

# ADSORÇÃO COMPETITIVA DE CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O NA ZEOLITA NaX VIA SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

A. E. O. LIMA<sup>1</sup>, V. A. M. GOMES<sup>2</sup> e S. M. P. de LUCENA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: [lucena@ufc.br](mailto:lucena@ufc.br)

**RESUMO** – A presença de umidade na exaustão de gases no cenário post-combustão é um fator importante que deve ser avaliado no estudo de seletividade de novos adsorventes. Nesse contexto, esse trabalho investiga a adsorção de CO<sub>2</sub> em NaX com a presença de água usando a técnicas de simulação molecular. A energia do sistema foi contabilizada pelo efeito das forças de dispersão/repulsão e eletrostáticas, modeladas respectivamente pelo potencial de Lennard-Jones 12-6 e Lei de Coulomb. Assim, o ensemble GCMC foi utilizado para obter isotermas de CO<sub>2</sub> teóricas. Os resultados de adsorção de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e mistura CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O na zeolita mostraram boa concordância com dados experimentais, com erros que não ultrapassam 14%. Além disso, observou-se nos ensaios multicomponente que a adsorção de CO<sub>2</sub> é extremamente afetada pela presença de água no interior do sólido, podendo reduzir a capacidade de adsorção de dióxido de carbono em até 21% (50°C) com uma concentração de 1 mol/kg de H<sub>2</sub>O na faujasita.

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente a captura e o sequestro de carbono tem se mostrado como uma tecnologia fundamental para a minimização do impacto no uso de combustíveis fósseis. Como a utilização definitiva de energias limpas ainda é uma realidade distante na sociedade, se faz necessário desenvolver tecnologias eficientes para mitigar o prejuízo causado pelos gases de queima, em especial o dióxido de carbono.

A absorção de CO<sub>2</sub> utilizando aminas é uma tecnologia madura e se mostra eficaz para captura de CO<sub>2</sub> (ROCHELE, 1960) apesar de ser limitada pelo alto custo e problemas técnicos, como a corrosão de tubulações (KNUDSEN *et al.* 2009). Com isso, inúmeros processos de captura vêm sendo estudados, tendo a adsorção como uma das técnicas mais promissoras, onde se busca sempre um adsorvente com alta seletividade e capacidade de armazenamento, reversível e de baixo custo de síntese (SAMANTA *et al.* 2012).

No cenário pós-combustão, o grande desafio tecnológico consiste na captura de CO<sub>2</sub> em elevadas temperaturas (~100°C), baixa pressão parcial do gás de combustão (<100 kPa) e corrente de exaustão rica em N<sub>2</sub> (~85%) e outros contaminantes, como H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> e NO<sub>x</sub>. Tradicionalmente as zeolitas e carbonos ativados têm sido amplamente utilizados para separação de gases. No entanto, aplicações industriais em condições severas de temperatura e pressão, poucos estudos são reportados. A zeolita 13X apresenta-se como um dos melhores adsorventes para tal finalidade, porém possui maior desempenho para captura de CO<sub>2</sub> via adsorção em

temperaturas mais baixas, onde o efeito da fisissorção é predominante (BEZERRA *et al.* 2011).

Paralelo a isso, a utilização de simulação molecular tem grande importância, haja vista as facilidades na especulação de materiais e processos antes mesmo de suas reproduções em escala de bancada. Dessa forma, na tentativa de se reproduzir um problema real na captura de gases de queima, esse trabalho investiga a adsorção de CO<sub>2</sub> em competição com a água na zeolita NaX sob diferentes condições de operação.

## 2. MODELOS E MÉTODOS

### 2.1. Interações Intermoleculares

A energia total do sistema zeolita/adsorbato ( $E$ ) é expressa pela soma das energias de interação entre o adsorvente-adsorbato ( $E_{SF}$ ) e adsorbato - adsorbato ( $E_{FF}$ ) como mostra a equação 1:

$$E = E_{SF} + E_{FF} \quad (1)$$

As interações entre as moléculas do adsorbato e do adsorvente (sólido-fluido) e entre as moléculas de adsorbato (fluido-fluido) foram modeladas pelo potencial 12-6 de Lennard-Jones (LJ12-6) que leva em conta parâmetros geométricos ( $\sigma_{ij}$ ) e energéticos ( $\epsilon_{ij}$ ). As contribuições de interações eletrostáticas são também contabilizadas para o cálculo de energia total do sistema ( $U_{ij}$ ), como mostra a Equação (2).



$$U_{ij} = \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2)$$

Onde os parâmetros de interação cruzada são calculados pela regra de mistura de Lorentz – Berthelot.

### 2.2. Faujasita

O modelo da NaX foi baseado nos dados cristalográficos reportados em ZHU & SEFF (1999). A caixa de simulação foi construída com grupo espacial Fd3m e tamanho de rede cúbica igual a 25,077 Å. O posicionamento dos cátions de compensação foi efetuado aleatoriamente com a distribuição de 32 Na<sup>+</sup> no sítio I, 32 Na<sup>+</sup> no sítio II e 28 de Na<sup>+</sup> no sítio III. Em seguida, seis cátions foram removidos aleatoriamente do sítio III, deixando o cristal com razão Si/Al = 1,23. A região da sodalita foi bloqueada com um átomo grande e inerte, impedindo a adsorção nessa região (Figura 1a). Em sua estrutura a faujasita é composta por cavidades sodalitas que são conectadas entre si por prismas hexagonais (Figura 1b), a junção dessas estruturas forma uma cavidade maior chamada de super cavidade (representada pela esfera amarela).

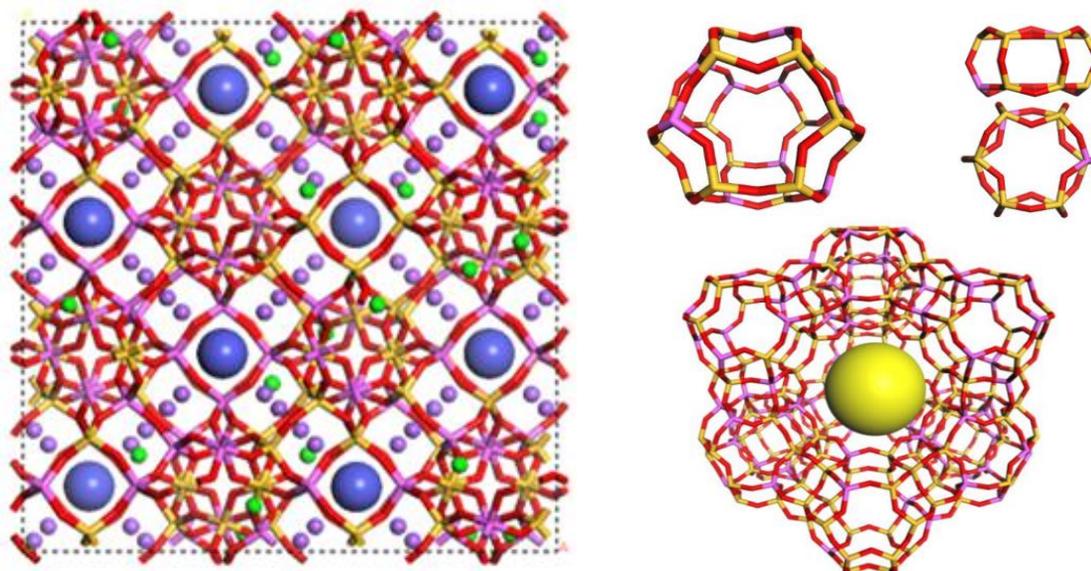


Figura 1. (a) - Caixa de simulação da zeolita 13X, (b) – Unidades formadoras da faujasita (Si- amarelo, Al-roxo, O-vermelho, Na<sup>+</sup> dos sítios I e II-roxo, Na<sup>+</sup> do sítio III-verde).

A distribuição das cargas parciais foram obtidas pelo método de equalização de eletronegatividade. Parte dos parâmetros de simulação foram extraídos do *Universal Force Field* (RAPPE & COWELL, 1993) e alguns parâmetros ajustados empiricamente para melhor representar os dados experimentais. Os parâmetros são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros do campo de força para a zeolita NaX.

Elemento	$\sigma_{ss}$ (Å)	$\epsilon_{ss}$ (kcal/mol)	q (e)
Si	3,827 <sup>a</sup>	0,120 <sup>b</sup>	+1,208
Al	4,008 <sup>a</sup>	0,100 <sup>b</sup>	+1,200
O	3,118 <sup>a</sup>	0,070 <sup>b</sup>	-0,765
Na (sítio I, II)	2,575 <sup>a</sup>	0,030 <sup>b</sup>	+0,768
Na (sítio III)	2,575 <sup>a</sup>	0,030 <sup>b</sup>	+0,610

a- Universal Force Field; b – Este trabalho.

## 2.2. Água

Para água, escolheu-se o modelo T1P4P seguindo a geometria e campo de força proposto por JORGESSEN *et al.* (1983) com distância de ligação O-H e O-Dummy iguais a 0,9572 e 0,15 Å, respectivamente. A Figura 2 ilustra o modelo de H<sub>2</sub>O utilizado e a Tabela 2 mostra os parâmetros LJ12-6.

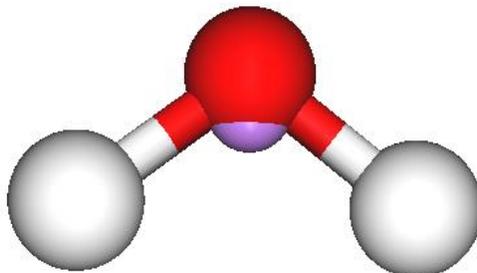


Figura 2. Ilustração do modelo T1P4P da água (O-vermelho, H-branco, *Dummy*-roxo).

Tabela 2. Parâmetros do campo de força para água.

Elemento	$\sigma_{ss}$ (Å)	$\epsilon_{ss}$ (kcal/mol)	$q$ (e)
O	3,153 <sup>a</sup>	0,648 <sup>a</sup>	-----
H	-----	-----	+0,52
<i>Dummy</i>	-----	-----	-1,04

a - JORGESEN *et al.* (1983).

### 2.3. Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono foi representado pelo modelo átomo-átomo proposto por HARRIS & YUNG (1995) com distância de ligação (C-O) de 1,16 Å. A escolha desse modelo se deve pela extensiva utilização do mesmo em estudos teóricos envolvendo processos adsorptivos. A Figura 3 mostra a representação molecular do CO<sub>2</sub> construído e a Tabela 3 os parâmetros LJ12-6.

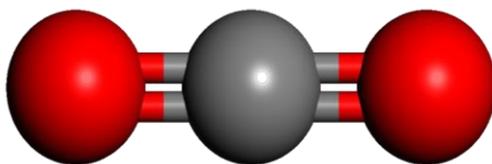


Figura 3. Representação das moléculas de CO<sub>2</sub> (O-vermelho, C-cinza).

Tabela 3. Parâmetros do campo de força para a CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>.

Elemento	$\sigma_{ff}$ (Å)	$\epsilon_{ff}$ (kcal/mol)	$q$ (e)
C	2,757 <sup>a</sup>	0,055 <sup>a</sup>	+0,651 <sup>a</sup>
O	3,033 <sup>a</sup>	0,159 <sup>a</sup>	-0,326 <sup>a</sup>
N	3,320 <sup>b</sup>	0,072 <sup>b</sup>	-0,405 <sup>a</sup>
<i>Dummy</i>	-----	-----	+0,810 <sup>a</sup>

a - Harris e Yung (1995).

## 2.4. Detalhes da Simulação

As simulações foram realizadas no ensemble grande canônico (GCMC) utilizando-se o método de Monte Carlo para o cálculo da adsorção com movimentos típicos de rotação, reinserção e translação. Foram realizados ensaios em diferentes temperaturas (0-100°C), com 2 milhões de iterações nas simulações. O método de Ewald foi utilizado para cálculo das contribuições eletrostáticas com distância de corte de 12,5 Å para interações de curto alcance e precisão de 0,001 kcal mol<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados utilizando apenas uma célula unitária faujasita sendo considerada rígida com condições periódicas em todas as direções (xyz).

Para a incorporação das moléculas de água no interior da faujasita, utilizou-se o ensemble NVT. Na tentativa de tornar mais reais aos ensaios, todas as simulações foram pré-definidas aceitando-se os movimentos de rotação e translação da molécula de H<sub>2</sub>O no interior do cristal. Além disso, avaliou-se também o impacto da adsorção de CO<sub>2</sub> na faujasita quando os cátions de compensação são móveis dentro da estrutura.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Adsorção de H<sub>2</sub>O

As Figuras 4a,b mostram os perfis de adsorção de H<sub>2</sub>O na faujasita com sódios fixos e móveis. Observa-se que nas três temperaturas em estudo (0, 50 e 100°C) os resultados teóricos apontam boa concordância com os dados experimentais reportados por WANG & LeVAN (2009). Em relação a mobilidade dos cátions, percebe-se similaridades entre os dois modelos, com exceção de uma maior sensibilidade do modelo com sódio móveis a baixa temperatura (0°C). Isso se deve possivelmente pela elevada energia associada a fissorção, levando-se a criação de sítios de adsorção com poços energéticos mais fortes criados pelo rearranjo dos cátions no interior da faujasita. Observa-se também um forte aumento no carregamento de água em uma pequena faixa de pressão (~0,1kPa), possivelmente pela elevada entalpia de adsorção.

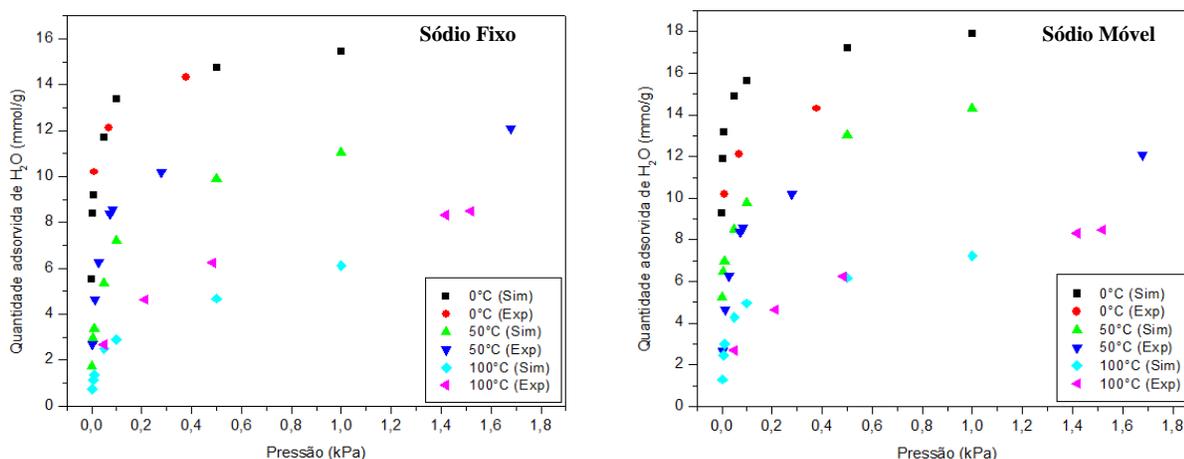


Figura 4. Perfil de adsorção de H<sub>2</sub>O\_T1P4P em faujasita: (a) com Na<sup>+</sup> fixo, (b) com Na<sup>+</sup> móveis.

### 3.2. Adsorção de CO<sub>2</sub>

Observa-se que em temperaturas mais baixas o perfil de adsorção é melhor correlacionado pelo modelo com cátions de compensação fixos no sólido (Figura 5a). Em contrapartida, com o aumento da temperatura a adsorção de CO<sub>2</sub> cai drasticamente e um bom ajuste não é encontrado. Já na Figura 5b observa-se um melhor ajuste aos dados experimentais em temperaturas mais elevadas, mostrando que a abordagem de movimentação dos cátions é uma boa estratégia. BEAUVAIS *et al.*, (2004) reportaram que a mobilidade dos cátions dentro do sólido pode ocorrer, porém o que se observa nesse estudo é que essa tal mobilidade é mais sensível em elevadas temperaturas.

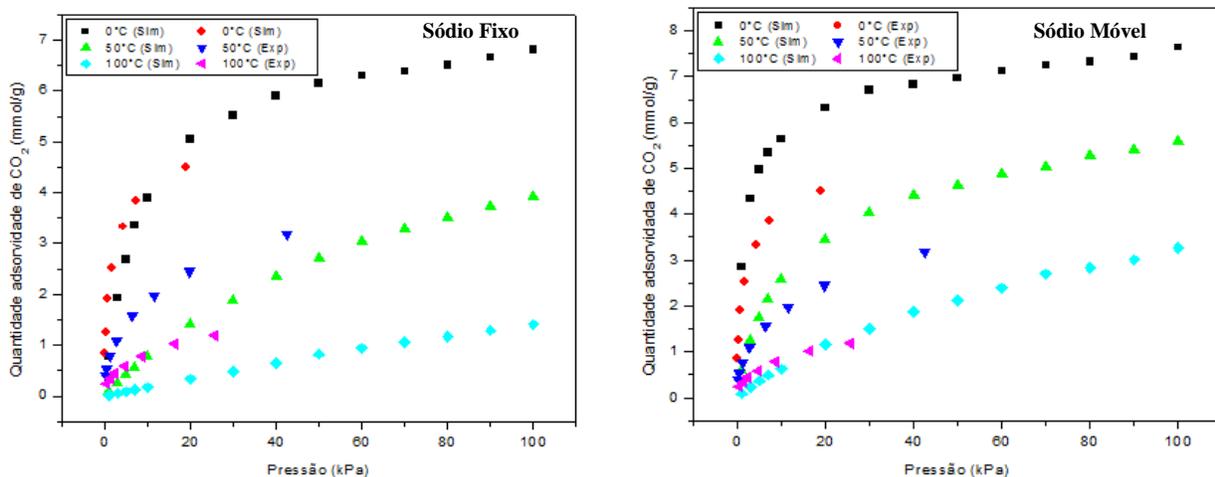


Figura 5. Perfil de adsorção de CO<sub>2</sub> em faujasita: (a) com Na<sup>+</sup> fixo, (b) com Na<sup>+</sup> móveis. Dados experimentais reportados por WANG & LeVAN (2009).

### 3.3. Mistura CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O

Para aplicações pós-combustão, elevadas temperaturas e presença de umidade são requisitos. Assim, considerou-se no ensaio de adsorção uma temperatura de 0-100° e corrente de CO<sub>2</sub> com mistura hipotética de 1 mol/kg de água. Os resultados reportados nas Figuras 5a,b mostram o perfil de adsorção de CO<sub>2</sub> na faujasita incorporada com 1 mol/kg de H<sub>2</sub>O. Observa-se em comparação com as Figuras 4a,b que em todas as temperaturas em estudo a adsorção é extremamente afetada com a presença de água. Considerando as duas abordagens em relação aos cátions de compensação, observa-se que na pressão parcial de 50kPa há uma redução na adsorção de CO<sub>2</sub> na faixa de 9-14% (0°C), 14-21% (50%) e 25-30% (100°C). Comportamento similar pode ser encontrado também no recente estudo tudo teórico reportado por JOOS *et al.* 2013.

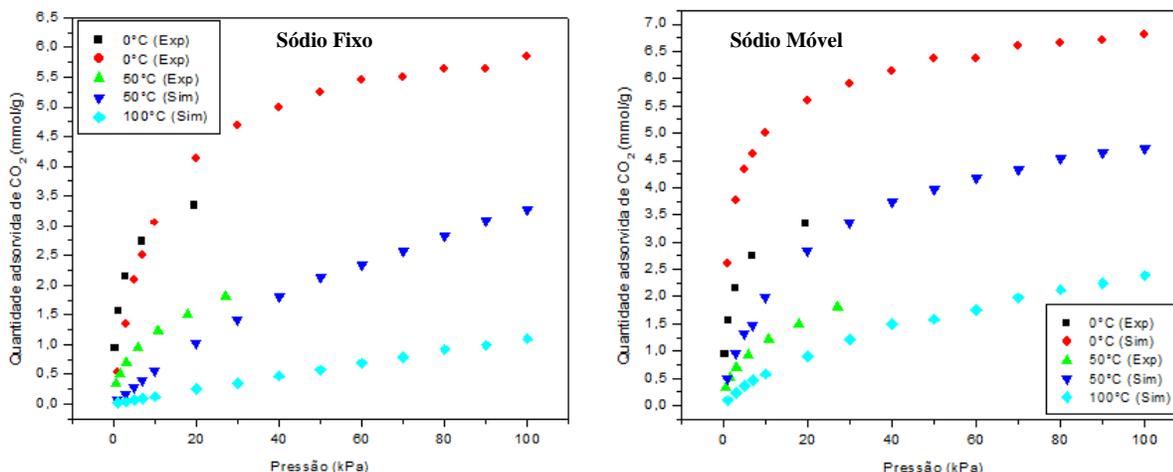


Figura 6. Perfil de adsorção de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O em faujasita : (a) com Na<sup>+</sup> fixo, (b) com Na<sup>+</sup> móveis. Dados experimentais reportados por WANG & LeVAN (2010).

## 4. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi constatado o impacto na adsorção de CO<sub>2</sub> com a presença de humidade na corrente de exaustão. Verificou-se que o campo de força definido foi eficiente para representar a adsorção de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> puro, porém melhores ajustes a baixa temperatura são conseguidos com os cátions de compensação da faujasita fixos. Em contrapartida, em elevadas temperaturas a mobilidade dos cátions parece ser uma boa estratégia para um melhor ajuste. O resultado indica que o aumento de mobilidade é importante a partir de temperaturas acima de 50 °C. O impacto da água na redução de quantidade adsorvida também aumenta com a temperatura chegando a um máximo de 30% a 100 °C.

## 6. REFERÊNCIAS

- BEAUVAIS, C.; BOUTIN, A.; FUCHS, A. H. Adsorption of water in zeolite sodium-faujasite: a molecular simulation study. *Rendus Chimie*, v. 8, p. 485-490, 2004.
- BEZERRA, D. P.; OLIVEIRA, R. S.; VIEIRA, R. S.; CAVALCANTE Jr., C. L.; AZEVEDO, D. C. S. Adsorption of CO<sub>2</sub> on nitrogen-enriched activated carbon and zeolite 13X. *Adsorption*, v. 17, p. 235-246, 2011.
- HARRIS, J. G.; YUNG, K. H. Carbon dioxide's liquid-vapor coexistence curve and critical properties as predicted by a simple molecular model. *J. Phys. Chem.*, v. 99, p. 12021-12024, 1995.
- JOOS, L.; SWISHER, J. A.; SMIT, B. Molecular simulation study of the competitive adsorption of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> in zeolite 13X. *Langmuir*, v. 51, p. 15936-15942, 2013.
- JORGENSEN, W. L.; MADURA, J. D. Temperature and size dependence for Monte Carlo simulations of TIP4P water. *Mol. Phys.*, v. 56, p. 1381-1392, 1985.

KNUDSEN, J. N.; JENSEN, J. N.; VILHELMSSEN, P. J.; BIEDE, O. Experience with CO<sub>2</sub> capture from coal flue gas in pilot-scale: Testing of different amine solvents, *Energy Procedia*, v. 1, p. 783-790, 2009.

RAPPÉ, A. K.; COWELL, K. S. Application of a universal force field to metal complexes. *Inorganic Chemistry*, v. 32, p. 3438-3450, 1993.

ROCHELLE, G. T. Amine Scrubbing for CO<sub>2</sub> capture, *Science*, v. 325, p. 1652-1654, 2009.

SAMANTA, A.; ZHAO, A.; SHIMIZU, G. K. H.; SARKAR, P.; GUPTA, R. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 51, p. 1438-1463, 2012.

WANG, Y.; LeVAN, M. D. Adsorption equilibrium of carbon dioxide and water on zeolites 5A and 13X and silica gel: pure components. *J. Chem. Eng. Data*, v. 54, p. 2839-2844, 2009.

WANG, Y.; LeVAN, M. D. Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and water vapor on zeolites 5A and 13X. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 3189-3195, 2010.

ZHU, L.; SEFF, K. Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated sodium zeolite X. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, p. 9512-9518, 1999.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a UFC (Universidade Federal do Ceará), ANP (Agência Nacional do Petróleo) e ao CNPQ pelo apoio financeiro.