



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA ECONOMIA
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº BR 102016009837-8

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: BR 102016009837-8

(22) Data do Depósito: 02/05/2016

(43) Data da Publicação Nacional: 14/02/2018

(51) Classificação Internacional: F17C 11/00; F17C 13/00; F17C 7/00.

(52) Classificação CPC: F17C 11/007; F17C 13/00; F17C 7/00.

(54) Título: SISTEMA DE ARMAZENAMENTO ACIONADO POR MOTOR ELÉTRICO PARA ESTOCAGEM DE GASES NA FORMA ADSORVIDA À BAIXA VAZÃO E BAIXA PRESSÃO

(73) Titular: UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ. CGC/CPF: 75095679000149. Endereço: RUA JOÃO NEGRÃO, 280 2º ANDAR, Curitiba, PR, BRASIL(BR), 80010-200

(72) Inventor: HELTON JOSÉ ALVES; ANDRESSA CAROLINE NEVES; MICHAEL FEROLDI.

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 02/05/2016, observadas as condições legais

Expedida em: 22/02/2022

Assinado digitalmente por:

Flávia Elias Trigueiro

Diretora Substituta de Patentes, Programas de Computador e Topografias de Circuitos Integrados

Sistema de armazenamento acionado por motor elétrico para estocagem de gases na forma adsorvida à baixa vazão e baixa pressão

Campo da Invenção

[001]. A presente invenção consiste em um sistema de pequena escala e móvel para armazenamento de gás natural, biometano (proveniente do biogás) e outros gases, empregando sólidos adsorventes e operando com vazão reduzida no intuito de promover maior armazenamento de gás a pressões reduzidas.

Fundamentos da Invenção

[002]. A dependência mundial do petróleo nos diversos setores de mercado, sobretudo de transportes tem despertado a necessidade de desenvolver tecnologias que visem a utilização de recursos de menor impacto econômico e ambiental para produção de diversos produtos. No âmbito dos transportes, o gás natural (origem fóssil) e o biogás purificado (biometano) evoluíram positivamente nos últimos anos por apresentarem menor expressividade de emissões de gases de efeito estufa.

[003]. O gás natural é um combustível de origem fóssil encontrado em jazidas subterrâneas em associação ao petróleo ou não. Sua composição varia de acordo com o tempo e com a localidade da jazida, mas sua composição apresenta predominância do metano (88-92%). A grande oferta de gás natural em conjunto com as vantagens econômicas e ambientais de utilização quando comparado aos derivados do petróleo mostrou-se competitivo no mundo todo. No Brasil, sua participação na matriz energética brasileira aumentou de 10,3 em 2011 para 13,5 em 2014, comprovando sua competitividade.

[004]. Outro combustível que se destaca é o biogás, que trata-se de um combustível gasoso renovável produzido através do processo

denominado biodigestão anaeróbia, que consiste na decomposição de matéria orgânica proveniente principalmente de esterco, lixo doméstico e águas residuárias sem a presença de oxigênio. A composição média do biogás está indicada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição média do biogás

Componente	% em volume
Metano (CH ₄)	55-75%
Dióxido de Carbono (CO ₂)	25-45%
Nitrogênio (N ₂)	0-3%
Hidrogênio (H ₂)	0-2%
Ácido Sulfídrico (H ₂ S)	0-1%

[005]. A utilização do biogás se dá de diversas maneiras, porém para usos mais nobres ou indiretos tem-se a necessidade de empregá-lo na forma purificada, ou seja, sem a presença (ou em concentrações muito baixas) de CO₂ e H₂S principalmente, por serem considerados prejudiciais aos sistemas de utilização, quer seja pelo abafamento da queima, quer pelo alto poder corrosivo. Quando o biogás é submetido à processos de purificação para a concentração do metano presente, este passa a ser denominado de biometano, apresentando concentrações baixíssimas de outros gases.

[006]. O armazenamento de metano (proveniente do gás natural ou do biogás) e outros gases é requerido principalmente para uso veicular (gases combustível) e no transporte entre a unidade geradora e o consumo, uma vez que os sistemas de geração (jazidas de gás natural ou sistemas de produção de biogás) normalmente localizam-se distantes do consumo.

[007]. O maior problema relacionado ao transporte e armazenamento de gases está ligado às baixas massas molares que eles

apresentam, como no caso do metano que é cerca de $16,04 \text{ g mol}^{-1}$. Isto gera contribuições negativas à densidade energética dos gases em condições normais de temperatura e pressão (CNTP), refletindo no custo do armazenamento e transporte. Por este motivo, o aumento da densidade energética dos gases combustíveis ou não é necessário para promover sua utilização. Métodos como pressurização, liquefação, criogenia e adsorção são utilizadas para tal fim.

[008]. As tecnologias denominadas GNL (gás natural liquefeito) e GNC (gás natural comprimido) envolvem pelo menos um dos seguintes processos: compressão, liquefação e criogenia. Embora estas tecnologias possuam seus espaços já consolidados, os processos envolvidos são considerados o principal gargalo da utilização do gás natural/metano ou outros gases por serem extremamente onerosas. Estas tecnologias são bastante utilizadas *off-shore* para transporte de gás natural das fontes de extração por meio de navios como referenciadas nas patentes US 5803005, US 3566824 e US 6339996, mas também são citadas e constantemente ampliadas para distribuição terrestre e uso veicular conforme as patentes US 6047747, CN 2515507 e CN 203532102. Porém, são necessários altos investimentos de instalação e altas quantidades de energia seja para pressurização e/ou liquefação ou ainda para bombeamento entre 2 sistemas de armazenamento.

[009]. Devido aos custos dos processos envolvidos nas tecnologias GNL e GNC, outras tecnologias vem sendo desenvolvidas à fundo a fim de contornar o gargalo construído em torno de sua utilização onerosa. Assim, a utilização de sólidos adsorventes no armazenamento de gás natural (GNA – gás natural adsorvido) tem sido utilizada para reduzir os gastos de operação e aumentar a segurança no armazenamento e transporte de gás, pois despense pressões reduzidas de trabalho e tanques de armazenamento mais leves. Uma vez desenvolvida, esta

tecnologia GNA é facilmente utilizada para o armazenamento de diversos outros gases, sendo o metano o objeto aqui proposto.

[010]. A adsorção é um fenômeno de superfície caracterizado pelo aumento da concentração de um determinado constituinte em uma interface formada por duas fases imiscíveis, neste caso, a base sólida denominada adsorvente acomoda o fluido gasoso denominado adsorvato em sua superfície granular e porosa (GUO, Y.; ROCKSTRAW, D. A., Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 100, p. 12-19, 2007).

[011]. A adsorção gás-sólido pode ocorrer de duas maneiras: por adsorção física ou fisissorção (forças de van der Waals) e por adsorção química ou quimissorção (ligações químicas). O que determina o fenômeno de adsorção é a atividade química do gás empregado e do material sólido e as condições físicas empregadas (temperatura e pressão principalmente) (HO, T. M.; HOWES, T.; BHANDARI, B. R. Encapsulation of gases in powder solid matrices and their applications: A review. *Powder Technology*, v. 259, p. 87-108, 2014). A fisissorção envolve forças de atração como as responsáveis pela condensação dos vapores gasosos, enquanto que a quimissorção envolve interações químicas capazes de formar um composto químico intermediário, por exemplo, necessitando de quantidade de energia ainda maior para o processo de dessorção (ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids – Principles, Methodology and Applications. Marseille: Academic Press; 1999. 467p.).

[012]. O processo de armazenamento de metano em sólidos adsorventes em pressões baixas é desempenhado graças às interações gás/sólido promovidas pelas forças moleculares existentes. Estas interações (dipolo-dipolo, eletrostáticas, associações hidrofóbicas ou

van der Waals), apesar de fracas, promovem o aumento da quantidade de gás armazenado em câmaras ou cilindros, mas em alguns casos promovem também ligações químicas fracas, fazendo com que maiores quantidades de gás ocupem o espaço dentro de tanques de armazenamento (GADIPELLI, S.; GUO, Z. X. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation. **Progress in Materials Science**, v. 69, p. 1-60, 2015).

[013]. Quando isolamos apenas o sólido adsorvente e o gás a ser adsorvido, uma série de fatores devem ser tratados para garantir o sucesso do processo de adsorção como: estrutura molecular, natureza, porosidade, temperatura e tamanho da molécula gasosa, porém para sistemas que operam em baixas pressões, a porosidade do adsorvente é o principal fator a ser considerado por ser fundamental para acomodar moléculas gasosas de tamanho proporcional aos poros presentes no sólido. Por este e outros motivos existe uma classificação de porosidade estabelecida pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), descrita na Tabela 2, que permite avaliar qual porosidade está adequada para determinado gás a ser adsorvido.

Tabela 2. Classificação para porosidade de partículas

Porosidade	Diâmetro do Poro
Microporos	< 20 Å
Mesoporos	20 – 500 Å
Macroporos	> 500 Å

[014]. Os poros com tamanho localizado na faixa dos mesoporos e principalmente dos microporos possuem alta capacidade de adsorção para moléculas gasosas, cujas dimensões geralmente são compatíveis. A presença de macroporos em adsorventes para gases só

possuem papel de acesso e transporte aos poros menores, facilitando o processo de adsorção.

[015]. Diversos materiais sólidos micro e mesoporosos são utilizados e reconhecidos como os carvões ativados, peneiras moleculares, materiais organo-metálicos entre outros, cujos podem superar capacidades de adsorção equivalentes à 150 V/V (volume de CH₄ adsorvido/volume do cilindro preenchido) de metano (Tabela 3), porém além da escolha do adsorvente alguns parâmetros de operação são essenciais para garantir altas capacidades de armazenamento em vasos hermeticamente fechados.

Tabela 3. Capacidades de adsorção de metano de alguns tipos de materiais sólidos adsorventes

Adsorvente	Vads/Vcil	Autor
MCM-41	41,57	Düren et al. (2004) ¹
Carvão ativado	146,4	Policicchio et al. (2013) ²
Nanotubo de carbono	160,79	Düren et al. (2004) ¹
Carvão ativado	166	Lozano-Castelló et al. (2002) ³
Estrutura organo-metálica (HKUST-1)	227	Sun et al. (2014) ⁴
Estrutura organo-metálica (Ni-MOF-74)	230	Mason et al. (2014) ⁵

¹DÜREN, T.; SARKISOV, L.; YAGHI, O. M.; SNURR, R. Q. Design of New Materials for Methane Storage. **Langmuir**, v. 20, n. 7, p. 2683-2689, 2004. ²POLICICCHIO A, MACCALLINI E, AGOSTINO RE, CIUCHI F, ALOISE A, GIORDANO G. Higher methane storage at low pressure and room temperature in new easily scalable large-scale production activated carbon for static and vehicular applications. **Fuel**, v. 104, p. 813-821, 2013. ³LOZANO-CASTELLÓ, D.; ALCANIZ-MONGE, J.; CASA-LILLO, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. **Fuel**, v. 81, p. 1777-1803, 2002. ⁴SUN, B.; KAYAL, S.; CHAKRABORTY, A. Study of HKUST (Copper benzene-1,3,5-tricarboxylate, Cu-BTC MOF)-1 metal organic frameworks for CH₄ adsorption: An experimental investigation with GCMC (grand canonical Monte-carlo) simulation. **Energy**, 76, p. 419-427, 2014. ⁵MASON, J. A.; VEENSTRA M LONG JR. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage. **Chemical Science**, v. 5, p. 32-51, 2014.

[016]. As operações de carga e descarga de vasos de armazenamento necessitam de controle operacional apurado, pois a comunidade científica tem relatado a dificuldade de avançar na capacidade de armazenamento e também alcançar descargas totais de gás. Soluções necessárias para o sucesso destes processos envolvem controle de temperatura e vazão de carga e descarga, além é claro, a escolha de adsorventes compatíveis.

[017]. Pesquisadores relatam problemas com os processos de carga e descarga de gás em sistemas de armazenamento na forma adsorvida, pois a etapa de carga (adsorção) sempre está associada à liberação de energia para o meio, já na etapa de descarga (dessorção) ocorre a absorção de energia do meio. Os problemas de dessorção de gás foram relatados e combatidos (SAHOO, P. K.; PRAJWAL, B. P.; DASETTY, S. K.; JOHN, M.; NEWALKAR, B.L.; CHOUDARY, N. V.; AYAPPA, K. G. Influence of exhaust gas heating and L/D ratios on the discharge efficiencies for an activated carbon natural gas storage system. *Applied Energy*, v. 119, p. 190-203, 2014.) diminuindo as vazões de descarga do sistema de armazenamento e aumentando a temperatura do leito adsorvente, chegando a eficiências próximas a 100%.

[018]. Como citado anteriormente, a vazão de carga e descarga também são necessárias para garantir altos rendimentos das operações, uma vez que alguns pesquisadores relatam baixas quantidades de gás adsorvido e problemas na reutilização dos adsorventes pela perda da capacidade adsorviva. Tais problemas são gerados quando vazões acima da faixa ótima de operação (de acordo com cada adsorvente) são empregadas, de forma que o aumento da vazão torna os efeitos da temperatura ainda mais severos, inviabilizando o processo de armazenamento.

[019]. Os métodos de carga de sistemas de armazenamento de gás natural/metano utilizam compressores de alta vazão (US 6220052, CA 1301724C), porém é necessário a criação de métodos que envolvam baixas vazões de carga principalmente para armazenamento de metano, gás natural e outros gases na forma adsorvida a fim de garantir melhores rendimentos. Desta forma a invenção aqui reivindicada vem a solucionar os problemas de carga e descarga de gás em sistemas de armazenamento e transporte de gases na forma adsorvida, com relação aos controles de temperatura e vazão, além se tratar de um sistema compacto (para pequenas cargas adsorventes e volumes de gás), transportável e passível de ser escalonado.

Objetivo da Invenção

[020]. A presente invenção tem por objetivo mitigar os problemas causados pela vazão e temperatura do meio nos processos de carga e descarga em sistemas de armazenamento de metano, gás natural ou outros gases na forma adsorvida, por meio de sistemas de controle adaptáveis à necessidade de diferentes materiais adsorventes, possibilitando maiores capacidades de adsorção em vasos preenchidos por sólidos porosos (podendo superar capacidades de 150 V/V) e também maiores rendimentos de descarga. Neste sentido, a invenção trata-se de um equipamento compacto adaptado à testes com pequenas porções de sólidos adsorventes, podendo ser escalonado para uso de grandes quantidades de adsorvente, e consequentemente, o armazenamento de um grande volume de gás.

Breve Descrição dos Desenhos

[021]. As características da presente invenção serão expostas a partir dos desenhos a seguir, parte integrante deste relatório, de modo a serem melhor compreendidas. Para simplificar, linhas finas representam linhas sólidas externas, linhas grossas representam recortes e roscas internas e linhas grossas que ultrapassam os limites das linhas externas indicam meridiano de peças circulares e cilíndricas.

[022]. A Figura 1 é uma representação gráfica simplificada de uma vista superior de um sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida.

[023]. A Figura 2 é uma representação gráfica simplificada de uma das vistas laterais que compreende a interpretação das posições dos componentes do sistema aqui proposto.

[024]. A Figura 3 é uma representação gráfica simplificada de uma vista frontal do sistema proposto, que dá ênfase ao cilindro de armazenamento de gases (11) envolvido pelo forno de dessorção (12), pelo tanque pulmão (2) ao fundo e pelos medidores de pressão do tanque pulmão (3) e do cilindro de armazenamento de gases (14) e temperatura do cilindro de armazenamento de gases (15).

[025]. A Figura 4 é uma representação gráfica da vista frontal da bomba compressora (6), das vistas frontal e superior do braço ligado ao pistão (18a e 18b respectivamente) e das vistas frontal e superior do pistão (19a e 19b respectivamente).

[026]. A Figura 5 é uma representação gráfica da vista frontal do cilindro de armazenamento de gases (11) com seus termopares (15), manômetro (14), tubo dissipador interno (22) e da válvula de saída de gás (13).

Descrição Detalhada da Invenção

[027]. O sistema é composto por um tanque pulmão preenchido pelo gás a ser armazenado na forma adsorvida, pela bomba compressora acionada por motor elétrico, pelo motor elétrico acompanhado por caixa redutora de giros (16) e inversor de frequência, pelo cilindro de armazenamento de gás (11) a ser preenchido também pela carga de adsorvente, pelo forno de aquecimento (12) para o processo de dessorção do gás, pelos manômetros do tanque pulmão (3) e do cilindro de armazenamento de gás (14), pelos termopares (15) do cilindro de armazenamento de gás, pelo painel de controle de vazão do gás (20) (velocidade de trabalho do motor elétrico) e temperatura e pelo módulo estrutural móvel (21).

[028]. A alimentação do sistema é realizada na válvula (1) e a pressão interna do tanque pulmão pode ser ajustada conforme a necessidade. Em seguida, o gás percorre a tubulação (4) que dá acesso à bomba compressora (6) pela válvula (5) e é bombeado pela tubulação (8) e introduzido ao cilindro de armazenamento (11) carregado com carga de material adsorvente.

[029]. A partir da válvula de entrada (10) do cilindro de armazenamento (11), o gás a ser acondicionado passa pelo tubo dissipador interno o qual tem a tarefa de distribuir uniformemente o gás para o leito preenchido pelo sólido adsorvente.

[030]. Uma vez que o processo de dessorção é endotérmico, a liberação do gás adsorvido através da válvula (13) pode ser realizada em consórcio com aquecimento controlado do forno (12), e conseqüentemente do cilindro (e do leito) a fim de garantir o máximo rendimento de dessorção de gás.

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida, caracterizado por ser composto por compressor de acionamento por motor elétrico que possa operar à baixa vazão, composto ainda por tubulações, conexões, cilindro de armazenamento de gás, termopares, manômetros, tanque pulmão, forno de aquecimento e painel de controle de temperatura e velocidade do compressor.

2. Sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida, conforme reivindicação 1, caracterizado pelo compressor ser equipado com válvulas de fluxo único para fornecer a entrada do gás e a saída do compressor e que forneça pressões reduzidas, variando entre a atmosférica e 30 bar e opere em baixa vazão de saída para garantir melhor resposta na adsorção no cilindro de armazenamento.

3. Sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida, conforme reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo compressor ser composto pelo pistão equipado com conjuntos de componentes de vedação (poliméricos) para garantir a segurança do local e pelo braço ligado ao pistão e ao volante do motor elétrico para garantir os pulsos no compressor.

4. Sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida, conforme reivindicações 1, 2 e 3, caracterizado pelo compressor ser acionado por motor elétrico equipado com redutor de engrenagens e inversor de frequência para atender maior range de velocidades, que seja capaz de fornecer vazão abaixo de 5% do volume do cilindro de armazenamento por minuto.

5. Sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida, conforme reivindicação 1, caracterizado pelo cilindro de armazenamento de gases com volume de 500 cm³ ser construído de

metal resistente à corrosão e às pressões de operação (até 30 bar), bem como apresentar dispositivo de engate-rápido que o permita ser sacado para ser transportado cheio ou vazio e novamente acoplado ao sistema de armazenamento para nova carga de gás.

6. Sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida, conforme reivindicações 1 e 5, caracterizado pelo cilindro de armazenamento de gases ser equipado com termopares, manômetros e válvula de alívio para registro de temperatura do leito, pressão interna e escape de gás, além de dispositivo de carga e descarga do material adsorvente a ser utilizado.

7. Sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida, conforme reivindicação 6, caracterizado pelo cilindro de armazenamento de gases ser preenchido por cargas variáveis de sólidos adsorventes secos ou levemente úmidos de características diversas que podem ser ainda utilizados misturados em quaisquer proporções, respeitando e atendendo a necessidade de cada gás e as limitações do cilindro e do método (material de construção e temperatura de dessorção).

8. Sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida, conforme reivindicações 1, 5 e 6, caracterizado pelo cilindro de armazenamento de gases ser constituído por um tubo dissipador interno localizado longitudinalmente no centro do cilindro para dispersão uniforme do gás a ser acondicionado.

9. Sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida, conforme reivindicação 1, caracterizado pelo forno de aquecimento ser constituído de material metálico condutor de calor composto por resistência elétrica com faixa de aquecimento (ambiente-120 °C) ajustável com a necessidade de cada gás e que envolva externamente o cilindro de armazenamento de gases.

10. Sistema de armazenamento de gases na forma adsorvida, conforme reivindicação 1, caracterizado pelo cilindro de armazenamento ser passível de acomodar materiais adsorventes sólidos em pequenas escalas (volume de 500 cm³), podendo ser extendida esta faixa aumentando as dimensões do cilindro de armazenamento e respeitando as reivindicações e escala da presente invenção.

11. Método de armazenamento de gases na forma adsorvida, caracterizado por conter um sistema de pequena escala, por compressor de baixa vazão acionado por motor elétrico em pressões de até 30 bar em cilindro de armazenamento preenchido por sólidos adsorventes, passível de ser transportado ou descarregado sob fornecimento de calor para alcançar maiores rendimentos na dessorção.

DESENHOS

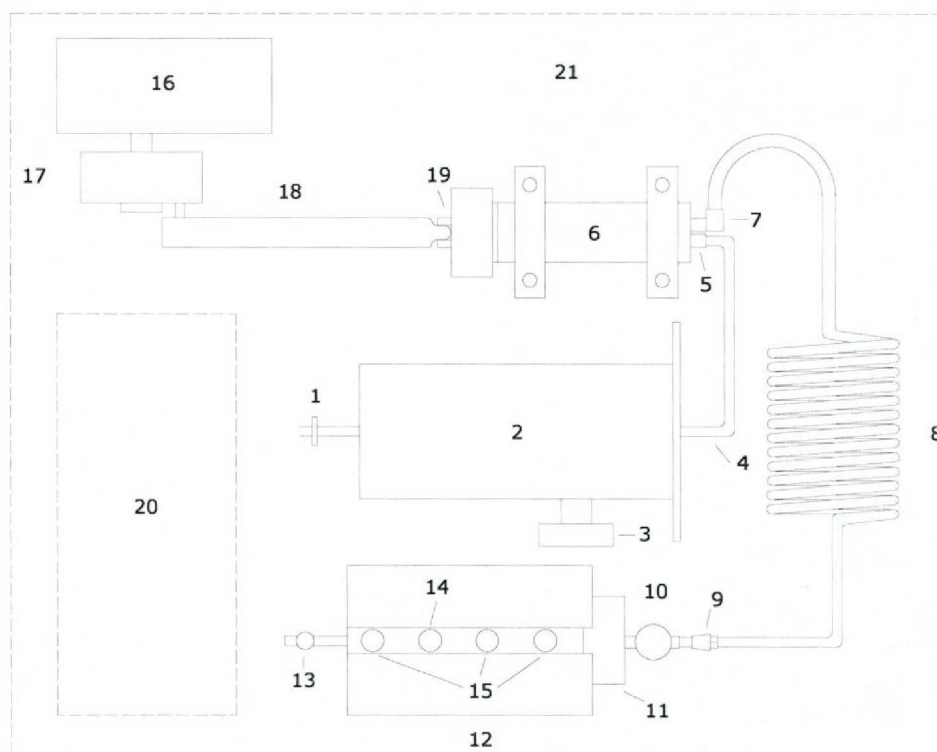


Figura 1

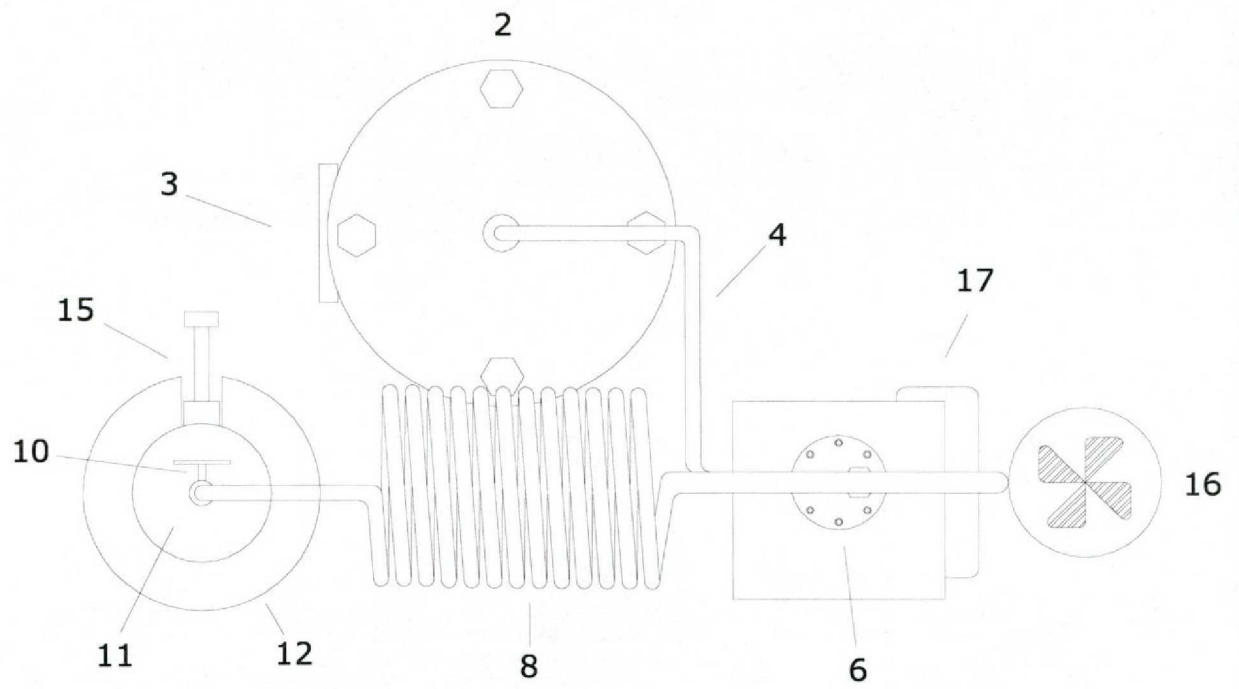


Figura 2

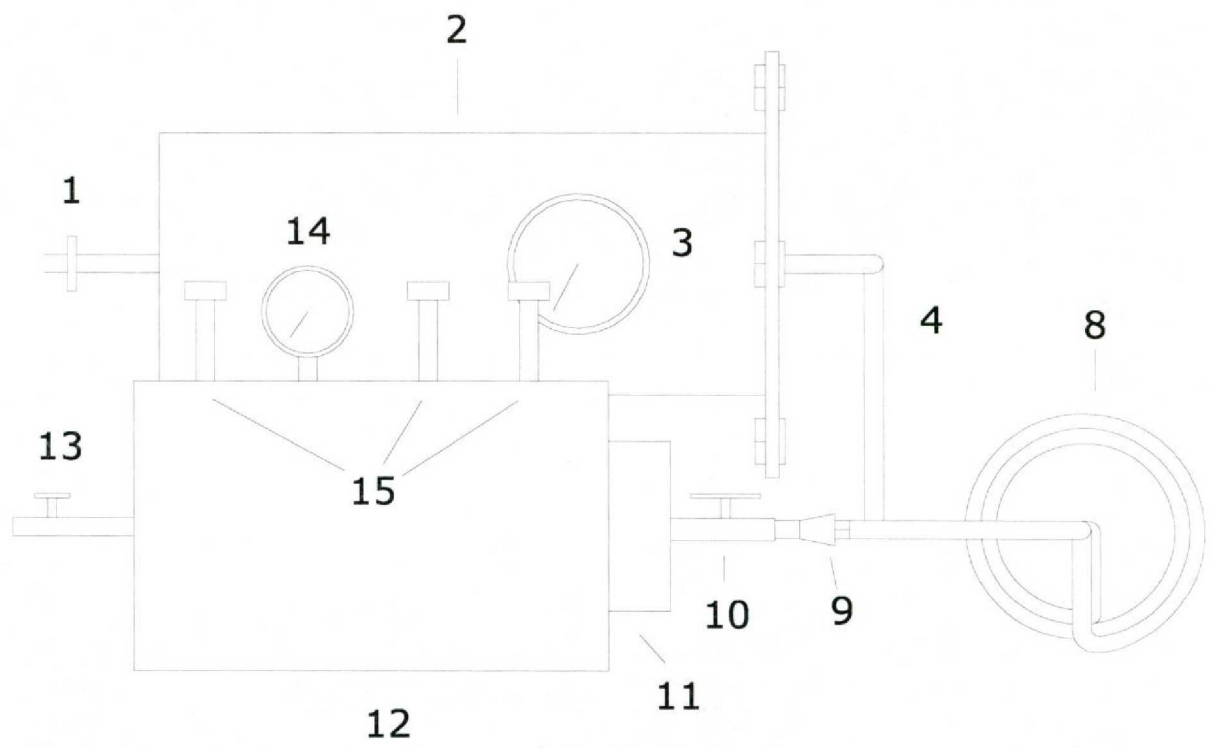


Figura 3

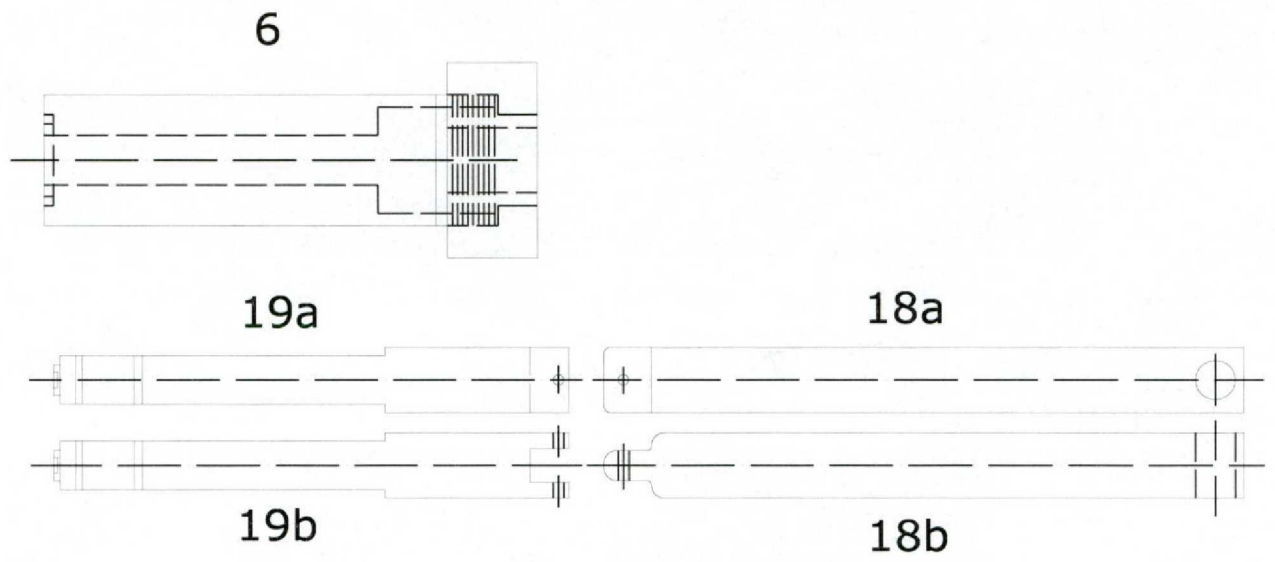


Figura 4

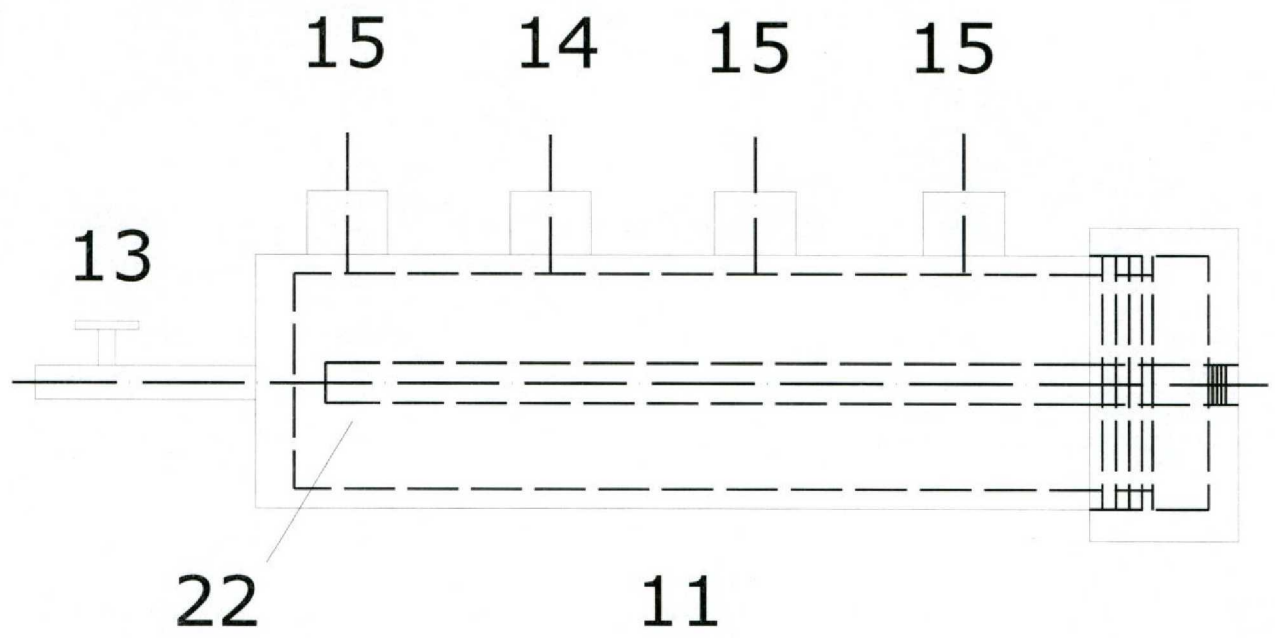


Figura 5