiste em reações entre o material carbonizado com gases contendo oxigênio combinado, tais como dióxido de carbono e vapor de água (CLAUDINO, 2003; DAI, *et al.*, 2006). As principais reações (endotérmicas) resultantes da formação da estrutura porosa do carvão ativado são:



Devido à natureza endotérmica das reações de ativação, as partículas de carvão devem ser mantidas em contato íntimo com os gases oxidantes. A energia para o processo de ativação pode ser fornecida de maneira direta ou indireta, dependendo do tipo de forno empregado (CLAUDINO, 2003).

A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes, geralmente, sobre o precursor ainda não carbonizado (DAI, *et al.*, 2006) com posterior carbonização a temperaturas superiores a 673 K. Em seguida, o reagente químico é removido, por exemplo, por extração (reação com ácidos no caso do ZnCl_2 e neutralização no caso do H_3PO_4), expondo a estrutura porosa do carvão ativado. Comumente, são utilizados como reagentes na ativação química as substâncias contendo metais alcalino, alcalinos terrosos e alguns ácidos, tais como: KOH, K_2CO_3 , NaOH, Na_2CO_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , MgCl_2 e H_3PO_4 .

O processo combinado, composto por ativação química, seguida de ativação física, tem a finalidade de agregar características dos dois processos. Um carvão preparado, apenas, através de ativação física, possui uma distribuição de tamanho de poros mais homogênea, mas baixa densidade volumétrica, devido à presença de mesoporos. Por outro lado, a ativação química produz materiais mais microporosos, sem redução significativa da densidade volumétrica (e energética do sistema), mas com uma distribuição mais ampla de tamanho de poros (PRAUCHNER & RODRÍGUES-REINOSO, 2007). Alternativamente,

o processo e ativação por microondas, utilizado na regeneração de carvões, que tem sido estudado com resultados promissores, pode ser a chave para uma preparação de carvões com baixo consumo energético.

A diferença básica entre o dispositivo de microondas e os sistemas de aquecimento convencionais é o caminho para a geração do calor. Enquanto que no sistema convencional o carvão é aquecido por condução ou convecção, no dispositivo com microondas a energia é fornecida diretamente para o leito de carvão. A energia não é fornecida por condução ou convecção, mas sim transformada em calor dentro das partículas pela rotação de dipolos e condução iônica. Quando altas frequências de voltagens são aplicadas ao material, as moléculas tendem a modificar a direção do seu dipolo (permanente ou induzido) na direção oposta ao campo formado e, e essa freqüente agitação então gera calor (ANIA *et al.*, 2005).

A ativação por microondas oferece vantagens se comparada com os processos convencionais, tais como: controle rápido e preciso da temperatura do material; um equipamento mais compacto para a ativação, e um menor consumo de energia. Ademais, acredita-se que este processo forneça carvões com capacidade maior de adsorção, se comparados com os obtidos pelas ativações convencionais (ANIA *et al.*, 2005). O processo de ativação é o principal responsável pela formação da microporosidade dos carvões. Dessa forma, um prolongamento dessa etapa (depois de atingir o patamar ótimo) é acompanhado de uma evolução na formação de microporos, associada também, a formação de meso e macroporos, o que resulta no decréscimo da densidade de empacotamento do material (LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2002b).

1.2.2 ARMAZENAMENTO ADSORTIVO

O armazenamento adsortivo do GN se apresenta como uma das mais promissoras tecnologias substitutas ao processo de armazenamento atualmente utilizado, tendo maior destaque na utilização no setor automotivo (LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2002a; LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2002b; VASILIEV *et al.*, 2000), por utilizar pressões mais baixas na compressão (3,5 MPa - 4,0 MPa) à temperatura ambiente (LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2002a; MOTA *et al.*, 1997), fornecendo, dessa forma, vantagens se comparado com os processos de compressão (utiliza pressões em torno de 20,0 MPa) e liquefação (utiliza temperaturas em torno de 150 K) (BASUMATARY *et al.*, 2005).

Automóveis equipados com um sistema GNA possuem algumas vantagens se comparados com aqueles que funcionam com combustíveis líquidos, tais como: a vida útil do automóvel que aumenta em 1,5 vezes; o tempo de troca de óleo é estendido de 1,5 a 2 vezes; o tempo para a manutenção no sistema de ignição é acrescido em 40%; o ruído do motor durante o trabalho é diminuído de 7 bB a 9 dB; a concentração de $(CO)_n$ na exaustão é diminuída 4 a 6 vezes, e a concentração de $(NO)_n$ na exaustão é reduzida de 1,3 a 1,9 vezes (VASILIEV *et al.*, 2000).

Um dos primeiros experimentos com sistema de armazenamento adsortivo do GN foram realizados na Rússia, no Institute of Rural Mineral Resources, sob a liderança do professor Dubinin (VASILIEV *et al.*, 2000), a partir daí, a possibilidade de um armazenamento por adsorção vem sendo ativamente pesquisada nos últimos anos, onde se observou que os carvões microporosos são os mais atrativos para o armazenamento do GN (INOMATA *et al.*, 2002; WEGRZYN & GUREVICH, 1996). Materiais com poros menores do que $2,0 \times 10^{-9}$ m de largura (microporos de acordo com a definição da IUPAC – Internacional Union of Pure and Applied Chemistry) são capazes de adsorver gases acima

da sua temperatura crítica, proporcionalmente ao volume de microporos (BASTOS-NETO *et al.*, 2005).

Para ser um bom adsorvente de GN, o carvão ativado deve apresentar uma série de requisitos, tais como: alta capacidade de adsorção; altas taxas de adsorção/dessorção; ser um adsorvente predominantemente microporoso, com poros de no máximo $2,0 \times 10^{-9}$ m de largura (isto é, maior do que a largura de duas moléculas de metano) para maximizar a disponibilidade de gás à pressão ambiente; altas densidades de empacotamento e energética analisadas sobre uma base volumétrica, para se descartar os espaços inter-partículas, considerados vazios inúteis à adsorção; baixo calor de adsorção e alta capacidade calorífica, para maximizar mudanças na temperatura do recipiente de armazenamento durante os processos de adsorção e dessorção; ser extremamente hidrofóbico; ter uma boa coesão mecânica para prevenir qualquer fenômeno de atrito ou abrasão que poderão causar danos ao equipamento, e ter boas propriedades de transferência de calor e massa (LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2002b; BILOÉ *et al.*, 2001a, DAI *et al.*, 2006). Contudo, os fatores mais importantes para o armazenamento adsorativo são: as características texturais, e as propriedades de transferência de calor e massa no leito do reservatório.

Para tornar competitiva a tecnologia GNA em relação à GNC, atualmente um bom adsorvente para GN deve armazenar 150 V/V a 3,5 MPa (MOTA *et al.*, 1997). Para tal, deve ter uma massa específica maior do que $5,0 \times 10^2$ kg/m³, o que garantiria uma área específica próxima a $1,5 \times 10^6$ m²/kg, considerada ideal para utilização nesse tipo de tecnologia.

Existe ainda uma diferença entre a capacidade total armazenada e a disponível para o consumo (ou ainda “delivery”, definida como sendo o volume de gás retirado do vaso de armazenamento, quando a pressão é reduzida da pressão de armazenamento para

0,1 MPa, à temperatura ambiente. Dependendo esta quantidade da distribuição de tamanho dos microporos e da densidade de empacotamento do leito) (LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2002a). Por sua vez, essa diferença entre valores é decorrente da perda de capacidade de armazenamento, devido à quantidade residual do GN retida na estrutura do carvão, que pode chegar a 30% da quantidade armazenada, nas condições de carga (MOTA *et al.*, 1997). A capacidade máxima teórica de armazenamento prevista por simulação molecular é de 209 V/V, para carvões monolíticos e 146 V/V, para peletizados. Esses valores devem ser comparados aos 240 V/V conseguidos a 20,7 MPa com GNC (MOTA *et al.*, 1997).

Muitos trabalhos têm sido focados no desenvolvimento de adsorventes altamente microporosos, com grande área específica e alta densidade de empacotamento, como forma de compensar os efeitos desfavoráveis à adsorção do GN. Como efeitos se têm, por exemplo, sua baixa densidade energética por unidade de volume, à temperatura ambiente ($1,0 \times 10^{-3}$ m³ de GN nas CNTP fornecerá 0,04 MJ na combustão, enquanto que $1,0 \times 10^{-3}$ m³ de gasolina produz 38,4 MJ); (LOZANO-CASTELLÓ *et al.*, 2002b) e o aumento da temperatura do leito durante o carregamento do reservatório, onde os calores de adsorção e dessorção chegam à ordem de -12 kJ/mol a -16 kJ/mol, que resulta na perda da capacidade de armazenamento em condições dinâmicas (os efeitos térmicos dependem das propriedades do adsorvente), que chega a 35% em condições adiabáticas (BASTOS-NETO *et al.*, 2005; BILOÉ *et al.*, 2001a).

O problema de grande importância no armazenamento adsorativo é a influência térmica sobre o sistema. Se o calor de adsorção durante a carga não é removido do sistema, pouco gás é adsorvido com o aquecimento do substrato e, se o calor de adsorção não é suprido durante a descarga, resulta em uma grande quantidade de gás residual retido na estrutura porosa. Ainda, deve-se considerar o fato de ocorrer a contaminação gradual do

adsorvente com hidrocarbonetos pesados e vapor de água presentes no GN (MOTA *et al.*, 1997).

Poucas soluções têm sido propostas para a redução dos efeitos térmicos durante a carga e a descarga do GN no cilindro de armazenamento. Pode-se citar, por exemplo, o uso de um material de mudança de fase, que consuma o calor da adsorção durante a carga e forneça-o durante a descarga. Contudo, este material deve ter um ponto de fusão específico, perto da temperatura ambiente, visto que a tecnologia GNA é supostamente para ser operada sob numerosas variações das condições ambientais. Por outro lado, pode-se aumentar a quantidade adsorvida pelo aumento da densidade de empacotamento do material, contudo, o problema de permeabilidade do gás limita esse tipo de utilização (BILOÉ *et al.*, 2001a).

1.2.3 SÍNTESE DE CARVÕES ATIVADOS INDICADOS PARA O ARMAZENAMENTO ADSORTIVO

Vários estudos já foram realizados com base na preparação de carvões ativados para eventual utilização no processo de armazenamento de GN. BILOÉ *et al.* (2001a) observou, estudando compósitos, que as capacidades de armazenamento de GN são maiores em condições isotérmicas.

BILOÉ *et al.* (2002) utilizando carvões ativados comerciais (Maxsorb, KF-1500 e CMS) estudou a variação no desempenho do processo de carga e descarga de acordo com as características dos microporos e limitações na transferência de calor e massa, onde observou que esta depende das presentes citadas características e limitações. Verificou também que um carvão ativado ideal para o armazenamento deve ter um tamanho de poros

médio de $2,0 \times 10^{-9}$ m (microporos), possuir alta condutividade para etapa de carga e necessária permeabilidade (bem como suficiente condutividade) para a etapa de descarga.

CARVALHO *et al.* (2004) observou que a capacidade de adsorção é menor quando se trabalha com o adsorvente na forma granular em comparação com ele em pó, pois há uma redução na porosidade de 30% nessas condições. ANIA *et al.* (2005) utilizando a ativação por microondas conseguiu carvões com área específica iguais àqueles produzidos por outros métodos (ativações, química, física e combinada) em menor período de tempo, com um menor consumo de energia, demonstrando que esse método pode ser utilizado também no processo de ativação de carvões ativados.

1.2.4 DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA DE GÁS NATURAL ADSORVIDO

A modelagem do sistema adsorativo de armazenamento é objeto de estudos há bastante tempo. DO (1995) modelou o processo semi-contínuo de carga isotérmico para alimentação de um gás puro, em um leito adsorvente contendo zeólitas sob a forma de pó e cristal, além de carvão ativado, através do controle do fluxo molar de entrada do reservatório. Constatou que a taxa de adsorção é, em geral, controlada pela taxa de difusão das moléculas do adsorbato, que partem do seio da fase fluida, para o interior da partícula, onde a taxa local de adsorção é mais elevada do que a de difusão (SOUZA, 2005).

MOTA *et al.* (1995), propuseram um modelo em duas dimensões para a simulação dos perfis de pressão e de temperatura dos processos de carga e descarga de metano puro em um tanque cilíndrico e, concluíram que a forma da isoterma de adsorção e o calor de adsorção liberado são duas desvantagem presentes no armazenamento adsorativo (BASTOS-NETO *et al.*, 2005).

CHANG & TALU (1996) estudaram o comportamento e o desempenho de um sistema adsorativo de GN durante a descarga, através da realização de experimentos com dois cilindros diferentes de padrões comerciais, com aproximadamente $3,5 \times 10^{-2} \text{ m}^3$ e $2,3 \times 10^{-2} \text{ m}^3$. A partir do controle da vazão de carga e de descarga de metano puro, concluíram que a descarga é a etapa mais importante do processo de armazenamento, não podendo ser realizada sob condições isotérmicas. Observaram, também, que uma alimentação radial permite que sejam minimizados os efeitos térmicos sobre o leito adsorativo, e que o acúmulo de hidrocarbonetos e vapor de água, reduz a eficiência dinâmica do armazenamento.

BILOÉ *et al.* (2001b) avaliaram o desempenho experimental, e elaboraram um modelo em duas dimensões para um sistema adsorativo com GN, através da implementação de um adsorvente compósito, constituído de um carvão ativado e grafite natural expandido. Investigaram, também, a influência da troca térmica entre o leito do adsorvente e as paredes do reservatório de armazenamento, observando que a circulação de diferentes fluidos, através de uma camisa envoltória, tem efeito sobre o processo de carga e descarga no sistema.

BASUMATARY *et al.* (2005) estudando o processo de armazenamento adsorativo de GN em um reservatório cilíndrico, analisaram três distintas situações, com vistas à melhor entenderem o comportamento do sistema durante a adsorção. Na primeira delas foram desprezados os efeitos de entrada do gás (adsorção uniforme). Na segunda, considera-se, na entrada, apenas o efeito convectivo (adsorção com fluxo). Finalmente, no terceiro cenário, a adsorção tem início no começo do leito, desenvolvendo-se continuamente ao longo deste (fluxo não uniforme). De fato, esta terceira idealização é a que mais se aproxima da realidade. Uma das conclusões que chegaram foi que a taxa de carga não tem muita influência sobre a quantidade armazenada, mas está diretamente

relacionado com o tempo de carga. Verificaram, ainda, que nesta etapa, a temperatura do gás (representado pelo metano) não deve ser superior a 365 K.

BASTOS-NETO *et al.* (2005) observaram que as capacidades de armazenamento disponíveis durante a descarga são 80% a 95% menores do que aquelas obtidas com o processo isotérmico ideal, estando esta perda relacionada com a forma como se encontra disposta a isoterma de adsorção.

1.3 EFEITOS DE TRÂNSFERÊNCIA RELACIONADOS COM A ADSORÇÃO DO GÁS NATURAL

1.3.1 REGIÃO DE OPERAÇÃO DO SISTEMA ADSORTIVO

Levando em consideração o real regime de operação encontrado em sistemas de abastecimento nos postos do GN, verifica-se que as dificuldades no processo de transferência na adsorção são intrínsecas, sobretudo, aos efeitos internos (ou difusivos) e não ao processo externo. Deve-se observar, por exemplo, que nas bombas de abastecimento de GN nos postos, a vazão varia entre 5 kg/min e 50 kg/min (GASCOMPANY, 2008), e que sob vazões dessa magnitude, existe uma redução significativa da camada limite de resistência a transferência de massa externa.

Como forma de comprovação deste questionamento, SOUZA (2005) estudou os efeitos de resistência, externa e interna, em um sistema adsortivo para o GN, semelhante ao adotado no presente estudo, utilizando pressões que variavam de 3,0 MPa a 4,5 MPa e vazões compreendidas entre $1,137 \times 10^{-3}$ m³/min e $9,095 \times 10^{-3}$ m³/min. Pôde-se inferir que na região de trabalho adotada para as pressões em condições de vazão iguais ou superiores ao seu limite máximo de trabalho, ocorria o favorecimento dos efeitos difusivos e, que

esses são mais significativos quantos maiores forem as pressões de carregamento, conforme apresentado na Tabela 1.2. Para tanto, foi necessário se fazer uma avaliação dos coeficientes de difusão no sistema adsorativo.

TABELA 1.2 – Valores experimentais das resistências a difusão nos poros e a transferência de massa externa à partícula.

Pressão (MPa)	$R_{difusao} \times 10^{-7}$	$R_{externa} \times 10^{-4}$
3,0	2,04	1,19
4,0	1,86	1,05

1.4 MATERIAIS

1.4.1 ADSORVENTES

Na presente pesquisa foram avaliados adsorventes do tipo carvão ativado, produzidos a partir de precursores do endocarpo do coco da baía, no Laboratório de Carvão Ativado (LCA) da Universidade Federal da Paraíba, tendo em vista determinações do equilíbrio e cinética de adsorção e, dinâmica de armazenamento. Os roteiros de preparação das amostras de carvões ativados obedeceram à seguinte estrutura:

- o endocarpo do coco depois de limpo e triturado foi misturado na proporção de 1:1,2 de ácido fosfórico em massa. Na seqüência, adicionou-se água destilada até que houvesse a cobertura completa da mistura, a qual foi aquecida por 3 (três) horas a 363,15 K, eliminando-se água a 373,15 K. Após esta etapa de impregnação, a mistura foi carbonizada a 773,15 K, sob uma rampa de aquecimento de 10 K/min, em fluxo de

N_2 de $1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$, com tempo de operação de 1 (uma) hora. Uma vez carbonizado, o material foi lavado com água destilada e submetido à secagem a 423,15 K, produzindo-se, assim, o carvão ativado CAQ1.

- depois de limpo e triturado o endocarpo do coco foi misturado na proporção de 1:1,2 de cloreto de zinco (0,12 kg para $2,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ de água destilada) em massa, a qual foi aquecida por 30 minutos a 373,15 K, eliminando-se água a 423,15 K. Após esta etapa de impregnação, a mistura foi carbonizada a 723,15 K, sob uma rampa de aquecimento de 5 K/min, em fluxo de N_2 de $1,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{min}$, com tempo de operação de 1,5 (uma e meia) horas. Uma vez carbonizado, o material foi lavado 4 (quatro) vezes com uma solução de HCl 0,1 N; 4 (quatro) vezes com água potável e 4 (quatro) vezes com água destilada (até que o pH da solução se tornasse igual ao da água destilada). Em seguida, foi submetido à secagem a 423,15 K, produzindo-se o carvão ativado CAQ2.

1.4.2 GASES E ADSORVATOS

Como fase gasosa para o armazenamento adsorativo sob pressão, foi utilizada o gás metano com pureza de 99,5% (White Martins S.A.), representando o adsorbato, como modelo para a adsorção do GN na amostra de carvão ativado. O gás hélio com pureza de 99,9990% (White Martins S.A.) serviu à determinação do volume acessível total do sistema de armazenamento para a adsorção do metano.

1.4.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL

As avaliações experimentais de equilíbrio e cinética de adsorção foram realizadas na unidade semi-piloto, cujo esquema está apresentado na Figura 1.2. As características

pertinentes às condições de operação do medidor e controlador de vazão mássica encontram-se detalhadas na Tabela 1.3. As dimensões do cilindro de armazenamento estão na Tabela 1.4.

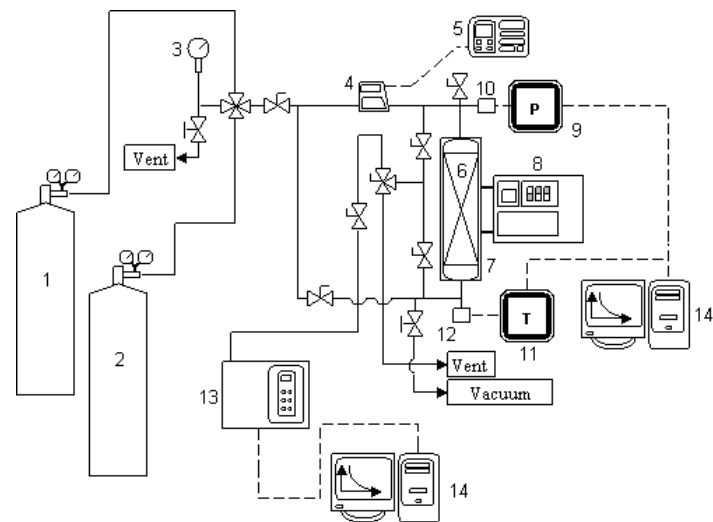


FIGURA 1.2 – Esquema da unidade semi-piloto de armazenamento de gás natural por adsorção. (1) cilindro de gás hélio; (2) cilindro de gás metano; (3) manômetro; (4) medidor e controlador de vazão mássica a alta pressão; (5) unidade controladora do medidor e controlador de vazão; (6) cilindro de armazenamento; (7) camisa externa; (8) banho ultra-termoestático; (9) indicador de pressão; (10) transdutor de pressão; (11) indicador de temperatura; (12) termopares; (13) microcomputador.

TABELA 1.3 – Informações técnicas do medidor e controlador de vazão.

Parâmetro	Especificação
Faixa de vazão de metano (m³/min)	2,65x10 ⁻⁴ à 2,27x10 ⁻²
Pressão máxima de trabalho (MPa)	10,34
Temperatura de operação (K)	278,15 à 338,15

TABELA 1.4 – Informações técnicas do reservatório de armazenamento/leito fixo.

Parâmetro	Especificação
Altura do cilindro (m)	0,350
Altura do leito (m)	0,305
Diâmetro interno (m)	0,046
Pressão máxima de trabalho (MPa)	12,4

1.5 MÉTODOS

1.5.1 OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS DA CINÉTICA E EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO METANO-CARVÃO ATIVADO

As avaliações do processo adsorativo metano-carvão ativado, evoluindo no sentido do equilíbrio, foram realizadas segundo um procedimento dinâmico de carga e descarga, utilizando-se o método barométrico que permite a quantificação de curvas cinéticas e de equilíbrio de adsorção nas amostras de carvão ativado. O método consiste em se expandir um gás puro, ou uma mistura gasosa de um recipiente (câmara pulmão) de volume conhecido, para a câmara de armazenamento contendo o adsorvente, realizando-se, então, os monitoramentos da pressão, temperatura e composição (para misturas) durante o tempo de operação (SOUZA, 2005). No presente estudo, ao invés do uso de uma câmara pulmão, optou-se por um medidor de vazão mássica, que permite um controle mais eficiente do fluxo de massa que alimenta o reservatório, bem como na determinação do volume de gás injetado/retirado no armazenamento.

As avaliações experimentais de adsorção foram realizadas através de operações cíclicas de carga e descarga à temperatura ambiente de 298,15 K, em condições

isotérmicas, para a determinação dos parâmetros de equilíbrio, e não-isotérmicas, para a determinação da cinética de adsorção. O processo de carregamento do reservatório consistia na alimentação de metano sob uma vazão constante, até uma determinada pressão de carga. Quando se alcançava essa pressão, interrompia-se a vazão de alimentação no cilindro, e se aguardava até o estabelecimento do equilíbrio.

O processo de descarga consistia em retirar-se o gás armazenado no cilindro, também, sob uma vazão constante, até a pressão manométrica de 0,01 MPa. Após o carregamento do reservatório de armazenamento, com 0,15 kg da amostra de carvão ativado, procedeu-se à realização de vácuo no sistema, por 10 minutos. Para os ciclos subsequentes de carga e descarga, utilizou-se a mesma amostra de carvão ativado, contida no reservatório, anteceditos de vácuo.

Os roteiros experimentais seguidos para as operações isotérmicas e não-isotérmicas de carga e descarga de metano, após o carregamento do cilindro de armazenamento com as amostras de carvão ativado, encontram-se dispostos no ANEXO II. Foi constatado que o tempo de 2 (duas) horas seria suficiente para se atingir o equilíbrio, identificado através da pressão e da temperatura, para todas as pressões de carga de metano utilizadas nas operações isotérmicas. Por outro lado, um tempo de 4 (quatro) horas foi utilizado para obtenção dos parâmetros de equilíbrio nas operações não-isotérmicas, como apresentado por SOUZA (2005), em análise semelhante.

Os ciclos subsequentes de carga e de descarga foram executados sem troca das amostras de cada carvão, dessa forma, não havendo uma etapa de regeneração térmica, sendo executado apenas o vácuo inicial. Para uma vazão de $1,0 \times 10^{-2}$ m³/min de metano, escolhida com base nos argumentos apresentados na Seção 1.3.1 do Capítulo 1, foram utilizadas as pressões de 0,5 MPa; 1,0 MPa; 2,0 MPa; 3,0 MPa e 4,0 MPa, nas avaliações isotérmicas, enquanto que nas avaliações não-isotérmicas foram empregadas as pressões de

3,0 MPa; 3,5 MPa e 4,0 MPa, mantendo-se a vazão de $1,0 \times 10^{-2}$ m³/min. Ainda foram realizadas avaliações não-isotérmicas em condições de 1,0 MPa de pressão e vazões de $5,0 \times 10^{-3}$ m³/min e $1,0 \times 10^{-2}$ m³/min, a fim de se especular sobre a influência da vazão sobre a quantidade armazenada no reservatório.

1.5.2 DETERMINAÇÃO DO VOLUME OCUPADO PELA FASE GASOSA NO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO

Para a determinação do volume disponível para ser ocupado pelo gás dentro do sistema de armazenamento, levando-se em consideração que esse é composto pelos volumes de poros, volume de vazios e volume de acessórios em contato com a fase gasosa, recorreu-se ao método de determinação com hélio, segundo procedimento apresentado por SOUZA (2005), admitindo-se que:

- a adsorção do hélio é praticamente desprezível (MALBRUNOT *et al.*, 1997), o que garante que todo gás serve a ocupação de poros.
- as moléculas de gás presentes nos microporos dos carvões ativados não agem sensibilizando o transdutor de pressão.

1.5.3 TRATAMENTO DOS DADOS DE EQUILÍBRIO

Os dados experimentais obtidos através da técnica barométrica são expressos em função da pressão e da temperatura de equilíbrio do metano na fase gasosa, em contato com a fase adsorvida. O volume do reservatório acessível ao gás é composto pelos volumes dos microporos, mesoporos e macroporos, além dos espaços inter-particulares do carvão ativado e do volume dos acessórios e tubulações.

Através dos ensaios realizados com o hélio e da determinação dos volumes específicos de microporos das amostras produzidas de carvões ativados, *via* análise BET, foi possível determinar os volumes destinados à fase gasosa não-adsorvida, procedendo-se à aplicação da equação cúbica de estado de Peng-Robinson (REID *et al.*, 1987) para obtenção dos fatores de compressibilidade, determinando-se em seguida, os volumes molares ($\underline{V}$) nas condições de temperatura e pressão final, do carregamento com hélio.

$$\underline{V} = \frac{ZRT}{P} \quad (1.4)$$

onde Z é o fator de compressibilidade da fase gasosa, T é a temperatura, R é a constante dos gases ideais e P é a pressão da fase gasosa. De posse do volume injetado de hélio (V_{inj}) para cada experimento, determinou-se o número de moles correspondentes (n_{inj}) nas CNTP:

$$n_{inj} = \frac{V_{inj}}{2,2415 \times 10^{-2} \left(\frac{273,15}{294,25} \right)} \quad (1.5)$$

onde 294,25 K é a temperatura de calibração do medidor e controlador de vazão e $2,2415 \times 10^{-2}$ m³/mol o volume molar do hélio a 273,15 K e 0,1 MPa. Com base no volume específico de microporos determinado pelo nitrogênio, pôde-se avaliar o número máximo de moléculas que se encontram nos microporos dos carvões ativados, nas condições de temperatura e pressão de equilíbrio alcançadas, nos experimentos com hélio:

$$Vol_{micro,max} = m_c V_{micro} \quad (1.6)$$

$$n_{micro,max} = \frac{V_{micro,max}}{\underline{V}} \quad (1.7)$$

sendo $V_{micro,max}$ o volume total de microporos, V_{micro} o volume específico de microporos, $n_{micro,max}$ a quantidade total de moléculas nos microporos e m_c a massa de carvão ativado contida no reservatório de armazenamento. Em seguida, determina-se a quantidade de moléculas que está, efetivamente, sensibilizando o transdutor de pressão (n_{ext}):

$$n_{ext} = n_{inj} - n_{micro,max} \quad (1.8)$$

Após o cálculo de (n_{ext}), avalia-se o volume ocupado pela fase gasosa não adsorvida (V_{ext}), composto pelo volume de mesoporos, macroporos, volume de interstícios e tubulações:

$$V_{ext} = n_{ext} \underline{V} \quad (1.9)$$

Estima-se que a quantidade de moléculas de metano que acessa os microporos (n_{micro,CH_4}) seja a mesma que àquela determinada para o hélio. Dispondo-se do valor do volume destinado à fase gasosa (V_{ext}), pode-se então calcular a quantidade de metano que se encontra na fase gasosa não-adsorvida, fora dos microporos, que sensibiliza o transdutor de pressão. Para a determinação do volume molar do metano na fase gasosa, aplica-se mais uma vez a equação cúbica de estado de Peng-Robinson, com o volume da fase gasosa (V_{ext}) considerado constante, independente da vazão de estudo.

O referido procedimento fornece os dados da adsorção absoluta (MURATA *et al.*, 2001; SALEM *et al.*, 1998), que por definição leva em consideração o volume real disponível para a fase gasosa, que é o volume total do sistema adsortivo menos o volume do adsorvente, da fase adsorvida, e das moléculas armazenadas nos microporos por compressão. Assim, é possível se obter o valor real do número absoluto de moléculas armazenadas (n_{ads}^{abs}), fazendo-se uso da Equação (1.10):

$$n_{ads}^{abs} = n_{inj,CH_4} - n_{micro,CH_4} - n_{ext} \quad (1.10)$$

As quantidades absolutas adsorvidas do metano nos carvões ativados no equilíbrio ($q_{CH_4}^*$) são determinadas pela seguinte expressão:

$$q_{CH_4}^* = \frac{n_{ads}^{abs}}{m_c} M_{CH_4} \quad (1.11)$$

na qual m_c é a massa do carvão ativado e M_{CH_4} é a massa molecular do metano.

1.5.4 DETERMINAÇÃO DAS QUANTIDADES MÁXIMAS ADSORVIDAS E DOS PARÂMETROS DE HETEROGENEIDADE DOS MODELOS DE SIPS (n) E DUBININ-ASTAKHOV (d)

Determinadas as quantidades de gás adsorvidas no equilíbrio ($q_{CH_4}^*$) e de posse das isotermas de equilíbrio para cada adsorvente, ajustam-se os dados a um modelo de

equilíbrio de adsorção. O modelo adotado segue àquele proposto por Sips (modelo Langmuir-Freundlich) (DO, 1998):

$$q_{CH_4}^* = q_{CH_4,sat} \frac{\left(KP_{CH_4}\right)^{1/n}}{1 + \left(KP_{CH_4}\right)^{1/n}} \quad (1.12)$$

no qual $q_{CH_4,sat}$ é a quantidade máxima de gás adsorvida, K é o parâmetro de afinidade e n é um parâmetro relacionado com a heterogeneidade no sistema de armazenamento. A razão entre a quantidade de gás adsorvida no equilíbrio e a quantidade máxima de gás adsorvida, nessas condições é dita “fração de recobrimento” (θ):

$$\theta = \frac{q_{CH_4}^*}{q_{CH_4,sat}} \quad (1.13)$$

A equação de Dubinin-Astakhov determina os valores das quantidades adsorvidas (q_{CH_4}) para qualquer valor de temperatura e de pressão, em adsorventes ditos microporosos, sendo representada da seguinte forma:

$$q_{CH_4} = W_0 \rho_{ads} \cdot \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^d \right] \quad (1.14)$$

na qual W_0 é o volume específico de microporos, ρ_{ads} é a massa específica da fase adsorvida; determinada segundo a correlação proposta por OSAWA *et al.* (1976), d é um

parâmetro relacionado com a heterogeneidade do sistema, E é a energia característica do sistema e A é o potencial de Polanyi.

$$\rho_{ads} = \rho_b e^{-0,0025(T-T_b)} \quad (1.151)$$

$$A = RT \ln \left(\frac{P_0}{P_{CH_4}} \right) \quad (1.16)$$

nas quais ρ_b é a massa específica da fase gasosa na temperatura de ebulição, T é a temperatura, T_b é a temperatura de ebulição, P_{CH_4} é a pressão do metano e P_0 é a pressão de vapor saturado, que para gases supercríticos pode ser determinada a partir do modelo proposto por AMANKWAH & SCHWARZ (DO, 1998):

$$P_0 = P_{cr} \left(\frac{T}{T_{cr}} \right)^s \quad (1.17)$$

no qual P_{cr} é a pressão crítica, T_{cr} é a temperatura crítica e s é um parâmetro específico para o sistema adsorbato-adsorvente.

1.5.5 DETERMINAÇÃO DO CALOR DE ADSORÇÃO PARA INTERAÇÃO METANO-CARVÃO ATIVADO

Com a obtenção dos parâmetros experimentais de afinidade, pode-se determinar o calor de adsorção do sistema: calor liberado/consumido durante a etapa de

adsorção/dessorção das moléculas da fase gás em contato com o adsorvente, empregando-se a relação de van't Hoff (SMITH *et al.*, 1996), por analogia ao equilíbrio químico:

$$K = K^0 e^{\left(-\frac{\Delta H_{ads} M_{CH_4}}{RT} \right)} \quad (1.18)$$

na qual, K é o parâmetro de afinidade, K^0 é o parâmetro de afinidade a temperatura infinita, R é a constante dos gases ideais, M_{CH_4} é a massa molecular do metano, T é a temperatura e ΔH_{ads} é o calor de adsorção. Com a determinação do calor de adsorção se obtém o perfil do parâmetro de afinidade na faixa de temperatura de trabalho utilizada.

1.5.6 DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DOS CARVÕES ATIVADOS

Os tamanhos médios das partículas dos carvões ativados produzidos foram determinados através do peneiramento de certa massa das amostras em uma série normal de peneiras, compreendendo as seguintes aberturas: 8 mesh, 9 mesh, 10 mesh, 12 mesh, 14 mesh, 16 mesh, 20 mesh e 28 mesh.

1.5.7 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA ABSOLUTA DOS CARVÕES ATIVADOS

Pulverizou-se certa quantidade do carvão ativado, da qual foi retirada uma amostra de massa (m_c) medida em uma balança semi-analítica. Em uma proveta graduada se mediu um volume de água destilada (V_{H_2O}). Em outra proveta graduada se adicionou a

massa (m_c) juntamente com o volume (V_{H_2O}), esperou-se um tempo de 1 (uma) h e se mediu o volume total na proveta (V_{total}). Determinou-se a massa específica absoluta (ρ_c) do carvão ativado segundo:

$$\rho_c = \frac{m_c}{V_{total} - V_{H_2O}} \quad (1.19)$$

O procedimento de determinação das massas específicas absolutas dos carvões ativados foi repetido por 2 (duas) vezes utilizando-se as mesmas massas de carvão e volumes de água em ambas determinações.

1.5.8 DETERMINAÇÃO DOS CALORES ESPECÍFICOS DOS CARVÕES ATIVADOS

Em um sistema termicamente isolado foi adicionado um volume de água ($V_{H_2O,F}$) medido em uma proveta graduada, juntamente com uma massa de carvão ativado (m_c), avaliada em uma balança semi-analítica. Passada 1 (uma) h, mediu-se a temperatura de equilíbrio (T_F) do sistema. Também com o auxílio de uma proveta graduada, um volume de água ($V_{H_2O,Q}$), foi separado e aquecido até uma temperatura escolhida (T_Q). O volume ($V_{H_2O,Q}$) foi adicionado ao sistema, ao tempo em que se registrava a nova temperatura de equilíbrio (T^*). Admitindo-se que todo calor transferido para o sistema seja proveniente da água aquecida (sistema adiabático), pode-se determinar o calor específico do carvão ativado ($C_{p,c}$) através da Equação (1.20):

$$c_{p,c} = \frac{c_{p,H_2O} \rho_{H_2O}}{m_c} \left[V_{H_2O,Q} \left(\frac{T_Q - T^*}{T^* - T_F} \right) - V_{H_2O,F} \right] \quad (1.20)$$

na qual c_{p,H_2O} é o calor específico da água na temperatura de equilíbrio e ρ_{H_2O} é a massa específica da água na temperatura de equilíbrio. No ANEXO III se encontra a dedução matemática da Equação (1.20). O procedimento de determinação dos calores específicos dos carvões ativados foi repetido por 2 (duas) vezes utilizando-se as mesmas massas de carvão e volumes de água em todas determinações.

1.5.9 DETERMINAÇÕES DAS CAPACIDADES VOLUMÉTRICAS DE ARMAZENAMENTO

Determina-se a capacidade volumétrica de armazenamento segundo um modelo semelhante àquele proposto por BILOÉ *et al.* (2002):

$$Q_{ARM} = \frac{V_{m,CH_4}}{M_{CH_4} \delta} [\varepsilon_{ads} \rho_{ads} + \varepsilon_{CH_4} \rho_{CH_4}] \quad (1.21)$$

no qual Q_{ARM} é a capacidade volumétrica de armazenamento do metano, V_{m,CH_4} é o volume molar do metano nas CNTP, M_{CH_4} é a massa molecular do metano, ε_{ads} é a fração volumétrica de metano na fase adsorvida, ε_{CH_4} é a fração volumétrica de metano na fase gasosa, ρ_{ads} é a massa específica do metano na fase adsorvida, ρ_{CH_4} é a massa específica do metano e δ é um parâmetro que assume valores dependentes do tipo de base de armazenamento, conforme observado na Tabela 1.5.

TABELA 1.5 – Valores definidos para o parâmetro δ .

δ	V/V
1	Volume de gás por volume do reservatório.
ε_c	Volume de gás por volume de carvão ativado.
$\varepsilon_c \rho_c V_{poro}$	Volume de gás por volume de poros.

na qual ε_c é a fração volumétrica de carvão ativado, ρ_c é a massa específica absoluta do carvão ativado e V_{poro} é o volume específico de poros. A primeira parcela do lado direito da Equação (1.21) refere-se à quantidade adsorvida, enquanto que a segunda parcela do lado direito da equação refere-se à quantidade acumulada por compressão. A fração volumétrica de carvão no sistema de armazenamento (ε_c) pode ser determinada segundo:

$$\varepsilon_c = \frac{m_c}{\rho_c V_{reservatorio}} \quad (1.22)$$

sendo $V_{reservatorio}$ o volume do reservatório e m_c a massa de carvão ativado. A fração volumétrica de gás metano na fase gasosa é dada pela seguinte expressão:

$$\varepsilon_{CH_4} = 1 - \varepsilon_c - \varepsilon_{ads} \quad (1.23)$$

na qual ε_{ads} a fração volumétrica de metano adsorvida no carvão, determinada segundo o modelo proposto por BILOÉ *et al.* (2002):

$$\varepsilon_{ads} = q_{CH_4} \varepsilon_c \frac{\rho_c}{\rho_{ads}} \quad (1.24)$$

na qual q_{CH_4} é a quantidade adsorvida de metano. A massa específica do metano pode ser relacionada com a pressão no sistema a partir da seguinte equação:

$$\rho_{CH_4} = \frac{M_{CH_4} P_{CH_4}}{ZRT} \quad (1.25)$$

em que P_{CH_4} é a pressão do metano, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura e Z é o fator de compressibilidade da fase gasosa, determinado a partir da resolução da equação de Peng-Robinson.

1.5.10 DETERMINAÇÃO DAS CAPACIDADES VOLUMÉTRICAS DISPONÍVEIS DOS CARVÕES ATIVADOS

Durante os ciclos de carga/descarga certa quantidade de gás pode ser retida no leito de armazenamento, onde uma quantidade menor do que a inserida no cilindro se encontra disponível durante o esgotamento. A capacidade disponível de gás pode ser determinada segundo a expressão fornecida por BILOÉ *et al.* (2002), dada por:

$$Q_{DISP} = Q_{ARM} - Q_s(T_0, P_d) \quad (1.26)$$

na qual Q_{DISP} é a capacidade volumétrica disponível de metano, Q_{ARM} é a capacidade volumétrica de armazenamento do metano e $Q_s(T_0, P_d)$ é a capacidade volumétrica a pressão manométrica de 0,01 MPa e 298,15 K.

1.6 EFEITOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

1.6.1 TRANSPORTE MOLECULAR NO INTERIOR DO SÓLIDO

O transporte molecular no interior dos poros do sólido adsorvente pode ser representado por diversos modelos separadamente, ou ainda, por modelos compostos resultante da combinação desses, que tentam se aproximar ao máximo da representação dos resultados experimentais obtidos. Como modos de transporte molecular intra-poros, podem ser citados os seguintes (DO, 1998):

- Livre Difusão Molecular (Knudsen): É um fluxo molecular induzido pela colisão das moléculas de gases com as paredes dos poros (quando o livre caminho médio é maior do que o diâmetro do poro). Essa colisão age proporcionando a força motriz para a difusão.
- Fluxo Viscoso (fluxo de linha de corrente): Este é também chamado de fluxo de Poiseuille. É um fluxo impulsionado por um gradiente na pressão total, resultando no movimento dos fluidos através do capilar, sem separação, por que todas as espécies se deslocam à mesma velocidade, ao longo da linha de corrente.
- Difusão Contínua: A difusão contínua, ou molecular, ocorre, sobretudo, quando o diâmetro médio dos poros é maior do que o caminho livre das moléculas. Em consequência a resistência é devida, praticamente, às colisões entre as próprias moléculas em difusão. É um mecanismo comum em fluxos de líquidos em macroporos.

- Difusão de Superfície: Diferentes moléculas têm mobilidades variadas na superfície do poro, proporcionando níveis diferenciados de interação com a superfície. Daí uma mistura binária poder ser separada utilizando este tipo de fluxo.

Em adsorventes predominantemente microporosos, os modelos de transporte mais representativos são aqueles que consideram a difusão de Knudsen e a difusão de superfície para a descrição dos efeitos de transporte molecular intra-poro. Contudo, o efeito da difusão de Knudsen é destacado quando se estuda um adsorvente com uma distribuição de tamanho de poros mais estreita, sendo esse o motivo pelo qual esse modelo de transporte deve ser investigado.

1.6.2 MODELOS PARA O TRANSPORTE MOLECULAR INTRA-POROS

Alguns modelos foram propostos para a avaliação do coeficiente de difusão efetivo em materiais heterogêneos, ou seja, compostos de diferentes tamanhos de poros, tais como os carvões ativados.

A partir da consideração da difusividade de Knudsen como sendo primordial no transporte molecular, puderam-se desenvolver modelos para o coeficiente de difusão efetivo nos poros do sólido, levando-se em consideração a porosidade interna e a tortuosidade do capilar. O modelo de coeficiente de difusão de Knudsen pode ser representado pela seguinte equação:

$$D_K = 3,068.r \left(\frac{T}{M_{CH_4}} \right)^{0.5} \quad (1.27)$$

na qual D_K é o coeficiente de difusão de Knudsen, T é a temperatura, M_{CH_4} é a massa molecular do metano e r é o raio do poro. Um primeiro modelo, o “Clássico”, para o coeficiente de difusão efetivo (D_{M-C}) leva em consideração a aplicação da Equação (1.27), utilizando-se o valor do raio médio dos poros, resultando na seguinte expressão:

$$D_{M-C} = \left(\frac{\beta_{poro}}{\tau} \right) 3,068 \cdot \bar{r} \cdot \left(\frac{T}{M_{CH_4}} \right)^{0,5} \quad (1.28)$$

na qual β_{poro} é a fração volumétrica interna de poros, $\bar{r}$ é o raio médio dos poros e τ é o fator de tortuosidade dos poros. A fração volumétrica interna dos poros e o fator de tortuosidade dos poros (SUZUKI & SMITH, 1972) podem ser representados pelas Equações (1.29) e (1.30), respectivamente.

$$\beta_{poro} = \frac{V_{poro}}{V_{poro} + \frac{1}{\rho_c}} \quad (1.29)$$

$$\tau = \beta_{poro} + 1,5(1 - \beta_{poro}) \quad (1.30)$$

nas quais V_{poro} é o volume específico de poros e ρ_c é a massa específica absoluta do carvão ativado. Um segundo modelo tem base nos estudos apresentados por JOHNSON & STEWART (1965), que leva em consideração a heterogeneidade do sólido adsorvente e, conseqüentemente, adota o conceito de distribuição de tamanho de poros na sua expressão para o coeficiente de difusão efetivo (D_{J-S}), resultando na seguinte equação:

$$D_{J-S} = \frac{\beta_{poro}}{\tau} \int_0^{\infty} D_K(r) |f(r)| dr \quad (1.31)$$

na qual $f(r)$ é uma função que depende do perfil da distribuição do volume acumulado em relação ao raio do poro do sólido adsorvente, dada por:

$$f(r) = \frac{1}{V_{total, ACUM, poro}} \frac{dV_{ACUM, poro}}{dr} \quad (1.32)$$

onde $V_{ACUM, poro}$ é o volume acumulado nos poros, função do raio do poro e $V_{total, ACUM, poro}$ é o volume total acumulado nos poros do adsorvente.

Um terceiro modelo leva em consideração os estudos apresentados por WAKAO & SMITH (1982), que admitem haver diferentes contribuições resultantes dos variados tamanhos de poro, o que resultou na seguinte expressão para o coeficiente de difusão efetivo (D_{W-S}):

$$D_{W-S} = \varepsilon_M^2 D_{K,M} + \varepsilon_\mu^2 \frac{(1 + 3\varepsilon_M)}{1 - \varepsilon_M} D_{K,\mu} \quad (1.33)$$

na qual ε_M é a fração volumétrica de meso/macroporos, ε_μ é a fração volumétrica de microporos, $D_{K,M}$ é o coeficiente de difusão de Knudsen nos meso/macroporos e $D_{K,\mu}$ é o coeficiente de difusão de Knudsen nos microporos. Na aplicação da Equação (1.33), pode ser utilizado o raio médio de cada faixa de poros, calculados segundo o emprego da seguinte equação:

$$\bar{r} = \frac{\int_{r_1}^{r_2} r \cdot f(r) dr}{\int_{r_1}^{r_2} f(r) dr} \quad (1.34)$$

na qual, r_1 e r_2 são os limites de integração correspondentes à faixa de análise de tamanhos de poros. Os limites r_1 e $1,0 \times 10^{-9}$ m correspondem ao cálculo do raio médio de microporos, enquanto que $1,0 \times 10^{-9}$ m e r_2 ao cálculo do raio médio de meso/macroporos.

Quando a Equação (1.33) é associada à Equação (1.32), resulta numa expressão que contempla a heterogeneidade do material, bem como a variedade de contribuições. A expressão resultante é dada por:

$$D_{w-s} = \varepsilon_\mu^2 \frac{(1 + 3\varepsilon_M)^{1nm}}{1 - \varepsilon_M} \int_{r_1}^{r_2} D_K(r) |f(r)| d(r) + \varepsilon_M^2 \int_{1nm}^{r_2} D_K(r) |f(r)| dr \quad (1.35)$$

CUI *et al.* (1989), sugeriram um modelo de coeficiente de difusão efetivo (D_{D-A}) que leva em consideração a associação da difusão com a adsorção e a heterogeneidade do sistema, através da distribuição de tamanho de poros. Um modelo semelhante é proposto, e dado pela Equação (1.36):

$$\frac{1}{D_{D-A}} = \frac{\int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{D_K(r)} \left(1 + 2 \frac{q_{CH_4}}{r} \right)^2 f(r) dr}{\left(1 + 2 q_{CH_4} \int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{r} f(r) dr \right)} \quad (1.36)$$

no qual q_{CH_4} é a quantidade adsorvida de metano.

1.7 MODELAGEM MATEMÁTICA FENOMENOLÓGICA DO PROCESSO ADSORTIVO NÃO-ISOTÉRMICO DE CARGA E DESCARGA

1.7.1 CONSIDERAÇÕES PARA O DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM MATEMÁTICA FENOMENOLÓGICA

O modelo esquemático do reservatório de armazenamento é observado na Figura 1.3. A partir desse modelo foi possível a formulação das equações de balanço fenomenológicas referentes ao processo de armazenamento, tendo-se sido feitas as seguintes considerações:

- desconsidera-se a variação de massa específica do gás com a posição radial ou axial no interior do reservatório, ou seja, a pressão é uniforme dentro do reservatório;
- admite-se que o equilíbrio entre a fase gasosa e a fase adsorvida é do tipo instantâneo e linear;
- toma-se o calor de adsorção como constante;
- desconsideram-se efeitos de convecção interna;
- os processos de carga e de descarga são considerados adiabáticos;

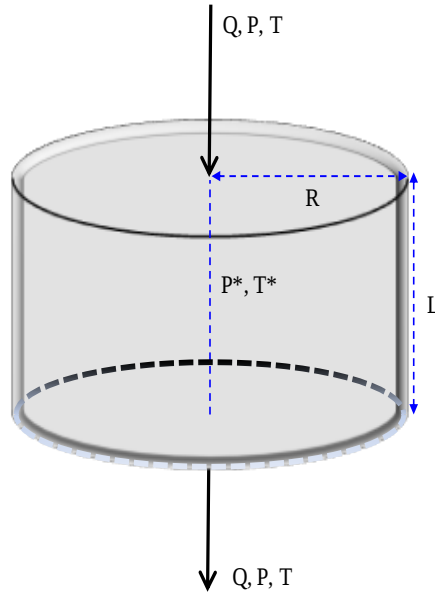


FIGURA 1.3 – Modelo esquemático do reservatório de armazenamento tipo tanque cilíndrico.

1.7.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DA ETAPA DE CARGA DO SISTEMA

Visando-se a representação do processo adsorptivo avaliado experimentalmente, efetuam-se os balanços de massa e energia transientes para o processo de carregamento do metano, equacionados segundo os modelos representados pelas Equações (1.37) e (1.38):

$$\frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} = \frac{d\rho_{CH_4}}{dt} + \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c \frac{dq_{CH_4}}{dt} \quad (1.37)$$

$$\begin{aligned} \frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} c_{p,CH_4} (T - T_{amb}) = \\ \frac{d}{dt} \left[\rho_{CH_4} c_{p,CH_4} T + \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c c_{p,c} T - \rho_{CH_4} \frac{ZRT}{M_{CH_4}} \right] - \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c \Delta H_{ads} \frac{dq_{CH_4}}{dt} \end{aligned} \quad (1.38)$$

nas quais ρ_{CH_4} é a massa específica do metano, ρ_c é a massa específica do carvão ativado, q_{CH_4} é a quantidade adsorvida de metano, c_{p,CH_4} é o calor específico do metano, $c_{p,c}$ é o calor específico do carvão ativado, f_{CH_4} é o fluxo molar de metano, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, M_{CH_4} é a massa molecular do metano, ΔH_{ads} é o calor de adsorção, T_{amb} é a temperatura ambiente (298,15 K), ε_c é a fração volumétrica de carvão ativado no reservatório. ε_{CH_4} é a fração volumétrica de metano no reservatório, t é o tempo e L é o comprimento do reservatório. Fazendo as substituições das equações pertinentes e, reagrupando os termos comuns destas, obtêm-se as expressões finais para a variação da pressão e da temperatura com o tempo, segundo:

$$\frac{dP_{CH_4}}{dt} = \frac{P_{CH_4}}{T} \frac{dT}{dt} + \left[\frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{L} - \varepsilon_c \rho_c \frac{dq_{CH_4}}{dt} \right] \left(\frac{ZRT}{\varepsilon_{CH_4} M_{CH_4}} \right) \quad (1.39)$$

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{\varepsilon_{CH_4}}{\varepsilon_c \rho_c c_{p,c}} \right) \left[\frac{M_{CH_4} f_{CH_4} c_{p,CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} (T - T_{amb}) + \left(1 - \frac{c_{p,CH_4} M_{CH_4}}{ZR} \right) \frac{dP_{CH_4}}{dt} \right] + \frac{\Delta H_{ads}}{c_{p,c}} \frac{dq_{CH_4}}{dt} \quad (1.40)$$

Na Seção IV.1 do Anexo IV se encontra o roteiro de obtenção das Equações (1.39) e (1.40). O fluxo molar de metano (f_{CH_4}) se relaciona com a vazão molar do metano (Q_{CH_4}) através da seguinte expressão:

$$f_{CH_4} = \frac{Q_{CH_4}}{\pi R_i^2} \quad (1.41)$$

em que R_i é o raio interno do sistema. A vazão molar do metano pode ser determinada mediante a vazão volumétrica corrigida, imposta pelo medidor e controlador de vazão, segundo o emprego da seguinte expressão:

$$Q_{CH_4} = \frac{\nu_{CH_4} \text{ fator}}{22,415 \times 10^{-3}} \quad (1.42)$$

na qual $22,415 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ é o volume molar nas CNTP, e ν_{CH_4} é a vazão volumétrica nas condições de calibração do medidor de vazão (0,1 MPa e 294,25 K), que deve ser corrigida para as condições normais, pelo fator de correção:

$$\text{fator} = \frac{273,15}{294,25} \quad (1.43)$$

Durante a etapa de carga, ocorre uma variação na taxa de vazão volumétrica de gás no sistema, relacionada com o tempo de resposta mediante o início do processo de armazenamento. Dessa forma, a taxa de vazão volumétrica pode ser assim representada:

$$\frac{d\nu_{CH_4}}{dt} = \omega(\nu_{sp} - \nu_{CH_4}) \quad (1.44)$$

no qual ω é o fator de amortecimento da vazão de alimentação e ν_{sp} é a vazão volumétrica máxima de alimentação desejada para o sistema. A taxa de adsorção empregada para representação do processo adsorativo foi a da força motriz linear (GLUECKAUF & COATES, 1947):

$$\frac{dq_{CH_4}}{dt} = k(q_{CH_4}^* - q_{CH_4}) \quad (1.45)$$

na qual k é o coeficiente global efetivo de transferência de massa e $q_{CH_4}^*$ é a quantidade adsorvida de metano no equilíbrio, que pode ser representada de pelo modelo proposto por Sips (Equação 2.9). A quantidade máxima de metano adsorvida ($q_{CH_4, sat}$) e o parâmetro de heterogeneidade (n) estão relacionados com a temperatura do sistema por meio de funções quadráticas. O coeficiente global efetivo de transferência de massa (k) pode ser determinado segundo:

$$k = \frac{15}{R_{particula}^2} \psi D_{ef} \quad (1.46)$$

sendo $R_{particula}$ o raio da partícula, ψ o fator de correção para a força motriz linear e D_{ef} o coeficiente de difusão efetivo do metano no carvão ativado. O fator de correção (ψ) pode ser determinado a partir do fator de separação (λ) por meio das seguintes equações:

$$\psi = \frac{0,894}{1 - 0,106\sqrt{\lambda}} \quad (1.47)$$

$$\lambda = \frac{u + (1 - u) \left(\frac{P_{CH_4}^{inicial}}{P_{CH_4}} \right)}{u + (1 - u) \left(\frac{P_{CH_4}^{final}}{P_{CH_4}} \right)} \quad (1.48)$$

$$u = \frac{1}{1 + KP_{CH_4}} \quad (1.49)$$

nas quais u é o fator de separação constante, P_{CH_4} é a pressão do metano, K é o parâmetro de afinidade, $P_{CH_4}^{inicial}$ é a pressão inicial de carga e $P_{CH_4}^{final}$ é a pressão final de carga. O parâmetro de afinidade é determinado segundo a relação de van't Hoff (Equação 2.15), por analogia ao equilíbrio químico. As condições iniciais relativas às equações do modelo são:

$$P_{CH_4}(0) = P_{atm}; q_{CH_4}(0) = 0; T(0) = T_{amb} \quad (1.50)$$

Para resolução das equações diferenciais do modelo cinético, não-isotérmico, sujeito às condições iniciais propostas, foi utilizado o método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem do software Matlab 7.0[®] da Mathworks Inc., cuja solução gerou os perfis de pressão e temperatura com o tempo.

1.7.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DA ETAPA DE DESCARGA DO SISTEMA

Para o processo de descarga do metano do cilindro de armazenamento, as equações para a variação da pressão, temperatura e quantidade adsorvida com o tempo tomam as seguintes formas:

$$\frac{dP_{CH_4}}{dt} = \frac{P_{CH_4}}{T} \frac{dT}{dt} + \left[-\frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{L} - \varepsilon_c \rho_c \frac{dq_{CH_4}}{dt} \right] \left(\frac{ZRT}{\varepsilon_{CH_4} M_{CH_4}} \right) \quad (1.51)$$

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{\varepsilon_{CH_4}}{\varepsilon_c \rho_c c_{p,c}} \right) \left[- \frac{M_{CH_4} f_{CH_4} c_{p,CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} (T - T_{amb}) + \left(1 - \frac{c_{p,CH_4} M_{CH_4}}{ZR} \right) \frac{dP_{CH_4}}{dt} \right] + \frac{\Delta H_{ads}}{c_{p,c}} \frac{dq_{CH_4}}{dt} \quad (1.52)$$

$$\frac{dq_{CH_4}}{dt} = k(q_{CH_4}^* - q_{CH_4}) \quad (1.53)$$

Na Seção IV.2 Anexo IV se encontra o retiro de obtenção das Equações (1.51) e (1.52). Durante a etapa de descarga, a variação na taxa de vazão volumétrica de gás no sistema se mantém constante durante determinado período de tempo, até que a pressão atinge um valor limite, a partir do qual a mesma decresce até a atmosférica, segundo:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{CH_4} > P_{sp} \Rightarrow \frac{dv_{CH_4}}{dt} = 0 \\ P_{CH_4} \leq P_{sp} \Rightarrow \frac{dv_{CH_4}}{dt} = -\omega v_{CH_4} \end{array} \right. \quad (1.54)$$

onde P_{sp} é o valor limite de pressão, para o qual a vazão volumétrica se mantém constante igual a vazão volumétrica máxima. As condições iniciais relativas às equações do modelo são:

$$P_{CH_4}(0) = P_{CH_4}^*; q_{CH_4}(0) = q_{CH_4}^*; T(0) = T^* \quad (1.55)$$

A resolução do sistema de equações para a etapa de descarga foi realizada de forma similar à descrita anteriormente para o processo de carga.

1.8 AVALIAÇÕES ESTATÍSTICAS DOS MODELOS MATEMÁTICOS FENOMENOLÓGICOS REPRESENTATIVOS

1.8.1 PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA AVALIAÇÃO DA MODELAGEM FENOMENOLÓGICA

Empregaram-se para avaliação estatística dos modelos propostos o coeficiente de correlação de Pearson (*CP*) e o teste F de Fisher-Snedecor (PERRY *et al.*, 1997). O coeficiente de correlação de Pearson mede o grau de correlação entre dois conjuntos de dados de escala métrica. A forma de interpretá-lo é mostrada na Tabela 1.6.

TABELA 1.6 – Interpretação do coeficiente de correlação de Pearson (*CP*).

Valores de <i>CP</i> (+ ou -)	Interpretação
0,00 e 0,19	Correlação muito fraca
0,20 e 0,39	Correlação fraca
0,40 e 0,69	Correlação moderada
0,70 e 0,89	Correlação forte
0,90 e 1,00	Correlação muito forte

O parâmetro (*CP*) pode ser determinado a partir das Equações (5.1) e (5.2), nas quais x_i são os dados experimentais, $\bar{x}$ é o valor médio do conjunto de dados experimentais, y_i são os dados do modelo, $\bar{y}$ é o valor médio do conjunto de dados do modelo, N é o número de dados e σ_i^2 é a variância existente entre o conjunto de dados experimentais e do modelo.

$$CP = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sigma_i^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sigma_i^2}} \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \bar{y})^2}{\sigma_i^2}}} \quad (1.56)$$

$$\sigma_i^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(x_i - y_i)^2}{N} \quad (1.57)$$

O teste F de Fisher-Snedecor compara variâncias existentes entre dois conjuntos de dados, testando a precisão analítica relativa entre eles. Admitindo-se que um conjunto de dados é preciso (dados experimentais), o teste F permite aceitar ou rejeitar certo conjunto de dados gerados a partir de um modelo (método analítico), definindo quais modelos podem ser usados como representativos para o processo.

O princípio de análise do teste F se baseia na aceitação ou rejeição da hipótese nula, ou seja, de que as variâncias entre os dois conjuntos de dados comparados são iguais, ou ainda, com certo nível de confiança, aceitação de um modelo que não cumpre a hipótese nula. Na sua utilização, o parâmetro (F) é calculado e tem seu resultado comparado com o valor presente em tabelas para o referido teste (ANEXO V). Para certo nível de confiança (α), previamente escolhido, podem-se tomar as seguintes decisões:

- sendo o valor obtido para (F) maior do que o valor tabelado, rejeita-se a hipótese de modelo representativo com $(\alpha \times 100)\%$ de nível de confiança;
- sendo o valor obtido para (F) menor ou igual ao valor tabelado, aceita-se a hipótese de modelo representativo com $(\alpha \times 100)\%$ de nível de confiança;

O parâmetro (F) pode ser determinado com base nas Equações (1.58), (1.59) e (1.60), nas quais σ_x^2 é a variância associada ao conjunto de dados experimentais e σ_y^2 é a variância associada ao conjunto de dados do modelo.

$$F = \frac{\sigma_y^2}{\sigma_x^2} \quad (1.58)$$

$$\sigma_x^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(x_i - \bar{x})^2}{N} \quad (1.59)$$

$$\sigma_y^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - \bar{y})^2}{N} \quad (1.60)$$

CAPÍTULO 2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação da metodologia descrita, com destaques para o enfoque experimental e para as validações dos modelos concebidos, conduziu aos resultados e as discussões agora apresentados. São destacados, inicialmente, os resultados experimentais referentes às diversas etapas da caracterização das amostras dos carvões ativados produzidos. Estes mesmos carvões submetidos a avaliações dos processos de carga e descarga do metano e hélio puros, no sistema de armazenamento, forneceram resultados em termos das evoluções das variáveis pressão e temperatura.

Os experimentos realizados tiveram como foco a avaliação das influências dos principais parâmetros operacionais do processo de armazenamento GNA, os quais incluíram o método de preparação do material adsorvente, as vazões de carga e descarga no armazenamento adsorativo, as capacidades adsorativas no equilíbrio, a quantidade efetiva disponível no armazenamento, a temperatura e a distribuição de tamanho de poros do adsorvente com influência sobre o coeficiente de difusão efetivo.

2.1 CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL DO ADSORVENTE

Os carvões utilizados neste trabalho foram submetidos a análises superficiais, realizadas em um microporosímetro da Micromeritics, modelo ASAP 2010, do Laboratório de Carvão Ativado (LCA), empregando-se nitrogênio a 77 K. Foram então determinadas: a área específica (BET), o volume acumulado de N₂ como função do raio dos poros, o volume e a área de microporos. O método t-plot foi utilizado para avaliar o volume microporoso (WEBB & ORR, 1997). Na Tabela 2.1 são apresentadas às características dos carvões CAQ1 e CAQ2 produzidos para este trabalho (usando como precursores o

endocarpo do coco da baía), carvão CAQF-30 e aquelas do carvão NUCAR NG utilizado por SOUZA (2005).

Para fins de comparação foram referenciados os carvões NUCAR NG, um carvão ativado industrial produzido da madeira a partir da ativação química com ácido fosfórico; e o carvão CAQF-30, utilizado por BASTOS-NETO *et al.* (2005), produzido a partir do endocarpo do coco, por ativação química com cloreto de zinco, seguida de ativação física.

TABELA 2.1 – Características texturais dos carvões ativados.

Parâmetro	CAQ1	CAQ2	CAQF-30*	NUCHAR NG [†]
Área específica total (m ² /kg)	1,4x10 ⁶	1,1x10 ⁶	2,1x10 ⁶	1,6x10 ⁶
Volume total de poros (m ³ /kg)	8,5x10 ⁻⁴	6,0x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻³	1,0x10 ⁻³
Volume de microporos (m ³ /kg)	4,7x10 ⁻⁴	5,2x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻³	5,2x10 ⁻⁴
Diâmetro médio de poros (m)	2,4x10 ⁻⁹	2,1x10 ⁻⁹	2,5x10 ⁻⁹	2,6x10 ⁻⁹

[†] SOUZA (2005)

* BASTOS-NETO *et al.* (2005)

As características indicadas mostram que os carvões produzidos possuem propriedades texturais próximas daquelas de um carvão ativado comercial proposto para o processo GNA. NUCAR NG, CAQF-30 e os carvões CAQ1 e CAQ2 apresentam grandes áreas superficiais, garantidas pelas suas microporosidades.

Os carvões CAQ1 e CAQ2 foram formulados com maiores tamanhos de partícula, 1,55x10⁻³ m e 1,85x10⁻³ m (ANEXO VI), respectivamente, a fim de facilitar a permeabilidade do gás no leite, aumentando assim a quantidade adsorvida por intervalo de tempo. Tais materiais, com valores de áreas próximos a 1,5x10⁶ m²/kg, resultam em

condições operacionais de armazenamento favoráveis. Mesmo possuindo valores de diâmetro médio de poros superiores a $2,0 \times 10^{-9}$ m, considerado ideal para o armazenamento adsorativo (BILOÉ *et al.*, 2002), os carvões ativados produzidos ainda se encontram dentro da faixa aceitável de utilização para o processo GNA.

Na Figura 2.1 se observam às isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K, obtidas através do ASAP 2010, onde se identificam que os carvões CAQ1 e CAQ2 são predominantemente microporosos.

Observa-se que o volume acumulado na amostra CAQ2 é menor, relacionado à sua porosidade mais baixa, quando comparado com a amostra CAQ1. As histereses ocorridas estão relacionadas com a condensação capilar e possuem maiores efeitos no caso de meso e macroporos (CAQ1), quando o enchimento do poro com o condensado é mais acentuado. Para a amostra CAQ2, a histerese mesmo partindo de uma faixa menor de tamanho de poros se apresenta menos acentuada, devido à ocorrência de uma faixa distribuição bastante estreita.

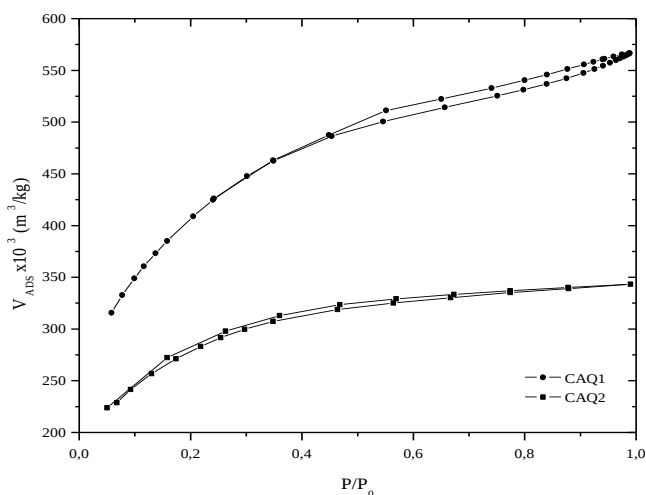


FIGURA 2.1 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos carvões CAQ1 e CAQ2.

2.2 AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO METANO-CARVÃO ATIVADO

As isotermas experimentais de adsorção nas temperaturas de equilíbrio 288,15 K (apenas para a amostra CAQ2); 298,15 K; 303,15 K e 313,15 K; para as pressões de carga de 0,5 MPa, 1,0 MPa, 2,0 MPa, 3,0 MPa e 4,0 MPa, com a vazão de alimentação igual a $1,0 \times 10^{-2}$ m³/min, estudadas para a amostra dos carvões ativados CAQ1 e CAQ2, se encontram presentes nas Figuras 2.2 e 2.3.

Constata-se que tais isotermas são do Tipo I (PERRY *et al.*, 1997), sendo dessa forma classificadas como favoráveis ao processo de armazenamento adsorativo de gás, em reservatório.

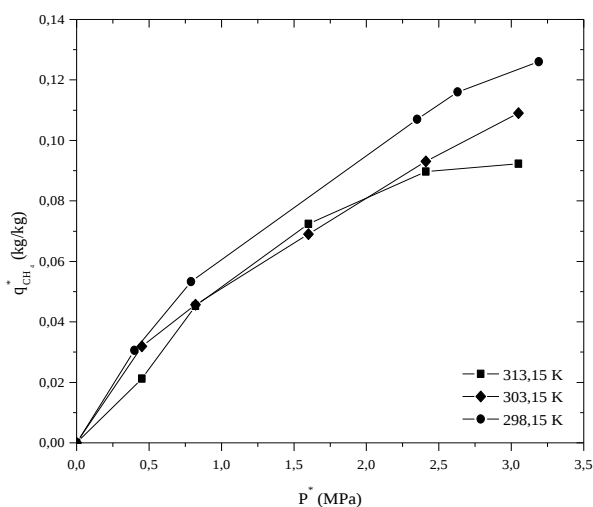


FIGURA 2.2 – Isotermas de adsorção para o carvão CAQ1.

Massa de adsorvente: 0,15 kg.

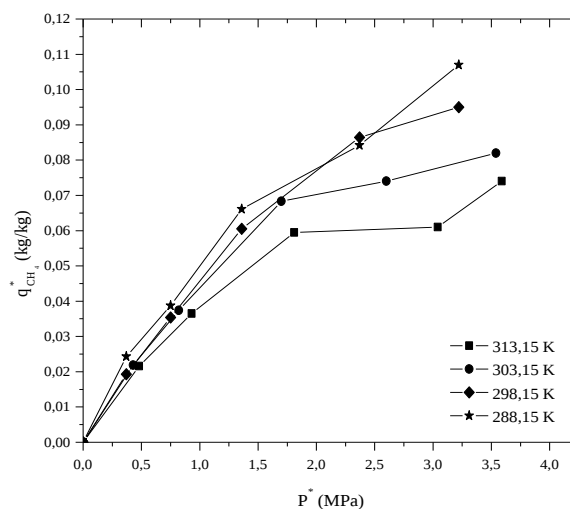


FIGURA 2.3 – Isotermas de adsorção para o carvão CAQ2.

Massa de adsorvente: 0,15 kg.

Nas Figuras 2.2 e 2.3, podem ser observados perfis crescentes de valores de quantidades adsorvidas com o aumento da pressão de equilíbrio. Maiores valores de pressão de carga resultaram em maiores pressões de equilíbrio e, conseqüentemente, possibilitam maiores valores das quantidades adsorvidas de metano. Aumentos na temperatura implicaram em menores quantidades adsorvidas, fenômeno relacionado com as características físicas do processo adsortivo metano-carvão ativado.

Devido às limitações texturais, a amostra CAQ2 apresentou menor capacidade adsortiva do que a do carvão CAQ1, como pode ser observado na Figura 2.4. Nela se encontram comparadas as isotermas de adsorção na temperatura de 298,15 K, para os carvões CAQ1 e CAQ2; 297,65 K para o carvão NUCHAR NG e 303,15 K para o carvão CAQF-30.

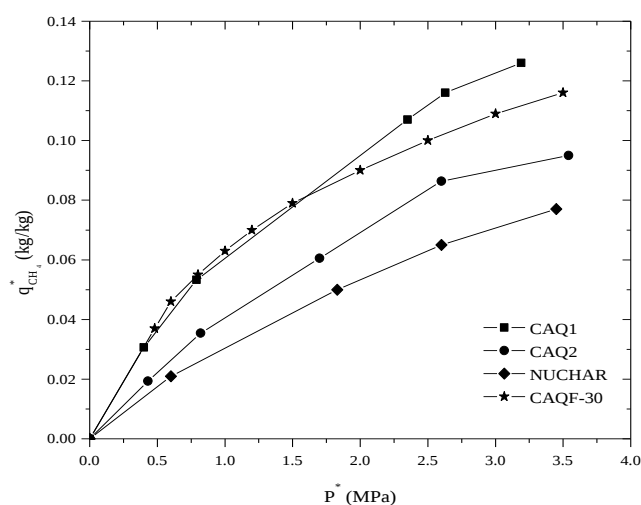


FIGURA 2.4 – Comparativo das isotermas de adsorção para os carvões CAQ1, CAQ2, NUCHAR NG e CAQF-30.

Com base na Figura 2.4 pode ser observado que a capacidade adsortiva da amostra CAQ1 foi superior a das demais amostras, ressaltando o fato da amostra CAQF-30

estar 5 K acima das demais temperaturas, implicando em uma pequena redução na sua quantidade adsorvida. Mesmo possuindo menor área específica do que os carvões NUCHAR NG ($6,8 \times 10^{-4}$ m) e CAQF-30 ($6,0 \times 10^{-4}$ m – $1,0 \times 10^{-3}$ m), com os carvões CAQ's foram conseguidas maiores velocidades volumétricas de adsorção. Esse fato está relacionado com uma maior permeabilidade no leito durante o carregamento, conseguidas para grãos de carvão de maiores tamanhos.

Para as representações dos perfis de quantidade adsorvida para as amostras CAQ1 e CAQ2 recorreu-se à aplicação do modelo de Sips, Equação (1.12), modelo semelhante ao proposto por Langmuir, mas que leva em consideração um parâmetro de heterogeneidade do sistema. Os resultados dos ajustes realizados para os perfis de quantidade adsorvida através do modelo de Sips se encontram dispostos nas Figuras 2.5 e 2.6.

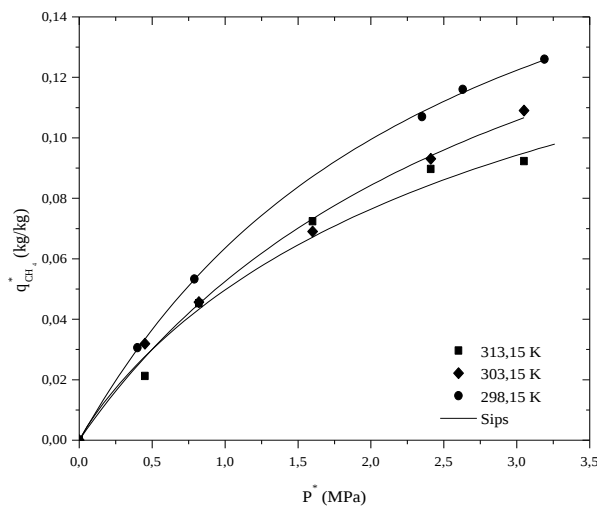


FIGURA 2.5 – Isotermas de adsorção. Aplicação do modelo de Sips para o carvão ativado CAQ1. Massa de adsorvente: 0,15 kg.

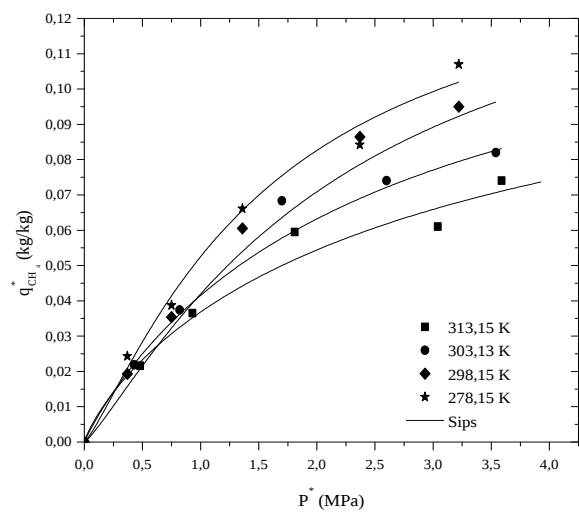


FIGURA 2.6 – Isotermas de adsorção. Aplicação do modelo de Sips para o carvão ativado CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg.

Constam da Tabela 2.2 os valores dos parâmetros obtidos do ajuste não-linear das isotermas de adsorção pelo modelo de Sips, para as amostras CAQ1 e CAQ2. Pôde-se observar a influência da temperatura sobre os valores da quantidade máxima adsorvida ($q_{CH_4,sat}$), bem como sobre os valores do parâmetro de heterogeneidade do sistema (n).

TABELA 2.2 – Valores dos parâmetros do modelo de Sips para o carvões ativados CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Pressão: 0,5 MPa – 3,5 MPa.

T^* (K)	$q_{CH_4} \times 10$ (kg/kg)		$K \times 10^7$ (1/Pa)		n	
	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2
288,15	-	1,55	-	6,30	-	0,82
298,15	2,22	1,51	4,09	4,50	0,98	0,83
303,15	2,18	1,45	3,13	3,80	1,01	1,06
313,15	1,97	1,38	3,01	3,05	1,10	1,19

Os valores dos parâmetros obtidos para as duas amostras se situaram em ordens de grandezas similares, possuindo o mesmo comportamento quando sujeitas às modificações térmicas. Aumentos na temperatura implicaram em reduções nas quantidades máximas adsorvidas.

Valores próximos da unidade para o parâmetro de heterogeneidade mostram que o sistema se comporta segundo o modelo de Langmuir na faixa de trabalho. Incrementos sob pequenas variações na temperatura resultam em aumentos na heterogeneidade do sistema.

As frações de recobrimento são determinadas para as amostras CAQ1 e CAQ2 a partir das quantidades máximas adsorvidas, como ilustrado nas Figuras 2.7 e 2.8.

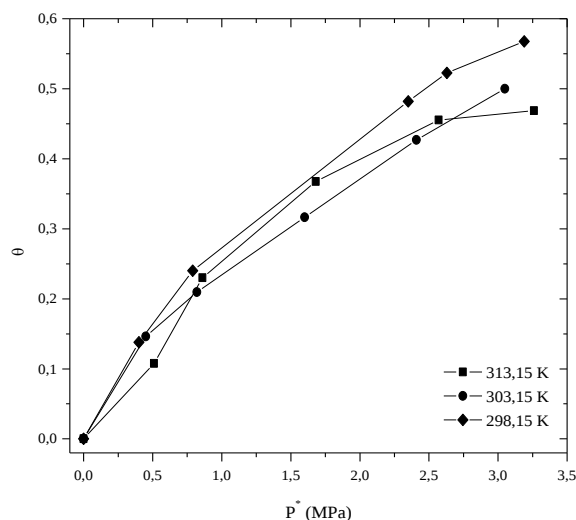


FIGURA 2.7 – Fração de recobrimento do carvão ativado CAQ1 em função da temperatura. Massa de adsorvente: 0,15 kg.

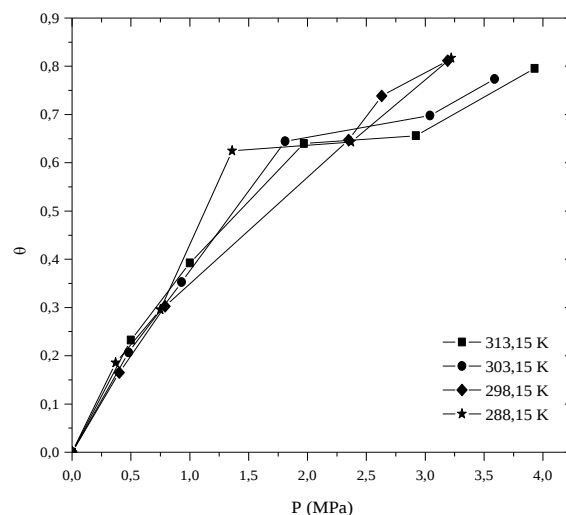


FIGURA 2.8 – Fração de recobrimento do carvão ativado CAQ2 em função da temperatura. Massa de adsorvente: 0,15 kg.

Observa-se para a amostra CAQ1 o recobrimento da superfície em valores próximos a 60%, mostrando dessa forma, que o aumento da pressão acima da pressão máxima de trabalho (4,0 MPa) para a temperatura de 298,15 K, ainda proporcionaria consideráveis quantidades adsorvidas. Contudo, nestas condições a operação estaria fora do patamar desejado para o processo GNA.

Comportamento semelhante ocorre no caso da amostra CAQ2, atingindo-se fração de recobrimento próxima a 90% do valor total. O fato do carvão CAQ2 possuir área específica menor do que a da amostra CAQ1 justifica tal ocorrência.

2.3 DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS DO MODELO DE SIPS COM A TEMPERATURA

Considerando-se a influência da temperatura sobre os parâmetros do modelo de Sips e se usando os resultados obtidos das quantidades máximas adsorvidas ($q_{CH_4,sat}$) e do parâmetro de heterogeneidade (n) para os carvões ativados CAQ1 e CAQ2, foram deduzidas funções quadráticas da temperatura ($Y = A + BT + CT^2$), cujos valores dos parâmetros se encontram dispostos na Tabela 2.3, e cujos comportamentos são mostrados na Figura 2.9.

TABELA 2.3 - Parâmetros das funções quadráticas da temperatura para as quantidades máximas adsorvidas e os parâmetros de heterogeneidade do modelo de Sips, para os carvões ativados CAQ1 e CAQ2.

Y	A		B		$C \times 10^5$	
	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2
$q_{CH_4,sat}$ (kg/kg)	-7,310	-3,960	0,051	0,028	20,000	46,666
n	12,270	32,288	-0,110	-0,224	-8,670	-4,670

Com base na Tabela 2.3, os valores dos parâmetros obtidos para as duas amostras de carvão ativado produzidas podem ser comparados, observando-se que as correlações empíricas possuem o mesmo comportamento. Essas relações estipulam o domínio da capacidade adsorviva, segundo a forma do perfil da isoterma de adsorção, e devido à heterogeneidade do adsorvente.

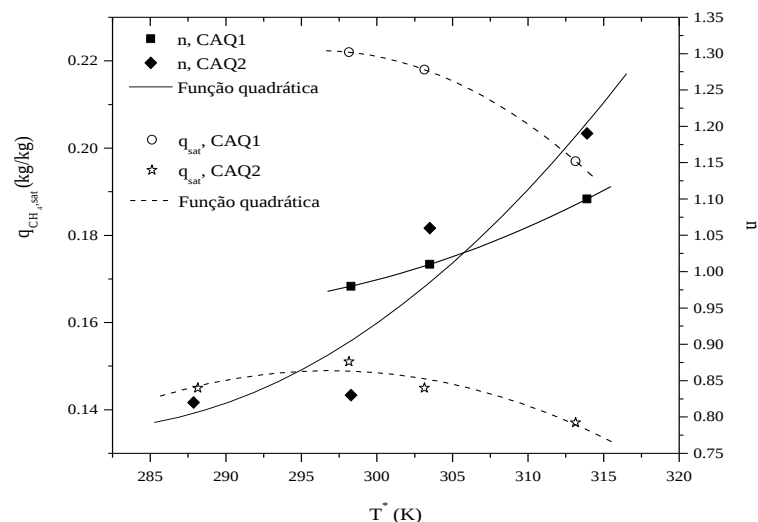


FIGURA 2.9 – Evoluções térmicas das quantidades máximas adsorvidas e dos parâmetros de heterogeneidade para os carvões CAQ1 e CAQ2.

A partir dos ajustes se percebe que os valores das quantidades máximas adsorvidas possuem um decrescimento mais acentuado para valores mais altos de temperatura, o que deve estar relacionado com o aumento da dessorção molecular com a temperatura. O ajuste, também revela o perfil crescente do parâmetro de heterogeneidade com a temperatura, mostrando, desta maneira, o desvio de comportamento do sistema daquele proposto por Langmuir. Contudo, não se pode associar esta ocorrência a qualquer parâmetro do sistema, em particular, diferentemente do que ocorre com o parâmetro de heterogeneidade da equação de Dubinin-Astakhov, relacionado com a distribuição de microporos (DO, 1998).

2.4 EMPREGO DOS MODELOS DE EQUILÍBRIO DE DUBININ-ASTAKHOV E CÚBICO PARA A ADSORÇÃO METANO-CARVÃO ATIVADO

O modelo proposto por Dubinin-Astakhov foi aplicado aos resultados experimentais de equilíbrio com os adsorventes CAQ1 e CAQ2, tendo em vista que os adsorventes são predominantemente microporosos. Os ajustes, a partir dos modelos propostos, Figuras 2.10 e 2.11 forneceram os resultados apresentados na Tabela 2.4.

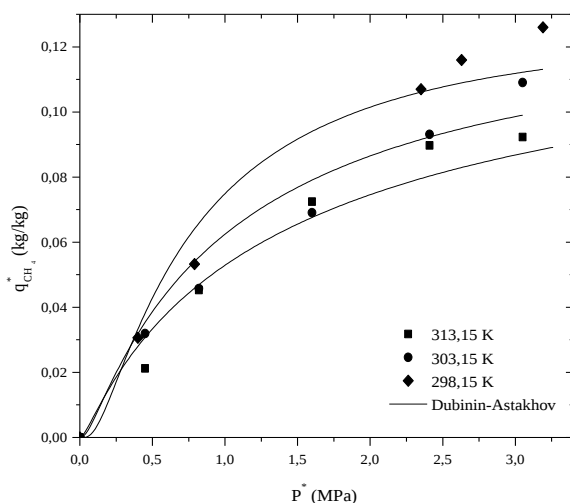


FIGURA 2.10 – Isotermas de adsorção. Aplicação do modelo de Dubinin-Astakhov para a amostra de carvão CAQ1. Massa de adsorvente: 0,15 kg.

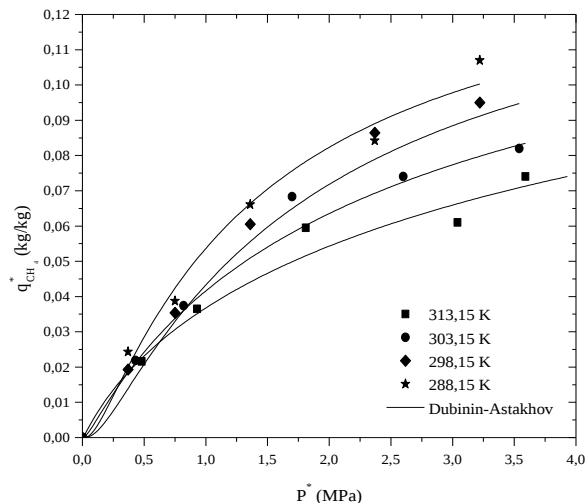


FIGURA 2.11 – Isotermas de adsorção. Aplicação do modelo de Dubinin-Astakhov para a amostra de carvão CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg.

TABELA 2.4 – Valores dos parâmetros do modelo de Dubinin-Astakhov para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Pressão: 0,5 MPa – 3,5 MPa.

T^* (K)	$s \times 10$		d		E (kJ/mol)	
	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2
288,15	-	56,70	-	3,14	-	9,98
298,15	42,02	51,65	4,00	3,08	9,99	9,99
303,15	41,98	49,62	2,95	2,64	10,00	10,00
313,15	40,67	44,36	2,50	2,08	10,00	10,00

As ordens de grandeza dos parâmetros indicam variações com a temperatura de equilíbrio no sistema. Os valores obtidos para (s) diminuíram com incrementos de temperatura, encontrando-se dentro da faixa de valores observados por AMANKWAH & SCHWARZ (DO, 1998) para adsorção de metano em carvão ativado.

Valores para d próximos de 3 (três) são comuns para adsorventes que possuem uma distribuição de microporos estreita, particularidade dos materiais homogêneos. A energia característica do sistema não apresentou variação significativa dentro da faixa examinada, apresentando valor semelhante àqueles encontrados na literatura (DO, 1998; BILOÉ *et al.*, 2002).

A energia de adsorção proposta por Langmuir trata da interação entre as moléculas do adsorbato e os átomos da superfície do adsorvente, enquanto que a energia estimada pelo modelo adotado trata da interação entre o adsorvente e o volume do adsorbato presente nos microporos (DO, 1998).

Um terceiro modelo, uma função cúbica, Equação (2.1), foi ajustado aos resultados obtidos segundo a quantidade adsorvida. Nas Figuras 2.12 e 2.13 estão

apresentados os ajustes das previsões do modelo em função das temperaturas praticadas durante a obtenção dos dados de equilíbrio.

Nas condições adotadas, estimaram-se valores para a constante de Henry (H) tomando-se o limite da referida equação quando a quantidade adsorvida tende ao valor nulo (Tabela 2.5).

$$\frac{q_{CH_4}^*}{P_{CH_4}^*} = D_0 + D_1 q_{CH_4}^* + D_2 (q_{CH_4}^*)^2 + D_3 (q_{CH_4}^*)^3 \quad (2.1)$$

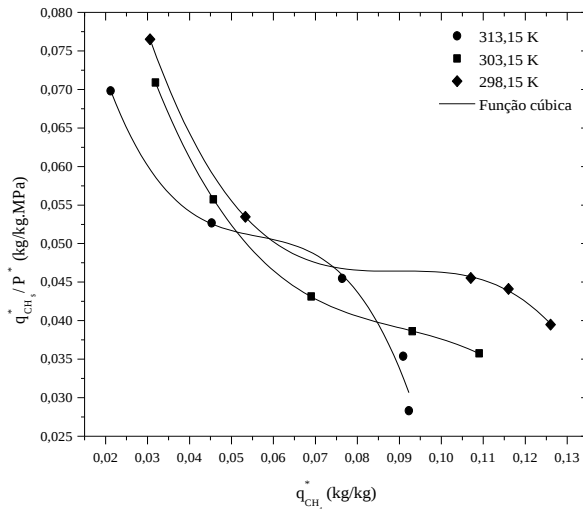


FIGURA 2.12 – Isotermas de adsorção. Aplicação do modelo da função cúbica para o carvão CAQ1. Massa de adsorvente: 0,15 kg.

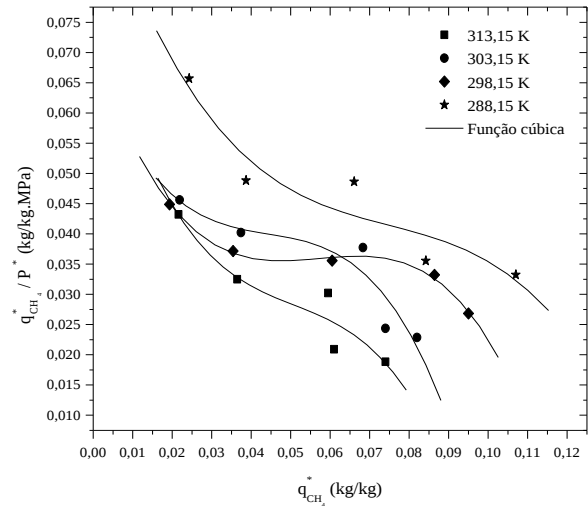


FIGURA 2.13 – Isotermas de adsorção. Aplicação do modelo da função cúbica para o carvão CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg.

TABELA 2.5 – Valores da constante de Henry do modelo da função cúbica, obtidos para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Pressão: 0,5 MPa – 3,5 MPa.

T^* (K)	$H \times 10^7$ (kg/kg.Pa)	
	CAQ1	CAQ2
288,15	-	1,00
298,15	1,52	0,80
303,15	1,40	0,71
313,15	1,19	0,68

Notam-se valores obtidos para a constante de Henry em maiores ordens para a amostra CAQ1, mostrando assim que a distribuição entre as fases é maior para tal adsorvente, comparativamente a amostra CAQ2.

Aumentos de temperatura favoreceram a diminuição dos valores da constante, relacionados com a diminuição da distribuição entre as fases vapor e adsorvida, e conseqüentemente da quantidade armazenada por adsorção.

Os valores obtidos para as constantes de Henry se encontram próximos daqueles apresentados na literatura (DO, 1998) para adsorção de metano em carvão ativado.

2.5 DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DO CALOR DE ADSORÇÃO

Na Figura 2.14 se encontram os perfis dos ajustes lineares realizados a partir da equação de van't Hoff, utilizada por analogia ao equilíbrio químico, para os carvões ativados CAQ1 e CAQ2. Tais perfis foram traçados a partir da determinação dos valores das quantidades adsorvidas em função da temperatura, para as amostras de carvão ativado

produzidas, o que permitiu a quantificação dos valores dos calores de adsorção. Em materiais que se comportam semelhantemente àqueles que seguem o modelo adsorativo proposto por Langmuir, o calor de adsorção é constante e independe da quantidade adsorvida, pois, admite que os sítios de adsorção possuam a mesma força (DO, 1998).

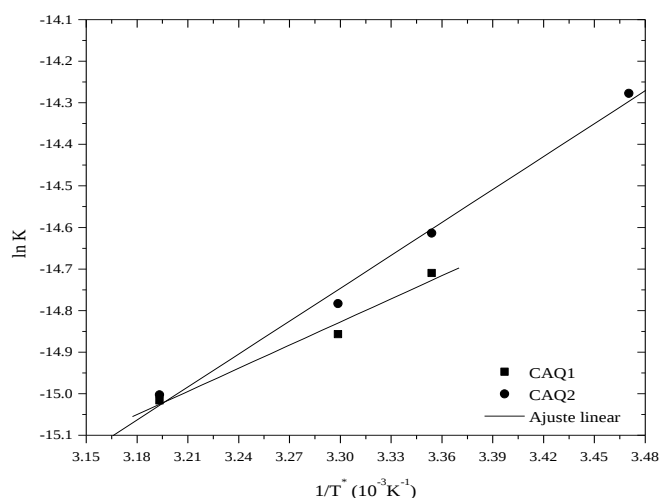


FIGURA 2.14 – Ajuste linear da equação de van't Hoff para os carvões ativados CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg.

Os ajustes realizados resultaram nos valores de $-9,63 \times 10^5$ J/kg e $-13,7 \times 10^4$ J/kg para os calores de adsorção das amostras CAQ1 e CAQ2, respectivamente. O valor do calor de adsorção obtido para a amostra CAQ2 é menor do que aquele da amostra CAQ1, o que implica na necessidade das moléculas de adsorbato perderem uma maior energia para adsorver (mais exotérmico). Este fato não ocorrendo na proporção desejada para o processo de armazenamento incorre na diminuição da quantidade adsorvida. Como resultado, a capacidade adsorativa é menor, e a variação de temperatura no sistema também, comparativamente a amostra CAQ1.

O mesmo comportamento pode ser esperado da dessorção molecular, onde é necessário o fornecimento de uma maior quantidade de energia, sendo, portanto, a retenção molecular para a amostra CAQ2 maior do que aquela tida para a amostra CAQ1. Os valores obtidos para o calor de adsorção são semelhantes àqueles encontrados na literatura (DO, 1998) para adsorção de metano em carvões ativados.

2.6 COMPARAÇÃO ENTRE OS VOLUMES ARMAZENADOS POR COMPRESSÃO/ADSORÇÃO E PURAMENTE POR COMPRESSÃO

No processo de armazenamento adsorativo parte do volume injetado de gás é armazenado por compressão e o restante é armazenado na forma adsorvida. Dos volumes alimentados de metano no cilindro de armazenamento vazio e contendo adsorvente, pode-se realizar uma comparação quantitativa do melhoramento efetivado com o uso do adsorvente no armazenamento, relativo ao armazenamento do gás puramente por compressão.

Na Tabela 2.6 se encontram valores para os volumes injetados na condição de sistema de armazenamento, com e sem adsorvente. Dos resultados obtidos para os valores dos volumes injetados no sistema de armazenamento com e sem carvão ativado pode-se observar aumentos superiores a 100% no caso da amostra CAQ1 e, superiores a 80% no caso da amostra CAQ2. Pressões mais baixas indicam maiores volumes de metano injetados no sistema, também observados em relação a aumentos na temperatura.

TABELA 2.6 – Valores comparativos entre os volumes injetados para o sistema com os adsorventes CAQ1 e CAQ2 e, o sistema sem adsorvente. Massa de adsorvente: 0,15 kg.

P^* (MPa)		T^* (K)		V_{COMP} (10^{-3} m ³)*		$V_{ADS/COMP}$ (10^{-3} m ³)		Aumento (%)	
CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2
-	0,37	-	288,15	-	1,86	-	6,57	-	252,10
-	0,75	-	288,15	-	3,78	-	10,70	-	183,00
0,40	0,43	298,15	298,15	1,95	2,09	8,24	5,64	125,30	169,3
2,63	3,07	298,15	298,15	12,81	14,95	33,14	27,80	211,50	85,90
0,45	0,48	303,15	303,15	2,16	2,30	8,64	6,30	122,00	173,80
3,05	3,60	303,15	303,15	14,61	17,20	32,43	30,92	301,00	79,80
0,86	1,00	313,15	313,15	3,99	4,64	12,42	10,73	158,70	131,4
2,57	2,92	313,15	313,15	11,92	13,54	26,86	24,76	322,70	82,90

* Os valores para os volumes armazenados apenas por compressão são teóricos.

Realizou-se, também, a análise da influência da vazão de alimentação sobre a quantidade adsorvida, onde, para uma pressão de carga de 1,0 MPa, carregou-se o reservatório de armazenamento a vazões de $5,0 \times 10^{-3}$ m³/min e $1,0 \times 10^{-2}$ m³/min, resultando nos valores apresentados na Tabela 2.7.

TABELA 2.7 – Valores das quantidades adsorvidas para os carvões CAQ1 e CAQ2.

$v \times 10^3$ (m ³ /min)	P^* (MPa)		T^* (K)		$q_{CH_4}^*$ (kg/kg)	
	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2
5,00	0,75	0,82	298,15	298,15	0,0456	0,0354
10,00	0,77	0,85	298,15	298,15	0,0458	0,0356

Observa-se com base na Tabela 2.7 que o aumento da vazão não tem influência significativa no aumento da quantidade adsorvida, pois, o adicional de moléculas que podem ser postas nos microporos do adsorvente é pequeno nessas condições.

2.7 AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DOS PROCESSOS DE CARGA E DESCARGA NO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO POR ADSORÇÃO

O armazenamento do gás metano em reservatório contendo o adsorvente carvão ativado foi precedido de uma operação de carregamento do gás, sob alimentação no citado reservatório. Após o carregamento com estabelecimento do equilíbrio, caracterizado pela manutenção da pressão e da temperatura, foi realizada a operação de descarga do gás, até o esvaziamento do reservatório. As evoluções experimentais da pressão nas etapas de carga, equilíbrio e descarga para os carvões CAQ1 e CAQ2 se encontram dispostas na Figuras 2.15 e 2.16, para as pressão de carga iguais a 3,0 MPa, 3,5 MPa e 4,0 MPa, com o processo operado de forma não-isotérmica.

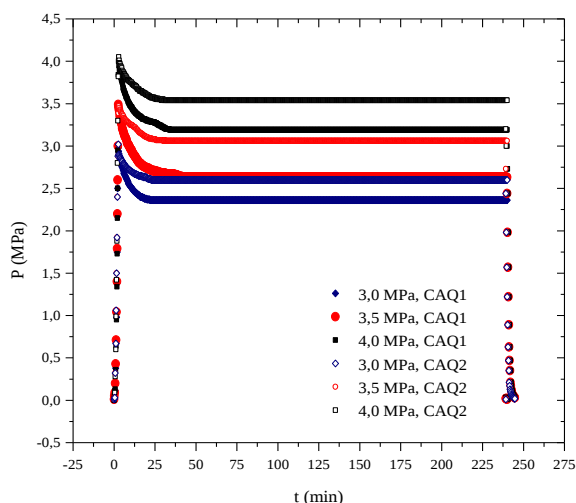


FIGURA 2.15 – Evoluções da pressão durante a carga, equilíbrio e descarga no sistema de armazenamento para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

Na Figura 2.15, observando-se as evoluções das pressões se constata os tempos máximos de carga para a pressão máxima atingida pelo sistema (4,0 MPa) próximo a 3,5 minutos para o carvão CAQ1 e 3,0 minutos para o carvão CAQ2. O equilíbrio é atingido, em ambos os casos, no tempo próximo a 1 (uma) hora de processo, contado a partir do início do experimento. Dessa forma, metade do tempo estipulado para o processo já seria suficiente para o sistema atingir o equilíbrio. O tempo máximo de descarga para a pressão máxima atingida no equilíbrio é próximo de 6 minutos para o carvão CAQ1 e próximo a 7,5 minutos para o carvão CAQ2.

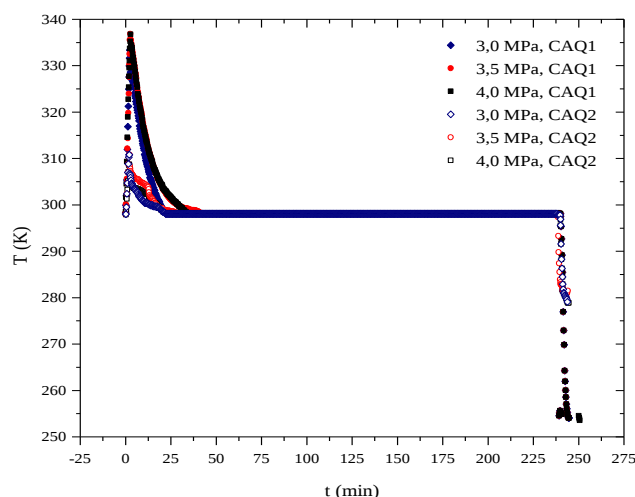


FIGURA 2.16 – Evoluções de temperatura durante a carga, equilíbrio e descarga no sistema de armazenamento para o carvão CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

A evolução da temperatura segue uma rápida elevação (pico), na qual a temperatura atinge seu máximo, correspondendo ao valor da pressão em seu extremo durante o carregamento. Observa-se retorno à temperatura de equilíbrio a temperatura ambiente, quando o calor gerado no sistema é dissipado por condução com o passar do

tempo. Baixas temperaturas são atingidas na descarga, devido ao consumo energético das moléculas adsorvidas, necessário para dessorvê-las da superfície do adsorvente. Valores mais baixos de temperatura foram atingidos para a amostra CAQ1, por possuir um maior volume de fase adsorvida e necessitar, portanto, de um maior consumo energético.

Na Figura 2.17 se encontram dispostas às evoluções unicamente na região de carga para o sistema de armazenamento, quando a pressão externa de armazenamento é superior àquela no interior do reservatório. Estão identificadas evoluções independentes da pressão de carga, com o tempo de carregamento sendo o parâmetro diferencial nesse processo. O crescimento amortizado da pressão no início do carregamento se refere ao tempo de resposta do transdutor de pressão e aos fortes efeitos adsorptivos que ocorrem com o baixo recobrimento do sólido, que diminuem à medida que a quantidade adsorvida aumenta. Na Figura 2.18 se encontram as evoluções da temperatura obtidas para o sistema no carregamento do gás no reservatório.

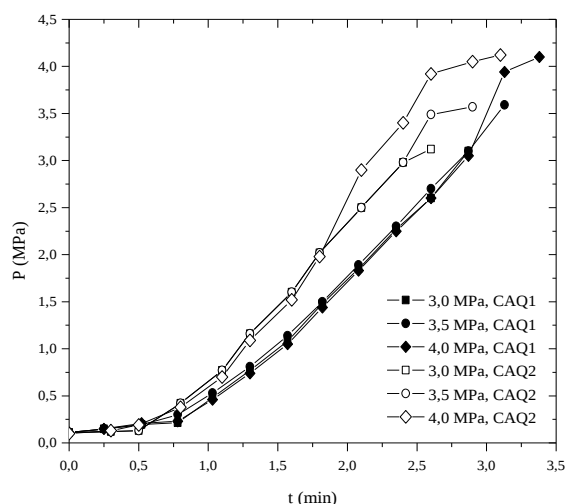


FIGURA 2.17 – Evoluções da pressão durante a etapa de carga para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2}$ m³/min.

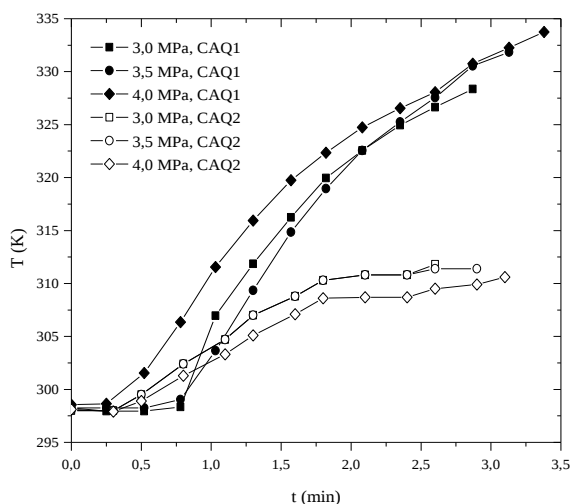


FIGURA 2.18 – Evoluções da temperatura durante a etapa de carga para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2}$ m³/min

A partir das evoluções da Figura 2.18, verifica-se que os maiores efeitos térmicos estão associados às maiores pressões atingidas durante o carregamento do gás no sistema, devido a uma maior quantidade adsorvida relacionada com aumentos da pressão. Maiores quantidades adsorvidas resultam em maiores liberações de energia na forma de calor, proporcionadas pela mudança de fase das moléculas do gás que se encontram, agora, na fase adsorvida. Essa energia interfere sobre o próprio processo adsorptivo, pois, favorece a dessorção das moléculas que se encontram previamente adsorvidas. Os perfis de evolução da pressão obtidos durante a descarga no sistema de armazenamento podem ser vistos na Figura 2.19.

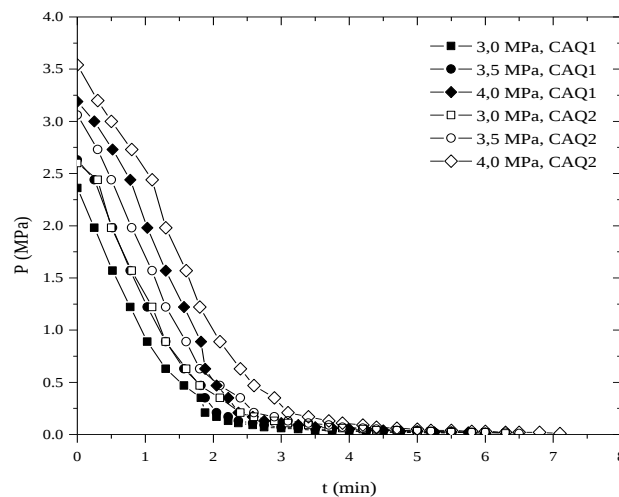


FIGURA 2.19 – Evoluções da pressão durante a etapa de descarga para o carvãos CAQ1 e CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de descarga: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

Das evoluções da pressão na etapa de descarga podem ser apreciados os efeitos da redução da pressão de liberação do gás que ocorrem quando a pressão interna do sistema diminui, seguindo amortizada até a pressão final de esgotamento. As evoluções decrescentes da pressão, nessas condições, possuem comportamento semelhante às

vistas no processo de carga. Ocorre uma redução amortizada da pressão que independe da pressão de carga, sendo apenas função da vazão adotada para o processo. O tempo máximo de esgotamento é próximo dos 7,5 minutos para ambas as amostras de carvão, maior do que aqueles atingidos durante a etapa de carga. Certa quantidade de gás adsorvido pode ficar retida no leito adsorativo, em razão da redução ocorrida na temperatura do sistema.

Os efeitos térmicos de redução da temperatura são maiores para as maiores pressões de equilíbrio atingidas na carga, como pode ser observada na Figura 2.20. Estes efeitos estão relacionados com os limites das pressões de carga utilizados. Nas menores temperaturas obtidas, a adsorção é favorecida, inibindo o processo de esgotamento e reduzindo a quantidade de gás disponível do sistema.

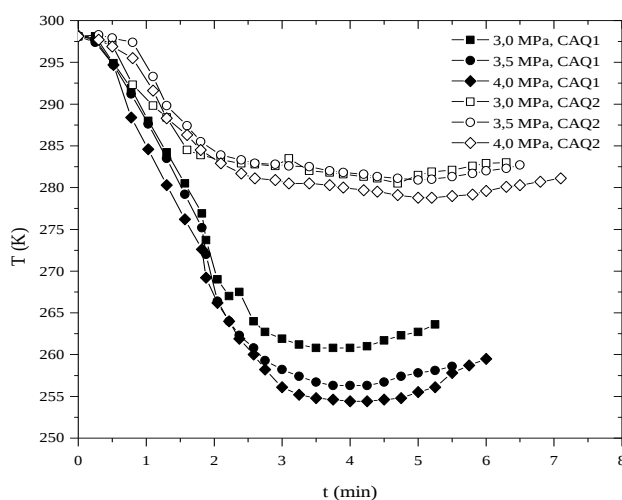


FIGURA 2.20 – Evoluções da temperatura durante a etapa de descarga para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de descarga: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

2.8 DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA ABSOLUTA DOS CARVÕES ATIVADOS

Na Tabela 2.8 seguem mostrados os valores para as massas específicas absolutas (ρ_c) das amostras dos carvões ativados CAQ1 e CAQ2, obtidas do precursor do endocarpo do coco da baía.

TABELA 2.8 – Valores de massa específica absoluta obtidos para as amostras CAQ1 e CAQ2.

Amostra	Ensaio	$m_c \times 10^3$ (kg)	$V_{H_2O} \times 10^6$ (m ³)	$V_{total} \times 10^6$ (m ³)	ρ_c (kg/m ³)
CAQ1	1	16,00	45,00	53,00	1943,00
	2	16,00	45,00	53,50	1910,00
CAQ2	1	16,00	45,00	56,00	1483,00
	2	16,00	50,00	55,50	1520,00

Com base nos resultados obtidos, foram determinados os valores médios de 1926,50 kg/m³ e 1501,50 kg/m³ para a massa específica absoluta das amostras de carvão CAQ1 e CAQ2, respectivamente. Os valores das massas específicas advindos das amostras são menores do que aqueles encontrados na literatura (BASUMATARY *et al.*, 2005), com magnitudes da ordem de 2400 kg/m³. Sabe-se, por outro lado, que esse parâmetro depende diretamente da massa específica do precursor e, grande parte dos carvões referidos na literatura usam precursores com massas específicas mais elevadas, advindas de certas madeiras ou de certos caroços de frutas, como o do pêssgo. A utilização do endocarpo do coco é de interesse, por ser, no Brasil, rejeito abundante que deve substituir matérias primas preservadas como a madeira, ou não comuns como núcleos de frutas não nativas.

2.9 DETERMINAÇÃO DOS CALORES ESPECÍFICOS DOS CARVÕES ATIVADOS

A Tabela 2.9 apresenta os valores obtidos da determinação do calor específico ($c_{p,c}$) das amostras CAQ1 e CAQ2. Observa-se que os valores obtidos para a amostra CAQ2 são maiores do que os da amostra CAQ1, logo, é necessária maior quantidade de calor para que seja aumentada a temperatura do carvão CAQ2. Esse fator faz com que o carvão CAQ2 possua maior capacidade de adsorção quando comparado ao do CAQ1, durante a carga, porém faz com que na descarga haja uma maior retenção de moléculas no adsorvente, devido à dificuldade deste de ceder calor.

TABELA 2.9 – Valores de calor específico obtidos para as amostras CAQ1 e CAQ2.

Amostra	Ensaio	$m_c \times 10^3$ (kg)	T_F (K)	T_Q (K)	T^* (K)	$V_{H_2O} \times 10^6$ (T_F) (m ³)	$V_{H_2O} \times 10^6$ (T_Q) (m ³)	$c_{p,c}$ (J/kg.K)
CAQ1	1	16,50	304,15	338,15	324,15	10,00	15,00	1839,10
	2	16,50	304,15	338,15	324,15	10,00	15,00	1839,10
CAQ2	1	17,00	301,15	332,15	316,15	10,00	10,00	2372,29
	2	17,00	301,15	332,15	316,15	10,00	10,00	2372,29

2.10 AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DAS CAPACIDADES VOLUMÉTRICAS DE ARMAZENAMENTO DO METANO PARA O SISTEMA ADSORTIVO

A avaliação das capacidades volumétricas de armazenamento durante a etapa de carga para o armazenamento do metano foi baseada no modelo de Dubinin-Astakhov e nas

quantidades adsorvidas. Formularam-se funções quadráticas ($Y = A + BT + CT^2$) de dependência dos parâmetros s e d , com a temperatura, cujos valores são apresentados na Tabela 2.10, estando os perfis mostrados na Figura 2.21.

TABELA 2.10 – Parâmetros das funções quadráticas da temperatura do modelo de Dubinin-Astakhov, para os carvões ativados CAQ1 e CAQ2.

Y	A		B		$C \times 10^{-5}$	
	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2
s	-69,670	-16,002	0,490	0,091	-0,820	-7,000
d	1060,837	13,470	-6,824	-0,007	1,100	-7,000

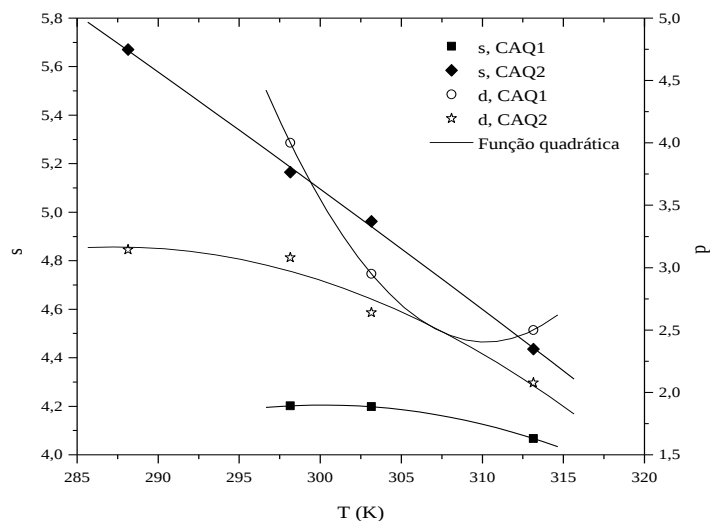


FIGURA 2.21 – Valores dos parâmetros do modelo de Dubinin-Astakhov em função da temperatura, para os carvões CAQ1 e CAQ2.

Dos parâmetros determinados para o modelo de Dubinin-Astakhov, foram avaliadas as capacidades volumétricas de armazenamento, tomando-se como base o volume total do reservatório, cujas evoluções estão representadas na Figura 2.22

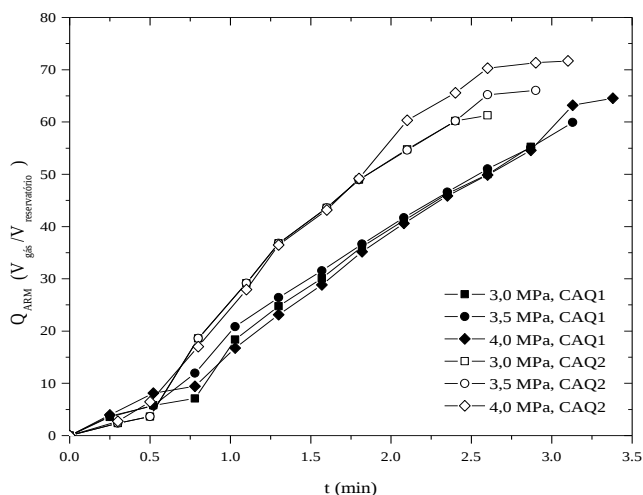


FIGURA 2.22 – Evolução das capacidades volumétricas de armazenamento, por volume total do reservatório, para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

A capacidade volumétrica de armazenamento por volume total do reservatório foi maior para o carvão CAQ2, quando comparado com a do carvão CAQ1. Os resultados obtidos para os volumes armazenados, por volume total do reservatório, são inferiores a 80 V/V, indicando que, ao se fixar o volume do reservatório e, conseqüentemente, restringir a quantidade de carvão ativado que pode ser adicionada ao sistema, a adsorção fica limitada a essa quantidade de massa. A capacidade volumétrica de armazenamento está ligada à quantidade de carvão no sistema, como observado na Figura 2.23, a qual indica que a massa é um fator importante na adsorção. Existe um valor mínimo desta que faz com que a razão delimitada por 150 V/V possa ocorrer a pressões de carga entre

3,0 MPa e 4,0 MPa. Deve-se, portanto, garantir o volume do reservatório que deverá conter essa massa. Em condições de carga, a capacidade volumétrica de armazenamento, por volume de carvão ativado, chega a seu valor máximo próximo de 450 V/V, a partir da pressão de carga 3,5 MPa. Contudo, deve-se salientar que o valor limite (150 V/V) é referente àquele disponível para utilização durante a descarga. No presente caso, os valores da capacidade de volumétrica de armazenamento foram maiores para o carvão CAQ1, quando comparado com o carvão CAQ2.

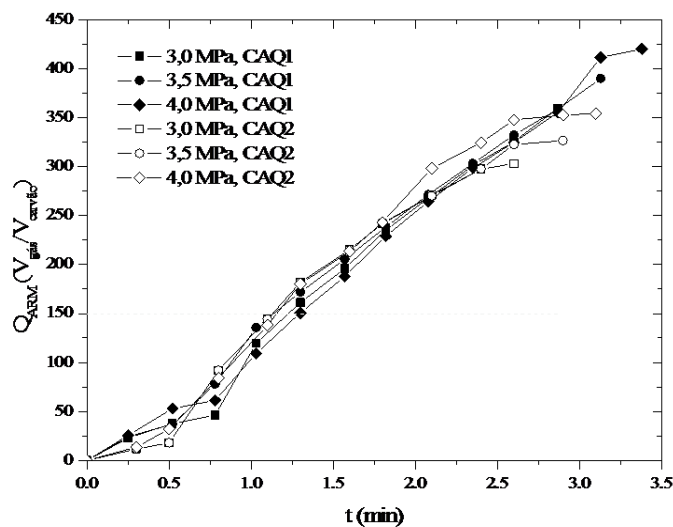


FIGURA 2.23 – Evolução das capacidades volumétricas de armazenamento, por volume de carvão ativado, para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

A importância do volume de poros do adsorvente referente à quantidade armazenada está ilustrada na Figura 2.24, onde se observa que o incremento de volume poroso aumenta esse valor armazenado significativamente (o carvão CAQ1 possui $8,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ e o carvão CAQ2 possui $6,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$). A criação de porosidade é

desejável frente à adição de mais carvão ao sistema, ou seja, é preferível se produzir carvões mais porosos para o armazenamento, do que se adicionar mais massa de carvão ao reservatório, mesmo que essa se encontre em abundância.

Pode-se também, analisar a importância da adsorção e compressão nas quantidades armazenadas a partir das Figuras 2.25 e 2.26, observando-se que em pequenos intervalos de tempo (baixas pressões) as duas contribuições são equivalentes. Com o incremento da pressão, a quantidade armazenada por adsorção aumenta, tendo mais significância frente ao acúmulo por compressão. No processo GNA, com pressões de carga entre 3,0 MPa – 4,0 MPa, é preferível que o carvão seja microporoso, contudo, em processos onde se utilizam baixas pressões para adsorção, é aconselhável o uso de carvões de porosidade mista. Os valores de capacidade volumétrica de armazenamento foram maiores para o carvão CAQ2, quando comparado ao carvão CAQ1, devido sua grande porcentagem de microporos.

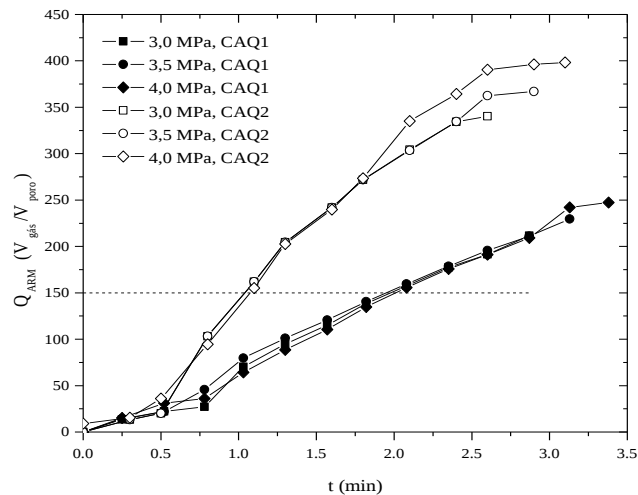


FIGURA 2.24 – Evolução das capacidades volumétricas de armazenamento, por volume de poros, para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

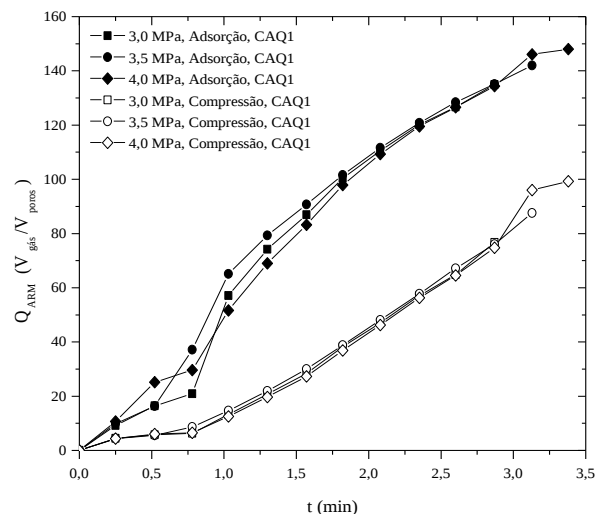


FIGURA 2.25 – Evolução das capacidades volumétricas de armazenamento, por adsorção e compressão, para o carvão CAQ1. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

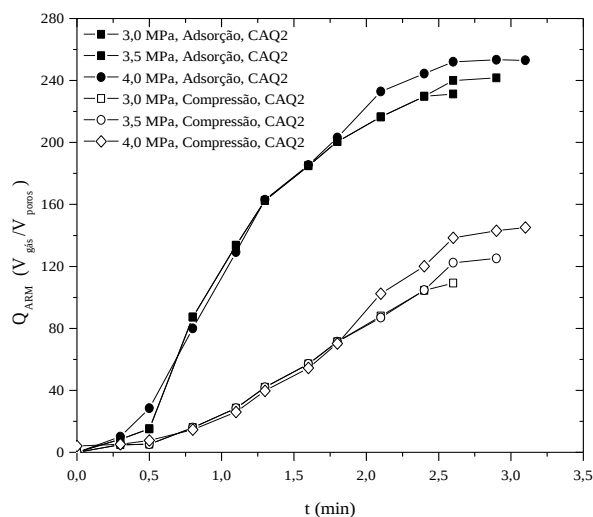


FIGURA 2.26 – Evolução das capacidades volumétricas de armazenamento, por adsorção e compressão, para o carvão CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

2.11 AVALIAÇÃO DAS CAPACIDADES VOLUMÉTRICAS DISPONÍVEIS

Os valores das quantidades retidas nos carvões, tendo como base: o volume do reservatório, o volume do carvão e o volume poroso total, geraram os resultados presentes

na Tabela 2.11, onde se observa que o volume retido na amostra CAQ2 é maior que àquele retido na amostra CAQ1, fato relativo ao calor específico dos materiais. A diferença entre os valores da capacidade volumétrica de armazenamento (Q_{ARM}) e a capacidade volumétrica a 0,01 MPa e 298,15 K (Q_s) fornecem as magnitudes da capacidade volumétrica disponível, conforme visto nas Figuras 2.27, 2.28 e 2.29.

TABELA 2.11 – Quantidades retidas nos carvões CAQ1 e CAQ2.

Amostra	$Q_s(T_0, P_d) \text{ (V/V)}$		
	$V_{gas} / V_{reservatorio}$	V_{gas} / V_{carvao}	V_{gas} / V_{poro}
CAQ1	1,98	7,60	4,35
CAQ2	2,05	10,16	11,42

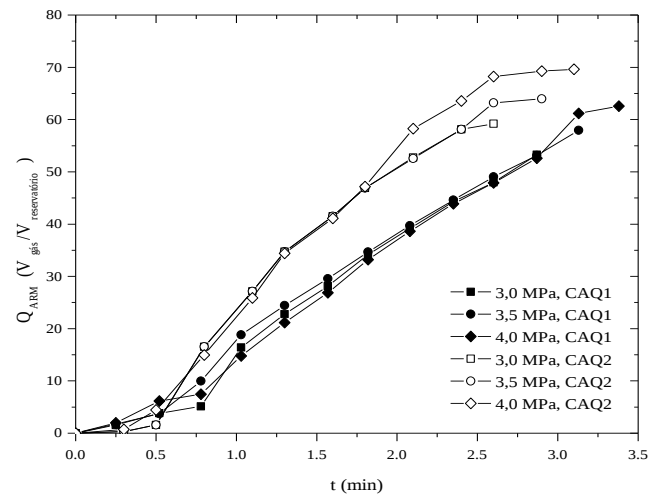


FIGURA 2.27 - Evolução das capacidades volumétricas disponíveis, por volume total do reservatório, para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

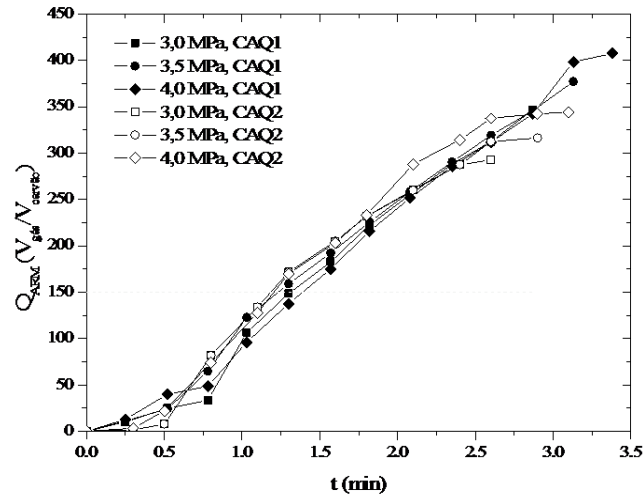


FIGURA 2.28 – Evolução das capacidades volumétricas disponíveis, por volume de carvão ativado, para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

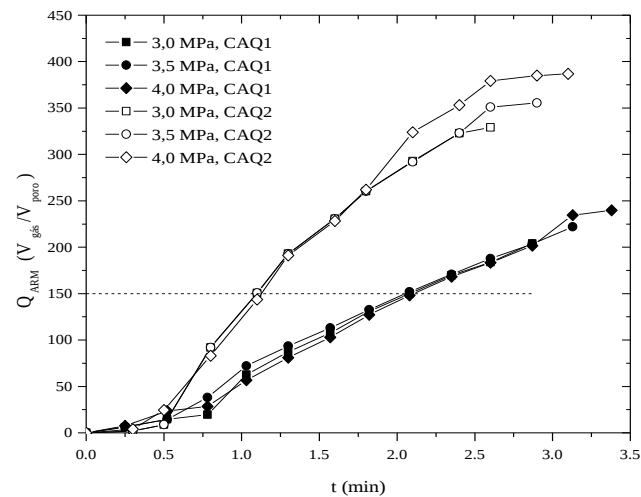


FIGURA 2.29 – Evolução das capacidades volumétricas disponíveis, por volume de poros, para os carvões CAQ1 e CAQ2. Massa de adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

Observam-se nas evoluções dos perfis de capacidade volumétrica, por volume de carvão, que o limite de 150 V/V é atingido quando o tempo de carga do sistema está próximo de 1,5 minutos, para ambas as amostras. Quando o volume poroso é tomado como referência, esse tempo passa para 2,25 minutos para a amostra CAQ1, e aproximadamente 1 minuto, para a amostra CAQ2. A vazão não influencia significativamente a quantidade volumétrica armazenada, mas afeta os tempos de carga, que têm os valores limites atingidos em tempos inferiores ao utilizado no experimento, para vazões maiores de carga.

2.12 AVALIAÇÃO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO EFETIVOS

Considerando a possibilidade de predominância das etapas de difusão na estrutura porosa dos carvões utilizados no processo de armazenamento, procedeu-se a avaliação dos efeitos difusivos. Inicialmente, buscou-se considerar os citados efeitos em termos da temperatura experimental de carga e da distribuição tamanhos de poros dos carvões. Na Figura 2.30 se encontram os perfis de volume acumulado de N₂ em função dos raios dos poros, para as amostras CAQ1 e CAQ2.

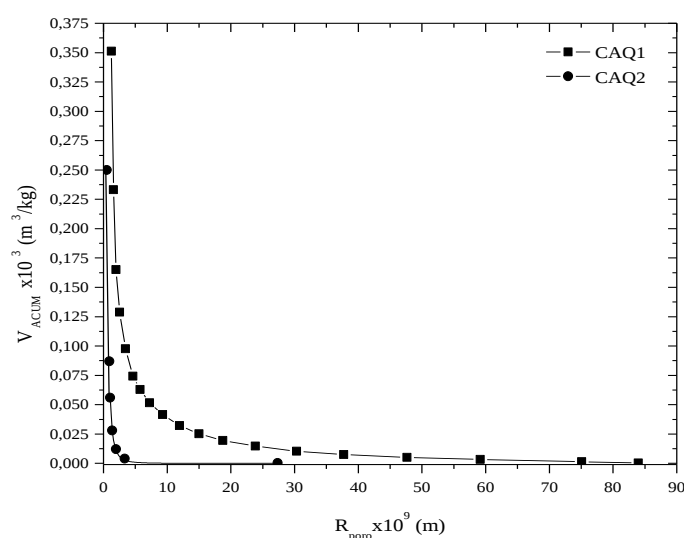


FIGURA 2.30 – Volumes acumulados de N₂ em função dos raios dos poros, para os carvões CAQ1 e CAQ2.

A partir dos perfis de N₂ acumulado, pode ser observado que o acúmulo nos microporos é significativo para ambas as amostras. A amostra CAQ1 possui um maior volume total acumulado, resultado de seu maior volume de poros. O maior volume acumulado na região dos microporos é observado para a amostra CAQ2, que possui uma maior porcentagem de microporos, comparativamente a amostra CAQ1. Os parâmetros dos ajustes dos perfis de N₂ acumulado para a determinação da função $f(r)$ são mostrados no ANEXO VII. A fim de se avaliar a influência da distribuição de tamanhos de poros sobre o coeficiente de difusão, para as amostras CAQ1 e CAQ2, foram estimados coeficientes de difusão efetivos. Nas Figuras 2.31 e 2.32 são ilustrados os perfis do coeficiente de difusão de Knudsen, nos meso/macroporos, microporos e o efetivo, uma combinação dos coeficientes de difusão, nos meso/macroporos e microporos, para o modelo de Wakao-Smith, com relação ao raio do poro médio (Equação 1.33), e considerando a distribuição de tamanho de poros (Equação 1.35).

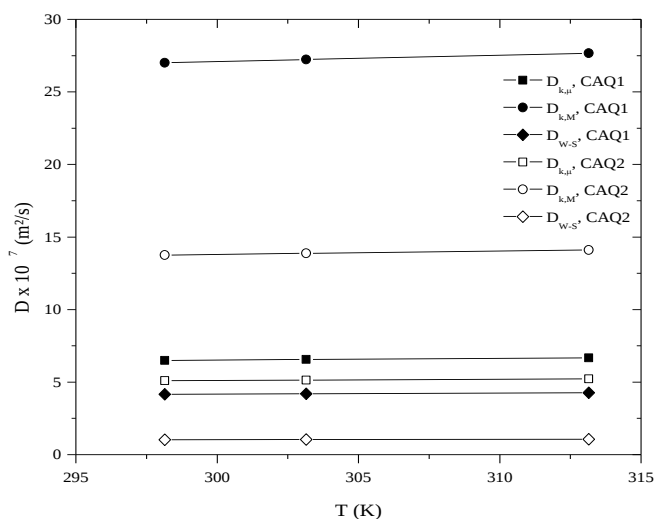


FIGURA 2.31 – Valores dos coeficientes de difusão de Knudsen em função da temperatura nos meso/macroporos, microporos e efetivos, tomados em relação ao raio médio de poros, para o modelo de Wakao-Smith, com as amostras CAQ1 e CAQ2.

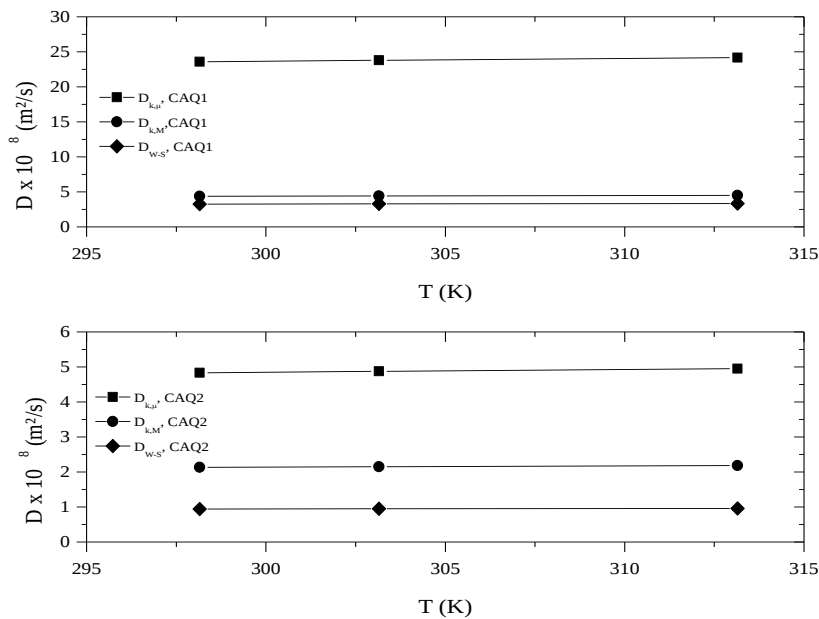


FIGURA 2.32 – Valores dos coeficientes de difusão de Knudsen, em função da temperatura nos meso/macroporos, microporos e efetivos, tomados em relação a distribuição de tamanhos de poros para o modelo de Wakao-Smith, com as amostras CAQ1 e CAQ2.

Com base nos perfis apresentados para o coeficiente de difusão nos meso/macroporos e microporos separadamente, proporcionadas pelo modelo de Wakao-Smith, para as amostras CAQ1 e CAQ2, pode-se avaliar a influência da distribuição de tamanhos de poros sobre o processo difusivo. Os valores obtidos para as difusividades foram maiores para a amostra CAQ1, quando comparados à amostra CAQ2. Ao se utilizar o raio médio de poros como parâmetro de avaliação do coeficiente de difusão, obtém-se valores maiores para difusividade nos meso/macroporos, se comparados àqueles relacionados aos microporos. Quando se considera a distribuição de tamanho de poros, o valor do coeficiente de difusão nos microporos é maior do que nos meso/macroporos, como esperado. O modelo de raio médio não leva em consideração que existe um volume maior de microporos no material, revelando apenas resultados matemáticos não associados

aos processos físicos, o que se pode corrigir com o uso da distribuição de tamanho de poros.

Na Figura 2.33 são mostrados os perfis do coeficiente de difusão efetivo, tomados em relação aos modelos “Clássico” (Equação 1.28) e de Wakao-Smith (Equação 1.35), para fins de comparação das contribuições obtidas considerando a separação de meso/macroporos dos microporos em parcelas, relacionadas com o raio médio dos poros, para as amostras CAQ1 e CAQ2.

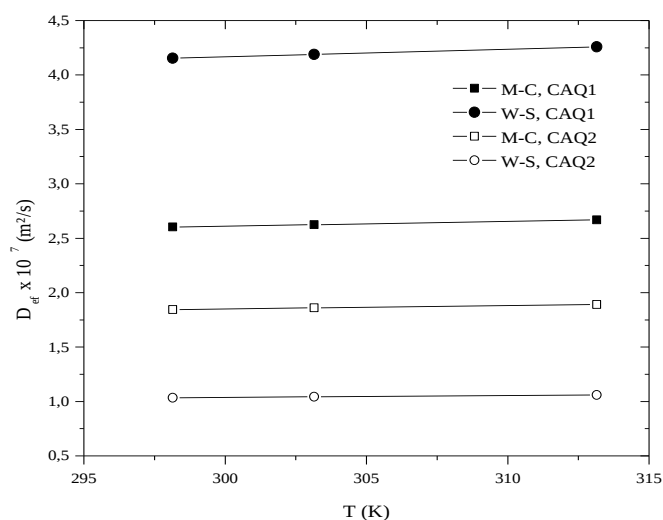


FIGURA 2.33 – Valores dos coeficientes de difusão efetivo em função da temperatura tomados em relação ao raio médio, para os modelos “Clássico” e de Wakao-Smith, para as amostras CAQ1 e CAQ2.

A partir dos perfis apresentados na Figura 2.33, percebe-se a influência sobre o coeficiente de difusão efetivo relacionada com a separação da análise, em parcelas, de meso/macroporos e microporos, com contribuições distintas admitidas pelo modelo de Wakao-Smith, para as amostras CAQ1 e CAQ2. Os valores obtidos segundo o modelo “Clássico” são bem superiores àqueles determinados pelo modelo de Wakao-Smith, no

caso da amostra CAQ1. Verifica-se ainda a possibilidade de se incorrer em uma superestimação dos valores do coeficiente quando não se considera a distinção entre as contribuições de conjunto de poros separadamente. O inverso do comportamento ocorre para a amostra CAQ2.

Como pôde ser visto na Figura 2.32, há semelhança entre as ordens de grandeza da difusividade efetiva, e o coeficiente de difusão de Knudsen nos microporos. A semelhança indica que a maior parcela da contribuição para o coeficiente de difusão efetivo se deve aos microporos. Dessa forma, os resultados deveriam ser semelhantes, caso se empregasse o raio médio de microporos no modelo “Clássico” considerando, assim, que os materiais são predominantemente microporosos. Na Figura 2.34 se encontram dispostos os perfis de coeficientes de difusão efetivos que levam em consideração a distribuição de tamanhos de poros, segundo os modelos de Johnson-Stewart (Equação 1.31), Wakao-Smith (Equação 1.35) e aquele de “Difusão com Adsorção” (Equação 1.36), que considera a associação entre a adsorção e a difusão, para as amostras CAQ1 e CAQ2.

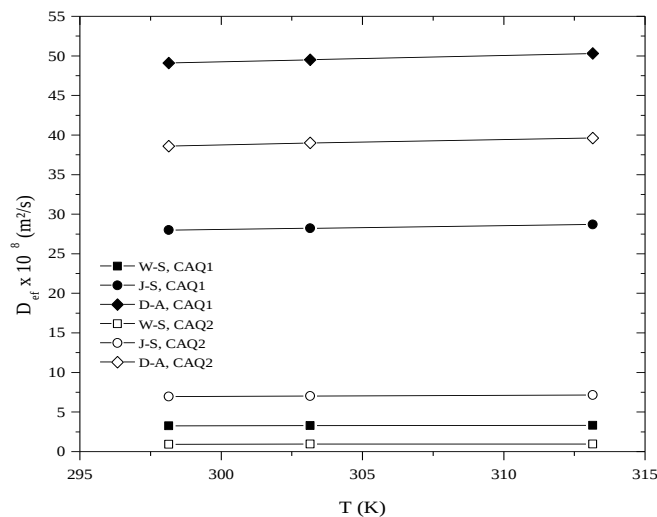


FIGURA 2.34 – Valores dos coeficientes de difusão efetivos em função da temperatura tomados em relação à distribuição de tamanhos de poros, para os modelos de Wakao-Smith, Johnson-Stewart e o de “Difusão com Adsorção”, para as amostras CAQ1 e CAQ2.

Ao se examinar os valores dos coeficientes de difusão efetivos apresentados, pode-se notar a influência da separação das parcelas de contribuição dos meso/macroporos e microporos, nas amostras CAQ1 e CAQ2. Os valores obtidos segundo o modelo de Johnson-Stewart se apresentaram em menores ordens de grandeza para a amostra CAQ1, do que aqueles obtidos pelos demais modelos.

Neste caso, mesmo tendo levado em consideração a distribuição de tamanho de poros, o procedimento desconsiderou haver a separação entre as contribuições dos conjuntos de poros. Assim, no caso da amostra CAQ2, foi o modelo de Wakao-Smith que estimou o menor valor. O modelo de “Difusão com Adsorção” adotado possui um termo que considera a capacidade adsorativa como função do raio do poro e ainda relaciona a interação metano-carvão ativado com o processo difusivo.

2.13 ESTABELECIMENTO DE CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA APLICAÇÃO DOS MODELOS FENOMENOLÓGICOS

Tendo em vista a aplicação dos modelos matemáticos formulados, inicialmente, procede-se a determinação dos fatores de amortecimento obtidos a partir das evoluções das vazões de alimentação e de esgotamento do gás, nas etapas de carga e descarga, respectivamente. Nas Figuras 2.35 se encontra ilustrado o ajuste das evoluções de vazão de alimentação, a partir das quais é extraído o valor do fator de amortecimento da vazão de alimentação, para as amostras CAQ1 e CAQ2. A partir do ajuste apresentado na Figura 2.35, obteve-se o valor de 0.083 s^{-1} para o valor do fator de amortecimento da equação da vazão de alimentação, para ambas as amostras.

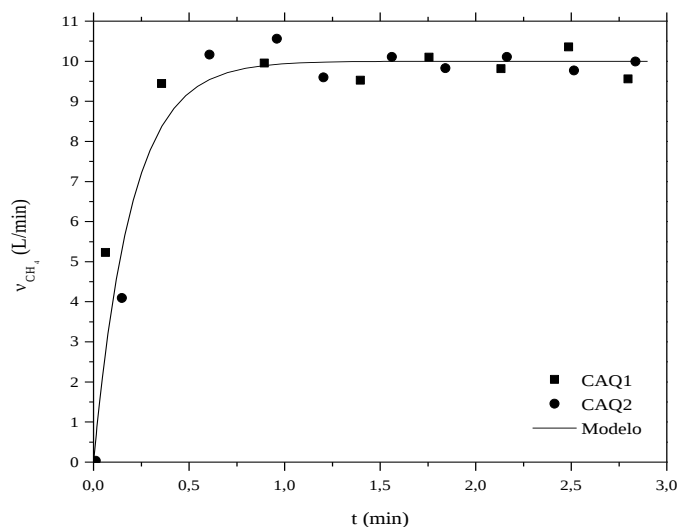


FIGURA 2.35 – Evolução dos valores de vazão de alimentação em função do tempo. Amostras CAQ1 e CAQ2. Vazão máxima: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

Levando-se em conta o perfil da pressão em função do tempo da Figura 2.17, nota-se que a partir 1,5 minutos, para a amostra CAQ1, e de 1 minuto, para a amostra CAQ2, o crescimento se dá de forma não-amortizada sendo, portanto, esse o valor limite de tempo no qual o processo se encontra amortizado. Fixando-se esses tempos (1,5 minutos para CAQ1 e 1 minuto para CAQ2) como os finais das respectivas amortizações, pode-se gerar um perfil de variação da vazão de alimentação, em função dos fatores de amortização.

Na Figura 2.36 se observa nos tempos iniciais que quando a vazão máxima de $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$ é atingida, o valor para os referidos fatores são iguais a $0,085 \text{ s}^{-1}$ e $0,078 \text{ s}^{-1}$, para CAQ1 e CAQ2, respectivamente. Como observam, tais resultados estão próximos daqueles determinados pelo ajuste da vazão de alimentação ao modelo.

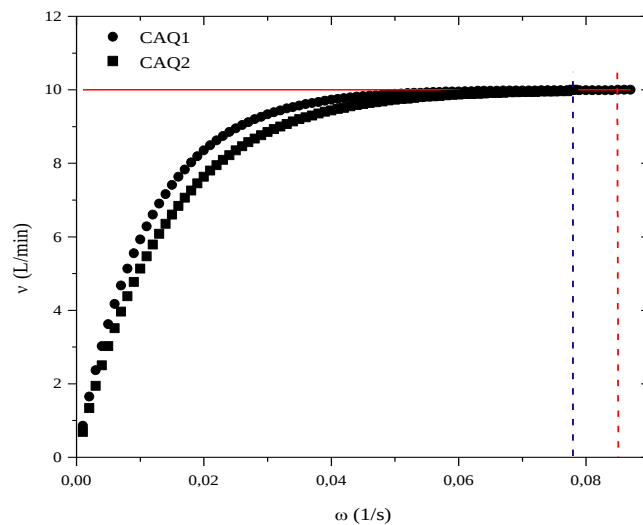


FIGURA 2.36 – Evolução dos valores de vazão de alimentação em função do fator de amortecimento. Amostras CAQ1 e CAQ2. Vazão máxima: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

Análise semelhante foi realizada para a vazão de esgotamento do reservatório durante a descarga no reservatório de armazenamento. Deve ser lembrado, contudo, que no caso do esgotamento, ocorre uma diminuição da vazão relacionada com a queda de pressão ao longo do tempo, proporcionada pela dessorção do gás. A queda de pressão e, conseqüentemente, a queda de vazão faz com que a liberação do gás ocorra a pressões diferentes. O gás é liberado a partir da pressão de equilíbrio atingida pelo sistema, que depende da pressão final de carga adotada para o processo.

Nas Figuras 2.37 está apresentada a evolução dos valores de vazão de esgotamento para a pressão de carga de 4,0 MPa. Foram obtidos os valores dos fatores de amortecimento para as demais pressões de equilíbrio, para as amostras CAQ1 e CAQ2. Seus valores são os mesmos e independem da referida pressão. Novamente, ajustou-se, apenas, um modelo aos resultados experimentais de vazão, para as duas amostras de carvão. No caso do ajuste a partir dos valores dos tempos de amortecimento, o estudo foi realizado para ambas as amostras de carvão.

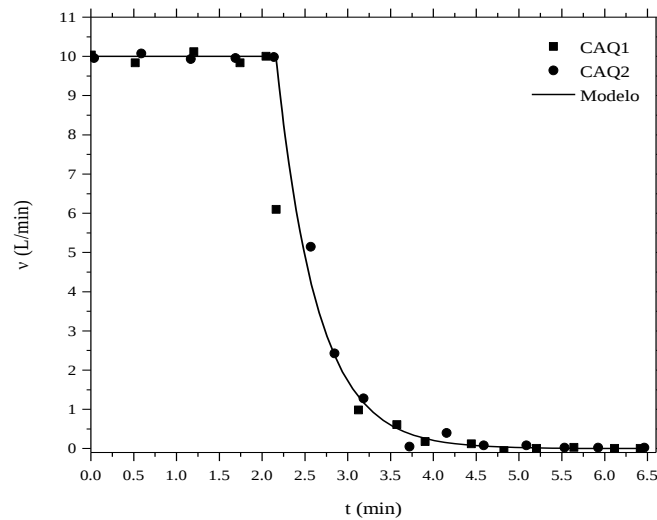


FIGURA 2.37 – Evolução dos valores de vazão de esgotamento em função do tempo. Amostras CAQ1 e CAQ2. Vazão máxima: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

O ajuste do modelo aos dados experimentais, ilustrado na Figura 2.37, resultou no valor de $0,035 \text{ s}^{-1}$, para o fatores de amortecimento do sistema, para as amostras CAQ1 e CAQ2. Foi observado empiricamente que a queda de vazão se dá a partir do momento em que a pressão chega a 0,5 MPa. O tempo em que a pressão chega a 0,5 MPa foi tomado como inicial (2,2 minutos para CAQ1 e, 2 minutos para CAQ2) e, final em 6,5 minutos e 7 minutos, quando o sistema apresenta vazão nula de esgotamento para CAQ1 e CAQ2, respectivamente.

Na Figura 2.38, para um tempo de ocorrência de 4,3 minutos para CAQ1 e 5 minutos para CAQ2, resultou nos valores de $0,032 \text{ s}^{-1}$ e $0,029 \text{ s}^{-1}$, para os fatores de amortecimento do sistema durante a descarga, para as amostras CAQ1 e CAQ2, respectivamente. Estes valores são próximos daqueles obtidos diretamente do ajuste, a partir dos dados experimentais de vazão.

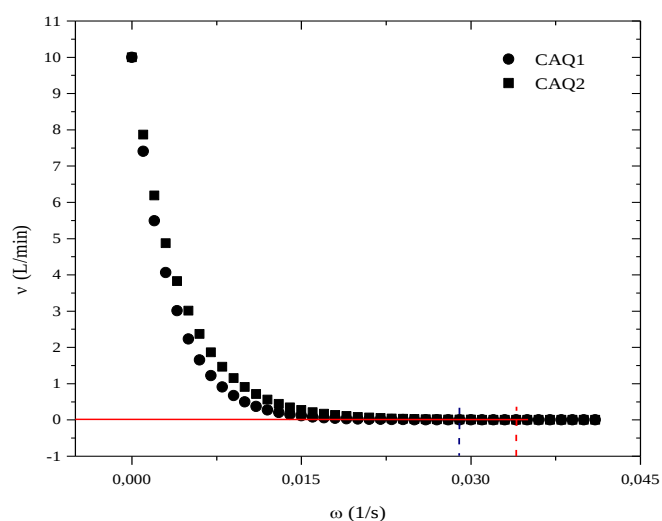


FIGURA 2.38 – Evolução dos valores de vazão de esgotamento em função da variação do fator de amortecimento. Amostras CAQ1 e CAQ2. Vazão máxima: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

2.14 VALIDAÇÕES EXPERIMENTAIS DOS MODELOS MATEMÁTICOS

Os resultados obtidos segundo as simulações realizadas em termos das evoluções de pressão e temperatura nas etapas de carga e descarga do metano, no reservatório de armazenamento, estabelecidas de acordo com a resolução do sistema de equações diferenciais simultâneas, estão comparados às avaliações experimentais.

Considerando o controle cinético do processo pela etapa de difusão nos poros do adsorvente, foram utilizados valores dos coeficientes de difusão segundo quatro propostas distintas. Foram aplicados modelos que quantificaram os coeficientes de difusão, assim denominados: Wakao-Smith (W-S) com distribuição dual de tamanho de poros, Johnson-Stewart (J-S), “Clássico” (M-C) e de “Difusão com Adsorção” (D-A). Os parâmetros utilizados nos modelos propostos, e aplicados para as duas amostras de carvão ativado, têm seus valores apresentados na Tabela 2.12. As comparações modelo versus experimental se encontram dispostas nas Figuras 2.39 e 2.41, para a amostra CAQ1 e, nas Figuras 2.40 e

2.42, para a amostra CAQ2, nas pressões de carga de 3,0 MPa; 3,5 MPa e 4,0 MPa, e na vazão experimental $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

TABELA 2.12 – Parâmetros utilizados no modelo não-isotérmico de armazenamento adsorativo do metano nas etapas de carga e descarga.

Parâmetro	Unidade	Valor	
		CAQ1	CAQ2
R	J/mol.K	8,314	8,314
L	m	0,305	0,305
m_c	Kg	0,150	0,150
R_i	m	0,023	0,023
T_{amb}	K	298,15	298,15
T_b	K	111,67	111,67
T_c	K	190,60	190,60
P_c	Pa	$4,60 \times 10^6$	$4,60 \times 10^6$
ρ_b	kg/m ³	422,40	422,40
ρ_c	kg/m ³	1926,50	1501,50
c_{p,CH_4}^*	J/kg.K	2450,00	2450,00
$c_{p,c}$	J/kg.K	1839,00	2372,29
M_{CH_4}	kg/mol	0,016	0,016
K_0	1/Pa	$7,95 \times 10^{-10}$	$6,48 \times 10^{-11}$
P_{sp}	Pa	$5,00 \times 10^5$	$5,00 \times 10^5$
V_{sp}	m ³	0,010	0,010
$R_{particula}$	m	$7,75 \times 10^{-4}$	$9,25 \times 10^{-4}$
$\overline{R}_{\mu,poro}$	m	$1,26 \times 10^{-9}$	$2,00 \times 10^{-9}$
$\overline{R}_{M,poro}$	m	$6,46 \times 10^{-9}$	$3,28 \times 10^{-9}$
V_{poro}	m ³ /kg	$8,48 \times 10^{-4}$	$6,00 \times 10^{-4}$
$V_{\mu,poro}$	m ³ /kg	$4,68 \times 10^{-4}$	$5,20 \times 10^{-4}$
ω	-	0,085 (carga) 0,035 (descarga)	0,085 (carga) 0,035 (descarga)
W	-	0,012	0,012
ΔH_{ads}	J/kg	$-9,64 \times 10^5$	$-13,70 \times 10^5$

* BASUMATARY *et al.* (2005)

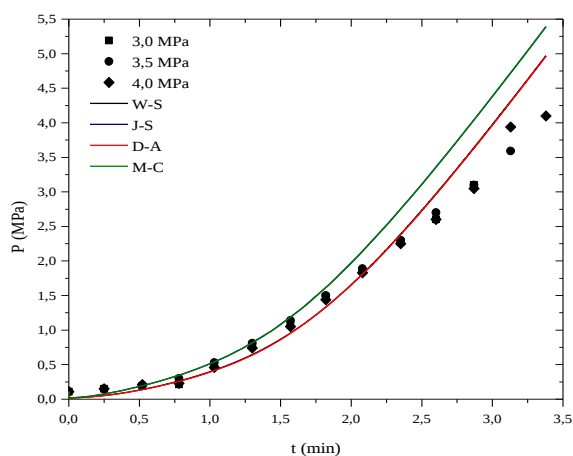


FIGURA 2.39 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de carga para a amostra de carvão ativado CAQ1.

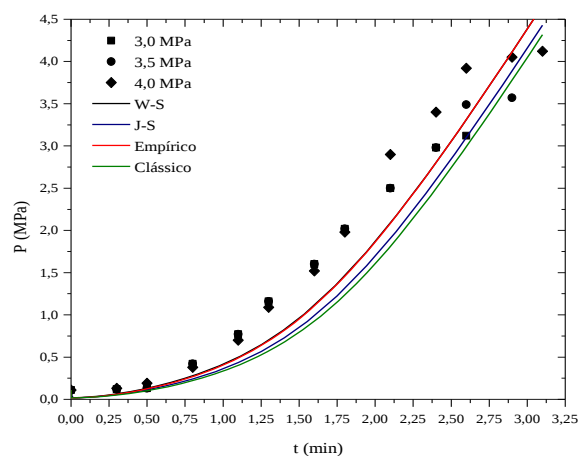


FIGURA 2.40 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de carga para a amostra de carvão ativado CAQ2.

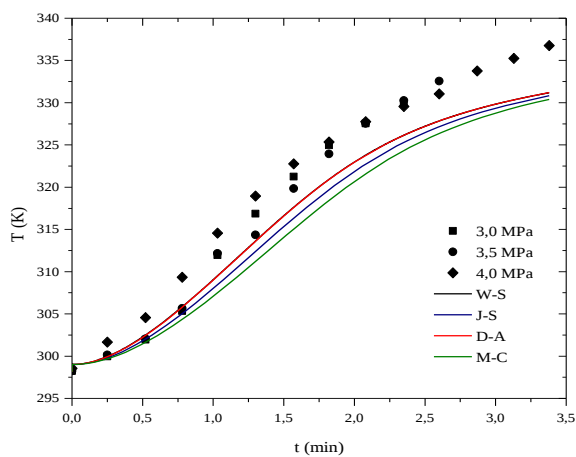


FIGURA 2.41 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de carga para a amostra de carvão ativado CAQ1.

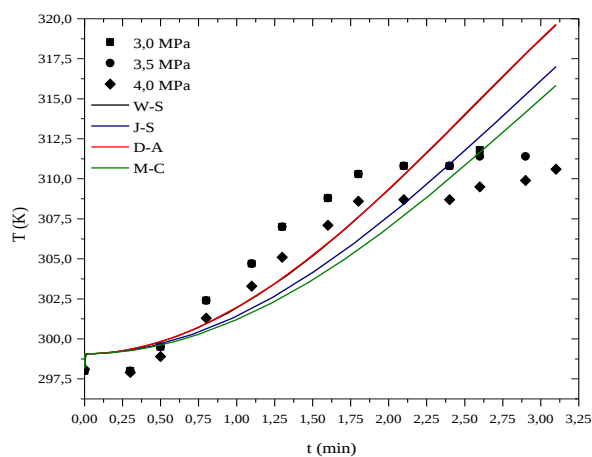


FIGURA 2.42 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de carga para a amostra de carvão ativado CAQ2.

As representações dos dados experimentais ao modelo de carga, para as amostras dos carvões ativados CAQ1 e CAQ2, mostraram-se satisfatórias para todos os parâmetros operacionais utilizados. Evidenciam ainda que as considerações assumidas possam ser adotadas para o processo de armazenamento. Em outros termos, a pressão interna do sistema não depende da posição de leitura quando se adota as considerações de tempo de resposta e adsorção forte no início do carregamento.

Para a carga, a correção da força motriz linear, por intermédio da temperatura foi feita adequadamente através da consideração unicamente da existência de uma difusão do tipo Knudsen, da tortuosidade só como função da microporosidade do carvão ativado, e de um fator de separação responsável pelas interações adsorvente-adsorbato.

A temperatura de carga ajustada pelo modelo possui desvios máximos próximos a 5 K, para o carvão CAQ1 e de 10 K, para CAQ2, valores aceitáveis para o processo adsorativo, relacionados com os efeitos de condução do sólido dentro do reservatório, que se tornam mais acentuados com o aumento da temperatura interna do sistema. A tendência de elevação da temperatura apresentada pelo modelo se afasta daquela seguida pelos dados experimentais para o carvão CAQ2, podendo se desenvolver em tempos posteriores.

As melhores representações dos resultados experimentais foram obtidas incluindo os modelos de difusão de Wakao-Smith e de “Difusão com adsorção”, pois consideram mais efeitos do que aqueles evidenciados pelo modelo de Johnson-Stewart e o “Clássico”. Estes consideram haver separação entre as contribuições dos diferentes tamanhos de poros (W-S), tampouco a influência da adsorção no coeficiente de difusão efetivo (D-A).

Nas Figuras 2.43, 2.44, 2.45, 2.46, 2.47 e 2.48 são dispostas as evoluções de pressão para a etapa de descarga do reservatório de armazenamento, partindo-se do equilíbrio das pressões de carga de 3,0 MPa; 3,5 MPa e 4,0MPa, para os carvões ativados CAQ1 e CAQ2.

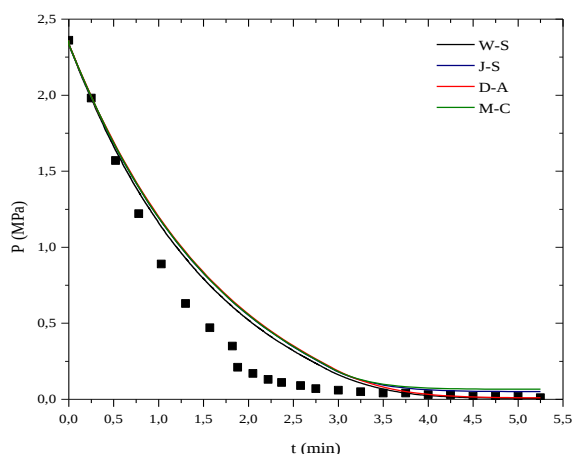


FIGURA 2.43 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ1.

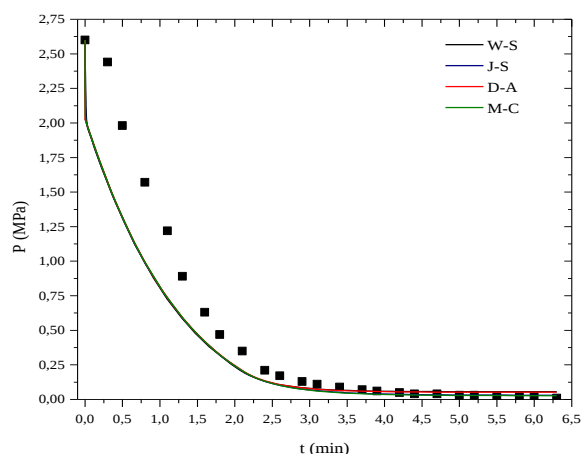


FIGURA 2.44 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ2.

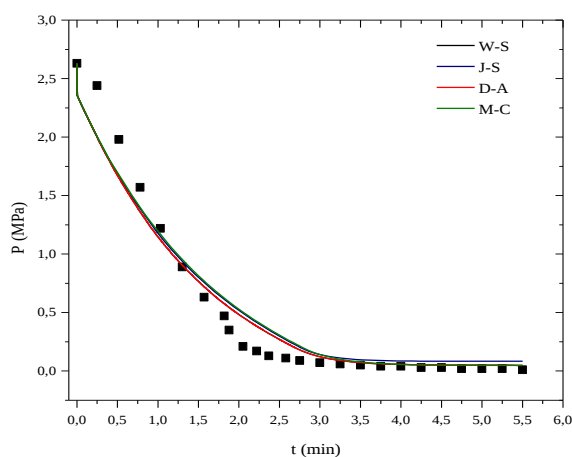


FIGURA 2.45 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,5 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ1.

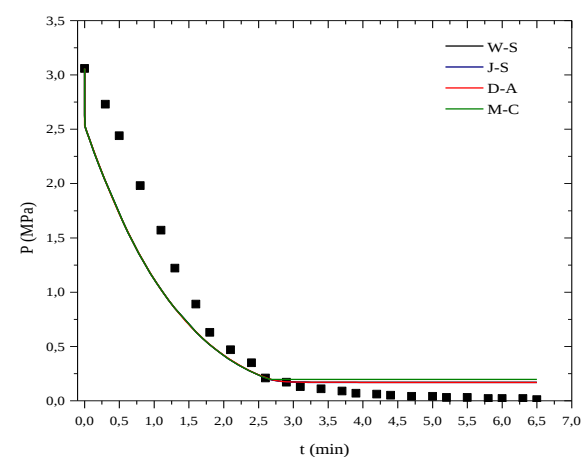


FIGURA 2.46 – Evoluções da pressão. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,5 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ2.

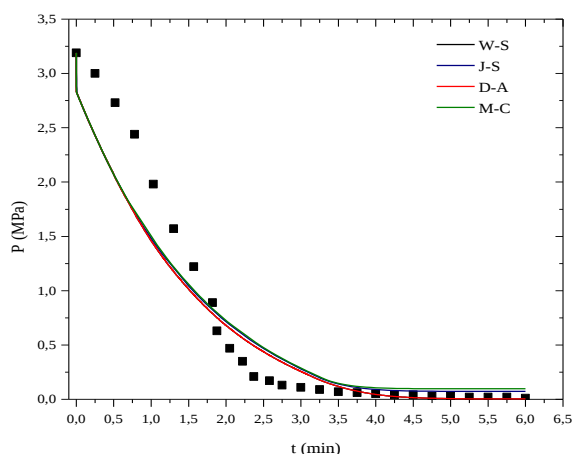


FIGURA 2.47 – Evoluções da pressão.

Validações comparativas do modelo.

Etapas de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 4,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ1.

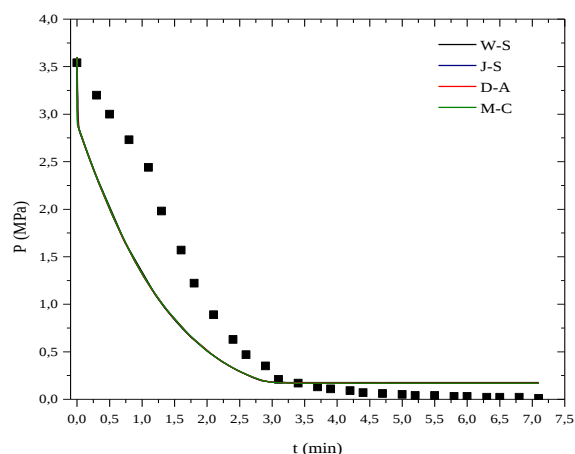


FIGURA 2.48 – Evoluções da pressão.

Validações comparativas do modelo.

Etapas de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 4,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ2.

As apresentações das evoluções de pressão e de temperatura na descarga, *via* modelo, também foram satisfatórias para ambas as amostras de carvão ativado. Contudo, os desvios apresentados nessas condições foram maiores do que aqueles apresentados nos processos de carga. Constatou-se, ainda, que tais diferenças são proporcionais às pressões de equilíbrio, tendo sido mais pronunciadas no caso do carvão CAQ2, quando comparados com os resultados obtidos para o carvão CAQ1.

Para as evoluções da pressão, as inserções dos modelos de coeficiente de difusão apresentaram resultados semelhantes para as predições das equações de evolução e, conseguiram prever com razoável precisão o tempo final de descarga (tempo no qual a pressão manométrica de 0,01 MPa é atingida). Observa-se, para todos os ajustes realizados, um perfil de decrescimento acentuado da pressão no início do carregamento, relacionado com o fato de os modelos associarem a queda da pressão com a forte dessorção molecular.

As moderadas diferenças entre os resultados advindos das previsões do modelo e dos dados experimentais, pode estar associada a um gradiente de pressão axial existente de forma mais pronunciada na etapa de descarga, que é mais acentuado quanto maior é a pressão de equilíbrio. A pressão decresce no sentido do ponto de retirada do gás. Portanto, nas condições de descarga, a pressão se afasta de um comportamento uniforme, à medida que a pressão de equilíbrio é maior no início do esgotamento.

Nas Figuras 2.49, 2.50, 2.51, 2.52, 2.53 e 2.54 estão representadas as evoluções de temperatura para a descarga no reservatório de armazenamento descrita pelas equações de balanço e aquelas experimentais. As curvas se iniciam quando se atingiram equilíbrios, para as pressões de carga de 3,0 MPa; 3,5 MPa e 4,0 MPa, para as amostras CAQ1 e CAQ2. Os modelos de coeficiente de difusão foram inseridos nas equações do modelo dinâmico, segundo as equações de balanço.

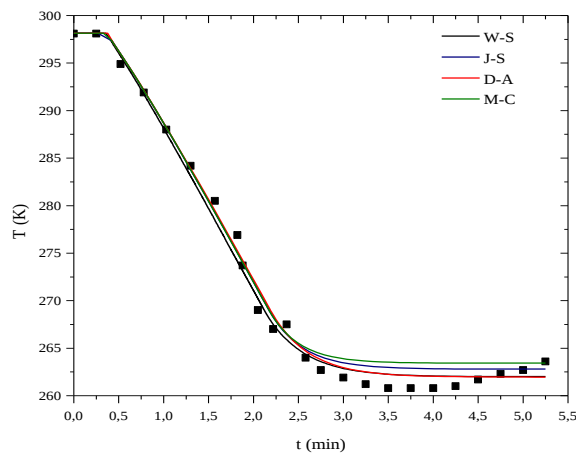


FIGURA 2.49 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ1.

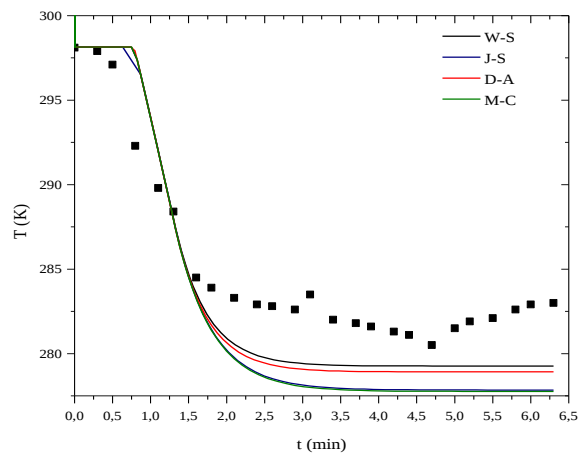


FIGURA 2.50 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ2.

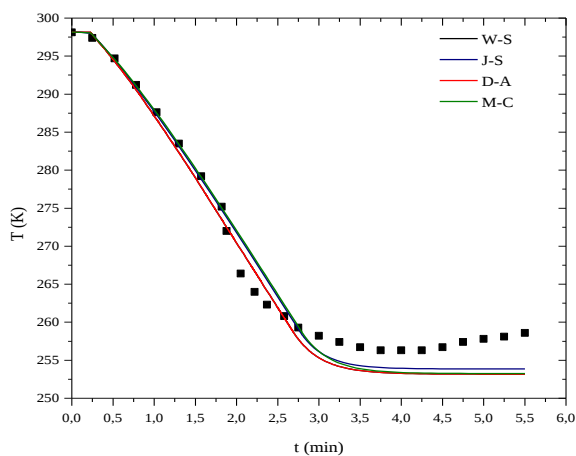


FIGURA 2.51 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,5 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ1.

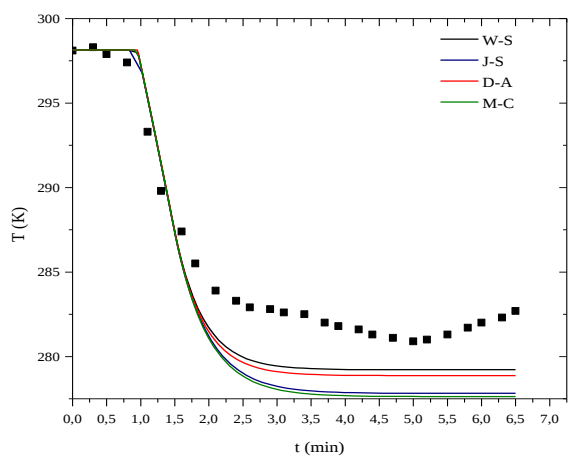


FIGURA 2.52 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 3,5 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ2.

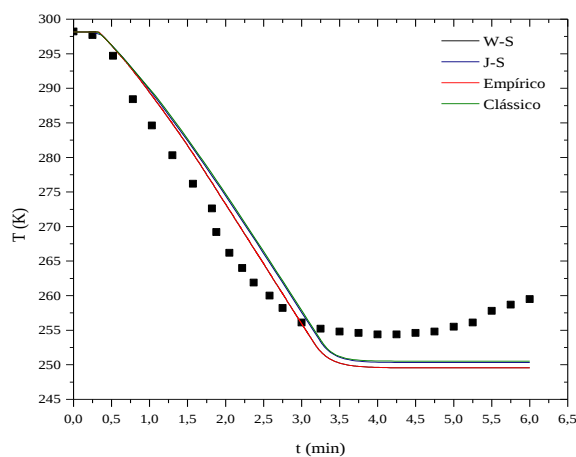


FIGURA 2.53 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 4,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ1.

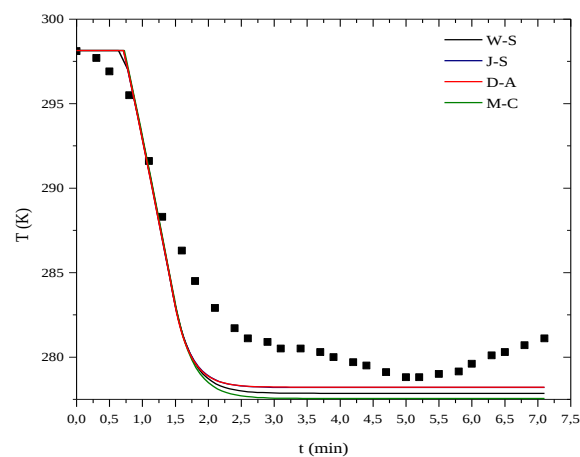


FIGURA 2.54 – Evoluções da temperatura. Validações comparativas do modelo. Etapa de descarga partindo do equilíbrio na pressão de carga de 4,0 MPa, para a amostra de carvão ativado CAQ2.

Os resultados obtidos para a temperatura na descarga foram melhores do que aqueles obtidos para a pressão, para ambas as amostras, tendo-se conseguido máximos desvios de 5 K, ocorrido para a amostra CAQ2. O comportamento desses desvios é semelhante aos que foram observados para a pressão: aumentam com a elevação da pressão de carga, mas, diferentemente do que ocorreu com a temperatura, durante a análise da evolução da pressão na carga, a pressão no reservatório de armazenamento sofre um decrescimento uniforme, sendo esse o motivo pelo qual os desvios possuem uma baixa magnitude.

2.15 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA PARA A DETERMINAÇÃO DO MELHOR MODELO FENOMENOLÓGICO REPRESENTATIVO

Nas Figuras 2.55, 2.56, 2.57 e 2.58, estão comparados as previsões e os resultados experimentais de pressão e temperatura, para a etapa de carga, em relação à bissetriz, para os carvões em discussão (CAQ1 e CAQ2).

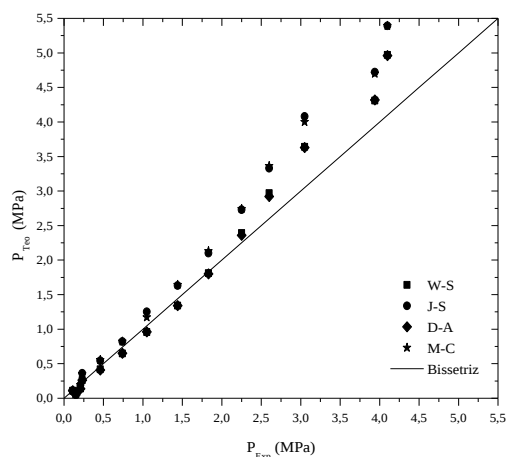


FIGURA 2.55 – Etapa de carga. Pressão calculada pelo modelo versus pressão experimental, para o carvão ativado CAQ1. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

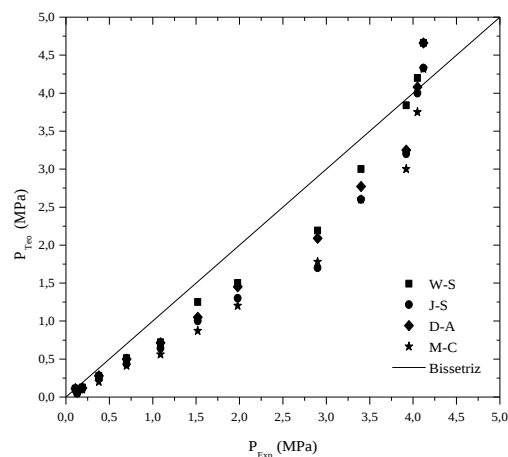


FIGURA 2.56 – Etapa de carga. Pressão calculada pelo modelo versus pressão experimental, para o carvão ativado CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

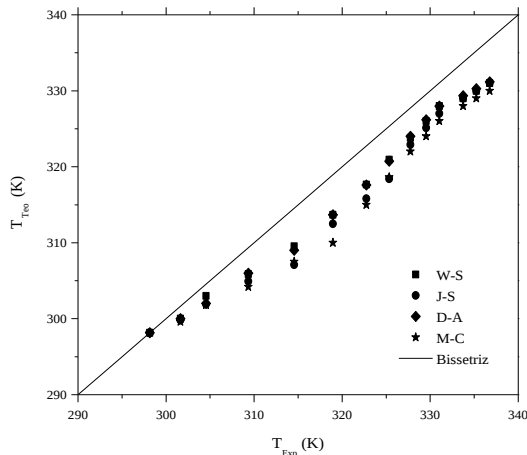


FIGURA 2.57 – Etapa de carga. Temperatura calculada pelo modelo versus temperatura experimental, para o carvão ativado CAQ1. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

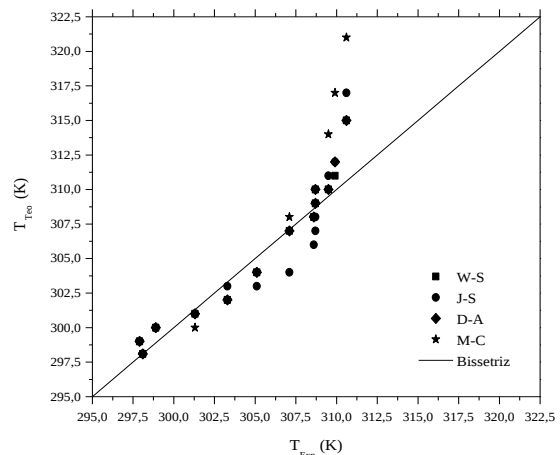


FIGURA 2.58 – Etapa de carga. Temperatura calculada pelo modelo versus temperatura experimental, para o carvão ativado CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

Os resultados obtidos da verificação com a bissetriz mostram a aproximação existente entre os pontos experimentais e teóricos. Para que o modelo fosse totalmente representativo, os pontos deveriam se situar sobre a bissetriz. Dessa forma, a proximidade dos pontos da bissetriz indica a boa correlação existente entre eles.

O número de pontos comparados entre os dados experimentais e teóricos são 14 (quatorze) que formam a população a ser analisada estatisticamente. O sistema se constitui de 13 (treze) graus de liberdade, pois, sendo estes determinados, o 14º (décimo quarto) ponto se determina automaticamente.

Nas Figuras 2.59, 2.60, 2.61 e 2.62 se encontram comparados as predições e os resultados experimentais de temperatura e pressão, nas etapas de descarga, nos quais se observam seus desvios em relação à bissetriz. Os efeitos associados à etapa de descarga, segundo os desvios mostrados têm suas significâncias através da aplicação do testes estatísticos.

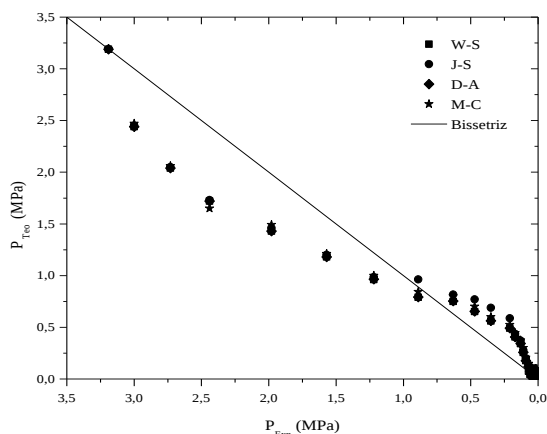


FIGURA 2.59 – Etapa de descarga. Pressão calculada pelo modelo versus pressão experimental, para o carvão ativado CAQ1. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

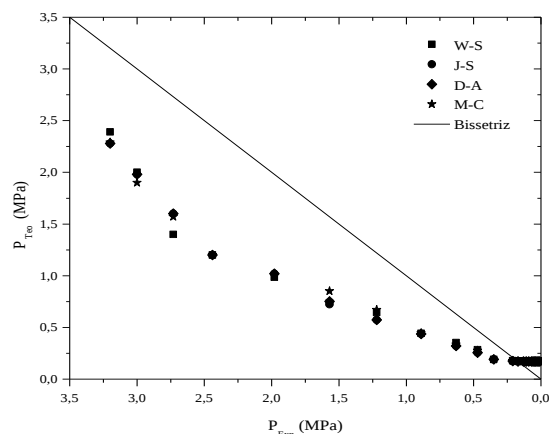


FIGURA 2.60 – Etapa de descarga. Pressão calculada pelo modelo versus pressão experimental, para o carvão ativado CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

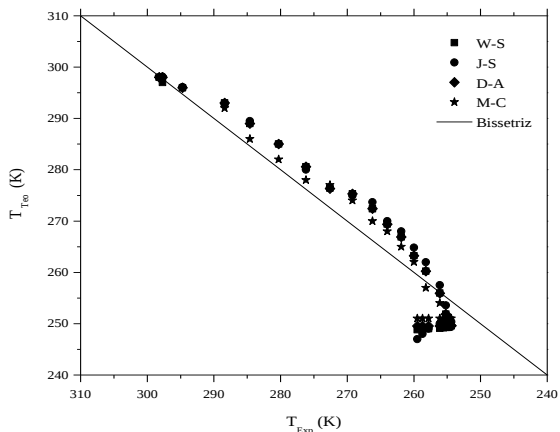


FIGURA 2.61 – Etapa de descarga. Temperatura calculada pelo modelo versus temperatura experimental, para o carvão ativado CAQ1. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

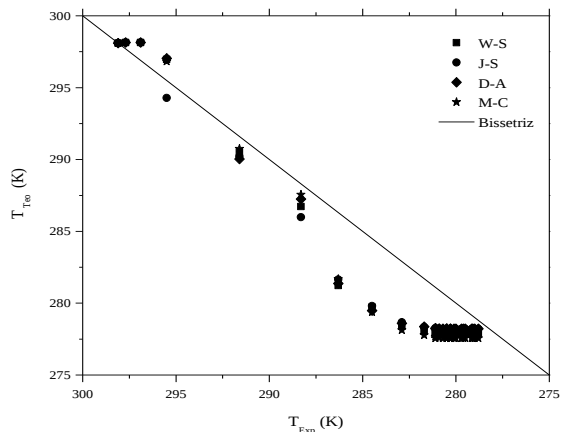


FIGURA 2.62 – Etapa de descarga. Temperatura calculada pelo modelo versus temperatura experimental, para o carvão ativado CAQ2. Massa do adsorvente: 0,15 kg. Vazão de alimentação: $1,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}$.

Nas Tabelas 2.13 e 2.14 são apresentados os resultados das determinações dos coeficientes de correlação de Pearson, e dos valores dos parâmetros do teste F, para os dados obtidos das evoluções de pressão e temperatura, nas etapas de carga do processo de armazenamento adsorativo. Estão destacadas as aplicações dos diferentes modelos de coeficiente de difusão.

TABELA 2.13 – Resultados dos testes estatísticos realizados para análise dos valores obtidos para as evoluções da pressão durante a carga, para os carvões CAQ1 e CAQ2.

Modelos	<i>CP</i>		<i>F</i>		<i>α</i>	
	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2
Wakao-Smith	0,996	0,996	1,420	1.100	0,730	0.570
Johnson-Stewart	0,997	0,968	1,670	0.910	0,830	0.430
Difusão com Adsorção	0,996	0,973	1,410	1.000	0,720	0.500
Clássico	0,997	0,968	1,660	0.870	0,820	0.400

TABELA 2.14 – Resultados dos testes estatísticos realizados para análise dos valores obtidos para as evoluções da temperatura durante a carga, para os carvões CAQ1 e CAQ2.

Modelos	<i>CP</i>		<i>F</i>		<i>α</i>	
	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2
Wakao-Smith	0,996	0,966	0,820	1,260	0,370	0,670
Johnson-Stewart	0,990	0,897	0,840	1,380	0,380	0,720
Difusão com Adsorção	0,995	0,965	0,850	1,310	0,390	0,680
Clássico	0,998	0,911	0,790	2,340	0,340	0,930

Com base nos testes estatísticos apresentados para a pressão, na etapa de carregamento do reservatório de armazenamento e no coeficiente de correlação de Pearson, todos os modelos possuem boas correlações. Constatando-se o fato de que certos modelos apresentaram níveis de confiança maiores do que aquele permitido para a análise do teste F (75%). Com base no *CP*, para a pressão, rejeitam-se os modelos propostos por Johnson-Stewart e o “Clássico”, para a amostra CAQ1. Nesta mesma etapa, com base na temperatura, rejeita-se o modelo “Clássico” para a amostra CAQ2. A análise segundo os resultados da etapa de carregamento indicam preferencialmente, que as aplicações dos modelos de coeficientes de difusão de Wakao-Smith e “Difusão com Adsorção” tornam o modelo fenomenológico adequado para representar predições, para ambas as amostra.

Nas Tabelas 2.15 e 2.16 estão dispostos os resultados das determinações dos coeficientes de correlação de Pearson, e dos valores dos parâmetros do teste F, para os dados obtidos da pressão e da temperatura, na etapa de descarga do processo de armazenamento adsorativo. É identificado que nestes casos todos os modelos possuem uma forte correlação baseado no coeficiente de correlação de Pearson, com valores entre 0,9 e 1,0.

TABELA 2.15 – Resultados obtidos dos testes estatísticos realizados para análise dos valores obtidos para a pressão durante a descarga, para os carvões CAQ1 e CAQ2.

Modelos	<i>CP</i>		<i>F</i>		α	
	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2
Wakao-Smith	0,976	0,935	0,670	0,510	0,240	0,130
Johnson-Stewart	0,973	0,940	0,640	0,510	0,220	0,130
Difusão com Adsorção	0,977	0,940	0,670	0,510	0,240	0,130
Clássico	0,976	0,940	0,630	0,510	0,210	0,130

TABELA 2.16 – Resultados obtidos dos testes estatísticos realizados para análise dos valores obtidos para a temperatura durante a descarga, para os carvões CAQ1 e CAQ2.

Modelos	<i>CP</i>		<i>F</i>		<i>α</i>	
	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2
Wakao-Smith	0,966	0,983	1,510	1,330	0,770	0,680
Johnson-Stewart	0,938	0,982	1,600	1,210	0,790	0,660
Difusão com Adsorção	0,982	0,984	1,340	1,390	0,710	0,730
Clássico	0,975	0,980	1,510	1,290	0,770	0,670

Observa-se que para os dados obtidos da pressão, todos os modelos são aceitos para ambas as amostras de carvão, enquanto que para os dados obtidos da temperatura, se aceita apenas o modelo de “Difusão com Adsorção”, para a amostra CAQ1 e todos os modelos para amostra CAQ2. Desta maneira, a nível global para a descarga, apenas o modelo de “Difusão com Adsorção” satisfaz a condição de aceitação para ambos os carvões, nas etapas de carregamento e descarregamento do reservatório, para o processo de armazenamento adsorativo do GN.

Assim, no nível de análise completa dos modelos fenomenológicos, pode-se dizer que apenas o modelo de “Difusão com Adsorção” pode ser usado para ambas as amostras de carvão ativado, nas etapas de carga e de descarga do sistema adsorativo, com 75% de nível de confiança, como representativas para o processo de armazenamento. Deve-se salientar que para algumas representações, alguns modelos resultaram em valores altos de nível de confiança, característica que está associada à formulação matemática empregada.

CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Referindo-se ao processo de armazenamento adsorativo enquanto alternativa para a estocagem de gás natural, foram realizadas avaliações sobre a capacidade de armazenar metano de carvões ativados, preparados a partir de precursores do endocarpo do coco da baía. Dos resultados analisados foi possível se formular conclusões sobre a utilização dessa tecnologia.

A caracterização dos materiais obtidos do endocarpo do coco da baía *via* ativação química mostrou que os carvões ativados preparados tiveram áreas próximas a $1,5 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$, indicada para o processo de armazenamento. Neste contexto, podem ser colocadas as seguintes afirmativas:

- dois carvões ativados, denominados CAQ1 e CAQ2, foram preparados, respectivamente, com ativação com ácido fosfórico e cloreto de zinco, apresentaram as características seguintes, CAQ1: $1,4 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$; $8,5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$; $4,7 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ (microporos); CAQ2: $1,1 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{kg}$; $6,0 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$; $5,2 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{kg}$ (microporos);
- os valores das massas específicas absolutas dos materiais foram iguais a $1926,50 \text{ kg}/\text{m}^3$ e $1501,50 \text{ kg}/\text{m}^3$ para os carvões CAQ1 e CAQ2, respectivamente;
- sob condições de equilíbrio, com características de isotermas favoráveis para o metano, as capacidades adsorativas máximas foram de $4,58 \times 10^{-2} \text{ kg CH}_4/\text{kg CAQ1}$ e $3,56 \times 10^{-2} \text{ kg CH}_4/\text{kg CAQ2}$.
- os materiais carvões tiveram seus calores de adsorção determinados, obtendo-se para o carvão ativado CAQ1 $-9,63 \times 10^5 \text{ J}/\text{kg}$ e para o carvão CAQ2 $-13,7 \times 10^5 \text{ J}/\text{kg}$;
- os calores específicos correspondentes tiveram valores de $1839,10 \text{ J}/\text{kg.K}$ e $2372,29 \text{ J}/\text{kg.K}$ para os carvões CAQ1 e CAQ2, respectivamente;

Os carvões produzidos se mostraram eficientes para a adsorção do gás metano nas condições de operação de 3,0 MPa a 4,0 MPa, em reservatório fechado, tendo o carvão CAQ1 apresentado maior capacidade de armazenamento do que o carvão CAQ2, superior em cerca de 20%.

A partir da análise da contribuição da adsorção e da compressão, separadamente, conclui-se que possuem importâncias equivalentes apenas no início do processo de carregamento, sendo mais importante a adsorção à medida que a pressão aumenta.

As evoluções experimentais de pressão e temperatura nos processos de carga e descarga do armazenamento adsorativo, tiveram comportamentos semelhantes, para ambas as amostra de carvão ativado, em termos das magnitudes das pressões de carregamento. Desta forma, quantidades adsorvidas, e maiores pressões de equilíbrio, apresentaram maiores efeitos térmicos associados. Perfis de amortecimento na carga e na descarga estão associados ao tempo de resposta do sistema na tomada de dados, e à forte adsorção/dessorção, na etapa inicial dos processos.

Esse fator tem influência sobre a carga, mantendo o leito por mais tempo a uma temperatura mais baixa, o que incrementa a quantidade adsorvida. Efeito contrário ocorre na descarga, retendo calor, o que reduz a quantidade disponível na descarga, assim, o carvão CAQ2 tem uma capacidade de reter metano maior do que o carvão CAQ1.

Nas operações de carga, os volumes armazenados por adsorção e compressão associadas, mostraram acréscimos de 122% a 322,7 % (CAQ1) e de 79% a 252,1% (CAQ2) na faixa de pressão de 0,5 MPa a 4,0 MPa, em comparação ao armazenamento por compressão pura.

As capacidades de armazenamento do sistema assim se quantificaram:

- valores próximos a 450 V/V foram obtidos para os carvões utilizados quando a base de armazenamento é o volume de carvão usado;

- quando se considera o volume total do reservatório como base, valores próximos a 80 V/V são obtidos para ambas as amostras;
- em processos a alta pressão é preferível a utilização de carvões microporosos, contudo, em processos a baixas pressões são recomendados carvões de porosidade mista;

Para os resultados obtidos nas condições de equilíbrio, em termos da pressão e quantidade adsorvida, os modelos de isothermas de Sips e Dubinin-Astakhov e o modelo Cúbico, foram ajustados, permitindo emitir as seguintes considerações:

- a partir do modelo de Sips se evidencia que os carvões obtidos têm comportamentos semelhantes àquele seguido pela teoria de Langmuir, com parâmetro de heterogeneidade (n) próximo da unidade;
- do ajuste do modelo de Dubinin-Astakhov, observaram-se valores de parâmetro de heterogeneidade próximos a 3 (três) para ambas os tipos de carvão, o que os indica como tendo uma estreita faixa de microporosidade;
- pelo modelo cúbico está indicada uma maior migração ocorrendo entre as fases fluida e adsorvida para o carvão CAQ1, em comparação com o carvão CAQ2;

Avaliações decorrentes das aplicações dos modelos com base nos balanços de massa e energia, indicando controle do processo pela etapa de difusão nos poros dos carvões adsorventes, permitiram a formulação das seguintes conclusões:

- interpretações mais reais da dinâmica dos processos de carga e descarga, em termos das evoluções da pressão e da temperatura, são obtidas quando se considera a distribuição de tamanho de poros;

- a distribuição de tamanho de poros afeta diretamente a estimação de ordens de grandezas dos coeficientes de difusão intra-particulares.

De um modo geral, os modelos fenomenológicos representativos do processo de armazenamento forneceram representações satisfatórias das evoluções de pressão e temperatura nas operações de carga e descarga do gás. Por todos os modelos, desvios mais significativos são mais evidentes para maiores valores de pressão de carga.

Níveis de 75% de significância (teste F), para os processos de carga e descarga no reservatório de armazenamento, podem indicar o modelo de “Difusão com Adsorção” como o mais representativo dos dados de pressão e temperatura, para as amostras de carvão ativado CAQ1 e CAQ2.

Como sugestão para a seqüência de desenvolvimento do processo de armazenamento apresentado no presente trabalho, propõe-se a implementação de novos métodos de preparação dos carvões adsorventes, tendo em vista o aumento de suas capacidades adsorptivas e de estocagem de gases. Dentre estes estão em evidência, destaque para aquele referente ao processo de carbonização dos adsorventes *via* microondas. Adicionalmente, pelos métodos tradicionais, propõe-se a utilização de outros precursores como pneus, cortiça, etc..

No tocante às metodologias de avaliação dinâmica do processo de armazenamento, se sugere a utilização de alimentação centrada, *via* tubo difusor, e tomadas de pressão e temperatura em posições nas direções axial e radial do reservatório de armazenamento, garantindo-se precisão nas medidas em consequência da possibilidade de gradientes nas citadas direções. Medidas *via* balança, complementares ao método barométrico aplicado, servirão de confirmação e maior precisão de resultados quanto às determinações das massas de gás adsorvidas nos carvões.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALPHACARBO. Disponível em: <<http://www.alphacarbo.com.br/origem.html>>. Acesso em: 25 de outubro de 2008.

ANP, Boletim Mensal do Gás Natural – Referência: Maio/2008, 90 páginas. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/gas/gas_boletimmensal.asp>. Acesso em: 27 de Outubro de 2008.

ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; MENÉNDEZ J. A.; PIS, J. J., Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 85, 7-15, 2005.

BASTOS-NETO, M.; TORRES, A. E. B.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L., A theoretical and experimental study of charge and discharge cycles in a storage vessel for adsorbed gas. *Adsorption*, 11, 147-157, 2005.

BASUMATARY, R.; DUTTA, P., PRASAD, M.; SRINIVASAN, K., Thermal modeling of activated carbon based adsorptive natural gas storage system. *Carbon*, 43, 541-549, 2005.

BILOÉ, S.; GOETZ, V.; MAURAN, S., Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage. *Carbon*, 39, 1653-1662, 2001a.

BILOÉ, S.; GOETZ, V.; MAURAN, S., Dynamic discharge and Performance of a new adsorbent for natural gas storage. *AIChE Journal*, 47, 12, 2819-2830, 2001b.

BILOÉ, S.; GOETZ, V.; GUILLOT, A., Optimal design of an activated carbon for an adsorbed natural gas storage system. *Carbon*, 40, 1295-1308, 2002.

CARVALHO, A. P.; GOMES, M.; MESTRE, A. S. PIRES, J.; BROTAS DE CARVALHO, M., Activated carbons from cork waste by chemical activation with K_2CO_3 . Application to adsorption of natural gas components. Letters to the Editor, Carbon, 42, 667-691, 2004.

CHANG, K. J.; TALU, O., Behavior and experimental Performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge. Applied Thermal Engineering, 16, 5, 359-374, 1996.

CLAUDINO, A., Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis-SC, 2003).

CUI, C. L.; SCHWEICH, D.; VILLERMAUX, J., Influence of the pore diameter distribution on the determination of effective diffusivity in porous particles. Chem. Eng. Process., 26, 121, 1989.

DAI, X.; LIU, X.; QIAN, L.; YAN, Z.; ZHANG, J., A novel method to synthesize super-activated carbon for natural gas adsorptive storage. J Porous Mater, 13, 399-405, 2006.

DO, D. D., Dynamics of a semi-batch adsorber with constant molar supply rate: a method for studying adsorption rate of pure gases. Chemical Engineering Science, 50, 3, 549-553, 1995.

DO, D. D., Adsorption analysis: equilibria e kinetics. London: Imperial College Press, 1998.

GÁSCOMPANY. Disponível em: <<http://www.gascompany.com.br>>. Acesso em: 20 de Outubro de 2008.

GLUECKAUF, E.; COATES, Theory of Sorption Columns. J. Chem. Soc., 1315, 1947.

INOMATA, K.; KANAZAWA, K.; URABE, Y.; HOSONO, H.; ARAKI, T., Natural gas storage in activated carbon pellets without a binder. Carbon, 40, 87-93, 2002.

JOHNSON, M.F.L.; STEWART, W.E., Pore Structure and Gaseous Diffusion in Solid Catalysts, Journal of Catalysis 4, 248, 1965.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; CARZOLA-AMOROS, D.; LINARES-SOLANO, A.; QUINN, D. F., Activated carbon monoliths for methane storage: influence of binder. Carbon, 40, 2817-2825, 2002a.

LOZANO-CASTELLÓ, D.; CARZOLA-AMOROS, D.; LINARES-SOLANO, A.; QUINN, D. F., Influence of pore size distribution on methane storage at relative low pressure: preparation of activated carbon with optimum pore size. Carbon, 40, 989-1002, 2002b.

MALBRUNOT, P.; VIDAL, D.; VERMESSE, J., Adsorbent helium density measurement and its effect on adsorption isotherms at high pressure. Langmuir, 13, 539-544, 1997.

MOTA, J. P. B.; SAATDJIAN, E.; TONDEUR, D.; RODRIGUES, A. E., A simulation model of a high-capacity methane adsorptive storage system. Adsorption, 1, 17-27, 1995.

MOTA, J. P. B.; RODRIGUES A. E.; SAATDJIAN E.; TONDEUR, D., Dynamics of natural gas adsorption storage systems employing activated carbon. Carbon, 35, 1259-1270, 1997.

MURATA, K., EL-MERRAOUI, M., KANEKO, K. A new determination method of absolute adsorption isotherm of supercritical gases under high pressure with a special relevance to density-functional theory study. J. of Chem. Physics, 114, 9, 4196-4205, 2001.

OZAWA, S.; KUSUMI, S.; OGINO, Y. Physical adsorption of gases at high pressure. J. Colloid Interface Sci. 1976, 56, 83-91, 1976.

PERRY, Robert H., 1924-; GREEN, Don W. Maloney, James O. Perry's chemical engineering handbook. 7. Ed. New York: McGraw-Hill, 1997.

PRAUCHNER M.J., RODRÍGUEZ-REINOSO F., Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas. Microporous and Mesoporous Materials (2007), doi: 10.1016/j.micromeso.2007.04.046.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E., The properties of gases and liquids, 4th. Ed., New York, McGraw-Hill, 741 pages, 1987.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F., Chapter 2-Activated Carbon: structure, characterization, preparation and applications. Edited by MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F., Introduction to Carbon Technologies, University of Alicante, 35-101, 1997.

SALEM, M. M. K.; BRAEUER, P.; SZOMBATHELY, M. V.; HEUCHEL, M.; HARTING, P.; QUITZSCH, K.; JARONIEC, M., Thermodynamics of high-pressure adsorption of argon, nitrogen, and methane on microporous adsorbents. Langmuir, 14, 3376-3389, 1998.

SOUZA, S. O., Dinâmica do processo de armazenamento de gás natural por adsorção em sistemas de leito fixo. (Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, 2005).

SMITH, J. M., 1938-; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M., Introduction to chemical engineering thermodynamics. 5th. Ed. -. New York: McGraw-Hill, 1996.

SUZUKI, M.; SMITH, J. M., Axial dispersion in beds of small particles. Chem. Eng. J, 1972.

VASILIEV, L. L.; KANONCHIK, L. E.; MISHKINIS, D. A.; RABETSKY, M. I., Adsorbed natural gas storage and transportation vessels. International Journal of Thermal Science, 39, 1047-55, 2000.

WAKAO, N.; SMITH, J.M., Diffusivities in Catalyst Pellets, Chem. Eng. Sci 17, 923, 1962.

WEBB, P. A.; ORR, C. Analytical methods in fine particle technology. Norcross: Micromeritics Instrument Corp., 1997.

WEGRZYN, J.; GUREVICH, M., Adsorbent storage of natural gas, Applied Energy, 55, 2, 71-83, 1996.

ANEXO I – PROPRIEDADES DO GÁS NATURAL

TABELA I.1 – Composição do gás bruto em alguns países.

Origem	COMPOSIÇÃO EM % VOLUME						Massa específica	Poder
País / Campo	Metano CH ₄	Etano C ₂ H ₆	Propano C ₃ H ₈	C ₄ e maiores	CO ₂	N ₂		Calorífico Superior (MJ/Nm ³)
USA/Panh.	81,8	5,6	3,4	2,2	0,1	6,9	-	42,7
USA/Ashlaw	75,0	24,0	-	-	-	1,0	-	46,7
Canadá	88,5	4,3	1,8	1,8	0,6	2,6	-	43,4
Rússia	97,8	0,5	0,2	0,1	0,1	1,3	-	39,6
Austrália	76,0	4,0	1,0	1,0	16,0	2,0	-	35,0
França	69,2	3,3	1,0	1,1	9,6	0,6	-	36,8
Alemanha	74	0,6	-	-	17,8	7,5	-	29,9
Holanda	81,2	2,9	0,4	0,2	0,9	14,4	0,640	31,4
Pérsia	66,0	14,0	10,5	7,0	1,5	1,0	0,870	52,3
Mar do Norte	94,7	3,0	0,5	0,4	0,1	1,3	0,590	38,6
Argélia	76,0	8,0	3,3	4,4	1,9	6,4	-	46,2
Venezuela	78,1	9,9	5,5	4,9	0,4	1,2	0,702	47,7
Argentina	95,0	4,0	-	-	-	1,0	0,578	40,7
Bolívia	90,8	6,1	1,2	0,0	0,5	1,5	0,607	38,8
Chile	90,0	6,6	2,1	0,8	-	-	0,640	45,2
Brasil								
Rio de Janeiro	89,44	6,7	2,26	0,46	0,34	0,8	0,623	40,22
Bahia	88,56	9,17	0,42	-	0,65	1,2	0,615	39,25
Alagoas	76,9	10,1	5,8	1,67	1,15	2,02	-	47,7
Rio Grande do Norte	83,48	11	0,41	-	1,95	3,16	0,644	38,54
Espírito Santo	84,8	8,9	3,0	0,9	0,3	1,58	0,644	45,4
Ceará	76,05	8,0	7,0	4,3	1,08	1,53	-	52,4

TABELA I.2 – Especificação para o gás natural comercializado no Brasil.

Características ⁽¹⁾	Unidades	GRUPOS			Métodos de Ensaio
		B (Baixo)	M (Médio)	A (Alto)	
Poder Calorífico					
Superior (PCS)	kcal/m³	8000 a 9000	8800 a 10200	10000 a 12500	ASTM D 3588
Densidade Relativa ao Ar	-	0,54 a 0,60	0,55 a 0,69	0,66 a 0,82	ASTM D 3588
Teor Máximo de Gás Sulfídrico (H ₂ S)	x10 ⁻⁶ (kg/m³)	20	20	20	ASTM D 5504 ou ISO 6326-3
Teor Máximo de Enxofre (H ₂ S e enxofre mercaptídico)	x10 ⁻⁶ (kg/m³)	80	80	80	ASTM D 5504 ou ISO 6326-3
Teor Máximo de Dióxido de Carbono ⁽²⁾	% volume	2	2	2	ASTM D 1945 ou ISO 6974
Teor Máximo de Inertes ⁽³⁾	% volume	4	4	4	ASTM D 1945 ou ISO 6974
Teor Máximo de Oxigênio (O ₂)	% volume	0,5	0,5	0,5	ASTM D 1945 ou ISO 6974
Ponto de Orvalho					
Máximo da Água a 0,1 MPa ⁽⁴⁾	K	228,15	228,15	228,15	ASTM D 5454

Obs.: (1) - Limites especificados são valores referidos a 293,15 K e 0,1 MPa, 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.

Fonte: Agência Nacional do Petróleo – ANP, Regulamento Técnico ANP N.º 001/98.

TABELA I.3 – Características físico-químicas dos componentes do gás natural.

Composto	Fórmula	Ponto de Vaporização (K) à 0,1 MPa	Ponto de Solidificação (K) à 0,1 MPa	Temperatura Crítica (K)	Densidade do Gás à 289,15 K e 0,1 MPa		Calor Específico à 289,15 K e 0,1 MPa (kJ/kg.K)		Poder Calorífico (MJ/Nm³)		Ar Requerido para a Combustão (m³ _{Ar} /m³ _{Combustível})	Limites de Inflamabilidade em Mistura com o Ar (% Vol.)	
					Densidade Relativa (Ar = 1)	(kg/m³)	C _p	C _v	Superior	Inferior		Inferior	Superior
Metano	CH ₄	111,15	90,15	190,95	0,555*	0,679	2,20	1,67	40	36	9,53	5,00	15,00
Etano	C ₂ H ₆	184,15	89,15	305,45	1,046*	1,286	1,71	1,45	71	64	16,7	3,22	12,45
Propano	C ₃ H ₈	230,15	85,15	369,95	1,547*	1,916	1,62	1,44	102	93	23,8	2,37	9,50
n-Butano	C ₄ H ₁₀	262,15	134,15	425,35	2,071*	2,534	1,66	1,51	135	124	31	1,86	8,41
Isobutano	C ₄ H ₁₀	261,15	113,15	408,15	2,067*	2,534	(1,62)	1,46	134	123	31	1,80	8,44
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	308,15	143,15	470,05	2,491	3,050	1,66	1,55	170	157	38,1	1,40	7,80
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	341,15	177,15	508,15	2,975	3,643	1,67	1,57	211	195	45,3	1,25	6,90
n-Octano	C ₈ H ₁₈	398,15	216,15	569,25	3,943	-	1,67	1,60	233	216	59,6	0,84	3,20
n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	446,15	243,15	-	4,912	-	-	(1,62)	289	268	73,9	0,67	2,60

Obs.: Os números em parêntesis são estimados.

* Volumes reais de gás corrigidos para desvio.

Fonte: GAS ENGINEERS HANDBOOK.

ANEXO II - ROTEIROS EXPERIMENTAIS PARA AS OPERAÇÕES SEMI-CONTÍNUAS DE CARREGAMENTO DO METANO NO RESERVATÓRIO DE ARMAZENAMENTO

II.1 ROTEIRO DAS OPERAÇÕES ISOTÉRMICAS

Nesta Seção se encontra o roteiro seguido para a determinação do volume ocupado pela fase gasosa com o hélio no sistema de armazenamento, sob condições isotérmicas, segundo o esquema da Figura 1.2 (SOUZA, 2005).

- conecta-se as mangueiras de água da camisa de aquecimento/resfriamento, aciona-se a circulação do banho ultra-termoestático e se ajusta o set-point da temperatura da água de circulação para 298,15 K;
- ajusta-se o set-point do medidor e controlador de vazão para 0,000 m³/min e pressuriza-se a tubulação de alimentação de metano até um valor de pressão em torno de 0,5 MPa acima do valor desejado para pressão de carga no cilindro de armazenamento;
- configura-se o sistema de aquisição dos dados da temperatura e pressão manométrica do sistema para a captura dos valores dessas variáveis em um intervalo de tempo de leitura de dados de 15 segundos; na sequência ajusta-se o valor do set-point do medidor e controlador de vazão para o valor desejado de vazão para iniciar o processo de alimentação de metano no cilindro de armazenamento;
- o processo de carga continua até se alcançar a pressão desejada de carga dentro do cilindro de armazenamento; o aumento da pressão é acompanhado pelo aumento de temperatura do sistema; após se atingir o valor desejado da pressão de carga, o set-point do medidor e controlador de vazão é ajustado de novo para o valor de

0,000 m³/min, finalizando assim o processo de carregamento e o valor totalizado de metano alimentado no sistema via medidor e controlador de vazão é anotado;

- os dados de temperatura e pressão são coletados até o tempo total de experimento de duas horas (iniciado no tempo em que se começa a alimentação de metano no cilindro de armazenamento), tempo esse necessário para o equilíbrio da pressão do metano da fase não-adsorvida com o metano adsorvido no carvão ativado e retomada da temperatura do sistema para o valor da temperatura ambiente (298,15 K).

II.2 ROTEIRO DAS OPERAÇÕES NÃO-ISOTÉRMICAS

Nesta Seção encontra-se o roteiro seguido para a determinação do volume ocupado pela fase gasosa com o hélio no sistema de armazenamento, sob condições não-isotérmicas, segundo o esquema da Figura 1.2 (SOUZA, 2005).

- ajusta-se o set-point do medidor e controlador de vazão para 0,000 m³/min e pressuriza-se a tubulação de alimentação de metano até um valor de pressão em torno de 0,5 MPa acima do valor desejado para pressão de carga no cilindro de armazenamento;
- configura-se o sistema de aquisição dos dados da temperatura e pressão manométrica do sistema para a captura dos valores dessas variáveis em um intervalo de tempo de leitura de dados de 15 segundos; na sequência ajusta-se o valor do set-point do medidor e controlador de vazão para o valor desejado de vazão para iniciar o processo de alimentação de metano no cilindro de armazenamento;
- o processo de carga continua até se alcançar a pressão desejada de carga dentro do cilindro de armazenamento; o aumento da pressão é acompanhado pelo aumento de temperatura do sistema; após se atingir o valor desejado da pressão de carga, o set-

point do medidor e controlador de vazão é ajustado de novo para o valor de 0,000 m³/min, finalizando assim o processo de carregamento e o valor totalizado de metano alimentado no sistema via medidor e controlador de vazão é anotado;

- os dados de temperatura e pressão são coletados até o tempo total de experimento de quatro (iniciado no tempo em que se começa a alimentação de metano no cilindro de armazenamento), tempo esse necessário para o equilíbrio da pressão do metano da fase não-adsorvida com o metano adsorvido no carvão ativado e retomada da temperatura do sistema para o valor da temperatura ambiente (298,15 K).

ANEXO III – DETERMINAÇÃO DOS CALORES ESPECÍFICOS DOS CARVÕES ATIVADOS

Na determinação dos calores específicos dos carvões ativados, considera-se que o sistema onde ocorrem as trocas térmicas é adiabático. A água em contato com o carvão ativado serve a facilitação da troca térmica com a água aquecida. Todo calor transferido para o sistema, água fria e carvão ativado, provém da água aquecida. Procede-se um balanço energético para determinação dos calores específicos:

$$Q_{H_2O,Q} = Q_{H_2O,F} + Q_c \quad (III.1)$$

$$m_{H_2O,Q} \cdot c_{p,H_2O} \cdot (T_Q - T^*) = m_{H_2O,F} \cdot c_{p,H_2O} \cdot (T^* - T_F) + m_c \cdot c_{p,c} \cdot (T^* - T_F) \quad (III.2)$$

nas quais $Q_{H_2O,Q}$ é o calor transferido a partir da água quente, $Q_{H_2O,F}$ é o calor recebido pela água fria, Q_c é o calor recebido pela amostra de carvão ativado, m_c é a massa de carvão ativado, $m_{H_2O,Q}$ é a massa da água quente, $m_{H_2O,F}$ é a massa da água fria, c_{p,H_2O} é o calor específico da água na temperatura de equilíbrio, $c_{p,c}$ é o calor específico do carvão ativado, T^* é a temperatura de equilíbrio, T_Q é a temperatura da água aquecida e T_F é a temperatura inicial da água. O calor específico do carvão ativado pode ser determinado da seguintes equações:

$$m_{H_2O} = \rho_{H_2O} \cdot V_{H_2O} \quad (III.3)$$

$$c_{p,c} = \frac{c_{p,H_2O} \rho_{H_2O}}{m_c} \left[V_{H_2O,Q} \left(\frac{T_Q - T^*}{T^* - T_F} \right) - V_{H_2O,F} \right] \quad (\text{III.4})$$

nas quais ρ_{H_2O} é a densidade da água na temperatura ambiente (pouca variação com a temperatura) e V_{H_2O} é o volume de água.

ANEXO IV – DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

FENOMENOLÓGICOS DE CARGA E DESCARGA

IV.1 DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS DE CARGA

Os balanços de massa e energia transientes para o processo de carregamento do metano foram equacionados segundo os modelos representados pelas Equações (IV.1) e (IV.2).

$$\frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} = \frac{d \rho_{CH_4}}{dt} + \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c \frac{dq_{CH_4}}{dt} \quad (IV.1)$$

$$\begin{aligned} \frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} c_{p,CH_4} (T - T_{amb}) = \\ \frac{d}{dt} \left[\rho_{CH_4} c_{p,CH_4} T + \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c c_{p,c} T - \rho_{CH_4} \frac{ZRT}{M_{CH_4}} \right] - \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c \Delta H_{ads} \frac{dq_{CH_4}}{dt} \end{aligned} \quad (IV.2)$$

nas quais ρ_{CH_4} é a massa específica do metano, ρ_c é a massa específica do carvão ativado, q_{CH_4} é a quantidade adsorvida de metano, c_{p,CH_4} é o calor específico do metano, $c_{p,c}$ é o calor específico do carvão ativado, f_{CH_4} é o fluxo molar de metano, R é a constante dos gases ideais, T é a temperatura, M_{CH_4} é a massa molecular do metano, ΔH_{ads} é o calor de adsorção, T_{amb} é a temperatura ambiente (298,15 K), ε_c é a fração volumétrica de carvão ativado no reservatório. ε_{CH_4} é a fração volumétrica de metano no reservatório, t é o tempo

e L é o comprimento do reservatório. A massa específica do metano pode ser relacionada com a pressão de metano (P_{CH_4}) através da Equação (IV.3).

$$\rho_{CH_4} = \frac{M_{CH_4} P_{CH_4}}{ZRT} \quad (IV.3)$$

A substituição da Equação (IV.3) nas Equações (IV.1) e (IV.2) resulta nas seguintes expressões:

$$\frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} = \left(\frac{M_{CH_4}}{ZR} \right) \left(\frac{1}{T} \frac{dP_{CH_4}}{dt} - \frac{P_{CH_4}}{T^2} \frac{dT}{dt} \right) + \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c \frac{dq_{CH_4}}{dt} \quad (IV.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} c_{p,CH_4} (T - T_{amb}) = \\ \frac{d}{dt} \left[\frac{M_{CH_4} c_{p,CH_4} P_{CH_4}}{ZR} + \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c c_{p,c} T - P_{CH_4} \right] - \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c \Delta H_{ads} \frac{dq_{CH_4}}{dt} \end{aligned} \quad (IV.5)$$

Agrupando os termos comuns em relação à taxa de pressão de metano na Equação (IV.4) e em relação a taxa de temperatura na Equação (IV.5), obtêm-se as equações finais utilizadas no modelo, resultando:

$$\frac{dP_{CH_4}}{dt} = \frac{P_{CH_4}}{T} \frac{dT}{dt} + \left[\frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{L} - \varepsilon_c \rho_c \frac{dq_{CH_4}}{dt} \right] \left(\frac{ZRT}{\varepsilon_{CH_4} M_{CH_4}} \right) \quad (IV.4)$$

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{\varepsilon_{CH_4}}{\varepsilon_c \rho_c c_{p,c}} \right) \left[\frac{M_{CH_4} f_{CH_4} c_{p,CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} (T - T_{amb}) + \left(1 - \frac{c_{p,CH_4} M_{CH_4}}{ZR} \right) \frac{dP_{CH_4}}{dt} \right] + \frac{\Delta H_{ads}}{c_{p,c}} \frac{dq_{CH_4}}{dt} \quad (IV.5)$$

IV.2 DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS DE DESCARGA

Os balanços de massa e energia transientes para o processo de esgotamento do metano foram desenvolvidos conforme os modelos representados pelas Equações (IV.6) e (IV.7).

$$-\frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} = \frac{d\rho_{CH_4}}{dt} + \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c \frac{dq_{CH_4}}{dt} \quad (IV.6)$$

$$-\frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} c_{p,CH_4} (T - T_{amb}) = \frac{d}{dt} \left[\rho_{CH_4} c_{p,CH_4} T + \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c c_{p,c} T - \rho_{CH_4} \frac{ZRT}{M_{CH_4}} \right] - \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c \Delta H_{ads} \frac{dq_{CH_4}}{dt} \quad (IV.7)$$

A massa específica do metano pode ser relacionada com a pressão de metano (P_{CH_4}) através da Equação (IV.3). A substituição da Equação (IV.3) nas Equações (IV.6) e (IV.7) resulta nas seguintes expressões:

$$-\frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} = \left(\frac{M_{CH_4}}{ZR} \right) \left(\frac{1}{T} \frac{dP_{CH_4}}{dt} - \frac{P_{CH_4}}{T^2} \frac{dT}{dt} \right) + \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c \frac{dq_{CH_4}}{dt} \quad (IV.8)$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} c_{p,CH_4} (T - T_{amb}) = \\
& \frac{d}{dt} \left[\frac{M_{CH_4} c_{p,CH_4} P_{CH_4}}{ZR} + \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c c_{p,c} T - P_{CH_4} \right] - \left(\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{CH_4}} \right) \rho_c \Delta H_{ads} \frac{dq_{CH_4}}{dt}
\end{aligned} \tag{IV.9}$$

Agrupando os termos comuns em relação à taxa de pressão de metano na Equação (IV.8) e em relação a taxa de temperatura na Equação (IV.9), obtêm-se as equações finais utilizadas no modelo, resultando:

$$\frac{dP_{CH_4}}{dt} = \frac{P_{CH_4}}{T} \frac{dT}{dt} + \left[- \frac{M_{CH_4} f_{CH_4}}{L} - \varepsilon_c \rho_c \frac{dq_{CH_4}}{dt} \right] \left(\frac{ZRT}{\varepsilon_{CH_4} M_{CH_4}} \right) \tag{IV.10}$$

$$\frac{dT}{dt} = \left(\frac{\varepsilon_{CH_4}}{\varepsilon_c \rho_c c_{p,c}} \right) \left[- \frac{M_{CH_4} f_{CH_4} c_{p,CH_4}}{\varepsilon_{CH_4} L} (T - T_{amb}) + \left(1 - \frac{c_{p,CH_4} M_{CH_4}}{ZR} \right) \frac{dP_{CH_4}}{dt} \right] + \frac{\Delta H_{ads}}{c_{p,c}} \frac{dq_{CH_4}}{dt} \tag{IV.11}$$

ANEXO V – TESTES ESTATÍSTICOS

TABELA V.1 – Tabela de valores para o parâmetro F do teste F de Fischer-Snedecor.

	$N_y - 1$	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	N.C									
$N_x - 1$	0.10	0.307	0.346	0.377	0.402	0.423	0.441	0.456	0.469	0.481
	0.15	0.385	0.424	0.455	0.479	0.500	0.517	0.531	0.543	0.554
	0.20	0.459	0.497	0.526	0.550	0.569	0.585	0.598	0.610	0.620
	0.25	0.530	0.567	0.595	0.617	0.635	0.650	0.662	0.673	0.682
	0.30	0.602	0.636	0.662	0.683	0.700	0.713	0.725	0.735	0.743
	0.35	0.675	0.707	0.731	0.750	0.765	0.777	0.788	0.796	0.804
	0.40	0.751	0.780	0.802	0.819	0.832	0.843	0.852	0.860	0.866
	0.45	0.831	0.857	0.876	0.891	0.902	0.912	0.919	0.926	0.931
	0.50	0.917	0.939	0.955	0.967	0.977	0.984	0.990	0.996	1.000
	0.55	1.011	1.028	1.041	1.050	1.057	1.062	1.067	1.071	1.074
	0.60	1.114	1.126	1.134	1.140	1.144	1.148	1.150	1.152	1.154
	0.65	1.230	1.236	1.239	1.241	1.242	1.243	1.243	1.244	1.244
	0.70	1.363	1.362	1.359	1.357	1.354	1.352	1.350	1.348	1.346
	0.75	1.521	1.511	1.501	1.493	1.486	1.480	1.475	1.470	1.466
	0.80	1.717	1.694	1.676	1.661	1.648	1.637	1.628	1.620	1.613
	0.85	1.973	1.934	1.904	1.879	1.859	1.842	1.828	1.815	1.804
	0.90	2.347	2.283	2.234	2.195	2.164	2.138	2.116	2.097	2.080
	0.95	3.025	2.915	2.832	2.767	2.714	2.671	2.635	2.604	2.577

ANEXO VI – CÁLCULO DO DIÂMETRO MÉDIO DAS PARTÍCULAS DOS CARVÕES ATIVADOS

A formulação utilizada para o cálculo do diâmetro das partículas do leito de carvão ativado, para as amostras CAQ1 e CAQ2, foi a indicada por MCCABE *et al.* (2001) e encontra-se expressa pela Equação (VI.1):

$$\overline{D}_{particula} = \frac{1}{\sum_{i=1}^J \left(z_i / \overline{D}_{particula,i} \right)} \quad (VI.1)$$

$$\overline{D}_{particula,i} = \frac{D_{particula}^{(i-1)} - D_{particula}^{(i)}}{2} \quad (VI.2)$$

nas quais $\overline{D}_{particula}$ é o diâmetro médio das partículas, z_i é a fração de amostra retida na peneira (i) e $\overline{D}_{particula,i}$ a média aritmética da abertura entre a peneira (i – 1) e a peneira (i).

Através da aplicação da Equação (VI.1) nos resultados da análise granulométrica da amostra de carvão ativado expresso na Tabela VI.1, obtiveram-se diâmetros médios das partículas de $1,55 \times 10^{-3}$ m e $1,85 \times 10^{-3}$ m, para os carvões ativados CAQ1 e CAQ2, respectivamente.

TABELA VI.1 – Análise granulométrica das amostras de carvão ativado CAQ1 e CAQ2.

<i>i</i>	Mesh	$D_p^{(i)}$	$\overline{D_{pi}}$	$m_{ci} \times 10^{-3}$		z_i		$\frac{z_i}{D_{pi}} \times 10^{-3}$	
		$\times 10^{-3}$	$\times 10^{-3}$	(kg)				(1/m)	
		(m)	(m)	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2	CAQ1	CAQ2
1	8	2,362	-	0,00	0,10	0,00	0,00	-	-
2	9	2,000	2,181	10,12	1,60	0,04	0,01	0,02	0,00
3	10	1,680	2,021	56,48	113,25	0,25	0,50	0,14	0,27
4	12	1,410	1,545	120,40	71,96	0,54	0,32	0,35	0,21
5	14	1,180	1,295	30,40	0,88	0,14	0,12	0,10	0,00
6	16	1,000	1,090	3,50	3,74	0,02	0,02	0,01	0,02
7	20	0,837	1,009	1,00	3,31	0,00	0,02	0,00	0,02
8	28	0,592	0,715	3,00	3,35	0,01	0,01	0,02	0,02
9	Fundo	-	-	0,00	0,60	0,00	0,00	-	-
TOTAL	-	-	-	224,90	198,79	1,00	1,00	0,65	0,54

ANEXO VII – PARÂMETROS DA FUNÇÃO $f(r)$

Na Tabela VII.1 seguem mostrados os parâmetros referentes ao ajuste realizado para a determinação da função $f(r)$ em relação à distribuição do tamanho de poros, segundo um exponencial, $f(r) = A.R^B$, para as duas amostras de carvões CAQ1 e CAQ2.

TABELA VII.1 – Parâmetros referentes ao ajuste não-linear para a função $f(r)$, para as amostras de carvão CAQ1 e CAQ2.

Amostra	A	B
CAQ1	$-9,63 \times 10^{-8}$	- 2,188
CAQ2	$-9,16 \times 10^{-23}$	- 3,476