

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE PROCESSOS PSA NA REMOÇÃO DE CO₂

L.M. ALMEIDA, L.S. CORREIA, J.D.L. MORENO, M. BASTOS-NETO, D.C.S. AZEVEDO

Universidade Federal Do Ceará, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: mbn@ufc.br

RESUMO – A alta concentração de gases estufa na atmosfera, especialmente o CO₂, e sua implicação nas mudanças climáticas tornaram-se um motivo de preocupação científica, política e social. Uma tecnologia que vem ganhando visibilidade mundialmente para redução das emissões de CO₂ são os processos de captura de carbono em materiais adsorventes, tais como a PSA (*Pressure Swing Adsorption*). Esta tecnologia tem demonstrado um bom desempenho com consumos de energia, em geral, mais baixos do que outros processos de separação. O ponto crucial que usualmente define a viabilidade técnico-econômica deste tipo de processo é a escolha do adsorvente adequado e da otimização das condições de operação. Neste trabalho serão utilizados modelos computacionais para a previsão do comportamento dinâmico de ciclos de adsorção em uma PSA, modificando-se parâmetros como o número de etapas, para avaliarmos as melhores janelas operacionais para a separação de N₂/CO₂, típico de cenários pós-combustão.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a crescente preocupação com os impactos negativos da geração e consumo de energia despertou o interesse em estudar e desenvolver novas tecnologias de baixa emissão de dióxido de carbono. Os combustíveis fósseis fornecem cerca de 80% de toda a energia comercial, o que tem sido o principal fator contribuinte para o aumento de gases de efeito estufa na atmosfera da Terra, que poderão causar mudanças significativas no clima, acarretando impactos econômicos e sociais. Acredita-se que as emissões de dióxido de carbono são responsáveis por cerca de três quartos dos gases de efeito estufa globais (Huaman e Jun, 2014).

Embora a contribuição das energias renováveis esteja crescendo de forma significativa, os combustíveis fósseis, como o carvão, continuarão a ser a principal fonte de energia do mundo durante as próximas décadas. A emissão de gases do efeito estufa de usinas movidas a carvão pode ser reduzida através do aumento da eficiência de conversão de energia ou através da separação e retenção de CO₂, comumente referido como *Carbon Capture and Storage* (CCS) (Roeder *et al.*, 2013).

Tecnologias CCS são baseadas na ideia de separar o CO₂ produzido por usinas de energia de combustível fóssil e armazenar permanentemente fora da atmosfera (Vaccarelli *et al.*, 2014). Como um método seguro e eficiente de captura e armazenamento de bilhões de toneladas de CO₂ no subsolo

durante milhares de anos, tal tecnologia representa, portanto, uma ponte para um sistema de energia verdadeiramente sustentável (Huaman e Jun, 2014).

Entre as tecnologias de adsorção, *Pressure Swing Adsorption* (PSA) tem se destacado para separação e captura de CO₂ devido ao consumo de energia e custos de capital mais baixos, em comparação com métodos de separação comuns, tais como a absorção e a destilação. Esta tecnologia baseia-se na adsorção preferencial do gás indesejado em um adsorvente poroso em alta pressão e a recuperação do gás a baixa pressão (Alonso-Vicario *et al.*, 2010). Neste trabalho avaliaremos o comportamento de ciclos de adsorção em uma PSA, através de parâmetros de desempenho, como pureza de N₂, com a mudança da razão entre os tempos de duração de cada etapa ao longo de vários ciclos.

2. METODOLOGIA

2.1. Procedimento Experimental

Para obtenção de curvas de *breakthrough* multicomponente, projetou-se um sistema dinâmico consistindo de quatro controladores de vazão volumétrica, uma válvula de *backpressure*, uma válvula micrométrica, uma válvula multi-*loop*, um transdutor de pressão, um multímetro digital e dois cromatógrafos, um sendo utilizado para regeneração da coluna com adsorvente e medição de curvas de *breakthrough* monocomponente, e o outro, para obtenção de *breakthrough* multicomponentes. Utilizou-se um cromatógrafo (Varian, EUA), modelo 450 GC, para regeneração de uma coluna em aço inox de comprimento de 250 mm e diâmetro interno de 4,6 mm recheada com uma amostra de carbono ativado denominado C141 (Carbomafra, Brasil). O controle de temperatura no forno do 450 GC permite regenerações sob temperaturas de até 723 K e taxas de aquecimento de 1 a 100 K/min. Acoplou-se a saída da coluna à entrada de um detector de condutividade térmica (TCD), permitindo a obtenção de curvas de *breakthrough* monocomponente, e a saída do TCD à uma válvula multi-*loop* (Valco, EUA) com 12 *loops* de 1 mL. Cada *loop* coleta uma alíquota da mistura CO₂-N₂ em hélio em tempos pré-definidos ao longo de um experimento sob fluxo contínuo, sendo a composição da mistura presente em cada loop posteriormente analisada pelo segundo cromatógrafo (Varian, EUA), modelo 430 GC, que consta de uma coluna modelo 60/90 Carboxen 1000 (Sigma-Aldrich, Canadá), específica para gases como CO₂ e N₂. A mistura gasosa foi preparada através do ajuste das vazões de cada gás por meio de controladores de vazão mássica SideTrak 840 (Sierra Instruments, EUA) nas seguintes proporções: 15 mol% CO₂, 75 mol% N₂ e 10 mol% He. Ensaios de adsorção monocomponente para CO₂ e N₂ foram realizados a 298 K com o auxílio de uma balança de suspensão magnética e utilizando o procedimento apresentado em Bastos-Neto *et al.* (2005).

2.2. Modelo Matemático

Neste trabalho, cada ciclo de PSA compreende uma sequência de passos de pressurização, na qual ocorre a retenção de CO₂ num leito poroso e despressurização, que consiste na regeneração do leito para um novo ciclo. Cada etapa tem comportamento fortemente transiente, mas devido a

repetição de ciclos o sistema tende a atingir um estado estacionário. O objetivo do processo PSA é maximizar o rendimento do produto da separação e sua eficiência depende principalmente da temperatura, da pressão e do material adsorvente utilizado. No caso da PSA, a temperatura é constante e a pressão é variável (Santos *et al.*, 2013; Niesner *et al.*, 2013).

A fim de descrevermos o comportamento dinâmico do processo em uma unidade PSA com uma coluna, realizamos os balanços materiais e de momento, conforme mostrado na Figura 1 (Santos *et al.*, 2013). As principais considerações deste modelo são: (i) a resistência à transferência de massa é controlada pela difusão no microporo; (ii) equilíbrio de adsorção apenas entre as fases gasosa e sólida; (iii) sistema isotérmico e (iv) o ciclo é constituído de duas etapas, sendo a primeira a pressurização e a segunda a depressurização. Condições iniciais e de contorno, necessárias para a resolução de equações diferenciais parciais contidas no modelo, são apresentadas na Figura 2. O modelo matemático foi implementado no gPROMS (*Process System Enterprise*, UK) e foi solucionado numericamente usando o método de colocação ortogonal de elementos finitos (OCFEM).

Balanco de massa da fase fluida ($0 < z < L$):

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\varepsilon D_{ax} C_{g,T} \frac{\partial y_i}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (u C_{g,i}) - \varepsilon \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} - (1 - \varepsilon) \left(\varepsilon_p \frac{\partial C_{g,i}}{\partial t} + \rho_{ap} \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \right) = 0$$

Balanco de massa para a partícula ($0 \leq z \leq L$):

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = \frac{\Omega_c D_{c,i}}{r_c^2} (q_i^* - \bar{q}_i)$$

Equilíbrio de adsorção

$$q_i^* = \frac{q_{\max,i} b_i P_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j P_j} \text{ (Langmuir Estendido)}$$

Balanco de momento ($0 \leq z \leq L$):

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{180 \mu (1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3 d_p^2} u$$

Lei dos gases ideais

$$P = C_{g,T} RT$$

Figura 1 - Modelo matemático utilizado para simulação de unidade PSA.

Pressurização

Em $z = 0$:

$$u^{inlet} C_{g,i}^{inlet} = u C_{g,i} \Big|_{z=0} - \varepsilon D_{ax} C_{g,T} \Big|_{z=0} \frac{\partial y_i}{\partial z} \Big|_{z=0}$$

$$P = P^{inlet}$$

$$\text{Em } z = L: \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} = 0 ; \quad u = 0$$

Despressurização

$$\text{Saída, } z = 0: \quad P = P^{outlet} ; \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} = 0$$

$$\text{Em } z = L: \quad \frac{\partial C_{g,i}}{\partial z} = 0 ; \quad u = 0$$

Figura 2 - Condições iniciais e de contorno do modelo matemático utilizado para simulação de unidade PSA.

2.3. Parâmetros do Modelo

O coeficiente de dispersão axial foi calculado de acordo com Lopes *et al.* (2009). A viscosidade da fase gasosa, μ , foi estimada pela equação de Wilke (Bird *et al.*, 2006). A difusividade nos microporos foi estimada utilizando o gPROMS a partir de uma comparação dos dados experimentais com o modelo. Todos os demais parâmetros foram obtidos de Perry *et al.* (1999). Os parâmetros do modelo matemático são sumarizados na Figura 3.

Leito/Coluna		Transporte	
L [m]	1,00	D_{ax} [m ² /s]	$2,824 \times 10^{-5}$
ρ_b [kg/m ³]	800	D_c/r_c^2 [s ⁻¹]	4×10^{-2} (CO ₂) / 2×10^{-2} (N ₂)
ε	0,35		
d_i [m]	0,04996		
Partícula		Momento	
r_p [m]	$1,5125 \times 10^{-4}$	μ [Pa.s]	$1,8 \times 10^{-5}$
ρ_{ap} [kg/m ³]	2026	u^{inlet} [m/s]	0,0051
ε_p	0,486	P^{inlet} [MPa]	0,212
k_s	2	Equilíbrio Adsorção	
		q_{max} [mol/kg]	7,71 (CO ₂) / 3,61 (N ₂)
		b [MPa ⁻¹] (298 K)	5,36 (CO ₂) / 1,23 (N ₂)

Figura 3 - Parâmetros do modelo matemático.

A coluna da unidade PSA foi recheada com carbono ativado C141 (Carbomafra, Brasil) e alimentada com uma mistura contendo 75% N₂ e 25% CO₂ a 1,5 bar e a 298 K. A duração das etapas de pressurização e de despressurização foi estimada a partir de uma curva de *breakthrough* experimental para o sistema estudado. Para avaliação do desempenho do processo PSA, a pureza do produto desejado (N₂) foi avaliada ao longo do número de ciclos, conforme a Equação 1 (Santos *et al.*, 2013). Uma maior pureza sugere uma maior retenção de CO₂ no leito. A coluna era operada de forma a produzir N₂ durante a pressurização e CO₂ na despressurização.

$$Pureza(N_2) = \frac{\int_0^{t_{feed}} c_{N_2} u(L) dt}{\int_0^{t_{feed}} c_{N_2} u(L) dt + \int_0^{t_{feed}} c_{CO_2} u(L) dt} \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

As isotermas de adsorção de CO₂ e N₂ em C141 a 298 K estão apresentadas na Figura 4. A partir delas foram obtidos os parâmetros de equilíbrio de adsorção citados nas Figuras 1 e 3.

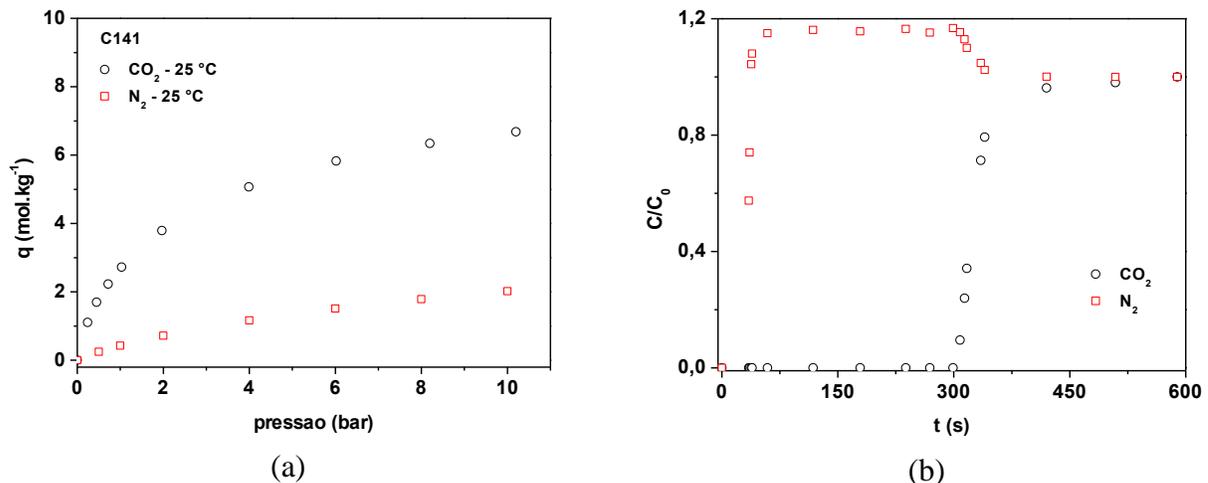


Figura 4 – (a) Isotermas de adsorção de CO₂ e N₂ no carbono ativado C141 a 298 K. (b) curva de *breakthrough* experimental para o sistema estudado, de onde se estimou o tempo para a etapa de pressurização e de despressurização. O tempo de *breakthrough* foi definido como 300 s.

Observa-se que o CO₂ possui uma maior afinidade com o adsorvente que o N₂. A despressurização realizada de 1,5 a 0,1 bar permite que o adsorvente perca de aproximadamente 3,0 mol/kg de CO₂, caso o equilíbrio seja rapidamente atingido. As isotermas não nos fornecem, no entanto, nenhuma informação a respeito dos fenômenos de transferência de massa. Em caso de cinética lenta, o processo de regeneração pode ficar comprometido em tempos curtos de operação. Desta forma, torna-se útil o uso de curvas de *breakthrough* para se avaliar o tempo do ciclo.

As curvas de *breakthrough* mostradas na Figura 4(b) sugerem que até um tempo de aproximadamente 300 segundos a corrente de saída da etapa de pressurização deve estar praticamente livre de CO₂.

A Figura 5 mostra os resultados de pureza de N₂ obtidos através de simulação com o modelo PSA de uma coluna e duas etapas (pressurização e despressurização), para ciclos de 600 segundos de duração em diferentes proporções entre a duração das etapas de pressurização e despressurização, respectivamente (1:1, 2:1 e 1:2).

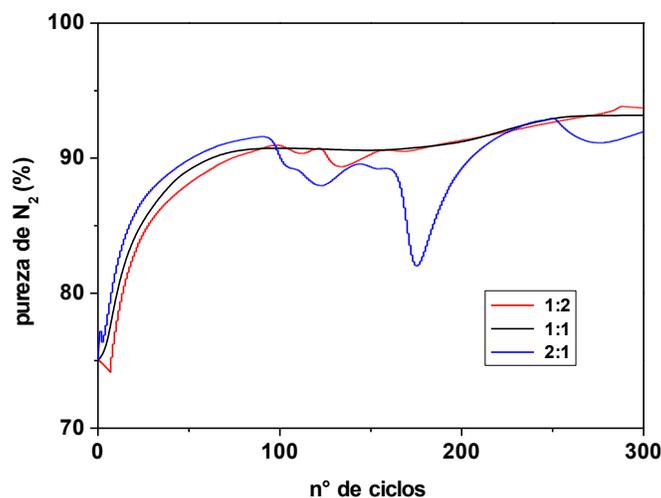


Figura 5 – Avaliação da pureza de N₂ na saída de uma unidade PSA de uma coluna recheada com carbono ativado C141 e alimentada por uma mistura (25% CO₂ e 75% N₂) a 1,5 bar e 298 K.

A concentração de N₂ passa de 75% para aproximadamente 93%. Além disso, observa-se que para a proporção 2:1, há um decréscimo na pureza devido ao aumento da duração da etapa de pressurização, fazendo com que mais CO₂ saia na corrente de produto. Para as proporções 1:1 e 1:2, temos que estas apresentam purezas semelhantes, contudo, há uma produção maior de N₂ na proporção 1:1 pelo fato de a etapa de pressurização ter uma duração maior.

4. CONCLUSÕES

A unidade PSA foi simulada em condições semelhantes aos experimentos em leito fixo. Percebeu-se que as curvas de pureza 1:1 e 1:2 tendem a ficar constantes, por volta de 93,7%, após cerca de 250 ciclos de operação. Foi observado que a duração de cada etapa pode ser um fator determinante para a obtenção de dados de pureza. Possivelmente, a utilização de pressões de alimentação maiores aumentaria o gradiente na pressurização e, conseqüentemente, melhoraria os resultados do processo.

5. NOMENCLATURA

b_i	parâmetros de Langmuir, MPa^{-1}	q_i^*	concentração adsorvida em equilíbrio com $C_{g,i}$, mol/kg
$C_{g,i}$	concentração do componente i na fase gasosa, mol/m^3	\bar{q}_i	concentração adsorvida média da partícula, mol/kg
$C_{g,i}^{inlet}$	concentração do componente i na fase gasosa entrada da coluna, mol/m^3	$q_{max,i}$	capacidade máxima de adsorção da isoterma de Langmuir, mol/kg
$C_{g,T}$	concentração total na fase gasosa, mol/m^3	R	constante dos gases ideais, J/mol.K
D_{ax}	coeficiente de dispersão axial, m^2/s	r_c	raio do microporo, m
$D_{c,i}$	difusividade no microporo do componente i, m^2/s	t	tempo, s
d_i	diâmetro interno do leito, m	t_{feed}	tempo da etapa de alimentação, s
d_p	diâmetro da partícula, m	T	temperatura da fase gasosa, K
k_s	fator geométrico (0-plano; 1-cilindro; 2-esfera), adimensional	u	velocidade superficial, m/s
L	comprimento da coluna, m	u^{inlet}	velocidade superficial na entrada da coluna, m/s
P	pressão da mistura gasosa na fase bulk, Pa	y_i	fração molar do componente i, adimensional
P_i	pressão parcial do componente i, Pa	z	posição axial, m
P^{inlet}	pressão da mistura gasosa na entrada da coluna, Pa	T	temperatura da fase gasosa, K
P^{outlet}	pressão da mistura gasosa na saída da coluna		

Letras Gregas

ε	porosidade do leito, adimensional	ρ_{ap}	densidade aparente da partícula, kg/m^3
ε_p	porosidade da partícula, adimensional	ρ_b	densidade do leito, kg/m^3
μ	viscosidade da mistura gasosa na fase bulk, Pa.s	Ω_c	fator LDF [$\Omega_c = (k_s + 1)(k_s + 3)$]

6. REFERÊNCIAS

ALONSO-VICARIO, A.; OCHOA-GÓMEZ, J. R.; GIL-RÍO, S.; GÓMEZ-JIMÉNEZ-ABERASTURI, O.; RAMÍREZ-LÓPEZ, C.A.; TORRECILLA-SORIA, J.; DOMÍNGUEZ, A. Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 134, p. 100–107, 2010.

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*, v. 11, p. 911-915, 2005.

BIRD, R.B., STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N. Transport Phenomena, revised second ed., *Wiley International*, New York, 2006.

HUAMAN, R. N. E.; JUN, T. X. Energy related CO₂ emissions and the progress on CCS projects: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.31, p. 368-385, 2014.

LOPES, F. V. S.; GRANDE, C. A.; RIBEIRO, A. M.; LOUREIRO, J. M.; EVAGGELOS, O.; NIKOLAKIS, V.; RODRÍGUES, A. E. Adsorption of H₂, CO₂, CH₄, CO, N₂ and H₂O in activated carbon and zeolite for hydrogen production. *Sep. Sci. Technol.*, v. 44, p. 1045-1073, 2009.

NIESNER, J.; JECHA, D.; STEHLÍK, P. Biogas Upgrading Technologies: State of Art Review in European Region. *The Italian Association of Chemical Engineering*, v. 35, p. 517-522, 2013.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed., McGraw-Hill, New York, 1999.

ROEDER, V.; HASENBEIN, C.; KATHER, A. Evaluation and Comparison of the Part Load Behaviour of the CO₂ Capture Technologies Oxyfuel and Post-Combustion. *Energy Procedia*, v. 37, p. 2420-2431, 2013.

SANTOS, M. P. S.; GRANDE, C. A.; RODRIGUES, A. E. Dynamic Study of the Pressure Swing Adsorption Process for Biogas Upgrading and Its Responses to Feed Disturbances. *Ind. Eng. Chem.*, v. 52, p. 5445-5454, 2013.

VACCARELLI, M.; CARAPPELLUCCI, R.; GIORDANO, L. Energy and Economic Analysis of the CO₂ Capture from Flue Gas of Combined Cycle Power Plants. *Energy Procedia*, v. 45, p. 1165-1174, 2014.