

## ESTUDO DE MATERIAIS ADSORVENTES PARA O ARMAZENAMENTO DE GÁS NATURAL VEICULAR

Rojas, L. O. A.<sup>1</sup>; Dantas, J. H. A.<sup>1</sup>; Lobato, L. C.<sup>1</sup>; Oliveira, A. K. C.<sup>2</sup>; Moraes, C.<sup>3</sup>; Souza, J. R.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Tecnologias do Gás. Avenida Capitão-Mor Gouveia, 1480. Lagoa Nova.  
59063-400 - Natal - RN – Brasil. e-mail: jroberto@ctgas.com.br.

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Caixa Postal 1524 - Campus Universitário  
Lagoa Nova - 59072-970, Natal - RN – Brasil.

<sup>3</sup> Instituto Nacional de Tecnologia. Av. Venezuela, 82.  
20081-312 - Rio de Janeiro – RJ – Brasil.

**Resumo** – Neste trabalho, estudou-se a capacidade de armazenamento de gás natural em dois tipos de adsorventes comerciais, os carvões ativados e as peneiras moleculares. Procurou-se identificar os fenômenos envolvidos no processo e o material que apresenta a maior capacidade de armazenamento de gás. Dentre os adsorventes estudados, o carvão ativado CA1 apresentou o melhor resultado (80 v/v). Isto se deve ao fato de ser um material microporoso com baixa dispersão de poros e alta área superficial.

Palavras-Chave: gás natural, armazenamento, adsorção.

**Abstract** – In this work, it was studied the natural gas storage capacity in two type of commercial adsorbents, activated carbons and molecular sieves. The objective of this research was to identify the phenomena involved in the process and the best material to the natural gas storage. Among the studied adsorbents, the CA1 exhibited the best result (80 V/V). This high performance was due probably because it is a microporous material with a low pore dispersion and a high superficial area.

Keywords: natural gas, storage, adsorption.

## 1. Introdução

Os constantes aumentos nas tarifas dos combustíveis derivados de petróleo, como a gasolina e o diesel, provocaram uma expansão na utilização de gás natural (GN) como combustível automotivo. Entretanto, para aumentar a participação deste combustível no mercado, faz-se necessário à transposição de algumas barreiras, dentre elas, incrementar a capacidade de armazenamento de gás natural nos cilindros apropriados para esta finalidade que fazem parte dos *kits* de conversão veicular, otimizar o aproveitamento do espaço interno do veículo para alocação destes reservatórios, além da criação de políticas que incentivem o desenvolvimento do mercado de gás natural. O gás natural adsorvido (GNA) vem se destacando entre as alternativas viáveis para o incremento da capacidade de armazenamento nos cilindros de GN.

Este trabalho aborda o estudo do comportamento de sete adsorventes comerciais no que se refere à capacidade de armazenamento do gás natural veicular, objetivando a identificação do melhor material dentre os estudados e as propriedades que mais influenciam a capacidade de armazenamento do gás.

## 2. Metodologia

Escolheram-se sete adsorventes: três carvões ativados, CA1, CA2, CA3, e quatro peneiras moleculares, PM1, PM2, PM3, PM4. Estes materiais foram caracterizados num aparelho de sorção da Quantachrome 2000 para a determinação da área superficial (sg), distribuição de poros, volume total de poros (Vt) e diâmetro médio de poros (dp). Para a retirada da umidade adsorvida inicialmente no sólido, efetuou-se uma ativação térmica em todas as amostras. A atmosfera deste processo foi nitrogênio a uma temperatura de 120 °C e o tempo de duração foi de 2 horas. Uma mistura padrão gasosa (White Martins) simulando as características do gás natural (GN) foi usada como adsorvato. Os testes de adsorção foram realizados na faixa de 50 a 500 psig numa temperatura ambiente de 22 °C. Cilindros de aproximadamente 100 cm<sup>3</sup> foram recheados com os materiais adsorventes (um cilindro para cada tipo de material). O sistema experimental empregado se apresenta na Figura 2. A quantidade de GN adsorvida foi determinada gravimetricamente pesando o cilindro antes e depois da adsorção. O esquema geral da metodologia seguida é apresentado na Figura 1.

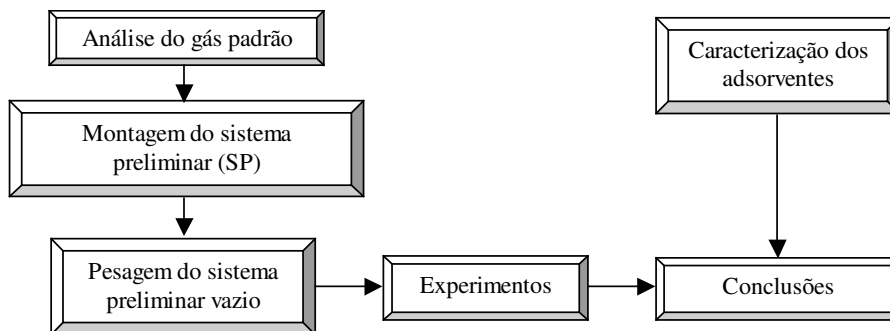


Figura 1: Fluxograma geral da metodologia empregada.

O procedimento adotado na realização dos experimentos de adsorção foi o seguinte:

- Pesou-se uma determinada massa do adsorvente que foi colocada no cilindro amostrador;
- Purgou-se o cilindro três vezes utilizando a mistura padrão preenchendo o cilindro até uma pressão de 300 psi com o objetivo de eliminar o ar presente no cilindro;
- Conectou-se o sistema preliminar (SP) ao restante do sistema experimental (válvula Swagelock com três vias – cilindro amostrador, c alibrador de pressão e termômetro digital);
- Regulou-se a pressão de saída do cilindro para a pressão desejada do experimento;
- Preencheu-se o cilindro amostrador até a pressão desejada;
- Após a estabilização da temperatura, desconectou-se o SP do restante do sistema e procedeu-se à sua pesagem.

O procedimento descrito foi seguido e realizado quatro vezes para cada medida de adsorção e para cada adsorvente.

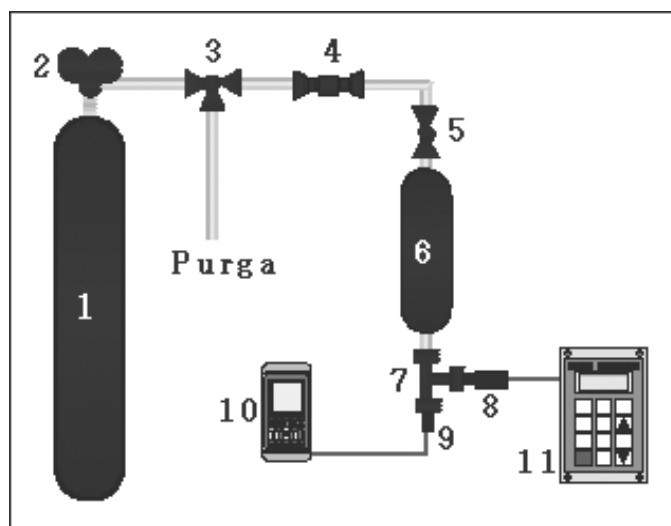


Figura 2: Sistema experimental: 1- cilindro de gás padrão, 2- Reguladora de pressão, 3- Válvula de três vias, 4- Engate rápido, 5- Válvula on-off, 6- Cilindro amostrador, 7- Conexão "T", 8- Transmissor de pressão, 9- Sensor de temperatura, 10- Termômetro digital e 11- Calibrador de pressão.

### 3. Resultados e Discussões:

Na Figura 3 se apresentam as distribuições de poros obtidas. Dos sete materiais se escolheram dois carvões ativados e duas peneiras moleculares. O mais destacável entre os quatro gráficos é a diferença de escala entre o carvão CA1 (a), o carvão CA2 (b) e as peneiras moleculares PM1 (c) e PM4 (d). A Tabela 1 apresenta o volume de poros e o percentual destes poros com diâmetro menor a 5 nm. Neste trabalho se designará por comodidade, microporos, aqueles materiais com diâmetro de poro ( $d_p$ ) menor a 5 nm ( $d_p < 5$  nm), que corresponde a soma dos microporos propriamente ditos ( $D_p < 2$  nm) e os mesoporos pequenos ( $2 < d_p < 5$  nm). Comparando o volume de poros se observa uma grande diferença entre os poros presentes nos carvões e nas peneiras (pelo menos 20 vezes maior). No caso do carvão CA1 e o CA2 a diferença de volume de poros não é significativa, mais comparando os gráficos (a) e (b) se observa uma distribuição unimodal para o carvão CA1 na região dos microporos, no entanto para o carvão CA2 esta distribuição (Figura 1b) é bimodal, contendo tanto micro como mesoporos. Na segunda coluna da Tabela 1 se apresenta o percentual de poros considerados microporos (diâmetro de poro  $< 5$  nm), verificando-se a maior quantidade de microporos no carvão CA1 (95%) que no caso do carvão CA2 (79%). As peneiras moleculares têm distribuições de poros mais dispersas, como se mostra nos gráficos (c) e (d) da Figura 3, apresentando baixos percentuais de microporos (ver Tabela 1). Estas distribuições de poros são extremamente importantes para poder entender o mecanismo de adsorção do GN.

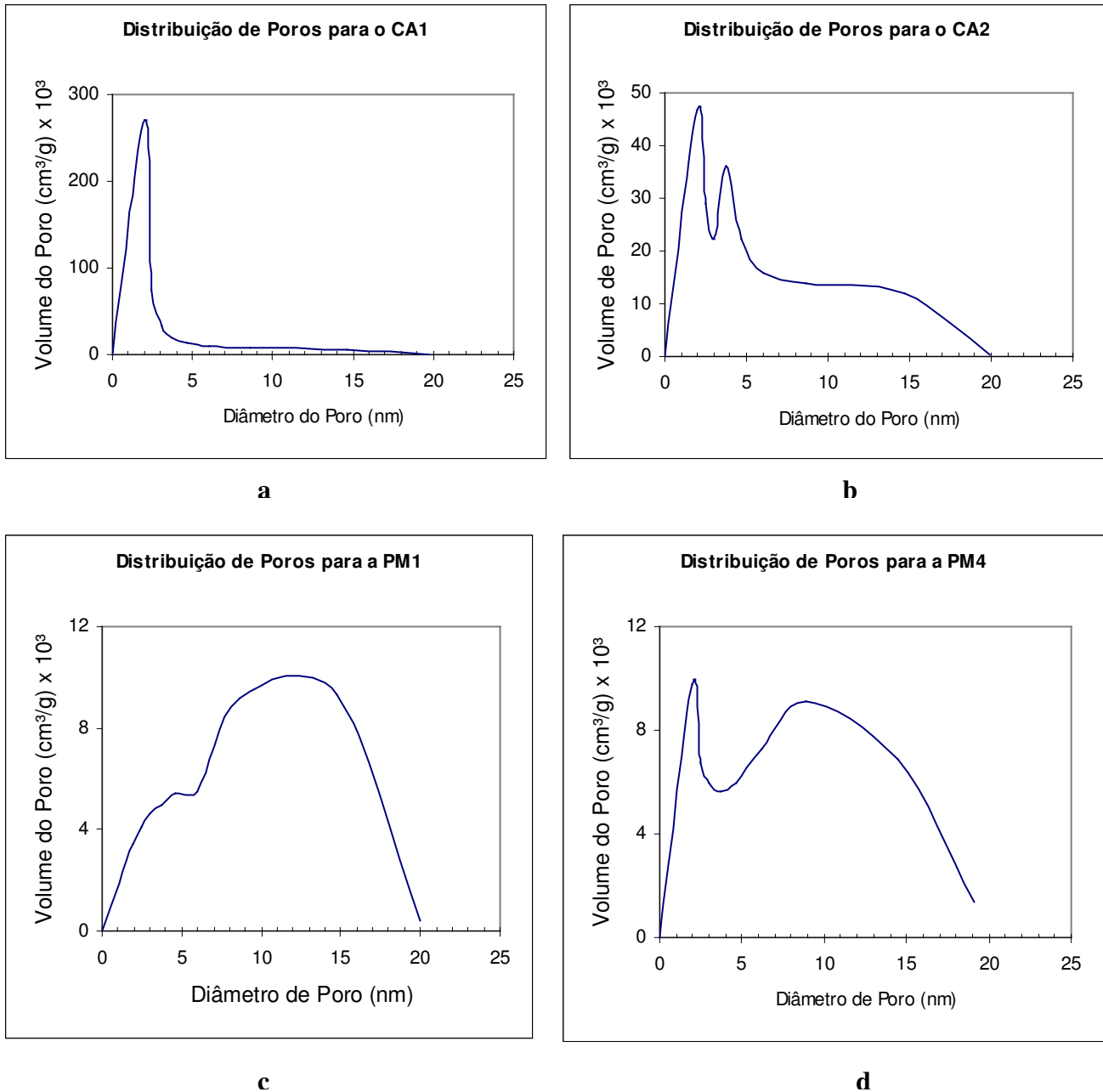


Figura 3: Distribuição de poros obtidos a partir do método BJH para (a) CA1, (b) CA2, (c) PM1 e (d) PM4.

Na Tabela 2 se apresenta um resumo das principais características físicas, texturais e de adsorção de GN para os materiais estudados. No caso das áreas superficiais das peneiras moleculares se escolheu o uso do  $N_2$  como molécula sonda, no entanto sabe-se que o emprego desta molécula resulta em valores que subestimam a área total. Esta escolha se deve a ter uma melhor correlação entre a adsorção do metano e a “área efetiva”, em relação com outras moléculas sonda como o  $CO_2$ . Na última coluna da tabela se apresentam os resultados de adsorção a 500 psi em mg de GN adsorvido por g de adsorvente empregado. Comparando os resultados de área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros com os valores de adsorção obtidos se pode definir algumas tendências. A adsorção se beneficia com o aumento de área superficial, maior volume de poros e menor tamanho de poro médio. Nos materiais empregados neste trabalho, as características dos carvões ativados são mais favoráveis para a adsorção do GN quando comparado com as peneiras moleculares, este fato pode ser observado através da baixa adsorção das peneiras moleculares. Para poder explicar melhor o desempenho do carvão ativado CA1 devemos recorrer a Tabela 1 que nos indica a quantidade de microporos existente em cada material. Como existe uma relação direta entre a adsorção e os microporos, se deduz que estes são os responsáveis pela adsorção do GN.

Tabela 1 Distribuição de Poros (&lt; 5,0 nm).

Material	Vp (cc/g)	% Poros < 5 nm
CA1	0,410	95
CA2	0,456	79
CA3	0,200	85
PM1	0,007	42
PM2	0,023	48
PM3	0,033	82
PM4	0,034	34

Com o objetivo de compararmos a capacidade de armazenamento de GN de acordo com cada material adsorvente *versus* o armazenamento do GN quando comprimido (GNC), apresentamos os resultados das adsorções em base volumétrica (v/v), que representam o volume normal de GN adsorvido por volume do adsorvente. Estes resultados se mostram na Figura 4. Para fins comparativos se exibem os resultados reportados na literatura por Sun et al. (1996) e Brady et. al. (1996).

Tabela 2 - Comparação entre os adsorventes que apresentam os valores de área superficial, volume de poros, diâmetro médio e quantidade de gás natural adsorvida.

Adsorvente	Área* (m <sup>2</sup> /g)	Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g).10 <sup>-3</sup>	Diâmetro Médio (nm)	Ads GN (mg/g)
CA1	1800	0,989	2,20	236,33
CA3	1741	0,963	2,21	121,04
CA2	680	0,439	2,58	181,69
PM1	13*	0,016	4,79	26,77
PM2	34*	0,042	5,00	28,30
PM3	356*	0,209	2,35	37,94
PM4	462*	0,278	2,41	40,23

\* Área efetiva usando N<sub>2</sub> como molécula sonda.

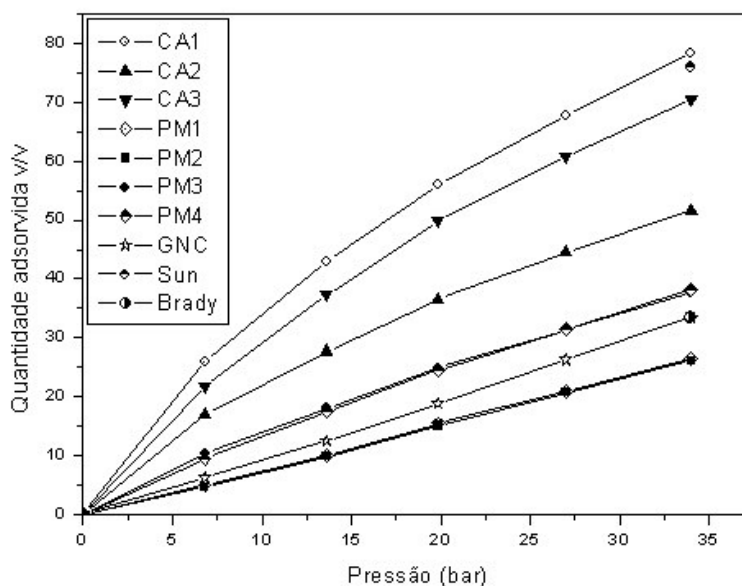


Figura 4: Gráfico comparativo entre as capacidades de adsorção (v/v) dos materiais estudados por este trabalho e alguns valores da literatura

Ao longo de toda a faixa de pressão estudada, os resultados da adsorção obtidos seguem a mesma tendência, sendo os carvões os melhores materiais, e dentre estes o carvão CA1 apresenta o melhor desempenho. Pode-se observar também o significativo aumento da capacidade de armazenamento usando materiais adsorventes comparado com o GNC na mesma pressão.

#### 4. Conclusões

- O carvão CA1 foi o material que apresentou melhor desempenho na adsorção do GN. Assim, a partir das características de distribuição de poros deste material (unimodal a 2,0 nm), pode-se inferir que são os microporos os responsáveis pela adsorção do GN.
- Percebe-se a existência da correlação entre a textura do material e a adsorção de metano. A maior capacidade de adsorção concorda com os dados obtidos da elevada microporosidade unimodal do carvão ativo CA1. Devemos então buscar trabalhar com materiais com faixa de poro da ordem de 2 nm.
- De acordo com o reportado por Brady (1996) e Sun (1996) as capacidades máximas de adsorção obtidas foram de 90 e 170 mg/g (33,39 e 76 v/v ) respectivamente. Comparando estes valores com os obtidos neste trabalho (183 – 236 mg/g, que correspondem a 51,61 – 78,35 v/v), os carvões ativos estudados são materiais bastante promissores para o uso na tecnologia do gás natural adsorvido.

#### 5. Agradecimentos

Agradecemos a FINEP, a PETROBRAS e a TBG pelo suporte financeiro dado a este trabalho.

#### 6. Referências

- SUN, J., et. al., *Natural gas storage with activated carbon from a bituminous coal*, Elsevier Science, Gas sep. purif., v. 10, n. 2, pp. 91-96, 1996.
- BRADY, T. A., et. al., *Applications for activated carbons from waste tires: natural gas storage and air pollution control*, Elsevier Science, Gas sep. purif., v. 10, n. 2, pp. 97-102, 1996.
- MENON, V. C.; KOMARNENI, S., *Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: a review*.
- COOK, T. L. et al, *Adsorbent storage for natural gas vehicles*, Carbon materials for advanced technologies, edited by Timothy D. Burchell, Pergamon, 1999. pp 269-302.