

AVALIAÇÃO ECONÔMICA DE PROCESSOS DE CAPTURA DE CO₂ POR ADSORÇÃO A PARTIR DE GASES DE PÓS-COMBUSTÃO

H. R. PEIXOTO¹, C. B. SOUSA¹, V. A. M. GOMES¹, S. M. P. de LUCENA¹

¹Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: hugohrp@gmail.com

RESUMO – As emissões de dióxido de carbono são reconhecidas como um dos fatores que contribuem para o aquecimento global e para a mudança climática. A captura do CO₂ advindo dos gases de pós-combustão emitido por plantas energéticas tem recebido uma atenção importante, sendo uma alternativa viável para redução da emissão desse gás. A adsorção é uma técnica que se mostra atrativa para este tipo de aplicação. Sendo os gases de pós-combustão representados por uma mistura 15% CO₂ e 85% N₂, simulações em software Aspen® foram realizadas considerando um modelo *shortcut* do processo após o dimensionamento do leito de adsorção, a fim de calcular os custos envolvidos no processo *Pressure Swing Adsorption* para captura de dióxido de carbono com material adsorvente, como zeólita e estrutura metal-orgânica. Estudos preliminares mostram que, dependendo do material utilizado e das condições propostas, o processo de adsorção pode ser economicamente mais viável que outros processos de captura.

1. INTRODUÇÃO

Com o intuito de reduzir as emissões de dióxido de carbono, uma promissora tecnologia aplicada aos gases de pós-combustão é a Captura, Utilização e Armazenamento do CO₂ (CCUS - da sigla em Inglês). Diversas operações para captura de dióxido de carbono vem sendo estudadas, como adsorção, absorção, separação por membranas, separação criogênica etc. Dentre elas, a captura de CO₂ por adsorventes sólidos a partir de ciclos de adsorção-dessorção tem-se demonstrado menos onerosa, uma vez que opera em condições brandas de temperatura e de pressão. O material adsorvente utilizado no processo deve apresentar elevada capacidade de adsorção, alta seletividade, ser facilmente regenerado, ou seja, com um baixo fornecimento de energia, de maneira que possa aumentar a competitividade dessa tecnologia frente às outras citadas. A zeólita 13X faujasita impregnada com cátions de Sódio (NaX) apresenta elevada capacidade de adsorção para o dióxido de carbono (Walton *et al.*, 2006). A peneira molecular possui poros regulares, apresentando alta estabilidade, sendo, portanto, um dos materiais promissores para este tipo de processo.

Há uma grande dificuldade quando é buscada a otimização de condições de operação de processos cíclicos de adsorção, devido às diversas condições experimentais, tornando a aquisição de dados um processo trabalhoso e caro. Entretanto, a Simulação Molecular pode fornecer de forma

rápida e precisa dados úteis acerca dessas faixas de operação, como capacidade de trabalho e seletividade de trabalho em determinadas condições de pressão e de temperatura de unidades industriais. A Simulação de Processo em softwares comerciais pode fornecer dados relacionados ao custo energético de operação desse tipo de planta, como custos de aquecimento/arrefecimento e de compressão/vácuo.

Foram utilizados os campos de força para adsorção de CO_2 e N_2 na zeólita 13X calculados em trabalho anterior Lucena *et al.* (2014). Este campo de força foi aplicado para região de baixa pressão, possibilitando o cálculo de isotermas de adsorção e dando base à investigação do uso de faujasita NaX na captura de CO_2 de gases efluentes de termelétricas. O modelo reproduziu dados experimentais da unidade TVSA proposta por Su e Lu (2012). Nesse mesmo trabalho anterior, foram calculadas as capacidades de trabalho e as seletividades de trabalho para os gases estudados em condições mais amplas de temperatura e de pressão, a fim de propor uma nova condição de operação para o processo. Este atual trabalho investigou o efeito dos custos energéticos do processo na escolha das condições ideais de operação, a partir de simulações em software Aspen[®] e realizou o dimensionamento de coluna de adsorção para o material estudado na mistura proposta por Su e Lu (2012).

2. MODELOS E MÉTODOS

2.1. Modelos

O modelo utilizado para o CO_2 foi desenvolvido no trabalho de Vishnyakov *et al.* (1999), enquanto que o para N_2 foi desenvolvido por Kaneco *et al.* (1994). Para a zeólita NaX, tomou-se como base os dados obtidos por Fitch *et al.* (1986). Os detalhes relacionados a estes modelos estão no nosso trabalho anterior Lucena *et al.* (2014).

2.2. Condições operacionais

A seleção das condições de operação dos processos que utilizam a adsorção como método de separação é baseada em três análises principais: capacidade de trabalho, seletividade e custo de implantação e manutenção (Ruthven, 1984).

Recentemente, Su e Lu (2012) propuseram uma unidade TVSA carregada com zeólita NaX para captura de CO_2 proveniente de uma corrente gasosa de queima de combustíveis fósseis. Neste experimento, os autores utilizaram uma corrente gasosa binária (CO_2 e N_2) com concentração de 15% de CO_2 . Durante a carga, foram utilizadas as condições de 100 kPa e 298 K. Na descarga os autores reduziram a pressão para 70 kPa e a temperatura elevada para 413K.

O principal objetivo do presente trabalho é avaliar e propor novas condições operacionais para a etapa de regeneração do processo dos autores citados anteriormente, mantendo as condições de alimentação iguais. As condições operacionais são avaliadas de acordo com:

Capacidade de trabalho: É a quantidade adsorvida do adsorbato entre os pontos de carga e descarga, ou seja, é a diferença entre a quantidade adsorvida na carga pela adsorvida na descarga. Sua importância está ligada ao fato de permitir comparar diferentes condições de temperatura e pressão e de rendimento de diferentes materiais. Quanto maior o seu valor para o componente de interesse, mais promissor e viável o processo.

Seletividade de trabalho: Enquanto a capacidade de trabalho está relacionada apenas com um componente, a seletividade de trabalho é um parâmetro comparativo entre os diversos componentes que estão presentes na alimentação do processo. Essa propriedade é importante pois permite estimar e identificar a especificidade do adsorvente para um composto. Ela é definida pela razão entre a capacidade de trabalho do componente de interesse e a capacidade de trabalho de outro componente.

Custo energético de operação: Esta etapa da análise está relacionada ao último passo proposto por Ruthven (1984), ou seja, com o custo de manutenção da planta. Para tal fim, são simulados de forma simplificada em software Aspen ® os custos energéticos durante as etapas do processo, que são: adsorção à 298 K e 100 kPa até o ponto de breakthrough, aquecimento da coluna com vapor superaquecido até a temperatura de dessorção, vácuo até a pressão de dessorção e arrefecimento da coluna com água de resfriamento até a temperatura de adsorção do processo (298 K), sendo, em seguida, retornado o sistema à etapa de adsorção. Em adição a essas etapas, considera-se que o gás de pós-combustão saia da fonte a 373K e 100 kPa e precise ser resfriado até 298 K para que seja adsorvido na coluna. Não há custo de compressão na etapa de adsorção, uma vez que o gás proveniente fonte está sob a pressão necessária para ser adsorvido (100 kPa).

2.3. Coluna de adsorção

O dimensionamento de uma coluna para esse processo deve levar em conta a diferença entre a capacidade de adsorção na etapa de adsorção e na etapa de regeneração para o componente a ser removido, no nosso caso o dióxido de carbono. O procedimento de dimensionamento utilizado foi proposto por Rodrigues *et al.* (2010) e pode ser descrito de acordo com o fluxograma representado pela Figura 1.

No fluxograma, D_{col} e A_{col} são, respectivamente, o diâmetro e a área da coluna. F é a vazão volumétrica de gás de pós-combustão, sendo u a velocidade de escoamento desse gás dentro da coluna. O tempo da etapa de adsorção é dado por t_{ads} e a vazão molar de dióxido de carbono alimentado à coluna é $\dot{n}_{CO_2}^{alim}$. A capacidade de trabalho do componente a ser recuperado (dióxido de carbono), é dada por q_w . A massa teórica de adsorvente é $m_{100\%}$, sendo ω a eficiência da coluna e m a massa real requerida de sólido. A densidade aparente do leito é dada por ρ_{ap} , sendo V_{col} e L_{col} o volume e o comprimento, respectivamente, calculados da coluna.

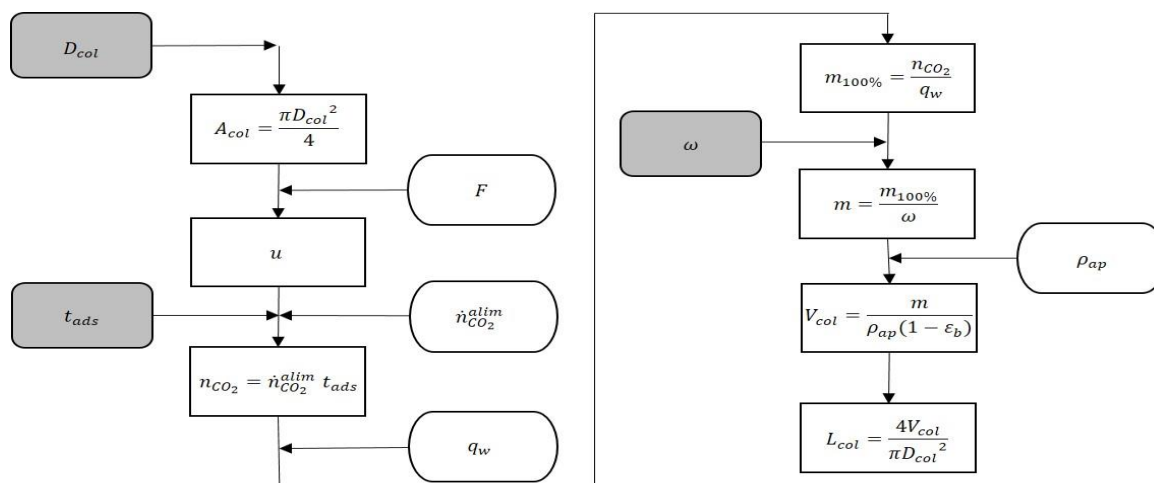


Figura 1 – Fluxograma de dimensionamento de coluna de adsorção.

3. RESULTADOS

Baseado em Su e Lu (2012), a mesma condição de alimentação (ou de carga) foi utilizada. As quantidades adsorvidas simuladas de cada componente são fornecidas pela Tabela 1 abaixo:

Tabela 1. Condições de Carga

Propriedades	Carga
P (kPa)	100
T (K)	298
CO2 (mmol/g)	2,942
N2 (mmol/g)	0,271

A fim de avaliar a melhor condição de regeneração proposto por Su e Lu (2012), a faixa de pressão utilizada neste trabalho foi de 50 a 100 kPa, com incremento de 10 kPa. As temperaturas utilizadas foram de 323, 348, 373, 398, 413 e 423 K.

3.1. Capacidade e seletividade de trabalho

Os dados abaixo foram obtidos a partir de isotermas de adsorção obtidas por Simulação Molecular e todo o procedimento está demonstrado no nosso trabalho anterior Lucena *et al.* (2014).

As Figuras 2 e 3 fornecem as capacidades de trabalho do CO₂ e do N₂, respectivamente para a faixa de pressão e de temperatura estudada.

A Figura 4 fornece o gráfico da seletividade de trabalho para a faixa de temperatura e de pressão trabalhada.

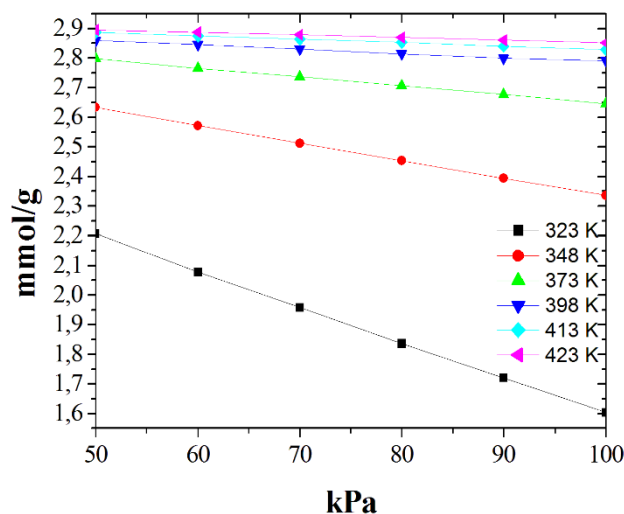


Figura 2. Capacidade de trabalho CO₂ em NaX. 323 K (■), 348 K (●), 373K (▲), 398K (▼), 413K (◆), 423K (◀).

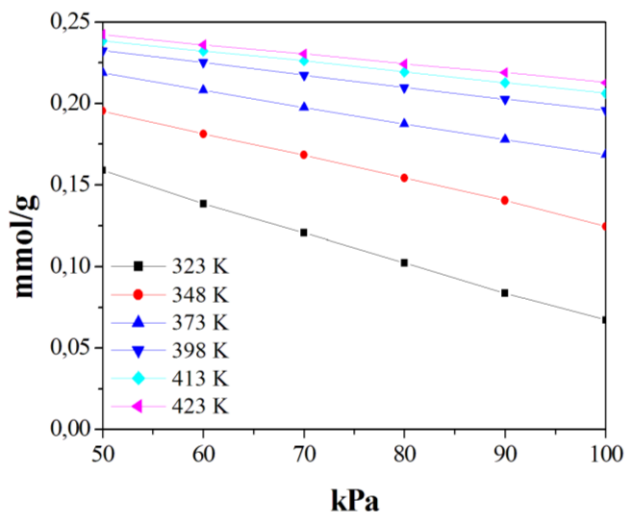


Figura 3. Capacidade de trabalho N₂ em NaX. 323 K (■), 348 K (●), 373K (▲), 398K (▼), 413K (◆), 423K (◀).

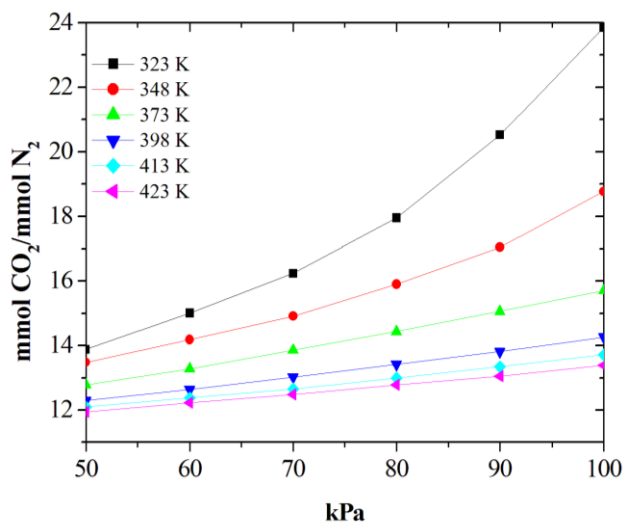


Figura 4. Seletividade de trabalho CO₂ e N₂ em NaX. 323 K (■), 348 K (●), 373K (▲), 398K (▼), 413K (◆), 423K (◀).

Considerando que, para altas temperaturas, a capacidade de trabalho varia pouco com a pressão, podemos dizer que a temperatura ideal de descarga fica entre 398 e 423K. Para temperaturas abaixo de 398K há uma perda elevada de capacidade de retenção do componente mais adsorvido pelo leito.

Como a capacidade de trabalho foi útil para o fornecimento da faixa de temperatura ideal para a descarga, a Seletividade de Trabalho pode ser capaz de fornecer a região de pressão na descarga. Lembrando que a temperatura deve estar entre 398 e 423K e que é interessante que a seletividade possua o maior valor possível, podemos eleger que a pressão de descarga fica entre 70 e 90 kPa.

Vale ressaltar que a elevação de pressão para 100 kPa elevaria a seletividade de trabalho, entretanto, haveria perda na capacidade de trabalho. Pode-se citar ainda que, visando à produtividade, é mais interessante modular pressão em relação à modulação de temperatura. O motivo é que o processo de aquecimento/resfriamento é muito mais lento que o processo de compressão/descarga.

3.2. Custo energético de operação

A fim de continuar a avaliação das condições operacionais, foi avaliado o custo energético de cada faixa operacional com simulações em software Aspen®. A vazão de operação escolhida foi de 0,3 m³/s de gás de pós-combustão que sai da fonte a 373 K e 100 kPa. As etapas avaliadas são as seguintes:

Resfriamento do gás de pós-combustão: O gás precisa atingir a temperatura de adsorção, que é 298K. Para tal, foi utilizado no simulador de processo um trocador de calor simplificado. O consumo para tal operação é de -28,05 kW, sendo o sinal negativo indicativo de calor retirado do sistema.

Compressão do gás de pós-combustão: Essa etapa não representa gasto energético, uma vez que o gás sai da fonte com a mesma pressão da etapa de adsorção (100 kPa).

Aquecimento do leito para regeneração: Foram avaliadas as mesmas temperaturas propostas nas análises anteriores para condição de descarga. A simulação foi realizada utilizando um balão “flash”, com temperatura de entrada 373 K, sendo a saída a temperatura avaliada. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados de carga térmica para aquecimento do leito

Temperatura (K)	Carga Térmica (kW)
323	9,284
348	18,63
373	28,05
398	37,47
413	43,19
423	47,02

Pela análise da capacidade de trabalho, foi definida uma margem de temperatura de regeneração entre 398 e 423 K. De acordo com a Tabela 2, a temperatura que apresenta menor carga térmica para o sistema é 398 K, sendo a condição mais viável energeticamente para o processo.

Despressurização do leito: A despressurização do leito considera que a melhor temperatura de

regeneração de 398 K. Para tal simulação, considerou-se um compressor de eficiência 85% que opere da pressão a qual deseja-se chegar com o vácuo até a pressão atmosférica (100 kPa), sendo o trabalho de nosso interesse o negativo do trabalho calculado. A Tabela 3 fornece os resultados.

Tabela 3. Resultados de trabalho de despressurização do leito.

Pressão (kPa)	Trabalho (kW)
50	-40,59
60	-29,19
70	-19,97
80	-12,27
90	-5,704

Analisando a seletividade de trabalho, foi definida uma faixa de pressão de regeneração entre 70 e 90 kPa. A Tabela 3 fornece que a pressão de 90 kPa é a que fornece menor trabalho de vácuo, portanto, é a pressão ideal de regeneração.

Resfriamento do leito sob vácuo: De acordo com as análises anteriores, a condição ótima para pressão de regeneração é de 90 kPa. Sob essa pressão, o gás deve ser resfriado de 398 a 298 K. Para tal simulação, foi considerado um trocador de calor simplificado no software utilizado. A carga térmica é de -28,04 kW.

3.3. Dimensionamento do leito

O ponto de partida para o dimensionamento da coluna de adsorção é definir um diâmetro para o leito. Devido a limitações no transporte dos vasos, um diâmetro usual é de 3 m, com área da seção transversal 7,07 m². Para a alimentação de 0,3 m³/s, a velocidade superficial é de 0,042 m/s, o que fica de um intervalo empírico de 0,01-0,05 m/s. O tempo de adsorção t_{ads} é aproximado para o tempo estequiométrico t_{st} , que pode ser calculado pelas equações a seguir:

$$t_{st} = \tau(1 + \delta) \quad (1)$$

$$\tau = \frac{\varepsilon V}{F} \quad (2)$$

$$\delta = \frac{(1 - \varepsilon) q_{CO_2,0}}{\varepsilon C_{CO_2,0}} \quad (3)$$

Nas equações anteriores, τ representa o tempo espacial da coluna, sendo V é o volume estimado da coluna, que no nosso caso é 35,34 m³, com comprimento estimado de 5 m. O fator de capacidade é representador por δ , sendo $q_{CO_2,0}$ a quantidade adsorção do componente na alimentação em equilíbrio com a concentração $C_{CO_2,0}$. Assim, o tempo de adsorção fica em torno de 7,7 h. A porosidade do leito

e a densidade aparente foram retiradas de Rodrigues *et al.* (2005), sendo 0,33 e 721 kg/m³, respectivamente. Para o dimensionamento, foi considerado um percentual de utilização do leito de 65%. A capacidade de trabalho para o componente de interesse (dióxido de carbono), foi 2,8 mol/kg, representada pela pressão 90 kPa e temperatura 398K.

De acordo com esse procedimento, o comprimento calculado do leito de adsorção é de 8,10 m.

4. CONCLUSÕES

Baseado na capacidade de trabalho do CO₂, a faixa ideal de temperatura da descarga do processo analisado é de 398 a 423K. Realizando o estudo da seletividade de trabalho do processo, a faixa de pressão da descarga ideal é de 70 a 90kPa. Vale citar que condições subatmosféricas de pressão foram escolhidas a fim de elevar a produtividade.

Analizando o custo energético de operação do processo, foi definido que a temperatura ideal de regeneração é de 398 K e que a pressão de vácuo que minimiza os custos de energia é de 90 kPa. O comprimento estimado da coluna é de 8,10 m.

5. REFERÊNCIAS

FITCH, A. N.; JOBIC, H.; RENOUPREZ, A. Localization of Benzene In Sodium-Y Zeolite by Powder Neutron Diffraction, *J. Phys. Chem.*, v. 90, p. 1311-1318, 1986.

KANEKO, K.; CRACKNELL, R. F.; NICHOLSON, D. Nitrogen Adsorption in Slit Pores at Ambient Temperatures: Comparison of Simulation and Experiment. *Langmuir*, v. 10, p. 4606-4609, 1994.

LUCENA, S. M. P.; PEIXOTO, H. R.; GOMES, V. A. M. Encontro Brasileiro de Adsorção (EBA), 2014, Guarujá.

RODRIGUES, A. E.; GRANDE, C. A.; CAVENATI, S. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 2005, Rio de Janeiro.

RODRIGUES, A. E.; RIBEIRO, A. M.; SANTOS, J. C. PSA design for stoichiometric adjustment of bio-syngas for methanol production and co-capture of carbon dioxide. *Chemical Engineering Journal*, v. 163, p. 355 – 363, 2010.

RUTHVEN, D.M.; “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, Wiley, New York (1984).

SU, F.; LU, C. CO₂ capture from gas stream by zeolite 13X using a dual-column temperature/vacuum swing adsorption. *Energy and Environmental Science*, v. 5, p. 9021-9027, 2012.

VISHNYAKOV, A.; RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V.; Molecular Level Models for CO₂ Sorption in Nanopores. *Langmuir*, v. 15, p. 8736-8742, 1999.