



DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA DE ARMAZENAMENTO DE GÁS NATURAL REGIDO POR ETAPAS SIMUTÂNEAS DE ADSORÇÃO-DESORÇÃO.

S. T. Bezerra Neto¹; R. G. Martins¹; C. A. M. Abreu¹

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco
Avenida Prof. Artur de Sá s/n – CEP: 50740-520 – Recife- PE – Brasil
Telefone: (00) 2126-8000 – Email: sebastiao.tbezerra@gmail.com

RESUMO: O presente trabalho propõe o desenvolvimento de um sistema que proporcione uma otimização dos processos de armazenamento de Gás Natural, por meio da combinação energética dos efeitos de adsorção e dessorção. Tal sistema constitui-se de dois reservatórios concêntricos com cargas iguais de carvão ativado. As operações semi-contínuas não-isotérmicas de carga e descarga foram realizadas segundo a técnica barométrica, em temperatura ambiente de 298 K, na faixa de pressão de carga de 10,0 bar a 61,7 bar, com vazões de carga e descarga entre 1,14 L/min e 9,09 L/min. As evoluções, comparadas, de temperatura mostram que o sistema coaxial atinge o equilíbrio mais rapidamente que o sistema tradicional, resultando um acréscimo de massa adsorvida de gás, de cerca de 50 % para a pressão de 60 bar numa vazão de 9,09 L/min quando comparado com o sistema tradicional de armazenamento.

PALAVRAS-CHAVE: Armazenamento; Gás Natural; Adsorção; Dessorção.

ABSTRACT: This paper proposes the development of a system that provides an optimization of storage of natural gas through energy combined effects of adsorption and desorption. Such a system consists of two concentric shells with equal charges of activated carbon. The non-isothermal semi-continuous loading and unloading operations were done using the barometric technique at room temperature of 298 K, in the range of loading pressure of 10.0 bar to 61.7 bar, with flow rates of charge and discharge between 1.14 L/min and 9.09 L/min. The comparison of the evolutions of temperature show that the coaxial system reaches equilibrium faster than the traditional system, resulting in an increase in the adsorbed mass of gas, about 50%, to 60 bar pressure at a flow rate of 9.09 L/min, compared with the traditional storage system.

KEYWORDS: Storage; Natural Gas; Adsorption, Desorption.

1. INTRODUÇÃO

A disponibilidade nacional de Gás Natural, seu caráter menos agressivo ao meio ambiente e seu baixo custo tem levado a expansão de sua utilização nas indústrias, veículos e residências. Tais aplicações recorrem a necessidade de transporte e armazenamento desse gás. Nesse contexto o armazenamento adsorptivo (GNA) tem sido apresentado como alternativa aos atuais processos de armazenamento, possuindo como

principais vantagens em relação a esses o armazenamento de quantidades equivalentes a pressões relativamente baixas (3,5 – 4,0 MPa) (Lozano-Castelló et al., 2002) ou de forma análoga pode-se armazenar mais gás no reservatório exercendo-se uma pressão mais elevada, no limite de segurança admitido.

Os principais fatores limitantes do armazenamento de gás natural através do processo de GNA estão associados à difusão intrapartícula e aos efeitos térmicos. Portanto, considerando o processo de armazenamento



adsortivo e as etapas de carga e descarga do gás natural, cogitou-se o desenvolvimento de operações que otimizassem a estocagem do gás e para tanto recorreu-se a combinação dos efeitos energéticos de adsorção e dessorção. Assim, criou-se um novo sistema de armazenamento de gás natural, constituído de dois cilindro coaxiais preenchidos com cargas iguais de carvão ativado. Tal sistema permitiu um aproveitamento dos calores de adsorção e dessorção ao se operar simultaneamente as etapas de carga e descarga de gás. Tal processo pode ser observado na Figura 1.

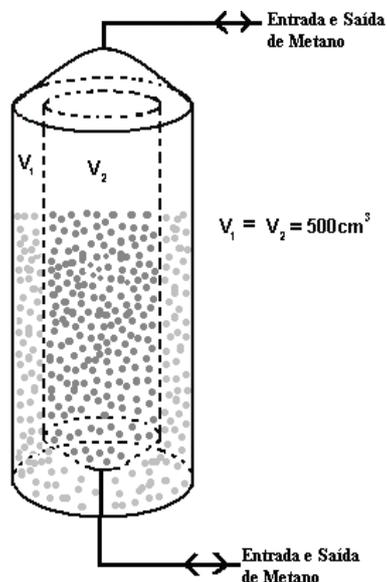


Figura 1. Reservatório de armazenamento de gás natural por adsorção em cilindro coaxiais.

O presente trabalho apresenta uma pesquisa comportando um estudo comparativo entre o sistema tradicional, com um único leito adsorvente e o sistema coaxial de armazenamento de gás natural por adsorção, através da evolução da temperatura e pressão nos processos de carga e descarga de metano, representante do gás natural.

1.1. Gases e Adsorventes

Para desenvolvimento dos processos de armazenamento por adsorção, foram utilizados os gases metano, com pureza de 99,5%, White Martins; e gás Hélio, com pureza 99,9990%. Sendo este necessário pra determinação do volume acessível do sistema. A adsorção dos

gases ocorreu em leito de carvão quimicamente ativado do tipo NUCHAR NG da MeadWestvaco (Estados Unidos), produzido a partir de madeira.

1.2. Unidade Semi-Piloto

As técnicas aplicadas no desenvolvimento do trabalho foram executadas numa unidade semi-piloto, provida de um sistema tradicional de armazenamento adsortivo de gás natural e do sistema de cilindros coaxiais, responsável por promover o aproveitamento energético entre os processos de adsorção e dessorção. Um visão da unidade piloto é apresentada na Figura 2.



Figura 2. Unidade semi-piloto de armazenamento de gás natural por adsorção.

1.3. Determinação da Porosidade do Leito

A porosidade do leito, ε , pode ser determinada através da equação 1:

$$\varepsilon = 1 - \rho_{emp} (V_S - V_P) \quad (1)$$

Onde ρ_{emp} é a densidade de empacotamento do carvão, sendo seu valor 308,64 Kg/cm³, tal valor foi determinado por Souza (2005), V_S o volume específico de sólidos e V_P o volume específico total de poros.

1.4. Determinação das Quantidades Absolutas de Gases Metano Adsorvidas

Para determinação do volume ocupado pelo gás que não foi adsorvido, deve-se carregar o cilindro com gás hélio a temperatura ambiente. Considera-se que:

- A adsorção do hélio em carvão ativado é praticamente nulo (MALBRUNOT et al., 1997), assim todo o hélio carregado ocupa espaços vazios;
- As moléculas do hélio, ou do metano, não contribuíam para a sensibilização do transdutor de pressão quando se encontravam nos microporos do carvão ativado.
- O número de moléculas de hélio confinados nos microporos é função da vazão de alimentação, para uma mesma pressão de carga.

As quantidades absolutas adsorvidas dos gases metano, em carvão ativado no equilíbrio, $q_{CH_4}^*$ são obtidas através da equação 2:

$$q_{CH_4}^* = n_{ads,CH_4}^{abs} / m_c \quad (2)$$

Onde m_c é a massa de carvão ativado contida no cilindro de armazenamento e n_{ads,CH_4}^{abs} é o número absoluto de moléculas de metano adsorvidas, dado pela equação 3:

$$n_{ads,CH_4}^{abs} = n_{inj,CH_4} - n_{micro,CH_4} - n_{ext} \quad (3)$$

Nesta expressão, n_{inj,CH_4} corresponde ao número de mols de metano injetados, n_{micro,CH_4} a quantidade de moléculas de metano nos microporos, determinado pelo método de medida do hélio, e n_{ext} corresponde a quantidade de moléculas que estejam efetivamente sensibilizando o transdutor de pressão, calculado pela equação 4:

$$n_{ext} = n_{inj,max} - n_{micro,max} \quad (4)$$

1.5. Determinação da Capacidade Volumétrica de Armazenamento

Segundo MATRANGA et al. (1992), a capacidade volumétrica (V/V) de um gás é calculada através da equação 5, Onde o primeiro termo considera o gás armazenado por adsorção e o segundo contabiliza o armazenado por compressão.

$$Q_{V/V} = \frac{q_{gás}^* \rho_{emp} RT_0}{MP_0} + \frac{\varepsilon_{ARM} PT_0}{ZP_0 T} \quad (5)$$

Com P_0 e T_0 dados nas CNTP, M é a massa molar do gás em Kg/mol, Z é o fator de compressibilidade nas condições de T e P , ρ_{emp} é a densidade de empacotamento e ε_{ARM} é a eficiência de armazenamento do sistema no que diz respeito à estocagem de gás por compressão na fase gasosa, obtida através da equação 6.

$$\varepsilon_{ARM} = \varepsilon + [V_P - (V_{micro} - V_{micro,vazão}) \rho_{emp}] \quad (6)$$

2. EXPERIMENTAL

2.1. Metodologia Experimental para Operação do Sistema Tradicional de Armazenamento de Gás Natural Adsorvido

As avaliações experimentais de adsorção consistiram em operações cíclicas de carga e descarga realizadas a 24°C, em condições não isotérmicas.

Inicialmente alimentava-se o cilindro com gás metano a uma vazão constante até atingir-se a pressão de carga desejada. Interrompia-se o fluxo de gás e acompanhava-se a evolução da pressão e temperatura do sistema, através de um transdutor de pressão e um termopar, respectivamente, compreendendo-se quatro horas de experimento. Iniciava-se, então, o processo de descarga do gás estocado, controlando-se a vazão, até atingir uma pressão de esgotamento



de 0,1 bar manométrico. Após o esgotamento, iniciava-se um novo ciclo de carga.

2.2. Metodologia Experimental Para Operação do Sistema de Cilindros Coaxiais para Armazenamento por Adsorção

O novo reservatório de armazenamento é isolado termicamente em sua parede externa e é constituído de dois cilindros coaxiais, que possuem o mesmo volume e que contêm a mesma carga de carvão ativado. As principais partes do sistema de armazenamento em questão são mostradas na Figura 3.



Figura 3. Partes do Sistema de Armazenamento. Da esquerda para a direita: Isolante Térmico, Cilindros Interno e Externo do Sistema Coaxial

Durante as operações um dos cilindros deve ser carregado enquanto o outro é descarregado, alternando-se os processos sofridos pelos cilindros a cada ciclo.

Assim, iniciava-se o processo com a carga do cilindro interno, que estava a uma pressão manométrica inicial de 0,1 bar, com metano puro, até alcançar a pressão de carga desejada. Em seguida, aguardava-se até o sistema atingir a temperatura e pressão de equilíbrio. O passo seguinte consistia em, simultaneamente, descarregar o cilindro interno

e carregar o cilindro externo até a pressão carga desejada. Por fim, acompanhava-se a estabilização da temperatura e pressão do cilindro externo até o equilíbrio, e então iniciava-se um novo ciclo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Textural do Adsorvente

Resultados referentes as análises texturais da amostra são exibidos na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados das caracterizações texturais de várias amostras de carvão ativado.

Parâmetro	NUCHAR NG
Área superficial de BET (10^{-2} m ² /g)	163493
Volume total de poros (10^{-2} cm ³ /g)	104
Volume de microporos (10^{-2} cm ³ /g)	052
Diâmetro médio de poros (10^{-2} A)	2547

Observa-se que a amostra possui uma elevada área superficial, o que favorece a adsorção do metano, e um elevado volume de poros.

3.2 Evoluções Experimentais

Avaliaram-se os processos de carga e descarga através do acompanhamento da pressão e temperatura medidas nos cilindros interno e externo.

Os dados foram dispostos nos gráficos que se seguem, nos quais a etapa de carga, corresponde a área onde ocorre aumento da pressão, e a etapa e estabilização compreende a estabilização da pressão de trabalho até a pressão de equilíbrio, e por último a etapa de descarga abrange a pressão de equilíbrio até a pressão manométrica.

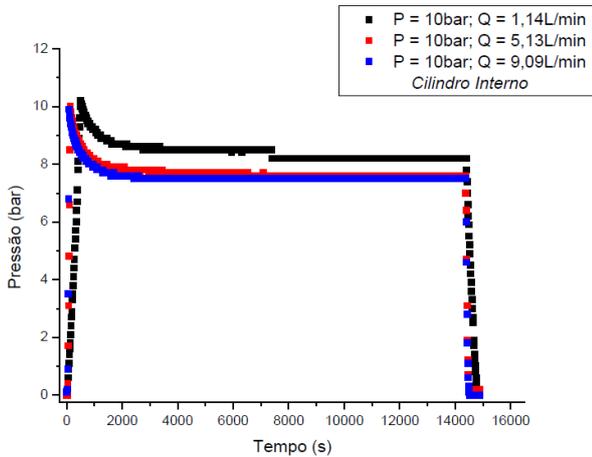


Figura 4. Evolução da pressão no sistema coaxial de armazenamento de gás natural do cilindro interno. Efeito da vazão de alimentação. Pressão de carga de 10 bar.
Massa de carvão = 132 g

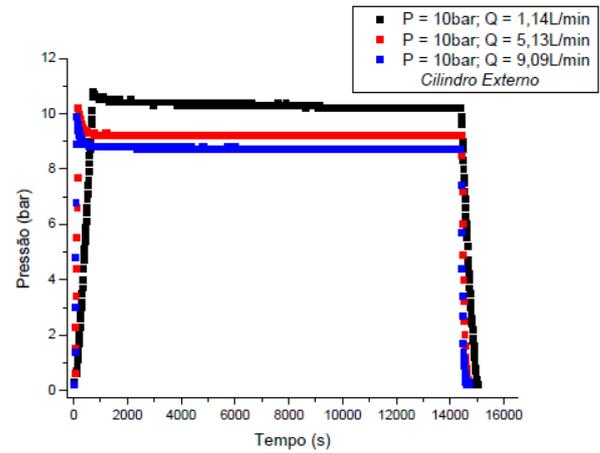


Figura 6. Evolução da pressão no sistema coaxial de armazenamento de gás natural do cilindro externo. Efeito da vazão de alimentação. Pressão de carga de 10 bar.
Massa de carvão = 132 g.

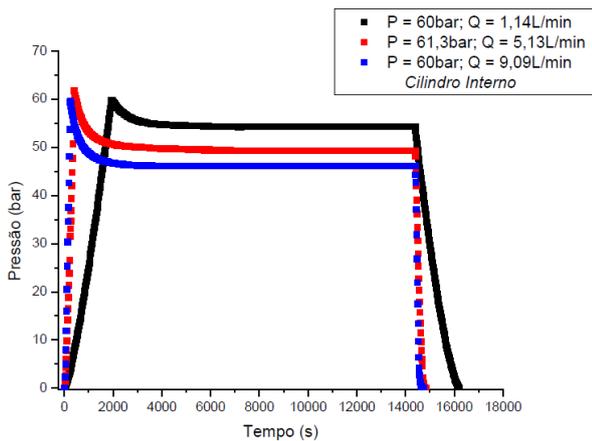


Figura 5. Evolução da pressão no sistema coaxial de armazenamento de gás natural do cilindro interno. Efeito da vazão de alimentação. Pressão de carga de 60 bar.
Massa de carvão = 132 g

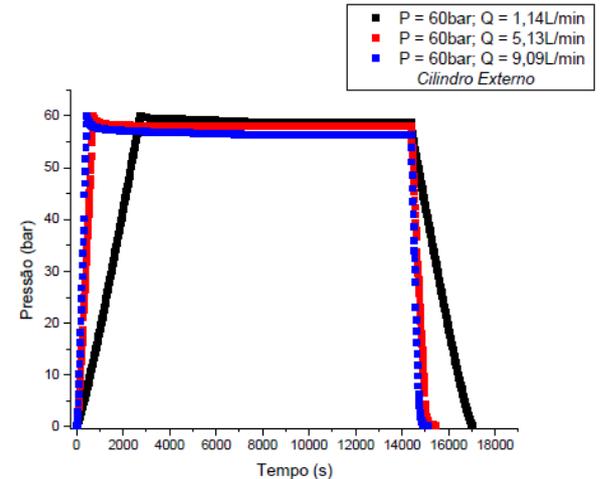


Figura 7. Evolução da pressão no sistema coaxial de armazenamento de gás natural do cilindro externo. Efeito da vazão de alimentação. Pressão de carga de 60 bar.
Massa de carvão = 132 g.

Através das Figuras 4 e 5, observa-se que a pressão de equilíbrio é atingida rapidamente, o que sugere a ocorrência de troca de energia entre os cilindros interno e externo favorecendo uma adsorção mais rápida.

Observa-se também que quanto menor a pressão de carga do cilindro interno, mais próxima da pressão de carga ficará a pressão de equilíbrio, proporcionando uma maior estabilidade do sistema.

Observa-se através das figuras 6 e 7 que independente da pressão e vazão empregadas, a pressão de equilíbrio quase não difere da pressão de carga. Tal fato pode ser explicado por uma possível proximidade de um estado permanente de equilíbrio de adsorção do leito de carvão ativado no cilindro externo, provocado pela disposição do carvão que circunda em formato anelar o cilindro interno, com uma espessura delgada, não havendo gradiente de temperatura entre a camada mais

interna e a mais externa do leito. A troca de energia entre os cilindros interno e externo, resulta numa adsorção uniforme por toda massa de carvão ativado distribuída no leito do cilindro externo.

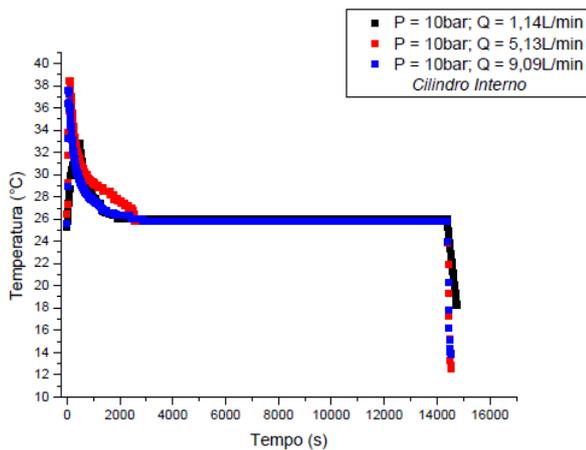


Figura 8. Evolução da temperatura na operação de carga/descarga, no cilindro interno do sistema coaxial de armazenamento de metano por adsorção, para uma pressão de 10 bar.

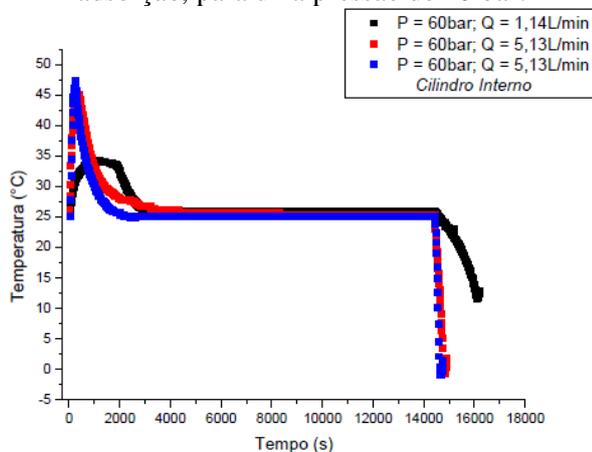


Figura 9. Evolução da temperatura na operação de carga/descarga, no cilindro interno do sistema coaxial de armazenamento de metano por adsorção, para uma pressão de 60 bar.

Observa-se através das Figuras 8 e 9, que foram atingidas maiores e menores temperaturas quando a vazão e a pressão de carga e descarga empregadas foram maiores. A temperatura de equilíbrio, para as duas vazões aplicadas, foi atingida praticamente no mesmo intervalo de tempo, isso sugere a existência de uma compensação na troca de calor entre o cilindro interno e o externo. Ficou claro que o

processo independe das vazões aplicadas na carga do cilindro interno e descarga do externo, as quais foram de mesma magnitude, situadas em mesmas ordens de grandeza.

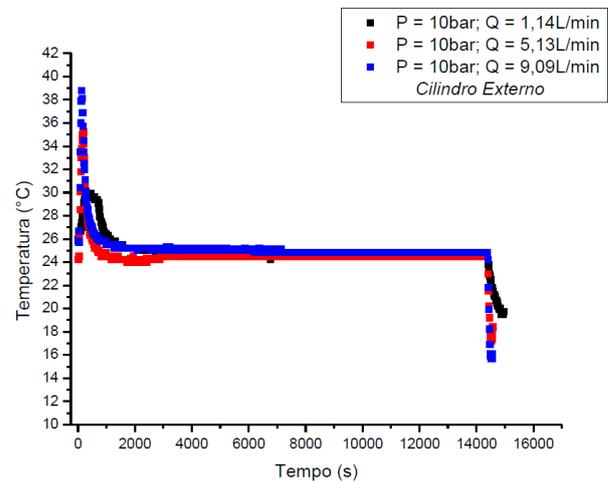


Figura 10. Evolução da temperatura na operação de carga/descarga, no cilindro externo do sistema coaxial de armazenamento de metano por adsorção, para uma pressão de 10 bar.

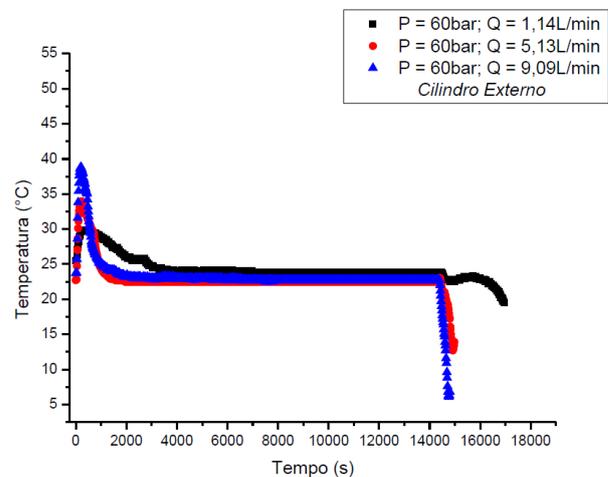


Figura 11. Evolução da temperatura na operação de carga/descarga, no cilindro externo do sistema coaxial de armazenamento de metano por adsorção, para uma pressão de 60 bar.

As Figuras 10 e 11 mostram que o processo independe das da pressão de carga aplicada, sendo sensível a vazão aplicada. A temperatura máxima não chegou a 38°C e a Mínima foi maior que 5°C, isso é explicado pelo arranjo em que se encontra o leito de carvão ativado no cilindro externo, o qual propicia uma distribuição de energia mais



uniforme, e conseqüentemente uma adsorção mais rápida.

3.3 Comparação entre o Sistema Tradicional de Armazenamento de Gás Natural por Adsorção e Sistema Coaxial de Armazenamento de Gás Natural por Adsorção

As evoluções da pressão nos sistemas tradicional e coaxial, para a pressão de carga de 30 bar, nas vazões de 1,14 L/min e 9,09 L/min, são apresentadas pelas Figuras 12 e 13, respectivamente.

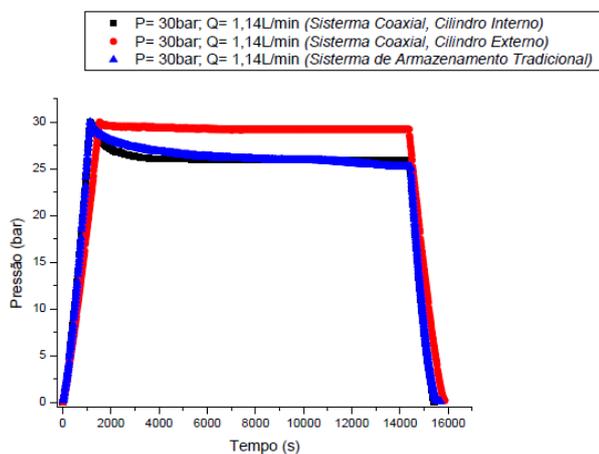


Figura 12. Evolução da pressão no sistema coaxial e tradicional de armazenamento. Pressão de carga de 30 bar. Vazão de 1,14 L/min.

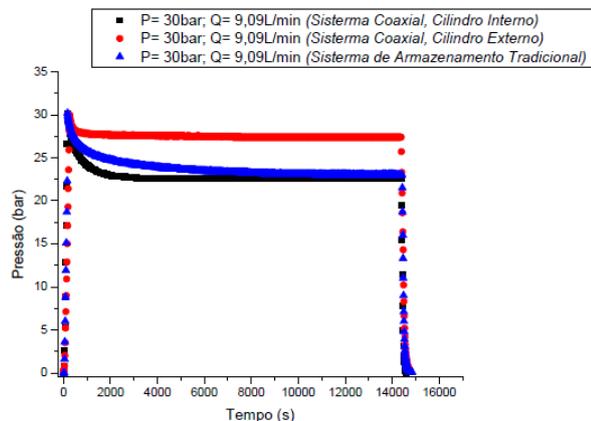


Figura 13. Evolução da pressão no sistema coaxial e tradicional de armazenamento. Pressão de carga de 30 bar. Vazão de 9,09 L/min.

Observa-se através das Figuras 12 e 13 que a pressão de equilíbrio é alcançada mais

rapidamente num sistema com troca de calor, isso ocorre porque o sistema coaxial tem a tendência de se manter próximo a temperatura de carga do sistema, contribuindo para uma adsorção mais rápida.

Observa-se também que a pressão de equilíbrio para o cilindro interno do sistema coaxial atinge menor patamar em comparado com o sistema tradicional, isso ocorre por causa da maior adsorção que ocorre no sistema coaxial.

Do cilindro externo, curva em vermelho, nota-se mais claramente da Figura 12, que a etapa de carga necessitou de mais tempo, numa mesma vazão, para alcançar a mesma pressão de carga, quando comparado às operações nos demais cilindros. Neste processo pode ter ocorrido uma maior adsorção de gás no mesmo intervalo de tempo, necessitando assim de mais tempo e mais gás para que o sistema alcance a pressão de carga estipulada.

O mesmo foi observado na descarga, quando necessitou-se de um tempo maior para descarregar todo o gás adsorvido, já que o volume dessorvido de gás foi maior, numa mesma vazão de descarga.

As evoluções de temperatura nos sistemas tradicional e coaxial, para a pressão de carga de 30 bar, nas vazões de 1,14 L/min e 9,09 L/min, são apresentadas pelas Figuras 14 e 15, respectivamente.

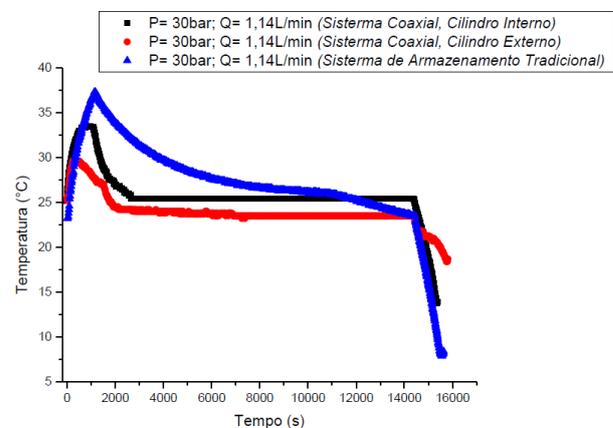


Figura 14. Evolução da Temperatura no sistema coaxial e tradicional de armazenamento. Pressão de carga de 30 bar. Vazão de 1,14 L/min.

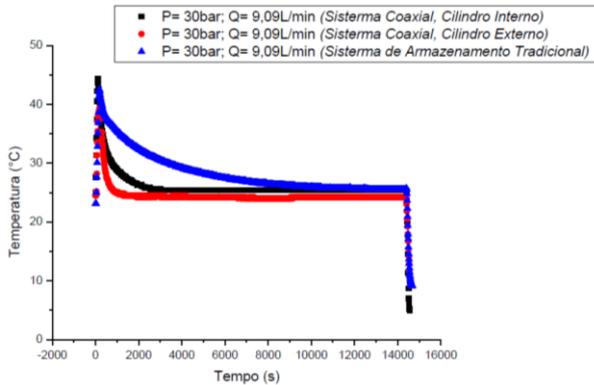


Figura 15. Evolução da pressão no sistema coaxial e tradicional de armazenamento. Pressão de carga de 30 bar. Vazão de 9,09 L/min.

Das Figuras 14 e 15 nota-se que o sistema coaxial atinge o equilíbrio mais rapidamente que o sistema tradicional o que mostra que o calor que está sendo trocado, entre os cilindros interno e externo, favorecendo as etapas de adsorção e dessorção, no processo. Também

dessas figuras, nota-se que a temperatura do cilindro externo não ultrapassou os valores máximos e mínimos alcançados pelo sistema tradicional, o que favoreceu as etapas de adsorção e dessorção, respectivamente.

3.3.1. Quantidades adsorvidas no equilíbrio dos sistemas tradicional e coaxial de armazenamento de gás natural por adsorção: Na sequência das etapas de operação de carga e adsorção do metano no reservatório contendo carvão ativado foram atingidos estados de equilíbrio entre o metano na fase gasosa e aquele adsorvido sobre o carvão ativado. Resultados referentes às quantidades adsorvidas de metano representando o gás natural, para os sistemas tradicional e coaxial de armazenamento de gás natural, assim como o acréscimo em massa de gás adsorvida no leito de carvão ativado para o sistema coaxial, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados da quantidade adsorvida de metano, em carvão ativado, no equilíbrio para os cilindros interno e externo, do sistema coaxial, e sistema tradicional armazenamento de gás natural por adsorção. Massa de carvão 132 g.

Vazão (L/min)	P (bar)	Cilindro		P (bar)	Sistema Tradicional (kg/kg)	Acréscimo em massa adsorvida no Sistema Coaxial		
		Interno (kg/kg)	Externo (kg/kg)			Interno(%)	Externo(%)	
9,09	10	0,04900	10	0,056251	10,2	0,044889	9,16	25,31
9,09	30	0,138291	30	0,138395	30,2	0,101593	36,12	36,22
9,09	60	0,244170	60	0,244489	60,3	0,163696	49,16	49,36
1,14	10	0,052327	10,8	0,05248	-	-	-	-
1,14	30	0,127125	30	0,127864	-	-	-	-
1,14	60	0,212991	60	0,215116	-	-	-	-

Da Tabela 2 verifica-se que a quantidade adsorvida de gás foi fortemente influenciada pela pressão de carga e praticamente

independente da vazão aplicada. Observa-se que mesmo com leito de carvão ativado de massas iguais, a massa de gás adsorvida foi

mais elevada no leito do cilindro externo. Porém, da Equação 2 tem-se que seu cálculo toma como base o número de moléculas adsorvidas, que é proporcional a quantidade de gás alimentado. Quando comparado com o sistema tradicional, se fez necessário alimentar um volume maior de gás no sistema coaxial para atingir a pressão de carga almejada, gerando uma maior massa de gás adsorvida. A Tabela 2, também mostra que se atingiu um acréscimo de massa adsorvida de gás no sistema coaxial, quando comparado ao

tradicional, de cerca de 50 % para a pressão de 60 bar numa vazão de 9,09 L/min, e que esse acréscimo tende a diminuir com a aplicação de uma menor pressão de carga.

3.3.2. Capacidade volumétrica de armazenamento nos sistemas coaxial e tradicional: Resultados referentes à capacidade volumétrica de armazenamento para os sistemas tradicional e coaxial de armazenamento de gás natural, assim como o acréscimo obtido nas operações do sistema coaxial são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultado da capacidade volumétrica de armazenamento para os cilindros interno e externo, do sistema coaxial, e sistema tradicional de armazenamento de gás natural por adsorção.

Cilindro Interno		Cilindro Externo		Sistema Tradicional		Acréscimo em volume da capacidade volumétrica de armazenamento no sistema coaxial		
Vazão (L/min)	P (bar)	$Q_{V/V}^{CI}$ (m ³ /m ³)	P (bar)	$Q_{V/V}^{CE}$ (m ³ /m ³)	P (bar)	$Q_{V/V}^{ST}$ (kg/kg)	$\left(\frac{Q_{V/V}^{CI}}{Q_{V/V}^{ST}} - 1\right)$ Interno(%)	$\left(\frac{Q_{V/V}^{CE}}{Q_{V/V}^{ST}} - 1\right)$ Externo(%)
9,09	10	31,70	10	38,08	10,2	29,95	5,84	27,15
9,09	30	92,42	30	92,34	30,2	75,34	22,67	22,56
9,09	60	172,93	60	173,04	60,3	135,49	27,63	27,71
5,13	10	33,19	10	33,52	10,2	30,42	9,11	10,19
5,13	20	65,46	20	65,50	-	-	-	-
5,13	30	89,52	30	91,58	30,2	75,66	18,32	21,04
5,13	40	116,37	40,1	115,85	-	-	-	-
5,13	60	171,34	60	172,18	-	-	-	-

Nota-se da Tabela 3 que houve um acréscimo na capacidade volumétrica para o sistema coaxial, numa vazão de 9,09 L/min para a pressão de 60 bar, de cerca de 28% quando comparado ao sistema tradicional.

Para fins comerciais do sistema de armazenamento, recomendadas neste trabalho, para a carga do sistema de armazenamento seriam o uso de uma vazão intermediária de

5,13 L/min numa pressão de 30 bar. A capacidade volumétrica de armazenamento do sistema coaxial, quando comparado ao sistema tradicional, acarretou num aumento de 21,04%.

4. REFERÊNCIAS:

MALBRUNOT, P.; VIDAL, D.; VERMESSE, J., Adsorbent helium density measurement and its



effect on adsorption isotherms at high pressure.
Langmuir, **13**, 539-544, 1997.

MATRANGA, K. R.; MYERS, A. L.; GLANDT, E. D., Storage of natural gas by adsorption on activated carbon, *Chemical Engineering Science*, **47**, 7, 1569-79, 1992.

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).