

## CAPTURA DE CO<sub>2</sub> EM COLUNA DE ADSORÇÃO: SIMULAÇÃO NO *SOFTWARE* ASPEN ADSORPTION

J. V. L. ANDRADE<sup>1</sup>, C. B. BORGES<sup>1</sup> e J. B. O. SANTOS<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: joaobatista@ufscar.br

**RESUMO** – A simulação da dinâmica de uma coluna de adsorção para captura de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) foi realizada no ASPEN Adsorption. A captura de CO<sub>2</sub> foi tomada como sendo o CO<sub>2</sub> emitido através da queima de bagaço de cana de açúcar em usinas sucroalcooleiras. Nas simulações foram obtidas as curvas de ruptura da coluna em diferentes condições de operação, variando a vazão de entrada do gás, a fração inicial de CO<sub>2</sub>, temperatura, tamanho e tipo de adsorvente. Foi observado que o tempo de ruptura diminuiu com o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na corrente de alimentação. O mesmo efeito foi observado com o aumento da temperatura. Os adsorventes estudados foram carvão ativado, zeólita 13X e 4A, que mostraram boa capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> a temperatura ambiente. As curvas de ruptura mostram que o carvão ativado possui tempo de ruptura muito inferior comparado às zeólitas, sendo a zeólita 13X a que possui o maior tempo de ruptura. O software ASPEN Adsorption se mostrou eficiente e rápido na simulação da dinâmica da coluna de adsorção. Os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com os dados disponíveis na literatura.

### 1. INTRODUÇÃO

No cenário mundial, a preocupação em relação à emissão de dióxido de carbono e demais gases causadores de efeito estufa, tais como metano e óxidos de nitrogênio, tem estimulado o desenvolvimento de diversos trabalhos cujos objetivos estão relacionados à minimização nas emissões e à destinação correta desses gases (Maroto-Valer, 2010). O dióxido de carbono é naturalmente emitido para a atmosfera a partir da respiração dos seres vivos e consumido no processo de fotossíntese, que são etapas fundamentais do ciclo do carbono.

Entretanto, a alta emissão de dióxido de carbono, proveniente da queima de combustíveis fósseis e matéria orgânica, tem gerado um saldo de acúmulo desse gás na atmosfera, cuja principal consequência é o efeito estufa, e consequente aumento na temperatura do planeta, derretimento de calotas polares e aumento do nível dos oceanos, dentre outros problemas ambientais (Maroto-Valer, 2010). No caso das usinas de cana-de-açúcar, a emissão de CO<sub>2</sub> acontece principalmente nas dornas de fermentação, onde o montante é quantitativamente relevante e a pureza de CO<sub>2</sub> na corrente é relativamente alta, e

na combustão do bagaço para geração de vapor e energia elétrica demandados no processo (Buainain e Batalha, 2007).

Nesse sentido, a redução nas emissões de dióxido de carbono aponta para uma revolução tecnológica que inclui não só a expansão do uso de fontes renováveis de energia e aumento da eficiência de processos energéticos, como também desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de carbono, ou CCS, do inglês “*Carbon Capture and Storage*” (MacDowell et al., 2010). Atualmente, existem alguns processos de separação do CO<sub>2</sub> como absorção, adsorção, membranas ou criogenia.

A adsorção é um fenômeno que ocorre quando um componente em fase líquida ou gasosa, denominado adsorvato, é aprisionado em uma superfície sólida, denominada adsorvente. A intensidade das forças de interação depende das características do adsorvato e do adsorvente e do modo como eles interagem, ou seja, diferentes substâncias são adsorvidas com afinidades diferentes (Ruthven *et al.*, 1994). Uma das técnicas de adsorção mais utilizadas para separação de gases é o processo PSA (Pressure Swing Adsorption). O PSA é uma técnica baseada em ciclos de pressurização e despressurização, na qual a adsorção ocorre a alta pressão e a dessorção ocorre a baixa pressão, e que apresenta a vantagem de possuir baixo custo energético e pequeno investimento de capital. Diferentes ciclos de operação foram desenvolvidos para otimizar o processo PSA e um dos mais utilizados é o Ciclo de Skarstrom, que é constituído basicamente de quatro etapas: pressurização, adsorção, “blowdown” e purga (Ruthven *et al.*, 1994).

A escolha do adsorvente utilizado no processo PSA é o ponto chave para a eficiência do processo. Para conhecer o comportamento do sólido em um processo PSA é necessário determinar o equilíbrio de adsorção, a cinética de adsorção e o calor transferido devido a exotermicidade da reação (Ruthven, 1984). Carvão ativado é um dos adsorventes mais empregados em processos de adsorção devido a sua boa eficiência e disponibilidade.

A modelagem e simulação de processos de adsorção são importantes porque permitem prever os parâmetros de operação com precisão e permitem estimar pequenas variações no processo devido a variações na vazão de alimentação, composição de alimentação, temperatura e pressão. Diversos trabalhos sobre modelagem de colunas de adsorção podem ser encontrados na literatura (Afzal et al., 2010; Leinekugel-le-Cocq et al., 2007; Plaza et al., 2016; Shafeeyan et al., 2014). Entretanto, poucos trabalhos utilizam o software ASPEN Adsorption para simular o processo. Portanto, este trabalho tem o objetivo de simular o processo de adsorção de CO<sub>2</sub> utilizando carvão ativado como adsorvente. Este trabalho considera 15% de CO<sub>2</sub> na corrente de alimentação, que é aproximadamente a quantidade de CO<sub>2</sub> proveniente dos gases de combustão da queima de biomassa nas usinas de açúcar e álcool.

## 2. METODOLOGIA

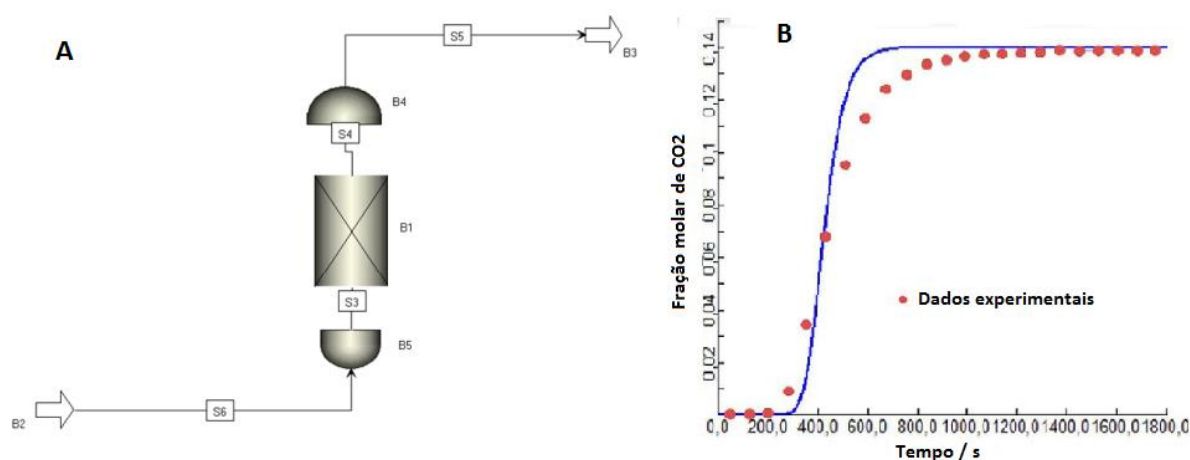
### 2.1. Simulação

O trabalho consistiu na utilização do software Aspen Adsorption® para a simulação da captura de CO<sub>2</sub> utilizando-se uma coluna de adsorção empacotada com carvão ativado. Para as primeiras simulações, as quais foram comparadas com as informações reportadas por Plaza et al. (2016), variou-se a temperatura (23°C, 50°C e 70°C) e a concentração de CO<sub>2</sub> (8%, 14% e 30%) na entrada da coluna de adsorção. O caso base foi simulado utilizando os dados reportados por Plaza et al. (2016), nas condições de 23°C e 14% de CO<sub>2</sub>, com a utilização de carvão ativado como adsorvente. As curvas de ruptura para o CO<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub> foram obtidas e comparadas com dados da literatura.

Em seguida, utilizando o caso base, o adsorvente utilizado foi substituído pelas zeólitas 4A e 13X, mantendo-se constante as outras variáveis. Similarmente, foi estudada a influência do raio da partícula e da vazão de entrada na coluna de adsorção.

As simulações foram realizadas no Aspen Adsorption®, que é um pacote do ASPEN PLUS, e o fluxograma do processo é apresentado na Figura 1A. É importante ressaltar que, apesar da composição do gás de combustão ser uma complexa mistura de gases, foi utilizado uma mistura binária de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. Os blocos B5 e B4 representam os volumes mortos presentes acima e abaixo da coluna de adsorção. As propriedades termodinâmicas do CO<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> foram calculadas pela equação de Peng-Robinson. A isoterma de Toth foi utilizada na simulação, sendo que os parâmetros da isoterma foram obtidos da literatura (Plaza et al., 2016). Modelos disponíveis no ASPEN foram utilizados para modelar a cinética de adsorção e a queda de pressão no reator.

Figura 1 – (A) Fluxograma do processo e (B) Fração molar de CO<sub>2</sub> na saída da coluna em função do tempo utilizando 14% de CO<sub>2</sub> entrada, 23°C, 140 kPa e 140 cm<sup>3</sup>/min: Dados experimentais em vermelho e dados simulados em azul.

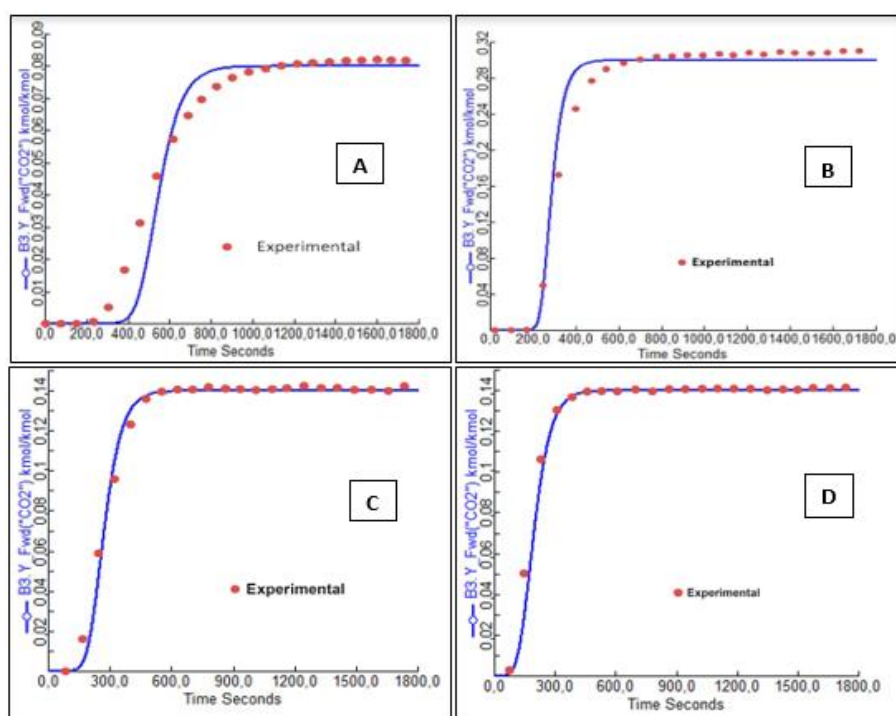


### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1B apresenta a curva de ruptura para o CO<sub>2</sub> no experimento realizado com com 14% de CO<sub>2</sub> na corrente de entrada, temperatura de 23°C, pressão de 140 kPa e vazão volumétrica igual a 140 cm<sup>3</sup>/min. Os resultados da simulação são apresentados em azul e os experimentais em vermelho, que foram retirados do artigo de Plaza *et al* (2016).

A influência da concentração de CO<sub>2</sub> na corrente de entrada da coluna foi analisado em simulações com 8%, 14% e 30% de CO<sub>2</sub>. O tempo de ruptura obtido com 8% de CO<sub>2</sub> foi de 325 segundos, comparado a 250 segundos com 14% de CO<sub>2</sub>, enquanto com 30%, o tempo de ruptura foi de 200 segundos (Figura 3). Pode-se observar que o tempo de ruptura diminui com o aumento da fração de CO<sub>2</sub> na entrada da coluna, indicando que os sitios ativos do carvão são ocupados rapidamente pelo CO<sub>2</sub>, visto a maior quantidade de CO<sub>2</sub>.

Figura 2 – Curva de ruptura com (A) 8% de CO<sub>2</sub>, (B) 30% de CO<sub>2</sub>; (C) 14% de CO<sub>2</sub> a 50°C; (D) 14% de CO<sub>2</sub> a 70°C. Dados experimentais em vermelho e dados simulados em azul.



A Figura 2 mostra a influência da temperatura sobre o tempo de ruptura do CO<sub>2</sub>. O tempo de ruptura foi de 100 segundos para 50°C e 80 segundos para 70°C, mostrando que há uma diminuição no tempo de ruptura com o aumento da temperatura. Esse comportamento concorda com os dados da literatura que mostra uma maior adsorção de CO<sub>2</sub> em baixas temperaturas (Plaza *et al.*, 2016), pois a formação das ligações entre o CO<sub>2</sub> e o adsorvente são favorecidas em temperaturas baixas (Ruthven, 1984).

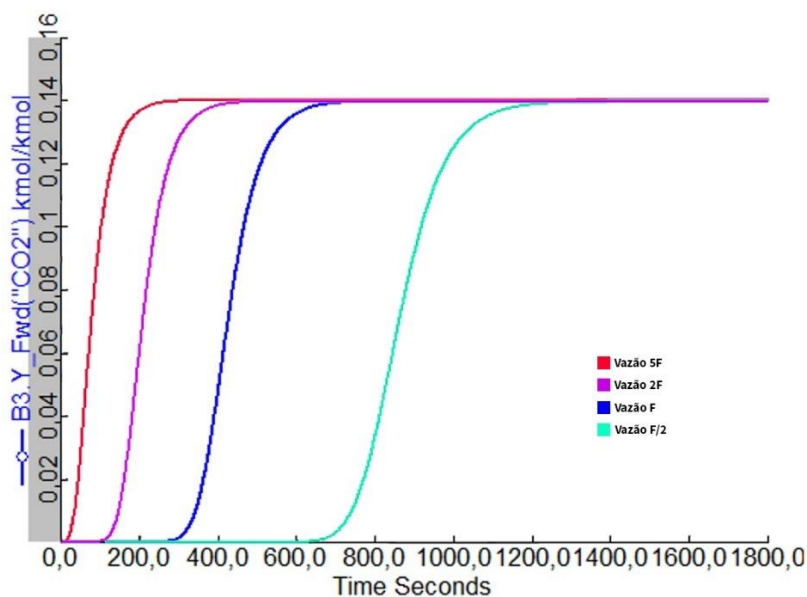
Adsorventes distintos foram avaliados realizando simulações nas mesmas condições de alimentação, temperatura e pressão do caso base. Os adsorventes mais utilizados na adsorção de CO<sub>2</sub> e que foram selecionados para este estudo são: carvão ativado, zeólita 13X e zeólita

4A. As curvas de ruptura mostram que o carvão ativado possui tempo de ruptura muito inferior comparado às zeólitas, sendo a zeólita 13X a que possui o maior tempo de ruptura. No entanto, devido ao baixo custo, comparado aos demais adsorventes, a utilização do carvão ativado é ainda fortemente estudada (Lee e Park, 2015).

Além do tipo de adsorvente, fez-se um estudo da variação do raio da partícula, de forma a se ter uma ideia do tamanho ideal do adsorvente a ser utilizado na captura de  $\text{CO}_2$ . O estudo considerou partículas com raio de 0,5 mm, 1 mm, 2 mm e 5 mm. Uma curva de ruptura para adsorção ideal tem o formato de uma perturbação degrau e o raio da partícula que chega mais próximo desse resultado é o de 0,5 mm. Com um tamanho menor, aumenta a superfície de contato entre o gás e o adsorvente, o que explica uma melhor adsorção em partículas menores. Não é possível afirmar até que ponto a diminuição do raio da partícula aumenta a capacidade de adsorção uma vez que o estudo não foi realizado para raios menores do que 0,5mm.

Por último, a vazão de gás na entrada foi estudada por meio de simulações de modo a encontrar um valor que otimizasse a capacidade de adsorção. Maiores valores de vazão fazem com que a passagem de gás dentro da coluna através do adsorvente seja muito rápida, de modo que o adsorvente não consegue retê-lo, como é mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Influência da vazão de entrada na adsorção de  $\text{CO}_2$ .



Variando a vazão  $F$  original para valores maiores, 2 $F$  e 5 $F$ , observa-se uma grande queda no tempo de ruptura. Quando se diminui a vazão inicial para  $F/2$ , o tempo de ruptura aumenta consideravelmente para quase 700 segundos, indicando que o gás foi adsorvido por muito mais tempo.

Todas as simulações apresentadas neste trabalho estão de acordo com os dados experimentais obtidos por Plaza *et al* (2016) e indicam que o carvão ativado é um excelente adsorvente para a captura de  $\text{CO}_2$ .



## 4. CONCLUSÃO

As simulações realizadas neste trabalho tiveram uma boa aproximação dos valores experimentais reportados na literatura. O aumento da temperatura e o aumento da concentração de CO<sub>2</sub> na corrente de alimentação diminuem o tempo de ruptura do CO<sub>2</sub> na coluna de adsorção. As simulações mostram que a adsorção de CO<sub>2</sub> é favorecida utilizando partículas menores e vazões baixas.

A simulação com diferentes adsorventes não foi comparada com dados experimentais, já que as simulações foram feitas em condições diferentes para comparar com o carvão ativado. Observou-se que a quantidade adsorvida de CO<sub>2</sub> no carvão ativado é muito inferior à das zeólitas, sendo a zeólita 13X a mais eficaz.

O software ASPEN Adsorption se mostrou eficiente e rápido na simulação da dinâmica da coluna de adsorção.

## 5. REFERÊNCIAS

- AFZAL, S., RAHIMI, A., EHSANI, M.R., TAVAKOLI, H., Modeling hydrogen fluoride adsorption by sodium fluoride, *J. Ind. Eng. Chem.* v. 16, p. 978–985, 2010.
- BUAINAIN, A. M.; BATALHA, M. O., Cadeia Produtiva da Agroenergia, Brasília IICA MAPA/SPA, Volume 3, 2007.
- LEE, SEUL-YI., PARK, SOO-JIN, A review on solid adsorbents for carbon dioxide capture, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 23, p. 1–11, 2015.
- LEINEKUGEL-LE-COCQ, D., TAYAKOUT-FAYOLLE, M.L., LE GORREC, Y., JALLUT, C., A double linear driving force approximation for non-isothermal mass transfer modeling through bi-disperse adsorbents. *Chem. Eng. Sci.* v. 62, p. 4040–4053, 2007.
- MACDOWELL, N.; FLORIN, N.; BUCHARD, A.; HALLETT, J.; GALINDO, A.; JACKSON, G.; ADJIMAN, C.S.; WILLIAMS, C.K.; SHAHB, N.; FENNELL, P.; An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies, *Energy Environ. Sci.*, v. 3, p. 1645–1669, 2010.
- MAROTO-VALER, M. M. Developments and innovation in carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture and storage technology, Volume 1: Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) capture, transport and industrial applications, Woodhead Publishing Limited, 2010.
- PLAZA, M. G.; DURÁN, I.; QUEREJETA, N.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C., Experimental and Simulation Study of Adsorption in Postcombustion Conditions Using a Microporous Biochar., *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 55, p. 3097–3112, 2016.
- RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S., KNAEBEL, K.S., Pressure Swing Adsorption. *New York: VCH Publishers, Inc.*, 1994. 352 p.
- RUTHVEN, D. M., Principles of Adsorption, John Wiley & sons, New York, 1984.
- SHAFEEYAN, M. S.; DAUD, W.M.A.W.; SHAMIRI, A., A review of mathematical modeling of fixed-bed columns for carbon dioxide adsorption, *Chem. Eng. Research Design*, v. 92, p. 961–988, 2014.