

PREDIÇÃO DE CAPACIDADE DE TRABALHO PARA SEPARAÇÃO DE CO₂ E N₂ EM ZEÓLITA FAU POR SIMULAÇÃO MOLECULAR

Hugo R. Peixoto, Victor A. M. Gomes, Sebastião M. P. de Lucena¹

Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Ceará (UFC)
Campus do Pici, bloco 709 – CEP 60455-760 – Fortaleza - CE – Brasil
¹Email: lucena@ufc.br

RESUMO: A zeólita 13X é uma peneira molecular da classe das faujasitas, que apresenta estabilidade, baixo custo e disponibilidade comercial. Possui alta especificidade e elevada capacidade de estocagem para gases ácidos (CO₂ e H₂S). Comparada a outras técnicas de captura de CO₂, a adsorção se mostra atrativa pelos baixos custos operacionais. Neste trabalho, aplicou-se o método de Monte Carlo no ensemble grande canônico para simular a adsorção mono e multicomponente de N₂ e de CO₂, sendo capaz de reproduzir isotermas experimentais. Através do modelo proposto, foram calculadas condições multicomponentes (CO₂ + N₂) de descarga de uma unidade de TVSA (*Thermal Vacuum Swing Adsorption*). Baseada na capacidade de trabalho do componente de interesse e na seletividade de trabalho, a simulação molecular demonstrou-se capaz de auxiliar na otimização das condições de operação de unidades industriais.

PALAVRAS-CHAVE: zeólita; adsorção; Monte Carlo; otimização; industriais.

ABSTRACT: The 13X molecular sieve is a faujasite zeolite, which has characteristics of stability, low cost and commercial availability. Its framework gives high specificity and high capacity storage for acid gases (CO₂ and H₂S). Among the CO₂ capture technologies available, adsorption is attractive mainly by the low operating costs. In this study, we used Monte Carlo in the grand canonical ensemble to simulate the mono and multicomponent adsorption of CO₂ and N₂, reproducing experimental isotherms. Using the proposed model, multicomponent discharge conditions (CO₂ + N₂) of the TVSA (*Thermal Vacuum Swing Adsorption*) unit were calculated. Based on the work capacity and on the work selectivity, the molecular simulation proved to be able to assist in optimizing operating conditions of industrial plants.

KEYWORDS: zeolite; adsorption; Monte Carlo; optimizing; industrial.

1. INTRODUÇÃO.

Visando à mitigação dos efeitos provenientes do aquecimento global, uma tecnologia promissora aplicada aos gases de pós-combustão trata-se da Captura, Utilização e Armazenamento do CO₂ (CCUS - da sigla em Inglês). Diversas tecnologias 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 é a menos onerosa, uma vez que opera em condições brandas de temperatura e de pressão. Tal material adsorvente deve apresentar elevada capacidade de adsorção, alta seletividade, sendo regenerado com um baixo fornecimento de energia, a fim de 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.

Os processos de separação por adsorção se diferenciam pela forma como o adsorvente é regenerado. Baseado em Ruthven (1984), esses processos são conduzidos por modulação de temperatura (*Thermal Swing Adsorption* – TSA), por modulação de pressão (*Pressure Swing Adsorption* – PSA) e por modulação de pressão envolvendo pressões subatmosféricas (*Vacuum Swing Adsorption* – VSA). A combinação de dois tipos de regeneração é capaz de reduzir custos do processo, sendo possível regenerar o leito por modulação de temperatura e pela utilização de vácuo (*Thermal Vacuum Swing Adsorption* – TVSA).

A otimização de condições de operação de processos cíclicos de adsorção não é uma tarefa fácil pelas 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.

Neste trabalho, é apresentado um novo campo de força para adsorção de CO₂ e N₂ na zeólita 13X. Este campo de força foi aplicado para região de baixa pressão, a fim de possibilitar o cálculo de isothermas de adsorção e dar base à investigação do uso da faujasita NaX na captura de CO₂ de gases efluentes de termelétricas. Além da validação com as isothermas mono e multicomponentes, o modelo reproduziu dados experimentais de adsorção, capacidade de trabalho e seletividade de trabalho em mistura, similar aos dados da unidade TVSA proposta por Su e Lu (2012).

2. MODELOS E MÉTODOS

2.1. Modelos

2.1.1. CO₂: O modelo de CO₂ utilizado foi desenvolvido no trabalho de Vishnyakov *et al.* (1999), onde dois modelos para o CO₂ foram ajustados para o sistema com carbono *slit-shaped* utilizando o método de Monte Carlo no ensemble grande canônico. A molécula de dióxido de carbono considerando três centros obteve boa precisão para dados experimentais de equilíbrio

líquido-vapor, ajustou de maneira satisfatória a adsorção em carbono padrão e obteve momento quadrupolo similar aos valores experimentais. Essas características tornam o modelo mais indicado para sistemas onde são consideradas as interações eletrostáticas. A Figura 1 apresenta o modelo para CO₂, onde os átomos de oxigênio tem uma distância centro a centro (L) de 2,232 Å.

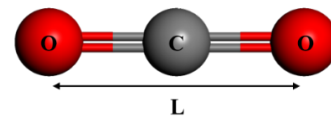


Figura 1. Modelo do CO₂ (Oxigênio – Vermelho e Carbono – Cinza)

2.1.2. N₂: O modelo, representado na Figura 2, é baseado no nitrogênio desenvolvido por Kaneco *et al.* (1994), que possui dois centros, representando os efeitos de atração e repulsão. A distância entre os centros dos nitrogênio (L) é 1,094 Å. O momento quadrupolo foi modelado por quatro centros de cargas (q) com o mesmo valor em módulo. O modelo apresenta excelentes resultados quando comparado com isothermas experimentais de adsorção em fibras de carbono.

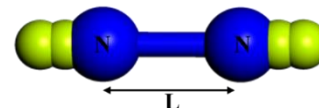
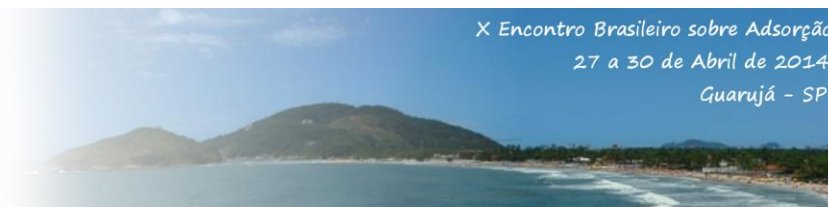


Figura 2. Modelo do N₂ (Nitrogênio – Azul e Cargas |q| – Verde)

2.1.3. NaX: O modelo foi construído a partir dos dados obtidos por Fitch *et al.* (1986). Em seu trabalho, o autor estudou o posicionamento dos sítios de adsorção de benzeno em NaX a partir do refinamento de dados obtidos de difração de nêutrons de alta resolução. Com essa técnica, foi possível encontrar o posicionamento dos átomos do cristal e do benzeno, obtendo uma célula unitária do grupamento Fd3m (a=b=c=24,85 Å). Os átomos de alumínio e silício são posicionados aleatoriamente, de modo a obedecer a regra de Lowenstein (1954), onde ligações Al – O – Al não são permitidas.

Os cátions de compensação presentes na estrutura foram posicionados baseados nos trabalhos de Zhu e Seff (1999) e de Di Lella *et al.* (2006), sendo o seu posicionamento distribuído em



posições bem definidas, chamadas de sítios. Os sítios são classificados como: I, I', II, III. O sítio I é posicionado dentro do prisma hexagonal, enquanto o sítio I' fica no plano da fronteira entre o prisma hexagonal e a cavidade sodalita. O sítio II é posicionado na fronteira da super-cavidade (bola amarela) e da cavidade sodalita. O sítio III é posicionado dentro da supercavidade. A Figura 3 apresenta o posicionamento dos sítios para os cátions de compensação.

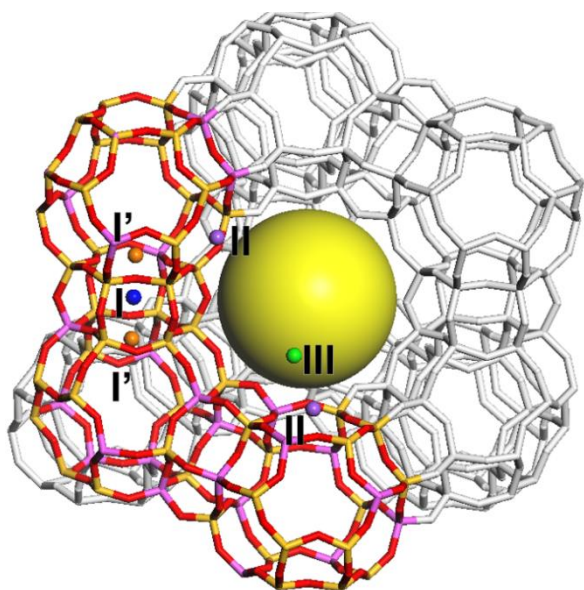


Figura 3. Posicionamento dos cátions de compensação. (Verde – III, Roxo – II, Laranja – I' e Azul – I)

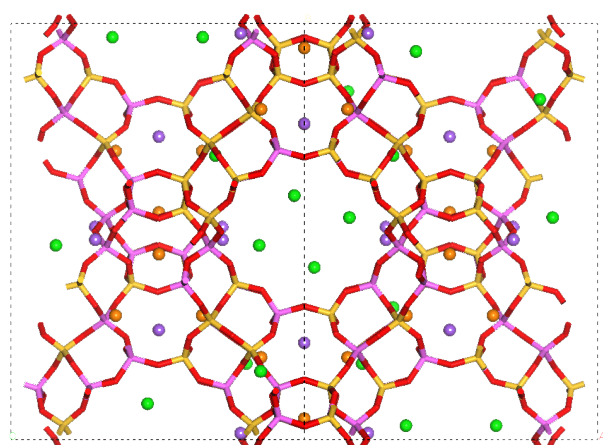


Figura 4. Célula de simulação NaX. (Esfera Verde – Na [III], Esfera Roxa – Na [II], Esfera Laranja – [I'], Vermelho – O, Amarelo – Si e Roxo – Al)

A zeólita NaX utilizada nas simulações possui razão Si/Al de 1,23 ($\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}$),

onde, dos 86 cátions, 32 estão no sítio II, 32 no sítio I' e 22 no sítio III. A Figura 4 apresenta a célula de simulação para NaX.

2.2. Campo de força

As interações entre as espécies atômicas moleculares podem ser calculadas utilizando equação (1) de Lennard-Jones (LJ) em seu formato 12/6 somado às contribuições de Coulomb.

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

No primeiro termo da equação, ε_{ij} representa a energia mínima entre as moléculas, σ_{ij} a distância onde a energia no potencial LJ é zero e r_{ij} a distância entre os centros moleculares. No segundo termo, q_i e q_j são as cargas. Os termos cruzados são calculados seguindo a regra de Lorentz-Berthelot, a qual, para energia (ε), utiliza a média geométrica, enquanto, para o parâmetro espacial (σ), é utilizada a média aritmética. Essa equação é importante por representar de forma precisa as interações de atração e repulsão entre as moléculas.

2.2.1. Interações Sólido – Sólido: Os parâmetros do UFF proposto por Rappe *et al.* (1992) foram utilizados como base para o desenvolvimento do novo campo de força. Utilizando a metodologia de Kiselev *et al.* (1981), os valores de energia para o Si e Al foram reduzidos de modo a reproduzir as isotermas experimentais para os dois gases. Tal metodologia também foi utilizada por Maurin *et al.* (2005) e por Watanabe *et al.* (1995). Para o CO_2 , os valores de energia para o Si e para o Al foram reduzidos a 22,5 % do original, enquanto que, para o N_2 , esses valores foram reduzidos a 60%. O valor para o oxigênio sofreu um acréscimo de 15% por possuir maior interação com os adsorbatos. Os valores das cargas foram obtidos do trabalho de Liu e Yang (2007), que utilizou o método de equilíbrio de cargas para o cálculo dos parâmetros. A Tabela 1 apresenta os valores do campo de força, onde, em parênteses, são apresentados os valores para o Nitrogênio.

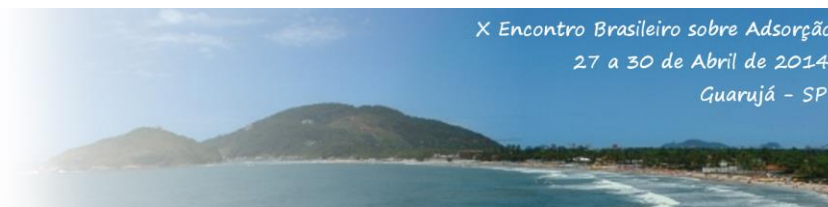


Tabela 1. Parâmetros de campo de força.

Átomo	R_0 (Å)	ϵ (kcal/mol)	q (e ⁻)
Si	4,295	0,092 (0,241)	+1,208
Al	4,499	0,116 (0,303)	+1,200
O	3,500	0,070	-0,765
Na (I' e II)	2,983	0,030	+0,768
Na (III)	2,983	0,030	+0,610

2.2.2. Interações Fluido - Fluido: Os parâmetros para o N₂ e para o de CO₂ encontram-se nos trabalhos de Kaneco *et al.* (1994) e de Vishnyakov *et al.* (1999), respectivamente. Os valores são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Campo de força para os adsorbatos.

	R_0 (Å)	ϵ (kcal/mol)	q (e ⁻)
N	4,295	0,092	+1,208
q	4,499	0,116	+1,200
C	3,500	0,070	-0,765
O	2,983	0,030	+0,768

2.3. Detalhes computacionais

O algoritmo padrão do método de Monte Carlo (GCMC) foi utilizado para os cálculos das propriedades de equilíbrio e das isotermas de adsorção. O algoritmo se baseia em 4 movimentos básicos: criação, destruição, translação e rotação. Os movimentos do sistema são realizados de modo a diminuir a energia total. Dessa forma, o equilíbrio é atingido quando o potencial químico do gás adsorvido for igual ao do gás livre. O método calcula o número total de moléculas adsorvidas, ou seja, o valor absoluto adsorvido. O excesso pode ser obtido pela subtração do número real de moléculas que estariam na mesma condição de pressão e de temperatura utilizando a equação de Peng-Robinson.

As simulações foram realizadas em um Dell (Intel Xeon Quad-Core), utilizando o módulo Sorption do Accelrys Material Studio. Foram utilizados 5x10⁶ passos de Monte Carlo e 2,5x10⁶ passos de produção. O *cutoff* utilizado foi de 12,5

Å, aproximadamente metade da caixa de simulação. Enquanto o *low cutoff* foi de 0,4Å.

2.4. Propriedades dos processos de adsorção

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

2.4.1. 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.

2.4.2. Seletividade de Trabalho: enquanto a capacidade de trabalho está relacionada apenas a 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 adsorbente 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.

2.4.3. Condições de alimentação: Para o cálculo da capacidade de trabalho e da seletividade de trabalho, é necessária a escolha de uma condição de alimentação (carga). Recentemente, Su e Lu (2012) propuseram uma unidade TVSA carregada com zeólita NaX para captura de CO₂ proveniente de uma corrente gasosa de queima de combustíveis fósseis. Em seus experimentos, os autores utilizaram uma corrente gasosa binária (CO₂ e N₂) com concentração de 15% de CO₂. Para a carga, foram utilizadas as condições de 1 bar e 298 K. Na descarga os autores, reduziram a pressão para 0,7 bar e a temperatura foi elevada para 413K.

Baseado em Su e Lu (2012), a mesma condição de alimentação foi utilizada. As quantidades adsorvidas de cada componente na carga são fornecidas pela Tabela 3 abaixo:

Tabela 3. Condições de Carga

Propriedades	Carga*
P (bar)	1
T (K)	298
CO ₂ (mmol/g)	2,942
N ₂ (mmol/g)	0,271

Uma das grandes vantagens da simulação molecular é a possibilidade de se realizar cálculos exatos de misturas multicomponentes, em oposição às teorias fenomenológicas que propõem simplificações ao sistema em análise (por exemplo, IAST). Porém a principal limitação do método de Monte Carlo é a sua natureza estocástica, que permite o cálculo de sistemas em equilíbrio. Assim a capacidade de trabalho e a seletividade de trabalho calculadas neste trabalho possuem seu valor máximo, quando o sistema está em equilíbrio.

3. RESULTADOS

3.1. Adsorção de N₂ em NaX

Com o campo de força proposto, a isoterma para N₂ em NaX foi calculada. Os valores foram comparados com dados experimentais presentes no trabalho de Jayaraman e Yang (2000). Na Figura 5, é apresentada a isoterma experimental e a simulada. Observa-se que os valores calculados possuem excelente correspondência com os valores experimentais.

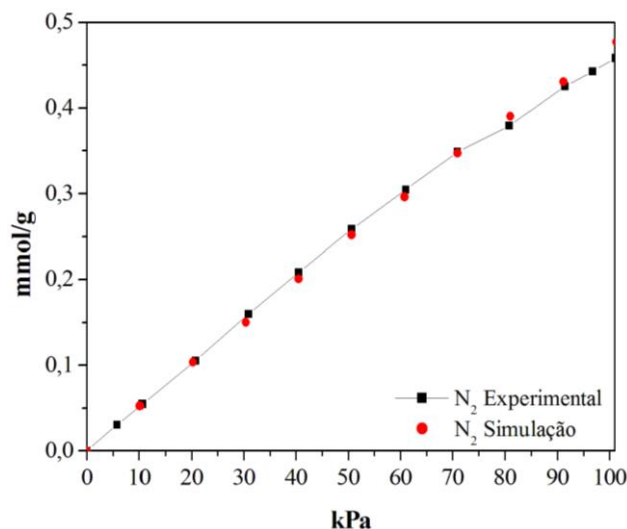


Figura 5. Isotermas experimental (■) e simulada (●) para Nitrogênio em NaX (295K).

3.2. Adsorção de CO₂ em NaX

Para o CO₂, os valores calculados foram comparados com isotermas obtidas por Walton *et al.* (2006). A isoterma simulada apresenta comportamento similar à experimental, representando de maneira significativa a adsorção de CO₂ na zeólita. A isoterma foi obtida a 298K e a pressão tem valor máximo de 84 kPa. Na Figura 6, temos os dados para o dióxido de carbono.

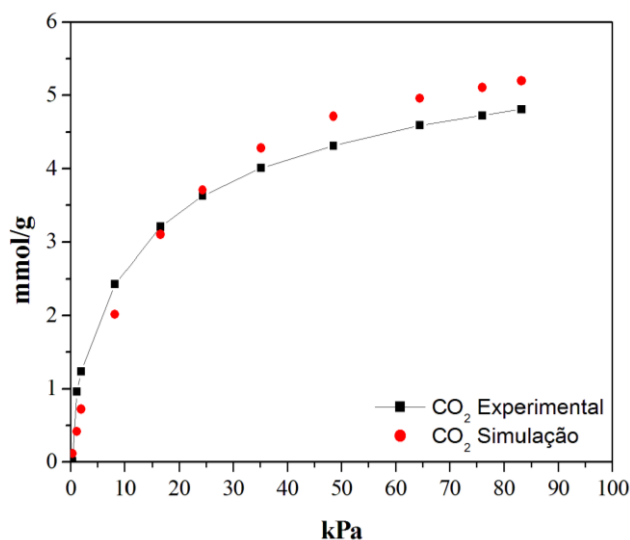


Figura 6. Isotermas experimental (■) e simulada (●) para dióxido de carbono em NaX (298K).

3.3. Isotermas para Mistura

A fim de obter informações sobre o ponto de operação do processo, este trabalho consiste em simular a mistura 15% CO₂ e 85% N₂ em uma faixa ampla temperatura e de pressão. Su e Lu (2012) fizeram um processo similar para selecionar a melhor condição de descarga, porém utilizando faixas de pressão e temperatura reduzidas devido a limitações da metodologia experimental.

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. As Figuras 7 e 8 trazem as isotermas de mistura de CO₂ e de N₂ em NaX.

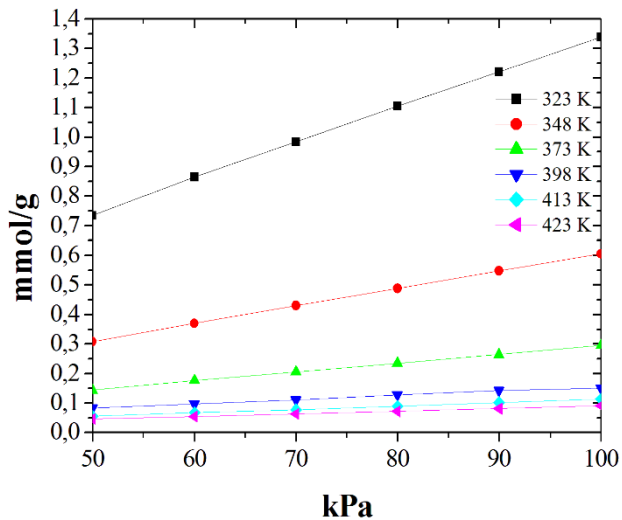


Figura 7. Quantidade adsorvida de CO₂ na mistura 15% CO₂ + 85% N₂ em NaX. 323 K (■), 348 K (●), 373K (▲), 398K (▼), 413K (◆), 423K (◄).

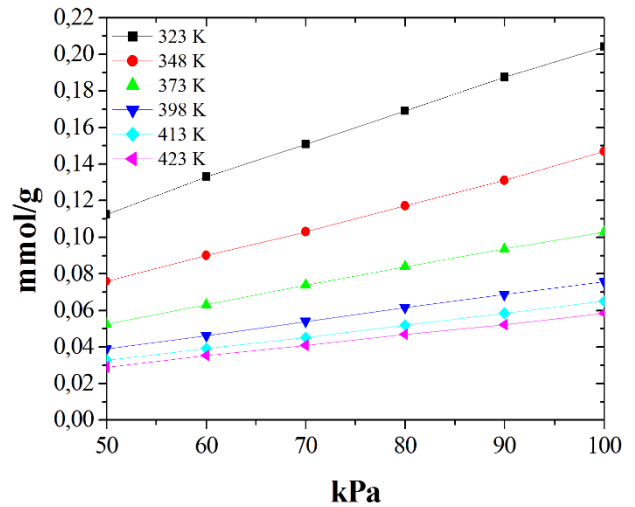


Figura 8. Quantidade adsorvida de CO₂ na mistura 15% CO₂ + 85% N₂ em NaX. 323 K (■), 348 K (●), 373K (▲), 398K (▼), 413K (◆), 423K (◄).

3.4. Capacidade e Seletividade de Trabalho

A partir das isotermas, a capacidade de trabalho foi calculada utilizando como condição de carga os dados apresentados na Tabela 2. A Figura 9 apresenta a capacidade de trabalho calculada para o CO₂, enquanto a Figura 10, para o N₂.

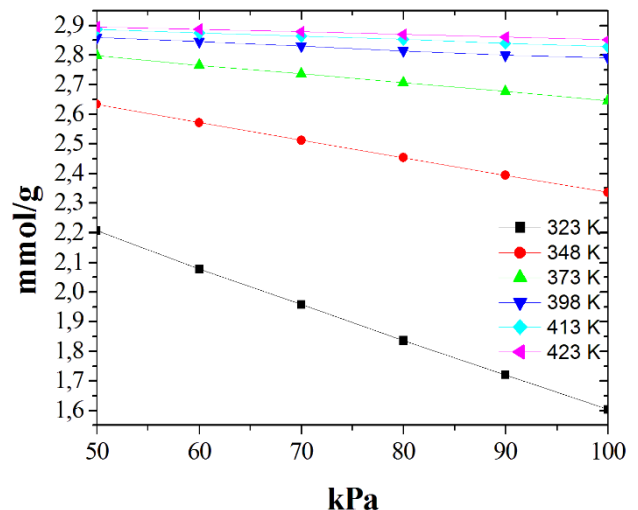


Figura 9. Capacidade de trabalho do CO₂ em NaX. 323 K (■), 348 K (●), 373K (▲), 398K (▼), 413K (◆), 423K (◄).

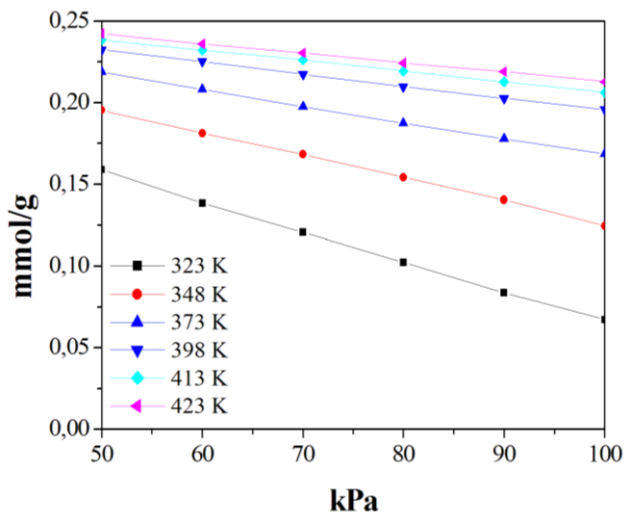


Figura 10. Capacidade de trabalho do N₂ em NaX. 323 K (■), 348 K (●), 373K (▲), 398K (▼), 413K (◆), 423K (◄).

Considerando que, para altas temperaturas, a capacidade de trabalho varia pouco com a pressão, podemos dizer que a temperatura ideal de descarga fica entre 373 e 398K, já que o ganho de capacidade para temperaturas acima de 398K não é muito significativo. Para temperaturas abaixo de 373K, há uma perda elevada de capacidade de retenção do componente mais adsorvido pelo leito.

A seletividade de trabalho foi calculada dividindo a capacidade de trabalho do componente mais adsorvido (CO₂) pela do componente menos adsorvido (N₂). A Figura 11 fornece o gráfico da seletividade de trabalho para a faixa de temperatura e de pressão trabalhada.

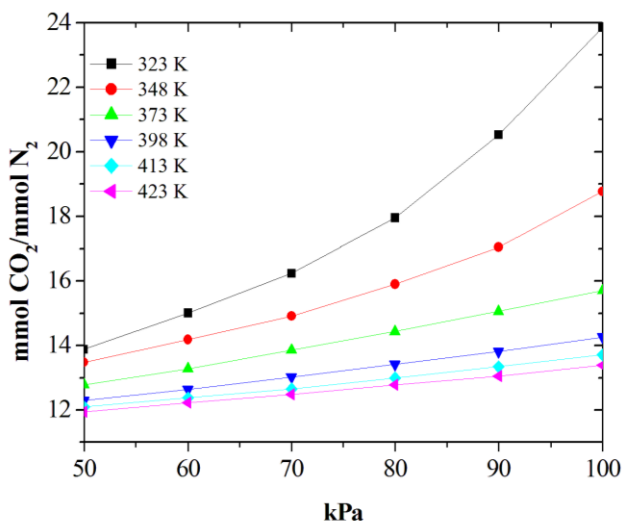


Figura 11. Seletividade de trabalho CO₂ e N₂ em

NaX. 323 K (■), 348 K (●), 373K (▲), 398K (▼), 413K (◆), 423K (◄).

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 373 e 398K e que é interessante que a seletividade possua o maior valor possível, podemos eleger que a pressão de descarga fica entre 80 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 apresenta transientes mais longo em relação ao processo de compressão/descarga.

4. CONCLUSÕES

Um novo campo de força para adsorção a baixas pressões de CO₂ e de N₂ em zeólita 13X foi desenvolvido e proposto. Esse resultado foi validado através da reprodução de dados experimentais mono e multicomponentes.

Baseado na capacidade de trabalho do CO₂, a faixa ideal de temperatura da descarga do processo analisado é de 373 a 398K. Realizando o estudo da seletividade de trabalho do processo, a faixa de pressão da descarga ideal é de 80 a 90kPa. Vale citar que condições subatmosféricas de pressão foram escolhidas a fim de elevar a produtividade.

5. REFERÊNCIAS

DI LELLA, A.; DESBIENS, N.; BOUTIN, A.; DEMACHY, I.; UNGERER, P.; BELLATC, J.; FUCHS, A. F. Molecular simulation studies of water physisorption in zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 8, p. 5396–5406, 2006.

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.

JAYARAMAN, A.; YANG, R. T.; CHO, S.; BHAT, T. S. G.; CHOUDARY, V. N. Adsorption

of Nitrogen, Oxygen and Argon on Na-CeX Zeolites. *Adsorption* v. 8, p. 271–278, 2002.

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.

KISELEV, A. V.; DU, P. Q. Molecular statistical calculation of the thermodynamic adsorption characteristics of zeolites using the atom–atom approximation. Part 2. Adsorption of non-polar and polar inorganic molecules by zeolites of types X and Y. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, v. 77, p. 1-16, 1981.

LOWENSTEIN, W. The distribution of Al in the tetrahedra of silicates and aluminates, *Am. Mineral.*, v. 39, p. 92–96, 1954.

MAURIN, G.; BELL, R. G.; KUCHTA, B.; POYET, T.; LEWELLYN, P. L. Adsorption of Non Polar and Quadrupolar Gases in Siliceous Faujasite: Molecular Simulations and Experiments *Adsorption*, v. 11, p. 331-336, 2005.

MAURIN, G.; LLEWELLYN, P. L.; BELL, R. G. Adsorption Mechanism of Carbon Dioxide in Faujasites: Grand Canonical Monte Carlo Simulations and Microcalorimetry Measurements. *J. Phys. Chem. B*, v. 109, p. 16084–16091, 2005.

RAPPÉ, A. K.; COLWELL, K. S.; CASEWIT, C. J. Application of a Universal Force Field to Metal Complexes. *Inorg. Chem.* v. 32, p. 3438-3450, 1993.

RUTHVEN, D.M.; “Principles of Adsorption and Adsorption Processes”, Wiley, NewYork (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.

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, p. 78-84, 2006.

Watanabe, K.; Austin, N.; Stapleton, M. R. Investigation of the air separation properties of zeolites types A, X, and Y by Monte Carlo Simulations. *Molecular Simulation*, v. 15, P. 197-221, 1995.

ZHU, L.; SEFF, K. Reinvestigation of the crystal structure of dehydrated sodium zeolite X, *J Phys Chem B*, v. 103, p. 9512-9518, 1999.

6. AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo incentivo financeiro.