

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Captura de CO₂ de Gases de Queima: Estudos do Equilíbrio de Adsorção por Técnicas Gravimétricas

AUTORES:

Diogo P. Bezerra, Anaximandro C. Pereira, Fernando M. Stragliotto, Antonio E. B. Torres, Célio L. Cavalcante Jr., Diana C. S. de Azevedo

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará – UFC

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Captura de CO₂ de Gases de Queima: Estudos do Equilíbrio de Adsorção por Técnicas Gravimétricas

Abstract

It is generally accepted that global warming is a consequence of the emission of certain gases (GHGs) into the atmosphere, among which carbon dioxide is the main constituent. An alternative to reducing such emissions are the processes of carbon capture and sequestration (CCS). The most expensive and complex step of these processes is the capture, separation and concentration of carbon dioxide from other flue gases. Several separation techniques have been studied (absorption with amines, membranes, adsorption and various reactions). In the last years, the technique of adsorption in porous solids has gained prominence in scientific reports among the other techniques. One difficulty to implement this technology is to obtain adsorbents with high selectivity for CO₂, high adsorption capacity and which do not alter significantly their properties upon prolonged use (charge and discharge) or large temperature variations. Aiming to the selection of adsorbent materials with such characteristics, textural characterization of some materials were made to estimate surface area, total pore volume and pore size distribution, obtained by isotherms of N₂ at 77 K measured in an AUTOSORB 1-MP apparatus (Quantachrome, USA). Then, traditional models available in the software of the equipment (BET, Dubinin-Radushkevich, BJH, HK, etc.) were used. Adsorption isotherms were measured and compared, using pure CO₂, N₂ and CH₄ as sorbates, to evaluate the capacity for adsorption between the different gases and thus estimate an apparent selectivity. The experiments were conducted under conditions of pressure up to 10 bar and temperatures of 25 °C. The adsorption isotherms were measured in a magnetic suspension balance (Rubotherm, German). This equipment allows high-resolution gravimetric measurements (0.01 mg), obtained under a wide range of temperatures and pressures, using a microbalance (Mettler AT261, Switzerland). The results showed that activated carbons have high efficiency in the process, with capacities reaching up to 35% of excess adsorbed weight per adsorbent unit mass at 10 bar and 25°C. The process was more efficient at lower temperatures, confirming the exothermic nature of the process.

Introdução

O aquecimento global, decorrente do chamado “efeito estufa”, é consequência da emissão de diversos gases para a atmosfera por fontes antropogênicas, dos quais aquele lançado em maior volume é o CO₂. Esse gás tem 39% de suas emissões mundiais relacionadas à geração de eletricidade, 23% aos transportes e 22% à indústria [9]. Uma alternativa promissora para redução das emissões de CO₂ são os processos de captura de carbono em instalações industriais, tais como as termoeletricas movidas a carvão, onde o gás carbônico é encontrado nos gases de exaustão em concentrações típicas de 8 a 15% [10], seguido de seu armazenamento em reservatórios (oceanos, formações geológicas, etc.) por períodos prolongados.

Em muitos países, o CO₂ já vem sendo utilizado em projetos de recuperação de petróleo em campos maduros, nos casos em que os custos de captação, separação, secagem, compressão e transporte justificam o seu emprego comercial. Além disso, parte do CO₂ injetado nos poços de petróleo tem o potencial de se fixar nos reservatórios, o que é muito positivo sob o ponto de vista ambiental.

O processo global de captura e armazenamento do CO₂ pode ser dividido em: separação do CO₂ dos gases de exaustão, compressão a alta pressão, transporte até os pontos de armazenamento e disposição

final. Nesse processo, os custos de captura e separação são responsáveis pela maior parte do investimento necessário para o sequestro de CO₂. Uma ampla variedade de técnicas de separação está sendo estudada, incluindo absorção por solventes como a alcanolaminas, a criogenia, a separação por membranas e a adsorção em sólidos porosos.

Os processos de adsorção física em meios porosos se baseiam na afinidade do CO₂ pela superfície de um material sob determinadas condições sem a formação de ligações químicas. Adsorventes podem separar o CO₂ de uma corrente atraindo preferencialmente esse gás através de fracas interações, como as forças de Van der Waals. Durante a captura, o potencial químico do CO₂ adsorvido é menor do que o do mesmo gás na mistura gasosa. Durante a regeneração do catalisador através de aumento de temperatura e/ou diminuição da pressão, esse potencial se inverte para a liberação do gás adsorvido [3].

Para a implantação de um processo de separação de CO₂ por adsorção, é fundamental que o adsorvente utilizado apresente algumas características desejadas, tais como: elevada seletividade por CO₂ em relação aos demais constituintes da mistura, significativa capacidade de adsorção, boa resistência mecânica, cinética de adsorção/dessorção adequada e não apresente perda dessas características sob uso prolongado e a altas temperaturas [6].

Vários adsorventes, como zeólitos, géis de sílica, carbonos ativados e óxidos metálicos têm sido investigados para aplicações em diversas faixas de temperatura. Em baixas temperaturas, zeólitos e carbonos ativados têm se mostrado adequados.

As zeólitas compreendem o maior grupo das peneiras moleculares e são intensamente usadas para a separação e purificação de gases, troca iônica e catálise. Segundo a definição, o termo zeólita refere-se aos aluminosilicatos cristalinos hidratados que apresentam canais e cavidades de dimensão molecular (3 - 13Å). Dentro dessas cavidades se encontram os cátions de compensação, moléculas de água e outros sorbatos e sais. Os canais e cavidades dão à zeólita uma estrutura bastante porosa que faz com que esta apresente uma área superficial interna extremamente grande quando comparada à superfície externa [4].

Já os carbonos microporosos pertencem a uma classe de materiais importante, conhecidos como carbonos ativados (CA), sendo de larga aplicação através de sua reconhecida produção mundial de aproximadamente 400.000 ton/ano. O CA é utilizado como adsorvente, catalisador ou suporte de catalisador. Uma vez ativado, a estrutura apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente. Esta porosidade diferenciada é classificada segundo o tamanho em macro, meso e microporosidades. A característica incomparável deste material é a alta superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e forma dos poros também pode eventualmente influenciar na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular.

Neste trabalho, o objetivo de estudo é determinar, por métodos gravimétricos, isotermas de adsorção de CO₂, N₂ e CH₄ em materiais comerciais potencialmente indicados para a adsorção de CO₂, visando avaliar a capacidade de adsorção desses materiais e calcular a seletividade teórica de adsorção do CO₂ aos demais gases, de forma a prever o comportamento de adsorção de uma mistura multicomponente. Para algumas amostras também foram avaliadas as características texturais, através de experimentos de adsorção de N₂ a 77 K, de forma a caracterizá-las quanto à área superficial, volume de microporos, volume total de poros e tamanho médio de poros. Estes resultados serão importantes para estimar o desempenho de cada amostra nos processos tipo *pressure swing* (PSA), fornecer dados para a caracterização do leito adsorvente e realização de futuras simulações (em micro e macroescala).

Metodologia

Para a realização do experimento foram adquiridas amostras comerciais dos seguintes materiais: carbonos ativados MeadWestVaco WV1050, Norit R1a e Carbotech CN2 e CN27, além de zeólito K strolith 13XK.

A caracterização textural das amostras foi feita no sort metro Autosorb-1 MP (Quantachrome, EUA) através de isotermas de adsorção de N  a 77 K, condição na qual as propriedades geométricas desse gás são bem conhecidas. O equipamento é acompanhado por um software que o comunica diretamente com o computador, o qual gera automaticamente relatórios e gráficos dos parâmetros analisados.

A  rea específica e o volume de microporos foram calculados pelas equações de BET e Dubinin-Radushkevich (método DR), respectivamente [7]. O volume total de poros foi estimado como sendo o volume total adsorvido para $P/P_0 \approx 1$, condição na qual se considera que os poros estão preenchidos com adsorbato líquido. O tamanho médio de poros foi determinado a partir da Equação 1. Este método considera que os poros são na forma de fendas.

$$w_p = 2 \cdot \frac{V_p}{a_{BET}} \cdot 10^4 \quad (1)$$

Onde: w_p = Tamanho médio de poros ( )

V_p = Volume total de poros (cm /g)

a_{BET} =  rea superficial específica (m /g)

A avaliação da capacidade dos adsorventes foi realizada através de medidas de isotermas de adsorção de CO  nos adsorventes citados anteriormente, devidamente caracterizados. O método de obtenção das isotermas foi o gravimétrico, que consiste em submeter as amostras a uma determinada pressão de sorbato, observando a mudança da massa do adsorvente em função do tempo até a obtenção do equilíbrio, usando para isso uma microbalança de suspensão magnética (Rubotherm, Alemanha).

A primeira etapa do procedimento consistiu na regeneração da amostra elevando-se sua temperatura até um valor determinado, e desgaseificando-a com o auxílio da bomba de vácuo por tempo suficiente para que nenhuma variação de massa fosse observada. Os parâmetros de regeneração para cada adsorvente utilizado são mostrados a seguir:

Tabela 1. Parâmetros de Regeneração

Amostra	Temperatura (�C)	Tempo médio de Regeneração (h)
Carbonos Ativados	120	2 – 4
Zeolitos	380	8 – 10

Em seguida, foi fixada a temperatura do experimento. Para esse estudo, buscou-se avaliar baixas temperaturas, fixando as medidas a 25 C. Por fim, iniciaram-se os ensaios de adsorção, com a introdução dos gases em diferentes pressões (desde 0,0 até aproximadamente 10,0 bar). Os experimentos foram realizados separadamente com CO , N  e CH . Os limites de pressão foram escolhidos de forma a atender a especificações dos principais processos de adsorção, *Pressure Swing Adsorption* (PSA) e *Vacuum Swing Adsorption* (VSA). Para aplicações em processos VSA, a pressão

ótima é de 40mbar [2]. Já para processos de PSA, pressões acima de 6 bar são consideradas inviáveis, devido ao custo de compressão da corrente gasosa [10]. Também foram realizados experimentos com hélio para determinar o volume específico de cada sólido adsorvente e, desta maneira, corrigir os efeitos do empuxo nas medidas de adsorção [1].

A massa de excesso adsorvida foi calculada por:

$$m_{ex}(P,T) = \Delta m(P,T) + (\bar{V}_b + \bar{V}_s) \cdot \rho(P,T) \quad (2)$$

Onde: Δm = Variação de massa detectada por unidade de massa da amostra (g/g amostra)

V_b = Volume específico dos componentes da balança que sustentam a amostra (cm³/g amostra)

V_s = Volume específico da fase sólida (carvão) da amostra (cm³/g amostra)

ρ = Densidade do metano (g/cm³)

P = Pressão (bar)

T = Temperatura (K)

Por fim, a seletividade teórica do gás carbônico em relação a outro componente foi definida como a razão entre a massa de excesso de CO₂ retida e a massa de excesso do referido componente, a uma determinada pressão e temperatura.

Resultados e Discussão

A caracterização inicial dos adsorventes resultou na determinação de características texturais importantes (ver tabela 2), em que os CA's apresentaram expressiva área superficial, destacando-se o WV1050 com 1727 m².g⁻¹. A área superficial é uma característica de grande importância, uma vez que a adsorção é um fenômeno que atua na interface adsorbato/adsorvente. Tendo isto em vista, espera-se que o CA WV1050 apresente melhor capacidade de adsorção dos diversos gases. As demais características texturais também representam importantes ferramentas para o processo de seleção dos melhores adsorventes para este tipo de adsorção. Os adsorventes estudados apresentaram estruturas adequadas para este processo, destacando-se o CA WV1050, CN2, CN27 e a Zeolita 13XX.

Tabela 2. Características Texturais de Alguns Adsorventes

Amostra	Área Superficial (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	Tamanho Médio de Poros (Å)
WV1050	1727	0,5783	1,2040	13,9
CN2	687	0,3704	0,4109	11,9

Ao final da definição dos adsorventes, mediu-se a capacidade de adsorção desses materiais em balança termogravimétrica. As isotermas a 25 °C obtidas são mostradas a seguir:

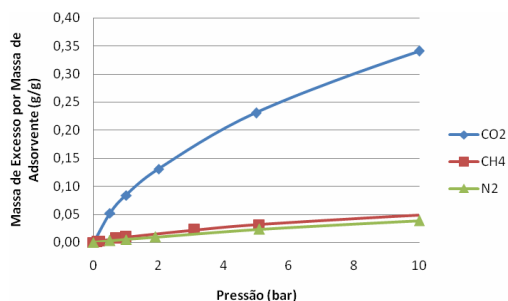


Figura 1. Isotermas de Adsorção – WV1050

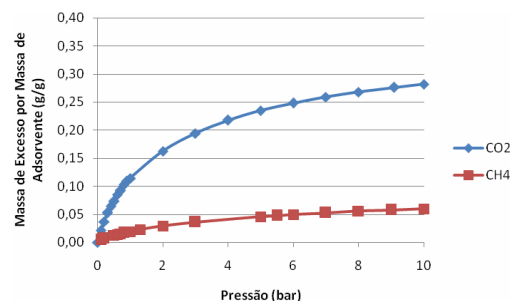


Figura 2. Isotermas de Adsorção – CN2

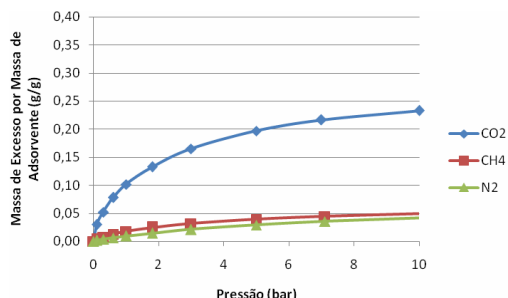


Figura 3. Isotermas de Adsorção – CN27

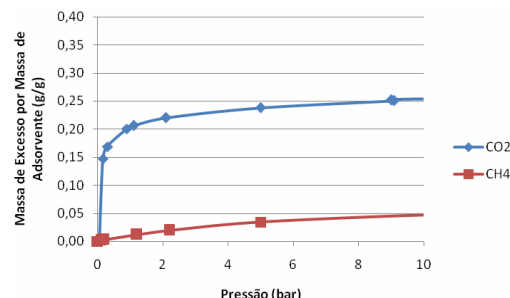


Figura 4. Isotermas de Adsorção – 13XK

A partir dessas isotermas, sem nenhuma análise quantitativa, é possível perceber que todos os materiais tem maior afinidade pelo dióxido de carbono e que a capacidade dos materiais em adsorver N_2 é equivalente à capacidade de armazenar CH_4 .

Também foi possível notar que o zeólito 13XK atinge sua capacidade de saturação em baixas pressões. Isso pode ser explicado pela estrutura cristalina do material, com poros uniformes e de tamanho reduzido ($8\text{\AA}$), o que gera um alto potencial de adsorção de moléculas polares como o CO_2 . Para baixas pressões, esse material ainda apresenta considerável capacidade de adsorção e seletividade. Porém essa saturação a baixas pressões pode indicar que em um processo dinâmico, como um PSA, o material reteria uma grande quantidade de material na etapa de despressurização ou blowdown, consequentemente requerendo grande quantidade de energia (ou alto vácuo) para a recuperação de todo o CO_2 adsorvido. Já os carvões apresentam uma evolução mais suave da quantidade adsorvida de CO_2 com o aumento da pressão, indicativo de sua superfície relativamente apolar e da variedade de tamanho de poros em relação à zeólita. A partir dos dados das isotermas, a massa de excesso dos gases estudados foi listada a seguir para duas situações distintas, a baixa e alta pressão (Tabela 3):

Tabela 3. Massa de Excesso dos Adsorventes

Amostra	25 °C – 40 mbar			25 °C – 6 bar		
	CO_2 (mg/g)	CH_4 (mg/g)	N_2 (mg/g)	CO_2 (mg/g)	CH_4 (mg/g)	N_2 (mg/g)
WV1050	4,157	0,291	0,340	252,7	34,7	26,1
CN2	8,308	1,652	-	248,2	49,3	-
CN27	11,890	1,120	0,588	206,7	41,7	32,3
13XK	0,197	0,640	-	243,0	36,5	-

Os resultados de capacidade de adsorção já indicaram alguns materiais mais promissores, como o CN27 a baixas pressões ou o WV1050 para pressões mais elevadas, devido a ambos apresentarem maior capacidade de adsorção de CO₂ puro. Entretanto, para análise mais aprofundada, o equilíbrio de seletividade [11] calculado é mostrada na tabela 4:

Tabela 4. Equilíbrio de Seletividade.

Amostra	25 °C – 40mbar		25 °C – 6bar	
	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
WV1050	14,27	12,22	7,28	9,68
CN2	5,03	-	5,03	-
CN27	10,61	20,22	4,96	6,40
13XK	0,31	-	6,66	-

Com os dados de equilíbrio de seletividade, vemos que em geral os materiais testados têm preferência de adsorção pelo gás carbônico em relação aos outros gases, com seletividades variando entre 5 e 15 vezes a baixas pressões e entre 4 e 7 vezes a pressões mais elevadas. Para separações CO₂/CH₄, ambos os adsorventes WV1050 e 13XK parecem promissores devido aos seus equilíbrios de seletividades altas e similares a 6 bar e relativamente baixa capacidade de adsorção na pressão de regeneração. Também para a separação CO₂/N₂, o carvão WV1050 demonstra ser superior ao CN27, devido a sua maior seletividade a 6 bar e menor quantidade adsorvida de ambos os gases a 40 mbar.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos, notou-se que para pressões baixas, visando à aplicação em plantas de adsorção por processo VSA, o melhor material dentre os avaliados seria o CN27, devido a apresentar elevada capacidade de adsorção de CO₂ e uma seletividade alta em relação aos outros gases testados. Já para pressões mais altas, para uso em PSA, o adsorvente ótimo seria o WV1050, pois sua capacidade de adsorção é elevada e seu equilíbrio de seletividade também é a mais alta dentre as amostras testadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte financeiro concedido pelos seguintes órgãos: CNPq, PRH-31/ANP, PET-MEC/SESu e FINEP.

Referências Bibliográficas

[1] BASTOS-NETO, M., TORRES, A. E. B., AZEVEDO, D. C. S., CAVALCANTE JR., C. L., **Methane adsorption storage using microporous carbons obtained from coconut shells**, Adsorption-Journal of the International Adsorption Society, v. 11, p. 911-915, 2005.

- [2] CHAFFEE A. L., KNOWLES, G. P., LIANG, Z., ZHANG, J., XIAO, P., WEBLEY, P. A., **CO₂ Capture by Adsorption: Materials and Processes Development**, Greenhouse Gas Control, v. 1, p. 11-18, 2007.
- [3] HERMANN, W., BOSSHARD, P., HUNG, E., HUNT, R., SIMON, A. J., **An Assessment of Carbon Capture Technology and Research Opportunities**, CEGP Energy Assessment Analysis, Spring, 2005.
- [4] LIMA, Y. S., GUIMARÃES, P. R. B., CARVALHO, L. S., FAGUNDES, R. C., SILVA, A. G., LISBOA, D. O. **Estudo da Capacidade de Adsorção de CO₂ em Zeólita 13X para a Separação de Gases Industriais**, 4º PDPetro, Campinas, SP, 2007.
- [5] NEVES, C. F. C., SCHVATZMAN, M. M. A. M.; **Separação de CO₂ por Meio da Tecnologia PSA**, Química Nova, v. 28, p. 622-628. 2005.
- [6] RODRIGUES, A. E., YONG, Z., MATA, V. **Adsorption of Carbon Dioxide at High Temperature – a Review**, Separation and Purification Technology, v. 26, p. 195-205, 2002.
- [7] ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K., **Adsorption by Powders & Porous Solids**, Academic Press, San Diego, 1999.
- [8] RUTHVEN, D. M., **Principles of Adsorption and Adsorption Process**, John Wiley & Sons, New York, 1984.
- [9] WATSON, R.T., **IPCC Third Assessment Report: Climate Change 2001**, Stand-alone edition, Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva, Switzerland, 2001.
- [10] ZHANG, J., WEBLEY, P. A., XIAO, P., **Effect of process parameters on power requirements of vacuum swing adsorption technology for CO₂ capture from flue gas**, Energy Conversion and Management, v. 49, p. 346-356, 2008.
- [11] AROUA, M.K., DAUD, W.M.A.W., YIN, C.Y., ADINATA, D., **Adsorption capacities of carbon dioxide, oxygen, nitrogen and methane on carbon molecular basket derived from polyethyleneimine impregnation on microporous palm shell activated caron**, Separation and Purification Technology, v. 62, p. 609-613, 2008.