

IMPACTO DA QUIMISSORÇÃO NA ADSORÇÃO DE CO₂ NO HÍBRIDO NaX/MEA

A. E. O. de LIMA¹, T. V. G. FONTENELE¹, I. P. B. GUERREIRO¹ e S. M. P. de LUCENA¹

¹ Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: lucena@ufc.br

RESUMO – No estudo de adsorção do CO₂ proveniente de gases de queima novos materiais estão surgindo e apontando melhorias, principalmente em propriedades como capacidade de adsorção e seletividade em oposição aos sólidos porosos tradicionais como zeolitas, sílicas e carbonos ativados. Os adsorventes híbridos a base de alcanolaminas adsorvem dióxido de carbono em elevadas quantidades mesmo em correntes de gases com inúmeros contaminantes. Os grupamentos aminas criam um forte sítio de adsorção no interior do cristal e reagem com o CO₂ no interior dos poros, similar ao tradicional processo de absorção. Com essa perspectiva, nesse trabalho foi desenvolvido modelos de híbridos da zeolita NaX com monoetanolamina (MEA) em diferentes concentrações mássicas e avaliou-se o impacto na adsorção de CO₂ a 298K na faixa de pressão de 1-100kPa. As isotermas foram calculadas utilizando-se o ensemble grande canônico acoplado ao método de Monte Carlo. Na tentativa de estimar o impacto da interação química MEA-CO₂ na adsorção, esse trabalho também propõem uma metodologia simplificada para estimar a quimissorção. Considerando a existência de reação química, os resultados apontam que a baixa pressão (10kPa) os híbridos com aproximadamente 3, 7 e 12%wt de MEA apresentam melhorias na capacidade de adsorção em relação a faujasita pura.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente a captura e o sequestro de carbono têm 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, se faz necessário desenvolver tecnologias eficientes para mitigar o prejuízo causado pelos gases de queima, em especial ao dióxido de carbono.

A absorção de CO₂ utilizando aminas é uma tecnologia madura e se mostra eficaz para captura de CO₂ (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. A zeolita NaX apresenta-se como um dos melhores adsorventes para tal finalidade, porém possui maior desempenho para captura de CO₂ via adsorção em temperaturas mais baixas, onde o efeito da fisissorção é predominante (Bezerra *et al.* 2011).

Estudos recentes direcionam-se para modificações químicas de adsorvente com a imobilização de grupos aminados visando maior capacidade de adsorção. Essa abordagem busca otimizar condições experimentais de impregnação de modo a conseguir maiores patamares de adsorção de CO₂ e seletividade CO₂/N₂, comparando-se com a matriz original.

Paralelo a isso, a utilização de simulação molecular tem grande importância, facilitando a prospecção de materiais e processos antes mesmo de suas reproduções em escala de bancada. Dessa forma, esse estudo avalia a adsorção de CO₂ monocomponente na zeolita NaX modificada com monoetanolamina (MEA) na tentativa de prever o perfil de adsorção considerando as contribuições da fisissorção e quimissorção.

2. MODELOS E MÉTODOS

2.1. Interações Intermoleculares

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 (σ_{ij}) e energéticos (ϵ_{ij}). As contribuições de interações eletrostáticas são também contabilizadas para o cálculo de energia total do sistema (U_{ij}), como mostra a Equação (1).

$$U_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \left(\frac{q_i q_j}{r_{ij}} \right) \quad (1)$$

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⁺ no sítio I', 32 Na⁺ no sítio II e 28 de Na⁺ 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 unidades de sodalita 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).

A distribuição de carga foi obtida pelo método de equalização de eletronegatividade. Parte dos parâmetros de simulação foram extraídos do *Universal Force Field* (Rappé & Cowell, 1993). Os parâmetros são apresentados na Tabela 1.

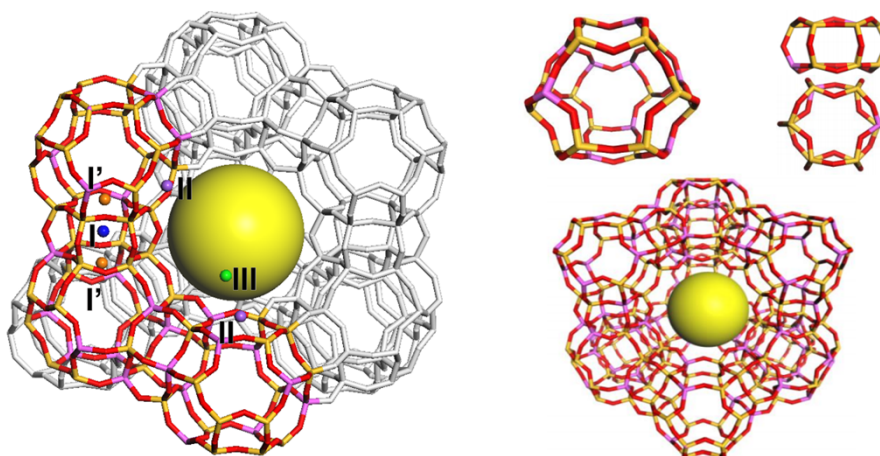
Tabela 1. Parâmetros do campo de força para a zeolita NaX.

Elemento	σ_{ss} (Å)	ϵ_{ss} (kcal/mol)	q (e)
Si	3,827 ^a	0,120 ^b	+1,208

Al	4,008 ^a	0,100 ^b	+1,200
O	3,118 ^a	0,070 ^b	-0,765
Na (sítio I', II)	2,575 ^a	0,030 ^b	+0,768
Na (sítio III)	2,575 ^a	0,030 ^b	+0,610

a- Universal Force Field; b – Este trabalho.

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



2.2. Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono foi representado pelo modelo rígido 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.

2.3. Monoetanolamina

O modelo para a monoetanolamina (MEA) segue o trabalho proposto por Alejandre *et al.* (2000) com os comprimentos de ligação e ângulos semelhantes às medições espectroscópicas experimentais. Para reduzir o tempo em cálculos de equilíbrio, considera-se os pseudo-átomos (CH₂-CH₂), na monoetanolamina. Potenciais harmônicos de torção, distância de ligação e angulação são considerados no cálculo da energia do sistema.

2.4. Estimativa da Quimissorção

Supondo que as interações entre CO₂ e MEA não pudessem ser descritas integralmente através da adsorção física, resolve-se contabilizar o impacto da ocorrência da reação química. A reação química é descrita da forma clássica onde o CO₂ reage com a amina formando carbamatos:



Nosso modelo pressupõe um rendimento de 100% da reação, inexistência de reações paralelas, espontaneidade da reação à baixa temperatura e que os processos de adsorção física e reação química sejam simultâneos e independentes.

2.5. Detalhes da Simulação

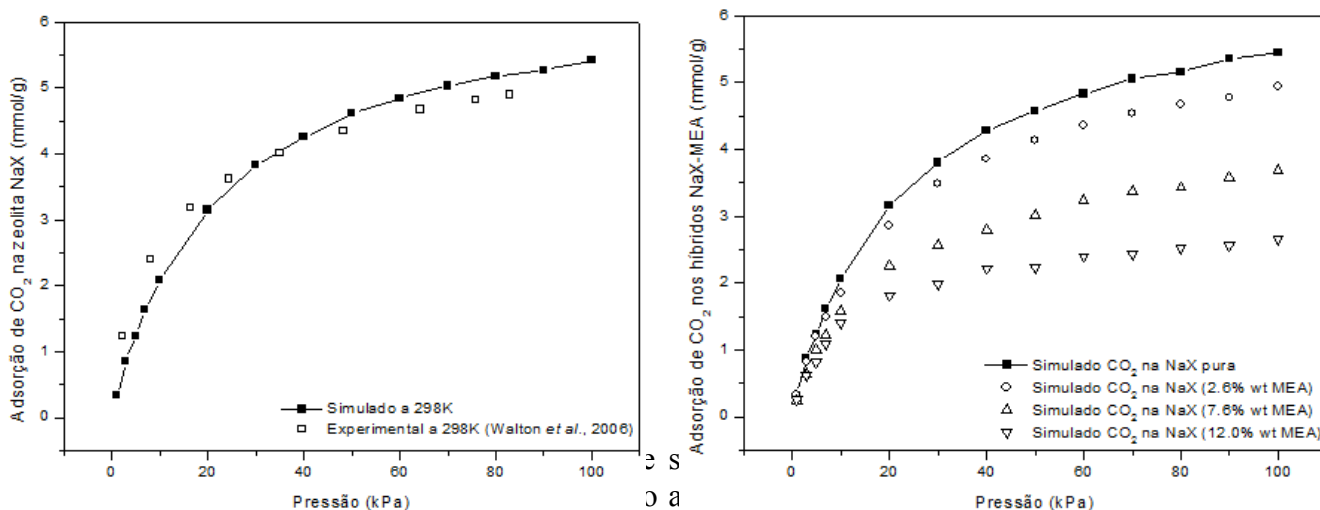
Para a incorporação das moléculas de MEA no interior da faujasita, utilizou-se o ensemble NVT a 298K. As simulações de adsorção foram realizadas no ensemble grande canônico (GCMC) utilizando-se o método de Monte Carlo para o cálculo da adsorção com movimentos típicos de rotação, reinserção e translação. Foram realizados ensaios a 298K, com 2 milhões passos de equilíbrio e produção 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⁻¹. Nos ensaios de adsorção a MEA foi considerada flexível e móvel dentro da caixa de simulação. Os ensaios foram realizados utilizando apenas uma célula unitária faujasita sendo considerada rígida com condições periódicas em todas as direções (xyz).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Adsorção de CO₂

A validação do campo de força da zeolita NaX foi realizado com o levantamento de curva de adsorção monocomponente para CO₂ a 298K e comparada com os dados experimentais reportados por Walton *et al.* (2006). Os resultados mostram razoável concordância entre os dados simulados e experimentais mesmo assumindo idealidade nos modelos moleculares construídos (Figura 2a). A Figura 2b mostra as isotermas simuladas para CO₂ na zeolita pura e imobilizada com quantidade crescentes de monoetanolamina. Os resultados teóricos apontam que em toda a faixa de pressão investigada não foi possível encontrar melhorias nos híbridos desenvolvidos no que diz respeito a capacidade de adsorção de CO₂.

Figura 2. (a) Dados simulados e experimentais de adsorção de CO₂ na zeolita NaX a 298K. (b) Coleção de isotermas simuladas de CO₂ a 298K na zeolita pura e impregnada com MEA.



decaimento da adsorção. Isso se deve principalmente pela elevada redução do volume de poros da faujasita após a etapa de impregnação.

Assumindo as hipóteses descritas no Tópico 2.4, calculamos a quantidade de CO₂ removido através da reação química com a MEA (Tabela 2).

Tabela 2. Estimativa de CO₂ removido por reação química com MEA nos híbridos desenvolvidos.

Estrutura	% MEA imobilizada	Massa da MEA (g)	CO ₂ removido (mmol)
Híbrido I	12.01	0.1201	0.983
Híbrido II	7.57	0.0757	0.620
Híbrido III	2.66	0.0266	0.218
Faujasite pura	----	----	----

A massa de CO₂ removido varia de 0,218 mmol para o Híbrido III até um máximo de 0,983 mmol para o Híbrido I. Mais significativo são os dados da Tabela 3 onde contabilizamos os resultados obtidos por adsorção física e os estimados por reação química. Mesmo com o incremento obtidos pela reação química não se obtém quantidades de CO₂ retido pelo material híbrido acima da quantidade adsorvida pelo NaX sem impregnação para valores de pressão próximo a 100 kPa e 298K. No entanto, os resultados a baixa pressão (10kPa) observa-se melhorias na capacidade de adsorção em todos os híbridos investigados. Assim, melhorias de adsorção em híbridos NaX/MEA são previstos apenas para região de baixa pressão (10 kPa), desde que a contribuição de quimissorção seja somada a da fisissorção.

Tabela 3. Estimativa do CO₂ removido na adsorção com híbridos.

Estrutura	CO ₂ removido por fisissorção (mmol/g)		CO ₂ removido por reação (mmol/g)	Remoção total de CO ₂ (mmol/g)	
	10kPa	100kPa		10kPa	100kPa
Híbrido I	1,409	2,651	0,983	2,392	3,634
Híbrido II	1,585	3,698	0,620	2,205	4,318
Híbrido III	1,860	4,940	0,218	2,078	5,158
Faujasita pura	2,068	5,441	-----	2,068	5,441

4. CONCLUSÃO

Nesse trabalho foi constatado o impacto da quimissorção no cálculo da adsorção de CO₂ no híbrido NaX/MEA. Verificou-se que o campo de força definido foi eficiente para

representar a adsorção de CO₂ puro na faujasita sem impregnação. Nos híbridos, observou-se que em toda a faixa de pressão investigada não foi possível encontrar melhorias na capacidade de adsorção de CO₂, levando em conta apenas o efeito da fisissorção. Em contra partida, consideração a existência de reação química, os resultados teóricos apontam que a baixa pressão (10kPa) os híbridos apresentam melhorias na capacidade de adsorção em relação a faujasita não modificada.

5. REFERÊNCIAS

- ALEJANDRE, J.; RIVERA, J. L.; MORA, M. A.; GARZA, V.; Force Field of Monoethanolamine. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, pp. 1332 – 1337, 2000.
- BEZERRA, D. P.; OLIVEIRA, R. S.; VIEIRA, R. S.; CAVALCANTE Jr., C. L.; AZEVEDO, D. C. S. Adsorption of CO₂ 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.
- KNUDSEN, J. N.; JENSEN, J. N.; VILHELMSSEN, P. J.; BIEDE, O. Experience with CO₂ 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 CO₂ capture, *Science*, v. 325, p. 1652-1654, 2009.
- WALTON, K. S.; ABNEY, M. B.; LEVAN, M. D.; CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 91, pp. 78 – 84, 2006.
- ZHU, L.; SEFF, K. Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated sodium zeolite X. *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999), 9512-9518.