

ESTUDO DO ARMAZENAMENTO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM TANQUES DE ADSORÇÃO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO

Artur Parisi Dias dos Santos ¹; Bruno Galelli Chieregatti ²

¹ Aluno de Iniciação Científica do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT);

² Professor do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT).

Resumo. *As nações de todo o planeta estão direcionando seus esforços para conter as mudanças climáticas geradas pelo aumento de concentração de dióxido de carbono CO₂ na atmosfera. As primeiras soluções vieram da redução da emissão desse gás, com equipamentos mais eficientes ou até substituindo o uso de combustíveis fósseis por outras fontes, como energia solar e eólica. Entretanto, dados do Fórum Mundial mostram que, embora o mundo tenha conseguido reduzir as emissões de gases estufa, a derivada segue crescente. Assim, não somente a redução da emissão é necessária como também deve-se pensar na extração direta de CO₂ da atmosfera, causando uma redução mais significativa na concentração no ar que respiramos. Surge então o conceito de captura e armazenamento de carbono, do inglês carbon capture and storage (CCS). A presente proposta de iniciação científica estará inserida no projeto intitulado "Modelagem, simulação e análise de sensibilidade de sistemas de captura e sequestro de dióxido de carbono por adsorção em ZIF-8", encubado no grupo de pesquisa "Energias Renováveis, Sustentabilidade e Meio ambiente", onde serão realizadas simulações numéricas para verificar a adsorção do dióxido de carbono em leitos de materiais porosos (adsorventes). Estudos atuais mostraram que o material inicialmente proposto na pesquisa (ZIF-8) tem um custo elevado e assim, estudar-se-á a substituição do mesmo por carvão ativado, sendo esse material mais acessível para uma primeira bancada experimental que será projetada em trabalhos futuros.*

Introdução

Segundo o dicionário, define-se sustentabilidade como sendo a Capacidade de criar meios para suprir as necessidades básicas do presente sem que isso afete as gerações futuras, normalmente se relaciona com ações econômicas, sociais, culturais e ambientais. Qualidade ou propriedade do que é sustentável, do que é necessário à conservação da vida.

Com essa definição, o século XXI tem no termo sustentabilidade uma das palavras mais faladas em encontros de líderes mundiais e a engenharia entra como um papel fundamental na busca de soluções para a conservação da vida. Ainda dentro deste contexto, os países membros da Organização das Nações Unidas, lançaram uma agenda de Objetivos para o Desenvolvimento Sustentável (ODS), dentre os quais é possível elencar algumas que têm relação direta ou indireta com o tema em questão. O objetivo com relação mais direta com este projeto é o "Objetivo 13 - Ação contra a Mudança Global do Clima". Apesar de todos os esforços, ainda há muito o que ser feito.

Dados do Fórum Econômico Mundial mostram que, com a pandemia COVID-19 as emissões de gases estufa caíram 8% no mundo em 2020. Entretanto, essa redução é insuficiente, pois mesmo com ela as emissões ainda continuam maiores do que há 10 anos atrás. É importante ressaltar que essa redução tem mais relação com a recessão econômica decorrente da pandemia do que do emprego de medidas que reduzam as emissões na escala necessária. Além disso, não somente a redução de emissões se faz necessária como também deve-se aumentar o poder de extração dos gases estufa da atmosfera, uma vez que a natureza levaria muitos anos para voltar a concentração em valores vistos no século passado.

A partir deste problema, surge o conceito de captura e armazenamento de carbono, do inglês Carbon Capture and Storage, ou CCS. Definiu-se como captura e armazenamento pois somente a captura não resolverá o problema, uma vez que a quantidade de gás presente na atmosfera é muito superior a demanda em processos industriais que poderiam reaproveitar esse gás. Logo, faz-se necessário o armazenamento do mesmo, seja de maneira provisória ou permanente.

Material e Métodos

Tendo em vista que o trabalho é baseado em simulações numéricas, os resultados obtidos serão validados em experimentos futuros.

As equações que governam o escoamento em meios porosos com adsorção foram apresentadas em congressos anteriores (Chieragatti, B.G; Brasil Lima, J.S. et al, 2017):

$$\epsilon_t \frac{\partial \rho_g}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{G} = 0 \quad (1)$$

$$\rho_g \nabla p + \frac{\mu}{K} \vec{G} = 0 \quad (2)$$

$$C_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} - \epsilon_t \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot (C_{pg} \vec{G} T) - \lambda_{eff} \nabla^2 T - \frac{\Delta H}{M_g} \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (3)$$

$$q = \rho_{ads} \cdot W_0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^n \right] \quad (4)$$

A eq. (1) é a equação de continuidade, onde:

- ϵ_t é a porosidade total do leito de adsorção;
- ρ_g é a densidade de gás livre (localizada no vazio e nos poros);
- ρ_b é a densidade do leito de adsorção;
- q é a densidade de adsorção, determinada pela eq. (4);
- \vec{G} é o vetor de fluxo de massa.

A eq. (2) é a equação do momento (2D eixo-simétrico) com as simplificações da lei de Darcy, onde:

- ∇p é a pressão do gradiente;
- μ é a viscosidade do gás;
- K é a permeabilidade do leito de adsorção (m²).

A eq. (3) é a equação de Energia, onde:

- $C_{eff} = (\epsilon_t \rho_g + \rho_b q) C_{pg} + \rho_b C_{ps}$, em que C_{pg} e C_{ps} representam o calor e a adsorção específica do gás, respectivamente.
- T representa a temperatura;
- $\lambda_{eff} = \epsilon_t \lambda_g + (1 - \epsilon_t) \lambda_s$ é a condutividade térmica efetiva em termos de porosidade e condutividade térmica do gás (λ_g) e de adsorção (λ_s)
- ΔH é o calor de adsorção
- M_g é a massa molar do gás.

A eq. (4) é o modelo de adsorção (Sahoo, P.; John, M, 2011) de Dubinin-Astakov (D-A), onde:

- ρ_{ads} é a densidade do gás adsorvido, definido por: $\rho_{ads} = \frac{\overline{\rho_{ads}}}{\exp [\alpha_e (T - T_b)]}$, onde $(\overline{\rho_{ads}})$ é a densidade da fase líquida do adsorvente fluido na região de saturação (T_b)

- α_e é o valor médio da expansão térmica do gás liquefocado.
- W_0 é o volume microporoso por unidade de massa de adsorvente
- β é o coeficiente de afinidade relacionado à interação entre adsorvido-adsorvente
- E_0 é a energia característica de adsorção
- n é o expoente DA que está relacionado à dispersão do tamanho dos poros (Sahoo, P.; John, M, 2011).
- O parâmetro A é também chamado de potencial de adsorção Polany e é definido por: $A = RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right)$, onde $P_s = P_{cr} \left(\frac{T}{T_{cr}} \right)^2$.

A avaliação da derivada $\partial q / \partial t$ que aparece em eq. (1) e (3) é baseado no chamado modelo linear da força motriz (Xiao, J; Peng, R et al.,2012):

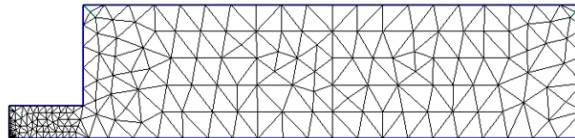
$$\frac{\partial q}{\partial t} = k \cdot (q^* - q) \quad (5)$$

Onde q^* é o gás adsorvido no equilíbrio com a fase de gás saturado, que é calculado usando a eq. (4) e k é o coeficiente de massa. Nas simulações numéricas, q é calculado explicitamente usando o mesmo passo de tempo anterior.

Essas equações são executadas utilizando uma plataforma de elementos-finitos FreeFEM++. Essa plataforma é um “integrated development environment (IDE)” (ambiente de desenvolvimento integrado, em português) de alto nível, ou seja, para soluções numéricas de equações diferenciais em duas e três dimensões. É a ferramenta ideal para estudar o Método dos Elementos Finitos (MEF), mas também é bastante útil para pesquisas, uma vez que é possível testar rapidamente novas ideias ou ainda aplicações mais complexas com físicas distintas (Hecht, F., 2012).

O software tem um gerador de malhas simples, ideal para simulações com um eixo 2D simétrico. A convergência da malha já foi explorada em um trabalho anterior usando a mesma discretização (Chierigatti, B.G; Brasil Lima, J.S. et al, 2017). A malha pode ser visualizada na figura 1:

Figura 1- Geometria da malha 2D com eixo simétrico (Chierigatti, B.G; Brasil Lima, J. S. et al, 2017).



O gerenciamento térmico ativo pode apresentar impacto significativo no processo de enchimento em sistemas de gás natural adsorvido. Por isso, as condições de fronteira que afetam esses processos foram foco de uma relevante publicação pelos autores (Chierigatti, B.G; Brasil Lima, J.S. et al, 2021).

Resultados e Discussão

Foram feitas simulações para analisar o comportamento da pressão média e temperatura ao longo do enchimento do tanque. Nos testes iniciais, que foram feitos com tempos curtos de simulação, alterou-se uma das variáveis por vez, enquanto as demais se mantiveram constantes. Elas foram: vazão de entrada, temperatura externa ao tanque e temperatura de entrada do gás no tanque. Com isso, é possível ter um estudo mais abrangente para verificar de forma geral a influência de cada variável no processo de adsorção.

Após essa etapa, foram feitos os testes finais com somente uma variável de entrada, a vazão. Essa variável foi testada para dois valores de pressão limite do tanque, sendo a primeira 1,5

Mpa e a segunda 3,5 Mpa. Dessa maneira, foi possível verificar a sensibilidade da vazão para o processo de adsorção de forma mais profunda e completa. Os resultados obtidos foram:

Gráficos para pressão limite do tanque de 1,5 Mpa:

Figura 2 – Gráfico de densidade de adsorção por tempo para pressão limite de 3,5 MPa

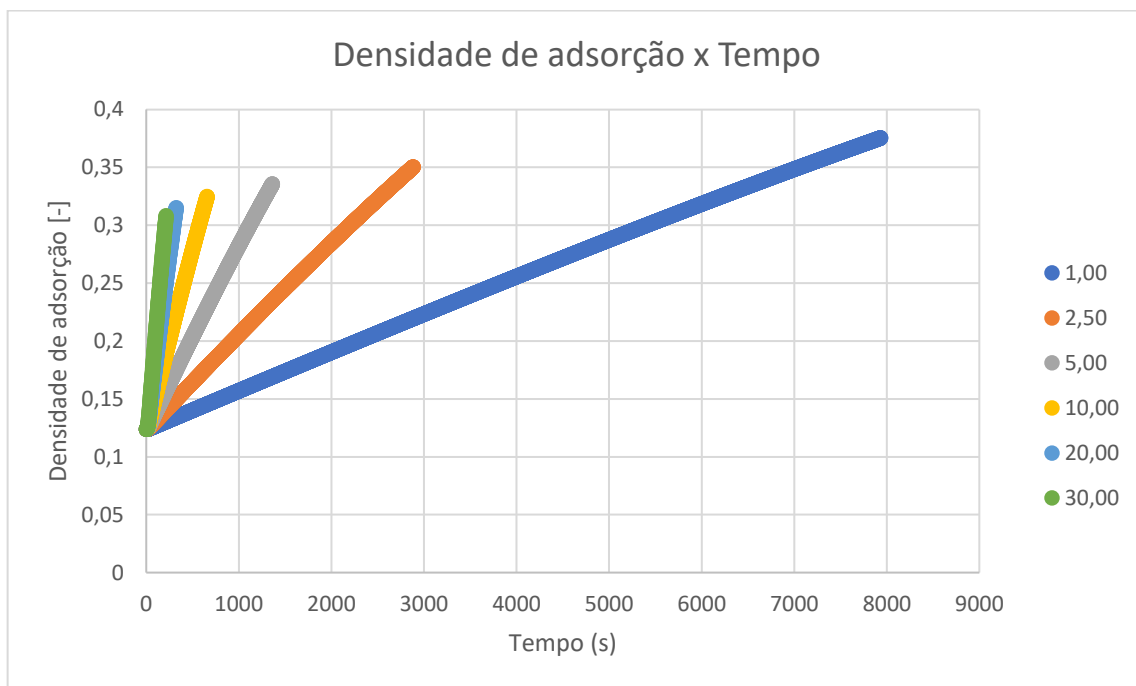
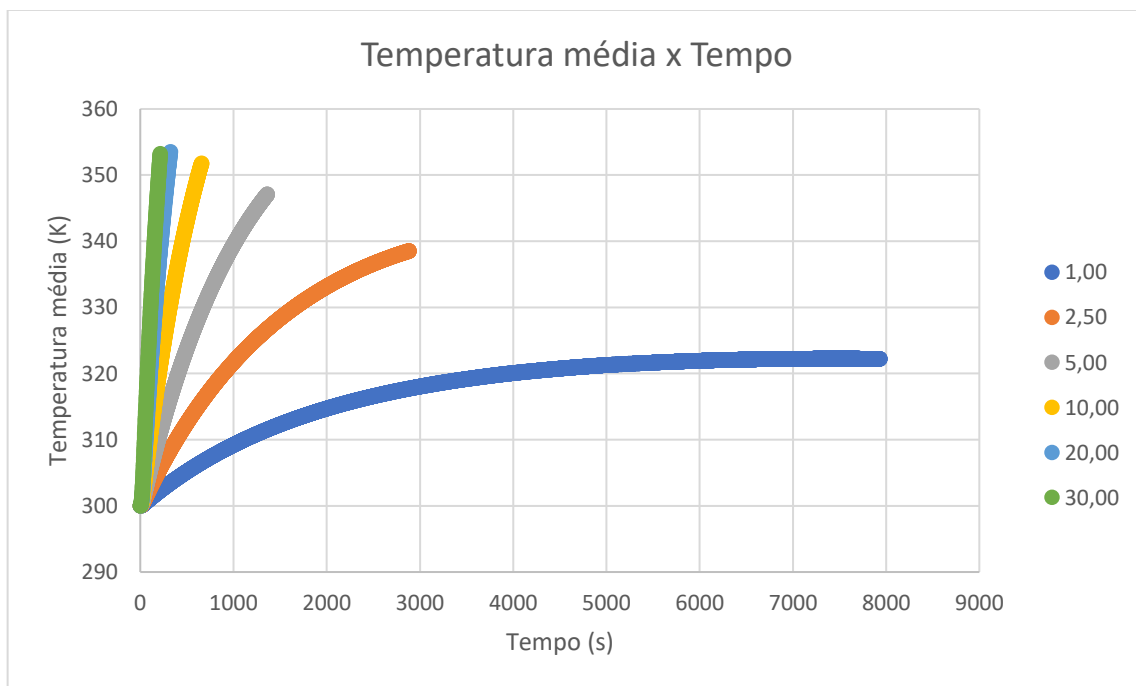


Figura 3 – Gráfico de temperatura média por tempo para pressão limite de 3,5 MPa



Gráficos para pressão limite do tanque de 3,5 Mpa:

Figura 4 – Gráfico de densidade de adsorção por tempo para pressão limite de 3,5 MPa

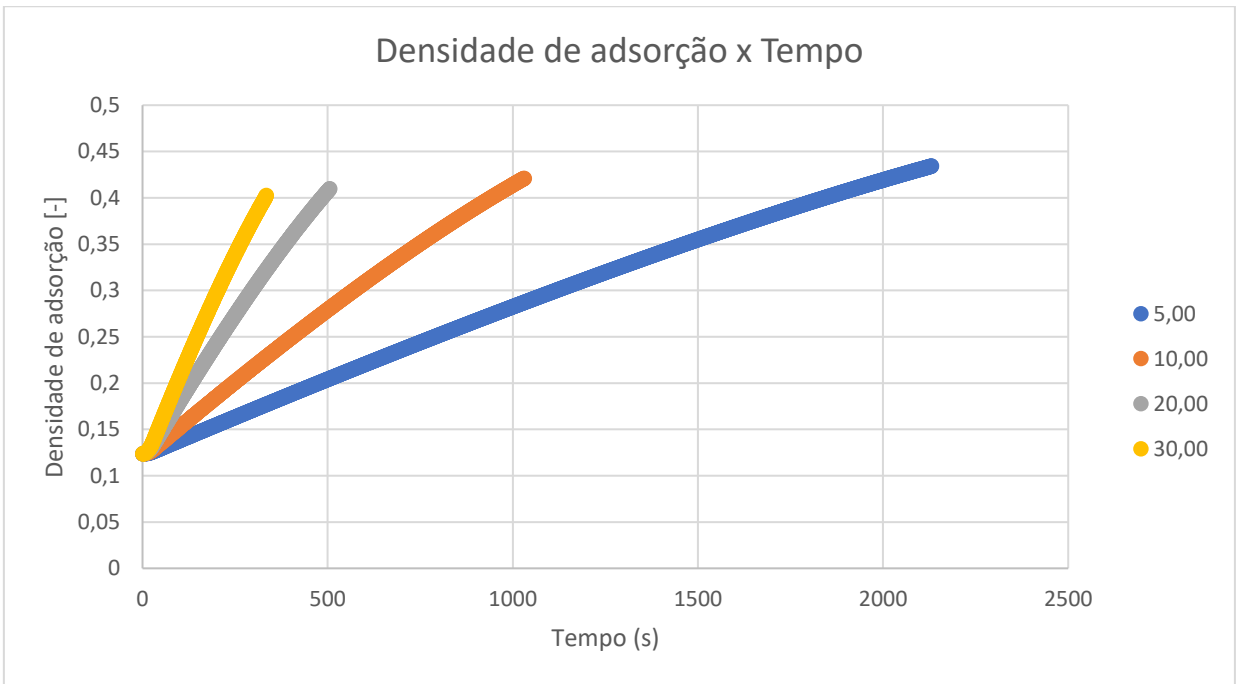
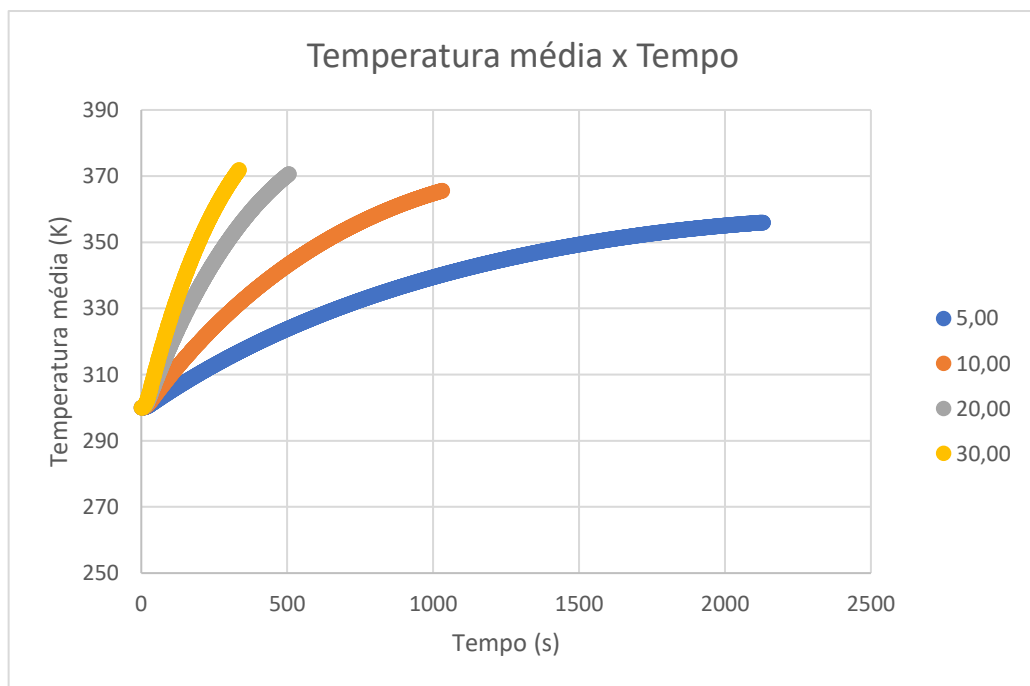


Figura 5 – Gráfico de temperatura média por tempo para pressão limite de 3,5 MPa



A visualização da evolução da temperatura no tanque pode ser acompanhada para cada caso de valor de vazão. As imagens escolhidas como exemplo são para o teste com vazão de 5 L/min e pressão limite de 3,5 Mpa. A escala da temperatura em Kelvins pode ser vista a partir da Figura 12.

Figura 6 – Temperatura no interior do tanque no início do processo



Figura 7 – Temperatura no interior do tanque passados 355 segundos

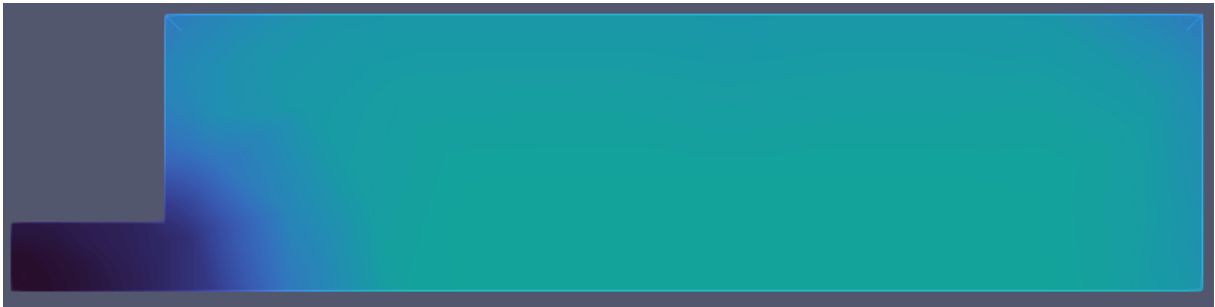


Figura 8 – Temperatura no interior do tanque passados 710 segundos



Figura 9 – Temperatura no interior do tanque passados 1065 segundos

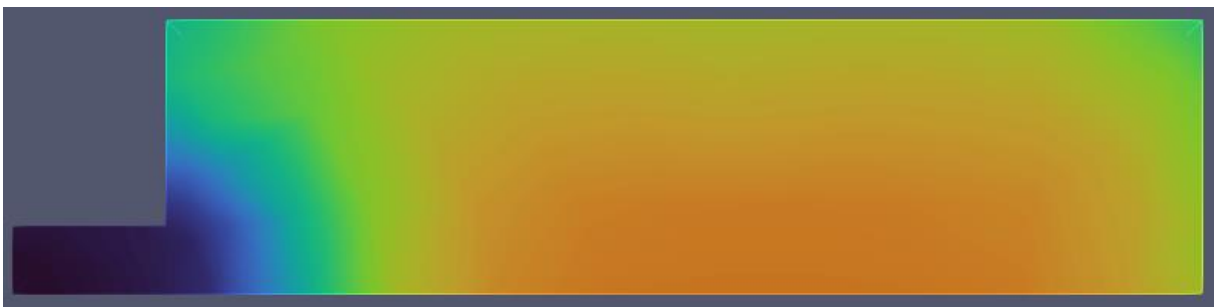


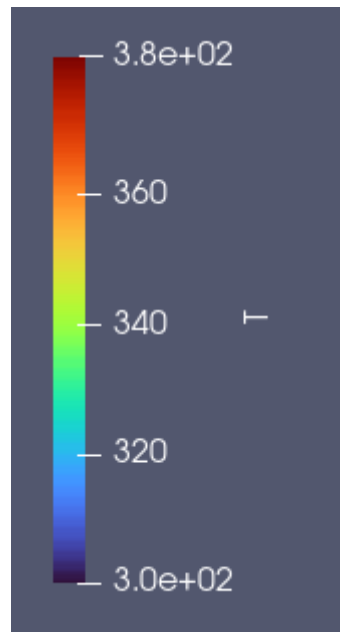
Figura 10 – Temperatura no interior do tanque passados 1420 segundos



Figura 11 – Temperatura no interior do tanque no final do processo



Figura 12 – Escala da temperatura em Kelvins



Conclusões

Foi possível identificar os parâmetros principais que influenciam no processo de adsorção, sendo eles a temperatura externa ao tanque, a temperatura de entrada do gás, a temperatura inicial do tanque, a pressão inicial do tanque e a vazão. Sendo a vazão o foco principal de estudo, foi possível verificar a sua influência no processo de adsorção. Além disso, é extremamente importante conseguir controlar a temperatura do tanque, para que a pressão aumente, mas a temperatura não, pois o aumento de temperatura piora a adsorção das moléculas de gás. Por fim, o código possui uma rotina de otimização, o que abre espaço para uma continuidade do trabalho e busca por materiais melhores.

Referências Bibliográficas

CHIEREGATTI, B.G.; BRASIL LIMA, J. S.; VOLPE, E.V.; HAYASHI, M.T. On the use of heat exchange's devices in order to improve adsorption and desorption process of ANG tanks. 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering, 2017.

- CHIEREGATTI, B.G.; BRASIL LIMA, J.S.; VOLPE, E.V., and HAYASHI, M.T. On the use of the Adjoint Method to evaluate sensitivities in adsorbed natural gas storage systems. 13th World Congress on Computational Mechanics (WCCM XIII), 2021
- SAHOO, P.; JOHN, M. e. al. Filling characteristics for an activated carbon based adsorbed natural gas storage system. I & EC research, 2011.
- HECHT, F.; New development in FreeFem++. Journal of Numerical Mathematics, 2012, no 3-4, 251-265
- XIAO, J; PENG, R et al. A CFD model for charge and discharge cycle of cryo-adsorptive hydrogen storage on activated carbon. International Journal of Hydrogen Energy, 2012