

Universidade Federal da Paraíba

Centro de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

- Mestrado - Doutorado -

ESTUDO EXPERIMENTAL DA DINÂMICA DA CARGA DE GÁS NATURAL EM REATOR TUBULAR

por

Cícero Herbert Teixeira Andrade

*Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Federal da Paraíba
para obtenção do grau de Mestre.*

João Pessoa – Paraíba

Fevereiro, 2009

CÍCERO HERBERT TEIXEIRA ANDRADE

**ESTUDO EXPERIMENTAL DA DINÂMICA DA
CARGA DE GÁS NATURAL EM REATOR TUBULAR**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Pós – Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para a obtenção do Grau de Mestre.

Orientador: Professor José Maurício Alves de Matos Gurgel

A553e Andrade, Cícero Herbert Teixeira.

Estudo experimental da dinâmica da carga de gás natural em reator tubular /
Cícero Herbert Teixeira Andrade. - - João Pessoa: [s.n.], 2009.
65 f.

Orientador: José Maurício Alves de Matos Gurgel.
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CT.

1. Engenharia Mecânica. 2. Gás natural adsorvido. 3. Carga rápida. 4. Tanque
multitubular.

UFPB/BC

CDU: 621(043)

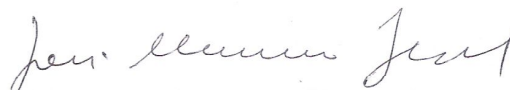
Estudo Experimental da Dinâmica da Carga de Gás Natural em Reator Tubular

por

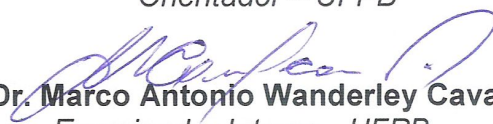
Cícero Herbert Teixeira Andrade

Dissertação aprovada em 20 de fevereiro de 2009

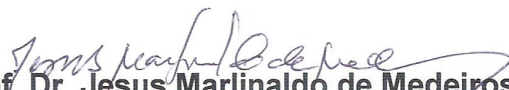
Período letivo 2009.1



Prof. Dr. José Maurício Alves de Matos Gurgel
Orientador – UFPB



Prof. Dr. Marco Antonio Wanderley Cavalcanti
Examinador Interno - UFPB



Prof. Dr. Jesus Marlinaldo de Medeiros
Examinador Externo – IFET- PE



Prof. Dr. Jailson Charles dos Santos
Examinador Externo – URCA - CE

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a Cícero Gomes e Maria Lizete, meus pais, e a minha companheira Márcia Gardênia, pelo apoio e incentivo concedidos durante as minhas formações acadêmicas.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores JOSÉ MAURÍCIO GURGEL e Jailson Charles do Santo, pela orientação e ensinamentos ministrados, sobretudo, pela amizade e estímulo às minhas atividades acadêmicas.

Aos meus amigos Herbert Melo e Márcio Gomes pelo apoio e atenção prestados durante o curso e pelas discussões acerca do tema de dissertação e sugestões dadas no sentido de enriquecer o trabalho.

A todos os professores e funcionários do Laboratório de Energia Solar, pelo apoio dispensado.

Aos funcionários da Coordenação de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pela presteza.

E aos demais que, de alguma forma, contribuíram na elaboração deste trabalho.

ESTUDO EXPERIMENTAL DA DINÂMICA DA CARGA DE GÁS NATURAL EM REATOR TUBULAR

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo analisar experimentalmente a dinâmica de sorção durante processo de carga de gás natural em uma coluna adsortiva, preenchida com carvão ativado, para armazenamento de gás natural. A coluna representa um elemento de um tanque automotivo adsortivo multitubular que permite a circulação do gás através de um trocador de calor externo necessário para a dissipação do calor de adsorção gerado no leito poroso durante o processo exotérmico de carga de gás. Uma bancada experimental foi montada e instrumentada para permitir a obtenção de termogramas no interior da coluna, queda de pressão e vazão mássica do gás. Os resultados experimentais foram comparados com resultados de simulação numérica. Dependendo da vazão aplicada, o tempo de carga desse sistema pode variar entre 50 e 250 segundos. Esses tempos são considerados satisfatórios para condições de carga rápida. Finalmente, os resultados mostram que a velocidade do gás pode variar significativamente, dependendo da pressão e da vazão aplicada.

Palavras-chave: gás natural adsorvido, carga rápida, tanque multitubular.

ESTUDO EXPERIMENTAL DA DINÂMICA DA CARGA DE GÁS NATURAL EM REATOR TUBULAR

ABSTRACT

This work aims to experimentally examine the dynamics of sorption during the loading process of natural gas in an adsorptive column, filled with activated charcoal, for storage of natural gas. The column represents an element of a tank car adsorptive multitubular that allows the movement of gas through a heat exchanger external to the dissipation of heat generated in the adsorption bed during the exothermal porous load of gas. A bench trial was mounted and instrumented for the acquisition of thermograms in the column, the pressure drop and mass flow of gas. The experimental results were compared with results of numerical simulation. Depending on the flow rate applied, the time of loading of the system can vary between 50 and 250 seconds. These times are considered satisfactory for rapid loading conditions. Finally, the results show that the velocity of the gas can vary significantly, depending on the pressure and flow applied.

Keywords – adsorbed natural gas, fast charge, tank multitubular

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiv
NOMENCLATURA.....	xv
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO.....	17
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
CAPÍTULO III - CONCEITOS FUNDAMENTAIS.....	24
3.1. Adsorção.....	24
3.2. Material Adsorvente.....	25
3.2.1. Carvão ativado.....	26
3.3. Gás Natural.....	27
3.4. Equilíbrio da Adsorção.....	28
3.5. Isotermas de Adsorção.....	29
3.6. Dinâmica de Adsorção em uma Coluna.....	31
CAPÍTULO IV - MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1. Materiais.....	33
4.1.1. Adsorvente e Adsorativo.....	33
4.1.2. Modulo de Aquisição de Dados.....	34
4.1.3. Balança Digital.....	34

4.1.4. Anemômetro Digital.....	35
4.1.5. Válvula Redutora de Pressão.....	35
4.1.6. Passadores de Fios.....	35
4.1.7. Coluna de Adsorção.....	36
4.2. Aferição dos Sensores.....	38
4.3. Método Experimental.....	38
4.3.1 Procedimento.....	41
CAPÍTULO V – MODELO MATEMÁTICO.....	42
5.1. Equação da Isotherma de Adsorção.....	47
CAPÍTULO VI – ANÁLISES DOS RESULTADOS.....	50
6.1. Comparação do Sistema de Armazenamento em Coluna Fechada e Coluna Aberta.....	50
6.2. Comparações dos Resultados Experimentais com Numéricos.....	53
6.2.1. – Quantidade Adsorvida de GN.....	54
6.2.2. Perfis de Temperatura no Leito Poroso.....	55
6.3. Velocidade na Saída do Leito Poroso.....	57
6.3.1. Comportamento da Velocidade na Saída do Leito Poroso.....	57
6.3.2. Influência da Velocidade.....	58
CONCLUSÃO.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Esquema de uma partícula de sólido poroso com moléculas adsorvidas (adsorbato) e não adsorvidas (adsortivo) adaptada por Souza (2005).....	25
Figura 3.2 – Evolução das concentrações do adsortivo e do adsorbato. Adaptado por SANTOS (2005).....	29
Figura 3.3 – Classificação das isotermas na adsorção física segundo Brunauer.....	30
Figura 4.1 – Passador de Fios.....	36
Figura 4.2 – Tanque multitubular.....	36
Figura 4.3 – Imagem da coluna de adsorção.....	37
Figura 4.4 – Distribuição dos passadores de fios na coluna de adsorção.....	37
Figura 4.5. – Ciclo de carga da configuração do sistema de armazenamento de GNA proposto.....	38
Figura 4.6 – Esquema da bancada experimental.....	40

Figura 4.7 – Sistema para estudo experimental composto de (1) coluna de adsorção com passadores de fios, (2) computador (interface de aquisição de dados), (3) balança digital, (4) módulo de aquisição de dados e (5) anemômetro digital.....	40
Figura 5.1- Escoamento do gás natural através de uma coluna com carvão ativado.....	43
Figura 5.2 – Quantidade adsorvida absoluta dada pelo ajustes de Unilan (pontos) e pela Eq.5.22. (NETO, 2005).....	49
Figura 6.1 – Perfis de temperatura do leito em função do tempo no ciclo de adsorção em coluna aberta com pressão de 5 bar.....	51
Figura 6.2 – Perfis de temperatura do leito em função do tempo no ciclo de adsorção em coluna fechada com pressão de 5 bar.....	51
Figura 6.3 – Dados da temperatura para o processo de carga em função do tempo obtidos por Neto et al. (2005).....	52
Figura 6.4 - Experimental setup of prototype vessel. Adaptado por Cícero H. T. Andrade.....	53
Figura 6.5 – Quantidade de GNA no ciclo de carga.....	55
Figura 6.6 – Perfis de temperatura ao longo da coluna adsortiva. (a) resultados experimentais e (b) resultados numéricos.....	56
Figura 6.7 - Perfis de velocidades na saída da coluna em função do tempo, com pressão de entrada igual a 5 bar.....	57

Figuras 6.8 – Perfis de temperatura, na região central do leito, e velocidade na saída da coluna de adsorção com pressão de 5 bar e velocidades variando entre 3.2 e 3.0 m/s.....	59
Figuras 6.9 – Perfis de temperatura, na região central do leito, e velocidade na saída da coluna de adsorção com pressão de 5 bar e velocidades variando entre 6.0 e 5.2 m/s.....	59
Figuras 6.10 – Perfis de temperatura, na região central do leito, e velocidade na saída da coluna de adsorção com pressão de 5 bar e velocidades variando entre 8.0 e 6.0 m/s.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Características das Isotermas para Adsorção Física.....	30
Tabela 4.1 – Sumário das Propriedades física do carvão ativado WV1050.....	34
Tabela 4.2 – Dimensões da Coluna de Adsorção.....	37
Tabela 5.1 – Valores das constantes k 's da Eq. 5.22.....	48
Tabela 6.1 – Parâmetros de entrada utilizados nas simulações do processo de carga...	53
Tabela 6.2 - Quantidade de massa de gás natural adsorvida.....	54
Tabela 6.3 – Parâmetros modificados para simulação numérica.....	56

NOMENCLATURA

C	Concentração total na fase fluida (kg/m^3)
C_p	Calor específico (J/kg K)
C_s	Capacidade térmica volumétrica do sólido ($\text{J/m}^3 \text{ K}$)
C_i	Concentração da i -ésima espécie química na mistura (kg/m^3)
D_{ef}	Coefficiente de difusão de massa efetivo (m^2/s)
D_e	Diâmetro externo (figura 4.1)
D_i	Diâmetro interno (figura 4.1)
h	Coefficiente de transferência de calor por convecção ($\text{W/m}^2 \text{ K}$)
L	Comprimento da coluna (m)
p	Pressão (Pa)
p_s	Pressão de saturação (Pa)
q	Concentração de adsorbato no grão (kg/m^3)
\bar{q}	Concentração média volumétrica (kg/m^3)
r	Coordenada radial no grão
R	Raio (m)
R_{gas}	Constante do gás (J/kg K)

t	Tempo (s)
T	Temperatura (K)
u	Velocidade intersticial (m/s)
U_g	Coeficiente global de transferência de calor na parede da coluna (W/m ² K)
V	velocidade do fluido superficial
x	Coordenada axial na coluna

Letras gregas

α	Difusividade térmica (m ² /s)
β	Coeficiente de expansão térmica (K ⁻¹)
ε	Porosidade do leito
λ	Condutividade térmica (W/ m K)
μ	Viscosidade do fluido (kg/ m s)
ν	Viscosidade cinemática (m ² /s)
ρ	Massa específica (kg/m ³)

Subscritos

∞	Relativo às condições ambientes.
0	Relativo à condição inicial
e	Relativo à superfície externa.
f	Relativo à fase fluida.

i	Relativo à superfície interna.
in	Relativo à entrada da coluna.
p	Relativo ao grão.
S	Relativo à fase sólida.
s	Relativo à saturação.
w	Relativo à parede da coluna.

Sobrescritos

*	Relativo ao Equilíbrio de adsorção
---	------------------------------------

Adimensionais

Nu	Número de Nusselt
Pe	Número de Peclet
Pr	Número de Prandtl
Re	Número de Reynolds

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Com o avanço tecnológico, pesquisas sobre a questão energética foram sendo ampliadas e os estudos nas mais diferentes áreas tornaram possíveis o desenvolvimento e aplicação de fontes alternativas de suprimento energético. O interesse pelas questões ambientais estimula novas pesquisas em fontes alternativas de energia, destacando-se dentre elas, o gás natural. A evolução do uso do gás acompanhou a evolução da humanidade e atualmente este produto começa a conquistar espaço em diferentes segmentos de mercado (CARVALHO, 2006).

O gás natural (GN), comumente representado pelo seu composto de maior concentração, o metano, que constitui cerca de 90% em volume, é um recurso natural não-renovável disponível em grandes quantidades. Sua forma de armazenamento tem exigido uma tecnologia de compressão a alta pressão, que possui custo elevado (MOTA *et al.*, 1997), uma vez que a tecnologia de armazenamento de gás natural comprimido (GNC) requer cilindros pesados para garantir a segurança devido a alta pressão de compressão (165 - 200 bar).

O elevado custo de transporte do GN representa uma característica desvantajosa na sua utilização. Atualmente existem dois meios de transporte de GN, restringindo grandemente sua versatilidade em relação ao petróleo. Estas duas formas de transporte são através de gasodutos ou mediante tanques metaneiros. Ambas as formas de transporte requerem tecnologia específica e geralmente de alto custo, pois, para escoar GN nos dutos é preciso manter uma pressão constante ao longo da linha mediante

estações de compressão. Além disso, gasodutos requerem diâmetros maiores para movimentar a mesma quantidade de energia equivalente em petróleo. (NETO, 2005)

Uma tecnologia bastante promissora para estocagem do gás natural a uma pressão relativamente baixa (40bar) é o sistema de armazenamento por adsorção. A considerável redução da intensidade da pressão interna nos reservatórios reduz a espessura da parede dos cilindros de armazenamento possibilitando uma maior versatilidade ao projeto do tanque de estocagem.

Estudos oriundos da literatura especializada descrevem problemas quanto à utilização dessa tecnologia, comprometendo o desempenho do sistema GNA e, conseqüentemente, inviabilizando sua aplicação (SOUZA, 2005).

A adsorção é um processo exotérmico, onde um apreciável aumento de temperatura (calor de adsorção) é produzido durante o carregamento de um reservatório com material adsorvente em seu interior. (MENON E KOMARNENI, 1998)

A possibilidade de um sistema de armazenamento de GNA foi ativamente pesquisada nos últimos anos. No entanto, controlar efetivamente o efeito térmico resultante do calor de adsorção no processo de carga de GNA é até hoje um gargalo para o desenvolvimento de veículos com tecnologia de armazenamento de GNA. (Yang *et al.* 2004). Este efeito térmico, devido ao processo exotérmico, influencia diretamente no tempo de carga do sistema de armazenamento de GNA.

SANTOS (2005) propôs uma configuração alternativa de armazenamento de GNA em um vaso preenchido com carvão ativado. A configuração do sistema consiste da recirculação do gás não adsorvido entre o tanque e um trocador de calor externo a fim de eliminar o calor de sorção gerado no processo e diminuir o tempo de carga.

Este trabalho tem como objetivo analisar experimentalmente a dinâmica de carga de um sistema alternativo de armazenamento de gás natural adsorvido em um elemento de um tanque multibubular aberta para atmosfera em condições semelhantes à configuração do sistema com recirculação proposta por SANTOS (2005).

No capítulo II é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o estudo da dinâmica de adsorção em leito poroso, aplicada ao processo de armazenamento do gás natural adsorvido. No capítulo III aborda conceitos fundamentais de adsorção e as características gerais dos principais tipos de adsorventes utilizados em processos industriais. O capítulo IV apresenta a modelagem matemática da dinâmica da coluna,

utilizado para comparações com os resultados experimentais. O capítulo V apresenta o detalhamento da bancada experimental construída a fim de estudar o processo de carga de GNA. No capítulo VI apresenta as discussões e comparações acerca dos resultados experimentais e numéricos. Assim como, fatores que influenciam a transferência de calor e massa dentro da coluna. Por fim, as conclusões pertinentes à análise geral dos resultados obtidos, bem como, sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Vários estudos têm sido desenvolvidos acerca de carga e descarga em vasos de gás natural adsorvido.

TALU e CHANG (1996) realizaram um estudo do impacto do calor de dessorção na descarga de vasos de GNA. Observaram que para uma vazão de descarga da ordem de 15 l/min, uma queda na temperatura média no leito, aproximadamente 26°C, foi registrada, com uma perda no desempenho da ordem de 25% da capacidade isotérmica. Dessa forma, os autores propuseram uma modificação na direção do escoamento de descarga, de axial para radial, através da inserção de um tubo perfurado no centro do tanque. Essa nova configuração reduziu sensivelmente a queda de temperatura no tanque e a perda de desempenho do vaso de GNA.

VASILIEV *et al.* (2000) utilizaram um modelo bidimensional para analisar o comportamento dinâmico de um vaso de GNA validado através de resultados experimentais dos próprios autores. A fim de melhorar a performance de carga, propuseram uma configuração de reservatório em forma de feixe constituído de vários vasos de GNA regenerados por tubos de calor.

MOTA (2000) realizaram um estudo de viabilidade técnica da utilização dos gases de exaustão de um motor de combustão interna na regeneração de vasos de GNA. E propuseram a utilização de um vaso constituído de uma região externa anular (camisa) através da qual o gás de exaustão, a alta temperatura, pode escoar e fornecer a energia necessária à regeneração do leito. Os resultados apresentados mostraram que o

vaso de GNA pode atingir performances próximas das obtidas para o caso de operação isotérmica.

PUPIER *et al.*, (2004) analisaram o efeito de operações cíclicas na estocagem de gás natural adsorvido através de experimentos onde o vaso de armazenamento é submerso num trocador de calor, a fim de eliminar os efeitos indesejáveis do calor de sorção. Usaram água como fluido de trabalho no trocador de calor. Segundo os autores, o número de ciclos necessários para conseguir um estado estável de trabalho, depende da composição do gás natural e do modo de trabalho dinâmico selecionado para a operação do ciclo.

BASUMATARY *et al.*, (2004) analisaram, numericamente, a relação entre a taxa de carga, o aumento da temperatura do leito, o processo de transferência de calor e o resfriamento do cilindro, durante o processo de carga em vaso de armazenamento de GNA em carvão ativado, através de um modelo bidimensional. Concluíram que o tempo de carga pode ser reduzido pelo aumentando a taxa de carga, porém o pré-resfriamento do metano será pré-requisito para limitar o aumento de temperatura no leito, aproximadamente 365K.

YANG *et al.*, (2005), através de exemplos comparativos, estudaram experimentalmente o efeito térmico da performance do sistema de GNA durante a descarga, com um trocador de calor, em forma de U, dentro do tanque de armazenamento para aquecê-lo. Utilizaram água quente no trocador de calor e carvão ativado, de endocarpo de coco produzido por Shanghai Activated Carbon Ltd, como adsorvente. Observaram que a temperatura aumenta rapidamente num curto intervalo de tempo após a carga rápida do metano dentro do vasilhame de armazenamento. Este período só durou não mais que 1% de todo o processo de carga. Os mesmos observaram para a descarga com a queda drástica de temperatura. Os Autores concluíram que sem o trocador de calor, a região central do leito adsorvente sofre sérias flutuações de temperatura, devido ao calor de dessorção. Drásticas mudanças de temperatura ocorrem durante um curto intervalo de tempo do estado inicial de descarga, no qual a maioria do GNA foi descarregado. Com o trocador de calor reduziram a queda de temperatura e aceleraram o processo de descarga.

NETO *et al.*, (2005) apresentaram resultados de um estudo teórico e experimental de ciclos de carga e descarga em um tanque de armazenamento de GNA com um tubo concêntrico perfurado para alimentação e descarga de gás no cilindro.

Usaram como adsorvente o carvão ativado Westvaco WV1050. Utilizaram um modelo matemático adicionado com uma equação do Virial, equação de equilíbrio termodinâmico. Os resultados numéricos obtidos apresentaram boa concordância com os dados experimentais. Porém, os valores numéricos do comportamento da temperatura no leito apresentaram uma diferença significativa comparados com os experimentais.

Na literatura, muitas pesquisas investigam a melhor forma de eliminar os efeitos indesejáveis do calor de sorção nos processos de carga e descarga do sistema de armazenamento de gás natural adsorvido. Alguns autores propuseram e utilizaram acessórios capazes de melhorar a transferência de calor com aletas, tubo perfurado no centro (TALU e CHANG, 1996), tubo de calor (VASILIEV *et al.* 2000), camisa externa (MOTA, 2000), trocador de calor (YANG *et al.*, 2005) no vaso de armazenamento.

A dissipação do calor de adsorção gerado nos processos de carga é uma questão bastante preocupante para o desempenho do sistema de armazenamento de GNA. Todo calor gerado no sistema é dissipado por condução. A baixa condutividade térmica efetiva do adsorvente e o baixo coeficiente de transferência de calor global na parede tornam a dissipação do calor de adsorção de forma muito lenta, reduzindo a capacidade de adsorção do adsorvente.

SANTOS (2005) apresenta um estudo numérico da dinâmica de adsorção em leito fixo, com aplicação à sistemas de armazenamento de gás natural. Duas configurações de leito poroso em forma de coluna foram estudadas: coluna aberta e coluna fechada. Para descrição da cinética de adsorção no adsorvente, um modelo monodisperso foi utilizado. Um código computacional foi desenvolvido para resolver o sistema de equações que descreve a dinâmica da coluna. Os resultados numéricos obtidos do modelo de coluna mostraram que a configuração de coluna fechada é inadequada para aplicação em sistemas de GNA de carga rápida, em função de sua ineficiência na dissipação do calor de adsorção. Um novo sistema para carga e descarga de um vaso de GNA, baseado na configuração de coluna aberta, foi proposto com o objetivo de diminuir os efeitos do calor de adsorção sobre a performance do sistema. A configuração do sistema consiste da recirculação do gás não adsorvido entre o vaso de GNA e um trocador de calor externo a fim de eliminar o calor de sorção gerado no processo e diminuir o tempo de carga. Os resultados numéricos obtidos mostraram que o tempo de carga desse novo sistema pode variar entre 50 e 250 segundos dependendo da vazão aplicada.

O presente trabalho contribui no sentido de viabilizar uma nova configuração para aperfeiçoar a dissipação do calor de sorção e diminuir os tempos de carga de um sistema de armazenamento de GNA através da convecção forçada fluido-sólido em coluna aberta.

CAPÍTULO III

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

3.1. ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno que ocorre quando uma superfície sólida (adsorvente) é exposta a um fluido (adsortivo). Um campo de força é gerado pelo desequilíbrio eletrostático, decorrente da irregularidade da superfície sólida, a nível molecular. Dependendo do tipo de forças que regem o fenômeno, pode-se classificar como: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

A adsorção física ocorre devido a um sistema intermolecular de forças de Van der Waals e forças eletrostáticas que geram, entre a superfície do adsorvente e a molécula do adsorbato, energia de atração e repulsão.

A adsorção química resulta de uma interação intensa entre o adsorvente e o adsortivo. Nela ocorrem ligações iônicas entre as moléculas de adsorvente e de adsorbato.

A substância acumulada no meio poroso (adsorvente) é definida como adsorbato, já o material que geralmente se encontra em fase gasosa e é capaz de ser adsorvido é definido como adsortivo (SOUZA, 2005). Essa classificação é ilustrada na figura 3.1.

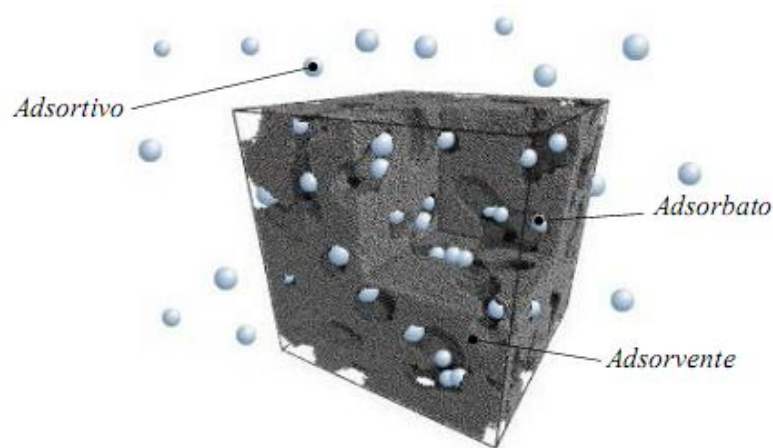


Figura 3.1 - Esquema de uma partícula de sólido poroso com moléculas adsorvidas (adsorbato) e não adsorvidas (adsorvente) adaptada por Souza (2005)

3.2. MATERIAIS ADSORVENTES

O requisito para capacidade de adsorção adequada restringe a escolha de adsorventes de microporos com diâmetros de poro variando de alguns Ångstroms para algumas dezenas de Ångstroms. Adsorventes altamente porosos com área interna por unidade de volume muito grande são preferidos para aplicação nos processos industriais. Os materiais adsorventes subdividem-se nos adsorventes tradicionais tais como a sílica gel, alumina ativada e carvão ativado e nos adsorventes, tipo peneira molecular, tal como a zeólita.

A sílica gel é amplamente usada como dessecante por causa da alta capacidade de adsorção por água (~ 0,4 g/g) e facilidade em regeneração (~ 150°C, comparada com 350°C para regeneração de zeólitas), sua superfície pode ser modificada por reação, ou enxertando, com uma camada monomolecular de ligante orgânico. Estas sílicas gel modificadas estão sendo aplicadas em um número crescente de aplicações em cromatografia¹ (YANG, 2003). Os adsorventes comerciais de sílica gel são mesoporos,

¹ Técnica para separação dos componentes de uma mistura fluida, geralmente líquida ou gasosa, e que se baseia na adsorção ou partição seletiva de cada um desses componentes por duas fases imiscíveis em contato, uma das quais estacionária e a outra, móvel.

isto é, com poros, geralmente, maior que 20 Å. A formação de sílica gel pode ser por polimerização² de ácido silícico ou agregação de sílica coloidal.

A alumina ativada também é extensamente usada como um dessecante tendo as mesmas vantagens de uso da sílica gel. Diferentemente da sílica gel, que é amorfa, alumina ativada é cristalina. Em temperaturas elevadas, a capacidade adsortiva da alumina ativada torna-se maior que a da sílica gel e por isso já foi muito utilizada na desumidificação de ar e correntes de gases à alta temperatura. A produção comercial de alumina ativada é exclusivamente apresentada por desidratação ou ativação térmica de alumínio trihidrato, $\text{Al}(\text{OH})_3$.

As zeólitas são alumino-silicatos porosos formadas em redes cristalinas. Sua estrutura agrupa tetraedros de SiO_4 e AlO_4 através do compartilhamento de átomos de oxigênio. Cristais de zeólita sintéticos são pequenos (1~10 μm) e frágeis para utilização prática, de forma que eles são frequentemente aglomerados em grãos macroporosos bem caracterizados oferecendo uma estrutura de dupla porosidade: macroporos e microporos.

Uma descrição mais detalhada destes tipos de adsorventes pode ser encontrada facilmente em Ruthven (1984) e Yang (2003).

3.2.1. Carvão ativado

O carvão ativado é normalmente produzido a partir da decomposição térmica de material carbonáceo em faixa de temperatura intermediária (400-500°C) seguido por um processo de ativação a temperaturas elevadas (700-1100°C) (Ruthven, 1984). A porosidade³ e a área superficial são criadas pelo processo de ativação. O carvão ativado criado pelo processo de ativação é usado, primeiramente, por processo de adsorção de gás e vapor (YANG, 2003, p79-80).

2 Processo em que duas ou mais moléculas de uma mesma substância, ou dois ou mais grupamentos atômicos idênticos, se reúnem para formar uma estrutura de peso molecular múltiplo do das unidades iniciais e, em geral, elevado.

3 Porosidade é a medida de espaços vazios existentes num material. A determinação da porosidade de um material sólido pode fornecer informações relevantes sobre a desagregação das multi-unidades, dissolução, adsorção e difusão de substâncias ativas.

O processo de ativação é decisivo para obter a distribuição do tamanho do poro. A estrutura porosa do carvão ativado pode ser classificada conforme seus diâmetros:

- Macroporos ($d > 500 \text{ \AA}$)
- Mesoporos ($20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$)
- Microporos ($d < 20 \text{ \AA}$)

Essa classificação é recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) e foi desenvolvida com uma grande variedade de sólidos porosos, com base na adsorção de nitrogênio em seu ponto normal de ebulição.

Os poros maiores são chamados de poros de transporte e os menores são chamados de poros de adsorção.

A superfície do carvão é essencialmente apolar, embora uma leve polaridade possa surgir devido à oxidação da superfície do adsorvente. Assim, o carvão apresenta características opostas em relação à sílica gel com afinidade para adsorção de compostos orgânicos apolares (hidrocarbonetos saturados), não sendo capaz de adsorver compostos polares tais como a água. Dessa forma, o carvão ativado é largamente utilizado na adsorção de compostos orgânicos. Algumas das aplicações do carvão ativado são: a descoloração do açúcar, purificação da água e do ar e estocagem de gás natural. (SANTOS, 2005)

3.3 GÁS NATURAL

O Gás Natural é uma fonte de energia limpa, de origem fóssil, encontrada nas camadas mais profundas no subsolo e procedente da decomposição da matéria orgânica espalhada entre os estratos rochosos. Constituído, principalmente, por metano, o gás natural é um produto incolor, inodoro e mais leve que o ar, dissipando-se rapidamente em caso de vazamento. Além disso, não é tóxico, apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio, dióxido de carbono e compostos de enxofre. Tornando uma fonte alternativa de energia ecológica, não poluente e não precisa ser atomizado para

queimar. Isso resulta numa combustão limpa, com reduzida emissão de poluentes e melhor rendimento térmico, o que possibilita redução de despesas com a manutenção e melhor qualidade de vida para a população (NÓBREGA, 2001).

O gás natural apresenta várias aplicações como no setor industrial (cerâmica, siderúrgica, petroquímica, fertilizantes), gás veicular (combustível para automóveis), gás domiciliar (aquecimento ambiental) e termoelétrica (cogeração de energia).

3.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Quando um adsorvente está sujeito a uma adsorção com concentração inicial $C_A(t=0)$, conforme ilustrado na Fig. 3.2. Nesse instante, o fenômeno de adsorção iniciará, originando um aumento da concentração q_A de adsorbato acumulado na superfície do adsorvente. A troca adsorptiva permanece ativa por um determinado tempo onde simultaneamente moléculas são acumuladas na superfície do adsorvente ou liberadas da superfície. Entretanto, após algum tempo t_2 , valores constantes $C_{A,Eq}$ e $q_{A,Eq}$ são obtidos e o número de moléculas que se acumulam na superfície iguala-se ao número de moléculas que deixam a superfície. Este estado de equilíbrio é denominado equilíbrio de adsorção e as concentrações $C_{A,Eq}$ e $q_{A,Eq}$ são conhecidas como concentrações de equilíbrio. (SANTOS, 2005).

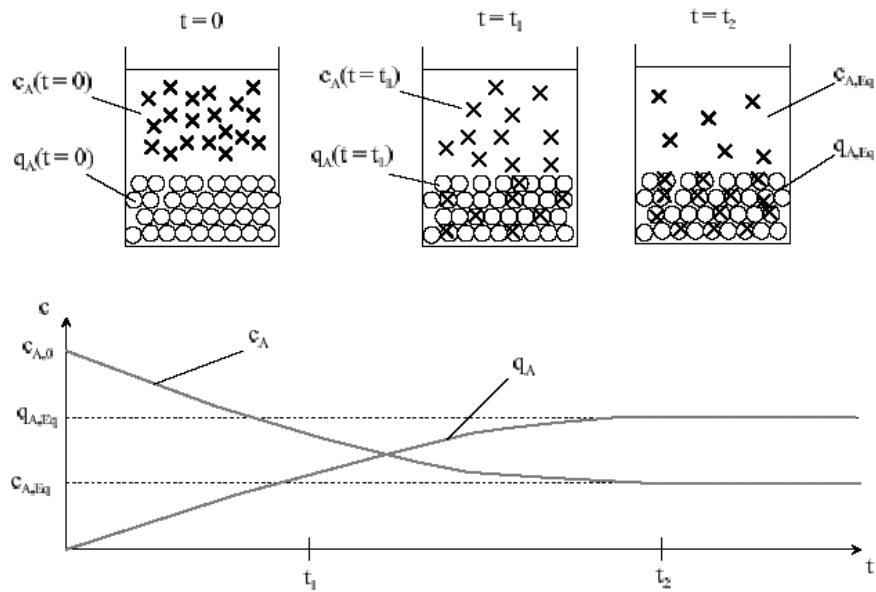


Figura 3.2 - Evolução das concentrações do adsorvente e do adsorbato. Adaptado por Santos (2005).

3.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Isotermas são curvas de temperatura constante, construídas com base na observação do comportamento de um fluido que passa através de um dado adsorvente, empacotado dentro de uma coluna. A partir do comportamento da isoterma é possível obter informações sobre a afinidade de um adsorvente para um adsorbato particular, como também, sobre as suas formas, obter uma medida semi-quantitativa da superfície do adsorvente coberta pelo adsorbato. A concentração de um único adsorbato pode-se ser determinada por duas propriedades independentes: temperatura do substrato sólido (T_S) e a pressão do adsorvente (p^*). Nesse caso, a concentração de adsorbato, q^* , é definida pela seguinte relação:

$$q^* = f(p^*, T_S) \quad (3.1)$$

A isoterma de adsorção é expressa pela simplificação da equação 3.1, atribuindo à temperatura constante.

$$q^* = f(p^*)_{T_s} \quad (3.2)$$

Para valores de temperatura abaixo da temperatura crítica do gás (-82,4°C para o CH₄) (SOUZA, 2005), tem-se um valor relativo de pressão:

$$q^* = f\left(\frac{P^*}{P_s}\right)_{T_s} \quad (3.3)$$

Segundo Santos (2005), as isotermas para adsorção física se dividem em cinco classes (Fig.3.3). Sendo caracterizadas de acordo com a Tab 3.1:

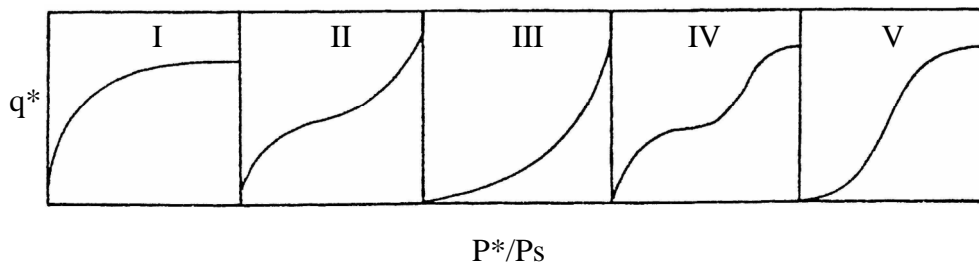


Figura 3.3 – Classificação das isotermas na adsorção física segundo Brunauer.

Tabela 3.1 – Características das Isotermas para Adsorção Física

Características das Isotermas	
I	Isotermas para adsorventes em que os tamanhos dos poros não são muito maiores do que o diâmetro das moléculas de adsorbato (Ruthven, 1984).
II	Formação de múltiplas camadas de moléculas adsorvidas na superfície do sólido
III	Unicamente observadas em adsorventes com ampla faixa de tamanho dos poros. Semelhante ao tipo II divergente apenas as forças das interações gás-sólido.

VI Formação de duas camadas superficiais numa superfície plana ou na parede de um poro mais largo do que o diâmetro da molécula de adsorbato.⁴

V Fortes efeitos de atração intermoleculares⁵.

3.6. DINÂMICA DE ADSORÇÃO EM UMA COLUNA

O escoamento de fluidos dentro de leitos compactos resulta num fenômeno complexo em função das transferências de massa e de calor que ocorrem como também pela tortuosidade presente no meio. As viscosidades dos fluidos e os obstáculos do meio poroso provocam resistências a estas transferências ocasionando uma perda de carga inevitável.

Em nível da coluna, os estudos para um grão não são suficientes para descrição do fenômeno e assim necessita-se o aprofundamento da análise segundo dois tipos distintos de transferência de massa: a cinética de adsorção em nível de grão e o escoamento dentro da coluna que é denominada dinâmica de adsorção em nível da coluna. Os fatores que desempenham um papel importante na cinética global de uma coluna compreendem, portanto os fatores relevantes na cinética do adsorvente assim como os fatores relevantes na transferência que ocorre no meio poroso.

Segundo Santos (2005), o processo adsorptivo, em uma coluna tendo carvão ativado com adsorvente e gás natural com adsorptivo, se dá da seguinte forma:

- Inicialmente o adsorbato escoava através dos poros intergranulares caracterizado pelo processo convectivo-difusivo;
- Em seguida, o adsorbato entra em contato com os grãos adsorventes e uma parte do fluido começa a preencher os macroporos dos grãos;
- Posteriormente ao preenchimento, o fluido se difunde dentro dos macroporos (difusão macroporosa);

⁴ RUTHVEN, 1984, pg 49.

⁵ *Ibid.*, pg 49.

- Em seguida, ocorre o preenchimento dos microporos;
- Finalmente, o fluido se difunde nos microporos e logo que chega à superfície dos mesmos, onde é retido (fixação das moléculas à superfície). A adsorção física ocorre.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, será descrito a configuração do sistema de armazenamento de gás natural adsorvido proposto, mostrando detalhes da construção da bancada experimental. Descrevendo os materiais e os dispositivos desenvolvidos para medição utilizados.

4.1. MATERIAIS

Nesta seção será descrito os materiais utilizados: adsorvente, adsortivo, equipamentos de medição e outros dispositivos.

4.1.1. Adsorvente e Adsortivo

O adsorvente utilizado no experimento foi o carvão ativado *Mead-Westvaco*, de notação WV 1050 na forma de grãos 10x50 *mesh*. As propriedades físicas do carvão WV1050 encontram-se na Tab. 4.1.

Tabela 4.1 – Sumário das Propriedades física do carvão ativado WV1050

Propriedades Físicas do Carvão WV1050	
Área Superficial Específica [m ² /g]	1615
Volume Total de Poros [cm ³ /g]	1,038
Volume de Microporos [cm ³ /g]	0,761
Tamanho Médio de Poros [Å]	25
Volume Específico de Sólidos [cm ³ /g]	0,419
Porosidade da Partícula	0,713

Fonte: Neto (2005).

Gás natural veicular de uso automotivo armazenado em cilindro específico foi utilizado como adsorvivo.

4.1.2. Módulo de Aquisição de Dados

Os sensores utilizados para captação de temperatura dentro da coluna foram conectados ao módulo de aquisição de dados da marca Hottinger Baldwin Messtechnik (HBM) modelo SPIDER 8 com 8 canais de entrada paralelos. O módulo permite uma taxa de medição de 9600 valores por segundo em cada canal. Um computador foi conectado ao módulo para armazenar os dados registrados através do software Catman® Profissional.

4.1.3. Balança Digital

Foi utilizada uma Balança Eletrônica de Precisão – Modelo Belmark K30, com sensibilidade de 0,5g, para medir a massa de carvão ativado e a massa de gás natural adsorvido. A balança transfere os dados obtidos para um computador via porta USB.

4.1.4. Anemômetro Digital

O anemômetro digital de marca Delta OHM modelo HD 2103.2 foi utilizado para medir a velocidade do gás natural na saída da coluna. O mesmo foi conectado ao computador para armazenar os dados registrados.

O instrumento HD 2103.2, é um “registrator de dados” (datalogger). Ele pode armazenar até 38.000 amostras que podem ser transferidos do instrumento conectado a um computador, através de uma porta serial padrão RS232C, ou transferir as medições obtidas em tempo-real para um computador via porta serial RS232C. Ele utiliza sondas de fio quente para medir a velocidade dentro de tubulações e aberturas.

4.1.5. Válvula Redutora de Pressão

A válvula redutora de pressão foi utilizada para controlar a pressão de entrada na coluna de adsorção. A válvula reduz para pressões entre 1 a 5 bar. Uma válvula que reduza a pressão para uma faixa de 1 a 40 bar não encontrou disponível.

A válvula utilizada reproduz, para estudo, condições suficientes para demonstrar a viabilidade da configuração proposta de armazenamento de GNA.

4.1.6. Passadores de Fios

Os passadores de fios utilizados nesta análise foram desenvolvidos para instalar sondas de temperatura no interior da coluna de adsorção. O passador de fios, Fig. 4.1, consiste em um canal cilíndrico de latão, com uma das extremidades cônica, contendo uma borracha macia e impermeável, e a outra é rosqueado. O fio passa pelo centro da borracha, atravessando todo o canal e por um furo traspassante, de ponta a ponta, de um parafuso. O parafusado é rosca na rosca interna da outra extremidade do canal. Na medida em que vai parafusando, o parafuso empurra a borracha vedando as extremidades do canal.



Figura 4.1 – Passador de Fios

4.1.7. Coluna de Adsorção

A bancada experimental montada foi instrumentada e é composta de um elemento do tanque multitubular com carvão ativado, na qual é referida neste trabalho como coluna de adsorção de acordo com a Figura 4.2.

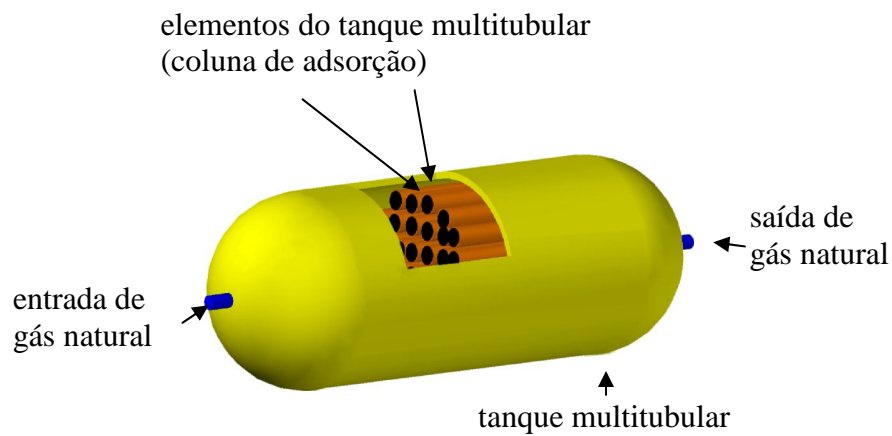


Figura 4.2 – Tanque multitubular

O material utilizado na confecção da coluna é o cobre. As dimensões são mostradas na Tab. 4.2 e a Fig 4.3 ilustra a coluna de adsorção.



Figura 4.3 – Imagem da coluna de adsorção

Tabela 4.2 – Dimensões da Coluna de Adsorção

Dimensões [mm]	
Comprimento	400
Diâmetro Interno	20
Diâmetro Externo	22
Espessura da Parede	1

A coluna foi adaptada com quatro passadores de fios para instalar sensores de temperatura (PT 100) no centro da coluna para obter termogramas no interior da coluna. Os passadores são distribuídos através da coluna conforme o esquema da Fig.4.4. Nas extremidades da coluna (entrada e saída) dispõem de filtros para evitar que o carvão ativado seja arrastado para fora da coluna pelo gás.

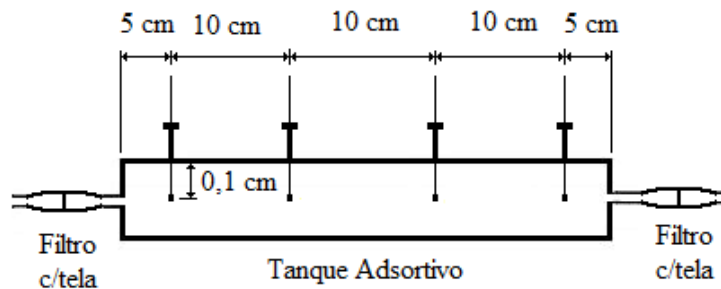


Figura 4.4 – Distribuição dos passadores de fios na coluna de adsorção.

4.2. AFERIÇÃO DOS SENSORES

Os sensores de platina (PT 100) utilizados foram aferidos pelo módulo de aquisição de dados. Cada sensor foi conectado a um canal do módulo que fez a verificação da temperatura registrada pela mesma, em um ambiente com temperatura controlada.

4.3. MÉTODO EXPERIMENTAL

A configuração do sistema envolve a convecção forçada entre os grãos adsorventes e o adsorvido, de forma a se obter altas taxas de transferência de calor dentro do tanque multitubular.

A Fig. 4.5 mostra o ciclo de carga da configuração sugerida. O gás natural entra no tanque a temperatura do reservatório. Pelo fato do processo de adsorção ser exotérmico, o calor de adsorção aumenta a temperatura dentro do tanque, conseqüentemente, a capacidade de adsorção diminui. Um compressor força a recirculação do gás aquecido, através de um trocador de calor onde todo calor de adsorção é eliminado. Finalmente o gás resfria e retornar ao reator.

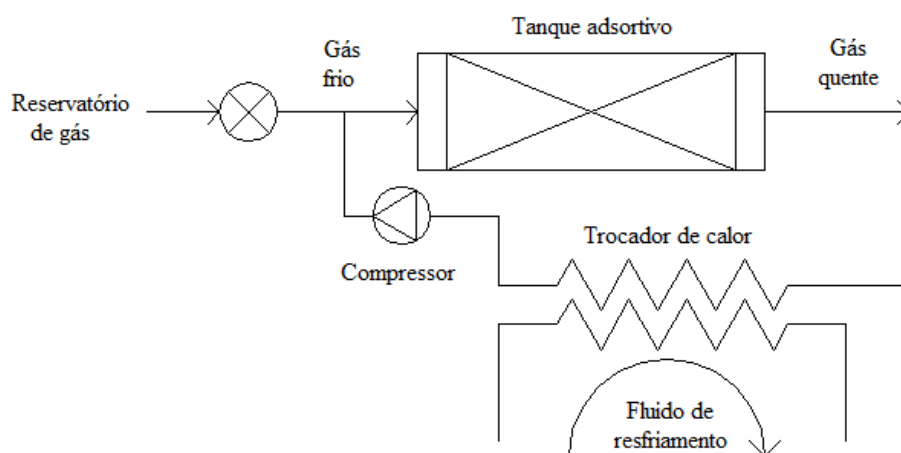


Figura 4.5. – Ciclo de carga da configuração do sistema de armazenamento de GNA proposto.

Uma bancada foi montada com um compressor de membrana que foi modificado e adaptado para trabalhar à pressão de 2 bar. Porém, de acordo com a isoterma do carvão ativado (WV1050), a essa pressão, a capacidade de adsorção é de 0,017 g/g não sendo um resultado irrelevante para aplicações em armazenamento de gás natural adsorvido.

A pressão na coluna é limitada pelo compressor, não podendo trabalhar com pressões mais altas. Um compressor que trabalha em faixas de pressões mais altas (40bar) não estava disponível.

Uma configuração análoga à sugerida sem o compressor e o trocador de calor foi desenvolvida.

A bancada experimental foi montada com uma coluna que representa um elemento do tanque multitubular aberta para a atmosfera, o que reproduz, para estudo, condições análogas à configuração do sistema proposta de recirculação através de um compressor e com um trocador de calor.

A função do compressor e do trocador de calor na configuração proposta é, respectivamente, forçar a recirculação e resfriar o gás quente da saída para entrada do tanque obtendo uma temperatura constante na entrada e uma convecção forçada no leito. Na bancada experimental montada, a temperatura de entrada é mantida constante e a o fluxo de gás no leito permite a convecção forçada.

A bancada experimental montada foi instrumentada e é composta de uma coluna de adsorção, com carvão ativado, confeccionada com tubo de cobre, filtros em tela nas extremidades e quatro passadores de fios ao longo da coluna. Sensores de platina foram posicionados no eixo longitudinal interno do centro da coluna para obtenção de termogramas no interior da coluna. Uma balança digital, um anemômetro digital e uma válvula redutora de pressão foram utilizadas, respectivamente, para registrar os dados referentes a massa de carvão ativado e gás, para medir a velocidade na saída da coluna e para reduzir a pressão do cilindro de abastecimento de gás.

O esquema da configuração montada é mostrado na Fig.4.6 e a Fig. 4.7 ilustra mais detalhadamente o sistema experimental identificando cada componente.

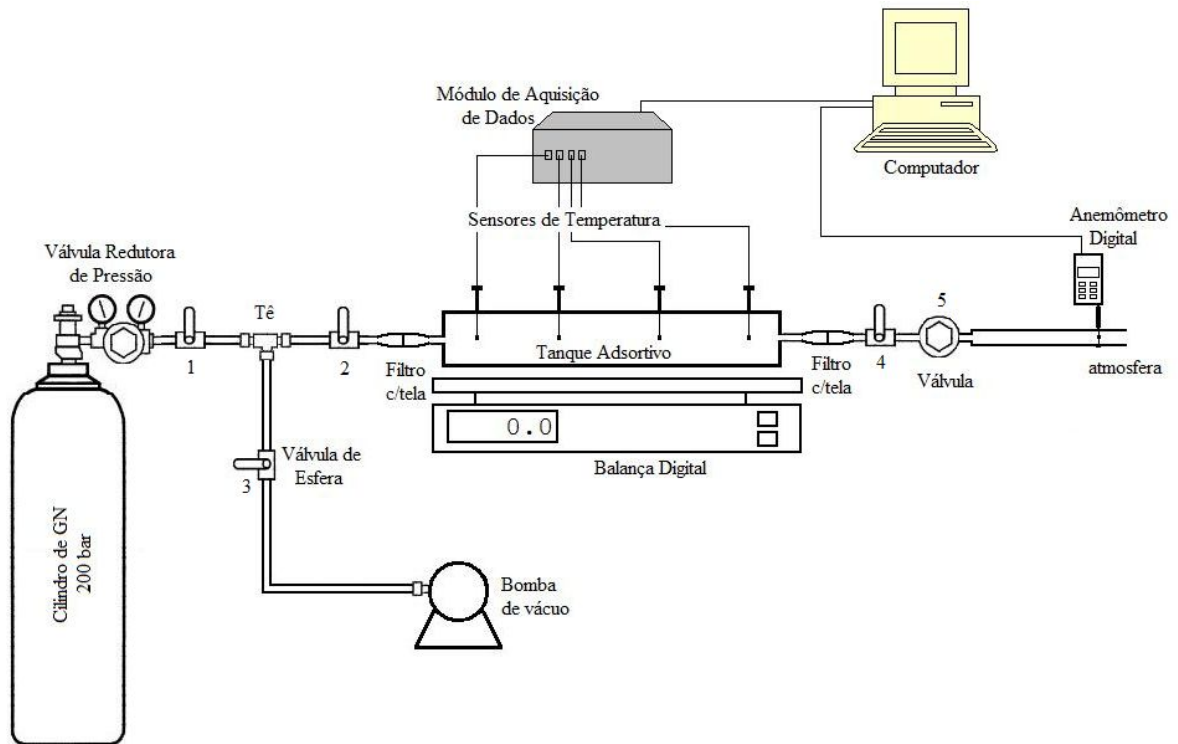


Figura 4.6 – Esquema da bancada experimental.



Figura 4.7 – Sistema para estudo experimental composto de (1) coluna de adsorção com passadores de fios, (2) computador (interface de aquisição de dados), (3) balança digital, (4) módulo de aquisição de dados e (5) anemômetro digital.

4.3.1 Procedimento

Inicialmente, as massas da coluna vazia e com carvão ativado foram medidas com a balança digital. A diferença das medidas resulta a massa da amostra do carvão ativado. Após estes procedimentos, a coluna preenchida com adsorvente é montada na bancada experimental.

A bomba de vácuo foi posta em funcionamento, por aproximadamente 30 minutos, realizando um vácuo de $1,33 \times 10^{-3}$ mbar no leito de carvão ativado para provocar o desprendimento de possíveis gases adsorvidos internamente aos grãos do carvão ativado. Passado os 30 minutos, a válvula 3 é fechada e a bomba é desligada.

A válvula redutora de pressão é regulada para uma pressão desejada, a válvula de 1 é aberta, a válvula 5 é parcialmente aberta e a balança é zerada (tara). Após este procedimento, as válvulas 2 e 4 são abertas.

Os dados registrados pelo módulo de aquisição de dados, anemômetro e balança, foram armazenados em um computador. Com isso, o processo de adsorção é iniciado na coluna. O processo se repete a cada mudança de pressão e velocidade.

CAPÍTULO V

Um código computacional desenvolvido por Santos (2005) foi utilizado com o propósito de validá-lo. O código foi desenvolvido pelas discretizações das equações governantes do modelo matemático, que será mostrado neste capítulo. A equação da isoterma de adsorção do adsorvente utilizado foi adaptada ao código e será mostrada mais adiante.

MODELO MATEMÁTICO

A Fig.5.1 mostra a configuração do gás natural (adsortivo) que escoar através de uma coluna compactada com carvão ativado (adsorvente).

Para estudar-se a dinâmica de adsorção na coluna mostrada na Fig. 5.1 é necessário distinguir-se os diferentes poros presentes dentro da coluna em razão de seus diferentes tamanhos bem como suas diferentes contribuições ao processo de cinética:

- i) Dentro dos poros intergranulares, o fluido se propaga na fase gasosa por convecção-dispersão.
- ii) Dentro dos macroporos, entre os cristais no interior dos grãos, o fluido se propaga sempre na fase gasosa por difusão (outros mecanismos são desprezíveis).
- iii) Dentro dos microporos, no interior dos cristais, o fluido em difusão é adsorvido sobre as paredes dos poros.

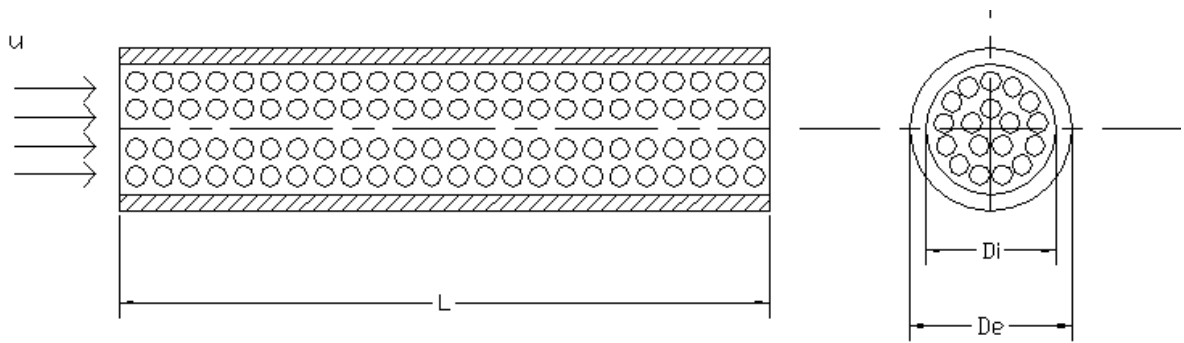


Figura 5.1- Escoamento do gás natural através de uma coluna com carvão ativado.

A modelagem matemática do problema em análise teve as seguintes considerações:

- O escoamento dentro da coluna é considerado como unidimensional;
- Gradientes de velocidade e de temperatura na direção radial não são considerados;
- A velocidade do escoamento na coluna é suposta constante.
- Os componentes do sistema se comportam como sendo gases perfeitos;
- Para efeito de estudo da cinética de adsorção nos grãos adsorventes, utiliza-se um modelo monodisperso baseado num coeficiente de difusão de massa efetivo constante;
- Equilíbrio instantâneo é assumido na superfície dos grãos adsorventes.
- A temperatura no grão adsorvente é uniforme. A transferência de calor no grão é limitada pela resistência convectiva que ocorre em sua superfície externa (análise global).

Com as seguintes equações governantes no modelo de coluna e condições de contorno e iniciais:

No leito,

Balço de Massa Global

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(u C) = -\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (5.1)$$

Balço de Energia

$$\frac{\partial}{\partial t}(C T_f) + \frac{\partial}{\partial x}(C u T_f) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\lambda_f}{c p_f} \frac{\partial T_f}{\partial x} \right) + \frac{6 h_p}{d_p} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon c p_f} (T_s - T_f) + \frac{2 U_g (T_\infty - T_f)}{\varepsilon R_i c p_f} \quad (5.2)$$

Equação de Estado

$$p = C R T_f \quad (5.3)$$

No grão,

Balço de Massa

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 D_{ef} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (5.4)$$

Balço de Energia

$$C_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{6 h_p}{d_p} (T_f - T_s) + (-\Delta H) \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (5.5)$$

com

$$\bar{q} = \frac{3}{R_p^3} \int_0^{R_p} q(r,t) r^2 dr \quad (5.6)$$

$$C_s = \rho_s C_{ps} + \bar{q} c_{pl} \quad (5.7)$$

Condições de contorno

No leito

$$C(0, t) = C_{in} \quad (5.8)$$

$$T_f(0, t) = T_{in} \quad (5.9)$$

$$\frac{\partial C(L, t)}{\partial x} = 0 \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial T_f(L, t)}{\partial x} = 0 \quad (5.11)$$

No grão

$$\frac{\partial q(x, 0, t)}{\partial r} = 0 \quad (5.12)$$

$$q(x, R_p, t) = q^*(p, T_s) \quad (5.13)$$

Condição inicial

$$C(x, 0) = C_0 \quad (5.14)$$

$$T_f(x,0) = T_0 \quad (5.15)$$

$$q(x,r,0) = q^*(p_0, T_0) \quad (5.16)$$

$$T_S(x,0) = T_0 \quad (5.17)$$

O coeficiente de convecção fluido-grão e o coeficiente de transferência de calor global na parede da coluna foram determinados utilizando a seguinte correlação dada por Ruthven (1984)

$$Nu_p = \frac{h_p d_p}{\lambda_f} = 2 + 1,1 Pr^{1/3} Re^{0,6} \quad (5.18)$$

onde Nu_p , Pr e Re denotam, respectivamente, o número de Nusselt na superfície do grão, o número de Prandtl do fluido e o número de Reynolds baseado do diâmetro do grão e velocidade superficial do fluido.

O coeficiente de transferência global foi determinado pela seguinte expressão:

$$U_g = \frac{1}{\frac{1}{h_i} + \frac{r_i}{\lambda_w} \ln\left(\frac{r_e}{r_i}\right) + \frac{r_i}{r_e} \frac{1}{h_e}} \quad (5.19)$$

onde h_i , h_e , r_i , r_e e λ_w denotam, respectivamente, o coeficiente de convecção interno, o coeficiente de convecção externo, o raio interno, o raio externo e a condutividade térmica da parede da coluna.

O coeficiente de convecção interno foi determinado pela correlação descrita em Ruthven (1984)

$$\text{Nu}_i = \frac{h_i d_i}{\lambda_f} = 0,813 \text{Re}^{0,19} \exp\left(\frac{-12R_p}{d_i}\right) \quad (5.20)$$

onde Nu_i denota o número de Nusselt interno e d_i o diâmetro interno da coluna.

Para o coeficiente de convecção externo foram adotadas condições de convecção natural. Para determinação do coeficiente de convecção externo, foi utilizada a seguinte correlação (INCROPERA; DEWITT, 2002)

$$\text{Nu}_e = \frac{h_e d_e}{\lambda_{\text{ar}}} = \left\{ 0,6 + \frac{0,387 \text{Ra}^{1/6}}{\left[1 + (0,559/\text{Pr})^{9/16}\right]^{8/27}} \right\}^2 \quad (5.21)$$

onde Nu_e , h_e , d_e , λ_{ar} , Ra e Pr , denotam, respectivamente, o número de Nusselt externo, o coeficiente de transferência por convecção externo, o diâmetro externo da coluna, a condutividade térmica do ar, o número de Rayleigh baseado no diâmetro externo da coluna e o número de Prandtl do ar (0,7).

5.1. EQUAÇÃO DA ISOTERMA DE ADSORÇÃO

No código computacional foi adaptado a equação da isoterma de adsorção⁶ (Eq. 5.22), utilizada por Neto (2005).

⁶ Neto (2005) define a equação da isoterma de adsorção como Equação do Virial que é um modelo de representação da massa adsorvida absoluta em relação à temperatura e pressão.

$$\ln \frac{p}{q} = \left(k_1 + \frac{k_2}{T} \right) + \left(k_3 + \frac{k_4}{T} \right) q \quad (5.22)$$

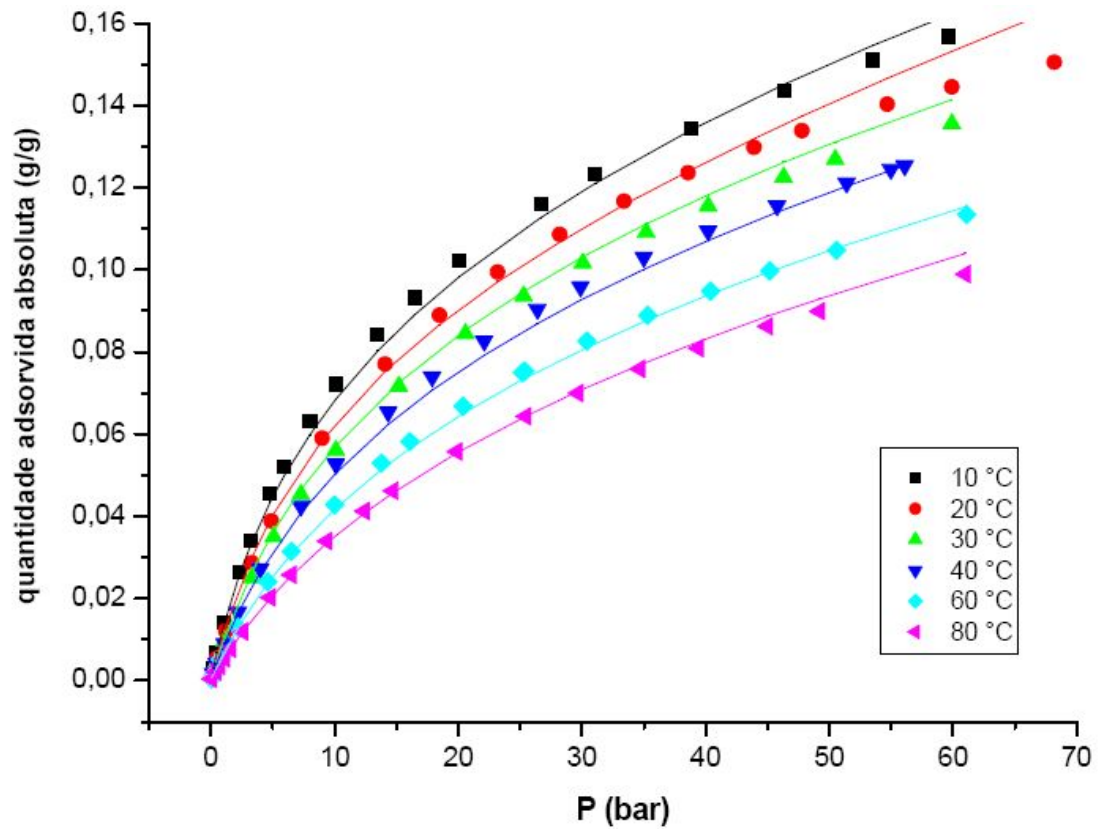
Os valores das constantes k 's da Eq. 5.22 foram sumarizados na Tab. 5.1.

Tabela 5.1 – Valores das constantes k 's da Eq. 5.22

Constantes	Valor
k_1	20,96792
k_2	-1480,27986
k_3	13,59576
k_4	-788,31828

Fonte: Neto (2005).

Segundo Neto (2005) a Fig. 5.2 mostra a quantidade adsorvida absoluta dada pelo ajustes de Unilan (pontos) e pela Eq. 5.22 (linhas).



Fonte Neto (2005)

Figura 5.2 – Quantidade adsorvida absoluta dada pelo ajustes de Unilan (pontos) e pela Eq.5.22. (NETO, 2005).

CAPÍTULO VI

ANÁLISES DOS RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentadas as discussões e comparações acerca dos resultados experimentais e numéricos.

Para fins de análise foi considerado que o leito satura quando adsorve mais de 95% da sua capacidade de adsorção e quando não há mais geração de calor e a temperatura no leito fica constante.

A massa média das amostras de carvão ativado utilizado na coluna é de 57g.

6.1. COMPARAÇÃO DO SISTEMA DE ARMAZENAMENTO EM COLUNA FECHADA E COLUNA ABERTA

A comparação dos resultados experimentais do sistema de armazenamento em coluna fechada e coluna aberta foi analisada, a fim de mostrar a ineficiência do sistema em coluna fechada.

As Fig. 6.1 e 6.2 mostram os perfis de temperatura do leito em função do tempo no ciclo de adsorção em coluna fechada e aberta, com pressão de entrada de 5 bar.

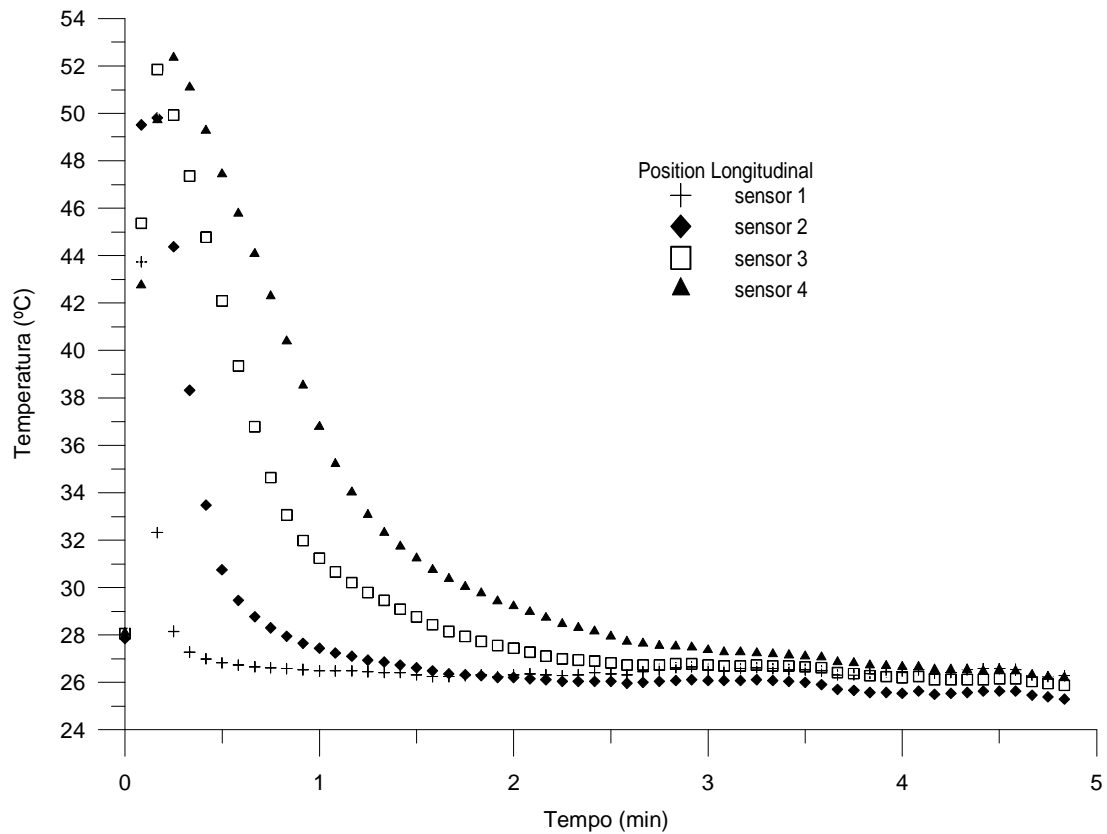


Figura 6.1 – Perfis de temperatura do leito em função do tempo no ciclo de adsorção em coluna aberta com pressão de 5 bar.

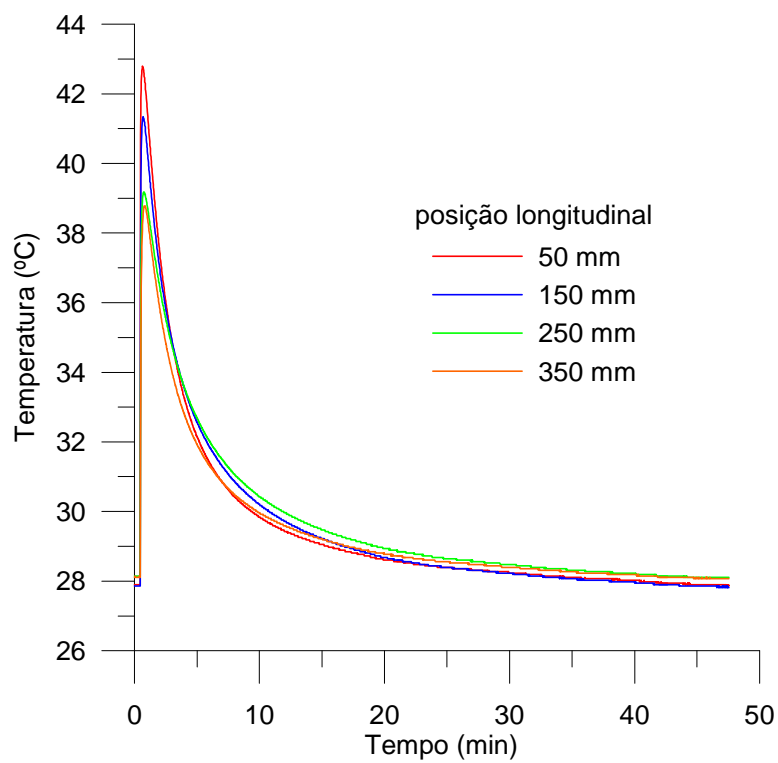
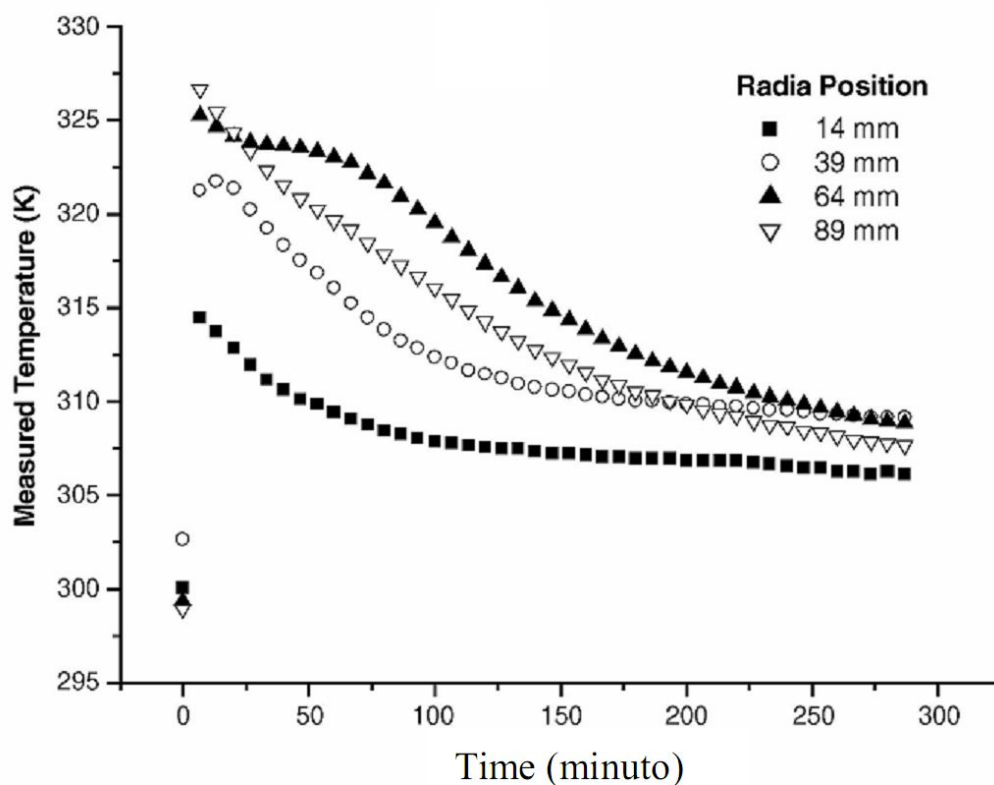


Figura 6.2 – Perfis de temperatura do leito em função do tempo no ciclo de adsorção em coluna fechada com pressão de 5 bar.

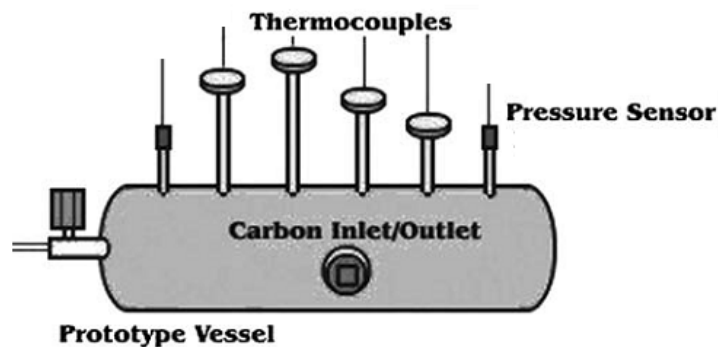
Na Fig 6.2, observou-se que o leito satura em, aproximadamente, 50 minutos, tempo maior que em coluna aberta, aproximadamente 4 minutos (Fig 6.1). Na coluna aberta o escoamento dentro do leito arrasta o calor gerado para fora. Na coluna fechada a velocidade tende a zero quando a pressão no interior do leito tende a pressão de entrada, com isso a dissipação do calor gerado dar-se por condução. Referido no capítulo II, a baixa condutividade térmica efetiva do adsorvente retarda a dissipação de calor gerado reduzindo a sua capacidade adsortiva.

Neto *et al.* (2005) registrou um tempo de carga superior a 300 minutos (ver figura 6.3) em um cilindro preenchido com carvão ativado, conforme ilustrado na figura 6.4.



Fonte: Neto *et al.* (2005)

Figura 6.3 – Dados da temperatura para o processo de carga em função do tempo obtidos por Neto *et al.* (2005).



Fonte: Neto *et al.* (2005)

Figura 6.4 - Experimental setup of prototype vessel. Adaptado por Cícero H. T. Andrade.

6.2. COMPARAÇÕES DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS COM NUMÉRICOS

Os resultados do ciclo de carga obtidos pela simulação numérica, através do modelo matemático, referido no Cap. IV, para o qual os valores dos parâmetros usados são mostrados na Tab. 6.1, são confrontados com os dados experimentais de quantidade de gás natural adsorvido, velocidade e temperatura média do leito.

Tabela 6.1 – Parâmetros de entrada utilizados nas simulações do processo de carga.

Parâmetros	Valor
Raio do grão, R_p	0,5 mm
Comprimento da coluna, L	0,4 m
Raio interno da coluna, R_i	1,0 cm
Pressão inicial, p_0	1 kPa
Temperatura inicial, T_0	301,15 K
Pressão na entrada, p_{in}	0,5 MPa
Temperatura na entrada, T_{in}	301,15 K
Coefficiente de difusão de massa, D_{ef}	$0,53 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Constante do gás, R_{gas}	518,35 J/kg K
Porosidade da coluna, ε	0,592 (NETO, 2005)
Densidade do adsorvente, ρ_s	2246 kg/m ³ (NETO, 2005)
Calor específico do adsorvente, C_{ps}	1300 J/kg K (NETO, 2005)
Calor específico do adsorbato, C_{pg}	2450 J/kg K (MOTA <i>et al.</i> , 1997)
Temperatura ambiente, T_∞	301,15 K
Velocidade do adsorbato, u	1,2 m/s
Calor de adsorção, ΔH	954 kJ/kg (NETO, 2005)

6.2.1 – Quantidade adsorvida de GN.

A Tab 6.2 mostra a quantidade de massa de gás natural adsorvida de acordo com a isoterma de adsorção do carvão ativado WV1050.

Tabela 6.2 - Quantidade de massa de gás natural adsorvida.

Pressão de entrada	5 bar
Temperatura de entrada	27°C
Massa da amostra do carvão ativado	57 g
Quantidade de GNA	2,052g

A Fig. 6.5, mostra a evolução da massa de gás natural adsorvida com o tempo. Pode-se observa que, em ambos, experimental e simulação, a quantidade de GNA está de acordo com a isoterma de adsorção do carvão WV1050.

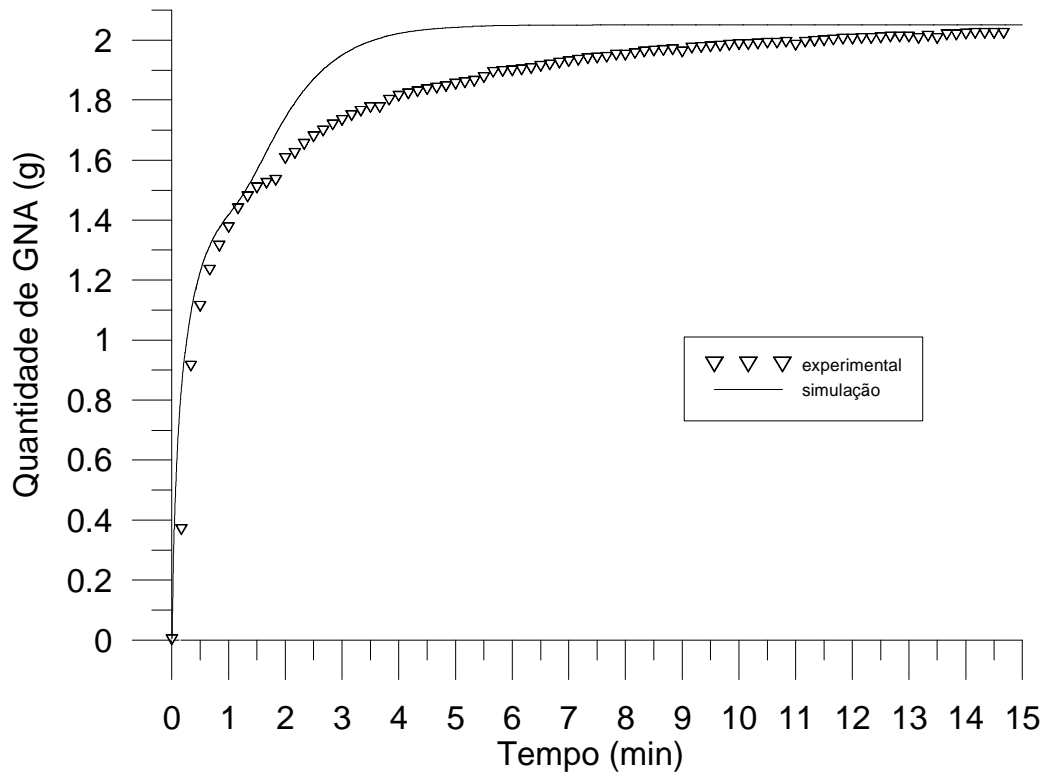


Figura 6.5 – Quantidade de GNA no ciclo de carga.

Na Fig. 6.5, observa-se que há uma diferença de tempo na saturação do leito. Isso se deve ao fato de que a velocidade de propagação da frente de massa dentro da coluna está diretamente relacionada à velocidade do adsorbato. Vale ressaltar que na simulação numérica, o parâmetro da velocidade é considerado constante (fluxo contínuo) o que não ocorre no experimento.

6.2.2 Perfis de Temperatura no Leito Poroso

A Fig. 6.6a exibe os resultados experimentais das temperaturas no leito poroso em função do tempo a partir dos quatro sensores localizados em posições distintas ao longo da coluna, com pressão inicial de 5 bar e velocidade média na saída de 6,5 m/s. Para comparação dos resultados experimentais foi feita a simulação numérica modificando os parâmetros sumarizados na Tab. 6.3. A Fig. 6.6b mostra os resultados para simulação numérica.

Tabela 6.3 – Parâmetros modificados para simulação numérica

Parâmetros	Valor
Coeficiente de difusão de massa, D_{ef}	$0,21 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
Velocidade do adsorbato, u	6,5 m/s

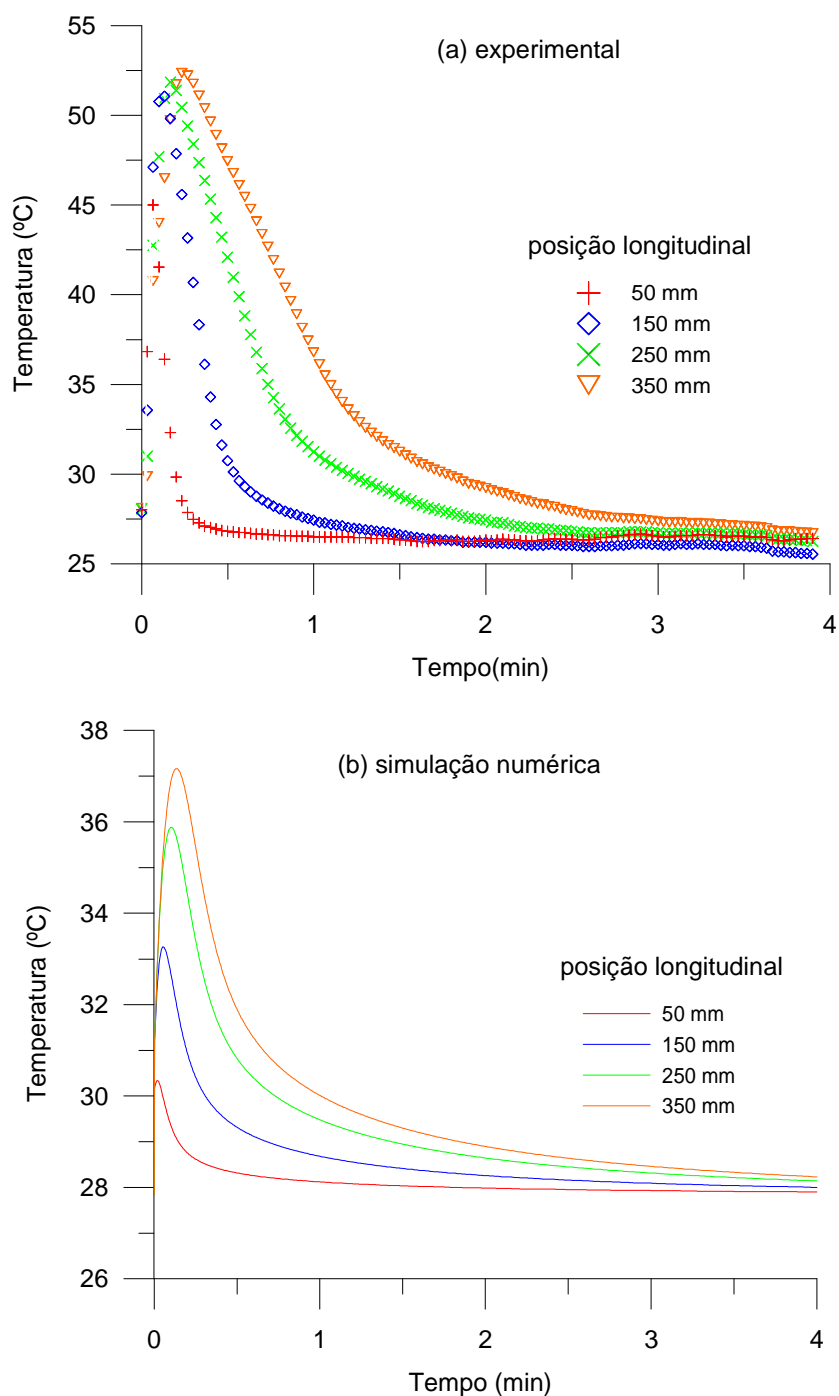


Figura 6.6 – Perfis de temperatura ao longo da coluna adsortiva. (a) resultados experimentais e (b) resultados numéricos.

Pode-se observar que o tempo de saturação do leito, em ambos, é cerca de 4 minutos. Porém as temperaturas experimentais não correspondem com as da simulação numérica. Isto pode está relacionado com vários parâmetros de entrada da simulação, tais como: coeficiente de difusão de massa (altera o tempo de saturação e a propagação da frente de massa), velocidade do adsorbato, o qual foi considerado constante (altera o coeficiente de convecção fluido-grão e a taxa de transferência de calor do grão para o fluido), o coeficiente de convecção na superfície do grão (altera o equilíbrio de adsorção e dissipa o calor de adsorção gerado), calor de sorção, o qual foi considerado um valor médio para todo o leito para fins de simulação.

6.3. VELOCIDADE NA SAÍDA DO LEITO POROSO

6.3.1 Comportamento da Velocidade na Saída do Leito Poroso

A Fig. 6.7 mostra os perfis de velocidades na saída da coluna em função do tempo, com pressão de entrada igual a 5 bar. Pode-se observar que a velocidade de saída varia com o aumento da velocidade de escoamento no leito. Isso pode ser explicado pelo escoamento em sólidos granulados (escoamento em meios porosos).

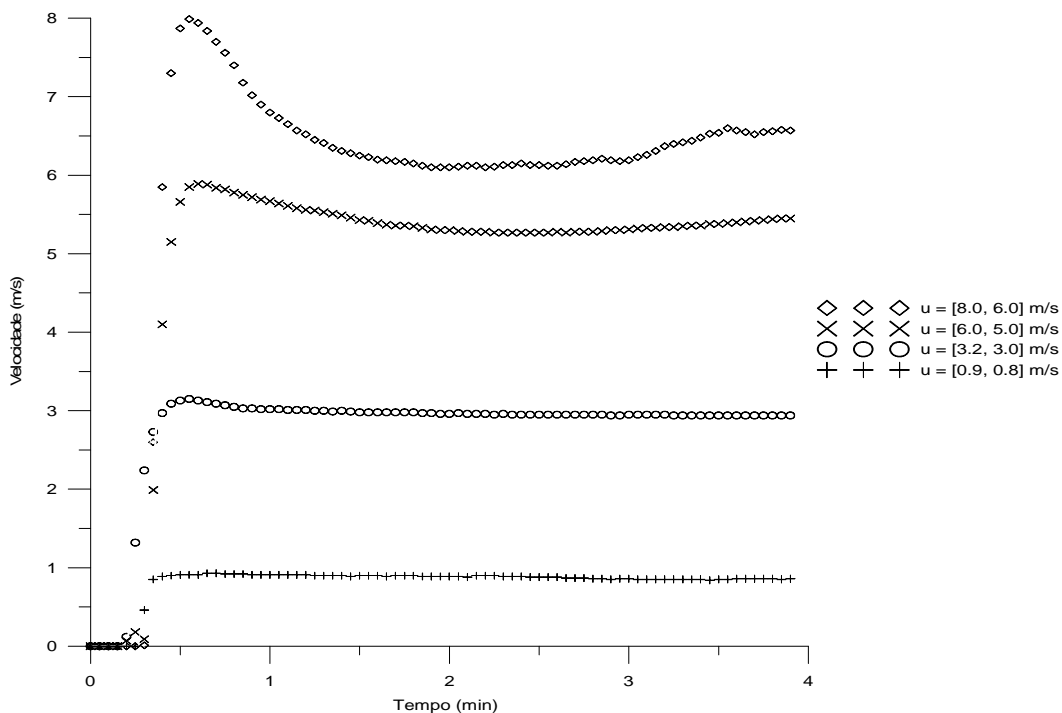


Figura 6.7 - Perfis de velocidades na saída da coluna em função do tempo, com pressão de entrada igual a 5 bar.

Na transferência de momento do fluido para partículas as perdas totais são dadas pela soma das perdas de arraste por atrito pelicular e perdas de energia cinética. Para baixa velocidade de escoamento a perda de energia cinética é menor que a perda de arraste. Com isso as perdas no escoamento podem ser expressadas pela perda de carga (queda de pressão), em um fluxo unidirecional, pela equação de Ergun, eq. 6.1, em função da densidade, viscosidade e velocidade superficial. (NIELD e BEJAN, 2006)

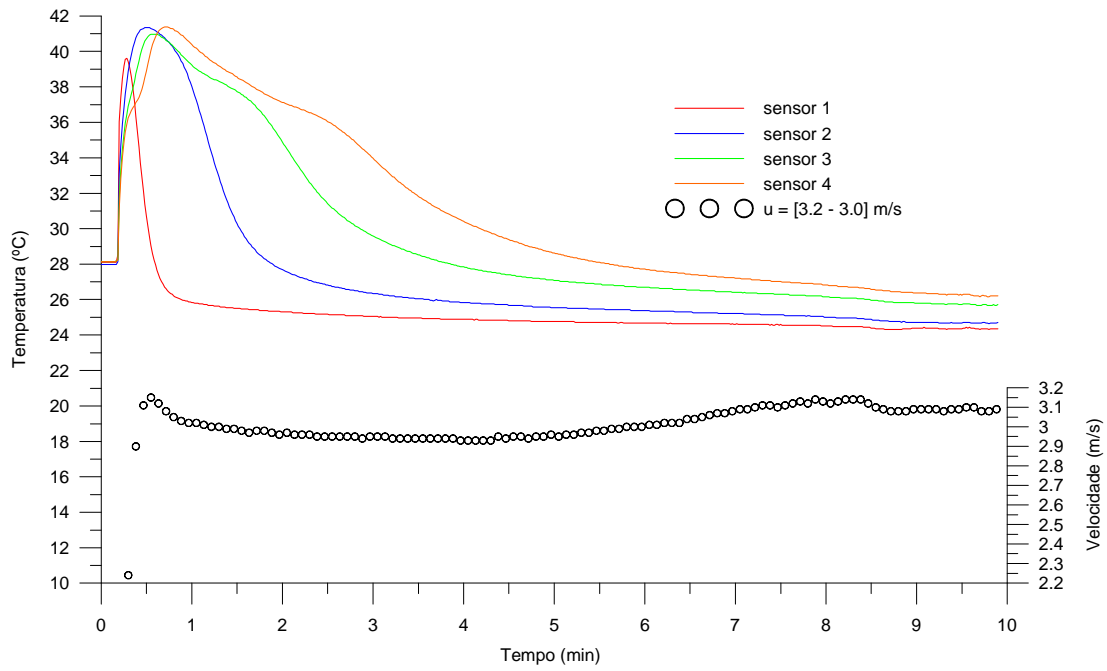
$$\Delta P = \left(\frac{150 \cdot \mu \cdot L \cdot V}{D_p^2} \right) \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + 1.75 \cdot \left(\frac{L \cdot V^2 \cdot \rho_f}{D_p} \right) \cdot \frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3} \quad (6.1)$$

O 1º termo da Eq. 6.1 são as perdas por atrito superficial do fluido com as partículas sólidas e o 2º termo são perdas cinéticas provocadas por mudanças de direção, expansões e contrações no interior do leito.

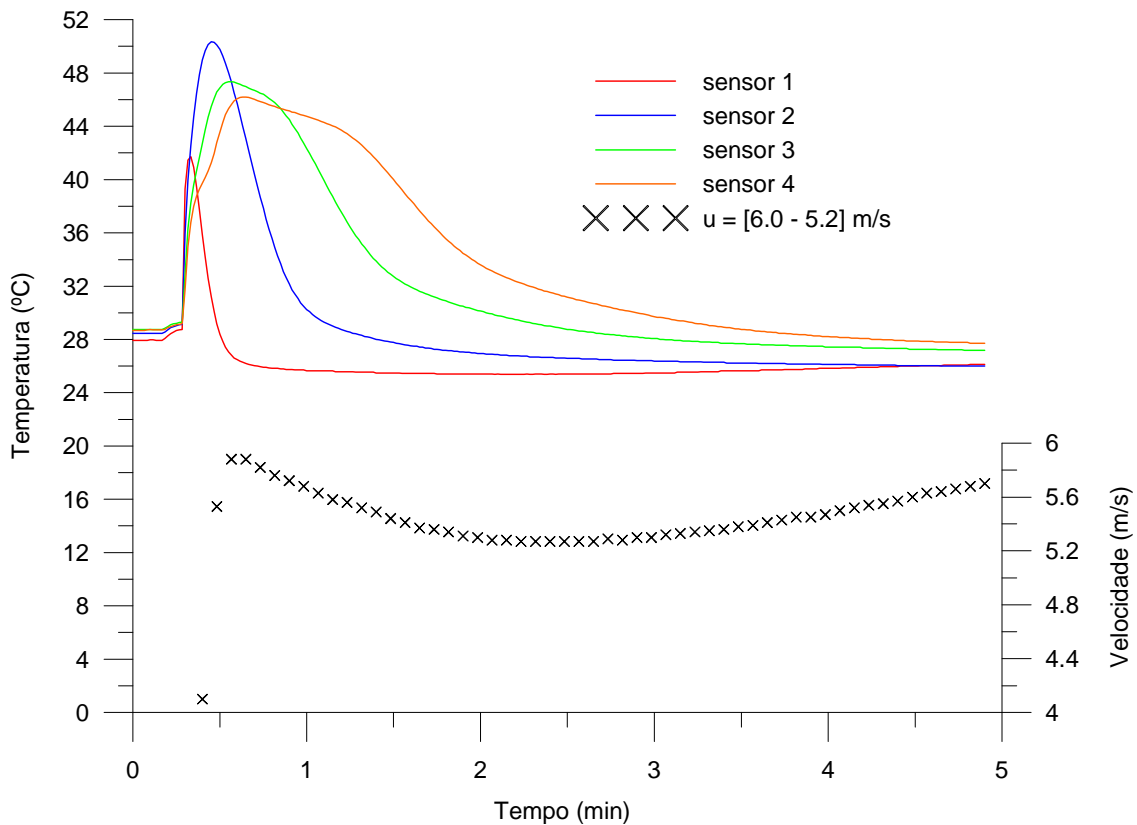
O aumento da velocidade de escoamento a dinâmica do fluido permite a reordenação das partículas, de modo a oferecer menor resistência à passagem pelos pequenos e tortuosos canais presentes no leito poroso. Porém, para alta velocidade de escoamento a perda de energia cinética é maior que a perda de carga, ocorrendo o transporte do adsorvente pelo adsorvente.

6.3.2 Influência da Velocidade

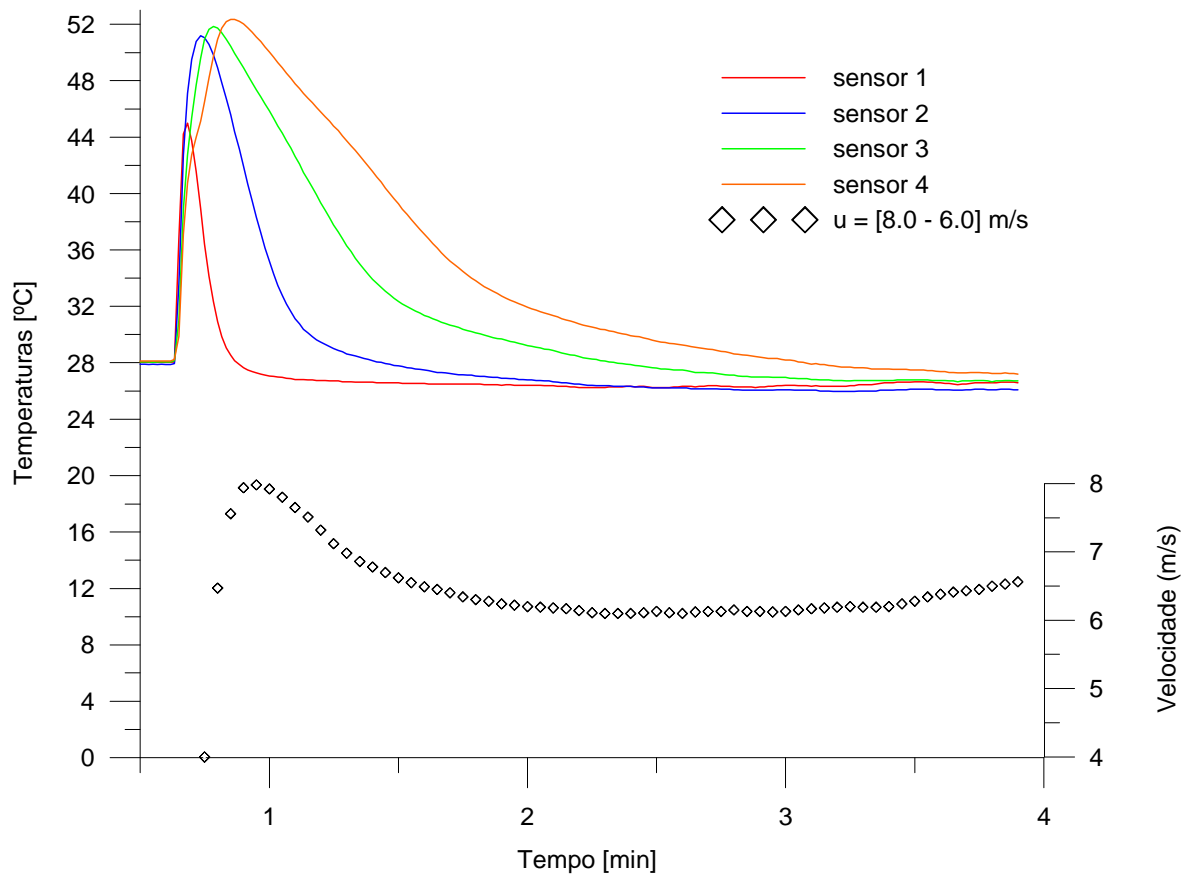
As Fig. 6.8, 6.9 e 6.10, mostram que o leito satura em 10, 5 e 4 minutos, com velocidade variando, respectivamente, entre 3,2 a 3,0 m/s, 6,0 a 5,2 m/s e 8,0 a 6,0 m/s. O que são tempos muito rápidos comparando com o tempo em coluna fechada (cerca de 50 minutos), mostrado na Fig 6.2. Observa-se que, na medida em que aumenta a velocidade do escoamento o resfriamento dos grãos adsorventes, dentro da coluna, se dá de forma mais rápida, dessa forma, menores tempos de saturação do adsorvente. Quando a velocidade é baixa o resfriamento na coluna é mais lento.



Figuras 6.8 – Perfis de temperatura, na região central do leito, e velocidade na saída da coluna de adsorção com pressão de 5 bar e velocidades variando entre 3.2 e 3.0 m/s.



Figuras 6.9 – Perfis de temperatura, na região central do leito, e velocidade na saída da coluna de adsorção com pressão de 5 bar e velocidades variando entre 6.0 e 5.2 m/s.



Figuras 6.10 – Perfis de temperatura, na região central do leito, e velocidade na saída da coluna de adsorção com pressão de 5 bar e velocidades variando entre 8.0 e 6.0 m/s.

CONCLUSÃO

No presente trabalho uma configuração alternativa para um sistema de armazenamento de gás natural adsorvido foi analisada através de um procedimento experimental. O sistema de armazenamento de gás proposto consistiu na recirculação do gás entre o reservatório e um trocador de calor externo, onde o calor de adsorção gerado no processo de carga é eliminado. Um compressor foi utilizado para promover o escoamento do gás através do tanque e do trocador de calor no sistema. Devido à indisponibilidade de um compressor que opere com uma pressão de 40bar e para fins de estudos, a bancada foi montada com uma coluna de adsorção aberta para atmosfera em condições semelhantes a configuração do sistema com recirculação. A pressão de entrada do gás na coluna foi limitada pela utilização de uma válvula redutora de pressão. Carvão ativado WV1050 e gás natural foram utilizados nos experimentos, respectivamente, como adsorvente e adsortivo.

A avaliação dos resultados obtidos neste trabalho permitiu concluir que a configuração de um sistema de armazenamento de gás natural adsorvido em coluna aberta mostrou bastante eficiência, com tempo de carga de 4 minutos, inferior ao mesmo sistema em coluna fechada com tempo de saturação do leito de 50 minutos. Esta alta eficiência apresentada no sistema com coluna aberta é devido ao efeito da convecção forçada entre o adsorvente e o gás que escoar no leito, promovendo uma rápida dissipação do calor de adsorção gerado no processo de carga. Para a configuração de coluna fechada, poucos resultados foram ilustrados, apenas com o objetivo de comprovar sua ineficiência.

Quanto às simulações numéricas, os resultados obtidos para a concentração de GNA foram coerentes com os dados experimentais, enquanto os tempos de saturação e as temperaturas no leito apresentaram algumas distorções. Essas distorções podem ser explicadas através das simplificações adotadas na concepção do modelo numérico

utilizado, que afetam a estimativa de alguns parâmetros de entrada usados na simulação, tais como:

- coeficiente de difusão de massa, considerado constante - altera o tempo de saturação e a propagação da frente de massa;
- velocidade do adsorativo, o qual foi considerado constante - altera o coeficiente de convecção fluido-grão e a taxa de transferência de calor do grão para o fluido;
- coeficiente de convecção na superfície do grão – diretamente proporcional a velocidade do adsorativo, altera o equilíbrio de adsorção e dissipa o calor de adsorção gerado;
- calor de sorção, o qual foi considerado um valor médio para todo o leito para fins de simulação.

Dessa forma, pode-se concluir que o modelo matemático representa razoavelmente o processo de carga referente ao sistema de armazenamento proposto.

Como sugestão para trabalhos futuros, destaca-se a realização de testes experimentais para carga e descarga do vaso de GNA, com pressões de entrada na faixa de 10 a 40 bar, controladores de fluxo na entrada do tanque e transmissores de pressão diferencial na entrada e saída do leito, para medição da queda de pressão. Esses testes seriam úteis para uma concretização de que o sistema com recirculação é mais eficiente para realização de cargas rápidas em vasos de GNA. Sugere-se também, alterações na concepção do modelo matemático adotado para a configuração de coluna aberta tais como a consideração do efeito das variações de velocidade decorrentes da queda de pressão no gás devido à adsorção no sólido. Esta modificação poderia ser obtida a partir da inserção de uma equação de quantidade de movimento no modelo proposto para a configuração de coluna aberta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BASUMATARY, R.; DUTTA, P.; PRASAD, M.; SRINIVASAN, K. Thermal modeling of activated carbon based adsorptive natural gas storage system. **Carbon**, v 43, p. 541–549, 2005.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L. S.; DEMING, W. E.; TELLER, E. J. On a theory of the van der waals adsorption of gases. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.
- CARVALHO, M. L. **O Gás Natural e a Matriz de Insumo Produto**. Dissertação de M.Sc., Engenharia Mecânica/Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil, 2006.
- DAVIDSON, J.H., MC MURRY, “**Adsorption**”, ME 5115, p. 18, 2000.
- DO, D. D., Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. **Series on Chemical Engineering**, Vol. 2, Imperial College Press, London, 1998.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface área and Porosity**. 2^a ed., London, Academic Press, 1982.
- INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**. Editora LTC, 5^a Ed., 2002.
- MOTA, J. P. B. Improving discharge performance of adsorbed natural gas vehicular storage systems. **Proceedings of the Second Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology**, Austrália, p. 436-440, 2000.
- MOTA, J. P. B.; RODRIGUES, A. E.; SAATDJIAN, E.; TONDEUR, D. Dynamics of natural gas adsorption storage systems employing activated carbon. **Carbon**, v. 35, n. 9, p. 1259-1270, 1997.

- NETO, M. B. **Estudos de ciclo de carga e descarga de reservatórios para armazenamento de gás natural adsorvido**. Dissertação de M.Sc., Departamento de Engenharia Química/UFC, Fortaleza, CE, Brasil, 2005.
- NETO, M. B.; 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 Natural Gas. **Adsorption**, v 11, p. 147–157, 2005.
- NIELD, D. A.; BEJAN, A. **Mechanics of Fluid Flow through a Porous Medium**. Springer Science, New York, USA, p12, 2006.
- PUPIER, O.; GOETZ, V.; FISCAL, R. Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage. **Chemical Engineering and Processing**, v44, p.71–79, 2005.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SANTOS, J. C. **Análise numérica da dinâmica de adsorção em coluna aplicada ao armazenamento de gás natural**. Tese de D.Sc., CT/UFPB, João Pessoa, PB, Brasil, 2005.
- SOUZA, M. R. A. **Análise Numérica dos Efeitos da Adsorção Durante os Ciclos de Carga e Descarga de Gás em um Reservatório não Convencional**. Dissertação de M.Sc., CT/UFRN, Natal, RN, Brasil, 2005.
- TALU, O.; CHANG, K. J. Behavior and performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge. **Applied Thermal Engineering**, v. 16, n. 5, p. 359-374, 1996.
- VASILIEV, L. L.; KANONCHIK, L. E.; MISHKINIS, D. A.; RABETSKY, M. I. Adsorbed natural gas and transportation vessels. **Int. J. Therm. Sci.**, v. 39, p. 1047-1055, 2000.
- YANG, R. T. **Adsorbents: Fundamentals and Applications**. 1 ed. New Jersey, John Wiley & Sons, 2003.

YANG, X. D.; ZHENG, Q. R.; GU, A. Z.; LU, X. S. Experimental studies of the performance of adsorbed natural gas storage system during discharge. **Applied Thermal Engineering**, v 25, p. 591–601, 2005.