

# PGMEC

PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

Dissertação de Mestrado

ANÁLISE PARAMÉTRICA DA CARGA  
E DESCARGA DE GÁS NATURAL  
ADSORVIDO UTILIZANDO UMA  
FORMULAÇÃO GLOBAL

MARCOS JOSÉ MORAES DA SILVA

ABRIL DE 2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MARCOS JOSÉ MORAES DA SILVA

ANÁLISE PARAMÉTRICA DA CARGA E  
DESCARGA DE GÁS NATURAL ADSORVIDO  
UTILIZANDO UMA FORMULAÇÃO GLOBAL

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-graduação em Engenharia Mecânica  
UFF como parte dos requisitos para a  
obtenção do título de Mestre em Ciências em  
Engenharia Mecânica

Orientador(es): Leandro Alcoforado Sphaier, Ph.D. (PGMEC/UFF)

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
NITERÓI, ABRIL DE 2009

# ANÁLISE PARAMÉTRICA DA CARGA E DESCARGA DE GÁS NATURAL ADSORVIDO UTILIZANDO UMA FORMULAÇÃO GLOBAL

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

## **MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**

na área de concentração de Termociências, e aprovada em sua forma final pela Banca Examinadora formada pelos membros abaixo:

---

Leandro Alcoforado Sphaier (Ph.D.)  
Universidade Federal Fluminense – PGMEC/UFF  
(Orientador)

---

Maria Laura Martins Costa (D.Sc.)  
Universidade Federal Fluminense – PGMEC/UFF

---

Renato Machado Cotta (Ph.D.)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE/UFRJ

# Agradecimentos

Ao prof. Leandro Alcoforado Sphaier pela orientação precisa e apoio fundamental na realização desse trabalho.

# Resumo

O principal problema para a estocagem e transporte do gás natural reside na sua baixa densidade energética nas condições de referência (ambiente). A solução, adotada para fins comerciais, consiste na redução (até 250 vezes) do volume do gás por aumento da pressão, (compressão) ou (até 600 vezes), pela redução da temperatura a níveis criogênicos (liquefação). Atualmente encontra-se em desenvolvimento uma alternativa para as soluções acima mencionadas, conhecida como Gás Natural Adsorvido (GNA), que consiste no armazenamento de gás natural em meios porosos por processos de adsorção. Os materiais adsorventes de elevada área superficial específica, de 1000 a 3000  $m^2/g$ , podem absorver uma grande quantidade de gás natural por unidade de volume, permitindo a redução do volume de gás da ordem de 200 vezes. A adsorção apresenta vantagens sobre a compressão por exigir pressão 6 vezes menores que o gás natural comprimido para uso veicular GNC, e temperatura ambiental enquanto o gás natural liquefeito, GNL, requer temperaturas criogênicas de  $-160^\circ\text{C}$  ou menos. Em contrapartida o GNA necessita dissipar o calor de adsorção durante a carga e, inversamente, durante a descarga necessitam de um aporte de calor, o fluxo de calor trocado é proporcional a velocidade de carga ou descarga. O calor gerado durante a carga reduz a capacidade de armazenamento de gás e na descarga reduz o volume de gás disponibilizado. A eficiência máxima é obtida num processo isotérmico, que serve de referência para avaliação do desempenho do sistema. Os principais parâmetros envolvidos no modelo térmico são: (i) absorção de calor e (ii) quantidade de gás adsorvido, ambos essenciais para determinar a quantidade de calor, (iii) a capacidade térmica do sistema determina a variação de temperatura dos sistema e o (iv) coeficiente global de troca térmica que estabelece o fluxo de calor trocado com o meio externo. Diversas avaliações dos efeitos térmicos durante a carga e descarga de GNA são encontradas na literatura, mas voltados para uma con-

figuração específica, ou seja, para determinados valores determinado adsorvente, volume do reservatório e mecanismo de troca térmica. Este estudo realiza uma avaliação global do desempenho dos sistemas de carga e descarga lenta para GNA em geral. As equações de balanço de massa e energia que governam o sistema foram adimensionalizadas e resolvidas para carga e descarga considerando uma ampla faixa de valores de calor de adsorção, fração de gás adsorvido, capacidade térmica do sistema e coeficiente global de troca térmica.

# Abstract

The main problem for storage and transportation of natural gas lies on its low energy density at reference (ambient) conditions. The solution, which has been adopted for commercial purposes, is reducing the volume either (up to 250 times) by increasing the pressure (compression) or (up to 600 times) by reducing the temperature to cryogenic levels (liquefaction). An alternative for the above mentioned solutions is currently in development, known as Natural Gas Adsorbed (GNA), consists in the storage of natural gas in porous media by adsorption processes. Adsorbents materials of high specific surface area, from 1000 to 3000  $m^2/g$ , can absorb a large amount of natural gas per unit volume, allowing reduction in gas volume of the order of 200 times. Adsorption has the advantages of requiring 6 times compression pressure than the compressed natural gas (CNG) and substantially higher temperatures than the liquefied natural gas (LNG), which requires cryogenic temperatures of  $-160^\circ\text{C}$  or below. In contrast, GNA needs to dissipate substantial adsorption heat while loading the porous media and, conversely, requires comparable amount of inlet heat during discharge. The heat flow exchange is proportional to the speed of loading or unloading. The heat generated during loading reduces the gas storing capacity and the cooling during the discharge reduces the available gas. Hence maximum efficiency is obtained in an isothermal process, which may be used as reference for assessing the performance of the system. The main parameters involved in the thermal model are: (i) adsorption heat and (ii) amount of adsorbed gas, both essential to determine the amount of heat, (iii) thermal capacity of the system, which is used to determine the change in temperature of the system and (iv) overall coefficient of heat exchange, which determines the flow of heat exchanged with the environment. Several evaluations of the thermal effects of loading and unloading of GNA are found in the literature, but tailored to specific configurations, i.e. for



certain given adsorbent values, the reservoir volume and heat exchange mechanism. This study conducts a comprehensive assessment of performance of slow loading and unloading systems for GNA in general. The equations of balance of mass and energy that govern the system were solved adimensionalized and for loading and unloading considering a wide range of values of heat of adsorption, fraction of adsorbed gas, thermal capacity of the system and overall coefficient of heat exchange.

# Sumário

<b>Agradecimentos</b> . . . . .	iv
<b>Resumo</b> . . . . .	v
<b>Abstract</b> . . . . .	vii
<b>Nomenclatura</b> . . . . .	xxi
<b>Lista de Abreviações</b> . . . . .	xxv
<b>1. Introdução</b> . . . . .	1
1.1 Revisão Bibliográfica . . . . .	7
1.1.1 Adsorção de Gases . . . . .	8
1.1.2 Histórico da Adsorção . . . . .	10
1.2 Gás Natural . . . . .	11
1.2.1 Aplicações . . . . .	13
1.2.2 Transporte do Gás Natural . . . . .	14
1.2.3 Gás Natural Adsorvido . . . . .	17
1.3 Desenvolvimentos recentes em GNA . . . . .	20
1.4 Objetivos do Presente Trabalho . . . . .	28
1.5 Descrição dos Conteúdos da Dissertação . . . . .	29
<b>2. Conceitos Básicos</b> . . . . .	30
2.1 Caracterização dos Sólidos Porosos . . . . .	30
2.1.1 Tamanho dos Poros . . . . .	31
2.1.2 Porosidade . . . . .	32
2.1.3 Massa específica . . . . .	32
2.1.4 Área Superficial . . . . .	33
2.1.5 Área superficial Específica . . . . .	33
2.2 Carvão Ativado . . . . .	34

2.2.1	Características Gerais . . . . .	35
2.2.2	Produção . . . . .	36
2.3	Isotermas de Adsorção . . . . .	38
2.3.1	Resumo das Principais Isotermas de Adsorção . . . . .	38
2.3.1.1	Lei de Henry da Adsorção . . . . .	40
2.3.1.2	Isoterma de Freundlich . . . . .	40
2.3.1.3	Isoterma de Langmuir . . . . .	41
2.3.1.4	Isoterma de BET . . . . .	42
2.3.2	Processo de Dessorção . . . . .	44
2.3.3	Classificação de Isotermas . . . . .	44
2.3.4	Cinética de Adsorção . . . . .	47
<b>3.</b>	<b>Formulação Matemática . . . . .</b>	<b>48</b>
3.1	Preliminares . . . . .	49
3.1.1	Volumes e porosidades . . . . .	49
3.1.2	Massa específica de um meio poroso . . . . .	51
3.1.3	Concentrações das fases gasosa e adsorvida . . . . .	52
3.2	Formulação por parâmetros concentrados . . . . .	53
3.2.1	Balanço de massa . . . . .	54
3.2.2	Balanço de energia . . . . .	55
3.2.2.1	Definições dos calores específicos . . . . .	59
3.3	Comportamento das variáveis do processo . . . . .	61
3.3.1	Condições iniciais . . . . .	61
3.3.2	Equações constitutivas . . . . .	62
3.3.2.1	Equação de estado da fase gasosa . . . . .	62
3.3.2.2	Isoterma de adsorção . . . . .	62
3.3.3	Massa específica da fase gasosa e adsorvida . . . . .	63
3.4	Adimensionalização . . . . .	63
3.4.1	Variáveis adimensionais . . . . .	64
3.4.2	Parâmetros adimensionais . . . . .	65

3.4.3	Medidas de desempenho . . . . .	69
3.4.3.1	Capacidade de armazenamento V/V . . . . .	69
3.4.3.2	Coefficiente de rendimento . . . . .	70
3.4.3.3	Correlações entre as medidas de desempenho V/V e CR . . . . .	70
3.4.4	Equações adimensionalizadas . . . . .	71
3.4.4.1	Equação de balanço de massa adimensionalizada	71
3.4.4.2	Equação de balanço de energia adimensionalizada	72
3.5	Parâmetros adimensionais e desempenho . . . . .	73
3.5.1	Coefficiente de rendimento . . . . .	73
3.5.2	Capacidade de armazenamento V/V . . . . .	74
<b>4.</b>	<b>Solução Numérica . . . . .</b>	<b>75</b>
4.1	Equações de estado em termos de temperatura e pressão . . . . .	75
4.1.1	Equações da massa específica adimensional . . . . .	75
4.1.2	Coefficientes $\gamma_1$ , $\gamma_2$ , $\gamma_3$ e $\gamma_4$ . . . . .	76
4.1.2.1	Definição dos coeficientes $\gamma_1$ e $\gamma_2$ . . . . .	76
4.1.2.2	Definição dos coeficientes $\gamma_3$ e $\gamma_4$ . . . . .	77
4.2	Expressões para os coeficientes gama . . . . .	77
4.2.1	Cálculo dos coeficientes gama da fase gasosa . . . . .	77
4.2.1.1	Cálculo de $\gamma_1$ . . . . .	78
4.2.1.2	Cálculo de $\gamma_2$ . . . . .	78
4.2.2	Cálculo dos coeficientes gama da fase líquida . . . . .	78
4.2.2.1	Cálculo de $\gamma_3$ . . . . .	79
4.2.2.2	Cálculo de $\gamma_4$ . . . . .	79
4.2.3	Equações de estado em termos de $\gamma$ . . . . .	79
4.2.4	Balanço de massa e de energia em termos de $\gamma$ . . . . .	80
4.2.4.1	Balanço de massa . . . . .	80
4.2.4.2	Balanço de energia . . . . .	80
4.3	Integração numérica . . . . .	80

4.3.1	Mathematica . . . . .	80
4.3.2	Formulação da solução . . . . .	81
4.3.2.1	NDSolve . . . . .	81
4.3.2.2	Codificação do problema dcom NDSolve . . . . .	83
4.3.3	Etapas do processo de descarga do reservatório . . . . .	84
4.4	Determinação das faixas de valores das variáveis . . . . .	85
4.4.1	Valores das variáveis relativas ao processo . . . . .	85
4.4.2	Valores das variáveis relativas ao adsorvente . . . . .	86
4.4.3	Valores das variáveis relativas ao reservatório . . . . .	86
4.4.4	Valores das variáveis relativas ao gás . . . . .	86
4.4.5	Valores das variáveis relativas à fase líquida . . . . .	87
4.5	Faixas de valores para os parâmetros adimensionais . . . . .	88
<b>5.</b>	<b>Resultados e Discussão . . . . .</b>	<b>90</b>
5.1	Resultados das Simulações . . . . .	91
5.1.1	Carga e descarga com $M_l^*$ de 90% . . . . .	91
5.1.2	Carga e descarga com $M_l^*$ de 50% . . . . .	94
5.1.3	Carga e descarga com $M_l^*$ de 10% . . . . .	96
5.2	Evolução da Pressão, Temperatura e Massa . . . . .	98
5.2.1	Variando $H^*$ e $C^*$ . . . . .	98
5.2.2	Variando $i_{sor}^*$ . . . . .	118
5.2.3	Variando $M_l^*$ . . . . .	131
5.3	Análise da variação do Coeficiente de Rendimento . . . . .	150
5.3.1	Variação do CR com $C^*$ e $H^*$ . . . . .	150
5.3.2	Variação do CR com $i_{sor}^*$ . . . . .	151
5.3.3	Variação do CR com $M_l^*$ . . . . .	151
5.4	Validação do método de cálculo . . . . .	152
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>154</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA . . . . .</b>	<b>156</b>

Sumário	xiii
<b>7. Bibliografia</b> . . . . .	156
<b>APÊNDICES</b> . . . . .	160
7.1 Algoritmo de solução numérica . . . . .	160

# Lista de Figuras

1.1	Usos da Energia Mundial por tipo de combustível, 1980-2030 . . .	2
1.2	Veículo de duas rodas filipino adaptado para utilização de GNA pela Energetek . . . . .	8
1.3	Comparativo entre os volumes ocupados por uma mesma quantidade de gás natural nas condições ambientais e sob forma liquefeita (GNL) que são as principais formas de transporte, com o GNC e GNA . . . . .	15
1.4	Grau de maturidade das tecnologias pequenos volumes de GNA, fonte: Workshop de GNA agosto de 2008 CENPES/Petrobras . .	17
1.5	Grau de maturidade das tecnologias grandes volumes de GNA, fonte: Workshop de GNA agosto de 2008 CENPES/Petrobras . .	18
2.1	classificação da IUPAC isotermas de equilíbrio gás-sólido . . . . .	45
2.2	As quatro etapas da adsorção . . . . .	47
3.1	Seção de um grão poroso hipotético com vários tipos de poros: aberto, sem-saída e fechado . . . . .	49
3.2	Volume de controle do reservatório de GNA . . . . .	54
4.1	Isoterma de Langmuir, segundo Mota et al. [1] . . . . .	88
5.1	Efeitos da variação da temperatura na carga e descarga . . . . .	99
5.2	Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global, $M_l^* = 0.9$ , $i_{sor}^* = 1.5$ , $H^* = 1$ e $C^* = 1.100$	
5.3	Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global, $M_l^* = 0.9$ , $i_{sor}^* = 1.5$ , $H^* = 1$ e $C^* = 1.101$	
5.4	Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global, $M_l^* = 0.9$ , $i_{sor}^* = 1.5$ , $H^* = 1$ e $C^* =$	
10.	. . . . .	102

5.5 Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ . . . . . 103

5.6 Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$  e  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 100$ . . . . . 104

5.7 Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$  e  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 100$ . . . . . 105

5.8 Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ . . . . . 106

5.9 Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ . . . . . 107

5.10 Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 10$ . . . . . 108

5.11 Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 10$ . . . . . 109

5.12 Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 100$ . . . . . 110

5.13 Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 100$ . . . . . 111



5.14 Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 100$  e  $C^* = 1$ . . . . . 112

5.15 Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 100$  e  $C^* = 1$ . . . . . 113

5.16 Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 100$  e  $C^* = 10$ . . . . . 114

5.17 Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 100$  e  $C^* = 10$ . . . . . 115

5.18 Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 100$  e  $C^* = 100$ . . . . . 116

5.19 Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 100$  e  $C^* = 100$ . . . . . 117

5.20 Carga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 0.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 5$ . . . . . 119

5.21 Carga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 5$ . . . . . 120

5.22 Carga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 5$ . . . . . 121

5.23 Carga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 0.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 5$ . . . . . 122

5.24 Carga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 5$ . . . . . 123

5.25 Carga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  
 $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 5$ . . . . . 124

5.26 Descarga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  
 $i_{sor}^* = 0.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 5$ . . . . . 125

5.27 Descarga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  
 $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 5$ . . . . . 126

5.28 Descarga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  
 $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 5$ . . . . . 127

5.29 Descarga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  
 $i_{sor}^* = 0.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 5$ . . . . . 128

5.30 Descarga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  
 $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 5$ . . . . . 129

5.31 Descarga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  
 $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 5$ . . . . . 130

5.32 **Carga**,  $CR = 0.4512$ ,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ . . . 132

5.33 **Descarga**,  $CR = 0.5284$ ,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ . 133

5.34 **Carga**,  $CR = 0.6540$ ,  $M_l^* = 0.5$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ . . . 134

5.35 **Descarga**,  $CR = 0.7655$ ,  $M_l^* = 0.5$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ . 135

5.36 **Carga**,  $CR = 0.7854$ ,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ . . 136

5.37 **Descarga**,  $CR = 0.9004$ ,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ . 137

5.38 **Carga**,  $CR = 0.8405$ ,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ . . 138

5.39 **Descarga**,  $CR = 0.9379$ ,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ . 139

5.40 **Carga**,  $CR = 0.8528$ ,  $M_l^* = 0.1$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ . . . 140

5.41 **Descarga**,  $CR = 0.9701$ ,  $M_l^* = 0.1$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ . 141

5.42 **Carga**,  $CR = 0.8884$ ,  $M_l^* = 0.5$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ . . 142

5.43 **Descarga**,  $CR = 0.9646$ ,  $M_l^* = 0.5$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ . 143

5.44 **Carga**,  $CR = 0.9207$ ,  $M_l^* = 0.5$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ . . 144

5.45 **Descarga**,  $CR = 0.9628$ ,  $M_l^* = 0.5$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ . 145

5.46 **Carga**,  $CR = 0.9654$ ,  $M_l^* = 0.1$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ . . 146

- 5.47 **Descarga**,  $CR = 0.9964$ ,  $M_l^* = 0.1$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ . 147
- 5.48 **Carga**,  $CR = 0.9779$ ,  $M_l^* = 0.1$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ . . 148
- 5.49 **Descarga**,  $CR = 0.9943$ ,  $M_l^* = 0.1$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ . 149

# Lista de Tabelas

1.1	Volumes movimentados no ano de 2007 pelos dez maiores produtores de gás natural . . . . .	4
1.2	Volumes movimentados no ano de 2007 pelos dez maiores exportadores de gás natural . . . . .	5
1.3	Volumes movimentados no ano de 2007 pelos dez maiores importadores de gás natural . . . . .	6
1.4	Brasil décimo maior consumidor da energia . . . . .	6
1.5	Balanço Energético Nacional 2008 ano base 2007 . . . . .	7
1.6	Características típicas do gás natural segundo Mokhatab et al. [2].	12
1.7	Capacidade de Armazenamento (V/V) dos diversos meios de armazenamento e transporte de gás natural . . . . .	15
1.8	Capacidade dos cilindros e GNV versus peso próprio, as dimensões que constam na tabela são o diâmetro e o comprimento em milímetros.	16
1.9	Comparação dos sistemas de estocagem GNC, GNL e GNA para o equivalente a 10 gal de gasolina, Wegrzyn and Gurevich [3] . . .	21
2.1	Características típicas de carvão ativado segundo Duong [4], <i>Adsorption analysis: equilibria and kinetics</i> , pág. 5. . . . .	36
3.1	Comportamento da massa específica das fases gasosa e adsorvida, para temperatura $T_0$ . . . . .	64
4.1	Valores para massa do reservatório, volume interno e área externa, adaptado da tabela 1.8 . . . . .	86
4.2	Valores para calor de adsorção de metano em carvão ativado . . .	87

5.1	<b>Carga com Fração Máxima de Líquido de 90%</b> , variação do Coeficientes de Rendimento (CR), em função da Capacidade Térmica Global ( $C^*$ ), Coeficiente de Transferência de Calor ( $H^*$ ) e Entalpia de Adsorção . . . . .	92
5.2	<b>Descarga com Fração Máxima de Líquido de 90%</b> , variação do Coeficientes de Rendimento (CR), em função da Capacidade Térmica Global ( $C^*$ ), Coeficiente de Transferência de Calor ( $H^*$ ) e Entalpia de Adsorção . . . . .	93
5.3	<b>Carga com Fração Máxima de Líquido de 50%</b> , variação do Coeficientes de Rendimento (CR), em função da Capacidade Térmica Global ( $C^*$ ), Coeficiente de Transferência de Calor ( $H^*$ ) e Entalpia de Adsorção . . . . .	94
5.4	<b>Descarga com Fração Máxima de Líquido de 50%</b> , variação do Coeficientes de Rendimento (CR), em função da Capacidade Térmica Global ( $C^*$ ), Coeficiente de Transferência de Calor ( $H^*$ ) e Entalpia de Adsorção . . . . .	95
5.5	<b>Carga com Fração Máxima de Líquido de 10%</b> , variação do Coeficientes de Rendimento (CR), em função da Capacidade Térmica Global ( $C^*$ ), Coeficiente de Transferência de Calor ( $H^*$ ) e Entalpia de Adsorção . . . . .	96
5.6	<b>Descarga com Fração Máxima de Líquido de 10%</b> , variação do Coeficientes de Rendimento (CR), em função da Capacidade Térmica Global ( $C^*$ ), Coeficiente de Transferência de Calor ( $H^*$ ) e Entalpia de Adsorção . . . . .	97
5.7	Variação do CR com o Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global . . . . .	150
5.8	Variação do CR com o Calor de Adsorção . . . . .	151
5.9	Variação de CR com Fração de Líquido acumulado e Coeficiente de Transferência de Calor . . . . .	151

5.10	Variação de CR com Fração de Líquido acumulado e Capacidade	
	Térmica Global . . . . .	152
5.11	Valores extraídos de Mota et al. [5] . . . . .	152

# Nomenclatura

## Símbolos

$\mathcal{A}$	[m <sup>2</sup> ]	Área
$\mathcal{A}_e$	[m <sup>2</sup> ]	Área externa
$\mathcal{A}_i$	[m <sup>2</sup> ]	Área interna
$b$	[Pa <sup>-1</sup> ]	Constante de equilíbrio, equação de Langmuir
$C$	[J/K]	Capacidade térmica
$C_s$	[J/K]	Capacidade térmica da matriz adsorvente
$C_w$	[J/K]	Capacidade térmica da parede do reservatório
CR	-	Coefficiente de rendimento
$c_l$	[J/kg.K]	Calor específico da fase líquida
$c_{pg}$	[J/kg.K]	Calor específico da fase gasosa, à pressão constante
$c_s$	[J/kg.K]	Calor específico da fase sólida
$c_w$	[J/kg.K]	Calor específico da parede do reservatório
$E$	[J]	Energia total
$H$	[J/K]	Coefficiente de transferência de calor
$h$	[w/m <sup>2</sup> .K]	Coefficiente de condutância de filme
$I$	[J]	Entalpia total
$i$	[J/kg]	Entalpia específica
$i_g$	[J/kg]	Entalpia específica do gás
$i_l$	[J/kg]	Entalpia específica do líquido
$i_s$	[J/kg]	Entalpia específica do sólido
$i_{sor}$	[J/kg]	Calor diferencial de adsorção
$K$	[J]	Energia cinética

$\dot{K}$	[J/s]	Fluxo de energia cinética
$M_g$	[kg/kg]	Fração de gás armazenado
$M_l$	[kg/kg]	Fração de líquido armazenado
$m$	[kg]	Massa
$\dot{m}_g$	[kg/s]	Vazão mássica de gás
$m_g$	[kg]	Massa de gás
$m_l$	[kg]	Massa de líquido
$m_s$	[kg]	Massa de sólido
$m_w$	[kg]	Massa da parede do vaso
$p$	[Pa]	Pressão, <i>também será utilizado bar</i>
$p_0$	[Pa]	Pressão inicial
$q$	[kg/kg]	Quantidade adsorvida
$\dot{Q}$	[J/s]	Fluxo de calor
$q_m$	[kg/kg]	Quantidade adsorvida monocamada, equação de Langmuir
$R$	[J/Kmol.K]	Constante universal dos gases = $8,314472 \times 10^3 \text{ J/Kmol.K}$
$T$	[K]	Temperatura, <i>também será utilizado °C</i>
$T_0$	[K]	Temperatura inicial
$t$	[s]	Tempo
$t_c$	[s]	Tempo de carga e descarga não-isotérmico
$t_f$	[s]	Tempo de carga e descarga isotérmico
$U$	[J]	Energia interna total
$\dot{U}$	[J/s]	Fluxo de energia interna
$u$	[J/kg]	Energia interna específica
$u_g$	[J/kg]	Energia interna específica do gás
$u_l$	[J/kg]	Energia interna específica do líquido
$u_s$	[J/kg]	Energia interna específica do sólido



$u_w$	[J/kg]	Energia interna específica da parede do reservatório
$v$	[m <sup>3</sup> /kg]	Volume específico
$\mathcal{V}$	[m <sup>3</sup> ]	Volume
$\mathcal{V}_g^0$	[m <sup>3</sup> ]	Volume de gás na condição de referencia
$\mathcal{V}_\delta$	[m <sup>3</sup> ]	Volume morto
$\mathcal{V}_g$	[m <sup>3</sup> ]	Volume vazio útil
$\mathcal{V}_s$	[m <sup>3</sup> ]	Volume sólido
$V/V$	[m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	Capacidade de armazenamento
$v_g$	[m/s]	Velocidade do gás
$\dot{W}$	[J/s]	Fluxo de trabalho

### Símbolos, letras gregas

$\beta$	[K <sup>-1</sup> ]	Coeficiente de expansão térmica
$\gamma$		Derivada da massa específica em relação à pressão e temperatura
$\epsilon$	-	Porosidade
$\kappa$	-	Índice adiabático, $\kappa = c_p/c_v$
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Massa específica
$\rho_g$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Concentração volumétrica da fase gasosa
$\rho_l$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Concentração volumétrica da fase adsorvida
$\rho_s$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Massa específica estrutural
$\varphi$	-	Correlação entre a entalpia média volumétrica e a de carga/descarga

**Subscritos**

$0$	Condição inicial
$adv$	Advectado
$e$	Efetivo ou equivalente
$g$	Fase gasosa
$in$	Entrada
$l$	Fase líquida (adsorvida)
$max$	Valor máximo
$min$	Valor mínimo
$real$	Valor real
$s$	Fase sólida
$T$	Isotérmico
$w$	Parede do reservatório

**Superscritos**

$0$	Condição inicial
$*$	Variável adimensional
$-$	Valor médio

## Lista de Abreviações

AIE	Agência Internacional de Energia
BEM	Balanco Energético Nacional
CAE	Carvão Ativado Extrudado ou Peletizado
CAG	Carvão Ativado Granular
CAP	Carvão Ativado em Pó
CR	Coefficiente de Rendimento
DOE	Departments of Energy
EIA	Energy Information Administration
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
GN	Gás Natural
GNA	Gás Natural Adsorvido
GNC	Gás Natural Comprimido
GNCR	GNC Resfriado
GNL	Gás Natural Liquefeito
GNLP	GNL Pressurizado
GNV	Gás Natural Veicular
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MME	Ministério de Minas e Energia
MOF	Metal-Organic Frameworks
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
Tep	Tonelada Equivalente de Petróleo

# Capítulo 1

## Introdução

O início do uso dos gases combustíveis data do final século XVIII, mas somente no pós-guerra o gás natural passou a ser utilizado em grande escala e em diversos países. Com a revolução industrial do século XIX, houve a substituição do trabalho braçal pelas máquinas, desencadeando uma revolução energética, que teve início com a massificação do uso do carvão, seguido pelo petróleo no início do século XX e mais tarde, no pós-guerra, pelo gás natural, que é considerado o mais limpo dos combustíveis fósseis, por produzir menor quantidade de dióxido de carbono por unidade de energia.

Nas últimas décadas a demanda pelos combustíveis fósseis, carvão, petróleo e gás tem aumentado pronunciadamente em decorrência do forte crescimento econômico mundial, a previsão é que pelo o menos nos próximos 20 anos o consumo mundial de energia continue ainda sendo suprido pelos combustíveis.

Na Publicação *International Energy Outlook 2008* a EIA - *Energy Information Administration* [6], organismo do Departamento de Energia Americano responsável pelo fornecimento de dados para promoção da política energética, estima para o período de 2005 a 2030 um crescimento de 50% na demanda de energia. O gás natural aumentará sua participação em 53%, óleo em 37% e o carvão em 67%, de modo que manterão a posição dominante como fontes de energia, tal como é apresentado no gráfico da figura 1.1.

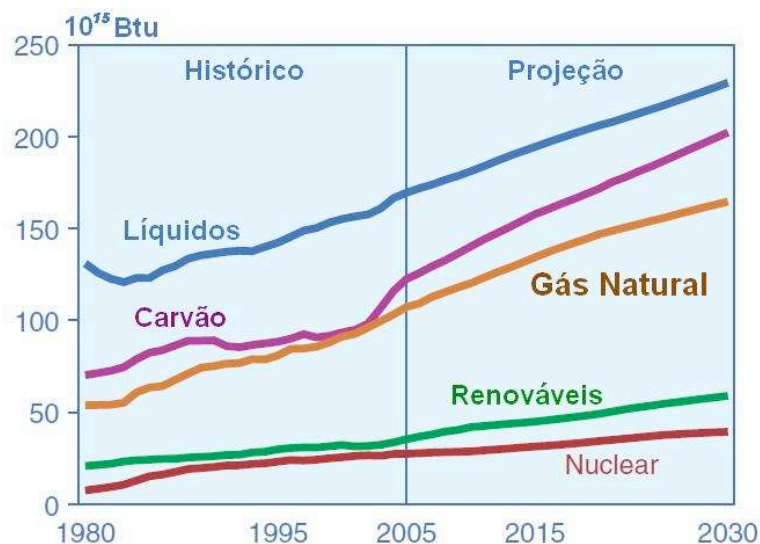


Fig. 1.1: Uso da Energia Mundial por tipo de combustível, 1980-2030

Nas últimas décadas, um grande número de países registraram um aumento da participação das fontes externas no balanço energético nacional. Esta dependência trouxe uma percepção de vulnerabilidade e levou diversos países a buscar soluções de auto-suficiência e de diversificação de suas fontes energéticas. Os governos passaram a se preocupar com a segurança energética, ou seja, a capacidade do país em suprir sua demanda de insumos energéticos por fontes seguras e, se possível, limpas. Por este motivo a energia, representado pelo petróleo e gás natural de um modo em geral, estão no centro das disputas geopolíticas. Os exemplos dos embates entre Rússia e Ucrânia e Geórgia, EUA e Iraque, Bolívia e Brasil e outras mais indicam, que a questão energética passará a deter importância crescente no cenário econômico e político nacional e internacional.

O **Balanço Energético** é um dos principais instrumentos para contabilizar as energias produzidas, exportadas, importadas, estocadas e consumidas em um determinado sistema, sendo uma ferramenta útil para o planejamento energético de um país, ou mesmo de um estado da federação. No Balanço Energético recebe a denominação de **Matriz Energética** ou *Oferta Interna de Energia* o consumo final de energia subtraído das perdas no transporte, na distribuição e na armazenagem e nos processos de transformação, expressas em termos de energia equivalente, tornando as fontes de energia comparáveis entre si.

**Tonelada Equivalente de Petróleo** (*tep*), unidade freqüentemente utilizada para medir grandes quantidades de energia, corresponde a energia liberada pela combustão de uma tonelada de petróleo bruto, cerca de 42 GJ. Como diferentes óleos brutos possuem diferentes valores calóricos, o valor exato da *tep* é definido por convenção, havendo definições ligeiramente diferentes. A *Agência Internacional de Energia* (AIE) define uma *tep* como 41,868 GJ ou 11 630 kWh, enquanto que no Balanço Energético Nacional brasileiro 1 *tep* equivale a 10 000 Mcal ou 41,841 GJ.

A *IEA* é um organismo autônomo criado no âmbito da *Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico* (OCDE) para atuar como orientadora da política energética de seus membros, atualmente 26 países. Desde 1997 a AIE publica anualmente um resumo dos principais dados sobre energia, denominado *Key World Energy*. A versão de 2008 reporta que o gás natural representa 20,5% da matriz energética mundial correspondendo a 2 407 *Mtep*, contra 978 *Mtep* em 1997, data da primeira publicação. Esta publicação também fornece os volumes movimentados no ano de 2007 pelos dez maiores produtores, exportadores e importadores de gás natural, as exportações e importações incluindo o gás movimentado por gasoduto e como GNL.

No relatório *Key World Energy 2008* o Brasil figura como o décimo maior consumidor de energia e o terceiro maior do hemisfério ocidental, após os Estados Unidos e Canadá.

O *Balanço Energético Nacional* (BEN) é o documento oficial do Ministério de Minas e Energia (MME), destinado a registrar estatísticas de energia, sendo a *Empresa de Pesquisa Energética* (EPE) vinculada ao MME a instituição responsável elaborar e publicar o BEN.

A *EPE* é uma empresa pública, instituída nos termos da Lei nº 10.847 de 2004 e tem por finalidade subsidiar o planejamento do setor energético, tais como energia elétrica, petróleo e gás natural e seus derivados, carvão mineral, fontes energéticas renováveis e eficiência energética.

Posição	Produtor	Volume milhões de m <sup>3</sup>	% do total
1	Rússia	650 993	21,5
2	Estados Unidos	546 140	18,0
3	Canadá	183 395	6,0
4	Iran	106 693	3,5
5	Noruega	90 839	3,0
6	Argélia	89 970	3,0
7	Holanda	76 334	2,5
8	Reino Unido	76 004	2,5
9	Indonésia	69 691	2,3
10	China	67 746	2,2
	Demais países	1 073 596	35,4
	Total	3 031 401	100

Tab. 1.1: Volumes movimentados no ano de 2007 pelos dez maiores produtores de gás natural

Segundo o *Balanço Energético Nacional (2008 ano base 2007)* a Oferta Interna de Energia no Brasil cresceu 5,5%, em 2007, totalizando 238,8 *Mtep*. A participação do gás foi de 9,3%, a produção de gás natural em 2007 foi de 49,7 milhões m<sup>3</sup>/dia, 2,5% superior ao de 2006, e as importações tiveram crescimento de 5,6%. As reservas provadas de gás tiveram um acréscimo de 17,1 bilhões m<sup>3</sup>, representando aumento de 4,9% em 2006.

Em resumo, o gás natural tem uma participação importante no planejamento energético e fortalecerá esta posição nas próximas décadas. A entrada tardia é motivada por um aspecto que o coloca em desvantagem em relação aos combustíveis sólidos ou líquidos: nas condições ambientais de pressão e temperatura o gás natural apresenta baixa densidade energética, e conseqüentemente baixa quantidade de energia. Por exemplo, 36 litros de gasolina equivalem a cerca de 37 m<sup>3</sup> de gás natural nas condições de 1 atmosfera de pressão e 20°C de temperatura, ou seja, para se obter a mesma quantidade de energia contida num dado volume de combustível líquido é necessário um volume de gás natural cerca de mil vezes superior. Este é o grande desafio que as tecnologias de armazenamento e transporte de gás têm que enfrentar: sua baixa densidade energética.

Posição	Exportador	Volume milhões de m <sup>3</sup>	% do total
1	Rússia	191 892	21,3
2	Canadá	106 988	11,9
3	Noruega	85 136	9,5
4	Argélia	62 676	7,0
5	Holanda	55 666	6,2
6	Turcomenistão	51 064	5,7
7	Qatar	38 329	4,3
8	Indonésia	33 554	3,7
9	Malásia	32 039	3,6
10	Estados Unidos	22 905	2,5
	Demais países	219 939	24,4
	Total	900 188	100

Tab. 1.2: Volumes movimentados no ano de 2007 pelos dez maiores exportadores de gás natural

Considerando que o volume de um gás é função da pressão e temperatura, as soluções clássicas consistem em reduzir o volume do gás por elevação da pressão ou por grande redução da temperatura. Com as faixas de pressões praticadas pela indústria do gás podem-se atingir reduções volumétricas da ordem de 60 até 250, como é o caso do transporte dutoviário que comprime e escoo o gás de forma contínua em gasodutos e do transporte de gás pressurizado em cilindros, denominado *Gás Natural Comprimido (GNC)*. Por outro lado quando a temperatura é reduzida por processos de criogenia liquefazendo o gás, a redução de volume obtida é da ordem de 600 vezes, esta modalidade é denominada *Gás Natural Liquefeito* ou abreviadamente *GNL*. A escolha entre os modais de transporte depende dos volumes e distâncias envolvidos, porém por necessitar de escala para amortizar o investimento de implantação e o custo manutenção e operação, o transporte dutoviário e *GNL* são viáveis apenas para movimentação de grandes volumes. Para o segmento de pequenos volumes e pequenas distâncias, hoje a alternativa economicamente viável é o *GNC*, que é o caso do suprimento de veículos automotores.

O *Gás Natural Adsorvido* ou abreviadamente *GNA* vem sendo avaliado como alternativa promissora no mesmo nicho de aplicação do *GNC*. Como será visto



Posição	Importador	Volume milhões de m <sup>3</sup>	% do total
1	Estados Unidos	130 300	14,5
2	Japão	95 627	10,6
3	Alemanha	88 355	9,8
4	Itália	73 950	8,2
5	França	50 087	5,6
6	France	42 902	4,8
7	Turquia	35 832	4,0
8	Espanha	34 474	3,8
9	Coréia	33 385	3,7
10	Reino Unido	30 837	3,4
	Demais países	283 334	31,5
	Total	899 083	100,00

Tab. 1.3: Volumes movimentados no ano de 2007 pelos dez maiores importadores de gás natural

Posição	País	Energia Primária Mtep	Per capita
1	Estados Unidos	2320,70	7,74
2	China	1878,74	1,43
3	Rússia	676,20	4,75
4	Índia	565,82	0,51
5	Japão	527,56	4,13
6	Alemanha	348,56	4,23
7	França	272,67	4,31
8	Canadá	269,74	8,27
9	Reino Unido	231,13	3,82
10	Brasil	224,13	1,18

Tab. 1.4: Brasil décimo maior consumidor da energia

mais adiante, a adsorção é um processo que envolve a acumulação de uma determinada substância ou classe de compostos em uma superfície. Como há materiais adsorventes que apresentam uma grande área específica, cuja ordem de grandeza é de mil  $m^2$  por grama de adsorvente, torna-se possível a armazenagem de uma grande quantidade de gás por unidade de volume, ou seja, obter uma redução da volume específico do gás armazenado.

Espera-se um nicho de aplicação mais amplo para desta tecnologia e as possíveis aplicações para o *GNA* são as seguintes:

Energia Primária	Energia Mtep	% do Total
Energia Não Renovável	129 102	54,1
Petróleo e Derivados	89 239	37,4
Gás Natural	22 199	9,3
Carvão Mineral e Derivados	14 356	6,0
Urânio e Derivados	3 309	1,4
Energia Renovável	109 656	45,9
Hidráulica e Eletricidade	35 505	14,9
Lenha e Carvão Vegetal	28 628	12,0
Derivados da Cana-de-açúcar	37 847	15,9
Outras Renováveis	7 676	3,2
Total	238 758	100,0

Tab. 1.5: Balanço Energético Nacional 2008 ano base 2007

- Combustíveis para transportes, ou *Gás Natural Veicular (GNV)*;
- Armazenamento para uso industrial;
- Transporte de gás natural em cilindros para uso em pequena escala, como alternativa para o acetileno ou outros gases combustíveis engarrafados;
- Transporte de gás natural em grande escala de fontes remotas.

Em maio de 2008 a empresa americana *Energtek* iniciou o primeiro projeto em escala comercial de conversão e fornecimento de gás por três anos para 500 000 triciclos filipinos atualmente movidos a gasolina. Inicialmente dois veículos de duas rodas (figura 1.2) e quatro triciclos já foram adaptados com sucesso.

Grande parte das pesquisas envolvendo o GNA está voltada para o desenvolvimento de novos materiais adsorventes com maiores potenciais de armazenamento. No entanto, sabe-se que os fenômenos termodinâmicos envolvidos no processo de armazenamento também exercem grande influência na eficiência do mesmo.

## 1.1 Revisão Bibliográfica

As tecnologias baseadas em adsorção possuem diversas aplicações, tais como a secagem [7], processamento e armazenamento de produtos químicos e alimentícios



Fig. 1.2: Veículo de duas rodas filipino adaptado para utilização de GNA pela Energtek

[8, 9], controle de umidade [10], desidratação de gases [11], remoção de odores e substâncias tóxicas de gases de exaustão e de ventilação em sistemas de controle de poluição e controle de qualidade do ar [12], conforto térmico [13], recuperação de solventes resultantes de processos por evaporação incluindo vapor de água do ar [14], a separação e armazenamento de gases [15], recuperação de energia a baixa temperatura [16] e uma série de outros processos.

### 1.1.1 Adsorção de Gases

A Adsorção consiste na adesão de moléculas ou átomos de uma fase na superfície de outra e o processo inverso da adsorção é denominado dessorção. Apesar de ser um fenômeno observável em qualquer estado de agregação da matéria, este capítulo se restringirá a adsorção de gases por sólidos.

Quando uma substância se encontra no estado sólido as suas moléculas estão sob equilíbrio de forças, pois são atraídas igualmente em todas as direções pelas moléculas vizinhas, exceto as moléculas situadas na superfície que apenas sofrem

atração lateral e inferior. Se este sólido for exposto a um gás, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças que agem na superfície da fase sólida cria um campo de forças que atrai e aprisionam moléculas do gás a certa distância da superfície (espaço de adsorção), ocasionando a formação de uma, ou às vezes mais de uma, camada superficial de moléculas do gás aderidas a esta superfície.

Denomina-se *adsorvente* a fase sólida que serve de substrato ao processo de adsorção e *adsorvato* substância no estado adsorvido, ou seja, aderida na superfície adsorvente. A fase adsorvida é considerada como fase distinta do sólido e do gás.

Distingue-se a adsorção da absorção. A *absorção* é um fenômeno em que uma substância permeia o sólido para formar uma espécie de solução, enquanto que na *adsorção* a acumulação se limita à região da superfície. Também foi cunhada o termo *sorção* que engloba ambos os fenômenos, adsorção e absorção.

De acordo com o tipo de interação entre adsorvente e adsorvato, a adsorção é dividida em duas categorias: física, também conhecida como *fisissorção*, e química, ou *quimissorção*. A adsorção física é aquela em que as forças envolvidas são intermoleculares fracas (forças do tipo van der Waals). Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. A energia produzida quando uma partícula é fisicamente adsorvida é da mesma ordem da entalpia de condensação. Este tipo de adsorção é sempre exotérmica e reversível.

Por outro lado, a adsorção química envolve a interação química entre o sólido adsorvente e a molécula adsorvida, conduzindo à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Por esta razão, somente a adsorção física é apropriada a uma operação contínua em ciclos de adsorção e dessorção. Além disso, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida, resultando em um maior volume adsorvido por unidade de massa do adsorvente.

Adsorção é um processo exotérmico, ou seja, há liberação de energia ao longo

do processo, e o calor liberado é denominado *calor isostérico de adsorção*, estando este diretamente relacionado ao tipo de ligação do adsorvato com a superfície. Na adsorção física o calor de adsorção pode atingir até três vezes do valor do calor de vaporização (entalpia de vaporização).

### 1.1.2 Histórico da Adsorção

As propriedades adsorventes de materiais como barro, areia, carvão e madeira já eram utilizadas na antigüidade na purificação de produtos. Porém o conhecimento de que um sólido poroso é capaz de reter volumes expressivos de um gás data de 1777 [17], surgiu com os estudos de Scheele e F. Fontana, quando foi registrado que carvão calcinado é capaz de reter vários tipos de gases. O termo adsorção foi introduzido por Kayser, em 1881, para denominar o fenômeno de condensação de gases em superfícies e diferenciar da absorção, onde as moléculas do gás se difundem da superfície para o interior do sólido. Estes e mais dados sobre o desenvolvimento inicial da adsorção são descritos por Gregg and Sing [17].

A primeira relação matemática de caráter geral foi proposta em 1907 [4], por Freundlich que, empiricamente, encontrou uma relação exponencial entre a quantidade de material adsorvido e a concentração deste, denominada Equação de Adsorção de Freundlich.

O próximo passo foi dado em 1916 por Langmuir [4] que correlacionou, para uma dada temperatura, a taxa recobrimento da superfície pelo gás com a pressão parcial deste. A Isoterma de Adsorção de Langmuir calcula a quantidade de gás adsorvida assumindo que a camada de adsorvato formada tenha a espessura de apenas uma molécula.

Ampliando a abordagem Langmuir, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett, e Edward Teller [4], em 1938, após identificarem vários tipos de isotermas de equilíbrio de adsorção em observações experimentais, as classificaram em cinco categorias principais. Consideram, também, a possibilidade da adsorção ocorrer em mais de uma camada, onde cada camada se comporta segundo o modelo de

Langmuir. O pressuposto fundamental da teoria BET é que a primeira camada pode abrigar uma segunda camada em cima desta, liberando a mesma quantidade de calor de liquefação, e esta segunda camada pode permitir uma terceira, e assim por diante. Essa abordagem é uma simplificação, pois para valores elevados de pressão (valores entre 0,35 a 0,99) ocorre o preenchimento dos mesoporos com adsorvato líquido por ação de condensação capilar, responsável pelos efeitos de histerese.

Finalmente vêm os trabalhos de Mikhail M. Dubinin e colaboradores [4] que em fins de 1940 e início de 1950 reconheceram a importância dos poros cujo diâmetro é de apenas poucas vezes maior que a molécula do gás. Devido às menores distâncias envolvidas nesta situação a molécula do adsorvato fica sujeita a interação com todas as moléculas das paredes contíguas, o que não é considerado no modelo de cobertura de superfície, Dubinin cunhou o termo *enchimento dos microporos*, para descrever este processo que é responsável pela maior parte da capacidade de adsorção. Em função da ordem de grandeza dos diâmetros internos os poros foram classificados em três grupos diferentes, denominados *microporos*, *mesoporos* e *macroporos*. Esta classificação tem sido refinada, mas permanece o mesmo o princípio proposto por Dubinin.

## 1.2 Gás Natural

O gás natural é originado da decomposição de restos orgânicos de animais e vegetais depositados no fundo de lagos e mares sofrendo transformações químicas ao longo de milhares de anos, sendo freqüentemente acompanhado por petróleo, quando é então chamado de gás associado. É um recurso natural não-renovável ainda disponível em grandes quantidades e subutilizado em seu potencial energético. De modo similar aos demais combustíveis fósseis, o gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos que à temperatura ambiente e pressão atmosférica permanece no estado gasoso, como descrito em Mokhatab et al. [2].

O gás natural é incolor, inodoro, atóxico e mais leve que o ar e sua composição

pode variar muito, dependendo de fatores relativos ao reservatório, processo de produção, condicionamento, processamento e transporte.

Em seu estado bruto, o gás natural é composto por hidrocarbonetos saturados predominando o metano, com proporções variadas de etano, propano, butano e hidrocarbonetos saturados de maior peso molecular. Também apresenta baixos teores de contaminantes, como água nitrogênio, dióxido de carbono, e compostos de enxofre.

Propriedade	valor típico	unidade
Peso molecular	17 - 20	kg/kMol
Densidade	0,72 - 0,81	kg/m <sup>3</sup> (15°C, 1 atm)
Ponto de ebulição	- 162	°C
Concentração metano,	80 - 99	% volume
Concentração etano,	2,7 - 4,6	% volume
Concentração Nitrogênio	0,1 - 15	% volume
Concentração dióxido carbono	1 - 5	% volume
Concentração enxofre	< 5	ppm peso

Tab. 1.6: Características típicas do gás natural segundo Mokhatab et al. [2].

Para a comercialização, o gás natural passa por processamento específico para desidratação e fracionamento, que resulta em três produtos: gás natural processado (metano e etano), gás liquefeito de petróleo (propano e butano) e gasolina natural (pentano e mais pesado). Nesta fase, o gás já deve atender a padrões rígidos de especificação e ser praticamente isento de contaminantes, para não causar impacto ambiental ou problemas aos equipamentos onde será utilizado como combustível ou matéria-prima.

O gás natural processado apresenta teores de metano superiores a 86% em sua composição, possui densidade menor que o ar e poder calorífico superior entre 8 000 e 10 000 kcal/m<sup>3</sup>, dependendo dos teores de pesados (etano e propano principalmente) e inertes (nitrogênio e gás carbônico) e por questão de segurança é comercializado com odor de enxofre.

As principais propriedades do gás natural são a sua densidade em relação ao ar, o poder calorífico, o índice de Wobbe, o ponto de orvalho de água e de

hidrocarbonetos e os teores de carbono, CO<sub>2</sub>, hidrogênio, oxigênio e compostos sulfurosos. Outras características intrínsecas importantes são os baixos índices de emissão de poluentes, em comparação a outros combustíveis fósseis, rápida dispersão em caso de vazamentos, os baixos índices de odor e de contaminantes.

### 1.2.1 Aplicações

As principais utilizações do gás natural na indústria são como combustível e como matéria-prima, sendo considerado um combustível ambientalmente limpo quando comparado a outros combustíveis fósseis. As vantagens sobre carvão ou o petróleo bruto estão principalmente nas menores emissões de dióxido de enxofre, óxido nitroso e emissões de dióxido de carbono.

Outro grande consumo de gás natural é a reinjeção no próprio campo ou em outro campo para manter a pressão do reservatório e aumentar a recuperação do petróleo. Outra parcela do gás associado ao petróleo é injetada nos poços de produção, conferindo maior fluidez ao óleo, além de melhorar sua extração. Ainda na indústria petrolífera, o gás é utilizado para gerar a energia necessária aos equipamentos de separação de óleo e gás e suprir as diversas necessidades energéticas na área de produção, incluindo as bombas e os compressores utilizados para alimentar os gasodutos de transporte.

Apesar das aplicações anteriores, a grande potencialidade do produto está na sua utilização como combustível para a geração de energia nos diferentes setores de consumo do tipo: geração de eletricidade, industrial, veicular, comercial e residencial. Na indústria, o gás natural é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz, como matéria-prima nos setores químico, petroquímico e de fertilizantes, e como redutor siderúrgico na fabricação de aço. Na área de transportes, é utilizado em ônibus e automóveis em substituição ao óleo diesel e à gasolina, onde comumente é denominado de *Gás Natural Veicular* ou GNV. Nos países de clima frio, seu uso residencial e comercial é predominantemente para aquecimento ambiental. Já no Brasil, esse



uso é quase exclusivo em cocção de alimentos e aquecimento de água.

### 1.2.2 Transporte do Gás Natural

Apesar de o gás natural ser, entre os combustíveis fósseis o mais limpo e de ser relativamente abundante, há uma característica que dificulta o transporte do gás para os centros de consumo, que é a sua baixa densidade energética em base volumétrica, nas condições ambientais de pressão e temperatura. A baixa densidade energética sempre impôs dificuldades e custos adicionais para o seu transporte, armazenamento e distribuição e dificultou o seu uso massivo. No início o gás natural era tratado como algo descartável e tinha seu fim queimado nas unidades de tratamento do petróleo ou reinjetado nos poços produtores para aumentar a extração de petróleo.

Define-se **Capacidade de armazenamento** como o índice que correlaciona o volume que o gás contido no reservatório ocuparia se estivesse submetido às condições de referência (15°C e 1 atm ou *condições standard*) com o volume interno do reservatório. Embora o símbolo V/V seja de ampla utilização alguns autores utilizam uma notação mais detalhada Wegrzyn et al. [18] empregaram índices para diferenciar os dois volumes, sendo o volume do gás nas condições standard representado por  $V^s$  e o volume interno do reservatório por  $V_{st}$ , resultando na seguinte simbologia  $V^s/V_{st}$ .

$$V/V \equiv \frac{\text{Volume máximo do gás armazenado a 1 atm, 288,7 K}}{\text{volume do reservatório}} \quad (1.1)$$

A relação V/V é um parâmetro que caracteriza a eficiência um modal de transporte. A tabela 1.7 apresenta a capacidade de armazenamento para as diversas alternativas de armazenamento e transporte de gás natural a figura 1.3 faz um comparativo mostrando a proporção entre os volumes ocupados pelo gás natural nas condições ambientais e o GNL, GNC e o GNA.

Atualmente há duas alternativas para o transporte em larga escala, o transporte no estado gasoso através de dutos ou gasodutos e o transporte no estado

Sigla	Nome	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	V/V
GNL	Gás Natural Liquefeito	-160	1	600
GNLP	GNL Pressurizado	-60 a -123	13 a 68	600
GNCR	GNC Resfriado	-30	95 a 125	220-260
GNC	Gás Natural Comprimido	ambiente	até 250	225
GNA	Gás Natural Adsorvido	ambiente	34-62	150-180
GN	Gás Natural	ambiente	ambiente	1

Tab. 1.7: Capacidade de Armazenamento (V/V) dos diversos meios de armazenamento e transporte de gás natural

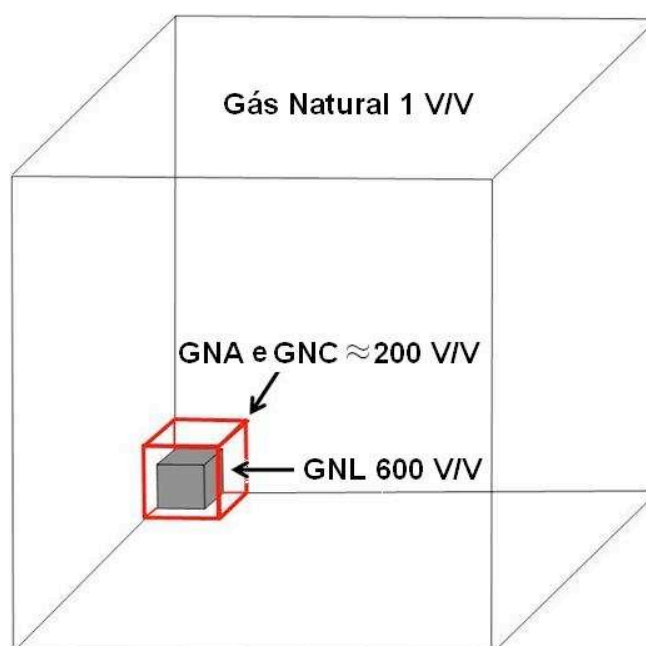


Fig. 1.3: Comparativo entre os volumes ocupados por uma mesma quantidade de gás natural nas condições ambientais e sob forma liquefeita (GNL) que são as principais formas de transporte, com o GNC e GNA

por criogenia recebendo o nome de Gás Natural Liquefeito ou GNL.

O transporte no estado gasoso por meio de dutos é adequado para movimentar volumes da ordem de milhões de metros cúbicos por dia em distâncias de até alguns milhares de quilômetros, porém um duto de derivados líquidos de petróleo pode transportar 15 vezes mais energia que um gasoduto do mesmo diâmetro.

No transporte em estado líquido, são empregados navios metaneiros que percorrem distâncias intercontinentais, ou em pequenos volumes por barcaças ou caminhões criogênicos, a temperaturas criogênicas (-160°C), onde seu volume é reduzido em aproximadamente 600 vezes, de modo que um metaneiro de capaci-

dade de 200 mil metros cúbicos transporta, na verdade, 120 milhões de metros cúbicos de gás, mas requer instalações dedicadas para liquefação e regaseificação nos pontos de envio e recepção.

Finalmente, para pequenos volumes, utilizam-se cilindros de alta pressão, cerca de 200 bars, tipicamente utilizada para fins automotivos.

Dimensão mm	Volume litros	Peso kg	Volume Gás m <sup>3</sup> @1 bar	Peso Gás kg	Peso aço/gás kg/kg
244 x 850	30	35	8,7	6,2	5,61
244 x 920	33	45	9,6	6,9	6,56
273 x 780	35	49	10,1	7,3	6,74
273 x 830	38	45	11,0	7,9	5,70
273 x 880	40	54	11,6	8,3	6,50
323 x 850	53	69	15,4	11,0	6,26
323 x 890	57	70	16,5	11,8	5,91
323 x 910	60	72	17,4	12,5	5,77
356 x 850	65	85	18,8	13,5	6,29
356 x 910	70	89	20,3	14,5	6,12
323 x 1250	85	96	24,6	17,7	5,43
323 x 1480	100	110	29,0	20,8	5,29

Tab. 1.8: Capacidade dos cilindros e GNV versus peso próprio, as dimensões que constam na tabela são o diâmetro e o comprimento em milímetros.

As principais desvantagens apresentadas pelo GNV são o alto custo de compressão e o peso próprio dos reservatórios muito superior ao peso do gás transportado. A espessura e conseqüentemente o peso próprio de um vaso de pressão é diretamente proporcional ao diâmetro e a pressão máxima admissível. A tabela 1.8 elaborada com base nas informações de volume físico e o peso próprio dos cilindros de GNV de aço de 30 a 70 litros disponibilizadas pela empresa Gas Point em sua página [www.gaspoint.com.br/gnv/cilindro.asp](http://www.gaspoint.com.br/gnv/cilindro.asp), demonstra haver uma relação da ordem de seis vezes o peso do aço em relação ao peso do gás armazenado, considerando a pressão máxima de 220 bar (22 MPa) e temperatura de 20 °C para o gás contido no cilindro.

Como a densidade energética em base volumétrica do gás natural é cerca de um terço da gasolina, um cilindro de GNC teria de ser cerca de três vezes maior que um tanque de gasolina. Ocorre que o cilindro trabalha sob alta pressão, o

que limita a suas dimensões, e mesmo obedecendo a estas limitações um cilindro de aço pesa cerca de seis vezes o peso do gás transportado.

### 1.2.3 Gás Natural Adsorvido

O transporte de gás natural na forma adsorvida GNA em materiais porosos como o carvão ativado é uma tecnologia em fase de Pesquisa e Desenvolvimento, como mostra a figura 1.4. Com o GNA, pode-se trabalhar na temperatura ambiente, sem haver a necessidade de pressões muito elevadas ou sistemas de criogenia para atingir temperaturas muito baixas, o que implica em menor custo final dos reservatórios.

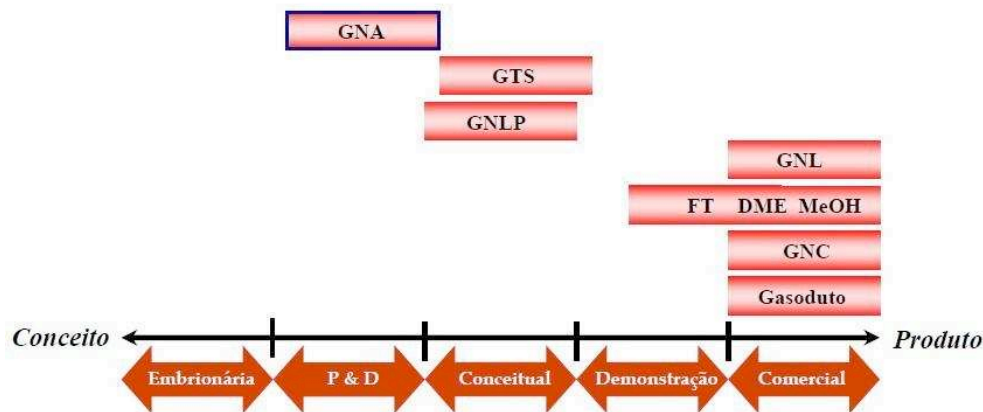


Fig. 1.4: Grau de maturidade das tecnologias pequenos volumes de GNA, fonte: Workshop de GNA agosto de 2008 CENPES/Petrobras

A princípio esta alternativa está focada em transportar pequenos volumes, como no uso automotivo. Porém vem sendo cogitada para transporte de volumes maiores, como é o caso das reservas pequenas, ou distantes dos consumidores (figura 1.5), chamadas *stranded gas* que é o gás que permanece no poço ou é queimado na produção de petróleo, porque a construção de alguma infra-estrutura para o seu transporte não se revela economicamente viável.

O metano é o principal componente do gás natural e apresenta um poder calorífico em base mássica superior a qualquer outro 55,5 MJ/kg conforme Norma ISO 6976 [19] e, por conseqüência, uma maior octanagem (130 comparado aos 87

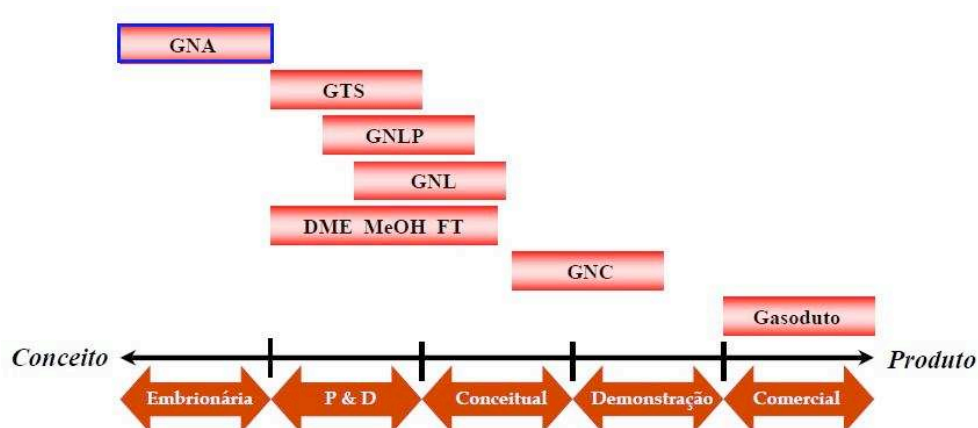


Fig. 1.5: Grau de maturidade das tecnologias grandes volumes de GNA, fonte: Workshop de GNA agosto de 2008 CENPES/Petrobras

da gasolina sem chumbo). Porém, o metano nas condições ambientais apresenta a mais baixa densidade ( $0,717 \text{ kg/m}^3$ ) em relação aos demais combustíveis, mesmo quando comprimido a 24,8 MPa sua densidade energética em base volumétrica é apenas um terço da gasolina, 11 MJ/L contra 32 MJ/L da gasolina.

No início dos anos 1980 a Ford considerou que o gás natural seria um bom combustível para veículos automotores. Desde que fosse aumentada sua densidade energética e assim avaliou a alternativa de estocagem do gás em zeólitas e carvões ativados [18]. Foram identificadas várias questões técnicas a serem enfrentadas, tais como a remoção de butanos e mais pesados, a dissipação do calor de adsorção, mas não houve êxito, na época, em construir um sistema prático de estocagem.

A zeólita tem uma alta densidade de empacotamento comparada com o carvão ativado, mas é hidrofílica<sup>1</sup> e perde a capacidade de adsorção por adsorção da umidade, enquanto o carvão ativado por ser apolar adsorve os hidrocarbonetos preferencialmente, sendo assim o adsorvente mais apropriado para o gás natural. Esta característica deve-se ao fato dos carvões ativados, preparados para este fim específico, apresentarem um elevado volume de microporos, uma elevada área superficial, serem hidrofóbicos<sup>2</sup> e poderem atingir elevadas densidades de

<sup>1</sup> Molécula que, transitoriamente, pode ligar-se a molécula da água através das pontes de hidrogênio.

<sup>2</sup> Molécula apolar que não se liga a molécula da água.

empacotamento.

Para um sistema de estocagem de gás por adsorção, o parâmetro mais importante é a *capacidade de armazenamento* do adsorvente em termos de razão volumétrica V/V. O Departamento de Energia dos Estados Unidos (*DOE*) estabeleceu em 1993 uma meta, de 150 V/V a uma pressão de 500 psig (34 bar) posteriormente esta meta foi revisada para 180 V/V [20], já o Instituto de Pesquisa de Gás (*GRI - Gas Research Institute*) estabeleceu uma meta de 200 V/V para torná-los comercialmente competitivos com os reservatórios de GNV [21]. Em recente artigo, publicado em 10 de março de 2009, Wu et al. [22] reporta que as chamadas estruturas metalorgânicas, ou *metal-organic framework* (MOF) que são novos materiais nanoporosos formados por grupos de óxido de metais conectados por moléculas orgânicas, podem apresentar uma capacidade de armazenamento da ordem de 200 V/V.

Matranga et al. [23] avaliaram que o carbono ativado com metano puro teria uma capacidade de armazenamento máxima teórica de 209 V/V a 3,4 MPa para carvão monolítico é de 146 V/V para a forma peletizada. Entretanto como a capacidade útil é menor devido a retenção de uma fração do metano à pressão de exaustão, a capacidade máxima de entrega seria de 195 V/V para carvão monolítico e de 137 V/V para a forma peletizada. A capacidade de armazenamento de 180 V/V significa que certa quantidade de adsorvente pode armazenar um volume de gás natural, que medido nas condições de 288 K e 1 atm, apresenta um valor 180 vezes o volume do adsorvente, o que correspondendo a 140 gramas de metano por litro de adsorvente, ou ainda 275 gramas de metano por quilograma de carvão ativado.

Pesquisas recentes têm demonstrado que vários parâmetros afetam a capacidade de armazenamento volume de gás retido à pressão exaustão do reservatório. Neste contexto os seguintes temas tem se destacado:

- *Dissipação do calor de adsorção*. Como a adsorção é um processo que libera calor e por sua vez o aquecimento reduz a capacidade de absorção,

associado ao caráter isolante dos materiais adsorventes, levam ao alongamento do tempo de carga. Uma situação similar ocorre com o resfriamento da dessorção, a temperatura cai consideravelmente, tornando a taxa de dessorção lenta.

- *Minimizar o volume residual não dessorvido.* De igual importância é a quantidade de gás que pode ser liberada na dessorção. A adsorção em sistemas microporosos acarreta na retenção de uma significativa parte do gás armazenado de 15%, mas a até 30% nos microporos.
- *Composição do gás natural.* Há outros gases além do metano, por exemplo, odorante, hidrocarbonetos mais pesados, dióxido de carbono que permanecem retidos no material adsorvente, nas condições de descarga do metano, resultando em uma progressiva deterioração da capacidade.

### 1.3 Desenvolvimentos recentes em GNA

No levantamento bibliográfico sobre a análise dos processos de carga e descarga de reservatórios de armazenamento gás natural adsorvido, foi constatado que a literatura sobre este assunto é extensa e inclui estudos teóricos e experimentais.

Wegrzyn and Gurevich [3] compararam as alternativas de estocagem de gás natural, por adsorção (GNA), liquefação (GNL) e compressão (GNC), tendo como referência um tanque de 10 galões de gasolina (37,8 litros). Em sua tabela resumo (tabela 1.3) observa-se que, a princípio o GNL apresenta vantagens quanto ao peso total e volume ocupado em relação ao GNC e GNA, porém requer um tanque criogênico a uma temperatura de  $-160^{\circ}\text{C}$ , um revaporizador para poder ser utilizado e um destino para o *boil-off* (revaporização por ação do calor que vence o isolamento) quando não estiver sendo utilizado. Comparando-se então o GNC e GNA observa-se que o GNA apresenta uma capacidade de armazenamento de  $3/4$  em relação ao GNC para uma pressão da ordem de  $1/6$ , que é um indicador de redução de custos de compressão. Também pode ser observado que embora

o reservatório de GNA apresente menor peso, quando é considerado o peso do carvão o GNC passa então a apresentar menor peso próprio. A redução da estocagem de GNA de 217 V/V para 170 V/V na carga rápida (5 min) deve-se à ação conjugada da perda de carga do adsorvente com a variação da temperatura durante a adsorção e dessorção.

Propriedade	gás natural	GNL	GNA lab	GNC lab	GNA carga rápida	GNC carga rápida
Temperatura (°C)	25	-160	25	25	25	25
Pressão (MPa)	0,1	0,35	4,5	24,8	4,5	24,8
Compressibilidade	1	-	0,93	0,86	-	-
Densidade (kg/L)	0,00065	0,42	0,14	0,18	0,11	0,14
Estocagem volumétrica (V/V)	1	636	217	277	170	220
Dessorção volumétrica (V/V)	-	575	200	257	150	200
Peso do combustível (kg)	24,11	24,11	24,11	24,11	24,11	24,11
Volume do combustível (L)	37 092	55,7	141,9	93	177,7	140,1
Peso do tanque vazio (kg)	N/A	25	57,6	78	72	118
Peso do carvão (kg)	-	-	105	-	106,6	-
Peso total do sistema (kg)	-	46,15	183,7	78	199,75	118
Volume total do sistema (L)	-	65,7	156,1	101	195,4	146

Tab. 1.9: Comparação dos sistemas de estocagem GNC, GNL e GNA para o equivalente a 10 gal de gasolina, Wegrzyn and Gurevich [3]

Do [24] modelou o processo de carga isotérmico para alimentação de um gás puro em um leito adsorvente através do controle do fluxo molar de entrada do reservatório, para o estudo da taxa de adsorção. Segundo o autor, a quantidade adsorvida é geralmente controlada pela taxa de difusão das moléculas do adsorvato do seio da fase fluida para o interior das partículas, onde a taxa local de adsorção é mais elevada que a taxa de difusão. Empregou-se um fluxo molar pequeno, comparável à taxa de adsorção nas partículas, de tal forma que o perfil de pressão no sistema dependesse da relação entre a taxa de alimentação do reservatório e a taxa de adsorção nas partículas.

Chang and Talu [25] estudaram o comportamento e a performance de um sistema adsorvivo de gás natural durante a descarga, através da realização de experimentos com dois cilindros de dimensões comerciais, de aproximadamente 35 L e 23 L, controlando-se a vazão de carga e descarga de metano puro. A



pressão de carga empregada foi de 21 bar e a faixa da vazão de descarga utilizada foi de 1 L/min a 15 L/min nas condições ambientais. Os dados experimentais da temperatura do sistema foram coletados em diversas posições radiais e foi desenvolvido um modelo em duas dimensões para representar a evolução da temperatura durante o processo de descarga, com a relação de equilíbrio entre a fase adsorvida e a fase gasosa usada.

Segundo os autores, o ciclo de carga de gás natural no reservatório de armazenamento para uso veicular não seria a etapa crítica para o uso veicular do GNA, pois a carga poderia ser realizada em postos de abastecimento equipados com sistema de troca de calor ou sob condições de alimentação bem lentas, para dissipar o calor de adsorção. Desta forma foi avaliado o impacto do calor de adsorção durante a etapa de descarga, e os autores concluíram que a operação de um sistema de GNA não pode ser feita sob condições isotérmicas, ou seja, sob qualquer vazão de descarga real, mesmo para a menor vazão de descarga empregada, houve uma queda de temperatura de 5 K e uma perda de capacidade de cerca de 8%. Para a maior vazão de descarga, a queda de temperatura foi 37 K e houve uma perda dinâmica de 29%. Também foi verificado que a operação de descarga não poderia ser definida como adiabática, pois a capacidade calorífica das paredes do cilindro e a transferência de calor pela convecção externa superam a energia do sistema durante a descarga. Como forma de melhorar a transferência de calor na região central do cilindro foi proposta a mudança do fluxo de saída de metano de axial para radial, por intermédio de um tubo perfurado colocado no interior do cilindro.

Alcañiz-Monge et al. [26] avalia que entre os adsorventes disponíveis, os carvões ativados apresentam a maior capacidade de armazenamento de metano. Porém, devido as condições de armazenamento de metano, temperatura ambiente e pressões de até 4 MPa, esta torna-se limitada aos microporos, ou seja, carvões ativados com o grande volume de mesoporos e macroporos devem ser evitados. Por outro lado, um exame da literatura revela que as fibras de carbono ativadas (activated carbon

fibres - ACF) foram raramente aplicadas, apesar de serem essencialmente microporosas com baixa mesoporosidade e ausência de macroporosidade, sendo assim materiais promissores para esta finalidade. Como resultado de experimentações realizadas com duas amostras de fibras de carbono ativadas por processos diferentes, foram obtidos valores da ordem de 163 V/V de capacidade de armazenamento de metano, correspondendo a uma capacidade útil de armazenamento de 143 V/V, próximo dos 150 V/V, o que corresponde a uma densidade energética de 0,18 em comparação com a gasolina.

Mota et al. [1, 5] modelaram matematicamente o processo de carga e descarga de um cilindro de GNA de 0,14 por 0,85 m. Para a descarga lenta, obtiveram quedas de temperatura de 30°C na parede do cilindro e 55°C no centro do leito poroso. Para o processo adiabático a queda de temperatura foi da ordem de 64°C. Propuseram, em seguida, soluções para redução dos efeitos adversos do calor de adsorção na capacidade de estocagem causados pela queda de temperatura: (i) aumentar a condutividade térmica do leito poroso inserindo material de alta condutividade, (ii) manter a parede externa do reservatório à temperatura mais alta possível ou (iii) aumentar a área da parede externa por unidade de volume do reservatório.

Mota [27] elaborou um modelo para a operação cíclica de carga e descarga de gás natural por adsorção utilizando o gás natural real para avaliação da influência da performance do sistema através da adsorção dos outros hidrocarbonetos presentes, tais como principalmente o etano, propano, n-butano e n-pentano, para uma pressão de carga de 35 atm e um fluxo de descarga de gás natural de  $2 \times 10^{-7}$  mol/s, resultando em um tempo de descarga de quatro horas para um cilindro de, aproximadamente, 23 L de capacidade, relacionando o equilíbrio de adsorção através da teoria do Potencial de Adsorção. O autor demonstrou que para a região de baixa pressão de esgotamento empregada, em torno de 1,4 atm, os componentes mais pesados que o metano permaneciam retidos no leito após o processo de descarga. O acúmulo desses componentes reduz a eficiência dinâmica de

adsorção após alguns de ciclos de carga/descarga. Uma das alternativas proposta seria o emprego de um leito filtrante de carvão ativado instalado na estação de abastecimento, que poderia ser facilmente regenerado pelo aquecimento do leito.

Keller et al. [28] dá uma visão panorâmica dos métodos clássicos e novos para medir o equilíbrio de adsorção gases multicomponente em sólidos microporosos.

Vasiliev et al. [29] discutiram em seu trabalho a utilização de um novo tipo construtivo não cilíndrico para o reservatório de GNA. Realizou simulações do processo através de um modelo bidimensional fornecendo os perfis de pressão, temperatura e quantidade adsorvida com o tempo. A simulação foi aplicada ao processo de descarga de metano puro em um sistema de armazenamento composto de sete cilindros de volume igual a 6,14 L, totalizando 43 L, utilizando a relação de equilíbrio de adsorção de Dubinin e Radushkevich. Em cada um dos cilindros, a alimentação e a descarga de metano puro era realizada por um tubo central perfurado para a distribuição de gás no sentido radial do cilindro e tubos aletados para aquecimento de cada cilindro durante a descarga. A pressão de carga empregada foi de 35 bar e a pressão de esgotamento foi de 3 bar. Os autores observaram uma queda de temperatura no final do processo de descarga de 25 K, para uma vazão de descarga de 25 L/min (nas CNTP), com o sistema sem aquecimento durante a descarga, obtendo uma disponibilidade volumétrica de metano de 150 V/V a 35 bar.

Biloe et al. [30] avaliaram a performance experimental e elaboraram um modelo em duas dimensões para um sistema adsorativo com gás natural através da utilização de um adsorvente compósito, constituído de um carvão ativado e grafite natural expandido. Os autores buscaram a melhoria das condições de transferência de calor e massa durante o processo de carga e descarga de metano puro em um cilindro de 2 L de capacidade, utilizando um difusor interno para distribuição radial do metano. Os autores investigaram também a influência de duas diferentes condições de troca de calor externa às paredes do cilindro, via uso de uma camisa externa: a primeira utilizando água como fluido refrigerante

e a segunda usando ar. A pressão de carga foi de 35 bar, a temperatura ambiente de 298,15 K e a vazão de alimentação de metano variou entre 1 L/min e 10 L/min (nas CNTP). Para o processo de descarga, as vazões empregadas foram de 5 L/min (nas CNTP) de metano, para a circulação externa da camisa com água, e 10 L/min para o caso do ar como fluido refrigerante. A queda de temperatura observada, para a região próxima do difusor de gás, ou seja, na região central do cilindro, foi de 40 K para a circulação externa ao cilindro com ar e 5 K para a circulação externa ao cilindro com água. A temperatura medida na parede interna do cilindro indicou decréscimo de 35 K e 1,5 K, para as circulações com ar e água, respectivamente, verificando assim a eficiência da transferência de calor ao longo do raio do cilindro. As disponibilidades volumétricas de metano encontradas foram de 94 V/V para o sistema com circulação externa de água e 71 V/V para o caso com o resfriamento feito pelo ar. Com relação ao efeito da vazão de descarga, os autores notaram que o processo dessortivo comportou-se próximo ao isotérmico para baixas vazões no caso da refrigeração com água. Com o aumento da vazão de descarga reduz-se a temperatura alcançada pelo sistema, chegando, entretanto a um limite de temperatura média ao longo do cilindro de 273 K. Segundo os autores, para um percurso de 300 km, de um veículo de passeio viajando a uma velocidade normal, o tanque combustível desse veículo deveria ter a capacidade de 52 L (para uma disponibilidade volumétrica de metano de 100 V/V). Dessa forma, para o cilindro de armazenamento empregado (2 L), a vazão de descarga seria próximo de 1 L/min.

Biloé et al. [31] estudaram o impacto das características microporosas do carvão ativado na carga e descarga de sistemas de GNA, foi verificada que um grande volume de microporos apesar de a princípio ser mais recomendado para armazenamento de gás natural, afeta negativamente a transferência de calor e massa. Os autores também concluíram que o carbono ativado deve ter um comprimento médio de microporos de 1,5 nm para a carga e 2,5 nm na descarga, resultando em um comprimento médio ideal de microporos de 2,0 nm. Nos testes

realizados mostrou-se a necessidade do carbono ativado ser altamente permeável e condutivo.

Yang et al. [32] realizaram estudos referentes aos efeitos térmicos dos processos de carga e descarga de metano puro, em um cilindro de 1 L de capacidade. Para a comparação desses efeitos no ciclo de descarga. Para fornecer calor durante a descarga foi introduzido um tubo em “U” no interior do cilindro por onde circula água cuja a temperatura é a mesma que a observada na água de refrigeração de motores de combustão interna, cuja faixa de temperatura varia de 343 K a 353 K.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente de aproximadamente 300 K e os perfis de temperatura foram avaliados para duas pressões de carga, 46 bar e 27 bar. Foi verificado que para a pressão de 46 bar a temperatura máxima no final da etapa de carga foi de aproximadamente 352 K e para a pressão de 27 bar foi de aproximadamente 343 K. Para descarga também foram avaliadas duas pressões de esgotamento 3 bar e 1 bar. A temperatura mínima alcançada foi de aproximadamente 287 K para a pressão de esgotamento de 3 bar e de 273 K para 1 bar. Também foi realizada a descarga com e sem a água de aquecimento a 343 K e os autores puderam concluir que a queda de temperatura, sem a água de circulação, foi de 37 K e com a água de aquecimento foi de apenas 3,2 K, demonstrando assim uma melhor eficiência no que diz respeito também à disponibilidade de metano do sistema durante a descarga.

Pupier et al. [33] avaliaram os efeitos das operações cíclicas de carga e descarga de gás natural em um cilindro de armazenamento de 2 L de capacidade contendo um compósito adsorvente de carvão ativado e grafite natural expandido. O cilindro foi revestido por uma camisa externa de resfriamento com água, sendo a pressão de carga de 35 bar, a pressão de esgotamento de 1 bar, a vazão de alimentação de 25 L/min e a vazão de descarga de 1 L/min. Os ciclos de carga e descarga foram realizados sem a regeneração do leito, a cada ciclo de descarga a composição da mistura gasosa foi determinada por cromatografia, e os perfis transientes de pressão, vazão e temperatura durante o processo de carga

foram acompanhados. Os autores também realizaram outra série de operações cíclicas de carga e descarga com o metano puro, concluindo que a disponibilidade volumétrica de metano era independente do número de ciclos. Todavia, nas operações cíclicas para o gás natural, puderam observar que os perfis transientes de pressão, temperatura e vazão alimentada eram influenciados pelo número de ciclos. A eficiência do processo de armazenamento foi definida como a relação entre as disponibilidades volumétricas de gás natural em um dado ciclo e essa disponibilidade para o primeiro ciclo. Também houve forte dependência no número de ciclos. Isto se deve à adsorção preferencial e saturação do adsorvente pelos hidrocarbonetos mais pesados que o metano e dióxido de carbono, presentes no gás natural. Os autores alertaram para a redução da eficiência do processo de armazenamento pelos produtos utilizados como odorantes do gás natural. A total regeneração do carvão ativado só pode ser atingida para altas temperaturas (cerca de 473 K) e sob vácuo. Os autores sugeriram instalar um leito filtrante na entrada do cilindro de armazenamento.

A formulação da transferência de calor e massa na carga e descarga de reservatórios de gás natural adsorvido depende de um elevado número de parâmetros. Como se pode observar há uma tendência da literatura para estabelecer relações entre as variáveis de interesse em resolver o problema na forma dimensional, a solução dimensional acaba tornando-se uma solução de um caso particular.

Zhou [34] apresenta um modelo para simulação térmica da despressurização lenta e contínua de vasos de pressão e vasos adsortivos, simulando condições normais de funcionamento. O processo é modelado pelas equações de balanço de massa e de energia, utilizando-se propriedades globais médias, em seguida ambas as equações são adimensionalizadas para demonstrar que este modelo descreve as principais características da troca térmica em tais situações, por fim as equações são resolvidas analiticamente em termos de temperatura e tempo.

O tratamento utilizado por Zhou [34] de normalizar o tempo e temperatura será ampliado para as variáveis do processo (tempo, temperatura, pressão e massa

específica). Se os termos das equações que modelam o processo forem adimensionalizados e as variáveis do processo forem normalizadas, isto é variando entre 0 e 1, torna-se possível a análise de várias configurações ou condições, e a comparação entre diversos resultados teórico e experimentais tornaram-se mais claros e diretos.

## 1.4 Objetivos do Presente Trabalho

Como a adsorção é um processo exotérmico, ocorre um aumento na temperatura durante a carga, que resulta numa menor capacidade de gás armazenado em condições dinâmicas. De forma inversa, na descarga ocorre uma diminuição de temperatura que diminui a quantidade de gás recuperado. Em geral um processo não isotérmico apresenta uma redução de cerca de 90% a 85% da capacidade de gás armazenada.

Os efeitos térmicos do processo de adsorção têm origem no calor de adsorção, na capacidade térmica global do sistema e do coeficiente de transferência de calor com o meio externo, caracterizando um sistema térmico no qual estão envolvidos o armazenamento e o fluxo de calor simultaneamente. As temperaturas em vários pontos de um corpo variam com a localização, o que significa que o sistema térmico é inerentemente um sistema com parâmetros distribuídos. Em consequência, os modelos matemáticos são constituídos por equações diferenciais parciais, pois as propriedades são distribuídas e não concentradas. Na modelagem e na análise, entretanto, para simplificar o problema, é conveniente admitir que um sistema térmico possa ser representado por um modelo de parâmetros concentrados, onde o sistema é representado pela capacitância térmica e tem resistência desprezível ao fluxo de calor, o que conduz a modelos regidos por equações diferenciais ordinárias.

Devido a simplicidade de tal formulação apenas os processos lentos podem ser avaliados; todavia a influência de parâmetros importantes sobre o comportamento do reservatório poderão ser observadas, e resultados de desempenho (eficiência)

dos processos de carga e descarga de GNA podem ser calculados para diferentes situações. Este é o assunto do presente trabalho, a pesquisa em desenvolvimento de materiais adsorventes para gás natural tem demonstrado que várias questões ainda desafiam a tecnologia do GNA.

Para analisar o problema foram atribuídos às variáveis envolvidas valores comumente encontrados em um sistema de GNV. Em seguida a solução do modelo apresentado de forma adimensionalizada será feita numericamente. Todas as simulações serão efetuadas utilizando o software *Mathematica*.

## 1.5 Descrição dos Conteúdos da Dissertação

O presente trabalho está organizado em seis capítulos:

- No capítulo 1 *Introdução*, é apresentada uma revisão bibliográfica, onde referências sobre o assunto foram analisadas de maneira a subsidiar a elaboração do modelo.
- O capítulo 2 *Conceitos Básicos* apresenta os conceitos necessários para caracterização de sólidos porosos, em geral, e carvão ativado, em particular, e descreve as principais isotermas de adsorção.
- No capítulo 3 *Formulação Matemática* apresenta-se o modelo desenvolvido para análise do processo. Todo o desenvolvimento teórico das equações envolvidas nos processos de transferência de massa e energia será apresentado.
- O capítulo 4 *Solução Numérica* traz o detalhamento das equações utilizadas cujo código computacional está apresentado no *Apêndice*.
- No capítulo 5 *Resultados* são apresentados resultados obtidos das avaliações dos processos de carga e descarga lenta do reservatório.
- Por fim, uma conclusão geral sobre o trabalho é apresentada no capítulo 6 *Conclusões*, com uma consolidação das conclusões das análises realizadas, além de sugestões para trabalhos futuros e de otimizações do modelo teórico.



# Capítulo 2

## Conceitos Básicos

Este capítulo apresenta os conceitos necessários para caracterização de sólidos porosos, em geral, e carvão ativado, em particular. Também descreve as principais isotermas de adsorção.

### 2.1 Caracterização dos Sólidos Porosos

Os meios porosos encontram-se com frequência no dia a dia, e em particular em muitos processos e aplicações industriais. Em geral os meios porosos são divididos em dois grupos: *enchimentos* que podem ser classificados em função de sua estrutura como granulares ou, *fibrosos* que são meios porosos não-consolidados e as matrizes porosas sólidas que são materiais consolidados.

A caracterização da estrutura física dos meios porosos representa um passo importante para maximizar seu desempenho e otimizar as propriedades. O objetivo principal desta seção é a caracterização da estrutura porosa dos carvões ativados. As propriedades principais em estudo são porosidade, área superficial específica, massa específica e área superficial.

### 2.1.1 Tamanho dos Poros

As propriedades texturais dos carvões ativados se fundamentam em duas características importantes que são: tamanho de poro e a área superficial, que são os fatores determinantes da eficiência de um adsorvente. A maior parte das aplicações de adsorventes requer um grande volume de poros de pequeno diâmetro, pois implicam em grande área superficial por unidade de massa.

Os materiais adsorventes são substâncias naturais ou sintéticas (carvão ativado, zeólitas, argilas), sendo estes sólidos, em geral, amorfos, pouco cristalinos, cuja complexidade da textura é de tal ordem que mesmo os modelos teóricos utilizados para sua descrição introduzem hipóteses simplificadoras.

A forma dos poros é geralmente aproximada segundo dois modelos básicos; poros cilíndricos de seção transversal circular e poros em forma de fenda como placas paralelas. O modelo cilíndrico é de mais fácil visualização, os poros são comparados a uma rede de túneis ou cavernas interconectados que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente, atingindo diâmetros internos cada vez menores.

A distribuição de tamanho de poro é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado à área total do sólido. A nomenclatura amplamente adotada é a classificação contida em [35], onde os poros são divididos em três grandes grupos em função do tamanho:

**Microporo:** poro cujo tamanho é inferior a 2 nm contribui majoritariamente para a área superficial e proporcionam alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases.

**Mesoporo:** poro cujo tamanho se situa entre 2 a 50 nm, desempenha importante papel na adsorção de moléculas grandes.

**Macroporo:** poro cujo tamanho é superior a 50 nm, não contribuem muito para o processo de adsorção, mas agem como condutos para a passagem do gás para o interior dos mesoporos e microporos, tornando-se importante para o

transporte das moléculas aos poros menores.

A adsorção ocorre na superfície externa do adsorvente e nos macro, meso e microporos do material; no entanto, a área superficial devida aos macroporos e mesoporos é muito pequena em comparação à área superficial dos microporos, sendo sua contribuição pouco expressiva.

### 2.1.2 Porosidade

A porosidade, representada por  $\epsilon$ , é a parcela do volume da amostra que é ocupada pelos poros, é representada pela razão entre a soma dos volumes de todos os poros e o volume externo da amostra (muitas vezes o volume de *vazios úteis* é utilizado).

$$\epsilon = \frac{\text{Volume total de vazios}}{\text{Volume externo da amostra}} \quad (2.1)$$

O volume total dos poros, ou volume poroso, depende do método experimental utilizado para a sua determinação, alguns métodos só têm acesso a poros abertos (métodos utilizando um fluido), enquanto outros podem também ter acesso a poros fechados (métodos usando radiação). No caso de material particulado deve-se também excluir os vazios entre as partículas.

Utiliza-se a expressão poro aberto ou poro fechado para designar cavidades em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a cavidades que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a cavidades isoladas.

Assim, o valor da porosidade reflete não só uma propriedade física do material, mas também o método utilizado para a sua determinação, que deve ser declarado.

### 2.1.3 Massa específica

A massa específica ( $\rho$ ) é a razão entre a massa ( $m$ ) e o volume ( $\mathcal{V}$ ), em função da inclusão ou não do volume dos vazios dos poros abertos e fechados na totalização do volume. Três diferentes definições para massa específica podem ser

utilizadas:

- **Real** (não-porosa) – massa específica do material excluindo poros e espaços entre partículas;
- **Estrutural** (*skeletal*) – massa específica do material incluindo poros fechados e inacessíveis;
- **Aparente** (*bulk*) – massa específica do material incluindo poros e espaços entre partículas.

#### 2.1.4 Área Superficial

A adsorção é um fenômeno de superfície e como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Mantendo-se constantes todos os outros fatores, a quantidade de material adsorvido será proporcional à área de contato com adsorvente. Assim é desejável que o adsorvente apresente uma grande área superficial.

Para um mesmo volume, os materiais porosos apresentam uma área superficial total superior aos não porosos, pois área adicional gerada pela existência dos poros pode superar em diversas ordens de grandeza o valor da superfície lisa e sem poros. Por este motivo a maior parte das aplicações de adsorventes são atendidas por materiais porosos.

#### 2.1.5 Área superficial Específica

A área superficial específica é como a fração da área superficial total do material adsorvente, por unidade de massa. Quanto maior essa superfície, melhor será a capacidade em adsorver moléculas. Para uma adsorção eficiente é necessária uma área superficial muito alta e os materiais com aplicações tecnológicas relevantes em adsorção apresentam áreas superficiais específicas da ordem das centenas ou mesmo superiores a mil metros quadrados por grama. A medição da

superfície específica depende do tamanho das partículas e da porosidade do material adsorvente, não podendo ser medida diretamente. Assim como a porosidade depende do método empregado o qual deve ser declarado.

Há diversos métodos para a determinação da área superficial específica, no entanto nem sempre estes fornecem os mesmos resultados, podendo haver alguma discrepância pelo fato de métodos diferentes detectarem distintas áreas superficiais. Por exemplo, os métodos de medição de área superficial baseados na capacidade de adsorção de espécies moleculares dependem da habilidade da molécula sonda em penetrar os poros, podendo incluir poros não acessíveis a moléculas maiores bem como podendo não detectar volumes internos formados pelos poros de tamanhos acessíveis apenas as moléculas sonda menores.

## 2.2 Carvão Ativado

Carvões ativados são materiais de elevada porosidade e área superficial interna, sendo predominantemente microporosos possibilitando altas taxas de adsorção para o metano sob pressões moderadas, apresentam também macro e mesoporos, que permitem o acesso das moléculas de gás ao interior da estrutura. Também, possuem alta densidade de empacotamento, baixo calor de adsorção e baixo custo para uso final.

O carvão ativado é um sólido complexo. Sua estrutura microscópica apresenta os átomos de carbono agrupados em diferentes camadas estruturais sob forma de lamelas cristalinas entrelaçadas de forma aleatória por uma matriz amorfa [4]. A configuração básica das lamelas de grafite dentro do carvão ativado é similar a do grafite puro, embora haja desvios devido ao espaçamento e as orientações espaciais. A estrutura gráfitica fornece a capacidade de adsorção nas fendas abertas entre os planos cristalinos, que podem acomodar as moléculas do adsorvato. Os espaços amorfos entre as unidades gráficas formam a rede de poros na faixa de tamanho dos meso e macroporos que permitem que as moléculas do adsorvato possam se difundir do seio da fase gasosa para o interior dos microporos. O carvão

ativado pode ser encontrado nas seguintes formas:

**Carvão Ativado em Pó (CAP)** Tradicionalmente, os carvões ativados apresentam forma particulada como pó ou grânulos finos inferior a 1,0 mm de tamanho, com um diâmetro médio entre 0,15 e 0,25 milímetros. Assim apresentam uma grande razão superfície por volume com uma pequena distância difusão. CAP não é comumente usado como recheio de vasos devido a elevada perda de carga que pode ocorrer.

**Carvão Ativado Granular (CAG)** Apresenta uma dimensão relativamente maior de particulado em comparação ao CAP, é retido por uma peneira de malha de 0,297 mm no entanto 85% podem passar por uma peneira de malha de 0,84 mm, conseqüentemente, apresenta uma menor superfície externa, mas é preferido para adsorção de gases e vapores por ter um bom balanço entre dimensão, superfície, e perda de carga.

**Carvão Ativado Extrudado ou Peletizado (CAE)** Constituído de cilindros extrudados com diâmetros de 0,8 a 45 mm. São utilizados principalmente para a fase gasosa aplicações devido a sua baixa perda de carga, alta resistência mecânica e baixo teor de finos.

### 2.2.1 Características Gerais

A produção de carvões com melhores qualidades de adsorção gasosa obteve grande incentivo durante a Primeira Guerra Mundial, quando era usado em máscaras para proteção contra gases venenosos.

O Carvão ativado tem sido utilizado em diversos ramos da indústria química, alimentícia e farmacêutica, em sistemas de filtragem e tratamento de gases e efluentes resultantes de processos industriais. Recentemente o armazenamento de gás natural uso automotivo (GNV), que tem estimulado a investigação de novos produtos para tal finalidade.

Um grama de carvão ativado pode ter uma área superficial interna de até

1200 m<sup>2</sup>, já os carvões ativados de alto desempenho atingem áreas superficiais da ordem de 3000 m<sup>2</sup>/g.

Propriedade	valor típico	unidade
Massa específica real	2,2	g/cm <sup>3</sup>
Densidade aparente da partícula	0,73	g/cm <sup>3</sup>
Porosidade total	0,71	-
Porosidade macroporos	0,31	-
Porosidade microporos	0,40	-
Volume macroporos	0,47	cm <sup>3</sup> /g
Volume microporos	0,44	cm <sup>3</sup> /g
Área superficial específica	1 200	m <sup>2</sup> /g

Tab. 2.1: Características típicas de carvão ativado segundo Duong [4], *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*, pág. 5.

### 2.2.2 Produção

A princípio, qualquer material orgânico rico em carbono pode ser transformado em carvão ativado, mas utiliza-se preferencialmente matéria-prima (material precursor) de baixo custo, tais como resíduos agrícolas e rejeitos industriais, que atendam aos requisitos de viabilidade, custo e pureza.

A produção envolve, basicamente, a dois processos consecutivos, iniciando com a decomposição térmica, ou pirólise, do precursor e seguido a ativação do material carbonizado para desenvolvimento dos vazios internos. Embora as condições de processamento tenham influência na estrutura e propriedades do produto final, estas são fortemente determinadas pelo material precursor pois este é quem determina as características químicas e estrutura porosa.

**Pirólise** - Esta etapa é caracterizada pela queima do material precursor com insuficiente oxigênio para evitar uma combustão completa e sob temperaturas compreendidas entre 500 a 800°C. É a etapa de preparação do material, onde elementos tais como hidrogênio e oxigênio são eliminados do precursor, produzindo um esqueleto carbonoso com uma estrutura porosa latente. Os heteroátomos (O, H, Cl, N, S, etc.) permanecem quimicamente ligados a

macromoléculas aromáticas e estas são transformadas em complexos superficiais promovendo assim as características típicas do material. A taxa de aquecimento, a temperatura final, o fluxo de gás de arraste são parâmetros que irão determinar a qualidade e o rendimento do produto; como ordem de grandeza, a massa é reduzida a cerca de um terço do valor inicial.

**Ativação** - é o processo subsequente a pirólise, que tem por finalidade o aumento do volume dos poros e da área superficial, através da eliminação de produtos formados durante a decomposição térmica e liberação de gases orgânicos. Estes efeitos combinados resultam na ampliação do tamanho dos microporos e aumento na acessibilidade. A medida que a ativação prossegue novos poros são criados, os já existentes são alargados, e o volume específico é aumentado.

Há dois tipos de processo de ativação utilizados: ativação química ou física.

**Ativação química** - A ativação química envolve a impregnação de agentes desidratantes como ácido fosfórico; hidróxido de potássio e cloreto de zinco, geralmente sobre o precursor ainda não carbonizado com posterior aquecimento moderado a temperaturas entre 400 e 600°C, seguida da remoção do reagente químico, expondo a estrutura porosa.

**Ativação física** - A ativação física consiste na reação do carvão com gases contendo oxigênio combinado com vapor d'água, CO<sub>2</sub> ou mistura de ambos, que se comportam como agentes oxidantes moderados na faixa de temperatura de 800 a 900°C.

Dependendo do material precursor e das condições de carbonização e ativação a que ele foi submetido, o produto final possuirá diferentes características, notadamente relacionadas à sua estrutura, textura e propriedades superficiais.



## 2.3 Isotermas de Adsorção

Uma das características mais importantes de um adsorvente é a quantidade de substância que este pode acumular em sua superfície porosa interna. Uma maneira comum de descrever essa capacidade de acumulação é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente em função da concentração de adsorvato. Uma expressão desse tipo é denominada de *Isoterma de Adsorção*.

Mantendo a temperatura constante, a quantidade de material adsorvido por unidade da massa do adsorvente aumenta com a pressão parcial do gás, ou seja, aumenta-se a concentração deste. A dependência na temperatura deve-se ao fato do processo de adsorção ser exotérmico; assim, o ponto de equilíbrio entre os processos de adsorção e dessorção se desloca no sentido da dessorção com o aumento da temperatura.

Para determinado gás e adsorvente a *quantidade adsorvida* ( $q$ ) depende da Temperatura ( $T$ ) e da Pressão Parcial ( $p$ ) do sistema.

$$q = f(p, T) \quad (2.2)$$

Considerando a temperatura constante, a equação é simplificada para:

$$q = f(p)|_{T=cte} \quad (2.3)$$

A equação acima é a Isoterma de Adsorção, que mostra a relação de equilíbrio entre a *quantidade adsorvida* e a pressão parcial do gás para uma determinada temperatura.

### 2.3.1 Resumo das Principais Isotermas de Adsorção

As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem, freqüentemente, ser representadas por equações simples que relacionam diretamente a quantidade adsorvida com a pressão ou concentração do adsorvato. As mais utilizadas no

estudo da adsorção são as seguintes:

**Lei de Henry da Adsorção:** aplicável em processos adsorptivos de concentração muito baixa onde a correlação entre a pressão parcial do gás e o volume adsorvido pode ser considerada linear.

**Isoterma de Freundlich:** aplica uma correlação exponencial, com expoente menor ou igual a um, para modelar o decaimento da taxa de adsorção com a gradual saturação do adsorvente, mas não prevê saturação total do adsorvente, de modo que com o contínuo aumento da pressão parcial do gás o volume adsorvido cresce indefinidamente. Também não é linear nas concentrações muito baixas, divergindo da lei de Henry.

**Isoterma de Langmuir:** é o modelo teórico de adsorção mais simples e fisicamente plausível. Supõe-se que a superfície do sólido está subdividida em sítios e que cada um pode ser ocupado por apenas uma molécula adsorvida. A adsorção se completa quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo à formação de uma camada de adsorvato, de espessura de uma molécula, denominada *monocamada*. Apesar de ser uma formulação simplificada, tem grande aplicação e tem sido utilizada, com pequenos ajustes, a sistemas mais complexos.

**Isoterma BET:** Brunauer, Emmett e Teller introduziram algumas considerações para estender o modelo da monocamada de Langmuir, criando o modelo da isoterma denominada de BET. A adsorção da primeira camada de adsorvato segue as considerações introduzidas por Langmuir, a adsorção da segunda camada irá ocorrer somente no topo da primeira camada, da terceira no topo da segunda camada e assim sucessivamente. Quando a pressão for igual à pressão do vapor saturado do adsorvato haverá um número infinito de camadas.

### 2.3.1.1 Lei de Henry da Adsorção

Em geral, para a adsorção física em uma superfície homogênea e em baixas concentrações, a isoterma toma uma forma linear com uma inclinação limite constante, e a relação pode ser expressa pela Lei de Henry, dada pela seguinte relação:

$$q = K p \quad (2.4)$$

Onde:

$q$  = quantidade adsorvida, a pressão  $p$  e temperatura  $T$

$p$  = pressão parcial do gás

$K$  = constante de adsorção empírica

A Lei de Henry é aplicável para baixas concentrações de adsorvato, mas ao aumentar-se gradativamente a concentração ocorre uma saturação gradual na fase adsorvente e aumentam as interações entre as moléculas adsorvidas, saindo do seu domínio de validade.

### 2.3.1.2 Isoterma de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, só mais tarde foi derivada matematicamente, admitindo-se um modelo onde a quantidade adsorvida depende da pressão parcial do gás, de uma constante empírica  $K$  e do expoente adimensional  $n$ , de valor menor que a unidade (porém maior que zero), relacionado com a intensidade da adsorção.

$$q = K p^n \quad \text{onde} \quad 0 \leq n \leq 1 \quad (2.5)$$

Onde:

$q$  = quantidade adsorvida, a pressão  $p$  e temperatura  $T$

$p$  = pressão parcial do gás

$K$  = constante de adsorção empírica

$n$  = avalia a intensidade de adsorção, varia no intervalo de zero a um

O exame dos resultados dessa equação mostra que para baixas pressões ou altas temperaturas a constante  $n$  se aproxima da unidade e a quantidade adsorvida tende a ser proporcional a pressão do gás.

Embora a isoterma de Freundlich seja de grande aplicabilidade, principalmente onde ocorre a formação de multicamadas, e de ter sido alvo de inúmeras derivações, esta isoterma apresenta algumas limitações e falha nos seguintes aspectos:

1. A quantidade adsorvida cresce indefinidamente com o aumento da pressão;
2. Em pressões reduzidas a equação não se reduz a uma isoterma linear, mostrando não obediência à lei de Henry;

Ou seja, é adequada para casos em que a pressão do sistema é média, mas nas altas pressões e pressões muito baixas pode não apresentar um bom ajuste.

### **2.3.1.3 Isoterma de Langmuir**

A isoterma de Langmuir é o modelo teórico de adsorção mais simples para descrever a adsorção de gases em todas as faixas de pressão, provém das seguintes considerações teóricas:

1. A superfície do sólido é uniforme e contém um número fixo e bem definido de sítios discretos, denominados sítios de adsorção.
2. Cada sítio de adsorção pode acomodar uma, e somente uma molécula.

3. A adsorção não pode prosseguir além de uma única camada (monocamada);
4. A habilidade de uma molécula se fixar à superfície independe da ocupação dos sítios vizinhos.

A forma mais freqüentemente utilizada da equação de Langmuir é expressa como:

$$q = \frac{q_m b p}{1 + b p} \quad (2.6)$$

Onde:

$q$  = quantidade adsorvida, a pressão  $p$  e temperatura  $T$

$q_m$  = quantidade adsorvida para formar uma monocamada

$b$  = constante de equilíbrio da adsorção

$p$  = pressão parcial do gás

Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir por sua simplicidade e versatilidade se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas mediante pequenas correções, tornando-se base de outros modelos nos quais as hipóteses são modificadas

#### 2.3.1.4 Isoterma de BET

O modelo BET assume que as moléculas adsorvidas podem formar camadas que se sobrepõe, onde cada camada obedece ao modelo de Langmuir. Como um tratamento da adsorção em multicamadas teria uma solução muito complexa, foram feitas algumas simplificações que resultam no modelo BET:

1. A adsorção da primeira camada segue o modelo de Langmuir.
2. As moléculas adsorvidas em uma camada constituem sítios de adsorção da camada seguinte.

3. O número de sítios é constante em todas as camadas.
4. O número de camadas pode ser infinito.
5. Todos os sítios de uma mesma camada são energeticamente equivalentes e não existem interações laterais entre as moléculas adsorvidas.
6. A energia de adsorção é constante na primeira camada.
7. A energia de adsorção nas demais camadas é igual à energia de condensação. As moléculas da segunda camada e das subseqüentes têm um comportamento de líquido saturado pelo fato de que, a partir da segunda camada, as moléculas estarem em contato com outras moléculas, e não com a superfície do adsorvente.

As isotermas de BET são caracterizadas pelo formato em “S”<sup>1</sup> e podem ser expressas pela equação:

$$q = \frac{q_m b p}{(p_v - p) \left(1 + (b - 1) \frac{p}{p_v}\right)} \quad (2.7)$$

Onde:

$q$  = quantidade adsorvida, a pressão  $p$  e temperatura  $T$

$q_m$  = quantidade adsorvida para formar uma monocamada

$b$  = constante, função das entalpias de adsorção da primeira camada e subseqüentes

$p_v$  = pressão de vapor do filme líquido

$p$  = pressão parcial do gás

---

<sup>1</sup> As formas das isotermas são descritas á frente.

### 2.3.2 Processo de Dessorção

No processo de dessorção as moléculas ou átomos que estavam presas ao sólido deixam esta superfície e voltam à fase fluida ambiente. Teoricamente, a uma mesma temperatura, as curvas de adsorção e dessorção devem se sobrepor, quando não ocorre, diz-se que houve uma histerese, devido à condensação capilar.

Na adsorção o adsorvato se deposita nas paredes dos poros, quando atinge certa espessura de filme a condensação capilar passa a acontecer e o poro é preenchido completamente.

A evaporação de um gás condensado em poros não ocorre tão facilmente quanto a condensação, pois a molécula que evapora de um menisco com curvatura acentuada tem maior probabilidade de se recondensar que as moléculas numa superfície plana, fazendo com que a evaporação só ocorra em pressões relativas mais baixas.

Adsorção é exotérmica: A capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura. Durante a carga, a capacidade diminui se as condições de transferência de calor são desfavoráveis.

Dessorção é endotérmica: A capacidade de adsorção aumenta com a diminuição da temperatura. Durante a descarga, o volume retido aumentará se as condições de transferência de calor são desfavoráveis.

### 2.3.3 Classificação de Isotermas

A maioria das análises de adsorção envolve a classificação de suas isotermas, que podem ser classificadas em função das características da adsorção como: a interação intermolecular entre o gás e a superfície, a energia envolvida no processo, o tamanho dos poros do substrato e o número de camadas adsorvidas.

A classificação da IUPAC [36] contemplando seis tipos de isotermas de equilíbrio gás-sólido está baseada na classificação de cinco tipos de isotermas de Brunauer, Deming, Deming e Teller (BDDT) [17] mais uma isoterma adicional introduzida

posteriormente por Sing.

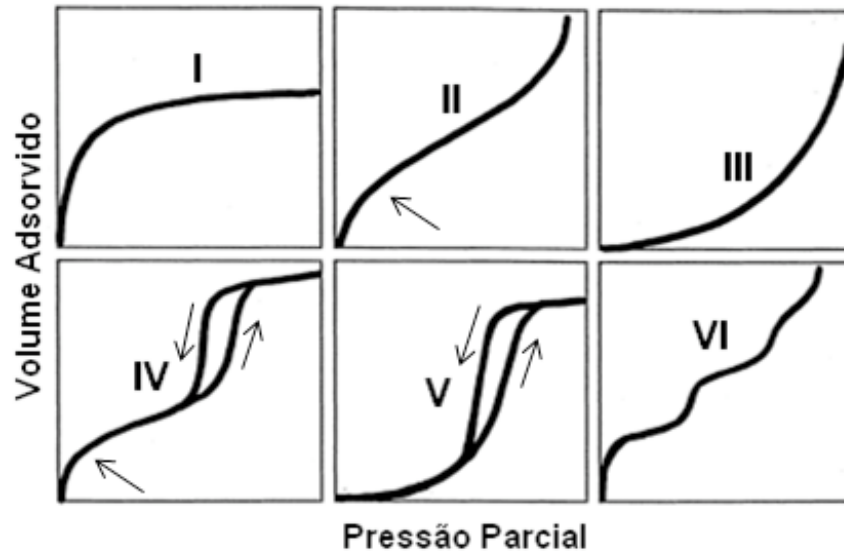


Fig. 2.1: classificação da IUPAC isothermas de equilíbrio gás-sólido

**Tipo I** - Adsorção em monocamada sobre material microporoso.

Este é o tipo de isoterma mais comum caracterizada pela existência de limite de saturação previsto no modelo de Langmuir por este motivo é denominada de isoterma de Langmuir.

Há uma interpretação alternativa deste tipo de isoterma que a curva associada ao Tipo I representaria apenas o enchimento dos microporos, em vez da completa formação da monocamada como preconiza a clássica teoria de Langmuir e considera ainda que a baixa declividade do platô da curva deve-se a formação de pequenas regiões de multicamadas.

**Tipo II** - Adsorção sobre material macroporoso ou não poroso com forte afinidade com o adsorvato.

O modelo BET representa adequadamente as isothermas do Tipo II, o ponto de inflexão é a região em que a monocamada está completa, continuando a elevação da pressão relativa inicia-se a adsorção em multicamadas. A quantidade adsorvida tende a infinito devido à sobreposição das múltiplas camadas.



**Tipo III** - Adsorção sobre material macroporoso ou não poroso com fraca afinidade com o adsorvato.

A principal característica deste tipo de isoterma é que a interação entre as moléculas do adsorvato e da camada adsorvida são superiores a atração entre a superfície adsorvente e o adsorvato. Assim a taxa de adsorção aumenta com o aumento da quantidade adsorvida.

**Tipo IV** - Adsorção sobre material mesoporoso com forte interação com o adsorvato, isoterma com histerese, a curva de adsorção diferente da curva de dessorção.

Tipo de isoterma semelhante ao Tipo II, exceto pela existência de histerese, ou seja, a dessorção não segue o mesmo caminho trilhado na adsorção, este fenômeno está associado à condensação capilar do adsorvente nos mesoporosos.

**Tipo V** - Adsorção sobre material mesoporoso com fraca interação com o adsorvato, isoterma com histerese, a curva de adsorção diferente da curva de dessorção

As isotermas do tipo V apresentam histerese, de modo semelhante às isotermas do Tipo IV, e apresentam fraca força de atração na monocamada assim como as do Tipo III.

**Tipo VI** - Adsorção em multicamadas sobre materiais não porosos de superfície quase uniforme.

Tipo raro de isoterma, cada degrau representa uma camada. Estas isotermas são observadas em adsorventes com superfície uniforme não porosa.

As classificações da IUPAC abrangem o comportamento de um grande número de sistemas de adsorção, no entanto, há sistemas que não se enquadram nas classes IUPAC que ainda é incompleta, pois só contempla as isotermas de adsorção que são funções monotônicas da pressão parcial.

### 2.3.4 Cinética de Adsorção

Segundo Weber and Smith [37] a cinética do processo de adsorção depende da velocidade (ou taxa) relativa entre as seguintes quatro etapas sucessivas.

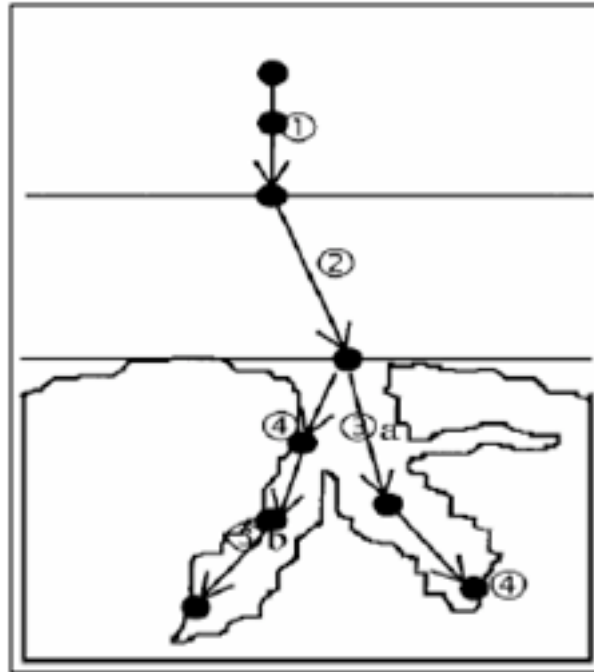


Fig. 2.2: As quatro etapas da adsorção

1. Transporte no seio da solução (1) envolve o movimento da substância a ser adsorvida através do seio da solução para a camada adsorvida (2), que é um filme de líquido existente sobre a superfície do adsorvente.
2. Transporte por difusão através da camada adsorvida até a entrada dos microporos (3a).
3. Transporte através dos poros, envolve o transporte do adsorvato através dos microporos, combinando difusão molecular através do líquido contido no interior do poro com a difusão ao longo da superfície do adsorvente (3b).
4. Adsorção, ligação do adsorvato em um sítio disponível do adsorvente (4), através de vários mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação, complexação.

A dessorção ocorre no sentido inverso destas quatro etapas.

# Capítulo 3

## Formulação Matemática

Neste capítulo são apresentadas as principais formulações para a modelagem dos ciclos de carga e descarga em reservatórios de GNA preenchidos com material adsorvente poroso, sob forma particulada ou monolítica. A simbologia adotada e a sua respectiva definição são dadas na *Nomenclatura*. O reservatório é dotado de uma única abertura para entrada ou saída de gás natural e troca calor, por convecção, com o ar circundante através de sua área externa.

Assume-se que o reservatório encontra-se inicialmente vazio a pressão e temperatura ambiente, em seguida o mesmo sofre o processo de carga até atingir a pressão máxima. Após novamente equalizar a temperatura com o meio ambiente inicia-se o processo de descarga, que se prolonga até que os valores de pressão retornem as condições em que o reservatório se encontrava inicialmente. O sistema é modelado através das equações de balanço de massa e de energia, sendo adotados valores médios para as propriedades do sistema.

Todas as variáveis são adimensionalizadas, para se obter uma solução geral. Por fim as equações são resolvidas, por método numérico, para um ciclo completo de carga e descarga, para análise dos efeitos de troca térmica decorrente dos calores de adsorção associados aos processos de carga e descarga.

### 3.1 Preliminares

#### 3.1.1 Volumes e porosidades

Considerando um vaso totalmente preenchido com um material poroso, particulado ou monolítico, volume total ou *volume total* ( $\mathcal{V}$ ) pode ser considerado como sendo a soma de duas parcelas *volume sólido* ( $\mathcal{V}_s$ ) e *volume vazio*. Uma vez que tais materiais podem apresentar, tanto poros abertos quanto poros fechados, o *volume vazio*, por sua vez, pode ser subdividido em *volume vazio útil* ( $\mathcal{V}_g$ ), que é a parcela do volume total  $\mathcal{V}$  que pode ser ocupado pela fase gasosa, e *volume morto* ( $\mathcal{V}_\delta$ ) ou não utilizável, representado pelos poros inacessíveis, ou seja os poros fechados e os poros sem-saída onde não há fluxo de gás, a figura 3.1 demonstra os tipos de poros citados.

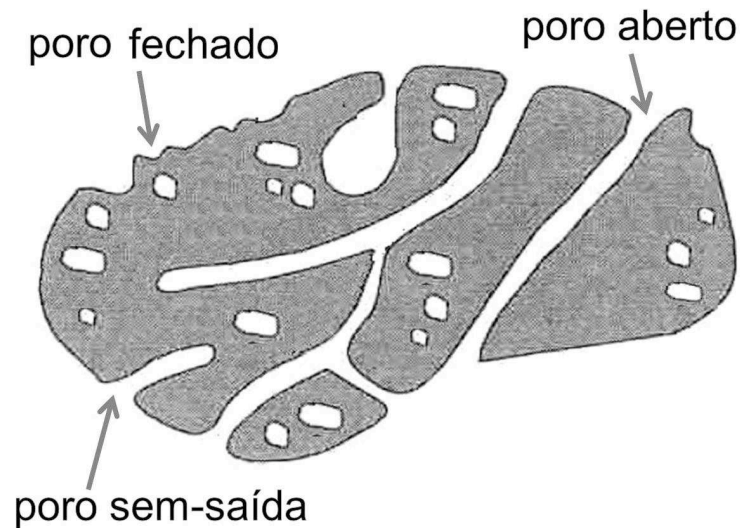


Fig. 3.1: Seção de um grão poroso hipotético com vários tipos de poros: aberto, sem-saída e fechado

O *volume do reservatório*  $\mathcal{V}$  é então definido por:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_s + \mathcal{V}_\delta + \mathcal{V}_g \quad (3.1)$$

Onde:

$\mathcal{V}$  = volume total

$\mathcal{V}_s =$  volume sólido

$\mathcal{V}_g =$  volume vazio útil

$\mathcal{V}_\delta =$  volume morto

Considerando que as partículas, os péletes ou mesmo um adsorvente monolítico podem ter macro, meso e microporos interligados o *volume volume vazio útil*,  $\mathcal{V}_g$  pode ser subdividido nas seguintes parcelas:

$$\mathcal{V}_g = \mathcal{V}_i + \mathcal{V}_\kappa + \mathcal{V}_\lambda + \mathcal{V}_\mu \quad (3.2)$$

que substituindo na equação 3.1 resulta em:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_s + \mathcal{V}_\delta + \mathcal{V}_i + \mathcal{V}_\kappa + \mathcal{V}_\lambda + \mathcal{V}_\mu = \mathcal{V}_p + \mathcal{V}_i \quad (3.3)$$

onde  $\mathcal{V}_p$  é o *volume das partículas* e  $\mathcal{V}_i$  o *volume vazio inter-partículas*, que é nulo para um material monolítico. Supondo os espaços estão uniformemente distribuídos no meio poroso: a *porosidade total* utilizável  $\epsilon$ , a *porosidade do leito*  $\epsilon_b$ , para meios compostos de partículas porosas, e a *porosidade da partícula*, ou monolito,  $\epsilon_p$  são definidas como:

$$\epsilon = \frac{\mathcal{V}_g}{\mathcal{V}}, \quad \epsilon_b = \frac{\mathcal{V}_i}{\mathcal{V}}, \quad \epsilon_p = \frac{\mathcal{V}_\kappa + \mathcal{V}_\lambda + \mathcal{V}_\mu}{\mathcal{V}_p} \quad (3.4)$$

onde  $\epsilon_b = 0$  para um material monolítico. A porosidade total está relacionada com a porosidades do leito e da partícula:

$$(1 - \epsilon) = (1 - \epsilon_b)(1 - \epsilon_p) \quad (3.5)$$

$$\epsilon_p = \epsilon_\mu + \epsilon_\lambda + \epsilon_\kappa \quad (3.6)$$

e a porosidade das partículas se divide em micro meso e macroporosidades,

definidas como:

$$\epsilon_\mu = \frac{\mathcal{V}_\mu}{\mathcal{V}_p}, \quad \epsilon_\lambda = \frac{\mathcal{V}_\lambda}{\mathcal{V}_p}, \quad \epsilon_\kappa = \frac{\mathcal{V}_\kappa}{\mathcal{V}_p} \quad (3.7)$$

O *volume estrutural da partícula*, ou do material monolítico, é definido como o volume ocupado pela fração sólida sem os vazios, exceto os poros fechados, portanto a fração estrutural pode ser definidos como:

$$\frac{\mathcal{V}_s + \mathcal{V}_\delta}{\mathcal{V}_p} = 1 - \epsilon_p \quad (3.8)$$

### 3.1.2 Massa específica de um meio poroso

Há várias maneiras de se avaliar a massa específica dos materiais porosos:

A *massa específica do sólido*, ( $\rho_{s,\text{voidless}}$ ), considera somente o volume sólido e desconsidera o vazio interparticular e os poros, também é conhecida como densidade de sólido seco, está relacionada com o *volume sólido*:

$$\rho_{s,\text{voidless}} = \frac{m_s}{\mathcal{V}_s} \quad (3.9)$$

$\rho_{s,\text{voidless}}$  não varia de um carvão para outro, uma vez que a microestrutura desses materiais é grafítica, cuja a massa específica é  $2\,250 \text{ kg/m}^3$ .

O *volume específico microporoso*  $v_\mu$  determina a capacidade de adsorção de metano em temperatura ambiente, usualmente é determinado pela porosimetria de mercúrio, através da imersão da amostra de carvão ativado em mercúrio cuja pressão é aumentada para 414 MPa, o mesmo penetra em todos os poros de diâmetro maiores que 3 nm (a definição da IUPAC considera microporo os poros de tamanho inferior a 2 nm), considerando:

$$v_{Hg} = v_\delta + v_i + v_\kappa + v_\lambda \quad (3.10)$$

sendo  $v_s = \frac{1}{2,25} \text{ cm}^3/\text{g}$ , então:

$$v_\mu = v_{Hg} - 0,45 \quad (3.11)$$

A *massa específica estrutural* ( $\rho_s$ ) inclui os poros fechados.

$$\rho_s = \frac{m_s}{\mathcal{V}_s + \mathcal{V}_\delta} \quad (3.12)$$

A *massa específica aparente* ( $\rho_b$ ) que inclui o vazio interparticular e os poros. É uma medida mais utilizada e está relacionada com ambos os volumes, *volume sólido* e *volume morto*, é definida em função do *volume total*:

$$\rho_b = \frac{m_s}{\mathcal{V}} = \rho_s \frac{\mathcal{V}_s + \mathcal{V}_\delta}{\mathcal{V}} = \rho_s (1 - \epsilon_b) (1 - \epsilon_p) \quad (3.13)$$

$$\rho_b = (1 - \epsilon) \rho_s \quad (3.14)$$

### 3.1.3 Concentrações das fases gasosa e adsorvida

Nem todo gás no interior do reservatório será adsorvido, parte permanecerá como gás comprimido ocupando os espaços vazios interparticulares e o interior dos poros. A *concentração da fase gasosa* ( $\rho_g$ ) é a massa específica do gás e se define pelo modo convencional utilizando o volume da fase gasosa que, no caso, é o volume vazio útil  $\mathcal{V}_g$ :

$$\rho_g = \frac{\delta m_g}{\delta \mathcal{V}_g}, \quad (3.15)$$

enquanto que a *concentração da fase adsorvida* ( $\rho_l$ ) é a densidade da fase líquida definida em termos de volume total:

$$\rho_l = \frac{\delta m_l}{\delta \mathcal{V}} \quad (3.16)$$

Assim, a massa de uma parcela infinitesimal de gás e líquido (adsorvato) pode ser escrita como:

$$\delta m_g = \rho_g \delta \mathcal{V}_g = \epsilon \rho_g \delta \mathcal{V} \quad (3.17)$$

$$\delta m_l = \rho_l \delta \mathcal{V} \quad (3.18)$$

### 3.2 Formulação por parâmetros concentrados

**Quantidade média volumétrica:** para possibilitar uma formulação global do problema será definida a *quantidade média volumétrica* pela a seguinte formulação genérica:

$$\bar{f} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} f \, d\mathcal{V} \quad (3.19)$$

neste capítulo serão utilizadas as seguintes propriedades médias volumétricas:

- Massa específica média:

$$\bar{\rho} = \frac{1}{\mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} \rho \, d\mathcal{V} = \frac{m}{\mathcal{V}} \quad (3.20)$$

- Entalpia específica média:

$$\bar{i} = \frac{1}{m} \int_{\mathcal{V}} \rho i \, d\mathcal{V} = \frac{1}{\bar{\rho} \mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} \rho i \, d\mathcal{V} \quad (3.21)$$

- Energia interna específica média:

$$\bar{u} = \frac{1}{m} \int_{\mathcal{V}} \rho u \, d\mathcal{V} = \frac{1}{\bar{\rho} \mathcal{V}} \int_{\mathcal{V}} \rho u \, d\mathcal{V} \quad (3.22)$$

**Valores médios de carga e descarga:** também são definidos os *valores*



*médios de carga e descarga* pela a seguinte formulação genérica:

$$\bar{f}_i = \frac{1}{\mathcal{A}_i} \int_{\mathcal{A}_i} f \, d\mathcal{A} \quad (3.23)$$

A aproximação clássica em parâmetros concentrados considera que os *valores médios de carga e descarga* que entram e saem do reservatório são aproximadamente iguais à *quantidade média volumétrica* contida no mesmo reservatório:

$$\bar{f} \approx \bar{f}_i \quad (3.24)$$

### 3.2.1 Balanço de massa

Para o balanço global considera-se o volume de controle  $\mathcal{V}$  da figura 3.2 que é o reservatório de GNA, a única abertura do reservatório é a área  $A_i$  por onde ocorre a entrada de massa durante a carga, assim como saída de massa durante a descarga.

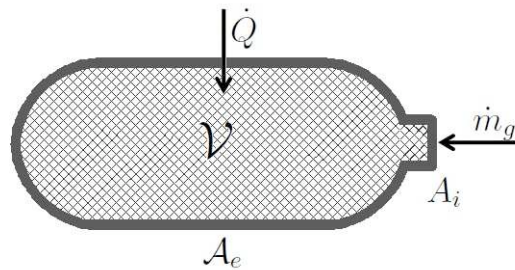


Fig. 3.2: Volume de controle do reservatório de GNA

O balanço global de massa para o volume de controle considerado é dado pela equação de balanço de massa, que analisa separadamente os termos de acúmulo e de fluxo de massa por unidade de tempo e volume.

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{adv} \quad (3.25)$$

Como não há variação na massa do adsorvente, consideram-se apenas as variações das fases gasosas e líquidas ou fase adsorvida, de modo que o termo de

acúmulo de massa é compreendido pela fase gasosa fluida e pela fase adsorvida.

$$\frac{dm_g}{dt} + \frac{dm_l}{dt} = \dot{m}_g \quad (3.26)$$

A carga e descarga do reservatório é efetuada através de uma abertura situada em uma de suas extremidades, sendo assim a taxa de transferência líquida de massa  $\dot{m}_g$  é dada por:

$$\dot{m}_{adv} = \dot{m}_g = \int_{\mathcal{A}_i} \rho_g v_g d\mathcal{A} \approx (\rho_g v_g)|_{in} \mathcal{A}_i \quad (3.27)$$

A fase adsorvida encontra-se depositada sobre a superfície dos microporos sob forma de camadas de moléculas, enquanto a fase gasosa preenche os poros e os vazios entre as partículas do adsorvente, a massa de gás por unidade de volume é representada pelo produto da sua massa específica pela porosidade total do meio e, a massa da fase adsorvida por unidade de volume é expressa pelo produto da massa específica estrutural do leito pela sua concentração por massa de adsorvente. Desta maneira, os termos de acúmulo de massa da equação do balanço de massa no reservatório são obtidos aplicando-se as definições de concentração das fases gasosa e líquida e de porosidade.

$$\left( \epsilon \frac{d\bar{\rho}_g}{dt} + \frac{d\bar{\rho}_l}{dt} \right) \mathcal{V} = \dot{m}_g = (\rho_g v_g)|_{in} \mathcal{A}_i \quad (3.28)$$

Na equação (3.28) são assumidos valores médios para as massas específicas do gás e líquido contido no reservatório, conforme Zhou [34].

### 3.2.2 Balanço de energia

O balanço global de energia para o volume de controle considerado, reservatório de GNA apresentado na figura 3.2, é dado pela equação de balanço de energia, onde a variação dos termo de acumulação de energia é igual a soma dos termos de transferência de energia associados a carga e descarga e a troca de calor

do reservatório com o meio externo. Posteriormente deverá surgir na equação de balanço de energia um termo de geração de energia devido ao calor latente de adsorção, visto que a adsorção é um processo exotérmico.

$$\frac{dU}{dt} + \frac{dK}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} + \dot{U}_{adv} + \dot{K}_{adv} \quad (3.29)$$

que desprezando os termos de energia cinética  $\frac{dK}{dt} \approx 0$  e  $\dot{K}_{adv} \approx 0$  [34] resulta:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} + \dot{U}_{adv} \quad (3.30)$$

por sua vez  $\dot{W}$  e  $\dot{U}_{adv}$  podem ser combinados sob forma de entalpia. Como só há movimento na fronteira do volume de controle na abertura do reservatório (área  $A_i$ ) a taxa de trabalho realizada sobre o volume de controle é dada por:

$$\dot{W} = \int_{A_i} p v_g dA \approx (p v_g)|_{in} A_i \quad (3.31)$$

a transferência líquida de energia interna devido à transferência de massa para o volume de controle que, igualmente, ocorre através da única abertura do reservatório, sendo dada por:

$$\dot{U}_{adv} = \int_{A_i} u_g \rho_g v_g dA \approx (u_g \rho_g v_g)|_{in} A_i \quad (3.32)$$

logo a variação de entalpia é dada por:

$$\dot{W} + \dot{U}_{adv} = ((p + u_g \rho_g) v_g)|_{in} A_i = (i_g \rho_g v_g)|_{in} A_i = (i_g \dot{m}_g)|_{in} \quad (3.33)$$

Substituindo na equação (3.30), tem-se que taxa de variação temporal de energia é igual a energia que ingressa no reservatório durante a carga e sai durante a descarga, mais a energia trocada com o ambiente através da superfície externa do reservatório:

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + (i_g \dot{m}_g)|_{in} \quad (3.34)$$

A energia interna  $U$  é a soma das energias internas das três fases e a energia interna da parede do reservatório ( $U_w$ ):

$$U = U_g + U_l + U_s + U_w \quad (3.35)$$

onde cada parcela de energia pode ser escrita em termos de energias internas específicas vezes a massa:

$$U_g = \epsilon \int_{\mathcal{V}} u_g \rho_g d\mathcal{V} \approx \epsilon \bar{u}_g \bar{\rho}_g \mathcal{V} \quad (3.36)$$

$$U_l = \int_{\mathcal{V}} u_l \rho_l d\mathcal{V} \approx \bar{u}_l \bar{\rho}_l \mathcal{V} \quad (3.37)$$

$$U_s = (1 - \epsilon) \int_{\mathcal{V}} u_s \rho_s d\mathcal{V} \approx (1 - \epsilon) \bar{u}_s \bar{\rho}_s \mathcal{V} = \bar{u}_s \bar{\rho}_b \mathcal{V} \quad (3.38)$$

$$U_w = \int_m u_w dm \approx \bar{u}_w m_w \quad (3.39)$$

desta forma, assumido valores médios, conforme Zhou [34], a energia interna  $U$  é dada por:

$$U = (\epsilon \bar{u}_g \bar{\rho}_g + \bar{u}_l \bar{\rho}_l + \bar{u}_s \bar{\rho}_b) \mathcal{V} + \bar{u}_w m_w \quad (3.40)$$

A transferência de calor  $\dot{Q}$  dá-se por convecção na superfície externa  $\mathcal{A}_e$  do reservatório:

$$\dot{Q} = - \int_{\mathcal{A}_s} h (T - T_0) d\mathcal{A} \approx - h (\bar{T} - T_0) \mathcal{A}_e \quad (3.41)$$

Substituindo  $\frac{dU}{dt}$  e  $\dot{Q}$  na equação (3.34):

$$\begin{aligned} \left( \epsilon \frac{d}{dt} (\bar{u}_g \bar{\rho}_g) + \frac{d}{dt} (\bar{u}_l \bar{\rho}_l) + \frac{d}{dt} (\bar{u}_s \bar{\rho}_b) \right) \mathcal{V} + m_w \frac{d\bar{u}_w}{dt} \\ = - h (\bar{T} - T_0) \mathcal{A}_e + (i_g \dot{m}_g)|_{in} \end{aligned} \quad (3.42)$$

utilizando as relações termodinâmicas:

$$d(\rho_g i_g) = d(\rho_g u_g) + dp, \quad d(\rho_l i_l) = d(\rho_l u_l) \quad e \quad d(\rho_b i_s) = d(\rho_b u_s) \quad (3.43)$$

chega-se a:

$$\left( \epsilon \frac{d}{dt}(\bar{i}_g \bar{\rho}_g) - \epsilon \frac{d\bar{p}}{dt} + \frac{d}{dt}(\bar{i}_l \bar{\rho}_l) + \frac{d}{dt}(\bar{i}_s \bar{\rho}_b) \right) \mathcal{V} + m_w \frac{d\bar{u}_w}{dt} = -h(\bar{T} - T_0) \mathcal{A}_e + (i_g \dot{m}_g)|_{in} \quad (3.44)$$

Expandindo as derivadas acima (lembrando que  $\rho_s$  é constante) e subtraindo a equação da conservação da massa, equação (3.28) multiplicada pela entalpia do gás  $\bar{i}_g$ , resulta a equação abaixo:

$$\left( \epsilon \bar{\rho}_g \frac{d\bar{i}_g}{dt} - \epsilon \frac{d\bar{p}}{dt} + \bar{\rho}_l \frac{d\bar{i}_l}{dt} + (\bar{i}_l - \bar{i}_g) \frac{d\bar{\rho}_l}{dt} + \bar{\rho}_b \frac{d\bar{i}_s}{dt} \right) \mathcal{V} + m_w \frac{d\bar{u}_w}{dt} = -h(\bar{T} - T_0) \mathcal{A}_e + (i_g|_{in} - \bar{i}_g)|_{in} \dot{m}_g \quad (3.45)$$

A diferença entre a entalpia média do gás contido no interior do reservatório e da entalpia do gás admitido na sua entrada  $\mathcal{A}_i$  é dada por:

$$\Delta \bar{i}_g = i_g|_{in} - \bar{i}_g = \varphi \bar{i}_g \quad (3.46)$$

onde o parâmetro  $\varphi$  varia com o tempo, mas, em geral, durante a carga  $\varphi \leq 0$  e durante a descarga  $\varphi \geq 0$ . Se as entalpias forem consideradas aproximadamente iguais então  $\varphi = 0$ . Neste caso é utilizada a aproximação clássica que considera que a *entalpia média de carga e descarga* é aproximadamente igual à *entalpia média volumétrica* do gás contido no reservatório:

Substituindo na equação anterior:

$$\left( \epsilon \bar{\rho}_g \frac{d\bar{i}_g}{dt} - \epsilon \frac{d\bar{p}}{dt} + \bar{\rho}_l \frac{d\bar{i}_l}{dt} + (\bar{i}_l - \bar{i}_g) \frac{d\bar{\rho}_l}{dt} + \bar{\rho}_b \frac{d\bar{i}_s}{dt} \right) \mathcal{V} + m_w \frac{d\bar{u}_w}{dt} = -h(\bar{T} - T_0) \mathcal{A}_e + \varphi \bar{i}_g \dot{m}_g \quad (3.47)$$

### 3.2.2.1 Definições dos calores específicos

#### 1. Calor específico da fase gasosa

Derivando a entalpia em função da temperatura e pressão, ou seja derivando

$i = i(T, p)$ :

$$di = \left. \frac{\partial i}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial i}{\partial p} \right|_T dp \quad (3.48)$$

◇ O *primeiro termo* da equação 3.48 é a definição de calor específico a pressão constante

$$\left. \frac{\partial i}{\partial T} \right|_p dT = c_{p_g} \quad (3.49)$$

◇ O *segundo termo* da equação 3.48 pode ser obtido a partir da igualdade  $di = T ds + v dp$ , que reescrevendo, resulta em:

$$\left. \frac{\partial i}{\partial p} \right|_T = T \frac{ds}{dp} + v \quad (3.50)$$

aplicando o teorema de Green na equação  $dv = T ds + p dv$  e invertendo os termos:

$$\left. \frac{\partial s}{\partial p} \right|_T = - \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p \quad (3.51)$$

logo:

$$\left. \frac{\partial i}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p + v \quad (3.52)$$

◇ Somando os dois termos e aplicando a a definição de coeficiente de expansão térmica  $\beta = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$  chega-se a seguinte forma para equação 3.48

$$di = c_{p_g} dT + \frac{1}{\rho_g} dp - \beta T \frac{1}{\rho_g} dp \quad (3.53)$$

## 2. Calor específico da fase líquida, sólida e da parede do reservatório

A energia interna das fases sólida, líquida e da parede do reservatório depende apenas da temperatura.

◇ *Calor específico da fase líquida*

$$di_l = c_l dT \quad (3.54)$$

◇ *Calor específico da fase sólida*

$$di_s = c_s dT \quad (3.55)$$

◇ *Calor específico da parede do reservatório*

$$du_w = c_w dT \quad (3.56)$$

## 3. Calor de adsorção

O calor de adsorção é a diferença entre a entalpia do gás e do líquido, como a adsorção é um processo exotérmico, comporta-se como fonte de energia durante a adsorção e como retirada de energia durante a dessorção.

$$i_{sor} = i_g - i_l \quad (3.57)$$

Substituindo os calores específicos chega-se à seguinte forma:

$$\left( \epsilon \bar{\rho}_g \bar{c}_{p_g} \frac{d\bar{T}}{dt} - \epsilon \bar{\beta} \bar{T} \frac{d\bar{p}}{dt} + \bar{\rho}_l \bar{c}_l \frac{d\bar{T}}{dt} - \bar{i}_{sor} \frac{d\bar{\rho}_l}{dt} + \bar{\rho}_b \bar{c}_s \frac{d\bar{T}}{dt} \right) \mathcal{V} + m_w c_w \frac{d\bar{T}}{dt} = -h (\bar{T} - T_0) \mathcal{A}_e + \varphi \bar{i}_g \dot{m}_g \quad (3.58)$$

Abaixo a forma final da equação de balanço de energia:

$$\begin{aligned} (\epsilon \bar{\rho}_g \bar{c}_{p_g} + \bar{\rho}_l \bar{c}_l + \bar{\rho}_b \bar{c}_s) \frac{d\bar{T}}{dt} + m_w c_w \frac{d\bar{T}}{dt} = \\ - h (\bar{T} - T_0) \frac{\mathcal{A}_e}{\mathcal{V}} + \epsilon \bar{\beta} \bar{T} \frac{d\bar{p}}{dt} + \bar{i}_{sor} \frac{d\bar{\rho}_l}{dt} + \varphi \bar{i}_g \dot{m}_g \quad (3.59) \end{aligned}$$

Na equação (3.59), os três primeiros termos do lado esquerdo representam a energia térmica armazenada no reservatório devido à presença das fases gasosa, líquida e sólida, respectivamente, já o quarto termo representa a energia térmica armazenada nas paredes do reservatório, assim os quatro termos do lado esquerdo da equação representam a capacidade térmica global do sistema.

Do lado direito da igualdade o primeiro termo representa a troca de calor por convecção entre o reservatório e o ambiente, o segundo termo representa a parcela reversível de energia devido aos efeitos de compressibilidade do gás. O terceiro termo representa o efeito do calor de adsorção, seu valor depende da concentração da fase líquida, sendo positivo na carga e negativo na descarga do reservatório, o que resulta no aquecimento ou resfriamento do reservatório. Finalmente o quarto que representa a diferença entre a entalpia média do gás contido no interior do reservatório e da entalpia e o fluxo de gás através da abertura do reservatório.

### 3.3 Comportamento das variáveis do processo

#### 3.3.1 Condições iniciais

Para a modelagem do processo de carga e descarga do reservatório de GNA será assumido que este se encontra à pressão e temperatura ambiente no instante  $t = 0$  em que o processo de carga tem início. Logo as condições iniciais para o problema são as condições ambientais de pressão e temperatura, representados



por  $p_0$  e  $T_0$ .

$$\bar{T}(t = 0) = T_0, \quad \bar{p}(t = 0) = p_0. \quad (3.60)$$

Também será assumido que descarga está concluída quando a pressão retorna a valor inicial  $p_0$ .

### 3.3.2 Equações constitutivas

A massa específica da fase gasosa  $\bar{\rho}_g(\bar{p}, \bar{T})$  e da fase líquida  $\bar{\rho}_l(\bar{p}, \bar{T})$  podem ser expressas em termos de temperatura e pressão com o auxílio de uma equação de estado para a fase gasosa e de uma isoterma de adsorção para a fase adsorvida.

#### 3.3.2.1 Equação de estado da fase gasosa

A massa específica da fase gasosa  $\rho_g$  será expressa em termos de temperatura e pressão com o auxílio da Lei dos Gases Ideais.

$$\bar{\rho}_g = \bar{\rho}_g(\bar{p}, \bar{T}) = \frac{\bar{p}}{R\bar{T}} \quad (3.61)$$

O coeficiente de expansão térmica também será calculado a partir da equação de estado adotada.

#### 3.3.2.2 Isotherma de adsorção

A massa específica da fase líquida  $\rho_l$  será expressa em termos de temperatura e pressão com o auxílio da Isotherma de Langmuir.

$$q = \frac{\bar{\rho}_l}{\rho_s} = \frac{q_m b \bar{p}}{1 + b \bar{p}} \quad (3.62)$$

$$\text{onde: } \begin{cases} b = c_1 e^{c_2/\bar{T}} \\ q_m = c_3 \bar{T}^{-n} \end{cases}$$

### 3.3.3 Massa específica da fase gasosa e adsorvida

Para um processo isotérmico os ciclos de carga e descarga iniciam e terminam na mesma temperatura  $T_0$ . A *pressão mínima* ( $p_{\min} = p_0$ ) é a pressão da fase gasosa no início da carga e, também, no final da descarga, medida à  $T_0$ . A *pressão máxima* ( $p_{\max}$ ) é a pressão da fase gasosa no final da carga e, também, no início da descarga, medida à  $T_0$ , assumindo um comportamento de gás ideal as relações entre pressão e massa específica da fase gasosa são as seguintes:

$$p_{\max} = \rho_{g,\max} R T_0, \quad (3.63)$$

$$p_{\min} = \rho_{g,\min} R T_0, \quad (3.64)$$

onde  $\rho_{g,\min}$  e  $\rho_{g,\max}$  correspondem aos valores da massas específica da fase gasosa no início da carga (ou fim da descarga) e no final da carga (ou início da descarga), respectivamente. Para modelos envolvendo gás real deverá ser considerada a compressibilidade.

As massas específicas mínimas e máximas da fase adsorvida são também obtidas no início da carga (ou fim da descarga) e fim da carga (ou início da descarga), respectivamente.

$$\rho_{l,\max} = \rho_{l,\max}(p_{\max}, T_0), \quad (3.65)$$

$$\rho_{l,\min} = \rho_{l,\min}(p_{\min}, T_0). \quad (3.66)$$

A tabela 3.1 resume o comportamento da massa específica das fases ao longo do processo de carga e descarga.

## 3.4 Adimensionalização

Nesta seção as variáveis dependentes e independentes serão adimensionalizadas, a forma adimensional terá um asterisco como superscrito, as barras das variáveis médias serão suprimidas para simplificar a notação.

<b>Massa Específica</b>	<b>Pressão Mínima</b> ( $p_{\min}$ )	<b>Pressão Máxima</b> ( $p_{\max}$ )
<b>Fase Gasosa</b> ( $\rho_g$ )	mínima $\rho_{g,\min}$	máxima $\rho_{g,\max}$
<b>Fase Adsorvida</b> ( $\rho_l$ )	mínima $\rho_{l,\min}$	máxima $\rho_{l,\max}$

Tab. 3.1: Comportamento da massa específica das fases gasosa e adsorvida, para temperatura  $T_0$

### 3.4.1 Variáveis adimensionais

As variáveis dependentes e independentes envolvidas no problema são adimensionalizadas na forma abaixo:

#### 1. Tempo de carga e descarga

$$t^* = \frac{t}{t_f} \quad (3.67)$$

Onde  $t_f$  é o *tempo de carga ou descarga* para que a pressão atinja o valor máximo (ou mínimo)<sup>1</sup>, considerando a operação isotérmica. Para a condição não isotérmica, o tempo real para atingir a pressão máxima ou mínima é denominado *tempo crítico* representado por  $t_c$ :

$$p(t_c) = p_{\max}, \quad \text{para carga,} \quad (3.68)$$

$$p(t_c) = p_{\min}, \quad \text{para descarga.} \quad (3.69)$$

Para operação isotérmica  $t_c = t_f$

#### 2. Temperatura

$$T^* = \frac{T}{T_0} \quad (3.70)$$

Onde  $T_0 = \bar{T}(t = 0)$

---

<sup>1</sup>  $p(t_f) = p_{\max}$  para a carga e  $p(t_f) = p_{\min}$  para a descarga

3. *Massa específica da fase gasosa*

$$\rho_g^* = \frac{\rho_g - \rho_{g,\min}}{\rho_{g,\max} - \rho_{g,\min}} = \frac{\rho_g - \rho_{g,\min}}{\Delta\rho_g} \quad (3.71)$$

Onde  $\rho_{g,\min}$  e  $\rho_{g,\max}$  correspondem aos valores da massas específica da fase gasosa no início da carga (ou fim da descarga) e no final da carga (ou início da descarga), respectivamente.

4. *Massa específica da fase líquida*

$$\rho_l^* = \frac{\rho_l - \rho_{l,\min}}{\rho_{l,\max} - \rho_{l,\min}} = \frac{\rho_l - \rho_{l,\min}}{\Delta\rho_l} \quad (3.72)$$

Onde  $\rho_{l,\min}$  e  $\rho_{l,\max}$  são as massas específicas mínimas e máximas da fase adsorvida obtidas no início da carga (ou fim da descarga) e fim da carga (ou início da descarga), respectivamente.

como  $\rho_l = \rho_b \cdot q$ , dado que  $\rho_b$  é constante, pode-se escrever:

$$\rho_l^* = \frac{q - q_{\min}}{q_{\max} - q_{\min}} = \frac{q - q_{\min}}{\Delta q} \quad (3.73)$$

5. *Pressão*

$$p^* = \frac{p - p_{\min}}{p_{\max} - p_{\min}} = \frac{p - p_{\min}}{\Delta p} \quad (3.74)$$

Onde a pressão mínima ( $p_{\min} = p_0$ ) é a pressão da fase gasosa no início da carga e, também, no final da descarga, medida à  $T_0$ . A pressão máxima ( $p_{\max}$ ) é a pressão da fase gasosa no final da carga e, também, no início da descarga, medida à  $T_0$

**3.4.2 Parâmetros adimensionais**1. *Frações mássicas máximas de gás e líquido*

A variação da massa de gás no reservatório é representada por  $\Delta m$  e a variação total por  $\Delta m_{\max}$ , que corresponde variação da massa, segundo uma isotérmica, desde o início até o final da carga (bem como da descarga, onde  $\Delta m$  muda de sinal) é dada pela seguinte equação:

$$\Delta m_{\max} = \int_0^{t_f} |(\dot{m}_g)_T| dt \quad (3.75)$$

se o reservatório for enchido a vazão constante  $\dot{m}_g$ :

$$\Delta m_{\max} = |\dot{m}_g| t_f \quad (3.76)$$

Integrando a equação de balanço de massa:

$$\int_0^{t_f} \left( \epsilon \frac{d\bar{\rho}_g}{dt} + \frac{d\bar{\rho}_l}{dt} \right) \mathcal{V} dt = \int_0^{t_f} \dot{m}_{adv} dt \quad (3.77)$$

resulta em:

$$\Delta m_{\max} = (\epsilon \Delta \rho_g + \Delta \rho_l) \mathcal{V} \quad (3.78)$$

A partir desta equação são definidos dois parâmetros adimensionais que representam as razões entre as quantidades máximas de massa de gás natural armazenada nas fases gasosa e adsorvida e a quantidade total armazenada  $\Delta m_{\max}$ :

$M_g^*$  Fração de gás armazenada à máxima carga

$$M_g^* = \frac{\Delta \rho_g \epsilon \mathcal{V}}{\Delta m_{\max}} \quad (3.79)$$

$M_l^*$  Fração de líquido (adsorvido) armazenada à máxima carga

$$M_l^* = \frac{\Delta\rho_l \mathcal{V}}{\Delta m_{\max}} \quad (3.80)$$

a soma de ambos será sempre igual à unidade:

$$M_g^* + M_l^* = 1. \quad (3.81)$$

## 2. Vazão mássica adimensional

$$\dot{m}_g^* = \frac{\dot{m}_g t_f}{\Delta m_{\max}} \quad (3.82)$$

## 3. Coeficiente de expansão térmica adimensional

$$\beta^* = \frac{\beta \Delta p}{c_{p_g} \Delta\rho_g} \quad (3.83)$$

Para situações onde a vazão em massa de carga ou descarga for constante  $\dot{m}_g^* = 1$ . Para situações em que o comportamento de gás ideal for assumido o coeficiente  $\beta^*$  é reduzido à:

$$\beta^* = \frac{\Delta p}{c_{p_g} \Delta\rho_g} \frac{1}{T} = \frac{R T_0}{c_{p_g}} \frac{1}{T} = \frac{R}{c_{p_g}} \frac{1}{T^*} \quad (3.84)$$

lembrando que  $c_p/c_v = \kappa$ , e que  $c_p - c_v = R$ , a relação anterior pode ser escrita na forma:

$$\beta^* = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \frac{1}{T^*} \quad (3.85)$$

## 4. Capacidade térmica adimensional da matriz adsorvente

O parâmetro adimensional  $C_s^*$  é a razão entre a capacidade térmica da matriz adsorvente seca e a variação máxima de capacidade térmica do reservatório devido à estocagem do gás ( $c_{p_g} \Delta m_{\max}$ ).

$$C_s^* = \frac{c_s \rho_b \mathcal{V}}{c_{p_g} \Delta m_{\max}}. \quad (3.86)$$

#### 5. Capacidade térmica adimensional do gás remanescente

O parâmetro adimensional  $C_{\min}^*$  é a razão entre a capacidade térmica da quantidade de gás e líquido remanescente nas condições de pressão mínima e a variação máxima de capacidade térmica do reservatório devido à estocagem do gás ( $c_{p_g} \Delta m_{\max}$ ).

$$C_{\min}^* = \frac{(\epsilon c_{p_g} \rho_{g,\min} + c_l \rho_{l,\min}) \mathcal{V}}{c_{p_g} \Delta m_{\max}} \quad (3.87)$$

#### 6. Capacidade térmica adimensional da parede do reservatório

O parâmetro adimensional  $C_w^*$  é a razão entre a capacidade térmica da parede do reservatório e a variação máxima de capacidade térmica do reservatório devido à estocagem do gás ( $c_{p_g} \Delta m_{\max}$ ).

$$C_w^* = \frac{c_w m_w}{c_{p_g} \Delta m_{\max}}. \quad (3.88)$$

#### 7. Calor de adsorção adimensional

O parâmetro adimensional  $i_{sor}^*$  é a razão entre a entalpia diferencial de adsorção e a quantidade de calor específica do gás ( $c_{p_g} T_0$ ).

$$i_{sor}^* = \frac{\bar{i}_{sor}}{c_{p_g} T_0} \quad (3.89)$$

#### 8. Razão entre o calor específico da fase adsorvida e fase gasosa

Outro parâmetro adimensional ( $c_p^*$ ) é a razão entre o calor específico do gás natural nos estados líquido (adsorvido) e gasoso.

$$c_p^* = \frac{c_l}{c_{pg}}. \quad (3.90)$$

#### 9. Coeficiente adimensional de transferência de calor

E finalmente define-se o coeficiente de transferência de calor adimensional ( $H^*$ ) de forma semelhante ao número de unidades de transferência (NTU), utilizado na análise de trocadores de calor:

$$H^* = \frac{h \mathcal{A}_e t_f}{c_{pg} \Delta m_{\max}} \quad (3.91)$$

### 3.4.3 Medidas de desempenho

#### 3.4.3.1 Capacidade de armazenamento V/V

Tradicionalmente a adsorção tem sido avaliada em uma base mássica, mas com vistas ao objetivo do armazenamento do gás, deve ser medida também numa base volumétrica, a capacidade de armazenamento comumente representada por  $V/V$  correlaciona o volume máximo de gás armazenável no reservatório, medido nas condições de referência ( $\mathcal{V}_g^0$ ), com volume físico do reservatório ( $\mathcal{V}$ ).

$$V/V \equiv \frac{\text{Volume máximo armazenado (a 288 K, 1 atm)}}{\text{volume do reservatório}} = \frac{\mathcal{V}_g^0}{\mathcal{V}} \quad (3.92)$$

Modificando a pressão ou a temperatura do gás para que este passe a ocupar um volume menor, implica em aumento a sua densidade, de modo que um reservatório poderá conter uma quantidade de gás superior à capacidade que o mesmo possuiria se o gás estivesse nas condições de referência. Como a quantidade, ou massa, é a mesma então, logo a relação entre volumes pode ser re-escrita



da seguinte forma:

$$V/V = \frac{\mathcal{V}_g^0}{\mathcal{V}(p, T)} = \frac{\frac{m}{\rho_g^0}}{\frac{m}{\rho(p, T)}} = \frac{\rho(p, T)}{\rho_g^0} \quad (3.93)$$

Pode-se verificar que o  $V/V$  máximo pode ser obtido da relação abaixo, onde  $\rho_g^0$  é a massa específica da fase gasosa nas condições de referência:

$$V/V_{\max} = \frac{\varepsilon \rho_{g, \max} + \rho_{l, \max}}{\rho_g^0} \quad (3.94)$$

### 3.4.3.2 Coeficiente de rendimento

Por a adsorção ser um processo exotérmico, o calor gerado durante a carga deve ser dissipado para não reduzir a capacidade de armazenamento  $V/V$  em relação a um processo isotérmico ideal, de forma semelhante na descarga, a diminuição da temperatura concorre para diminuir a quantidade de gás disponibilizada. Assim o *coeficiente de rendimento* (CR) definido pela relação entre a variação total de massa segundo um processo isotérmico e a variação de massa segundo um processo real é um importante parâmetro de eficiência do sistema ao lado da capacidade de armazenamento  $V/V$ .

$$CR \equiv \frac{\Delta m_{\text{real}}}{\Delta m_{\text{max}}} \quad (3.95)$$

### 3.4.3.3 Correlações entre as medidas de desempenho $V/V$ e CR

Multiplicando e dividindo pela massa específica da fase gasosa nas condições de referência ( $\rho_g^0$ ):

$$V/V = \frac{\mathcal{V}_g^0 \rho_g^0}{\mathcal{V} \rho_g^0} = \frac{m_{\text{real}}}{m_0} \quad (3.96)$$

$$m_0 = \rho_g^0 \mathcal{V} \quad (3.97)$$

onde a massa de gás armazenada no reservatório no final da carga é dada por:

$$m_{\text{real}} = m_{\text{min}} + \Delta m_{\text{real}} \quad (3.98)$$

a mesma relação pode ser escrita em termos do coeficiente de rendimento:

$$m_{\text{real}} = m_{\text{min}} + \text{CR} \Delta m_{\text{max}} \quad (3.99)$$

onde:

$$m_{\text{min}} = (\varepsilon \rho_{g,\text{min}} + \rho_{l,\text{min}}) \mathcal{V} \quad (3.100)$$

Desta forma, o  $V/V$  pode ser escrito na forma:

$$V/V = \frac{m_{\text{min}} + \text{CR} \Delta m_{\text{max}}}{m_0} \quad (3.101)$$

### 3.4.4 Equações adimensionalizadas

#### 3.4.4.1 Equação de balanço de massa adimensionalizada

Partindo da forma dimensional da equação de balanço de massa, equação (3.28) e adimensionalizando as variáveis:

$$\varepsilon \frac{\Delta \rho_g}{t_f} \frac{d\rho_g^*}{dt^*} + \frac{\Delta \rho_l}{t_f} \frac{d\rho_l^*}{dt^*} = \frac{\dot{m}_g}{\mathcal{V}} \quad (3.102)$$

Rearrmando o resultado:

$$\varepsilon \frac{\Delta \rho_g \mathcal{V}}{\Delta m_{\text{max}}} \frac{d\rho_g^*}{dt^*} + \frac{\Delta \rho_l \mathcal{V}}{\Delta m_{\text{max}}} \frac{d\rho_l^*}{dt^*} = \frac{\dot{m}_g t_f}{\Delta m_{\text{max}}}, \quad (3.103)$$

Finalmente, substituindo os parâmetros adimensionais, chega-se à forma adi-

mensional:

$$M_g^* \frac{d\rho_g^*}{dt^*} + M_l^* \frac{d\rho_l^*}{dt^*} = \dot{m}_g^*, \quad (3.104)$$

### 3.4.4.2 Equação de balanço de energia adimensionalizada

Partindo da forma dimensional da equação de balanço de energia, equação (3.59) e adimensionalizando as variáveis:

$$\begin{aligned} & \left( \epsilon \Delta \rho_g c_{p_g} \rho_g^* + \Delta \rho_l c_l \rho_l^* + \rho_b c_s + \epsilon c_{p_g} \rho_{g,\min} + c_l \rho_{l,\min} + \frac{m_w c_w}{\mathcal{V}} \right) \frac{T_0}{t_f} \frac{dT^*}{dt^*} \\ & = -h T_0 (T^* - 1) \frac{\mathcal{A}_e}{\mathcal{V}} + \epsilon \beta T_0 T^* \frac{\Delta p}{t_f} \frac{dp^*}{dt^*} + \frac{\Delta \rho_l}{t_f} \bar{i}_{sor} \frac{d\rho_l^*}{dt^*} \end{aligned} \quad (3.105)$$

Rearrmando o resultado:

$$\begin{aligned} & \left( \epsilon \Delta \rho_g c_{p_g} \rho_g^* + \Delta \rho_l c_l \rho_l^* + \rho_b c_s + \epsilon c_{p_g} \rho_{g,\min} + c_l \rho_{l,\min} \right. \\ & \left. + \frac{m_w c_w}{\mathcal{V}} \right) \frac{\mathcal{V}}{c_{p_g} \Delta m_{\max}} \frac{dT^*}{dt^*} = - \frac{h \mathcal{A}_e t_f}{c_{p_g} \Delta m_{\max}} (T^* - 1) \\ & + \epsilon T^* \frac{\beta \Delta p}{\Delta \rho_g c_{p_g}} \frac{\Delta \rho_g \mathcal{V}}{\Delta m_{\max}} \frac{dp^*}{dt^*} + \frac{\Delta \rho_l \mathcal{V}}{\Delta m_{\max}} \frac{\bar{i}_{sor}}{T_0 c_{p_g}} \frac{d\rho_l^*}{dt^*} \end{aligned} \quad (3.106)$$

Finalmente, substituindo os parâmetros adimensionais, chega-se à forma adimensional:

$$\begin{aligned} & (M_g^* \rho_g^* + c_p^* M_l^* \rho_l^* + C_{\min}^* + C_s^* + C_w^*) \frac{dT^*}{dt^*} \\ & = -H^* (T^* - 1) + M_g^* \beta^* T^* \frac{dp^*}{dt^*} + M_l^* i_{sor}^* \frac{d\rho_l^*}{dt^*} \end{aligned} \quad (3.107)$$

Introduzindo o parâmetro:

$$C^* = C_{\min}^* + C_s^* + C_w^* \quad (3.108)$$

Pode-se simplificar a equação:

$$\begin{aligned} (M_g^* \rho_g^* + c_p^* M_l^* \rho_l^* + C^*) \frac{dT^*}{dt^*} \\ = -H^* (T^* - 1) + M_g^* \beta^* T^* \frac{dp^*}{dt^*} + M_l^* i_{sor}^* \frac{d\rho_l^*}{dt^*} \end{aligned} \quad (3.109)$$

### 3.5 Parâmetros adimensionais e desempenho

#### 3.5.1 Coeficiente de rendimento

Partindo da definição de coeficiente de rendimento e substituindo as variáveis dimensionais:

$$CR = \frac{\Delta m_{real}^*}{\Delta m_{max}^*} \quad (3.110)$$

onde:

$$\Delta m_{real}^* = \int_0^1 |\dot{m}_g^*| dt \quad e \quad \Delta m_{max}^* = \int_0^1 |(\dot{m}_g^*)_T| dt \quad (3.111)$$

Utilizando a equação de conservação da massa na forma adimensional e integrando de zero até o tempo final ( $t^* = 1$ ):

$$\int_0^1 \left( M_g^* \frac{d\rho_g^*}{dt^*} + M_l^* \frac{d\rho_l^*}{dt^*} \right) dt^* = \int_0^1 \dot{m}_g^* dt^*, \quad (3.112)$$

Verifica-se que  $\Delta m_{real}^*$  e  $\Delta m_{max}^*$  podem ser escritas em termos de:

$$\Delta m_{real}^* = |m^*(t^* = 1) - m^*(t^* = 0)| \quad (3.113)$$

$$\Delta m_{max}^* = |m_T^*(t^* = 1) - m_T^*(t^* = 0)| \quad (3.114)$$

$$\Delta m_{max}^* = 1 \quad (3.115)$$

onde:

$$m^*(t^*) = M_g^* \rho_g^*(t^*) + M_l^* \rho_l^*(t^*) \quad (3.116)$$

### 3.5.2 Capacidade de armazenamento V/V

Partindo da forma dimensional da equação da capacidade de armazenamento:

$$V/V = \frac{m_{\min} + CR \Delta m_{\max}}{m_0} = \frac{m_{\min}/\Delta m_{\max} + CR}{m_0/\Delta m_{\max}} \quad (3.117)$$

Definindo:

$$m_{\min}^* \equiv \frac{m_{\min}}{\Delta m_{\max}}, \quad m_0^* \equiv \frac{m_0}{\Delta m_{\max}} \quad (3.118)$$

Chega-se a:

$$V/V = \frac{m_{\min}^* + CR}{m_0^*} \quad (3.119)$$

Deve-se observar que:

$$m_{\min}^* = \frac{\varepsilon \rho_{g,\min} + \rho_{l,\min}}{\varepsilon \Delta \rho_g + \Delta \rho_l}, \quad (3.120)$$

$$m_0^* = \frac{\rho_{g,0}}{\varepsilon \Delta \rho_g + \Delta \rho_l}, \quad (3.121)$$

# Capítulo 4

## Solução Numérica

As derivadas de massa de massa específica que aparecem nas equações de balanço de massa e energia serão formuladas em termos de pressão e temperatura com o auxílio das equações constitutivas. Serão também estabelecidas faixas de valores para os parâmetros adimensionais que figuram nestas equações, as equações diferenciais resultantes serão resolvidas pelo software *Mathematica*.

### 4.1 Equações de estado em termos de temperatura e pressão

#### 4.1.1 Equações da massa específica adimensional

Na seção 3.3.2 foram apresentadas as equações de massa específica do gás e do líquido em função da pressão e temperatura, ou seja  $\rho = \rho(p, T)$ , a mesma correlação será aplicada para massa específica adimensional  $\rho^*$ :

$$\rho^* = \rho^*(p^*, T^*) \quad (4.1)$$

$$d\rho^* = \frac{\partial \rho^*}{\partial p^*} dp^* + \frac{\partial \rho^*}{\partial T^*} dT^* \quad (4.2)$$

portanto a derivada em relação ao tempo vale:

$$\frac{d\rho^*}{dt^*} = \frac{\partial\rho^*}{\partial p^*} \frac{dp^*}{dt^*} + \frac{\partial\rho^*}{\partial T^*} \frac{dT^*}{dt^*} \quad (4.3)$$

que aplicada à  $\rho_g^*$ :

$$\frac{d\rho_g^*}{dt^*} = \frac{\partial\rho_g^*}{\partial p^*} \frac{dp^*}{dt^*} + \frac{\partial\rho_g^*}{\partial T^*} \frac{dT^*}{dt^*} \quad (4.4)$$

e aplicada à  $\rho_l^*$ :

$$\frac{d\rho_l^*}{dt^*} = \frac{\partial\rho_l^*}{\partial p^*} \frac{dp^*}{dt^*} + \frac{\partial\rho_l^*}{\partial T^*} \frac{dT^*}{dt^*} \quad (4.5)$$

#### 4.1.2 Coeficientes $\gamma_1$ , $\gamma_2$ , $\gamma_3$ e $\gamma_4$

##### 4.1.2.1 Definição dos coeficientes $\gamma_1$ e $\gamma_2$

Partindo da equação (4.4):

$$\frac{d\rho_g^*}{dt^*} = \frac{\partial\rho_g^*}{\partial p^*} \frac{dp^*}{dt^*} + \frac{\partial\rho_g^*}{\partial T^*} \frac{dT^*}{dt^*} \quad (4.6)$$

e definindo-se os coeficientes  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$ :

$$\gamma_1(p^*, T^*) \equiv \frac{\partial\rho_g^*}{\partial p^*}, \quad (4.7)$$

$$\gamma_2(p^*, T^*) \equiv \frac{\partial\rho_g^*}{\partial T^*} \quad (4.8)$$

Substituindo essas definições na equação (4.4):

$$\frac{d\rho_g^*}{dt^*} = \gamma_1 \frac{dp^*}{dt^*} + \gamma_2 \frac{dT^*}{dt^*} \quad (4.9)$$

### 4.1.2.2 Definição dos coeficientes $\gamma_3$ e $\gamma_4$

Partindo da equação (4.5):

$$\frac{d\rho_l^*}{dt^*} = \frac{\partial\rho_l^*}{\partial p^*} \frac{dp^*}{dt^*} + \frac{\partial\rho_l^*}{\partial T^*} \frac{dT^*}{dt^*} \quad (4.10)$$

e definindo-se os coeficientes  $\gamma_3$  e  $\gamma_4$ :

$$\gamma_3(p^*, T^*) \equiv \frac{\partial\rho_l^*}{\partial p^*}, \quad (4.11)$$

$$\gamma_4(p^*, T^*) \equiv \frac{\partial\rho_l^*}{\partial T^*} \quad (4.12)$$

Substituindo essas definições em (4.5):

$$\frac{d\rho_l^*}{dt^*} = \gamma_3 \frac{dp^*}{dt^*} + \gamma_4 \frac{dT^*}{dt^*} \quad (4.13)$$

## 4.2 Expressões para os coeficientes gama

### 4.2.1 Cálculo dos coeficientes gama da fase gasosa

Partindo da equação de estado dos gases ideais:

$$\rho_g = \frac{p}{RT} \quad (4.14)$$

e utilizando as definições das variáveis adimensionais da seção 3.4:

$$\rho_g^* \Delta\rho_g + \rho_{g,\min} = \frac{p^* \Delta p + p_{\min}}{RT^* T_0} \quad (4.15)$$

$$\rho_g^* \Delta\rho_g + \rho_{g,\min} = \frac{p^*}{T^*} \Delta\rho_g + \frac{1}{T^*} \rho_{g,\min} \quad (4.16)$$

$$\rho_g^* = \frac{p^*}{T^*} + \frac{\rho_{g,\min}}{\Delta\rho_g} \left( \frac{1}{T^*} - 1 \right) \quad (4.17)$$



que finalmente resulta em:

$$\rho_g^* = \frac{p^*}{T^*} + \frac{p_{min}}{\Delta p} \left( \frac{1 - T^*}{T^*} \right) \quad (4.18)$$

#### 4.2.1.1 Cálculo de $\gamma_1$

Derivando-se a equação (4.18) em relação a  $p^*$  resulta em:

$$\gamma_1 = \frac{\partial \rho_g^*}{\partial p^*} = \frac{1}{T^*} \quad (4.19)$$

#### 4.2.1.2 Cálculo de $\gamma_2$

Derivando-se a equação (4.18) em relação a  $T^*$  resulta em:

$$\gamma_2 = \frac{\partial \rho_g^*}{\partial T^*} = \frac{-p^*}{T^{*2}} + \frac{p_{min}}{\Delta p} \left( \frac{-T^* - 1 + T^*}{T^{*2}} \right) = \frac{-p^*}{T^{*2}} + \frac{p_{min}}{\Delta p} \left( \frac{-1}{T^{*2}} \right) \quad (4.20)$$

Simplificando:

$$\gamma_2 = -\frac{1}{T^{*2}} \left( p^* + \frac{p_{min}}{\Delta p} \right) \quad (4.21)$$

#### 4.2.2 Cálculo dos coeficientes gama da fase líquida

A equação de Langmuir, ou isoterma de Langmuir é dada por:

$$q = \frac{\rho_l}{\rho_s} = \frac{(q_m b P)}{(1 + b P)} \quad (4.22)$$

Utilizando as variáveis adimensionais em  $\rho_l^*$  da seção 3.4:

$$q = \frac{\Delta \rho_l \rho_l^* + \rho_{l,\min}}{\rho_s} = \frac{(q_m b p)}{(1 + b p)} \quad (4.23)$$

onde:  $q_m = q_m(T)$  e  $b = b(T)$ .

#### 4.2.2.1 Cálculo de $\gamma_3$

Para derivar  $q$  em relação à  $p$  será utilizada a definição da pressão adimensional, dada na seção 3.4:

$$\frac{\partial q}{\partial p} = \frac{\Delta \rho_l}{\rho_s \Delta p} \frac{\partial \rho_l^*}{\partial p^*} = \frac{q_m b (1 + bp) - q_m b^2 p}{(1 + bp)^2} \quad (4.24)$$

simplificando:

$$\frac{\partial q}{\partial p} = \frac{\Delta \rho_l}{\rho_s \Delta p} \frac{\partial \rho_l^*}{\partial p^*} = \frac{q_m b}{(1 + bp)^2} \quad (4.25)$$

Finalmente determina-se a seguinte relação para  $\partial \rho_l^* / \partial p^*$ :

$$\frac{\partial \rho_l^*}{\partial p^*} = \frac{\rho_s \Delta p}{\Delta \rho_l} \frac{q_m b}{(1 + bp)^2} \quad (4.26)$$

#### 4.2.2.2 Cálculo de $\gamma_4$

De modo semelhante ao anterior, derivando-se  $q$  em relação à  $T$ :

$$\frac{\partial q}{\partial T} = \frac{\Delta \rho_l}{\rho_s T_0} \frac{\partial \rho_l^*}{\partial T^*} = \frac{p \left( \frac{dq_m}{dT} b + q_m \frac{db}{dT} \right) (1 + bp) - q_m b \frac{db}{dT} p^2}{(1 + bp)^2} \quad (4.27)$$

$$\frac{\partial q}{\partial T} = \frac{\Delta \rho_l}{\rho_s T_0} \frac{\partial \rho_l^*}{\partial T^*} = \frac{p \left( \frac{dq_m}{dT} (1 + bp) + q_m \frac{db}{dT} \right)}{(1 + bp)^2} \quad (4.28)$$

Determina-se a seguinte relação para  $\partial \rho_l^* / \partial T^*$ :

$$\frac{\partial \rho_l^*}{\partial T^*} = \frac{\rho_s T_0}{\Delta \rho_l} \frac{p \left( \frac{dq_m}{dT} (1 + bp) + q_m \frac{db}{dT} \right)}{(1 + bp)^2} \quad (4.29)$$

#### 4.2.3 Equações de estado em termos de $\gamma$

Partindo das relações (4.4) e (4.5) e das variáveis adimensionais constantes na seção 3.4, foram obtidas as seguintes definições para os coeficientes gama:

$$\gamma_1 = \frac{1}{T^*}$$

$$\gamma_2 = -\frac{1}{T^{*2}} \left( p^* + \frac{p_{min}}{\Delta p} \right)$$

$$\gamma_3 = \frac{\rho_s \Delta p}{\Delta \rho_l} \frac{q_m b}{(1 + b p)^2}$$

$$\gamma_4 = \frac{\rho_s T_0}{\Delta \rho_l} \frac{p \left( \frac{dq_m}{dT} (1 + b p) + q_m \frac{db}{dT} \right)}{(1 + b p)^2}$$

#### 4.2.4 Balanço de massa e de energia em termos de $\gamma$

##### 4.2.4.1 Balanço de massa

Substituindo essas relações na na equação de balanço de massa (3.28):

$$M_g^* \left( \gamma_1 \frac{dp^*}{dt^*} + \gamma_2 \frac{dT^*}{dt^*} \right) + M_l^* \left( \gamma_3 \frac{dp^*}{dt^*} + \gamma_4 \frac{dT^*}{dt^*} \right) = \dot{m}_g^* \quad (4.30)$$

##### 4.2.4.2 Balanço de enegia

Substituindo essas relações na equação de balanço de energia (3.59):

$$\begin{aligned} & (M_g^* \rho_g^* + c_p^* M_l^* \rho_l^* + C_s^* + C_{min}^* + C_w^*) \frac{dT^*}{dt^*} = \\ & - H^* (T^* - 1) + M_g^* \beta^* T^* \frac{dp^*}{dt^*} + M_l^* i_{sor}^* \left( \gamma_3 \frac{dp^*}{dt^*} + \gamma_4 \frac{dT^*}{dt^*} \right) \end{aligned} \quad (4.31)$$

### 4.3 Integração numérica

#### 4.3.1 Mathematica

As soluções numéricas para equações diferenciais são utilizadas quando as equações são não lineares e não apresentam uma solução explícita, assim as equações de balanço de massa, equação (4.30), e balanço de energia equação (4.31), serão resolvidas numericamente utilizando o software *Mathematica*, que é um programa computacional utilizado amplamente para fins técnicos, científicos

ou puramente matemático, Maeder [38].

O Mathematica apresenta um ambiente de interface com o usuário, denominado *notebook*, que pode ser utilizado tanto para desenvolvimento de programas, como efetuar cálculos numéricos, simbólicos e exibição de gráficos em modo interativo. Este programa foi originalmente concebido por Stephen Wolfram e desenvolvido por uma equipe de matemáticos e programadores, a versão 1.0 data de 1988, a versão utilizada nesta dissertação é a 6.0 de 2007.

O comando `NDSolve` do Mathematica é utilizado para resolver numericamente equações diferenciais ordinárias, ou seja, equações que envolvem uma função incógnita  $y = y(x)$  e suas derivadas  $y', y'', \dots, y^{(n)}$ . Os parâmetros de entrada do `NDSolve` são as equações diferenciais, as condições contorno, as variáveis dependentes e os limites máximos e mínimos das variáveis independentes. Deve haver um número suficiente de condições iniciais para a solução, pois o `NDSolve` não retorna variáveis arbitrárias.

### 4.3.2 Formulação da solução

#### 4.3.2.1 NDSolve

Definida a forma final das equações de balanço de massa e balanço de energia, o próximo passo consiste em resolvê-las no *Mathematica* com o auxílio do comando `NDSolve` as variáveis adimensionais dependentes pressão  $p^*(t^*)$  e temperatura  $T^*(t^*)$  e a variável adimensional independente é tempo adimensional  $t^*$  variando no intervalo 0 a 1.

A sintaxe do `NDSolve` é a seguinte:

```
NDSolve[ {EquaçõesDiferenciais, CondiçõesContorno}, {VariáveisDependentes},
{VariávelIndependente, ValorMínimo, ValorMáximo} ]
```

Os parâmetros requeridos pelo `NDSolve` serão representados no Mathematica do seguinte modo, *eq1* e *eq2* as equações diferenciais, *eq3* e *eq4* as condições con-

torno,  $ps$  e  $Ts$  as variáveis dependentes e, finalmente,  $ts$  a variável independente, que substituindo:

$$\text{NDSolve}[\{eq1, eq2, eq3, eq4\}, \{ps[ts], Ts[ts]\}, \{ts, 0, 1\}]$$

◇ *equações diferenciais:*

▷ **eq1** = Equação de balanço de massa

$$M_g^* \left( \gamma_1 \frac{dp^*}{dt^*} + \gamma_2 \frac{dT^*}{dt^*} \right) + M_l^* \left( \gamma_3 \frac{dp^*}{dt^*} + \gamma_4 \frac{dT^*}{dt^*} \right) = \dot{m}_g^* \quad (4.32)$$

▷ **eq2** = Equação de balanço de energia

$$\begin{aligned} & (M_g^* \rho_g^* + c_p^* M_l^* \rho_l^* + C_s^* + C_{\min}^* + C_w^*) \frac{dT^*}{dt^*} = \\ & - H^* (T^* - 1) + M_g^* \beta^* T^* \frac{dp^*}{dt^*} + M_l^* i_{sor}^* \left( \gamma_3 \frac{dp^*}{dt^*} + \gamma_4 \frac{dT^*}{dt^*} \right) \end{aligned} \quad (4.33)$$

Face a complexidade da equação do balanço de energia esta foi reescrita sob forma de duas equações mais compactas.

*Calor específico equivalente*

$$C_{eq}^* = M_g^* \rho_g^* + c_p^* M_l^* \rho_l^* + C_s^* + C_{\min}^* + C_w^* \quad (4.34)$$

*Equação de energia modificada*

$$C_{eq}^* \frac{dT^*}{dt^*} = - H^* (T^* - 1) + M_g^* \beta^* T^* \frac{dp^*}{dt^*} + M_l^* i_{sor}^* \left( \gamma_3 \frac{dp^*}{dt^*} + \gamma_4 \frac{dT^*}{dt^*} \right) \quad (4.35)$$

◇ *condições contorno:*

▷ **eq3** = condição inicial de pressão

$$T^*(t^*)|_{t^*=0} = 1 \quad (4.36)$$

▷ **eq4** = condição inicial de temperatura

$$p^*(t^*)|_{t^*=0} = 0 \quad (4.37)$$

◇ *variáveis dependentes:*

▷ **ps[ts]** = pressão adimensional ( $p^*$ )

$$p^* = p^*(t^*) \quad (4.38)$$

▷ **Ts[ts]** = temperatura adimensional ( $T^*$ )

$$T^* = T^*(t^*) \quad (4.39)$$

◇ *variável independente, valor mínimo, valor máximo:*

▷ **{ts, 0, 1}** = intervalo de variação do tempo adimensional ( $t^*$ )

$$0 \leq t^* \leq 1 \quad (4.40)$$

#### 4.3.2.2 Codificação do problema dcom NDSolve

As equações **eq1** e **eq2** estão formuladas em termos de parâmetros adimensionais que também deverão ser calculados pelo Mathematica, a sintaxe da função de cálculo é a seguinte:

Função [*VariáveisDeEntrada*] := *AlgoritmoDeCálculo*

O comando `Module` tem por objetivo permitir que as variáveis utilizadas sejam tratadas como variáveis locais, isto é, não interferem com todo o programa.

A forma final para codificação das equações de balanço de massa e de energia utilizando Module, cuja sintaxe é `NomeDaFunção[VariáveisDeEntrada] := Module[{VariáveisLocais}, AlgoritmoDeCálculo]`, é a seguinte:

```
ResolveSistema[ mdtsg_, Css_, Csmin_, Csw_, iss_, Hs_, csp_ ] :=
Module[ {ρsg, ρsl, ΔMmax, Msg, Msl, γ1, γ2, γ3, γ4, eq1, eq2, eq3, eq4,
Ceq},
  ρsg = (Calcρg[ps[ts], Ts[ts]] - ρgmin)/Δρg;
  ρsl = (CalcqLangmuir[ps[ts], Ts[ts]]*ρs - ρlmin)/Δρl;
  ΔMmax = (ε Δ ρg + Δ ρl)/V;
  Msg = 1 - Msl;
  Msl = Δ ρl V/ΔMmax;
  Ceq = Msg*ρsg + csp*Msl* ρsl + Css + Csmin + Csw;
  γ1 = CalcGamma1[ ps[ts], Ts[ts] ];
  γ2 = CalcGamma2[ ps[ts], Ts[ts] ];
  γ3 = CalcGamma3[ ps[ts], Ts[ts] ];
  γ4 = CalcGamma4[ ps[ts], Ts[ts] ];
  eq1 = Msg (γ1*ps'[ts] + γ2*Ts'[ts]) + Msl (γ3*ps'[ts] + γ4*Ts'[ts])
      == mdtsg;
  eq2 = Ceq*Ts'[ts] == -Hs (Ts[ts] - 1) +
      Msg*(k - 1)/k*ps'[ts] + Msl*iss (γ3*ps'[ts] + γ4*Ts'[ts]);
  eq3 = ps[0] == 0;
  eq4 = Ts[0] == 1;
  NDSolve[ {eq1, eq2, eq3, eq4}, {ps[ts], Ts[ts]}, {ts, 0, 1} ] [[1]] ]
```

As funções chamadas na função principal `ResolveSistema` também foram definidas, o código completo encontra-se no apêndice 7.1.

### 4.3.3 Etapas do processo de descarga do reservatório

A execução do processo de carga ou descarga do reservatório com o modelo proposto evidenciou a existência em duas etapas distintas:

*Primeira etapa:* compreende o carregamento do cilindro de armazenamento até atingir a pressão de carga, esta etapa será denominada **etapa de pressurização**.

*Segunda etapa:* para um processo não isotérmico quando a pressão máxima de carga é atingida inicia-se uma segunda fase de carregamento onde um volume adicional de gás é admitido com a dissipação do calor até se alcançar a estabilização da pressão e temperatura, esta etapa será denominada **etapa de estabilização da temperatura**.

Para refletir estas duas etapas foi adicionada ao modelo uma função de salto (quase degrau) para carga e descarga, denominada **saltocarga** e **saltodescarga** respectivamente.

$$\text{saltocarga}[\text{ps}_-, \alpha_- : 10 \wedge 8] := 1/2 - \text{ArcTan}[\alpha (\text{ps}-1)] / \pi$$

$$\text{saltodescarga}[\text{ps}_-, \alpha_- : 10 \wedge 8] := -1/2 - \text{ArcTan}[\alpha \text{ps}] / \pi$$

## 4.4 Determinação das faixas de valores das variáveis

Finalizando o processo de cálculo resta a atribuição dos valores as variáveis de modo a se quantificar os parâmetros adimensionais e executar o cálculo numérico do sistema.

### 4.4.1 Valores das variáveis relativas ao processo

#### Pressão mínima

$$p_{\min} = 0,1 \text{ MPa, pressão atmosférica.}$$

#### Pressão máxima

$p_{\max} = 4 \text{ MPa, } \approx 500 \text{ psi}_g$  em unidades inglesas, pressão de carga para uso comercial propostos pelo DOE e GRI.

#### Temperatura inicial

$$T_0 = 298,15 \text{ K (25}^\circ\text{C), condições ambientais.}$$

#### Vazão mássica de gás

$\dot{m}_g = 1,7 \times 10^{-5}$  a  $2,3 \times 10^{-4} \text{ kg/s}$ , equivalente ao valores encontrados na literatura de 1 a 20 L/min, Chang and Talu [25], Vasiliev et al. [29], Pupier et al. [33].



#### 4.4.2 Valores das variáveis relativas ao adsorvente

##### Calor específico da fase sólida

$$c_s = 1052 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}, \text{ Chang and Talu [25].}$$

##### Porosidade

$$\epsilon = 0,71, \text{ Duong [4]}$$

##### Massa específica real

$$\rho_s = 2200 \text{ kg/m}^3, \text{ Duong [4]}$$

##### Massa específica aparente

$$\rho_b = (1 - \epsilon)\rho_s = 638 \text{ kg/m}^3.$$

#### 4.4.3 Valores das variáveis relativas ao reservatório

##### Calor específico da parede do reservatório

$$c_w = 502,4 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}, \text{ Chang and Talu [25].}$$

##### Coefficiente de condutância de filme

$$h = 5 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}, \text{ Ozisik [39].}$$

##### Massa do reservatório, Volume interno e Área externa

Valores para massa do reservatório, volume interno e área externa encontram-se na tabela 4.1.

$\mathcal{V}$ m <sup>3</sup>	$m_w$ kg	$\mathcal{A}_e$ m <sup>2</sup>
0,035	8,6	0,903
0,040	9,5	0,989
0,053	12,1	1,190
0,057	12,3	1,231
0,060	12,6	1,251
0,065	14,9	1,349
0,070	15,6	1,416
0,085	16,8	1,596
0,100	19,3	1,830

Tab. 4.1: Valores para massa do reservatório, volume interno e área externa, adaptado da tabela 1.8

#### 4.4.4 Valores das variáveis relativas ao gás

##### Constante dos gases

$r = R/M = 518 \text{ J/K}$ , considerando a composição do gás natural 100% metano.

#### Calor específico da fase gasosa, à pressão constante

$c_{pg} = 2204 \text{ J/Kg}\cdot\text{K}$ , para o metano, GPSA [40].

#### Concentração volumétrica da fase gasosa

Calculado pela equação de estado dos gases para as condições de pressão  $p = p(t)$  e temperatura  $T = T(t)$ , pela rotina de cálculo denominada `CalcρgDim`, cuja codificação é a seguinte:

```
CalcρgDim[p_, T_] := Module [{R = 8314.472, M = 16} p * M / (R * T)]
```

#### 4.4.5 Valores das variáveis relativas à fase líquida

##### Calor específico da fase líquida

$c_l = c_{pg}$  assumindo o líquido incompressível.

##### Calor diferencial de adsorção

O calor de adsorção de metano varia de  $0,95 \times 10^6$  a  $1,10 \times 10^6 \text{ J/Kg}$  conforme o tipo do carvão ativado.

$i_{sor}$ (MJ/Kg)	Referência	Amostra
0.95	Araujo:2004	CAQF30
0.93	Araujo:2004	SRD21-1
0.99	Herbst:2002	AC Norit R1
1.10	Barbosa-Mota:1997-A	AC G216
1.04	Sircar:1996	PX21

Tab. 4.2: Valores para calor de adsorção de metano em carvão ativado

#### Concentração volumétrica da fase adsorvida

Calculado pela equação de Langmuir para as condições de pressão  $p = p(t)$  e temperatura  $T = T(t)$ , pela rotina de cálculo denominada `CalcqLangmuirDim`, cuja codificação é a seguinte:

```
CalcqLangmuirDim p_, T_] :=
Module[{ b, qm},
b= CalcbDim[ p, T];
qm = CalcqmDim[ p, T];
```

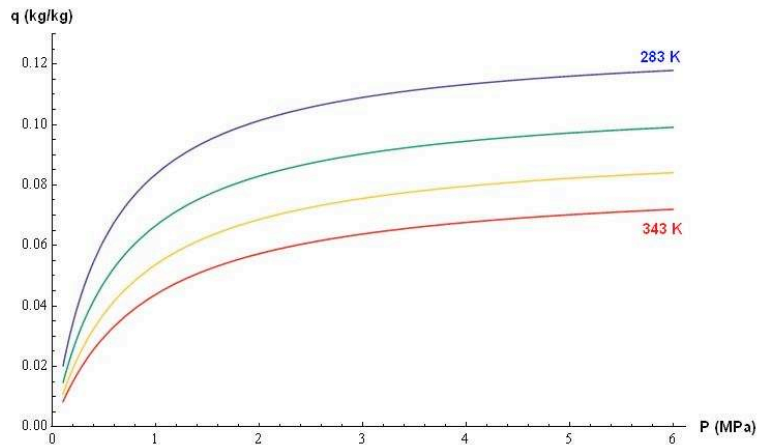


Fig. 4.1: Isoterma de Langmuir, segundo Mota et al. [1]

$$q_m * b * p / (1 + b * p)$$

```
CalcbDim[ p_, T_] :=
```

```
Module [{c1 = 1.086 x 10^(-7), c2 = 806}
```

```
b = c1 Exp[c2/T]]
```

```
CalcqmDim[p_, T_] :=
```

```
Module[{c3 = 55920., n = 2.3},
```

```
qm = c3 T^(-n)]]
```

Os valores de c1, c2, c3 e n foram obtidos de Mota et al. [1].

## 4.5 Faixas de valores para os parâmetros adimensionais

Para analisar o problema foram atribuídos às variáveis envolvidas valores comumente encontrados em um sistema de GNV, onde aplicável e valores encontrados na literatura para os demais casos. Para a Fração Máxima de Líquido, Calor de adsorção adimensional, Coeficiente adimensional de transferência de calor e Capacidade térmica adimensional do sistema estes valores foram alargados em uma faixa de modo a se obter uma sensibilidade do efeito da variação destes sobre o Coeficiente de Rendimento Térmico.

### Fração máxima de líquido nas condições de carga máxima

$M_l^* = 0,75$  para as condições apresentadas neste capítulo, nas simulações este

parâmetro assume os valores de 0,9, 0,5 e 0,1, correspondendo à adsorção de 90%, 50% e 10% da massa inicial de gás.

#### **Fração máxima de gás nas condições de carga máxima**

$$M_g^* = 1 - M_l^*$$

#### **Razão entre o calor específico da fase adsorvida e fase gasosa**

$$c_p^* = 1 \text{ para gases ideais}$$

#### **Coefficiente adimensional de transferência de calor**

$H^*$  apresenta valores da ordem de 5 para as condições apresentadas neste capítulo, nas simulações este parâmetro assume os valores de 1, 10, 100, 1000 e 10000, representando diferentes relações volume superfície externa, tempo de cara e descarga e tipo de fluido de troca térmica.

#### **Calor de adsorção adimensional**

$i_{sor}^*$  apresenta valores da ordem de 1,1 para as condições apresentadas neste capítulo, nas simulações este parâmetro assume os valores de 0,1, 1 e 1,5.

#### **Capacidade térmica adimensional do sistema**

$C^* = C_{\min}^* + C_s^* + C_w^*$  apresenta valores da ordem de 10 para as condições apresentadas neste capítulo influenciado pela matriz adsorvente e o aço da parede do vaso, nas simulações este parâmetro assume os valores de 0,1, 1, 5,10 e 100 representando materiais compósitos e vasos de outros materiais.

# Capítulo 5

## Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta os resultados obtidos nas simulações dos processos de carga e descarga de metano em um reservatório contendo carvão ativado. Os efeitos térmicos do processo de adsorção têm origem no Calor de Adsorção. A Capacidade Térmica Global do sistema e o Coeficiente de Transferência de Calor com o meio externo, regem o processo de armazenamento e troca de calor com o meio externo que determina a temperatura do sistema, o resultado final é a quantidade de gás armazenada nas condições reais, sempre inferior à quantidade armazenada em condições isotérmicas, ou seja, Coeficiente de Rendimento inferior a unidade.

Os efeitos térmicos relacionados ao Calor de Adsorção afetam desfavoravelmente o processo. Se a liberação de calor durante o carregamento do gás não é removida do sistema, menor quantidade de gás é adsorvida, caso inverso ocorre na descarga, onde a queda de temperatura reduz o volume de gás recuperado.

Assim neste processo estão envolvidos: uma fonte térmica adiciona ou retira energia térmica do sistema, representada pelo (i) Calor de Adsorção  $i_{sor}^*$  e a (ii) Fração de Máxima de Líquido  $M_l^*$ , (iii) a Capacidade Térmica Global do sistema  $C^*$ , que estabelece a relação entre a temperatura e o calor armazenado e (iv) o Coeficiente de Transferência de Calor com o meio externo  $H^*$ .

## 5.1 Resultados das Simulações

Foram efetuadas simulações no *Mathematica* para a carga e descarga referente à combinação dos seguintes valores:

- (i) Fração Máxima de Líquido: 0.9, 0.5 e 0.1
- (ii) Calor de Adsorção: 0.5, 1.0 e 1.5
- (iii) Coeficiente de Transferência de Calor: 0.1<sup>1</sup>, 1, 5, 10, 50 e 100
- (iv) Capacidade Térmica Global: 1, 10, 100, 1000 e 10000

Os resultados foram agrupados em função dos valores de  $M_l^*$ , fazendo variar os valores de  $i_{sor}^*$ ,  $H^*$  e  $C^*$ , para os casos de carga e descarga. Na carga o reservatório recebe gás até atingir a pressão máxima de trabalho, a partir deste ponto inicia-se uma segunda fase de carregamento onde um volume adicional de gás é admitido com a dissipação do calor até atingir a temperatura final  $T_0$ . A descarga se processa por vazão constante, dado que o perfil de consumo de um motor de combustão interna pode ser considerado de vazão constante.

A seguir são apresentados os resultados dos 540 casos simulados são apresentados sob forma de 6 tabelas<sup>2</sup> compiladas em função do tipo de operação, carga ou descarga, e do valor da Fração Máxima de Líquido ( $M_l^*$ ).

### 5.1.1 Carga e descarga com $M_l^*$ de 90%

Altos teores de líquido ( $M_l^* = 0,9$ ) corresponde ao cenário de maior adsorção, o que implica na maior necessidade de troca térmica, nesta condição observa-se uma grande influencia exercida pela capacidade térmica e pelo coeficiente global de transferência de calor sobre os valores atingidos pela temperatura.

#### Carga com $M_l^*$ de 90%

Os valores máximos de temperatura ocorrem nas combinações entre a menor capacidade térmica e menor coeficiente de transferência de calor, nesta faixa de valores a baixa capacidade térmica é, ainda, mais crítica que a baixa transferência global de calor. Conforme pode ser verificar na tabela 5.1, excetuando os casos situados na faixa

<sup>1</sup> O valor de  $C^* = 0.1$ , não é encontrado em modelos reais, foi simulado apenas para conferir abrangência ao estudo. Porém, como diversos casos com  $C^* = 0.1$  não convergiram estes valores foram descartados e não aparecem nas tabelas resumo 5.1 e 5.6.

<sup>2</sup> Nos casos onde há um traço no lugar do valor do CR o *Mathematica* não convergiu.

de baixa capacidade térmica, os demais casos apresentaram, na carga lenta (representados pelo casos com maior  $H^*$ ), um rendimento térmico próximo à carga isotérmica.

### Descarga com $M_t^*$ de 90%

Os valores mínimos de temperatura ocorrem nas combinações entre a menor capacidade térmica e menor coeficiente de transferência de calor, nesta faixa de valores a baixa capacidade térmica é, ainda, mais crítica que a baixa transferência global de calor. Conforme pode ser verificar na tabela 5.2, excetuando os casos situados na faixa de baixa capacidade térmica, os demais casos apresentaram, na descarga lenta, um rendimento térmico próximo a descarga isotérmica.

$H^*$	$C^* = 1$	$C^* = 5$	$C^* = 10$	$C^* = 50$	$C^* = 100$
<b>Entalpia de adsorção baixa (<math>i_{sor}^* = 0,5</math>)</b>					
1	0.5436	0.7644	0.8521	0.9625	0.9806
10	0.8883	0.8815	0.9029	0.9660	0.9815
100	-	0.9884	0.9870	0.9858	0.9885
1000	-	0.9990	0.9990	0.9988	0.9987
10000	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
<b>Entalpia de adsorção média (<math>i_{sor}^* = 1,0</math>)</b>					
1	0.4512	0.6789	0.7854	0.9401	0.9684
10	0.8405	0.8303	0.8576	0.9459	0.9700
100	0.9856	0.9838	0.9814	0.9779	0.9819
1000	0.9986	0.9986	0.9986	0.9984	0.9981
10000	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
<b>Entalpia de adsorção alta (<math>i_{sor}^* = 1,5</math>)</b>					
1	0.3934	0.6171	0.7327	0.9193	0.9567
10	0.7973	0.7878	0.8193	0.9271	0.9590
100	0.9814	0.9789	0.9758	0.9700	0.9754
1000	0.9983	0.9983	0.9982	0.9979	0.9976
10000	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998

Tab. 5.1: **Carga com Fração Máxima de Líquido de 90%**, variação do Coeficientes de Rendimento (CR), em função da Capacidade Térmica Global ( $C^*$ ), Coeficiente de Transferência de Calor ( $H^*$ ) e Entalpia de Adsorção

$H^*$	$C^* = 1$	$C^* = 5$	$C^* = 10$	$C^* = 50$	$C^* = 100$
<b>Entalpia de adsorção baixa (<math>i_{sor}^* = 0,5</math>)</b>					
1	0.5447	0.8901	0.9440	0.9890	0.9945
10	0.5447	0.9578	0.9666	0.9901	0.9948
100	-	0.9960	0.9958	0.9958	0.9968
1000	0.4827	0.9996	0.9996	0.9996	0.9996
10000	0.1068	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
<b>Entalpia de adsorção média (<math>i_{sor}^* = 1,0</math>)</b>					
1	0.5284	0.8034	0.9004	0.9814	0.9908
10	0.9379	0.9234	0.9403	0.9831	0.9913
100	0.9947	0.9927	0.9922	0.9925	0.9944
1000	0.9995	0.9993	0.9992	0.9992	0.9992
10000	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
<b>Entalpia de adsorção alta (<math>i_{sor}^* = 1,5</math>)</b>					
1	0.4286	0.7209	0.8539	0.9735	0.9870
10	0.9082	0.8886	0.9129	0.9759	0.9876
100	0.9928	0.9897	0.9887	0.9892	0.9920
1000	0.9993	0.9990	0.9989	0.9988	0.9988
10000	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999

Tab. 5.2: **Descarga com Fração Máxima de Líquido de 90%**, variação do Coeficientes de Rendimento (CR), em função da Capacidade Térmica Global ( $C^*$ ), Coeficiente de Transferência de Calor ( $H^*$ ) e Entalpia de Adsorção

Observar que para um mesmo  $i_{sor}^*$ , os maiores valores de CR estão na linha de maior  $H^*$ , seguido pela coluna de maior  $C^*$  mostrando a importância da capacidade térmica a lado do coeficiente de transferência de calor. Os maiores valores de CR, para qualquer combinação de  $H^*$  e  $C^*$ , ocorrem para os menores valores de  $i_{sor}^*$ , pois é menor a necessidade de troca de calor com o meio externo durante o processo.



### 5.1.2 Carga e descarga com $M_l^*$ de 50%

A fração de líquido ( $M_l^*$ ) da ordem de 0,5, na máxima pressão corresponde aos sistemas de menor eficiência volumétrica, neste caso é menor a necessidade de dissipação da energia térmica ao sistema, conforme pode ser verificar nas tabelas 5.3 e 5.4, exce- tuando o caso de uma baixa capacidade térmica associada a baixa transferência global de calor observa-se, na carga lenta, um rendimento térmico próximo a carga isotérmica.

Os valores médios do Coeficientes de Rendimento da tabela 5.3 para a carga é 0.9503 e os valores médios da tabela 5.4 para descarga é 0.9737, cerca de 2% de diferença.

$H^*$	$C^* = 1$	$C^* = 5$	$C^* = 10$	$C^* = 50$	$C^* = 100$
<b>Entalpia de adsorção baixa (<math>i_{sor}^* = 0,5</math>)</b>					
1	0.7134	0.8676	0.9203	0.9809	0.9902
10	0.9430	0.9417	0.9520	0.9830	0.9907
100	0.9958	0.9953	0.9947	0.9936	0.9948
1000	0.9996	0.9996	0.9996	0.9995	0.9995
10000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
<b>Entalpia de adsorção média (<math>i_{sor}^* = 1,0</math>)</b>					
1	0.6540	0.8226	0.8884	0.9715	0.9852
10	0.9207	0.9183	0.9325	0.9748	0.9861
100	0.9946	0.9939	0.9929	0.9907	0.9924
1000	0.9995	0.9995	0.9995	0.9994	0.9993
10000	1.0000	1.0000	1.0000	0.9999	0.9999
<b>Entalpia de adsorção alta (<math>i_{sor}^* = 1,5</math>)</b>					
1	0.6124	0.7865	0.8608	0.9626	0.9804
10	0.8989	0.8973	0.9146	0.9669	0.9816
100	0.9933	0.9924	0.9910	0.9878	0.9901
1000	0.9994	0.9994	0.9994	0.9993	0.9991
10000	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999

Tab. 5.3: **Carga com Fração Máxima de Líquido de 50%**, variação do Coeficientes de Rendimento (CR), em função da Capacidade Térmica Global ( $C^*$ ), Coeficiente de Transferência de Calor ( $H^*$ ) e Entalpia de Adsorção

$H^*$	$C^* = 1$	$C^* = 5$	$C^* = 10$	$C^* = 50$	$C^* = 100$
<b>Entalpia de adsorção baixa (<math>i_{sor}^* = 0,5</math>)</b>					
1	0.8480	0.9560	0.9778	0.9956	0.9978
10	0.9793	0.9801	0.9856	0.9960	0.9979
100	0.9981	0.9978	0.9978	0.9981	0.9986
1000	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998
10000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
<b>Entalpia de adsorção média (<math>i_{sor}^* = 1,0</math>)</b>					
1	0.7655	0.9277	0.9646	0.9932	0.9966
10	0.9628	0.9658	0.9763	0.9938	0.9968
100	0.9968	0.9960	0.9959	0.9968	0.9978
1000	0.9997	0.9996	0.9996	0.9996	0.9996
10000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
<b>Entalpia de adsorção alta (<math>i_{sor}^* = 1,5</math>)</b>					
1	0.7096	0.8982	0.9505	0.9908	0.9955
10	0.9456	0.9509	0.9666	0.9915	0.9956
100	0.9956	0.9943	0.9941	0.9955	0.9969
1000	0.9996	0.9994	0.9994	0.9994	0.9994
10000	1.0000	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999

Tab. 5.4: **Descarga com Fração Máxima de Líquido de 50%**, variação do Coeficientes de Rendimento (CR), em função da Capacidade Térmica Global ( $C^*$ ), Coeficiente de Transferência de Calor ( $H^*$ ) e Entalpia de Adsorção

Para  $M_l^* = 0.5$  continua válida a regra que para um mesmo  $i_{sor}^*$ , os maiores valores de CR estão na linha de maior  $H^*$ , seguido pela coluna de maior  $C^*$  e os maiores valores de CR, para qualquer combinação de  $H^*$  e  $C^*$ , ocorrem para os menores valores de  $i_{sor}^*$ .

$H^*$	$C^* = 1$	$C^* = 5$	$C^* = 10$	$C^* = 50$	$C^* = 100$
<b>Entalpia de adsorção baixa (<math>i_{sor}^* = 0,5</math>)</b>					
1	0.8670	0.9476	0.9701	0.9933	0.9966
10	0.9804	0.9801	0.9827	0.9940	0.9968
100	0.9986	0.9984	0.9982	0.9980	0.9982
1000	0.9999	0.9999	0.9999	0.9998	0.9998
10000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
<b>Entalpia de adsorção média (<math>i_{sor}^* = 1,0</math>)</b>					
1	0.8528	0.9400	0.9654	0.9921	0.9960
10	0.9779	0.9775	0.9802	0.9930	0.9962
100	0.9985	0.9983	0.9981	0.9977	0.9980
1000	0.9999	0.9999	0.9998	0.9998	0.9998
10000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
<b>Entalpia de adsorção alta (<math>i_{sor}^* = 1,5</math>)</b>					
1	0.8402	0.9329	0.9608	0.9909	0.9954
10	0.9754	0.9746	0.9778	0.9920	0.9957
100	0.9984	0.9982	0.9979	0.9974	0.9977
1000	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998	0.9998
10000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

Tab. 5.5: **Carga com Fração Máxima de Líquido de 10%**, variação do Coeficientes de Rendimento (CR), em função da Capacidade Térmica Global ( $C^*$ ), Coeficiente de Transferência de Calor ( $H^*$ ) e Entalpia de Adsorção

### 5.1.3 Carga e descarga com $M_l^*$ de 10%

Para baixas frações de líquido ( $M_l^*$ ) da ordem de 0,1 o comportamento do sistema se aproxima do GNC este cenário foi simulado para servir de comparação com os dois casos anteriores, observa-se nas tabelas 5.5 e 5.6 que o rendimento térmico é próximo a descarga isotérmica para qualquer situação, o valor médio do CR para a carga é 0.9957 e 0.9805 para a descarga, cerca de 1.5%.

$H^*$	$C^* = 1$	$C^* = 5$	$C^* = 10$	$C^* = 50$	$C^* = 100$
<b>Entalpia de adsorção baixa (<math>i_{sor}^* = 0,5</math>)</b>					
1	0.9773	0.9941	0.9970	0.9994	0.9997
10	0.9962	0.9971	0.9979	0.9994	0.9997
100	0.9996	0.9996	0.9996	0.9997	0.9998
1000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
10000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
<b>Entalpia de adsorção média (<math>i_{sor}^* = 1,0</math>)</b>					
1	0.9701	0.9928	0.9964	0.9993	0.9996
10	0.9943	0.9963	0.9975	0.9993	0.9996
100	0.9994	0.9994	0.9995	0.9996	0.9998
1000	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
10000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
<b>Entalpia de adsorção alta (<math>i_{sor}^* = 1,5</math>)</b>					
1	0.9633	0.9915	0.9957	0.9992	0.9996
10	0.9924	0.9954	0.9970	0.9992	0.9996
100	0.9992	0.9992	0.9993	0.9996	0.9997
1000	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
10000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

Tab. 5.6: **Descarga com Fração Máxima de Líquido de 10%**, variação do Coeficientes de Rendimento (CR), em função da Capacidade Térmica Global ( $C^*$ ), Coeficiente de Transferência de Calor ( $H^*$ ) e Entalpia de Adsorção

O cenário de  $M_l^* = 0.1$  se aproxima do GNC, foi simulado apenas ampliar o número de casos no estudo de sensibilidade que será feito a seguir. Mesmo assim continua valendo a regra que para um mesmo  $i_{sor}^*$ , os maiores valores de CR estão na linha de maior  $H^*$ , seguido pela coluna de maior  $C^*$  e os maiores valores de CR, para qualquer combinação de  $H^*$  e  $C^*$ , ocorrem para os menores valores de  $i_{sor}^*$ .

## 5.2 Evolução da Pressão, Temperatura e Massa

### 5.2.1 Variando $H^*$ e $C^*$

Dentre as simulações efetuadas foram selecionados nove casos para mostrar a influência de  $H^*$  e  $C^*$  no CR, pode-se observar no resumo a baixo que a descarga apresenta maiores valores de CR que a carga, pois esta se processa a vazão controlada, enquanto que a carga esta sujeita a pressão constante, o que impõe maior vazão no início do processo. Pode-se notar ainda que um alto valor de  $C^*$  pode compensar baixos valores de  $H^*$ .

$M_l^* = 0.9$			
$i_{sor}^* = 1.5$	$C^* = 1$	$C^* = 10$	$C^* = 100$
<b>carga</b>			
$H^* = 100$	0.9814	0.9758	0.9754
$H^* = 10$	0.7973	0.8193	0.9590
$H^* = 1$	0.3934	0.7327	0.9567
<b>descarga</b>			
$H^* = 100$	0.9928	0.9887	0.9920
$H^* = 10$	0.9082	0.9129	0.9876
$H^* = 1$	0.4286	0.8539	0.9870

Comparando os casos extremos extraídos do resumo acima, correspondendo ao menor e o maior CR, observa-se o seguinte:

- Para altos valores de  $H^*$  e  $C^*$ , pode-se observar nas figuras 5.18 e 5.19;
  - ▷  $T^*$  tende a  $T_0^* = 1$  (processo isotérmico);
  - ▷  $p^*$  tende a  $p_T^*$ ;
  - ▷  $\rho_g^* = \rho^*(p^*, T^*)$  acompanha os valores de  $p^*$ , dado que  $T^* \approx T_0^*$  (constante);
  - ▷  $m^*$  tende a  $m_T^*$ ;
  - ▷  $\rho_l^*$  acompanha os valores de  $m^*$ , dado que  $M_l^* = 0.9$ , ou seja, representa 90% da quantidade armazenada.

- No extremo oposto, para baixos valores de  $H^*$  e  $C^*$ , pode-se observar, nas figuras 5.2 e 5.3:
  - ▷  $T^*$  apresentam valores cerca de 40% superiores a  $T_0^*$  na carga e cerca de 40% inferiores na descarga, por deficiência na troca térmica com o meio externo;
  - ▷  $p^*$  afasta-se rapidamente de  $p_T^*$ , para valores de  $t^* \approx 0.3$  já atingiu  $p_{max}^*$  ou  $p_{min}^*$ ;
  - ▷  $\rho_g^*$  atinge valores extremos para valores de  $t^* \approx 0.3$ ;
  - ▷  $m^*$  apresentam valores cerca de 40% inferiores a  $m_T^*$ ;
  - ▷  $\rho_l^*$  acompanha os valores de  $m^*$ , dado que  $M_l^* = 0.9$ , ou seja, representa 90% da quantidade armazenada.

Conforme já mencionado na seção 1.2.3 os efeitos térmicos da adsorção provocam uma variação da temperatura, ou mudança de isoterma, durante a carga ou descarga, esta mudança como mostra a figura 5.1 acarreta na redução da quantidade de gás adsorvido ou dessorvido, de modo que o  $\Delta m_{real}$  é sempre menor que  $\Delta m_{max}$  ( $\Delta m$  isotérmico).

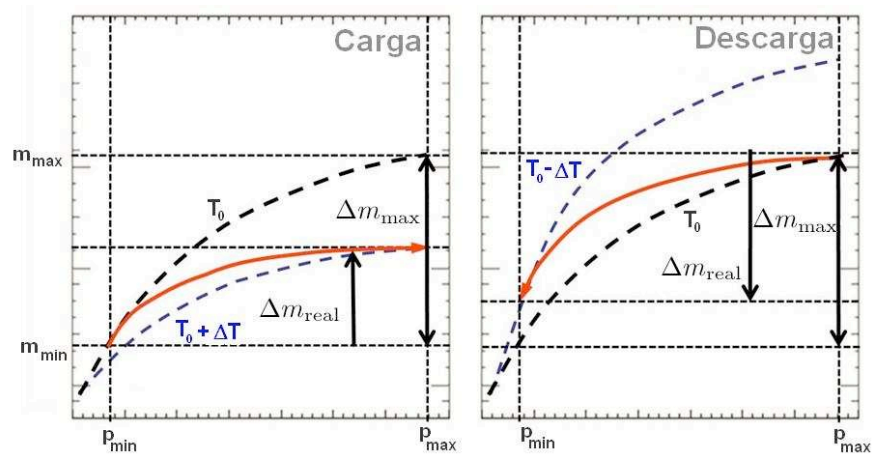
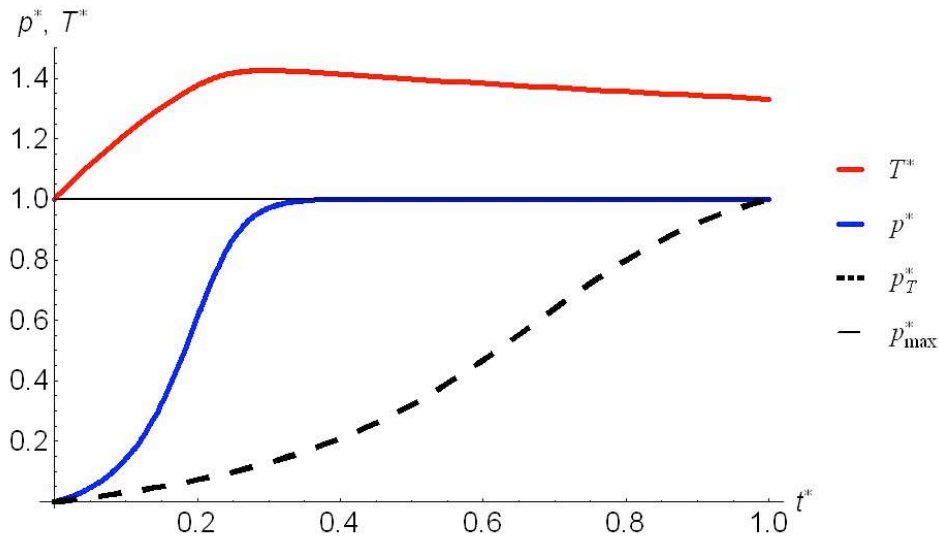
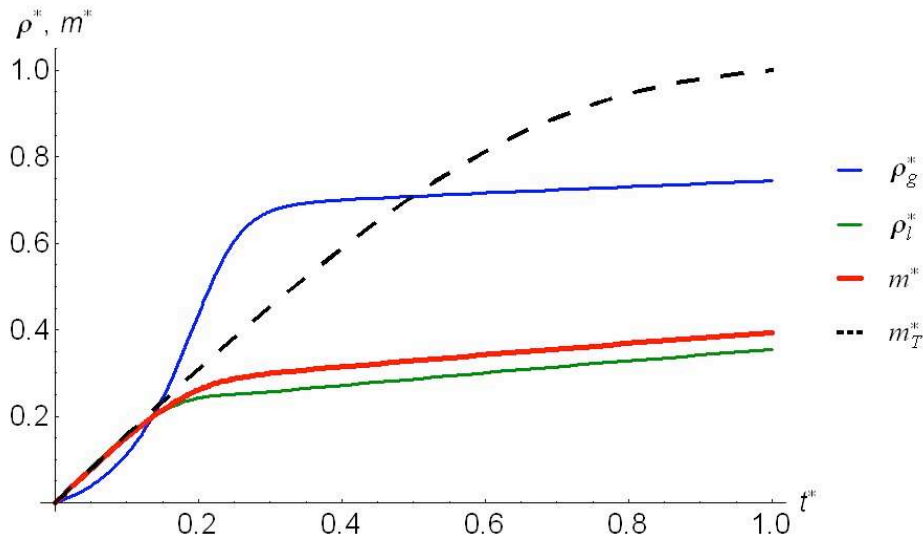


Fig. 5.1: Efeitos da variação da temperatura na carga e descarga



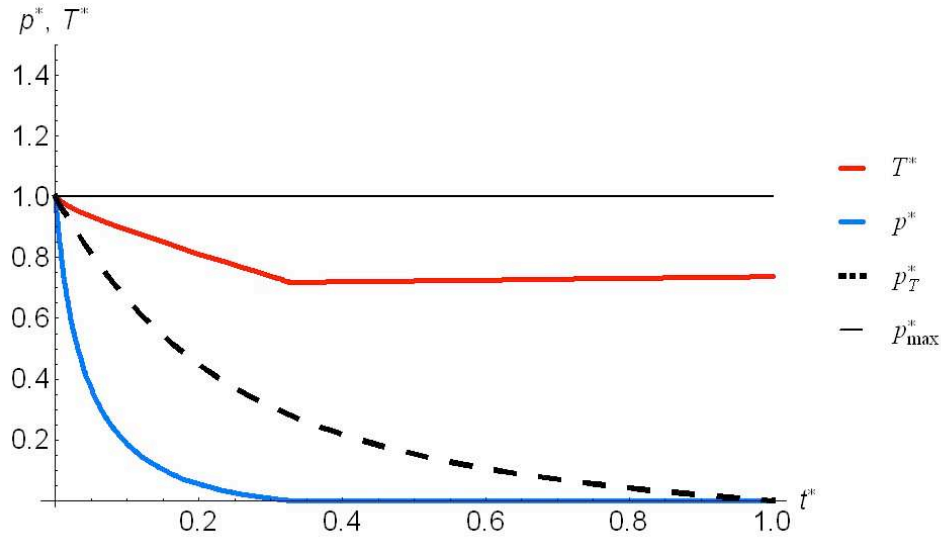
(a) Pressão e temperatura.



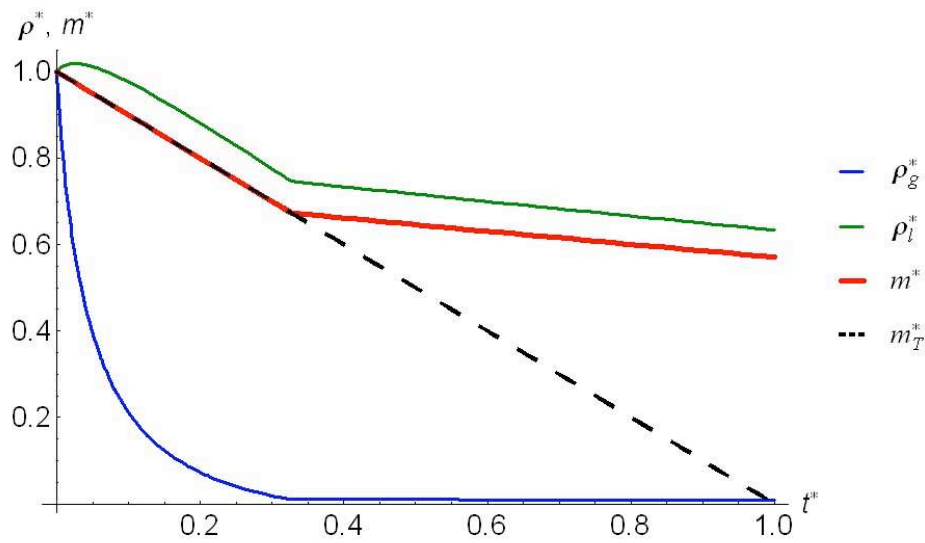
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.2: Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ .

Na figura 5.2 observa-se uma rápida elevação da temperatura para cerca de 40% do valor inicial, seguido pela pressão que atinge o valor máximo admissível logo após a temperatura atingir o valor máximo. O valor do CR, para este caso, é de 39%.



(a) Pressão e temperatura.

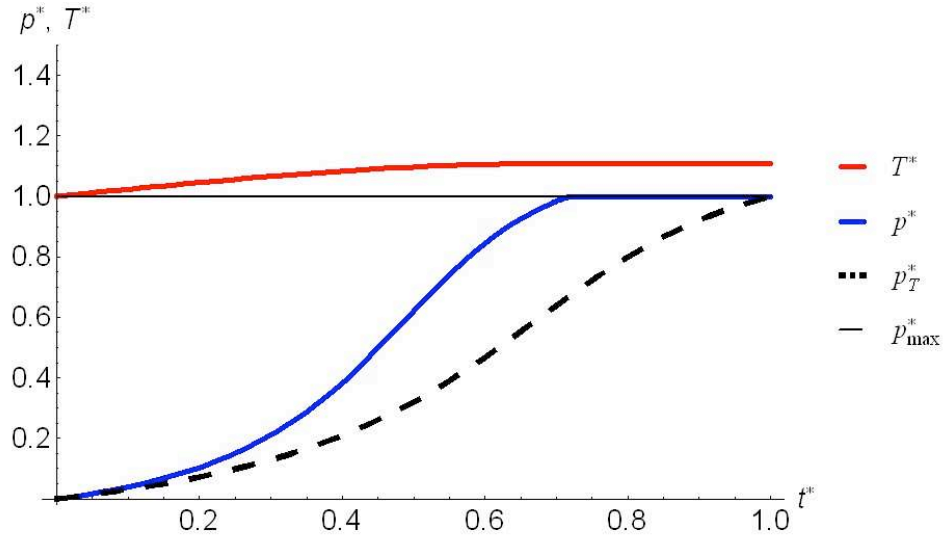


(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

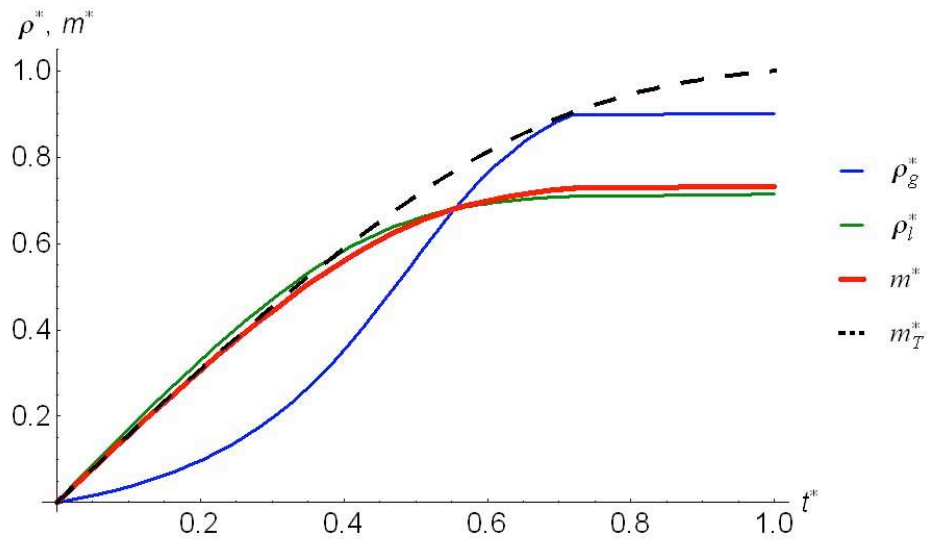
Fig. 5.3: Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ .

Na figura acima observa-se uma rápida queda da pressão e da temperatura, que atinge valor cerca de 70% do valor inicial. O valor do CR, para este caso, é de 39%.





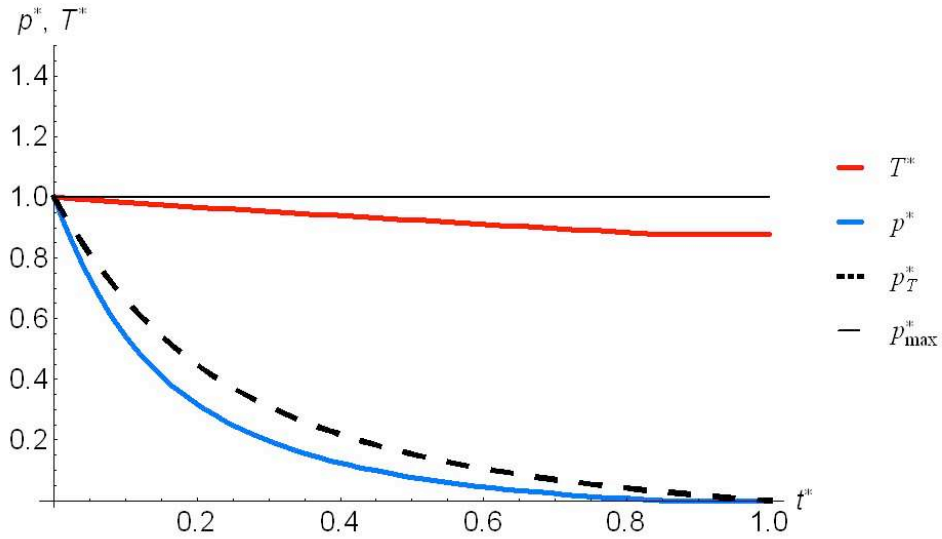
(a) Pressão e temperatura.



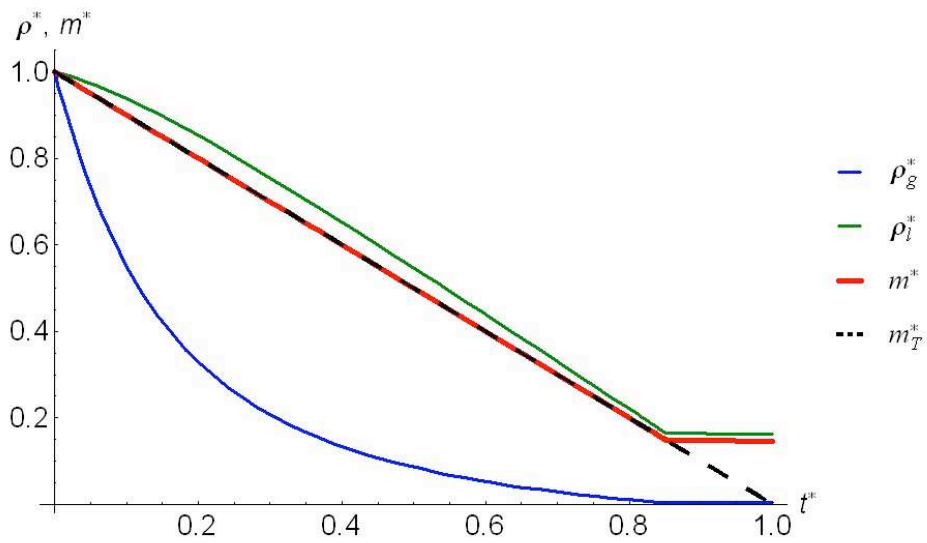
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.4: Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ .

Na figura observa-se que a pressão atinge o valor máximo para  $t^* \approx 0.7$ , refletindo-se no CR que cai para cerca de 70%.



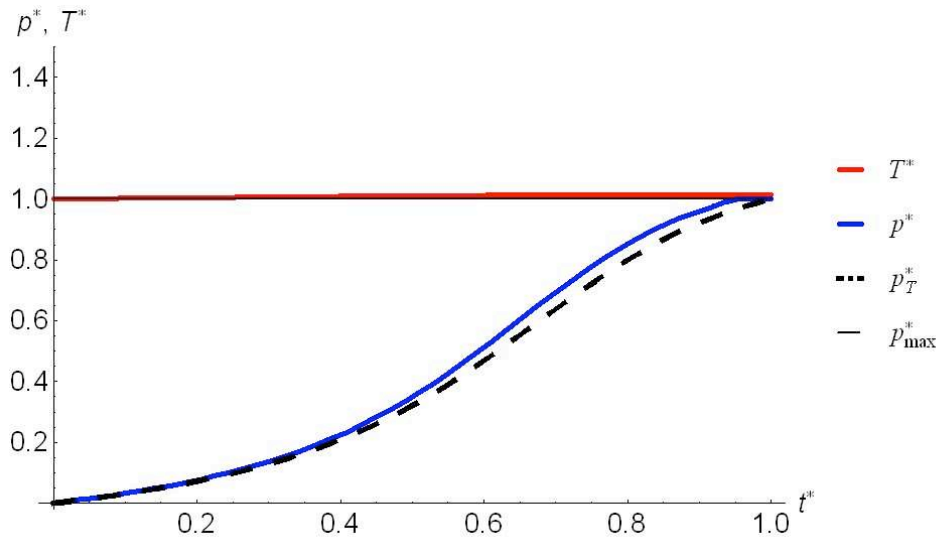
(a) Pressão e temperatura.



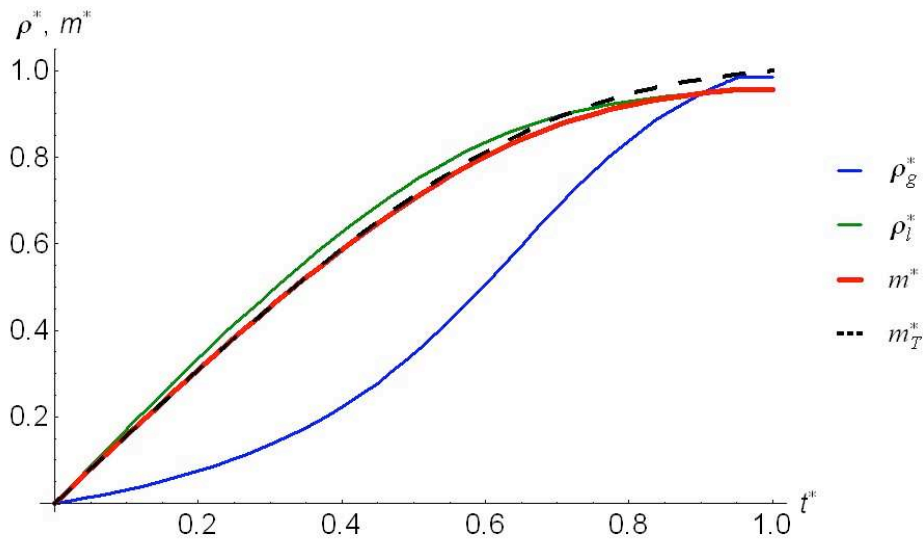
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.5: Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ .

A figura mostra que a descarga, sob as mesmas condições mostradas na figura 5.4 para carga, apresenta CR ligeiramente superior, cerca de 85%, devido as condições de descarga a vazão constante.



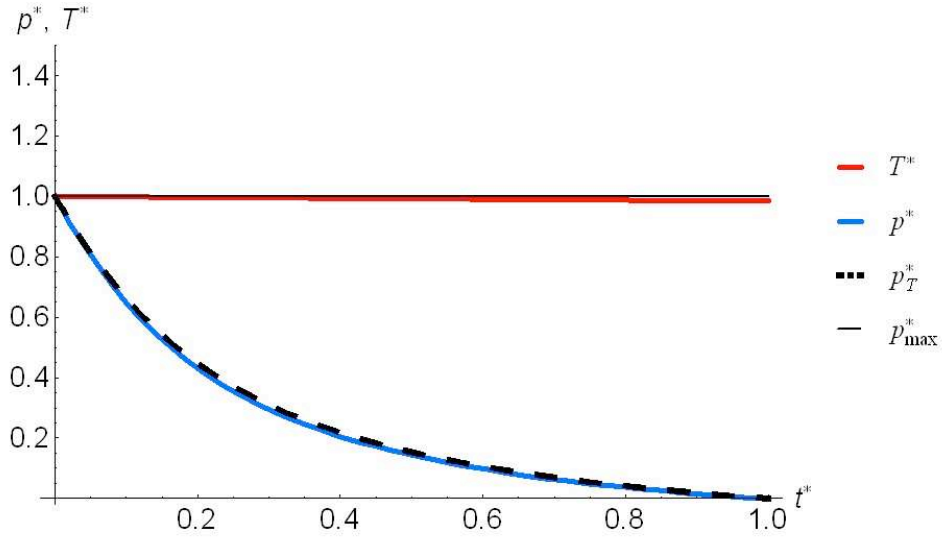
(a) Pressão e temperatura.



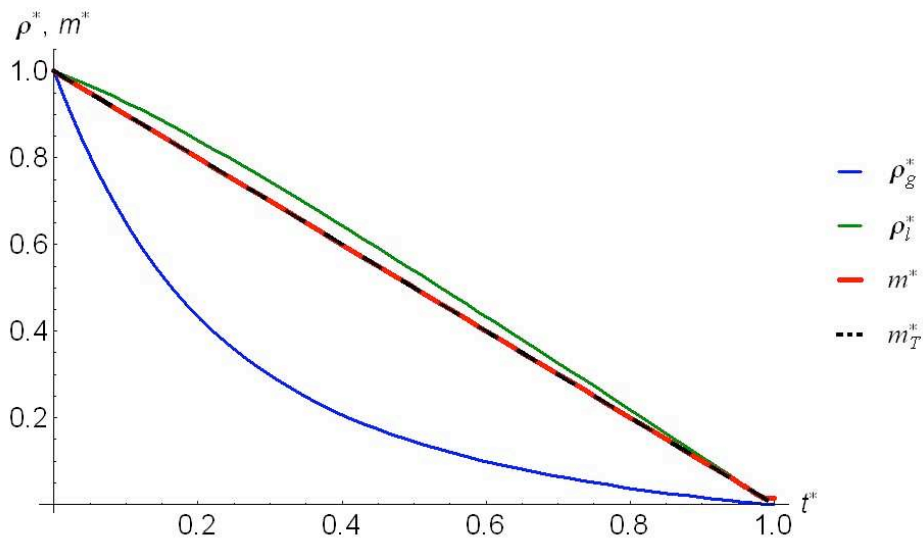
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.6: Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$  e  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 100$ .

Na figura observa-se, através dos valores de  $m^*$ , que mesmo com baixos valores de  $H^*$ , com  $C^* = 100$  pose-se atingir um CR de 95%.



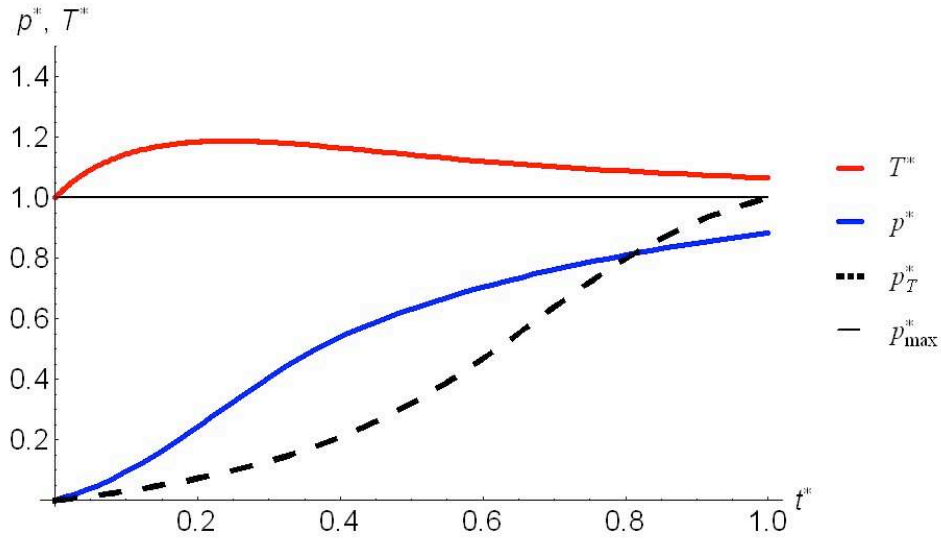
(a) Pressão e temperatura.



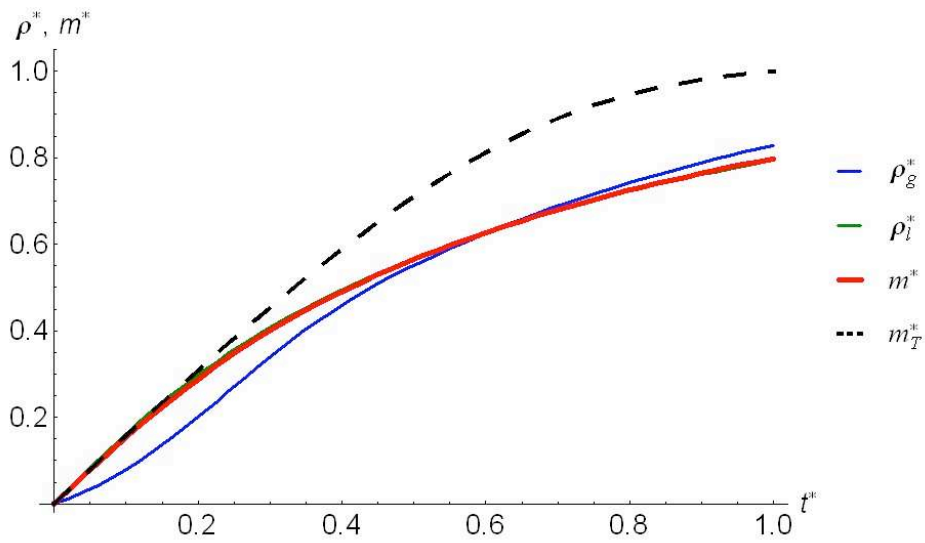
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.7: Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$  e  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 100$ .

Na figura observa-se que mesmo com valores baixos de  $H^*$  com  $C^* = 100$  atinge-se um CR de 99%.



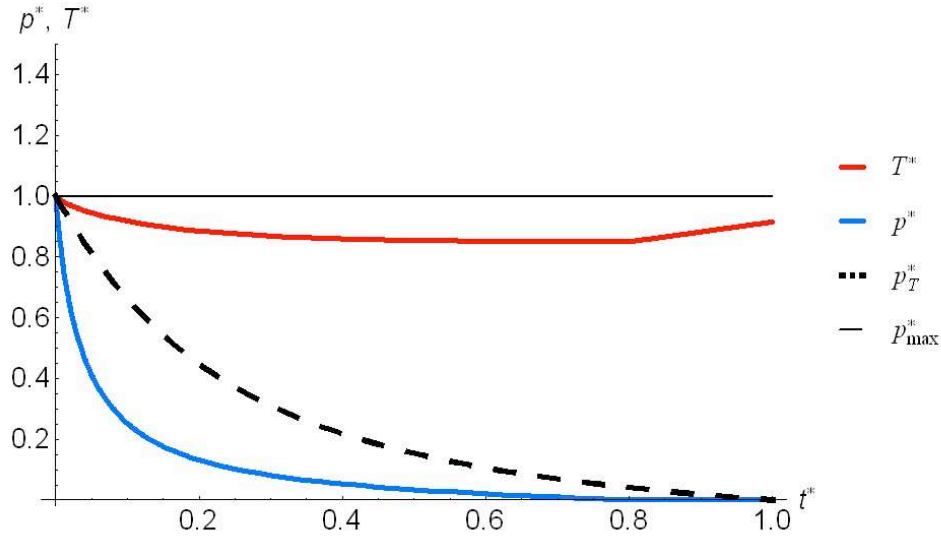
(a) Pressão e temperatura.



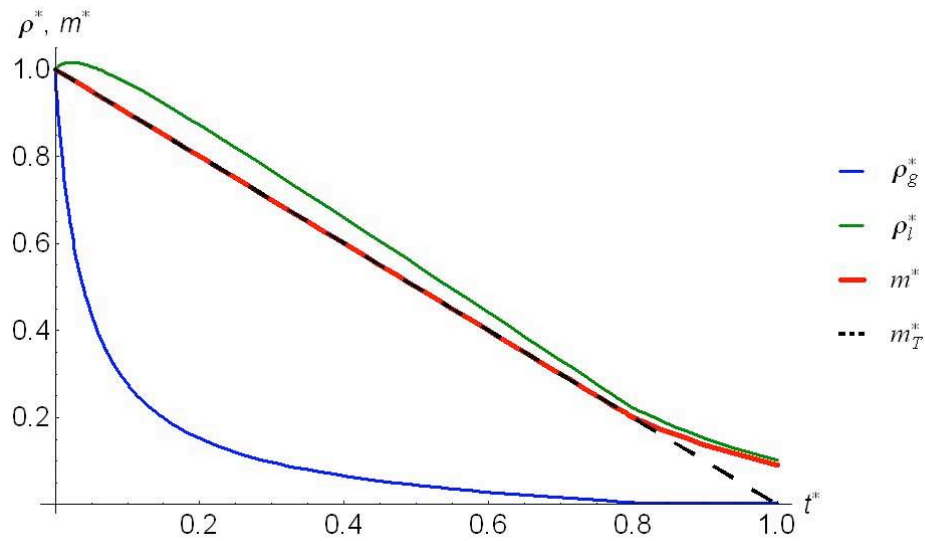
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.8: Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ .

Os valores de  $m^*$  demonstram que houve uma queda do valor de CR em relação figura 5.6 mesmo que  $H^*$  tenha aumentado de 1 para 10 a redução do  $C^*$  de 100 para 1 causou a redução do CR de 95% para 79%.



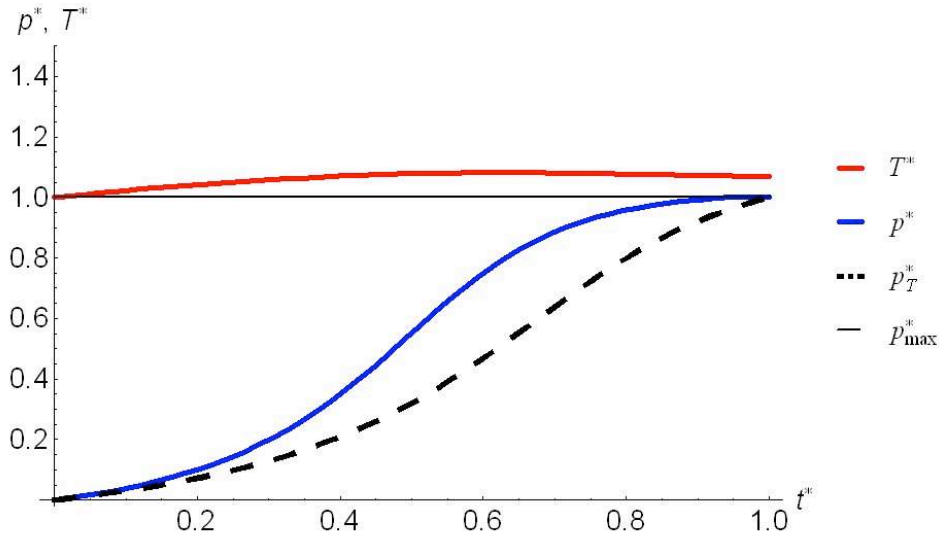
(a) Pressão e temperatura.



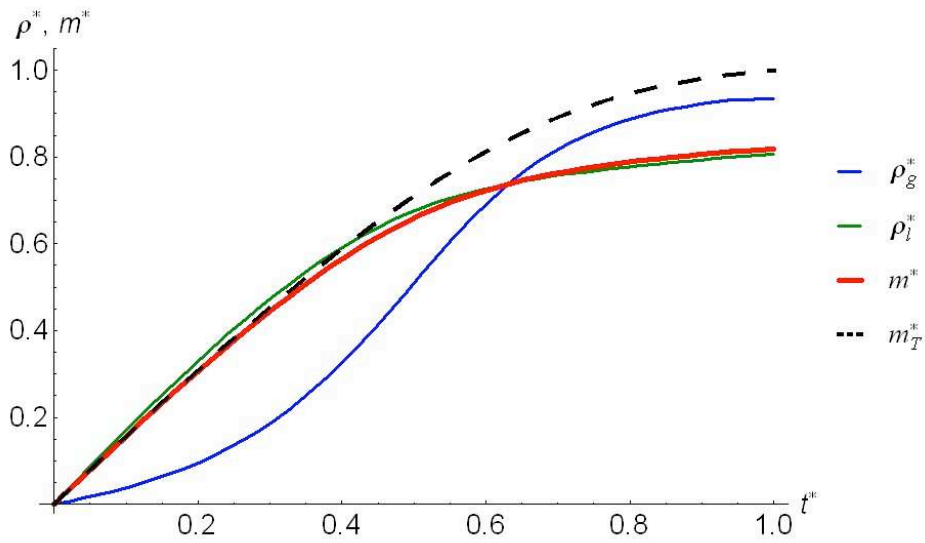
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.9: Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ .

De modo semelhante a caso anterior, figura 5.8, observa-se uma queda do valor de CR de 98% para 90% por conta da redução do  $C^*$ .



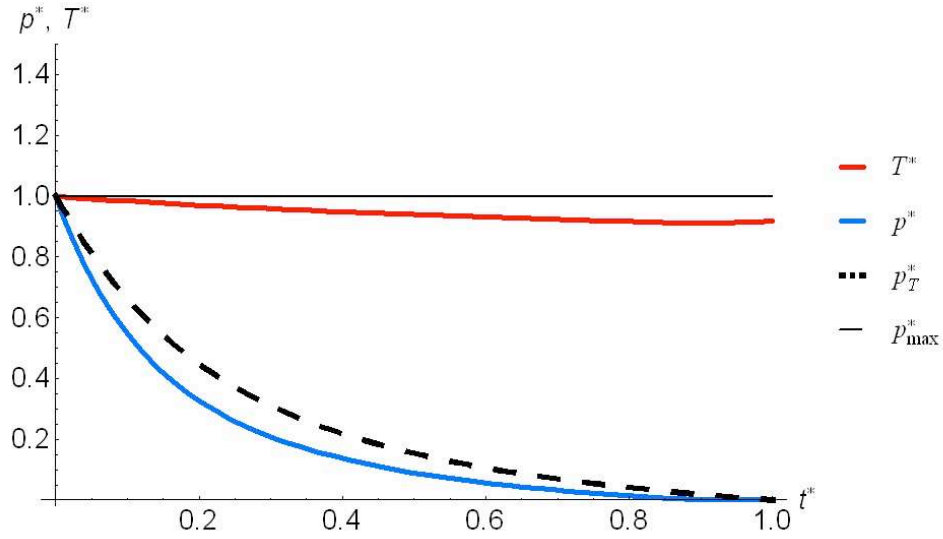
(a) Pressão e temperatura.



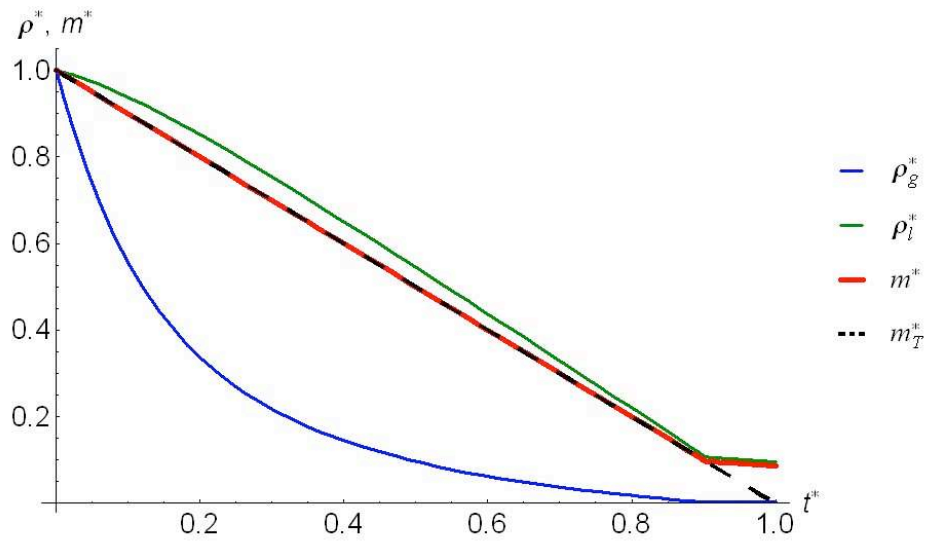
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.10: Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 10$ .

Na figura observa-se que o aumento do valor de  $C^*$  propiciou um ganho de  $m^*$  em relação ao caso anterior, figura 5.8, mas ainda continua inferior ao valor da figura 5.6.



(a) Pressão e temperatura.

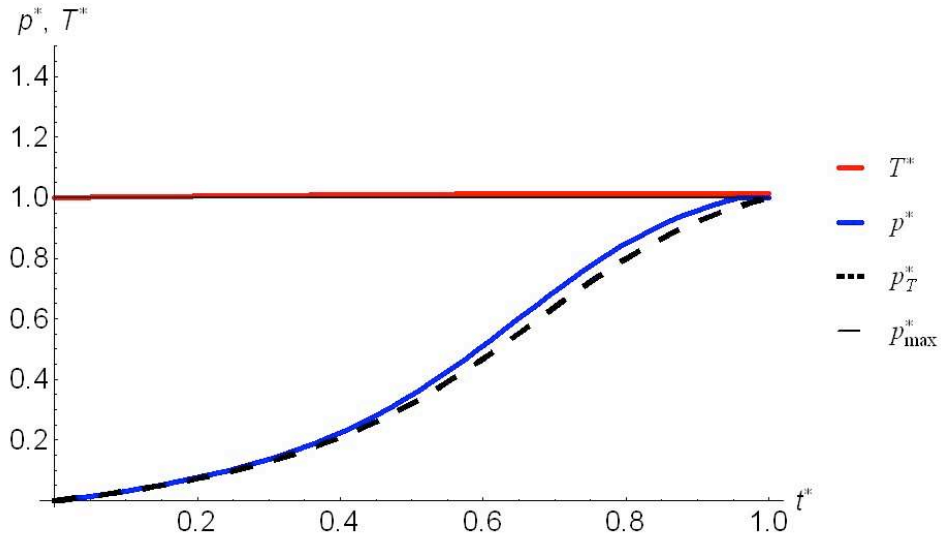


(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

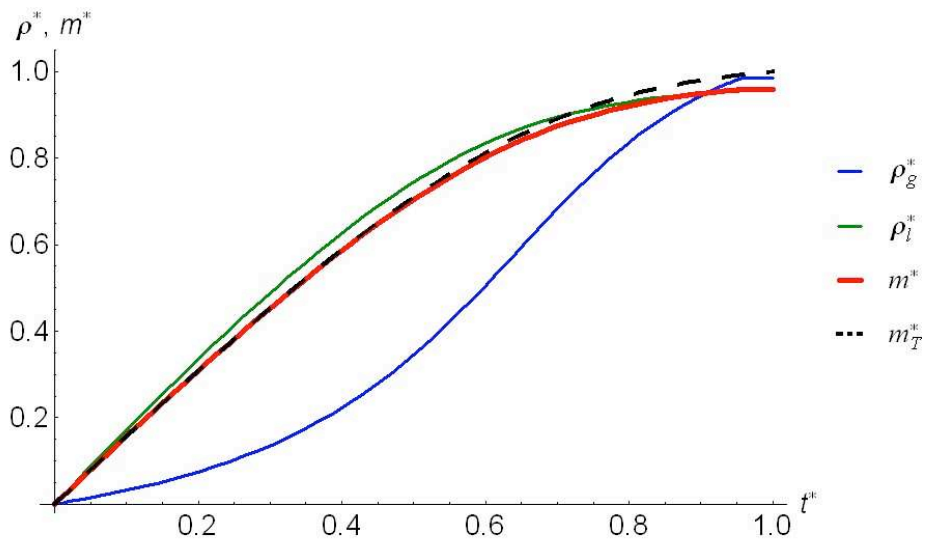
Fig. 5.11: Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 10$ .

Na figura acima há uma tendência na recuperação de  $m^*$  semelhante ao exibido no caso análogo da compressão, figura 5.10.





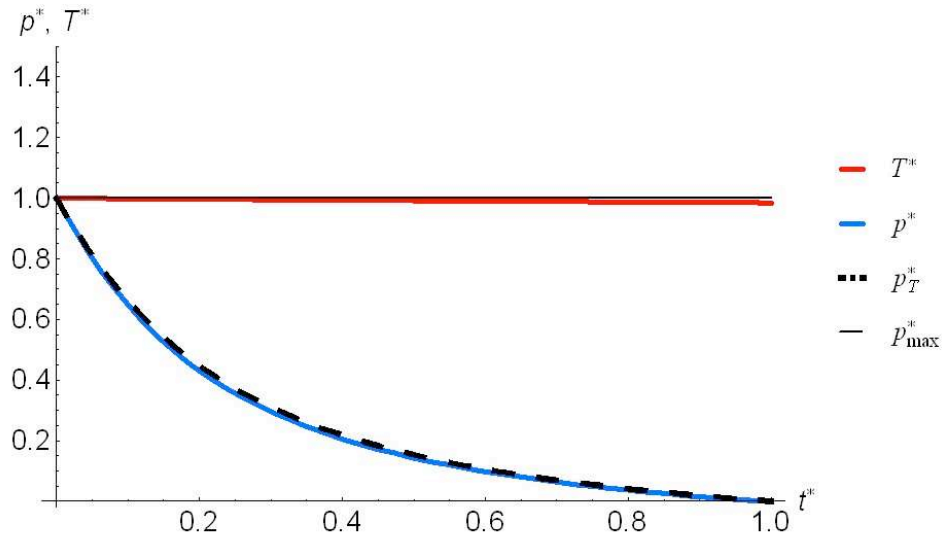
(a) Pressão e temperatura.



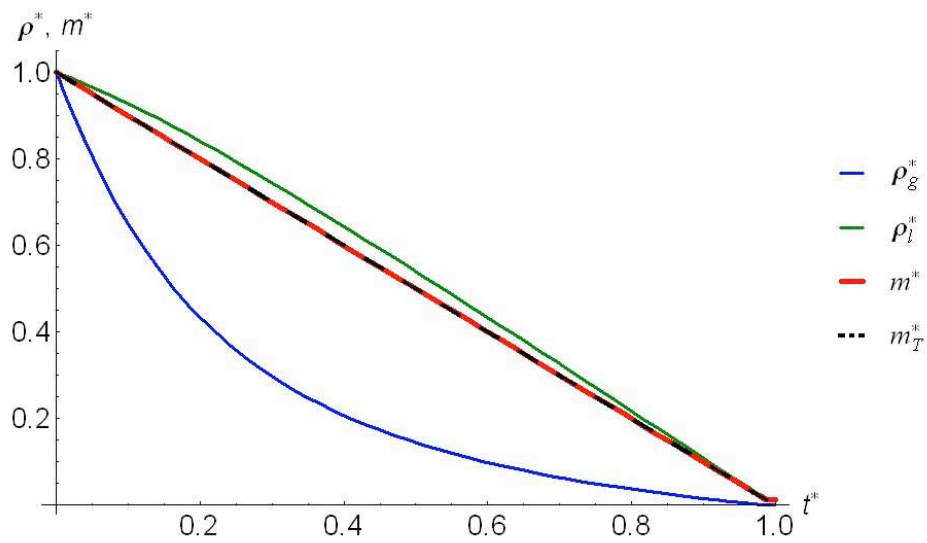
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.12: Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 100$ .

Na figura os valores de  $m^*$  demonstram que há recuperação de CR quando são altos os valores de  $C^*$ .



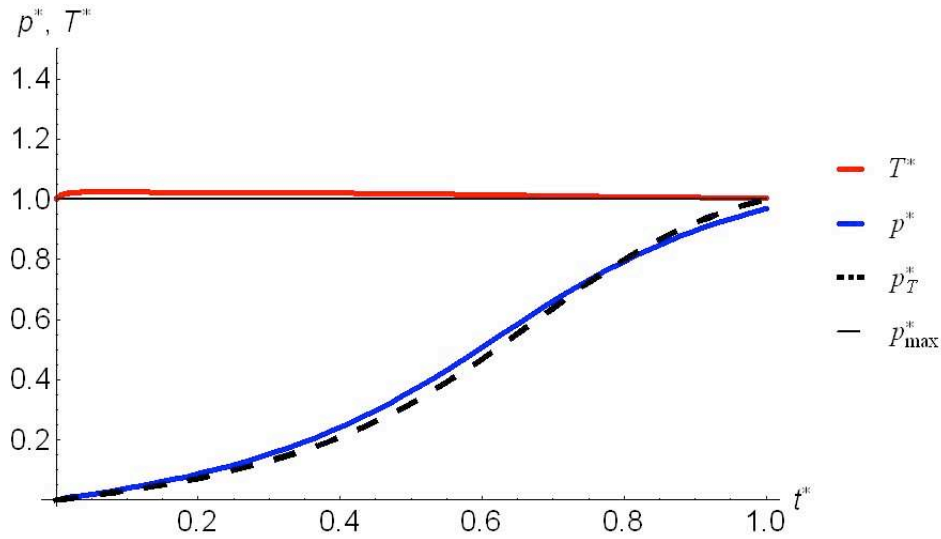
(a) Pressão e temperatura.



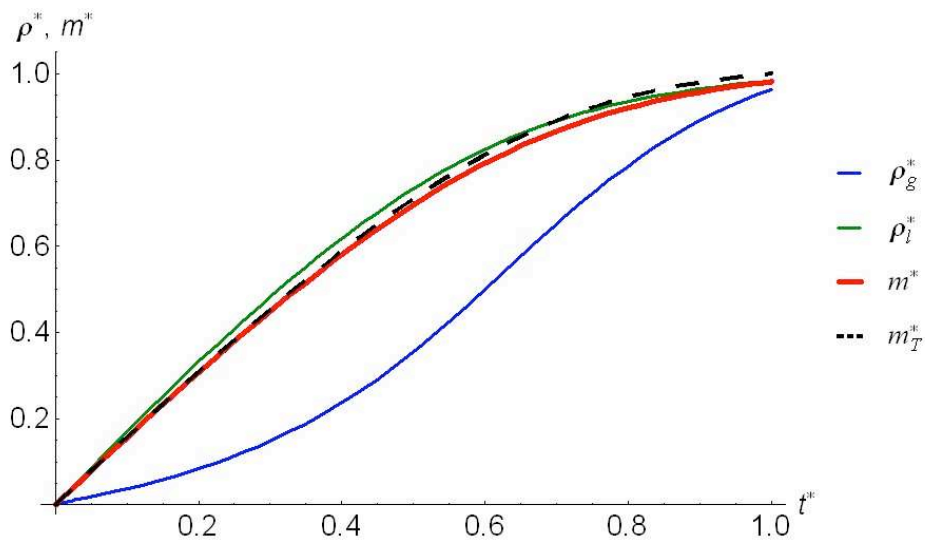
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.13: Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 100$ .

Na figura os valores de  $m^*$  demonstram que há recuperação de CR quando são altos os valores de  $C^*$ .



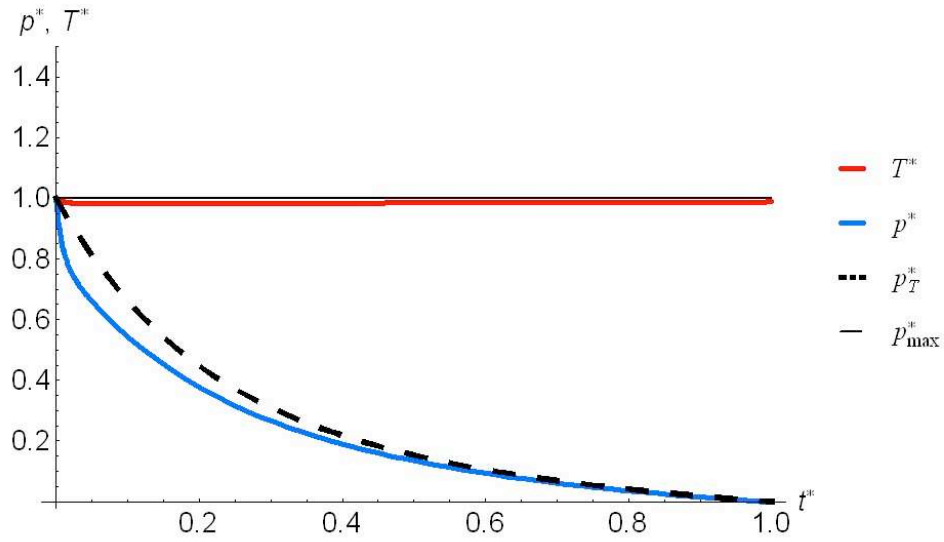
(a) Pressão e temperatura.



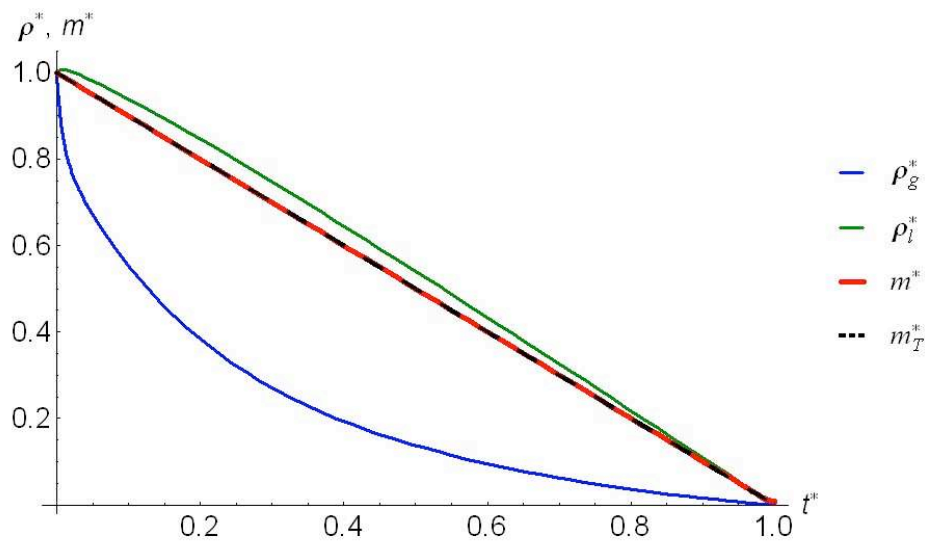
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.14: Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 100$  e  $C^* = 1$ .

Os valores de  $m^*$  sinalizam que o valor de CR está próximo de 100% devido aos altos valores de  $H^*$ .



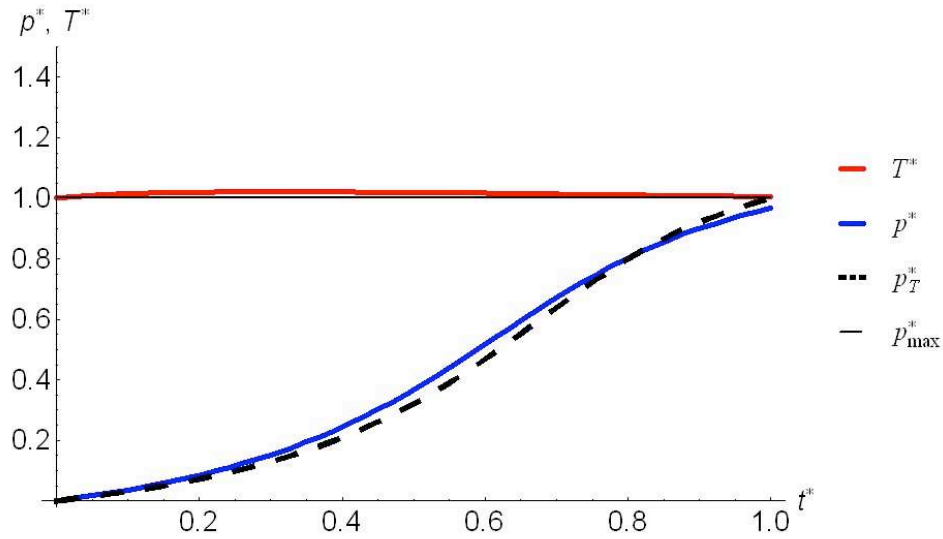
(a) Pressão e temperatura.



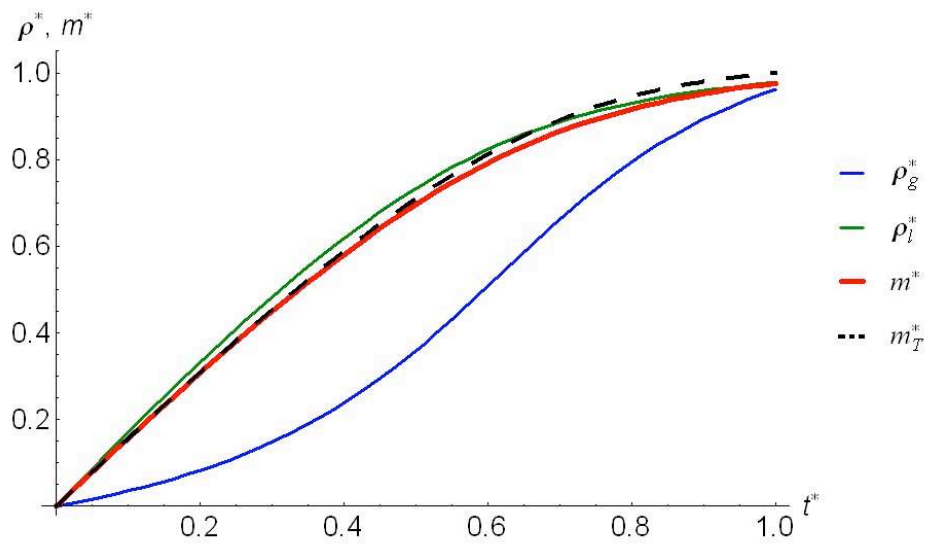
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.15: Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 100$  e  $C^* = 1$ .

Os valores de  $m^*$  sinalizam que o valor de CR está próximo de 100% devido aos altos valores de  $H^*$ .



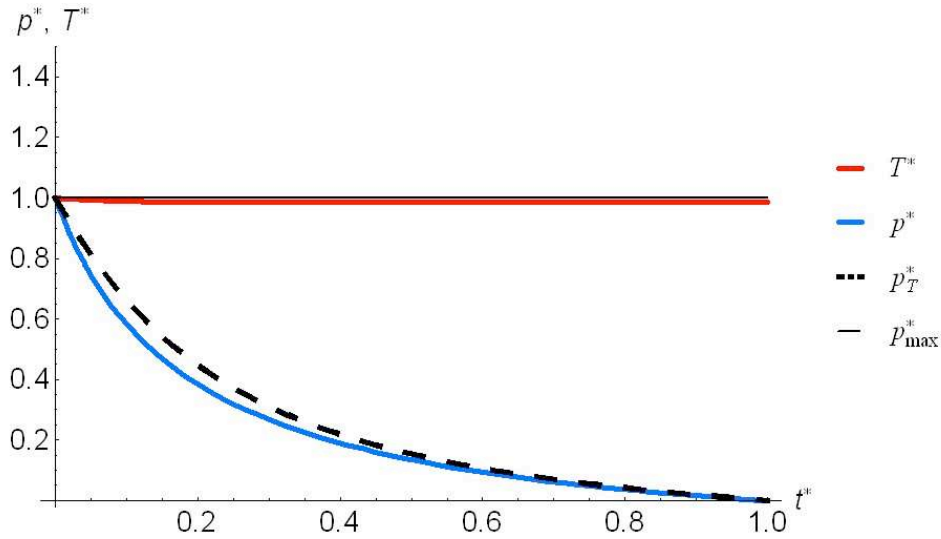
(a) Pressão e temperatura.



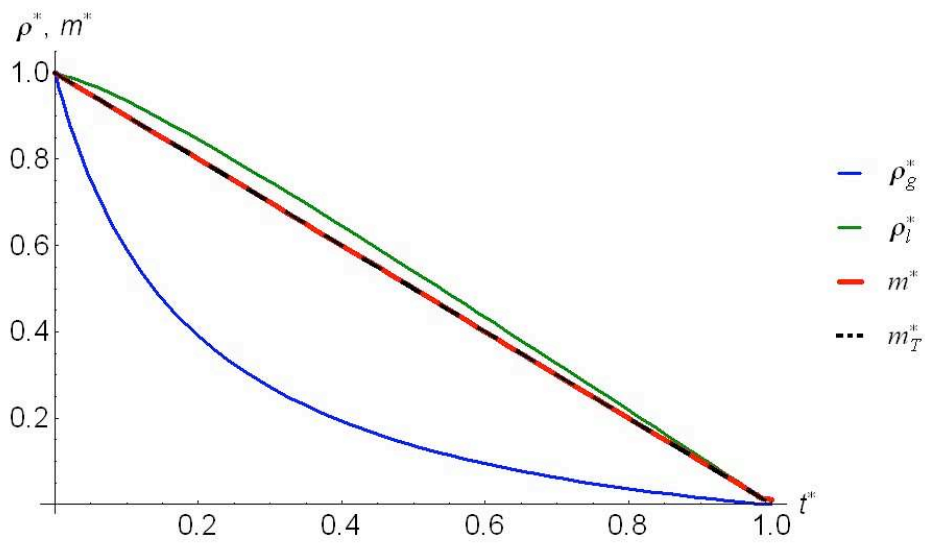
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.16: Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 100$  e  $C^* = 10$ .

Os valores de  $m^*$  sinalizam que o valor de CR está próximo de 100% devido aos altos valores de  $H^*$ .



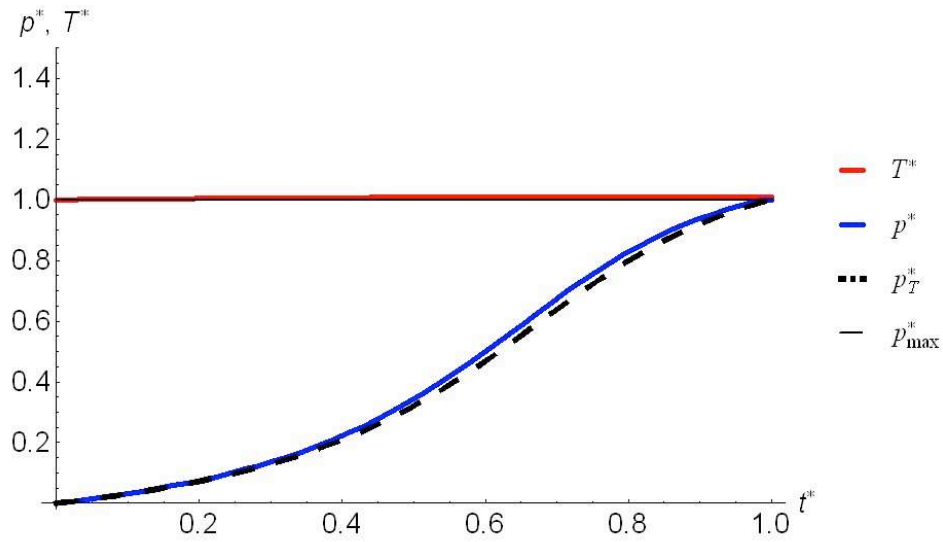
(a) Pressão e temperatura.



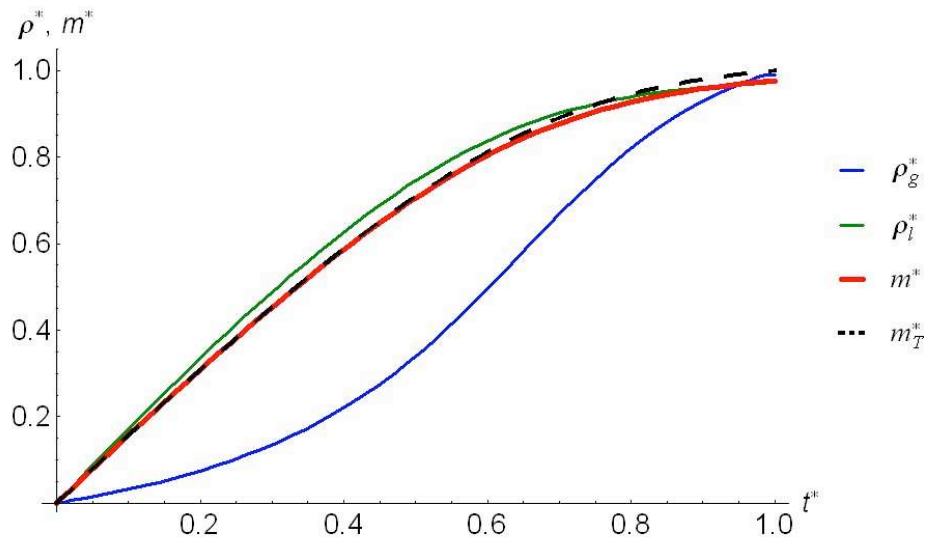
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.17: Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 100$  e  $C^* = 10$ .

Os valores de  $m^*$  sinalizam que o valor de CR está próximo de 100% devido aos altos valores de  $H^*$ .



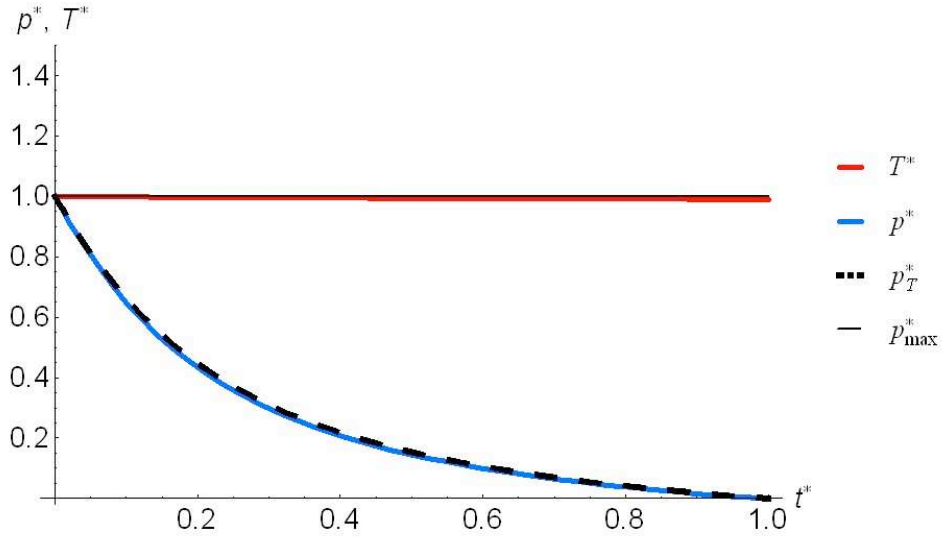
(a) Pressão e temperatura.



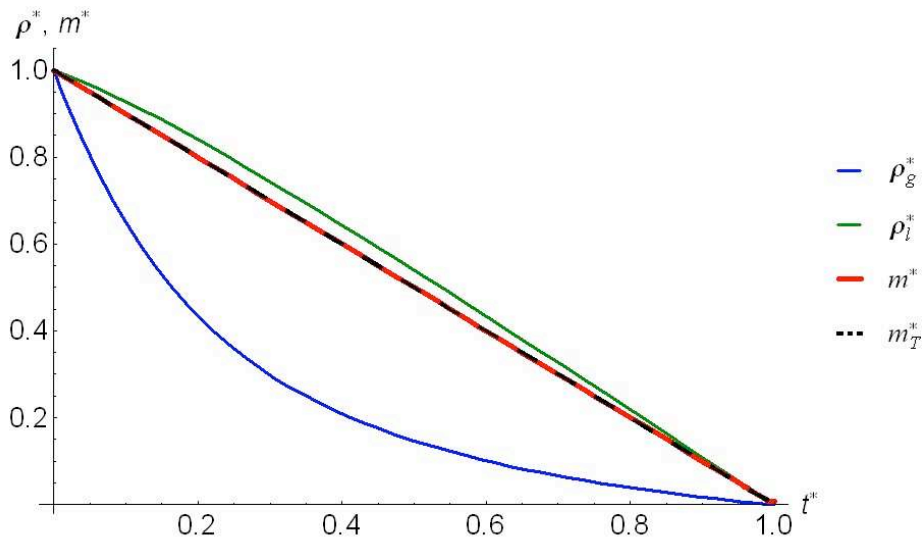
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.18: Carga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 100$  e  $C^* = 100$ .

Entre os casos apresentados este é o de maior CR para a carga.



(a) Pressão e temperatura.



(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.19: Descarga com variação do Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 100$  e  $C^* = 100$ .

Entre os casos apresentados este é o de maior CR para a descarga.



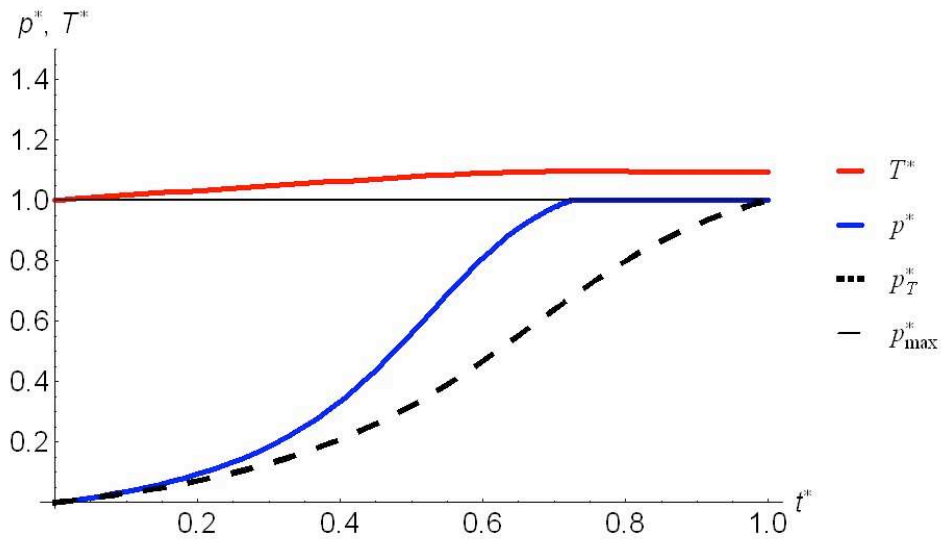
### 5.2.2 Variando $i_{sor}^*$

As de figura 5.20 a figura 5.31 mostram a variação pressão, temperatura, massa específica e massa acumulada no reservatório para os casos selecionados no quadro resumo abaixo, pose-se observar que os maiores CR estão associados a baixo  $i_{sor}^*$  e alto  $H^*$ , ou seja baixa geração de calor a alta taxa de transferência.

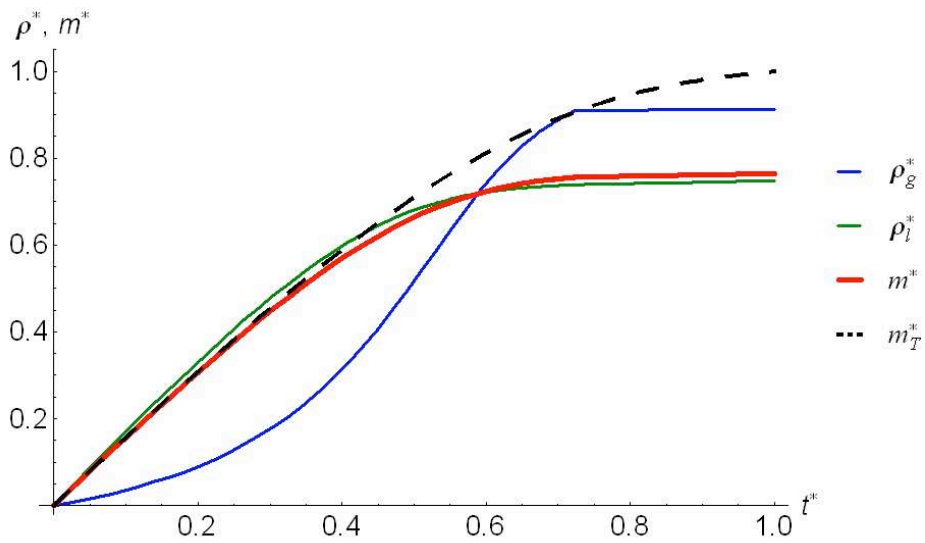
$M_l^* = 0.9$			
$C^* = 5$	$i_{sor}^* = 0.5$	$i_{sor}^* = 1.0$	$i_{sor}^* = 1.5$
<b>carga</b>			
$H^* = 10$	0.8815	0.8303	0.7878
$H^* = 1$	0.7644	0.6789	0.6171
<b>descarga</b>			
$H^* = 10$	0.9578	0.9234	0.8886
$H^* = 1$	0.8901	0.8034	0.7209

Considerando com referência o valor de  $i_{sor}^* = 1.0$ . Na carga para  $H^* = 1$ , variando o calor de adsorção em -50% ( $i_{sor}^* = 0.5$ ) CR varia +13%, variando o calor de adsorção em +50% ( $i_{sor}^* = 1.5$ ) CR varia -10%. Para  $H^* = 10$  e  $i_{sor}^* = 0.5$  CR varia +6%, para  $i_{sor}^* = 1.5$  CR varia -5%, ou seja para maior coeficiente de transferência de calor o CR varia menos com a quantidade de calor.

Na descarga para  $H^* = 1$ , variando  $i_{sor}^*$  em -50% CR varia +11%,  $i_{sor}^*$  em +50% CR varia -10%. Para  $H^* = 10$  e  $i_{sor}^* = 0.5$  CR varia +6%, para  $i_{sor}^* = 1.5$  CR varia -5%, seguindo a mesma tendência da carga, mas com menores variações, devida a diferença dos regimes, já apresentados, de pressão de carga constante e vazão de descarga constante.



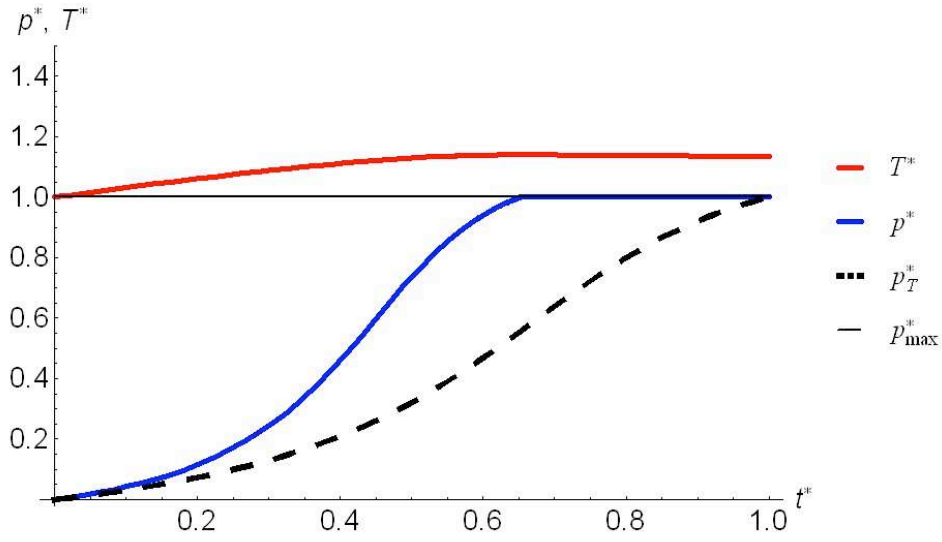
(a) Pressão e temperatura.



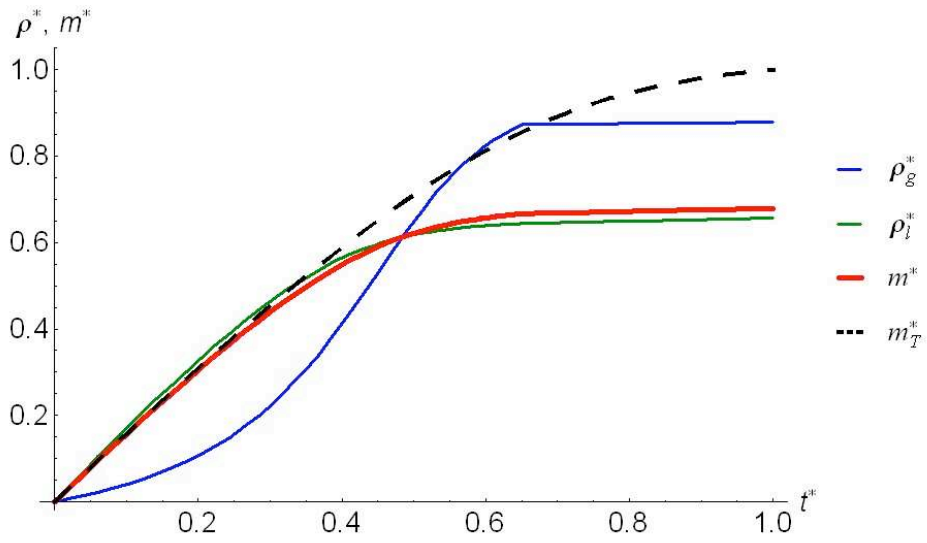
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.20: Carga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 0.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 5$ .

Variando  $i_{sor}^*$  em -50%, CR varia +13% em relação ao caso da figura 5.21.

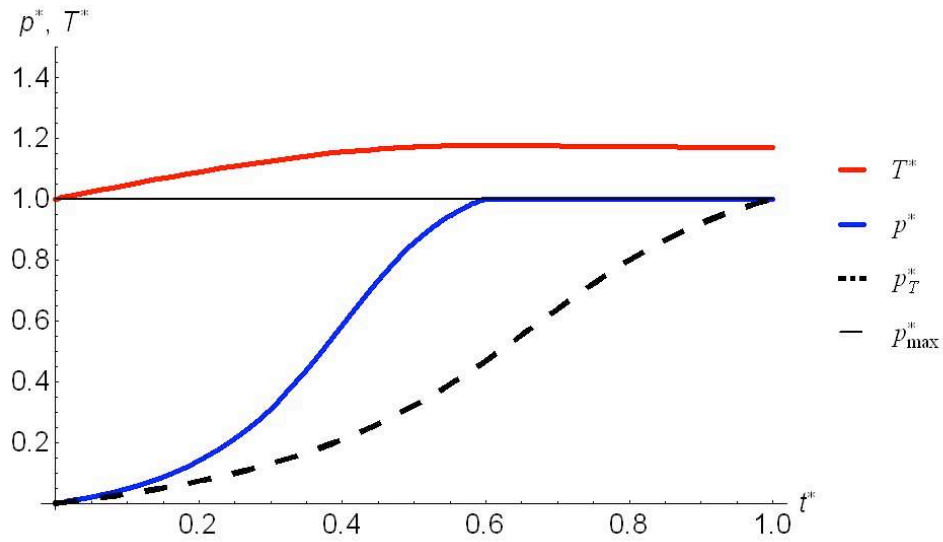


(a) Pressão e temperatura.

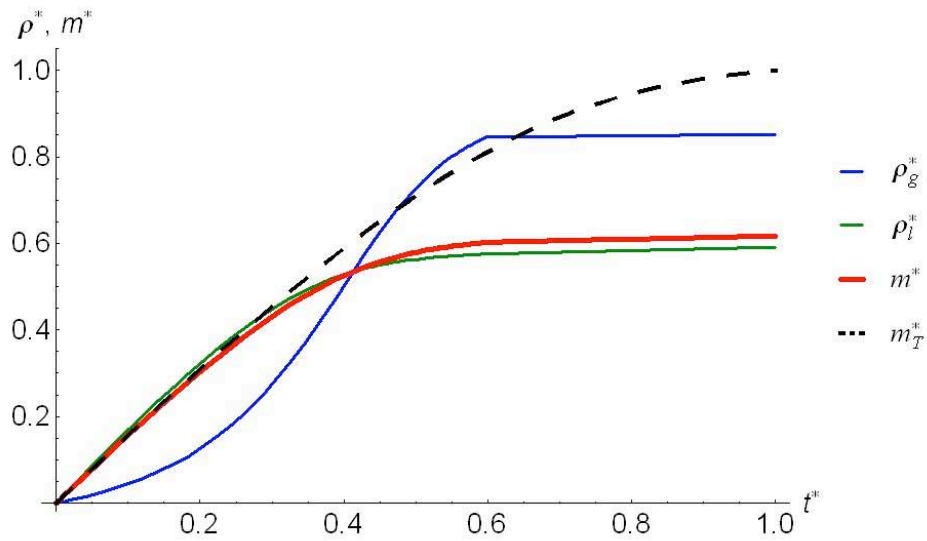


(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.21: Carga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 5$ .



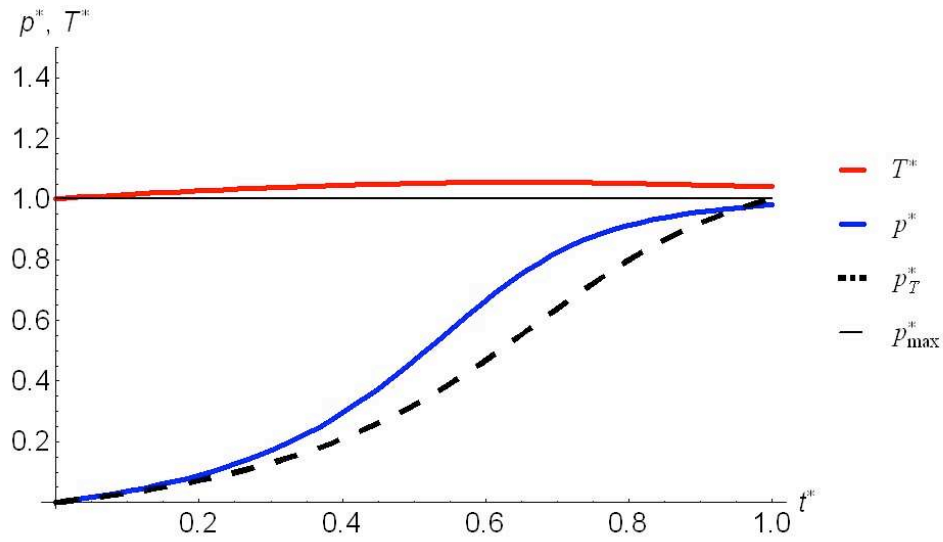
(a) Pressão e temperatura.



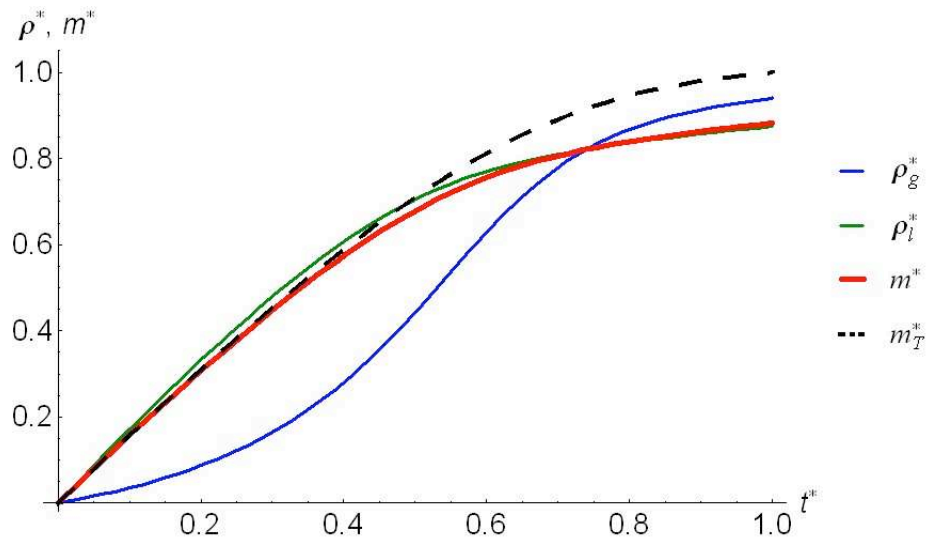
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.22: Carga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 5$ .

Variando  $i_{sor}^*$  em +50%, CR varia -9% em relação ao caso da figura 5.21.



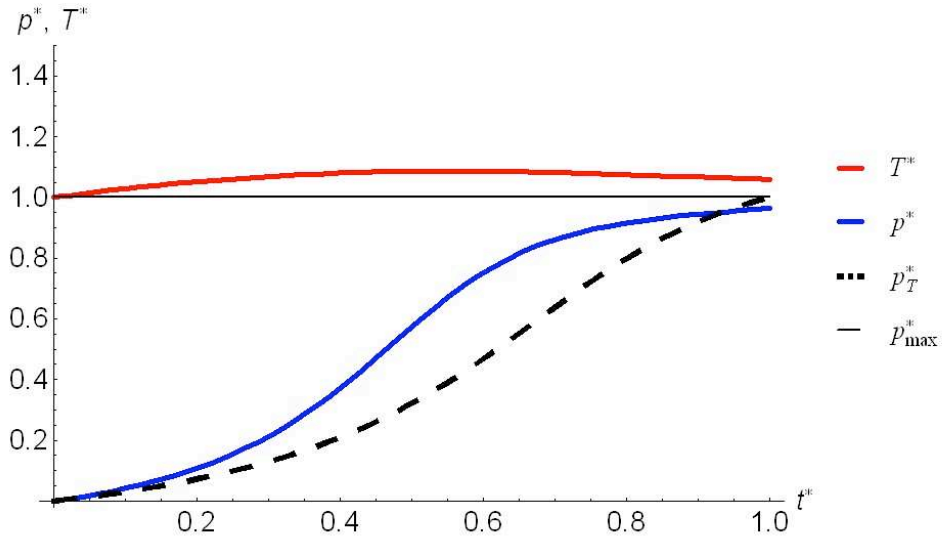
(a) Pressão e temperatura.



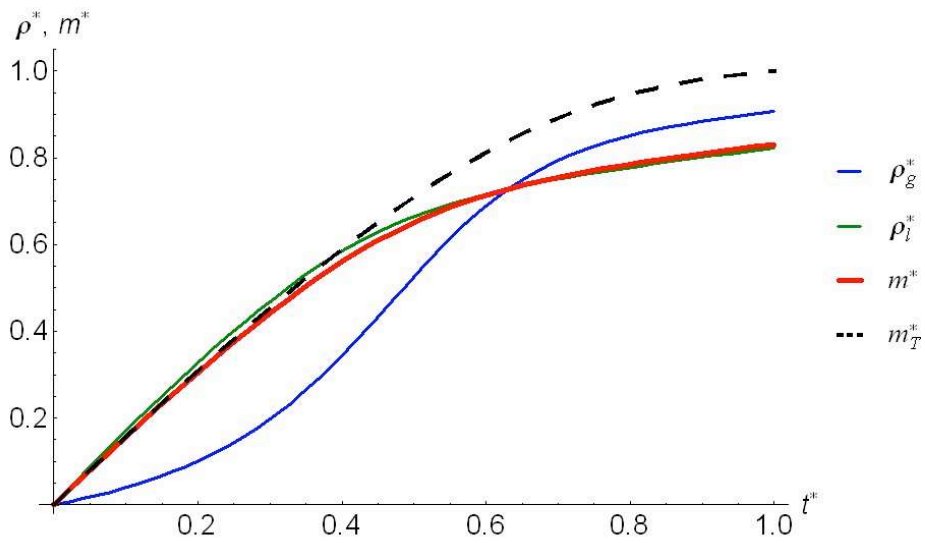
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.23: Carga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 0.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 5$ .

Variando  $i_{sor}^*$  em  $-50\%$ , CR varia  $+6\%$  em relação ao caso da figura 5.24.

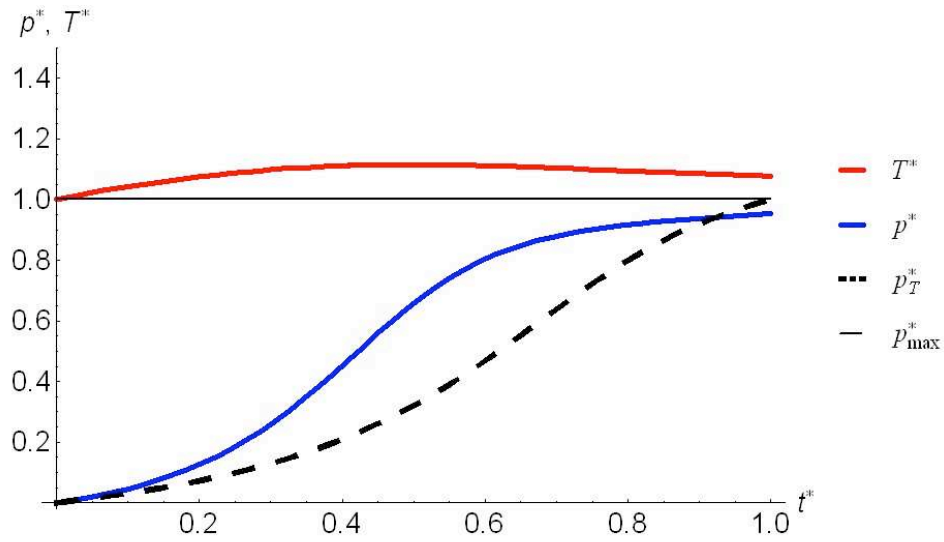


(a) Pressão e temperatura.

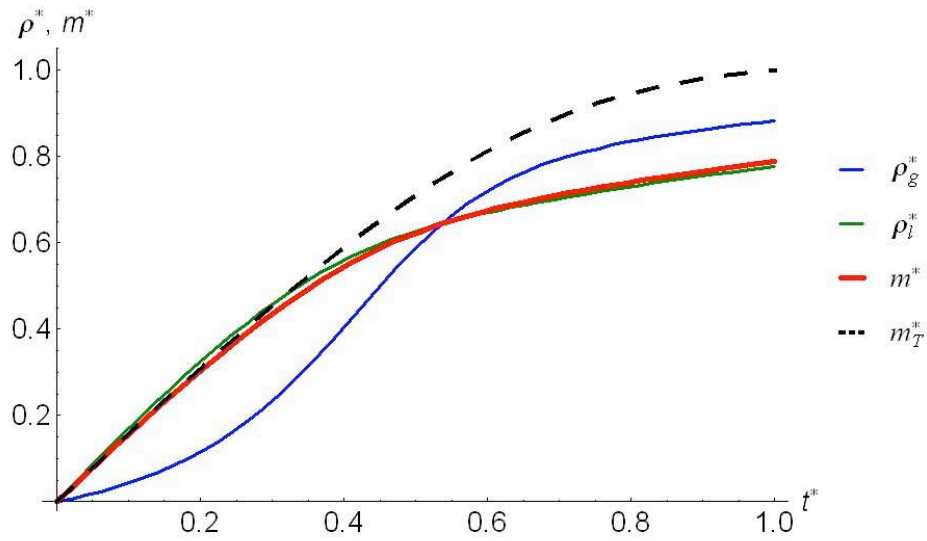


(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.24: Carga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 5$ .



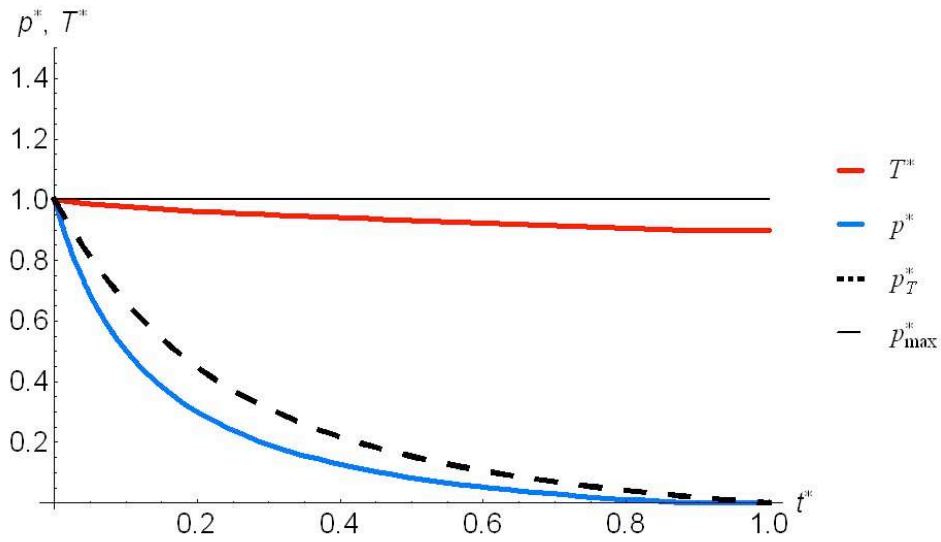
(a) Pressão e temperatura.



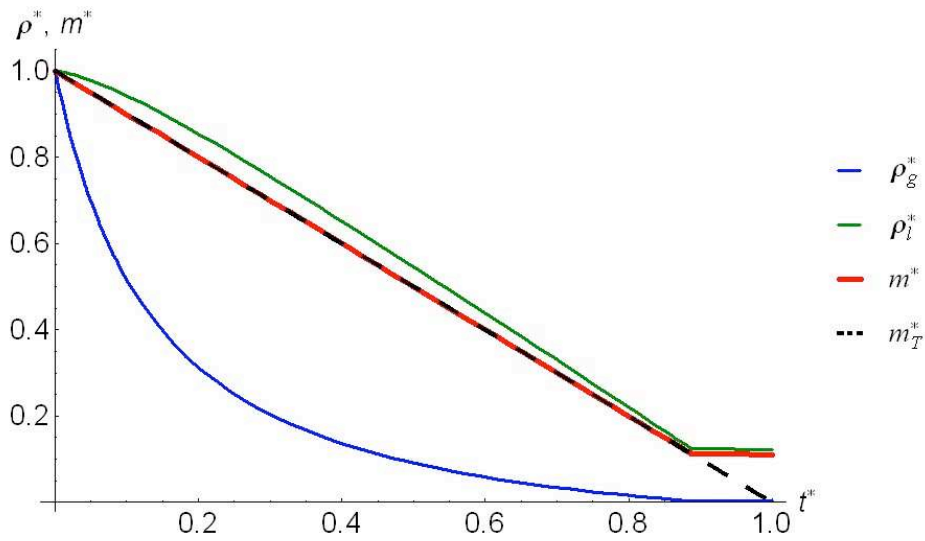
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.25: Carga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 5$ .

Variando  $i_{sor}^*$  em +50%, CR varia -5% em relação ao caso da figura 5.24.



(a) Pressão e temperatura.

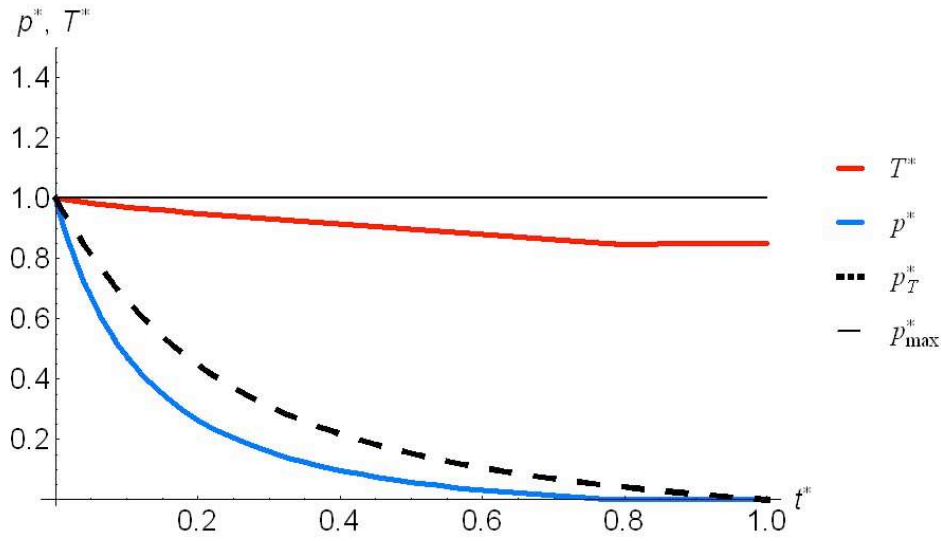


(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

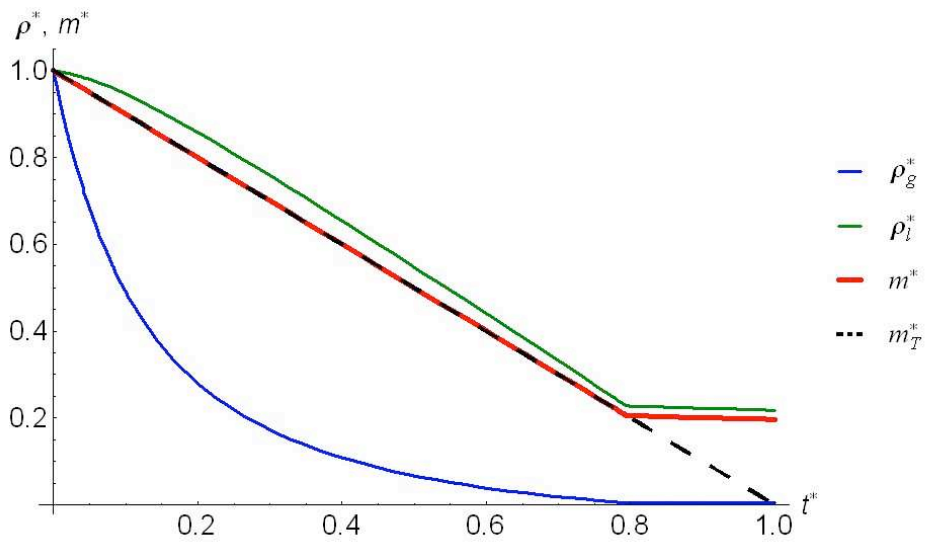
Fig. 5.26: Descarga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 0.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 5$ .

Variando  $i_{sor}^*$  em -50%, CR varia +11% em relação ao caso da figura 5.27.



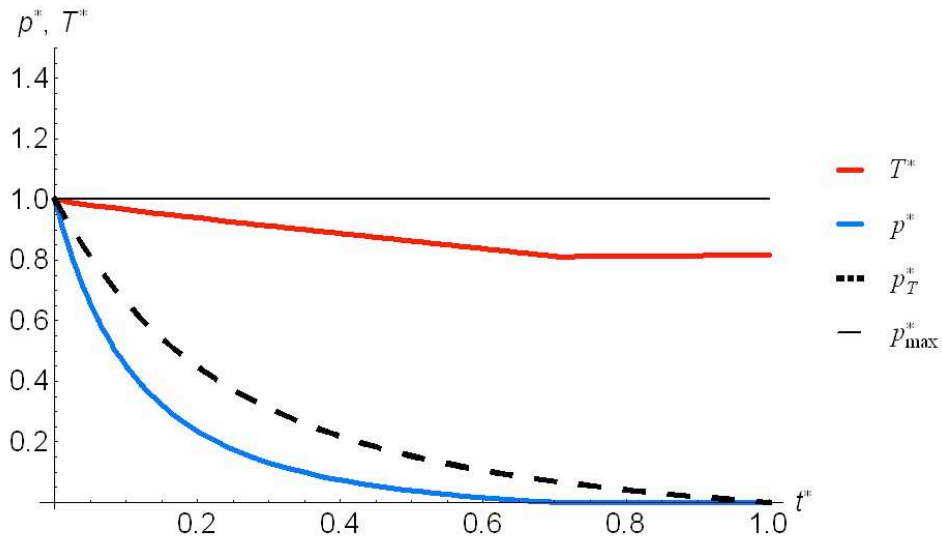


(a) Pressão e temperatura.

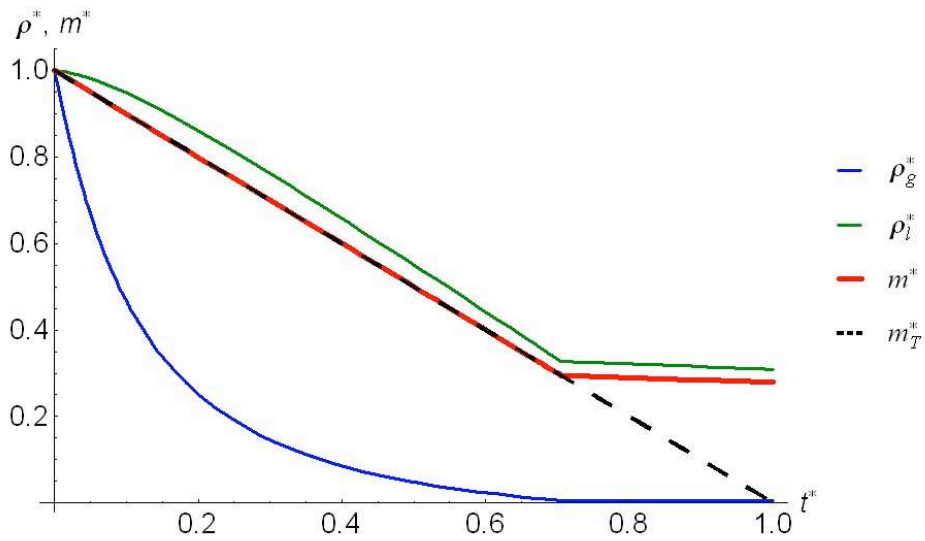


(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.27: Descarga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 5$ .



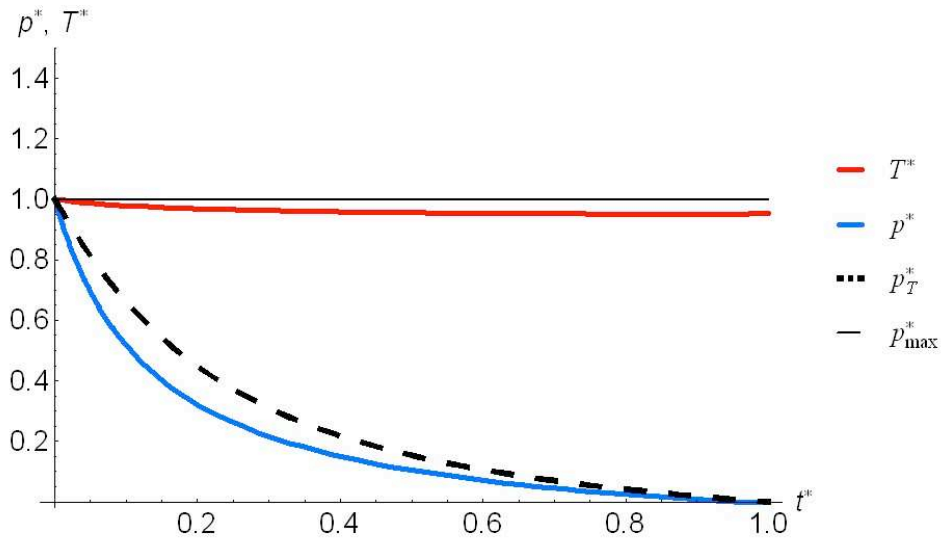
(a) Pressão e temperatura.



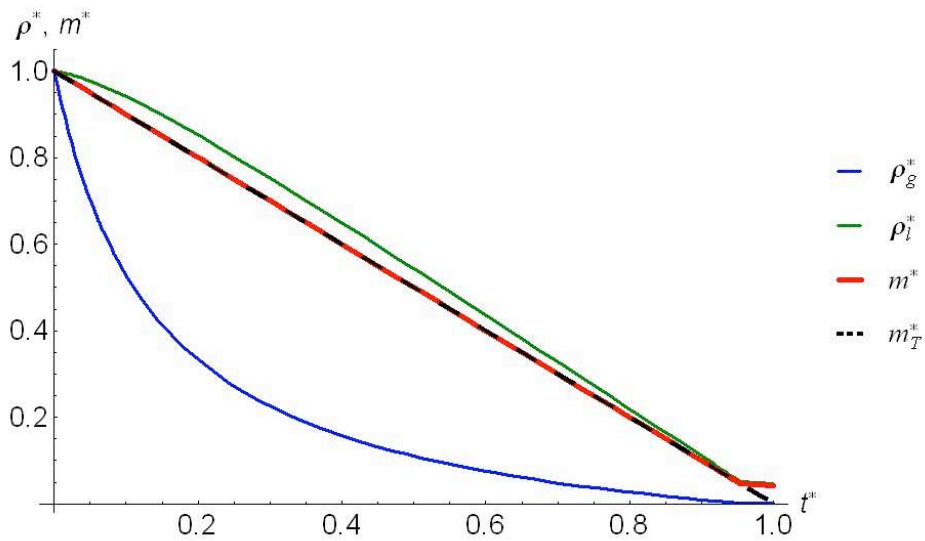
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.28: Descarga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 5$ .

Variando  $i_{sor}^*$  em +50%, CR varia -10% em relação ao caso da figura 5.27.



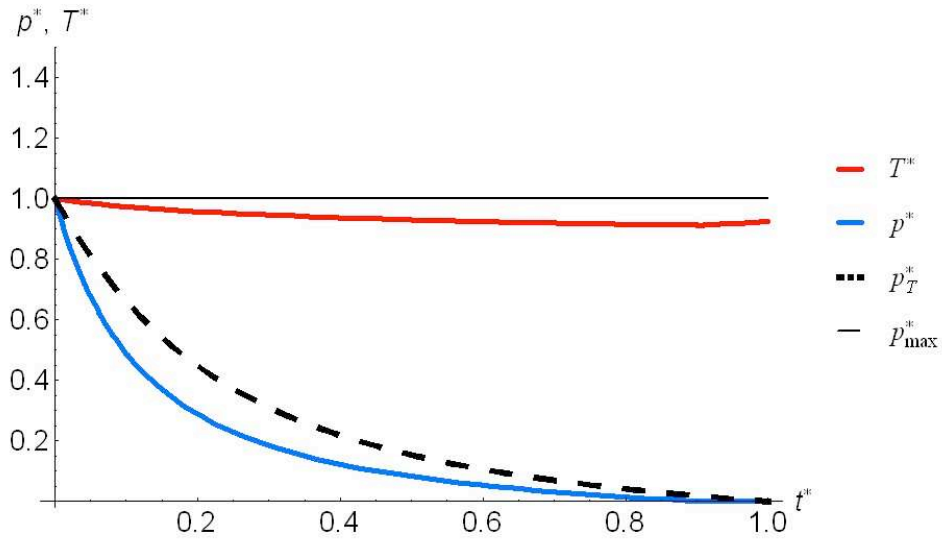
(a) Pressão e temperatura.



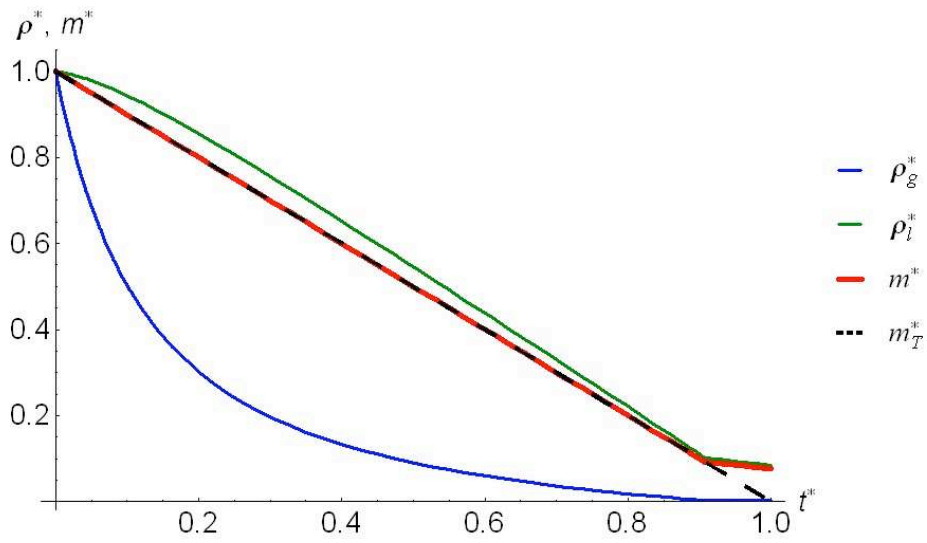
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.29: Descarga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 0.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 5$ .

Variando  $i_{sor}^*$  em -50%, CR varia +4% em relação ao caso da figura 5.30.

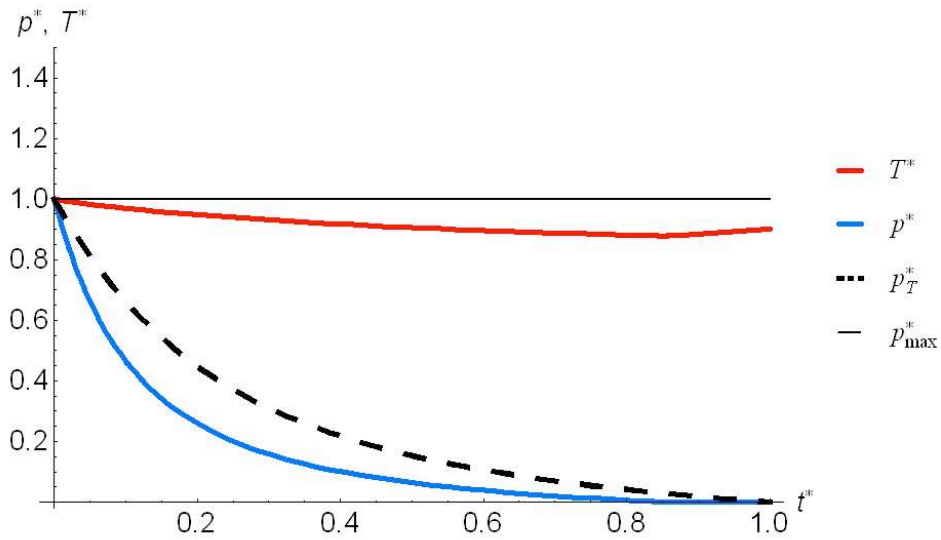


(a) Pressão e temperatura.

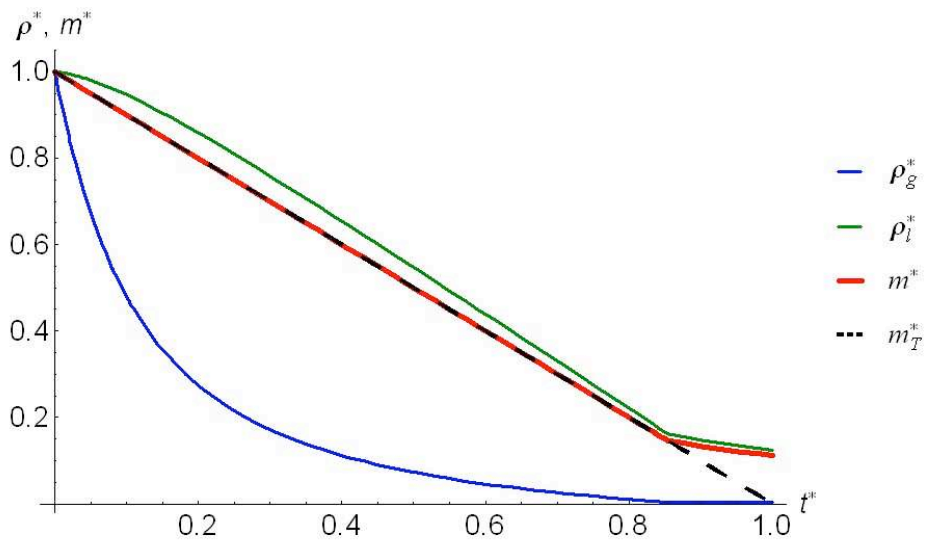


(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.30: Descarga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 5$ .



(a) Pressão e temperatura.



(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.31: Descarga com variação da Fração de Líquido acumulado,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 5$ .

Variando  $i_{sor}^*$  em +50%, CR varia -4% em relação ao caso da figura 5.30.

### 5.2.3 Variando $M_l^*$

O aumento do  $M_l^*$  implica no aumento da quantidade de calor a ser dissipado, dado que a troca térmica impacta diretamente o CR o seu valor dependerá dos valores de  $H^*$ ,  $C^*$  e  $i_{sor}^*$ . Foram selecionados das tabelas 5.2 a 5.6 um conjunto de casos para os seguintes valores de  $i_{sor}^* = 1$ ,  $C^* = 1$  e 10 e  $H^* = 1$  e 10, para demonstrar a sensibilidade do CR com a variação de  $H^*$  e  $C^*$  separadamente, comparando-se assim a importância da capacidade térmica ao lado do coeficiente de transferência global de calor.

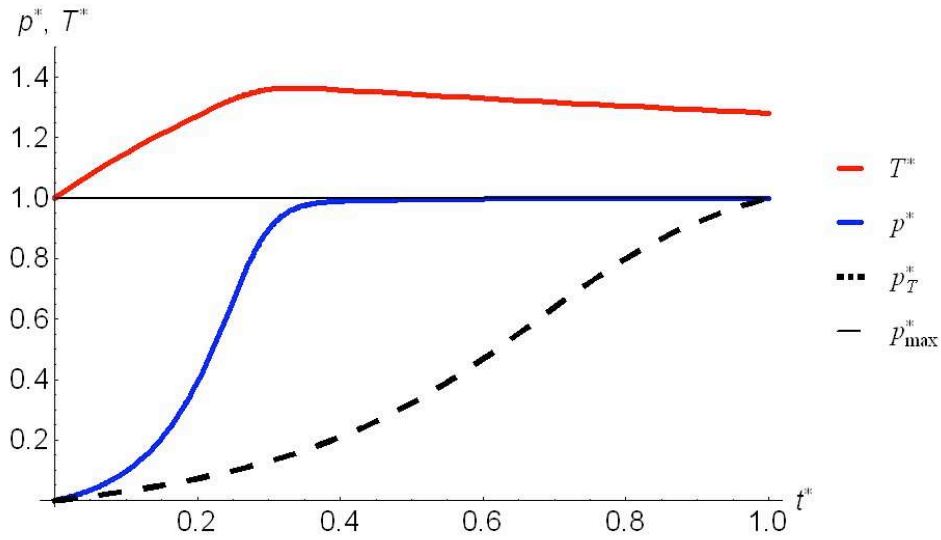
#### Variação do $M_l^*$ em função de $H^*$ ( $C^*$ constante)

$i_{sor}^* = 1$			
$C^* = 1$	$M_l^* = 0.1$	$M_l^* = 0.5$	$M_l^* = 0.9$
<b>carga</b>			
$H^* = 10$	0.9779	0.9207	0.8405
$H^* = 1$	0.8528	0.6540	0.4512
<b>descarga</b>			
$H^* = 10$	0.9943	0.9628	0.9379
$H^* = 1$	0.9701	0.7655	0.5284

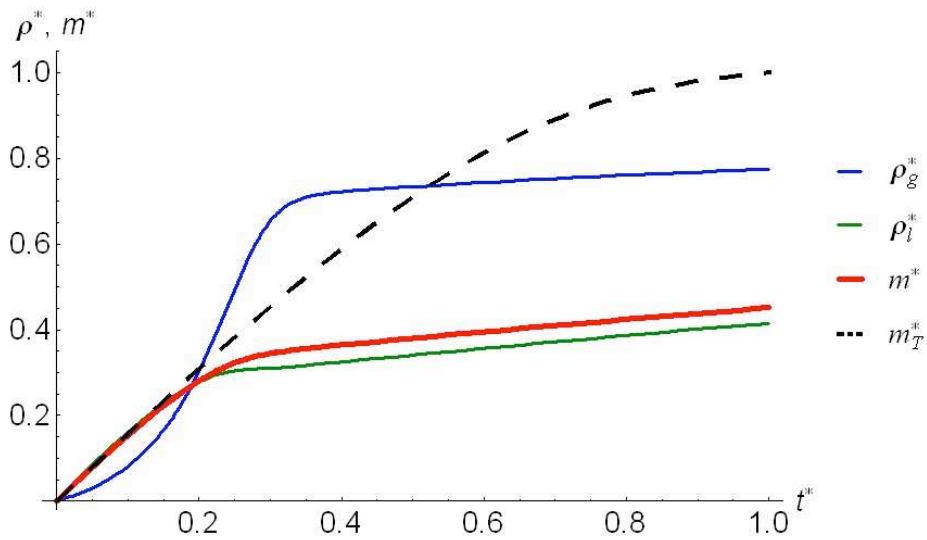
#### Variação do $M_l^*$ em função de $C^*$ ( $H^*$ constante)

$i_{sor}^* = 1$			
$H^* = 1$	$M_l^* = 0.1$	$M_l^* = 0.5$	$M_l^* = 0.9$
<b>carga</b>			
$C^* = 10$	0.9654	0.8884	0.7854
$C^* = 1$	0.8528	0.6540	0.4512
<b>descarga</b>			
$C^* = 10$	0.9964	0.9646	0.9004
$C^* = 1$	0.9701	0.7655	0.5284

Analisando a variação do CR com  $M_l^*$ ,  $C^*$  e  $H^*$  obtém-se uma variação do CR de 53% na carga e 47% na descarga, independente de ter sido variado o  $C^*$  ou  $H^*$ , mostrando a importância de ambos na transferência de calor.



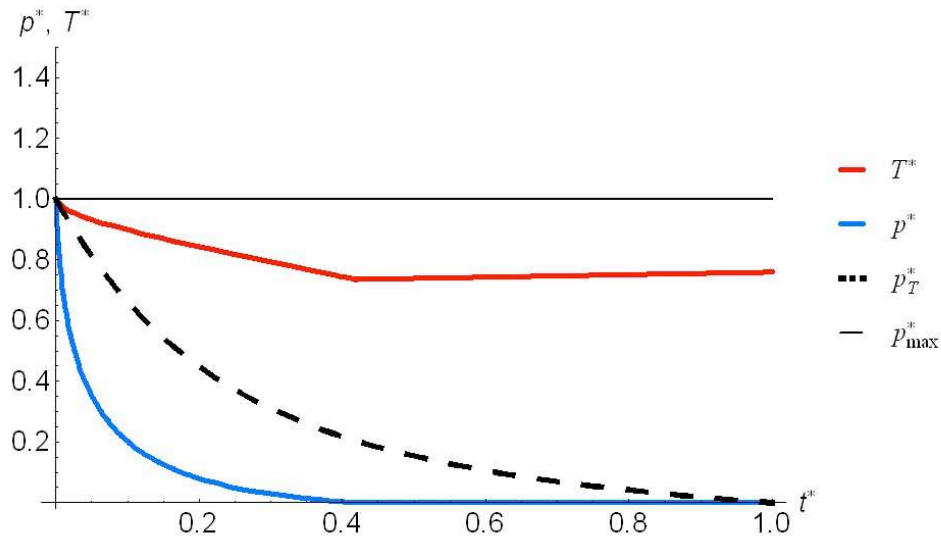
(a) Pressão e temperatura.



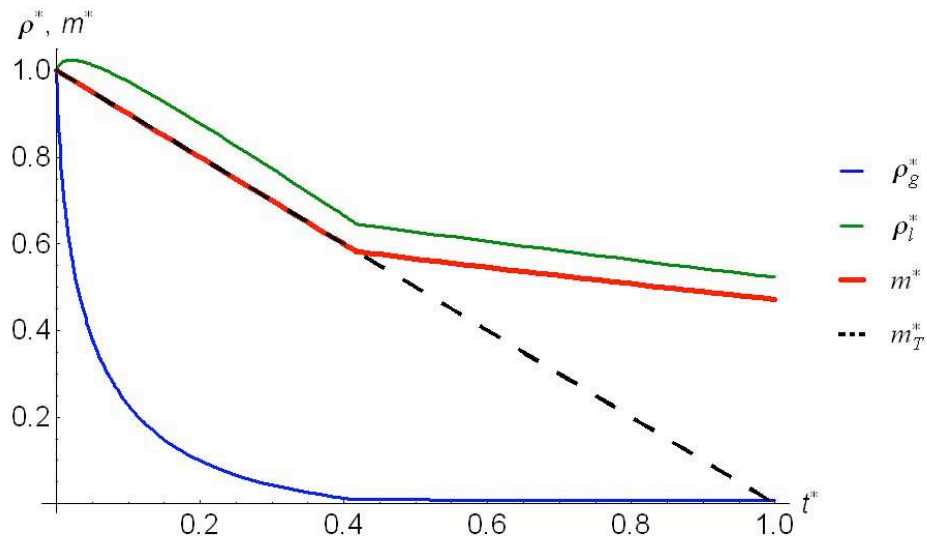
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.32: Carga,  $CR = 0.4512$ ,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 90\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) acompanha a curva de  $\rho_l^*$  (em verde), enquanto  $\rho_g^*$  (em azul) acompanha a pressão.



(a) Pressão e temperatura.

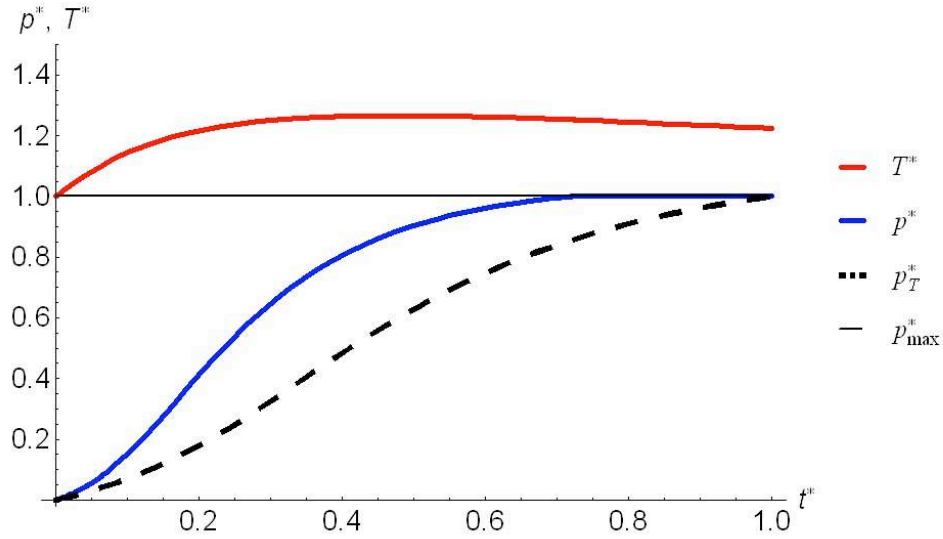


(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

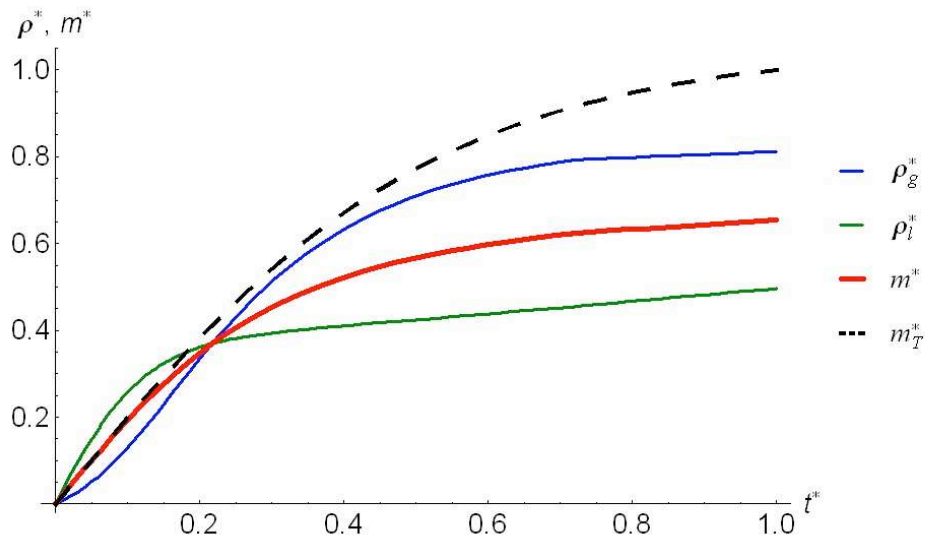
Fig. 5.33: **Descarga**,  $CR = 0.5284$ ,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 90\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) acompanha a curva de  $\rho_l^*$  (em verde), enquanto  $\rho_g^*$  (em azul) acompanha a pressão.





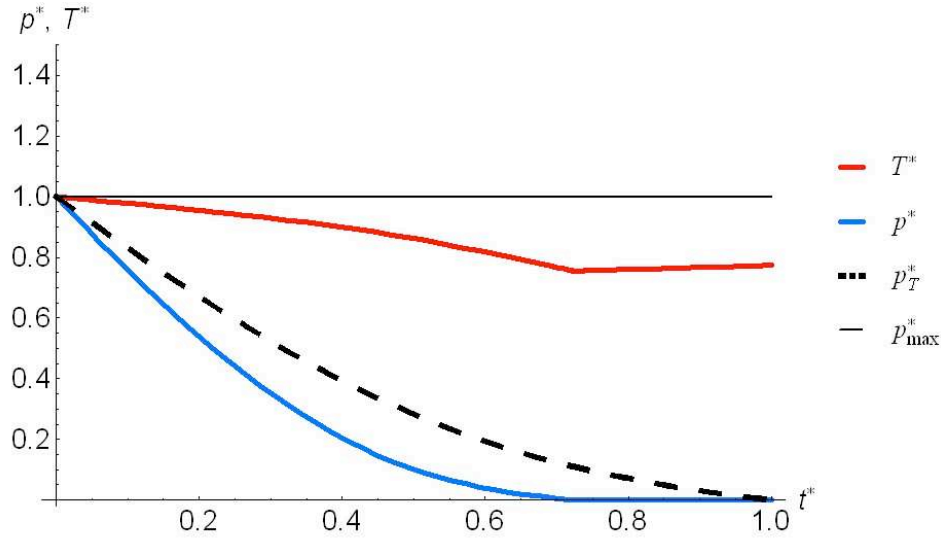
(a) Pressão e temperatura.



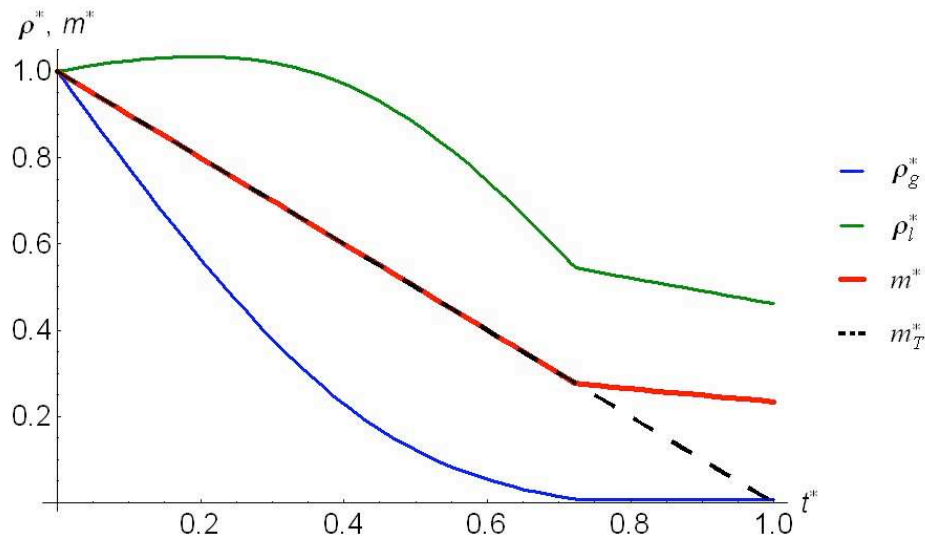
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.34: Carga,  $CR = 0.6540$ ,  $M_l^* = 0.5$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 50\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) está equidistante as curvas de  $\rho_l^*$  (em verde) e  $\rho_g^*$  (em azul), que também acompanha a pressão.



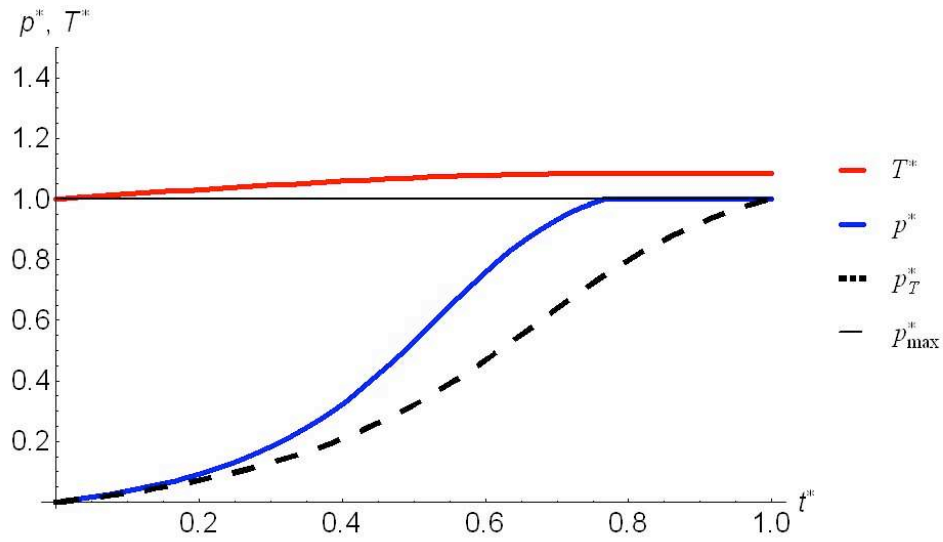
(a) Pressão e temperatura.



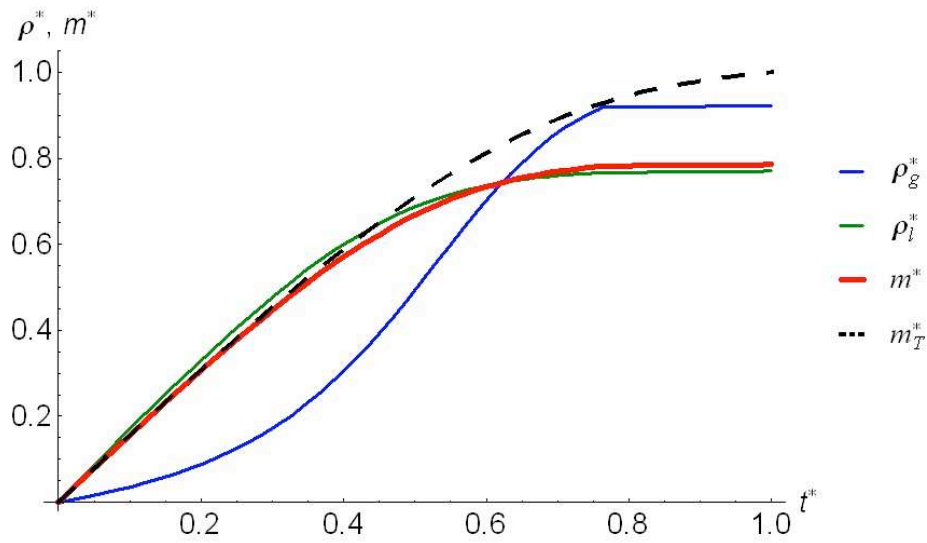
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.35: **Descarga**,  $CR = 0.7655$ ,  $M_l^* = 0.5$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 50\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) está equidistante às curvas de  $\rho_l^*$  (em verde) e  $\rho_g^*$  (em azul), que também acompanha a pressão.



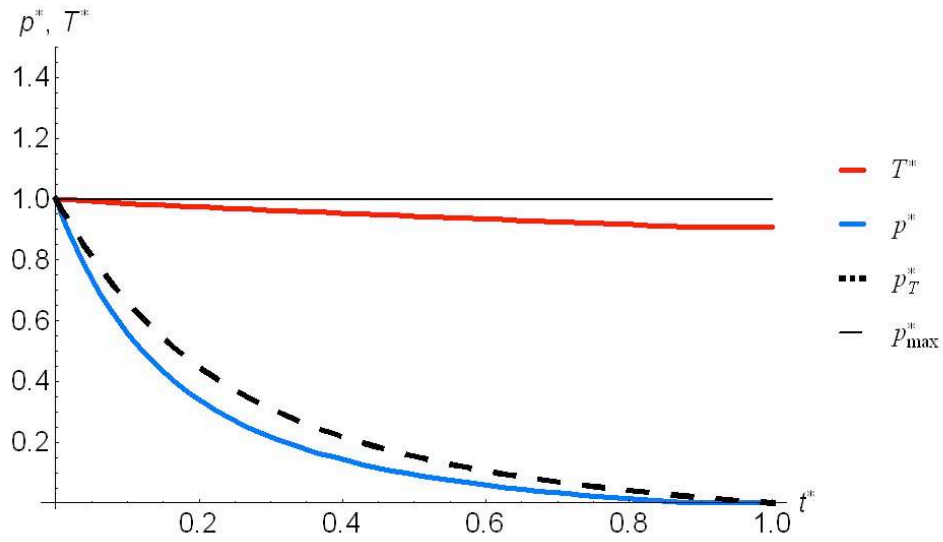
(a) Pressão e temperatura.



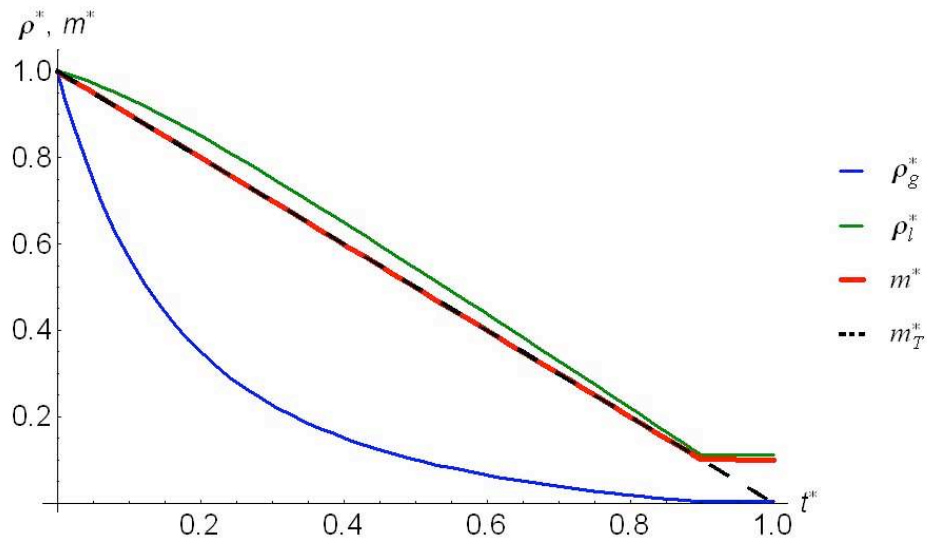
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.36: **Carga**,  $CR = 0.7854$ ,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 90\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) acompanha a curva de  $\rho_l^*$  (em verde), enquanto  $\rho_g^*$  (em azul) acompanha a pressão.



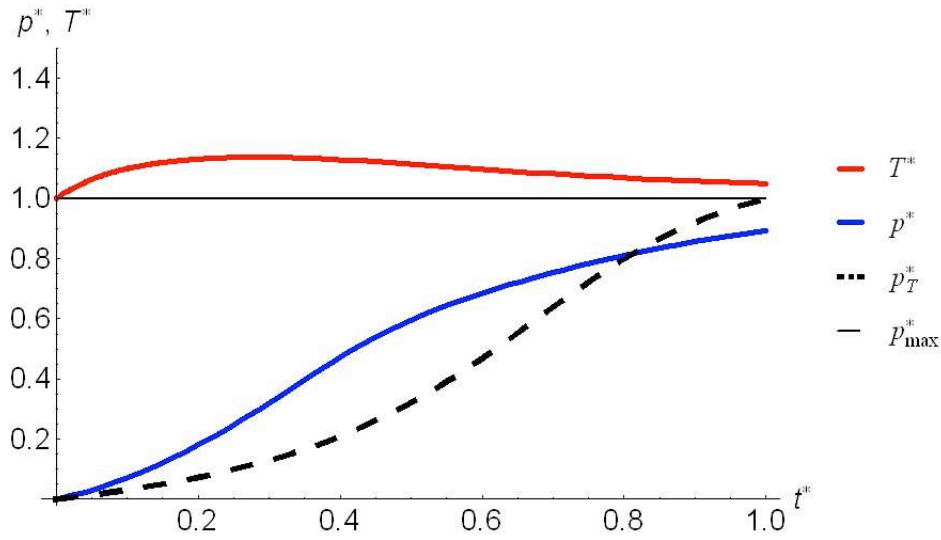
(a) Pressão e temperatura.



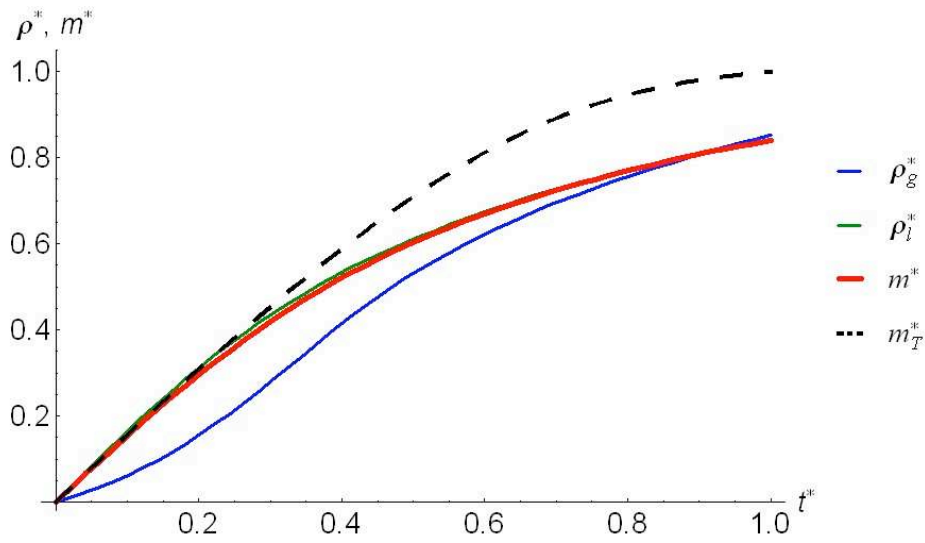
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.37: Descarga,  $CR = 0.9004$ ,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 90\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) acompanha a curva de  $\rho_l^*$  (em verde), enquanto  $\rho_g^*$  (em azul) acompanha a pressão.



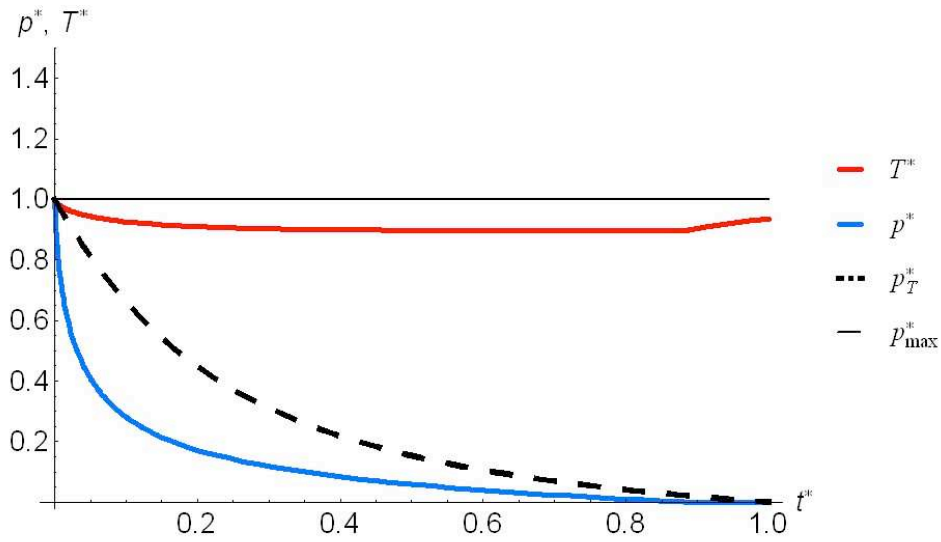
(a) Pressão e temperatura.



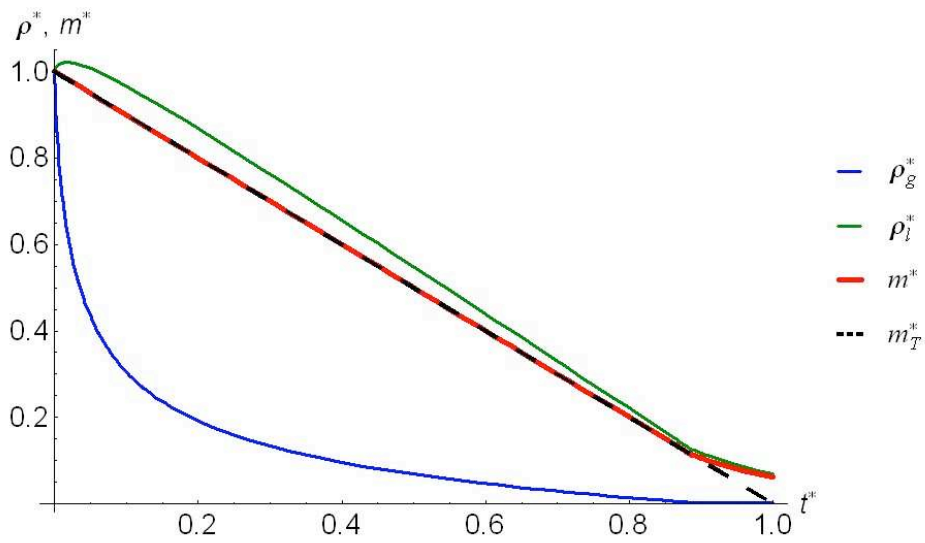
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.38: **Carga**,  $CR = 0.8405$ ,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 90\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) acompanha a curva de  $\rho_l^*$  (em verde), enquanto  $\rho_g^*$  (em azul) acompanha a pressão.



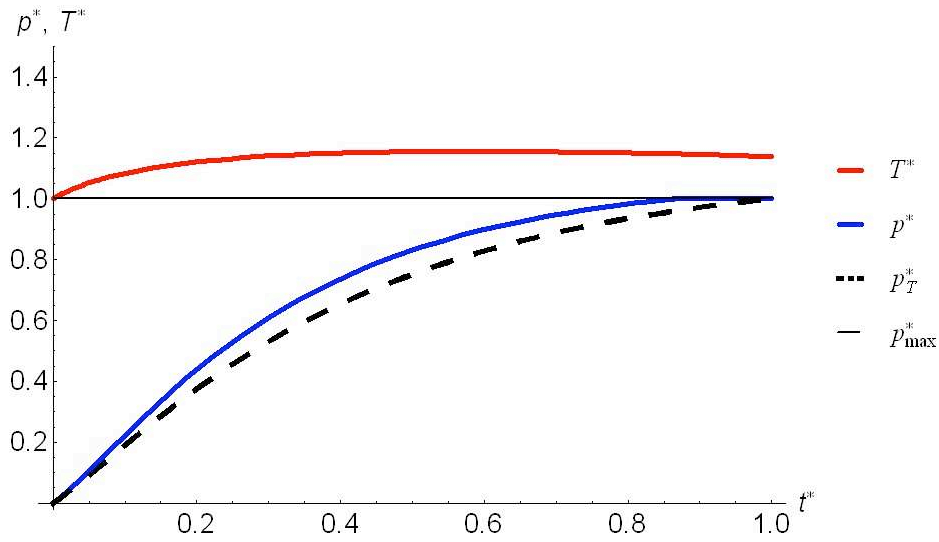
(a) Pressão e temperatura.



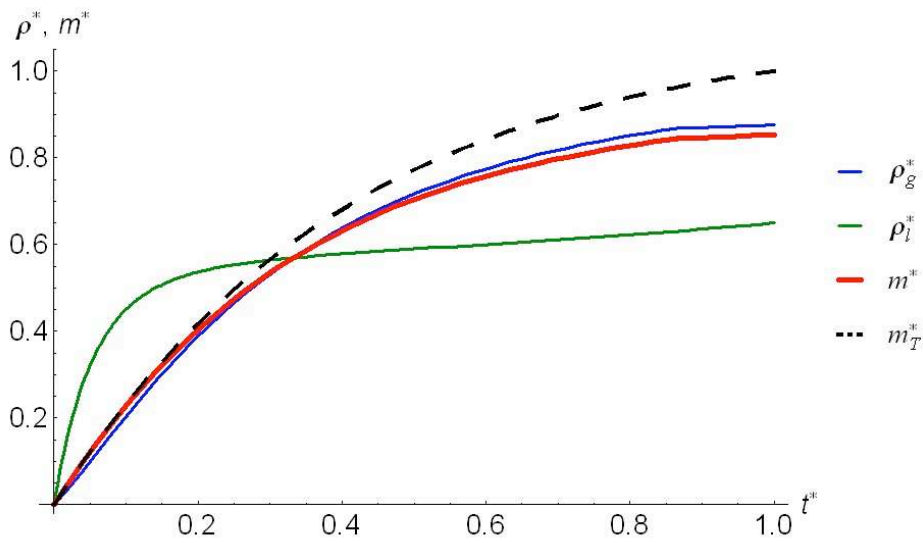
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.39: Descarga,  $CR = 0.9379$ ,  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 90\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) acompanha a curva de  $\rho_l^*$  (em verde), enquanto  $\rho_g^*$  (em azul) acompanha a pressão.



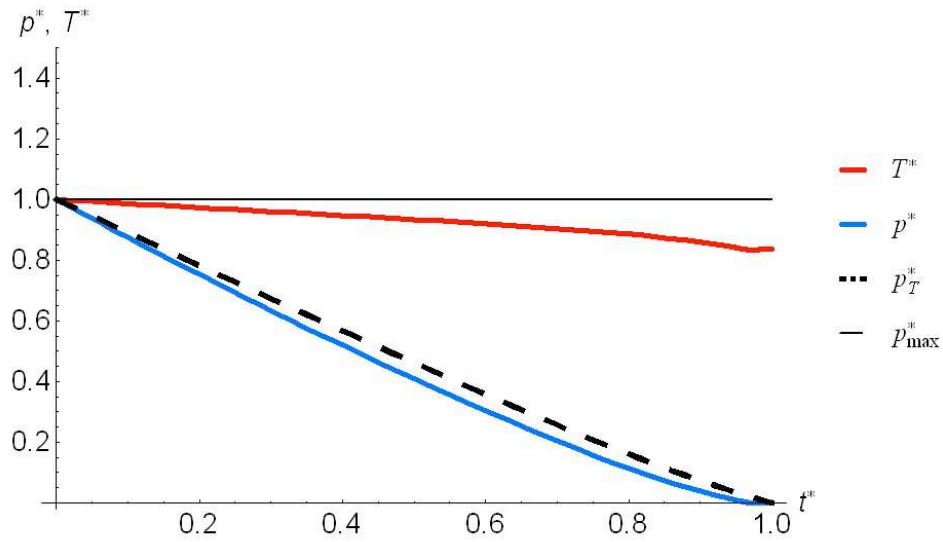
(a) Pressão e temperatura.



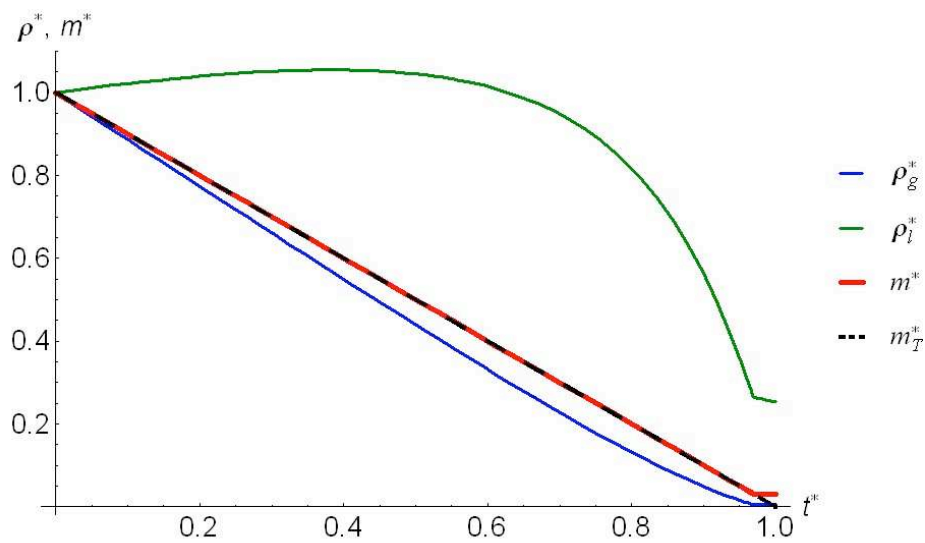
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.40: Carga,  $CR = 0.8528$ ,  $M_l^* = 0.1$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 10\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) acompanha a curva de  $\rho_g^*$  (em azul), que também acompanha a pressão.



(a) Pressão e temperatura.

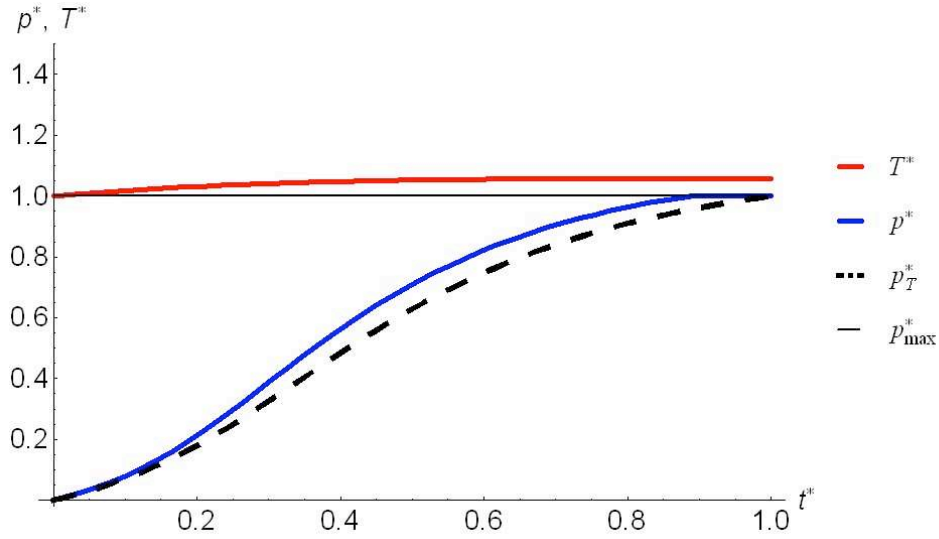


(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

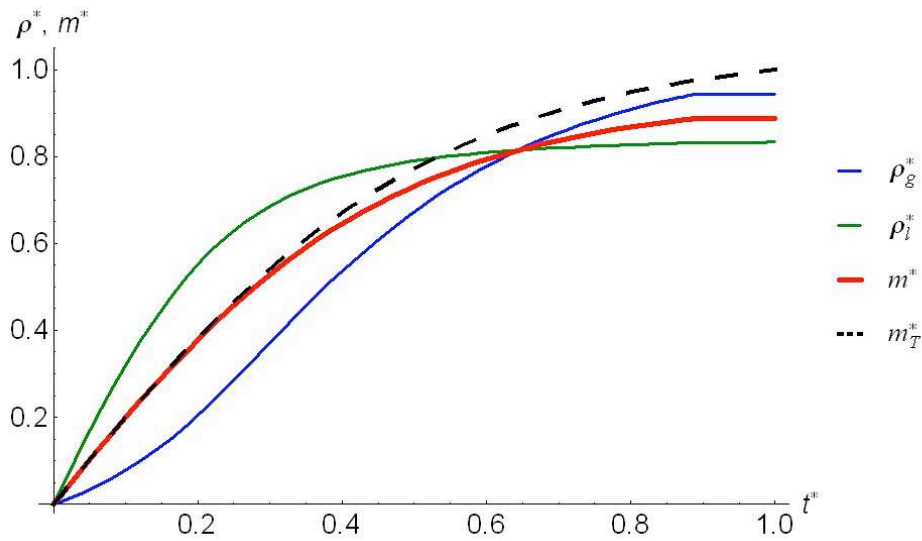
Fig. 5.41: **Descarga**,  $CR = 0.9701$ ,  $M_l^* = 0.1$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 1$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 10\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) acompanha a curva de  $\rho_g^*$  (em azul), que também acompanha a pressão.





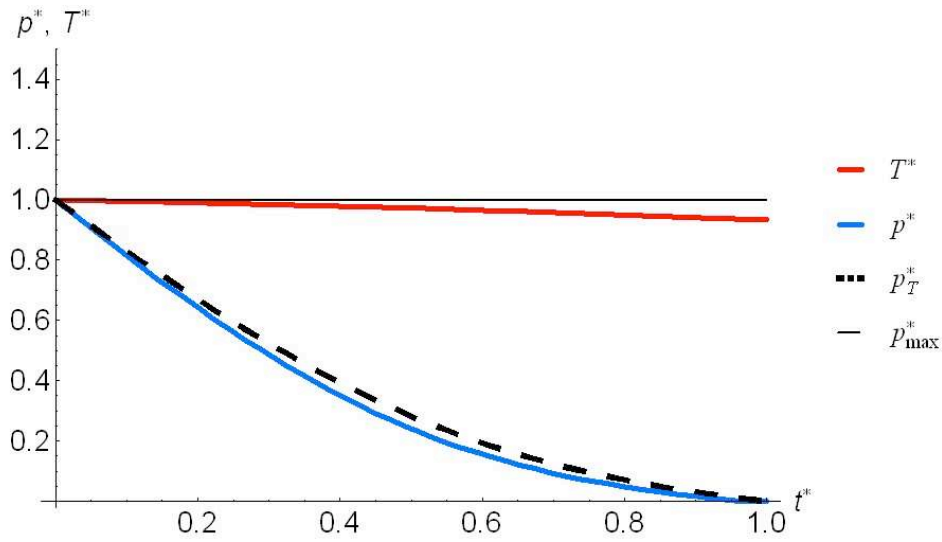
(a) Pressão e temperatura.



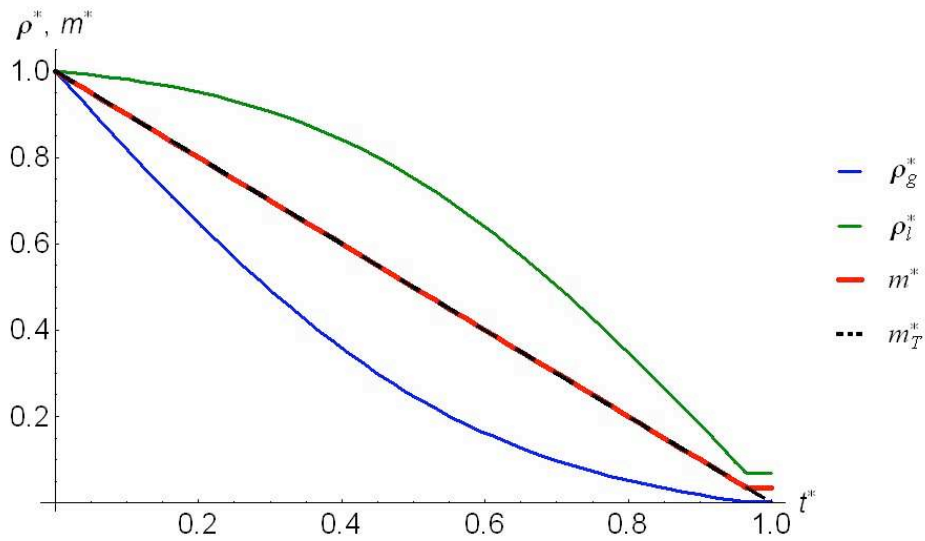
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.42: **Carga**,  $CR = 0.8884$ ,  $M_l^* = 0.5$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 50\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) está equidistante as curvas de  $\rho_l^*$  (em verde) e  $\rho_g^*$  (em azul), que também acompanha a pressão.



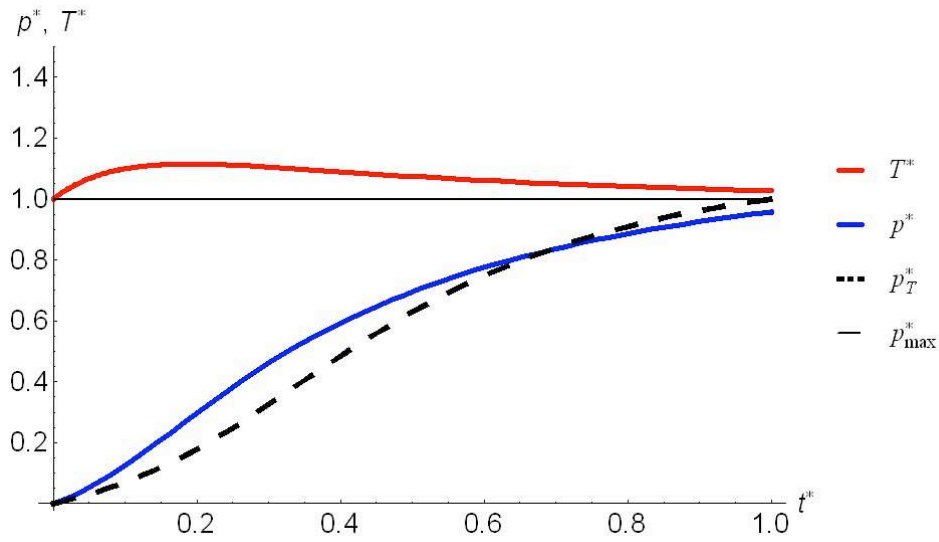
(a) Pressão e temperatura.



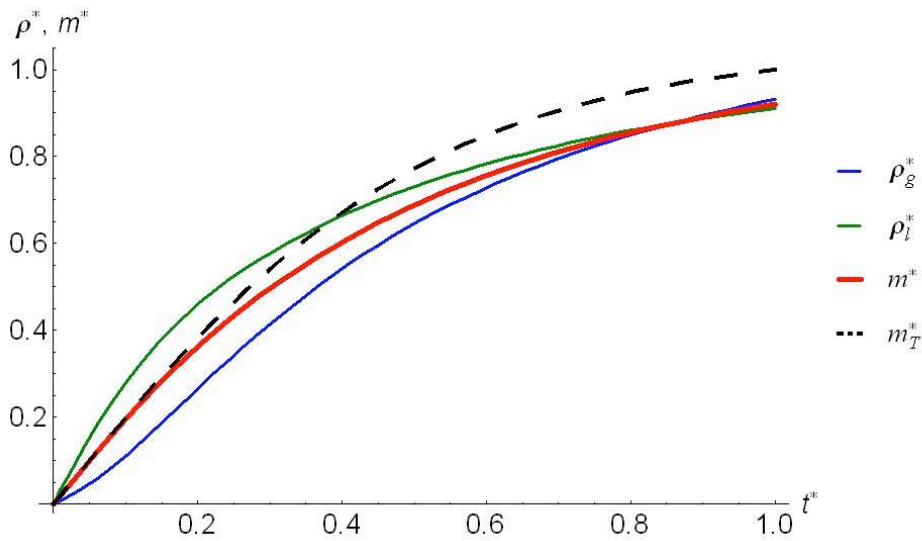
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.43: Descarga,  $CR = 0.9646$ ,  $M_l^* = 0.5$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 50\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) está equidistante as curvas de  $\rho_l^*$  (em verde) e  $\rho_g^*$  (em azul), que também acompanha a pressão.



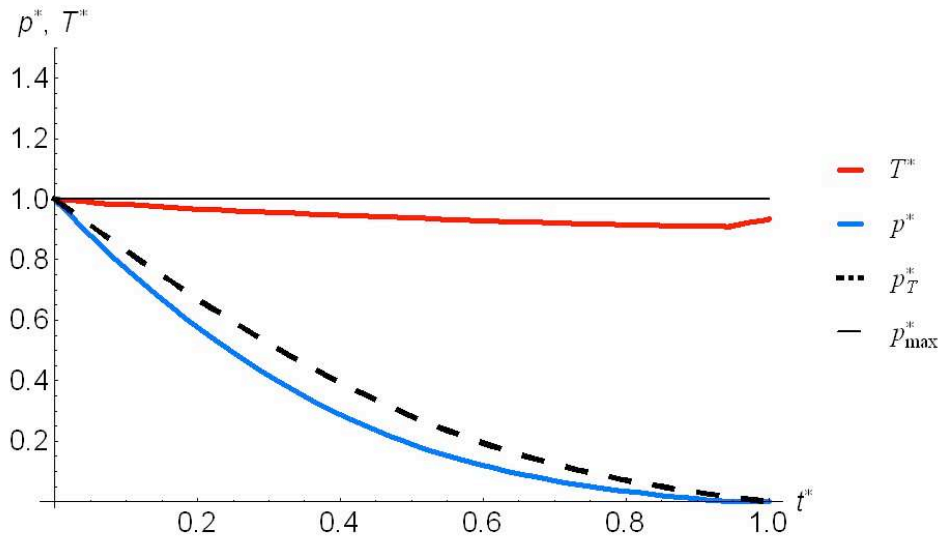
(a) Pressão e temperatura.



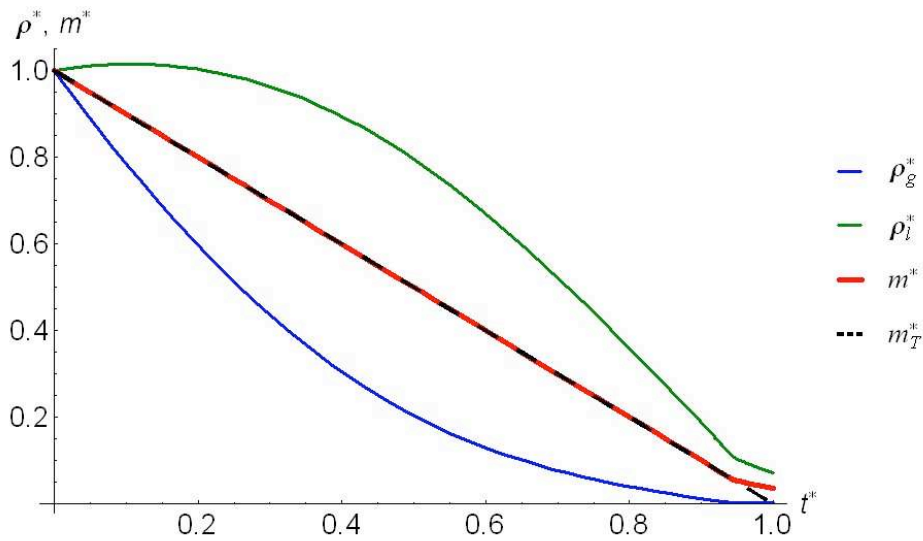
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.44: Carga,  $CR = 0.9207$ ,  $M_l^* = 0.5$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 50\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) está equidistante as curvas de  $\rho_l^*$  (em verde) e  $\rho_g^*$  (em azul), que também acompanha a pressão.



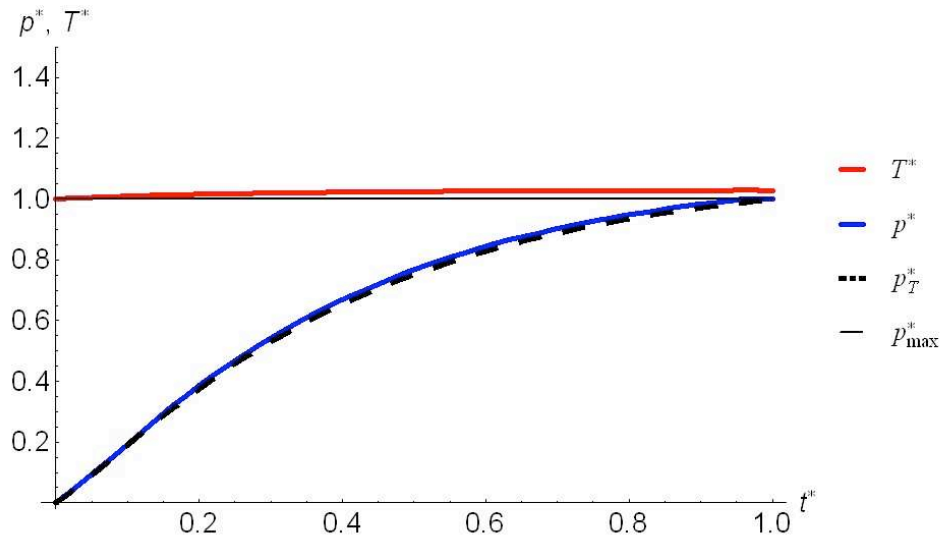
(a) Pressão e temperatura.



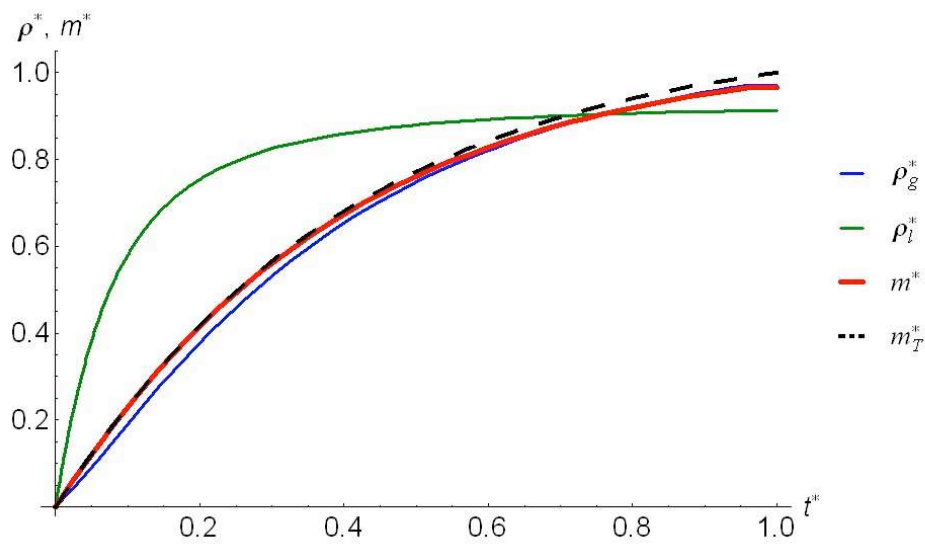
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.45: Descarga,  $CR = 0.9628$ ,  $M_l^* = 0.5$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 50\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) está equidistante as curvas de  $\rho_l^*$  (em verde) e  $\rho_g^*$  (em azul), que também acompanha a pressão.



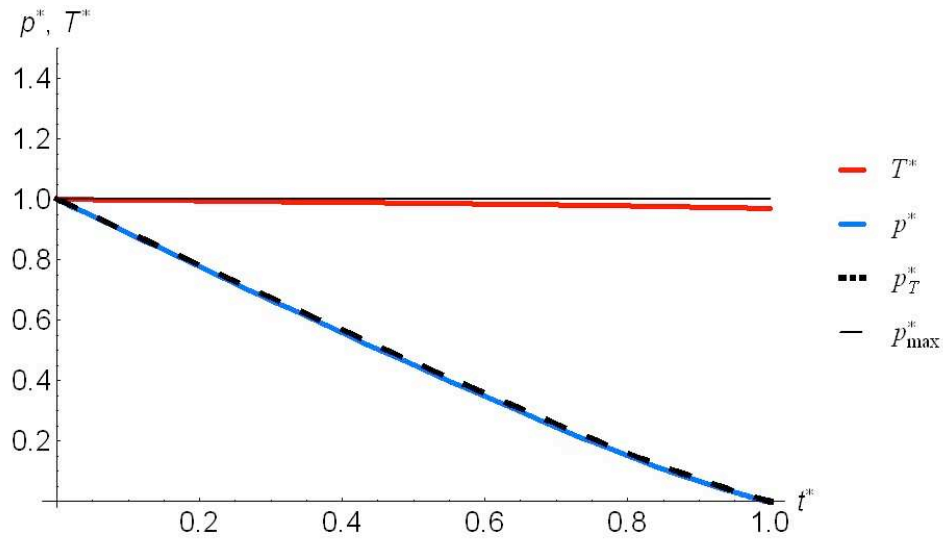
(a) Pressão e temperatura.



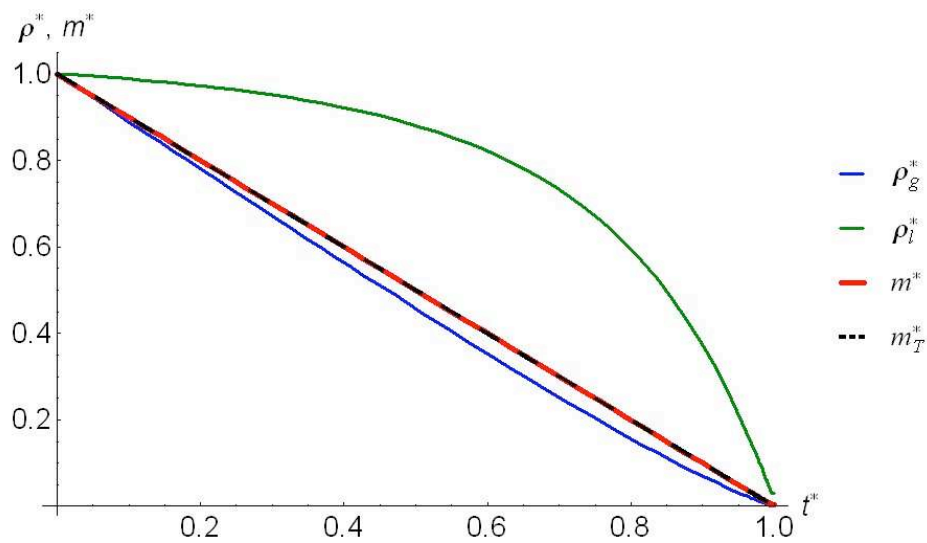
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.46: **Carga**,  $CR = 0.9654$ ,  $M_l^* = 0.1$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 10\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) acompanha a curva de  $\rho_g^*$  (em azul), que também acompanha a pressão.



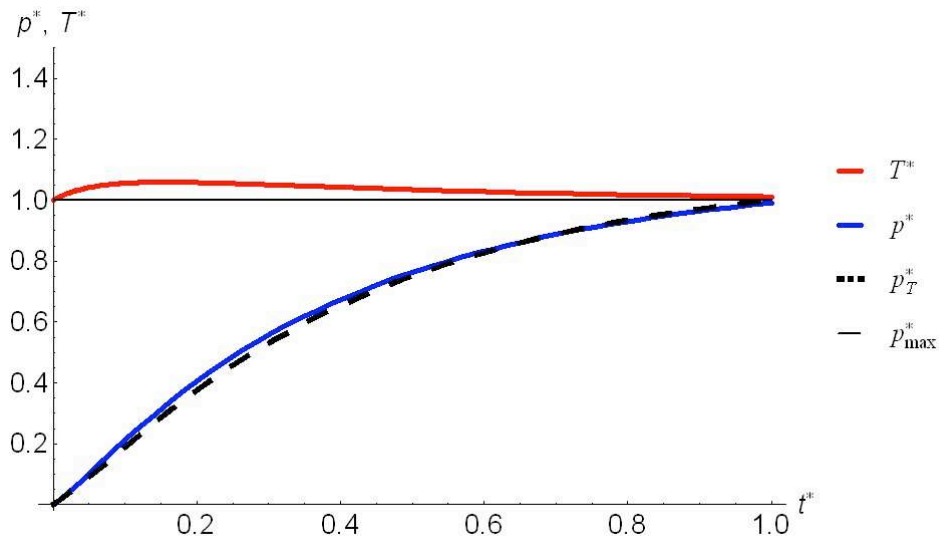
(a) Pressão e temperatura.



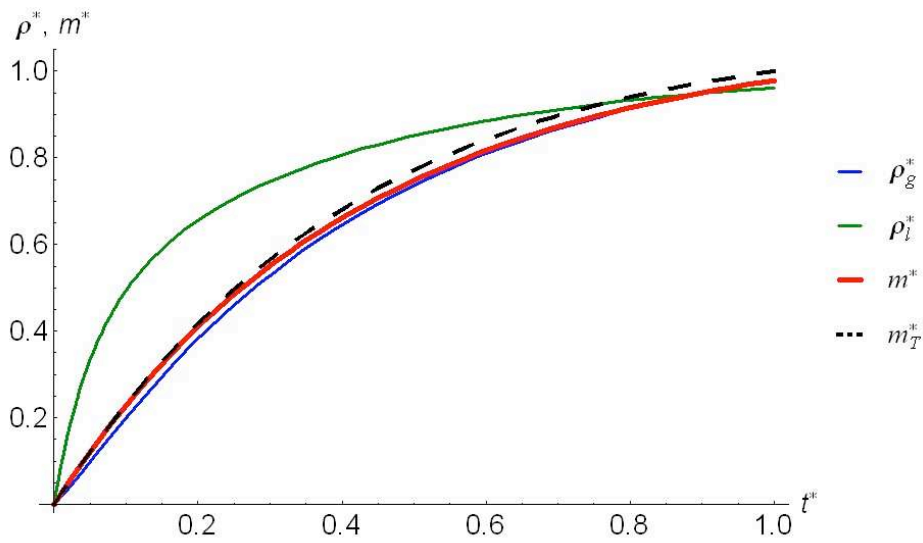
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.47: Descarga,  $CR = 0.9964$ ,  $M_l^* = 0.1$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 1$  e  $C^* = 10$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 10\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) acompanha a curva de  $\rho_g^*$  (em azul), que também acompanha a pressão.



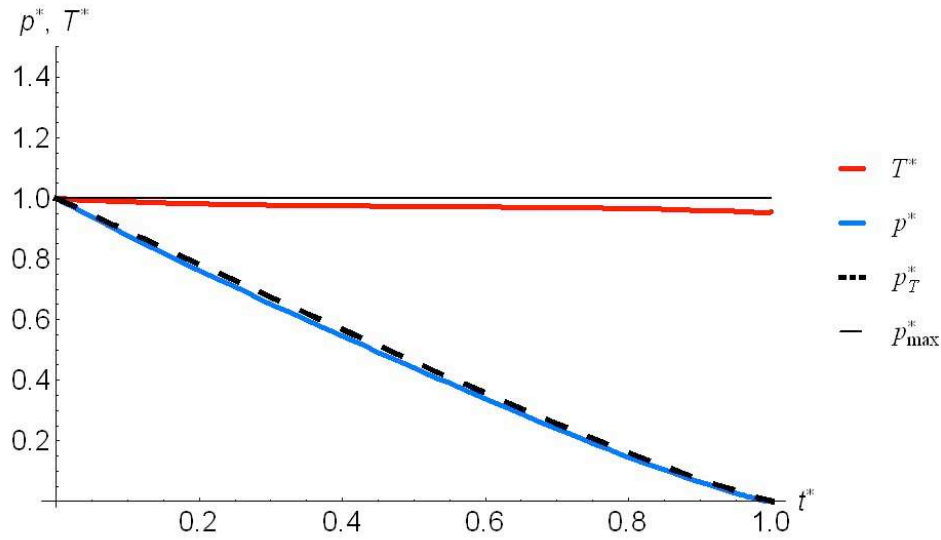
(a) Pressão e temperatura.



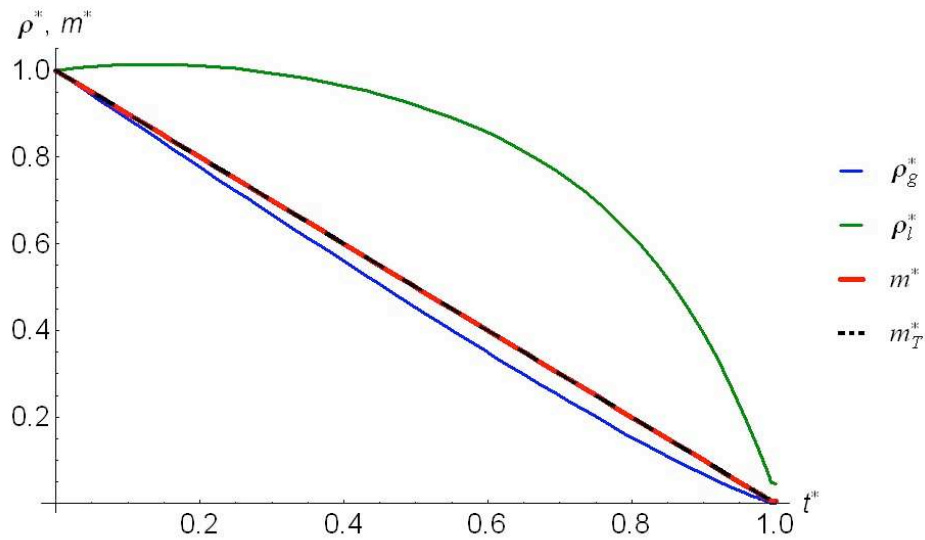
(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.48: **Carga**,  $CR = 0.9779$ ,  $M_l^* = 0.1$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 10\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) acompanha a curva de  $\rho_g^*$  (em azul), que também acompanha a pressão.



(a) Pressão e temperatura.



(b) Massa específica e massa acumulada no reservatório.

Fig. 5.49: Descarga,  $CR = 0.9943$ ,  $M_l^* = 0.1$ ,  $i_{sor}^* = 1.0$ ,  $H^* = 10$  e  $C^* = 1$ .

Devido a proporção de líquido ( $M_l^* = 10\%$ ) a curva de  $m^*$  (em vermelho) acompanha a curva de  $\rho_g^*$  (em azul), que também acompanha a pressão.



### 5.3 Análise da variação do Coeficiente de Rendimento

A seguir será avaliado o impacto sobre o desempenho do sistema, na descarga, representado pelo coeficiente de rendimento (CR) ocasionado pela variação da fração de líquido à carga máxima, calor de adsorção, capacidade térmica global e coeficiente de transferência de calor.

#### 5.3.1 Variação do CR com $C^*$ e $H^*$

Como pode ser observado na tabela 5.7 os valores de CR aumentam com  $C^*$  e  $H^*$  sendo mais severamente impactado pela combinação de baixo valores de ambos, pois neste caso na descarga o reservatório apresentaria queda de temperatura associada à baixa transferência de calor, como mostrado as variações de CR abaixo para  $M_l^* = 0.9$ ,  $i_{sor}^* = 1.5$ , extraídos das tabelas 5.1 e 5.2.

$M_l^* = 0.9$ $i_{sor}^* = 1.5$	$C^* = 1$	$C^* = 100$	$C^* = 1$	$C^* = 100$
Operação	Carga		Descarga	
$H^* = 10^4$	100%	100%	100%	100%
$H^* = 1$	<b>39%</b>	96%	<b>43%</b>	99%

Tab. 5.7: Variação do CR com o Coeficiente de Transferência de Calor e Capacidade Térmica Global

### 5.3.2 Variação do CR com $i_{sor}^*$

Quando calor de adsorção ( $i_{sor}^*$ ) aumenta, CR sofre redução,  $H^*$ , como mostrado na tabela 5.8 para  $M_l^* = 0.9$  e  $C^* = 5$  extraídos das tabelas 5.1 e 5.2.

$M_l^* = 0.9$ $C^* = 5$	$i_{sor}^* = 0.5$	$i_{sor}^* = 1.5$	$i_{sor}^* = 0.5$	$i_{sor}^* = 1.5$
Operação	Carga		Descarga	
$H^* = 10^4$	100%	100%	100%	100%
$H^* = 1$	76%	<b>62%</b>	89%	<b>72%</b>

Tab. 5.8: Variação do CR com o Calor de Adsorção

### 5.3.3 Variação do CR com $M_l^*$

- Variação da Fração de Líquido acumulado em função de  $H^*$ ,  $C^*$  mantido constante.

$i_{sor}^* = 1$ $C^* = 1$	$M_l^* = 0.1$	$M_l^* = 0.9$	$M_l^* = 0.1$	$M_l^* = 0.9$
Operação	Carga		Descarga	
$H^* = 10^4$	100%	100%	100%	100%
$H^* = 1$	85%	<b>45%</b>	97%	<b>53%</b>

Tab. 5.9: Variação de CR com Fração de Líquido acumulado e Coeficiente de Transferência de Calor

- Variação da Fração de Líquido acumulado em função de  $C^*$ ,  $H^*$  mantido constante.

$i_{sor}^* = 1$ $H^* = 1$	$M_l^* = 0.1$	$M_l^* = 0.9$	$M_l^* = 0.1$	$M_l^* = 0.9$
Operação	Carga		Descarga	
$C^* = 100$	100%	97%	100%	99%
$C^* = 1$	86%	<b>45%</b>	97%	<b>53%</b>

Tab. 5.10: Variação de CR com Fração de Líquido acumulado e Capacidade Térmica Global

## 5.4 Validação do método de cálculo

Finalizando as simulações será realizada uma comparação dos resultados obtidos com a metodologia de cálculo apresentada neste trabalho com os valores constantes em Mota et al. [5], no qual foi modelada a carga com metano de um cilindro de GNA de 50 litros, os dados utilizados pelo autor estão sumarizados na tabela 5.11.

Variável	Descrição	Valor	Unidade
$T_0$	Temperatura inicial	285	K
$p_{\min}$	Pressão mínima	0.1	Mpa
$p_{\max}$	Pressão máxima	3.5	Mpa
$\mathcal{V}$	Volume	0.050	m <sup>3</sup>
$c_{p_g}$	Calor específico da fase gasosa	2450	J/kg.K
$c_s$	Calor específico da fase sólida	650	J/kg.K
$i_{sor}$	Calor de adsorção	1.10	MJ/kg
$\epsilon$	Porosidade	0.72	
$m_w$	Massa do reservatório	13	kg
$\rho_b$	Massa específica aparente	410	kg/m <sup>3</sup>

Tab. 5.11: Valores extraídos de Mota et al. [5]

### Valores dos parâmetros adimensionais

Os quatro parâmetros adimensionais principais foram calculados para os valores constantes em Mota et al. [5], seus valores são os seguintes:

$M_l^* = 0,77$ , conforme a equação (3.80);

$i_{sor}^* = 1,58$ , conforme a equação (3.89);

$H^* = 0$  (*o processo foi considerado adiabático*);

$C^* = 3,13$ , conforme a equação (3.108).

Efetuada a simulação com os parâmetros adimensionais apresentados, obteve-se valor de  $T^*$  de 1.25, sendo  $T_0^*$  285K, o valor adimensional da temperatura corresponde a 81°C contra 79°C do trabalho citado.

O CR obtido na simulação foi de 0.54, no trabalho citado foi obtida quantidade de metano armazenado por unidade de volume de 3.6 kg/m<sup>3</sup>, dividindo este valor por 61.8 kg/m<sup>3</sup>, que é o valor de  $\Delta m_{max}$  calculado pela equação (3.79) se obtém um CR de 0.58. Assim considerando que ambos os valores são próximos, o método de cálculo deste trabalho é considerado adequado.

# Capítulo 6

## CONCLUSÕES

O modelo a parâmetros concentrados foi utilizado para a simulação do processo de carga e descarga de reservatório de GNA, as variáveis de processo foram adimensionadas para possibilitar um modelo genérico. Este modelo utilizado para apresenta analogias com método da efetividade - NTU utilizado na avaliação dos trocadores de calor, onde o NTU é o coeficiente de transferência de calor e a efetividade é a medida de desempenho máximo é dada pela operação isotérmica do reservatório.

Há diversos trabalhos publicados que abordam a questão da troca térmica, mas sempre voltados para uma configuração específica de tamanho de vaso, tipo de adsorvente e condições de troca térmica, o objeto do trabalho é de empreender uma avaliação da troca térmica.

Foram avaliadas 540 combinações de calor de adsorção, fração máxima de líquido, coeficiente de transferência de calor e capacidade térmica, para as operações de carga e descarga. Considerando que o calor de adsorção associado à fração de gás adsorvido determina a quantidade de calor a ser trocada com o meio externo, foi evidenciada a importância da capacidade térmica ao lado do coeficiente de transferência de calor, principalmente quando baixos valores ambos ocorrem simultaneamente com uma elevada fração de líquido, tornando necessária a troca de calor com meio externo.

Devido ao fato de empregar parâmetros concentrados o modelo é apropriado para processos lentos, isto é com baixos gradientes de temperatura e pressão.

Em futuros trabalhos empregando parâmetros distribuídos poderia ser avaliado o

papel das distribuições espaciais no coeficiente de rendimento, para diferentes fatores de aspecto, tendo como referência modelos a parâmetros concentrados isotérmicos.

Sugere-se um estudo teórico-experimental em escala de bancada, com medida e controle de pressão, temperatura e vazão, para comparar o desempenho de modelos experimentais de operações de carga e descarga com modelos isotérmicos a parâmetros concentrados.

# Capítulo 7

## Bibliografía

- [1] J. P. Barbosa Mota, A. E. Rodrigues, E. Saadjan, and D. Tondeur. Dynamics of natural gas adsorption storage system employing activated carbon. *Carbon*, 35(9):1259–1270, 1997.
- [2] Saeid Mokhatab, William A. Poe, and James G. Speight. *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*. Gulf Professional Publishing, 1st edition, 2006.
- [3] J. Wegrzyn and M. Gurevich. Adsorbent storage of natural gas. *Applied Energy*, 55(2):71–83, Oct 1996.
- [4] D. Do Duong. *Adsorption analysis: equilibria and kinetics*. Imperial College Press, 1st edition, 1998.
- [5] J. P. Barbosa Mota, A. E. Rodrigues, E. Saadjan, and D. Tondeur. Charge dynamics of methane adsorption storage system: intraparticle diffusional effects. *Adsorption*, 3:117–125, 1997.
- [6] US Energy Information Administration. *International Energy Outlook 2008*. Government Printing Office, 2008.
- [7] B. Paláncz. Analysis of solar-dehumidification drying. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 27(5):647–655, 1984.
- [8] S. Matsumoto and D. C. T. Pei. A mathematical analysis of pneumatic drying of

- grains – I. Constant drying rate. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 27(6):843–849, 1984.
- [9] S. Matsumoto and D. C. T. Pei. A mathematical analysis of pneumatic drying of grains – II. Falling rate drying. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 27(6):851–855, 1984.
- [10] N. Subramanyam, M. P. Maiya, and S. Srinivasa Murthy. Application of desiccant wheel to control humidity in air-conditioning systems. *Applied Thermal Engineering*, 24:2777–2788, 2004.
- [11] P. Gandhidasan, Abdulghani A. Al-Farayedhi, and Ali A. Al-Mubarak. Dehydration of natural gas using solid desiccants. *Energy*, 26:855–868, 2000.
- [12] Kangas Juhani and Ryösä Hannu. The analysis of reduced sulphur gases in ambient air of workplaces. *Chemosphere*, 17(5):905–914, 1988.
- [13] Pietro Mazzei, Francesco Minichiello, and Daniele Palma. Hvac dehumidification systems for thermal comfort: a critical review. *Applied Thermal Engineering*, 25:677–707, 2005.
- [14] H. E. Gad, A. M. Hamed, and I. I. El-Sharkawy. Application of a solar desiccant/collector system for water recovery from atmospheric air. *Renewable Energy*, 22(4):541–556, 2001.
- [15] S. Sircar, T. C. Golden, and M. B. Rao. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon*, 34(1):1–12, 1996.
- [16] Ch Mostofizadeh and C. Kulick. Use of a new type of heat transformer in process industry. *Applied Thermal Engineering*, 18:857–874, 1998.
- [17] S. J. Gregg and K. S. W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London, UK, 2nd edition, 1982.
- [18] J. Wegrzyn, Wiesmann H., and T. Lee. Low pressure storage of natural gas on activated carbon. *NASA STI/Recon Technical Report N*, 94:11, 1992.



- [19] *ISO 6976, Natural Gas Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition.* International Organization for Standardization, 1995.
- [20] Düren T., Sarkisov L., Yaghi O.M., and Snurr R.Q. Design of new materials for methane storage. *Langmuir*, 20(7):2683–2689, 2004.
- [21] T. A. Brady, M. Rostam-Abadi, and M. J. Rood. Applications for activated carbons from waste tires: natural gas storage and air pollution control. *Gas Separation Purification*, 10(2):97–102, 1996. Carbon-Based Materials.
- [22] Hui Wu, Wei Zhou, and Taner Yildirim. High-capacity methane storage in metal-organic frameworks m2(dhtp): The important role of open metal sites. *American Chemical Society*, Article ASAP:7, Mar 2009.
- [23] Kimberly R. Matranga, Alan L. Myers, and Eduardo D. Glandt. Storage of natural gas by adsorption on activated carbon. *Chemical engineering science*, 47(7):1569–1579, 1992.
- [24] D. D. Do. Dynamics of a semi-batch adsorber with constant molar supply rate: a method for studying adsorption rate of pure gases. *Chemical Engineering Science*, 50(3):549 – 553, 1995.
- [25] k. J. Chang and O. Talu. Behavior and experimental performance of adsorptive natural gas storage cylinders during discharge. *Applied Thermal Engineering*, 16: 359–374, 1996.
- [26] J. Alcañiz-Monge, M. A. de la Casa-Lillo, D. Cazorla-Amoros, and A. Linares-Solano. Methane storage in activated carbon fibres. *Carbon*, 35(2):291–297, 1997.
- [27] J. P. Barbosa Mota. Impact of gas composition on natural gas storage by adsorption. *AIChE Journal*, 45(5):986–996, 1999.
- [28] J. U. Keller, F. Dreisbach, H. Rave, R. Staudt, and M. Tomalla. Measurement of gas mixture adsorption equilibria of natural gas compounds on microporous sorbents. *Adsorption*, 5(3):199–214, May 1999.

- [29] L. L. Vasiliev, L.E. Kanonchik, D.A. Mishkinis, and M.I. Rabetsky. Adsorbed natural gas storage and transportation vessels. *International Journal of Thermal Sciences*, 39:1047–1055, 2000.
- [30] S. Biloe, V. Goetz, and S. Mauran. Characterization of adsorbent composite blocks for methane storage. *Carbon*, 39(11):1653–1662, 2001.
- [31] S. Biloe, V. Goetz, and A. Gulliot. Optimal design for activated carbon for and adsorbed natural gas storage system. *Carbon*, 40:1295–1308, 2002.
- [32] X.D. Yang, Q.R. Zheng, A.Z. Gu, and X.S. Lu. Experimental studies of the performance of adsorbed natural gas storage system during discharge. *Applied Thermal Engineering*, 25(4):591 – 601, 2005.
- [33] O. Pupier, V. Goetz, and R. Fiscal. Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage. *Chemical Engineering and Processing*, 44(1):71 – 79, 2005.
- [34] Z. W. Zhou. Thermal analysis of slow discharge from a pressurized natural gas storage tank. *Applied Thermal Engineering*, 17(11):1099–1110, Nov 1997.
- [35] *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems, with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, 1994. Pure and Applied Chemistry, Vol. 66, No. 8, pp. 1739-1758.
- [36] *Recommendations for the Characterization of Porous Solids*. IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry, 1985. Pure and Applied Chemistry, Vol. 57, No. 4, pp. 603-619.
- [37] Walter J. Weber and Edward H. Smith. Simulation and design models for adsorption processes. *Environmental Science & Technology*, 21(11):1040–1050, 1987.
- [38] Roman E. Maeder. *Computer Science with Mathematica*. Cambridge University Press, London, UK, 1st edition, 2000.
- [39] M. Necati Ozisik. *Heat Conduction*. Wiley-Interscience, 2nd edition, 1993.
- [40] *Engineering Data Book*. GPSA, Tulsa, Oklahoma, 2004. 12th ed., pp. 821.

# APÊNDICES

## 7.1 Algoritmo de solução numérica

```
Needs['PlotLegends']
SetOptions[Legend, LegendShadow → None, LegendBorder → None, LegendSize → 0.5,
LegendBorderSpace → 0];
myStyle//Clear
myStyle[]:={Medium}
myStyle[a_]:=Style[a, myStyle[]]
myStyle[a_...{a_...}]:=myStyle/@{a}
SetOptions[{Plot, ListPlot, DiscretePlot}, BaseStyle → myStyle[]];
```

### Funções de Cálculo

#### Fase gasosa (gás ideal)

Funções para o cálculo de  $\rho_g$  (dimensional) e suas derivadas (dimensionais):

$$\text{Calc}\rho_g\text{Dim}[T_-, p_-]:=p/(RT)$$

$$\text{CalcD}\rho_g\text{DTDim}[T_-, p_-]:=-p/(RT^2)$$

$$\text{CalcD}\rho_g\text{DpDim}[T_-, p_-]:=1/(RT)$$

Funções para o cálculo de  $\rho_g$  (adimensional) e suas derivadas (adimensionais):

$$\text{Calc}\rho_{sg}[T_s_-, p_s_-]:=p_s/T_s + ((1 - T_s)/T_s) * p_{min}/(p_{max} - p_{min})$$

$$\text{CalcD}\rho_{sg}\text{DTs}[T_s_-, p_s_-]:=-(p_s + p_{min}/(p_{max} - p_{min}))/T_s^2$$

$$\text{CalcD}\rho_{sg}\text{Dps}[T_s_-, p_s_-]:=1/T_s$$

#### Fase adsorvida (Langmuir)

```

CalcqLangmuirDim[T_, p_] := Module[{qm, b},
qm = 55920 T-2.3; (* Temperature in Kelvin, pressure in Pa *)
b = 1.0863 * 10-7 Exp[806/T];
qm(b * p / (1 + b * p))]

```

```

CalcρlDim[T_, p_] := Module[{q},
q = CalcqLangmuirDim[T, p];
q * ρb]

```

```

Calcρsl[Ts_, ps_] := Module[{T, p, qmin, qmax},
T = Ts * T0;
p = ps * (pmax - pmin) + pmin;
qmax = CalcqLangmuirDim[T0, pmax];
qmin = CalcqLangmuirDim[T0, pmin]; (* Independent of bed density *)
(CalcqLangmuirDim[T, p] - qmin) / (qmax - qmin)]

```

```

CalcDρslDps[Ts_, ps_] := Module[{T, p, qm, b, qmax, qmin},
T = Ts * T0;
p = ps * (pmax - pmin) + pmin;
qmax = CalcqLangmuirDim[T0, pmax];
qmin = CalcqLangmuirDim[T0, pmin];
qm = 55920 T-2.3;
b = 1.0863 * 10-7 Exp[806/T];
1 / (qmax - qmin) qm * b (pmax - pmin) / (1 + b * p)2]

```

```

CalcDρslDTs[Ts_, ps_] :=
Module[{c1 = 55920, c2 = -2.3, c3 = 1.0863 * 10-7, c4 = 806, T, p, qm, b, dqmdT, dbdT,
qmin, qmax},
T = Ts * T0;

```

$$\begin{aligned}
 p &= ps * (pmax - pmin) + pmin; \\
 qmax &= \text{CalcqLangmuirDim}[T0, pmax]; \\
 qmin &= \text{CalcqLangmuirDim}[T0, pmin]; \\
 qm &= c1 * T^{c2}; \\
 b &= c3 * \text{Exp}[c4/T]; \\
 dqmdT &= c1 * c2 * T^{c2-1}; \\
 dbdT &= -c3 * c4 * \text{Exp}[c4/T] / T^2; \\
 T0 * p / (qmax - qmin) * (qm * dbdT + dqmdT * b(1 + b * p)) / (1 + b * p)^2
 \end{aligned}$$

### Funções para solução das equações de balanço

Solução em operação real (com variação de temperatura):

```

SolveGNA1[Mls_, mdtsg_, Cs_, Hs_, isor_, TsZero_, psZero_] :=
Module[{Mgs = 1 - Mls, e1, e2, ρsg, ρsl, γ1, γ2, γ3, γ4, k = 1.3, cps = 1.},
γ1 = CalcDρsgDTs[Ts[ts], ps[ts]];
γ2 = CalcDρsgDps[Ts[ts], ps[ts]];
γ3 = CalcDρslDTs[Ts[ts], ps[ts]];
γ4 = CalcDρslDps[Ts[ts], ps[ts]];
ρsg = Calcρsg[Ts[ts], ps[ts]];
ρsl = Calcρsl[Ts[ts], ps[ts]];
(*Equação da massa *)
e1 = (Mgsγ1 + Mlsγ3)Ts'[ts] + (Mgsγ2 + Mlsγ4)ps'[ts] == mdtsg;
(*Equação da energia *)
e2 = (Mgsρsg + cpsMlsρsl + Cs)Ts'[ts] ==
-Hs(Ts[ts] - 1) + (k - 1)/kps'[ts] + Mlisor(γ3Ts'[ts] + γ4ps'[ts]);

(* Solução do Sistema *)
NDSolve[{e1, e2, Ts[0] == TsZero, ps[0] == psZero}, {Ts[ts], ps[ts]}, {ts, 0, 1}][[1]]
]

```

Solução para operação isotérmica:

```
Clear[SolveGNAisoT1];
SolveGNAisoT1[Mls_, mdtsg_, psZero_] :=
Module[{Mgs = 1 - Mls, e1,  $\gamma$ 2,  $\gamma$ 4},
 $\gamma$ 2 = CalcD $\rho$ sgDps[1, ps[ts]];
 $\gamma$ 4 = CalcD $\rho$ slDps[1, ps[ts]];
(*Equação da massa *)
e1 = (Mgs $\gamma$ 2 + Mls $\gamma$ 4)ps'[ts] == mdtsg;
(* Solução do Sistema *)
NDSolve[{e1, ps[0] == psZero}, ps[ts], {ts, 0, 1}][[1]]
]
```

Funções para a vazão de entrada e saída (safety shut-off)

Funções de salto (quase um degrau) para carga e descarga.

```
saltocarga[ps_,  $\alpha$ _:10^8]:=1/2 - ArcTan[ $\alpha$ (ps - 1)]/ $\pi$ 
saltodescarga[ps_,  $\alpha$ _:10^8]:= - 1/2 - ArcTan[ $\alpha$ ps]/ $\pi$ 
Plot[saltocarga[ps], {ps, 0, 2}, PlotRange  $\rightarrow$  {-1.1, 1.1}, AxesOrigin  $\rightarrow$  {0, -.25}]
Plot[saltodescarga[ps], {ps, -2, 2}, PlotRange  $\rightarrow$  {-1.1, 0.1}, AxesOrigin  $\rightarrow$  {- .2, -1.1}]
```

Funções simular processos de carga e descarga

Carga e descarga reais em função de pressão de entrada (carga) e saída (descarga)

```
SolveGNACargaPin1[Mls_, Cs_, Hs_, isor_,  $\alpha$ s_, psin_] :=
If[psin > 1,
SolveGNA1[Mls,  $\alpha$ s(psine - ps[ts])saltocarga[ps[ts]], Cs, Hs, isor, 1, 0],
SolveGNA1[Mls,  $\alpha$ s(psine - ps[ts]), Cs, Hs, isor, 1, 0]]
```

SolveGNADescargaPout1[Mls<sub>-</sub>, Cs<sub>-</sub>, Hs<sub>-</sub>, isor<sub>-</sub>,  $\alpha$ s<sub>-</sub>, psout<sub>-</sub>]:=

If[psout < 0,

SolveGNA1[Mls,  $\alpha$ s(ps[ts] – psout)saltodescarga[ps[ts]], Cs, Hs, isor, 1, 1],

SolveGNA1[Mls,  $\alpha$ s(ps[ts] – psout), Cs, Hs, isor, 1, 1]]

Carga e descarga isotérmicas em função de pressão de entrada (carga) e saída (descarga)

SolveGNACargaPinisoT1[Mls<sub>-</sub>,  $\alpha$ s<sub>-</sub>, psin<sub>-</sub>]:=

If[psin > 1,

SolveGNAisoT1[Mls,  $\alpha$ s(ps[ts] – psin)saltocarga[ps[ts]], 0],

SolveGNAisoT1[Mls,  $\alpha$ s(ps[ts] – psin), 0]]

SolveGNADescargaPoutisoT1[Mls<sub>-</sub>,  $\alpha$ s<sub>-</sub>, psout<sub>-</sub>]:=

If[psout < 0,

SolveGNAisoT1[Mls,  $\alpha$ s(ps[ts] – psout)saltodescarga[ps[ts]], 1],

SolveGNAisoT1[Mls,  $\alpha$ s(ps[ts] – psout), 1]]

Carga e descarga reais utilizando vazões de entrada (carga) e saída (descarga) constantes:

SolveGNACargaVazãoCte1[Mls<sub>-</sub>, Cs<sub>-</sub>, Hs<sub>-</sub>, isor<sub>-</sub>]:=

SolveGNA1[Mls, saltocarga[ps[ts]], Cs, Hs, isor, 1, 0]

SolveGNADescargaVazãoCte1[Mls<sub>-</sub>, Cs<sub>-</sub>, Hs<sub>-</sub>, isor<sub>-</sub>]:=

SolveGNA1[Mls, saltodescarga[ps[ts]], Cs, Hs, isor, 1, 1]

Carga e descarga isotérmicas utilizando vazões de entrada (carga) e saída (descarga) constantes:

SolveGNACargaVazãoCteisoT1[Mls<sub>-</sub>]:=

```
SolveGNAisoT1[Msl, saltocarga[ps[ts]], 0]
SolveGNADescargaVazãoCteisoT1[Msl_] :=
SolveGNAisoT1[Msl, saltodescarga[ps[ts]], 1]
```

### Funções para calcular o coeficiente de rendimento térmico (CR)

```
CalcCRCarga1[Msl_, Ts1_, ps1_, psisoT1_] := Module[{Msg = 1 - Msl, ΔMsreal, ΔMsisoT},
ΔMsreal = (Msg * Calcρsg[Ts1, ps1] + Msl * Calcρsl[Ts1, ps1]);
ΔMsisoT = (Msg * Calcρsg[1, psisoT1] + Msl * Calcρsl[1, psisoT1]);
ΔMsreal/ΔMsisoT
]
```

```
CalcCRDescarga1[Msl_, Ts1_, ps1_, psisoT1_] := Module[{Msg = 1 - Msl, ΔMsreal, ΔMsisoT},
ΔMsreal = 1 - (Msg * Calcρsg[Ts1, ps1] + Msl * Calcρsl[Ts1, ps1]);
ΔMsisoT = 1 - (Msg * Calcρsg[1, psisoT1] + Msl * Calcρsl[1, psisoT1]);
ΔMsreal/ΔMsisoT
]
```

Função completa que faz a solução e calcula CR para a descarga com vazão constante:

```
CalcCRDescargaVazãoCte1[Msl_, Cs_, Hs_, isor_] :=
Module[{sol, solisoT, Tsol, psol, psolisoT},
solisoT = SolveGNADescargaVazãoCteisoT1[Msl];
sol = SolveGNADescargaVazãoCte1[Msl, Cs, Hs, isor];
{Tsol, psol} = {Ts[ts], ps[ts]}/.sol;
psolisoT = ps[ts]/.solisoT;
CalcCRCarga1[Msl, Tsol, psol, psolisoT]/.ts → 1.
]
```



Função completa que faz a solução e calcula CR para a descarga com a pressão de saída dada:

```

CalcCRDescargaPout1[Msl_, Cs_, Hs_, isor_,  $\alpha$ s_, psout_] :=
Module[{sol, solisoT, Tsol, psol, psolisoT},
solisoT = SolveGNADescargaPoutisoT1[Msl,  $\alpha$ s, psout];
sol = SolveGNADescargaPout1[Msl, Cs, Hs, isor,  $\alpha$ s, psout];
{Tsol, psol} = {Ts[ts], ps[ts]}/.sol;
psolisoT = ps[ts]/.solisoT;
CalcCRDescarga1[Msl, Tsol, psol, psolisoT]/.ts  $\rightarrow$  1.
]

```

Função completa que faz a solução e calcula CR para a carga com a pressão de entrada dada:

```

CalcCRCargaPin1[Msl_, Cs_, Hs_, isor_,  $\alpha$ s_, psin_] :=
Module[{sol, solisoT, Tsol, psol, psolisoT},
solisoT = SolveGNACargaPinisoT1[Msl,  $\alpha$ s, psin];
sol = SolveGNACargaPin1[Msl, Cs, Hs, isor,  $\alpha$ s, psin];
{Tsol, psol} = {Ts[ts], ps[ts]}/.sol;
psolisoT = ps[ts]/.solisoT;
CalcCRCarga1[Msl, Tsol, psol, psolisoT]/.ts  $\rightarrow$  1.
]

```

### Demais Funções

Função para calcular  $m^*$ :

```

Calcms[Msl_, Ts_, ps_] := (1 - Msl) * Calc $\rho$ sg[Ts, ps] + Msl * Calc $\rho$ sl[Ts, ps]

```

Função para calcular  $\alpha^*$  para que o reservatório atinga a carga máxima em  $t = t_f$

com um processo isotérmico:

```

Calc $\alpha$ s[MslVal_, psinVal_] := Module[{funcCargaisoT,  $\alpha$ s},
funcCargaisoT[ $\alpha$ s_?NumericQ, Msl_?NumericQ, pin_:1] :=
ps[ts]/.SolveGNACargaPinisoT1[Msl,  $\alpha$ s, pin]/.ts  $\rightarrow$  1;
 $\alpha$ s/.FindRoot[funcCargaisoT[ $\alpha$ s, MslVal, psinVal] == 1, { $\alpha$ s, .5, 1}]
]

```

E a versão que calcula CR com  $\alpha^*$  automaticamente:

```

CalcCRCargaPinAuto $\alpha$ s1[Msl_, Cs_, Hs_, isor_, psin_] :=
Module[{sol, solisoT, Tsol, psol, psolisoT,  $\alpha$ s},
 $\alpha$ s = Calc $\alpha$ s[Msl, psin];
solisoT = SolveGNACargaPinisoT1[Msl,  $\alpha$ s, psin];
sol = SolveGNACargaPin1[Msl, Cs, Hs, isor,  $\alpha$ s, psin];
{Tsol, psol} = {Ts[ts], ps[ts]}/.sol;
psolisoT = ps[ts]/.solisoT;
CalcCRCarga1[Msl, Tsol, psol, psolisoT]/.ts  $\rightarrow$  1.
]

```

## Cálculos com dados numéricos

Solução para carga pressão de entrada especificada

```

{pmax = 4 * 106, pmin = 0.1 * 106, T0 = 273.15 + 25, R = 518};
{MslVal = .9, CsVal = 1, HsVal = 10, isorsVal = 1, psinVal = 1.1};
 $\alpha$ sVal = Calc $\alpha$ s[MslVal, psinVal]
1.44698

```

```

solisoT1 = SolveGNACargaPinisoT1[MslVal,  $\alpha$ sVal, psinVal]

```

```
sol1 = SolveGNACargaPin1[MslVal, CsVal, HsVal, isorsVal,  $\alpha$ sVal, psinVal]
```

```
{Tsol1, psol1} = {Ts[ts], ps[ts]}/.sol1;
```

```
psolisoT1 = ps[ts]/.solisoT1;
```

```
{ps[ts] → InterpolatingFunction[{{0., 1.}}, <>][ts]}
```

```
{Ts[ts] → InterpolatingFunction[{{0., 1.}}, <>][ts],
```

```
ps[ts] → InterpolatingFunction[{{0., 1.}}, <>][ts]}
```

```
Plot[{Tsol1, psol1, psolisoT1, 1}, {ts, 0, 1}, PlotRange → {-.02, 1.5},
```

```
PlotStyle → {Red, Blue, Green, {Black, Dashing[.01]}}, AxesLabel → {'t*', 'p*', T*},
```

```
PlotLegend → myStyle ['T*', 'p*', 'p_T*', 'p_max*'], LegendPosition → {.9, -.2}]
```

```
Plot[{Calc $\rho$ sg[Tsol1, psol1], Calc $\rho$ sl[Tsol1, psol1], Calcms[MslVal, Tsol1, psol1],
```

```
Calcms[MslVal, 1, psolisoT1]}, {ts, 0, 1}, PlotRange → {-.02, 1.05},
```

```
PlotStyle → {Red, Green, Blue, {Black, Dashed}}, AxesLabel → {'t*', None},
```

```
PlotLegend → myStyle [' $\rho_g^*$ ', ' $\rho_l^*$ ', 'm*', 'm_T*'], LegendPosition → {.9, -.2}]
```

```
CalcCRCargaPin1[MslVal, CsVal, HsVal, isorsVal,  $\alpha$ sVal, psinVal]
```

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)