



Separação de Dióxido de Carbono de Efluentes Gasosos da Indústria Cimenteira por Processos Cíclicos com Materiais Adsorventes de Origem Natural

SECIL-Outão

Rita Santos Pinto de Almeida Lino

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientadores:

Prof. Moisés Luzia Gonçalves Pinto

Dr^a. Ângela Maria Jesus de Sequeira Serra Nunes

Júri

Presidente: Prof.^a Carla Isabel Costa Pinheiro

Orientador: Prof. Moisés Luzia Gonçalves Pinto

Vogais: Prof. Carlos Manuel Faria de Barros Henriques

Junho de 2018

Agradecimentos

Ao Professor Moisés Pinto, Dr^a. Angela Nunes e Eng^a. Margarida Mateus pelo acompanhamento e pela oportunidade de trabalhar neste tema tão atual e real.

Aos meus pais pelos valores, pelo carinho, pelo apoio demonstrado em todo o meu percurso académico e pessoal. Por me darem asas para poder ser a melhor pessoa possível. Aos meus irmãos e restante família.

Aos meus companheiros de guerra, pelo caminho feito juntos ao longo destes anos.

Ao Bruno, pela incrível paciência nestes últimos meses, pelo carinho e pelo amor, pelo ombro sempre disponível. Por seres um farol quando tudo pareceu mais escuro.

Resumo

No presente caso, foi estudada a implementação de um sistema de adsorção por modelação de pressão – PSA – no âmbito da separação de dióxido de carbono de uma corrente gasosa contendo 80% de azoto proveniente das instalações da SECIL-Outão e a aplicabilidade de materiais de origem natural, como as PILCs, através da comparação com o zeólito 13X.

No seu dimensionamento foram considerados 3 adsorventes: zeólito 13X, e duas argilas pilarizadas (PILCs), Zr Wyoming (Zr_w) e Al Wyoming (Al_w).

Um breve balanço económico é apresentado considerando o custo do material, o potencial económico do dióxido de carbono recuperado e o custo energético associado ao processo.

Palavras-chave: Adsorção; PSA; Dióxido de Carbono; Dimensionamento; Zeólito; PILC

Abstract

In the present case, the implementation of a Pressure Swing Adsorption – PSA – system was studied in order to separate carbon dioxide from a gaseous stream containing 80% of nitrogen originated from SECIL-Outãos's plant and the applicability of natural origin materials, such as PILCs, through comparison with zeolite 13X.

During the design, 3 adsorbents were considered: zeolite 13X and two pillared clays (PILCs), Zr Wyoming (Zr_w) and Al Wyoming (Al_w).

A short economic balance is presented taking into account the material cost, the recovered carbon dioxide economic potential and the energetic cost associated to the process.

Keywords: Adsorption; PSA; Carbon Dioxide; Design; Zeolite; PILC

Índice

1. A indústria cimenteira e a SECIL	1
1.1. Processo de Produção de cimento	6
1.2. Compromisso Ambiental	10
1.3. Tecnologias de Captura/Separação	13
1.3.1. Separação por Membranas:	15
1.3.2. Separação por Absorção	16
1.3.3. Separação por Adsorção:	17
1.3.3.1. Materiais adsorventes	19
1.3.3.1.1. Carvão Ativado	19
1.3.3.1.2. Zeólitos	21
1.3.3.1.3. Argilas Pilarizadas	22
1.3.3.2. Isotérmica de Adsorção	24
1.3.3.3. Calor de Adsorção	27
1.3.3.4. Seletividade	28
2. Estudo Prévio do Processo de Separação de CO₂ por adsorção aplicado à SECIL – Outão	31
2.1. Descrição do Processo	33
2.2. Balanço ao Processo	36
2.2.1. Balanço Global	36
2.2.2. Balanço às correntes	38
2.2.3. Funcionamento das válvulas	39
2.3. Dimensionamento	40
2.3.1. Alimentação	40
2.3.2. Armazenagem de CO₂	41
2.3.3. Coluna de Adsorção	44
2.3.3.1. Capacidade de Trabalho	44
2.3.3.2. Adsorvente	49
2.3.3.3. Massa e Volume de Adsorvente	50
2.3.3.4. Dimensionamento da coluna	52
2.4. Caso Real – “Real Case Scenario (RCS)”	57
2.4.1. Dimensionamento da coluna para RCS	58
2.4.2. Armazenagem de CO₂ para RCS	60
2.5. Consumo Energético	60

2.6. Custo do Material Adsorvente	65
3. Conclusões	69
Referências Bibliográficas	73
Anexo A – Curvas de equilíbrio e dados a 80 bar	77
Anexo B – Dados de Isotérmicas e Linearização	81
Anexo C – Determinação da altura total das colunas de adsorção	89
Anexo D – Conversão entre “Best Case Scenario” e “Real Case Scenario”	91
Anexo E – Consideração do Caudal a 50% (divisão da alimentação)	93
Anexo F – Determinação da Massa e Volume de Adsorvente no caso real	97
Anexo G – Determinação do Consumo Energético	99

Lista de Tabelas:

Tabela 1. 1 – Tabela de Contribuição percentuais de Gases de Estufa em 2010	3
Tabela 1. 2 – Composição do petcoke usado pela SECIL;	11
Tabela 1. 3 – Comparação entre os diferentes processos de combustão;	14
Tabela 1. 4 – Comparação do Carvão ativado, zeólito e PILC de acordo com a pressão, temperatura, presença de água, áreas superficial e dimensões dos poros;	24
Tabela 2. 1 – Emissões Anuais dos gases poluentes da SECIL-Outão, de 2010 a 2015;.....	31
Tabela 2. 2 – Pressupostos iniciais ao estudo de separação de CO ₂ na SECIL-Outão;	33
Tabela 2. 3 – Balanço global ao processo, entradas e saídas;	38
Tabela 2. 4 – Balanço às correntes do processo;.....	38
Tabela 2. 5 – Balanço às correntes de entrada e saídas;	39
Tabela 2. 6 – Representação do funcionamento dinâmico das válvulas durante o ciclo de adsorção/desadsorção;	40
Tabela 2. 7 – Quantidade total, de CO ₂ e de N ₂ para cada tempo de ciclo;.....	40
Tabela 2. 8 – Volume do tanque de regulação de caudal de alimentação.	41
Tabela 2. 9 – Caudal diário de alimentação aos tanques de armazenagem;.....	41
Tabela 2. 10 – Frações de vapor e líquido no volume total e respectivas frações de CO ₂ e N ₂ ; ..	43
Tabela 2. 11 – Variação do volume e dimensões das esferas de Horton com o numero de esferas a usar;.....	43
Tabela 2. 12 – Capacidade de trabalho de cada material em relação ao CO ₂ e ao N ₂ , até 5 bar;	48
Tabela 2. 13 – Capacidade de trabalho de cada material em relação ao CO ₂ e ao N ₂ , até 10 bar;	48
Tabela 2. 14 – Valores característicos de adsorvente considerados;	49
Tabela 2. 15 – Valores de densidade do material adsorvente;.....	50
Tabela 2. 16 – Massa de Adsorvente obtido para cada material em cada ciclo;	50
Tabela 2. 17 – Quantidade de CO ₂ alimentada ao sistema de PSA considerando um excesso de 10%;	51
Tabela 2. 18 – Massa de Adsorvente para cada material, em cada ciclo, considerando um pressão de adsorção de 5 bar;.....	51
Tabela 2. 19 – Massa de Adsorvente para cada material, em cada ciclo, considerando um pressão de adsorção de 10 bar;.....	51
Tabela 2. 20 – Volume de Adsorvente para cada material, em cada ciclo, considerando um pressão de adsorção de 5 bar;.....	52
Tabela 2. 21 – Volume de Adsorvente para cada material, em cada ciclo, considerando um pressão de adsorção de 10 bar;.....	52
Tabela 2. 22 – Dimensões do leito para um ciclo de 3 minutos, considerando o 3 materiais;...	53
Tabela 2. 23 – Dimensões do leito para um ciclo de 5 minutos, considerando o 3 materiais;...	53
Tabela 2. 24 – Dimensões do leito para um ciclo de 10 minutos, considerando o 3 materiais;..	54
Tabela 2. 25 – Densidade do N ₂ a 5 e 10 bar;	54
Tabela 2. 26 – Volume de N ₂ acumulado em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar;	54
Tabela 2. 27 – Volume de vazios no leito em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar;	55
Tabela 2. 28 – Volume total de topo e base da coluna em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar;.....	55
Tabela 2. 29 – Altura total da coluna em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar;	55
Tabela 2. 30 – Dimensões finais de altura e diâmetro de coluna em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar;.....	56
Tabela 2. 31 – Balanço às correntes de entrada e saídas, considerando o caso real;	58
Tabela 2. 32 – Volume de leito em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando o caso real;	58

Tabela 2. 33 – Volume de N ₂ acumulado em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando o caso real;	58
Tabela 2. 34 – Dimensões finais de altura e diâmetro de coluna em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando o caso real;	59
Tabela 2. 35 – Variação do volume e dimensões das esferas de Horton com o numero de esferas a usar, considerando o caso real;	60
Tabela 2. 36 – Valores de pressão e temperatura antes e após compressão adiabática reversível;	61
Tabela 2. 37 – Densidade do N ₂ a 1, 5 e 10 bar;	62
Tabela 2. 38 – Caudais volumétricos de N ₂ a 1, 5 e 10 bar;	62
Tabela 2. 39 – Volume de N ₂ em cada ciclo para 1, 5 e 10 bar;	62
Tabela 2. 40 – Trabalho de compressão do N ₂ em cada ciclo, para cada caso;	62
Tabela 2. 41 – Consumo energético de compressão de N ₂ em cada caso;	63
Tabela 2. 42 – Quantidade de CO ₂ a comprimir em cada ciclo;	63
Tabela 2. 43 – Trabalho de compressão do CO ₂ em cada ciclo, para cada caso;	63
Tabela 2. 44 – Consumo energético de compressão de CO ₂ em cada caso;	63
Tabela 2. 45 – Consumo energético total na fase de adsorção, em cada caso;	64
Tabela 2. 46 – Dados de densidade da mistura final;	64
Tabela 2. 47 – Dados de coeficiente de expansão adiabática da mistura final;	64
Tabela 2. 48 – Consumo energético total, para os dois casos;	64
Tabela 2. 49 – Custo do Consumo Energético para os dois casos;	65
Tabela 2. 50 – Custo de material adsorvente em cada ciclo, para cada material, considerando a adsorção até 5 bar;	67
Tabela 2. 51 – Custo de material adsorvente em cada ciclo, para cada material, considerando a adsorção até 10 bar;	67
Tabela A. 1 – Proporção entre a fase líquida e a fase gasosa na mistura	80
Tabela A. 2 - Proporção entre CO ₂ e N ₂ na fase gasosa da mistura;	80
Tabela A. 3 - Proporção entre CO ₂ e N ₂ na fase líquida da mistura;	80
Tabela A. 4 - Caudal volumétrico da mistura;	80
Tabela B. 1 – Dados de Adsorção para o zeólito 13X;	81
Tabela B. 2 – Dados de Adsorção para a PILC Zr _w ;	82
Tabela B. 3 – Dados de Adsorção para a PILC Al _w ;	82
Tabela B. 4 – Dados de Linearização para o zeólito 13X;	83
Tabela B. 5 – Dados de Linearização para a PILC Zr _w ;	85
Tabela B. 6 – Dados de Linearização para a PILC Al _w ;	86
Tabela C. 1 – Dimensões do leito em cada ciclo, para cada material, considerando a adsorção até 5 e 10 bar;	89
Tabela C. 2 – Volume de N ₂ a acumular em cada ciclo;	89
Tabela C. 3 – Volume total de Topo e Base em cada ciclo, para cada material, considerando a adsorção até 5 e 10 bar;	89
Tabela C. 4 – Altura de Topo e Base em cada ciclo, para cada material, considerando a adsorção até 5 e 10 bar;	90
Tabela D. 1 – Pressupostos BCS no estudo de separação de CO ₂ na SECIL-Outão;	91
Tabela D. 2 – Comparação das emissões de CO ₂ entre o BCS e o RCS;	91
Tabela E. 1 – Quantidade total, de CO ₂ e de N ₂ para cada tempo de ciclo, para um caudal a 50%;	93
Tabela E. 2 – Massa de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando a adsorção de 50% da corrente inicial até 5 bar;	93
Tabela E. 3 – Massa de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando a adsorção de 50% da corrente inicial até 10 bar;	93

Tabela E. 4 – Volume de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando a adsorção de 50% da corrente inicial até 5 bar;	94
Tabela E. 5 – Volume de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando a adsorção de 50% da corrente inicial até 10 bar;	94
Tabela E. 6 – Volume de leito em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;	94
Tabela E. 7 – Dimensões do leito de coluna em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;	94
Tabela E. 8 – Volume de N ₂ acumulado em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;	95
Tabela E. 9 – Volume de vazios no leito em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;	95
Tabela E. 10 – Volume Extra de coluna em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;	95
Tabela E. 11 – Volume de topo e base da coluna em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;	95
Tabela E. 12 – Altura de topo e base da coluna em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;	96
Tabela E. 13 – Altura total da coluna em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;	96
Tabela F. 1 – Quantidade total, de CO ₂ e de N ₂ para cada tempo de ciclo, considerando o RCS;	97
Tabela F. 2 – Massa de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando o RCS , até 5 bar;	97
Tabela F. 3 – Massa de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando o RCS , até 10 bar;	97
Tabela F. 4 – Volume de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando o RCS , até 5 bar;	97
Tabela F. 5 – Volume de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando o RCS , até 10 bar;	98
Tabela F. 6 – Volume de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando o RCS , até 10 bar;	98
Tabela G. 1 – Trabalho de compressão do N ₂ em cada ciclo, para cada caso;.....	99
Tabela G. 2 – Trabalho de compressão do N ₂ em cada ciclo, para cada caso, em J e kJ;	99
Tabela G. 3 – Trabalho de compressão do N ₂ em cada ciclo, para cada caso, kW;	99
Tabela G. 4 – Consumo Energético da compressão de N ₂ em cada caso;.....	100
Tabela G. 5 – Trabalho de compressão do CO ₂ em cada ciclo, para cada caso, em J e kJ; ..	100
Tabela G. 6 – Trabalho de compressão do CO ₂ em cada ciclo, para cada caso, kW;.....	100
Tabela G. 7 – Consumo Energético da compressão de CO ₂ em cada caso;.....	100
Tabela G. 8 – Coeficientes de expansão adiabática do CO ₂ e N ₂ ;.....	101
Tabela G. 9 – Trabalho de compressão da mistura de CO ₂ e N ₂ , entre 1 e 80 bar;	101

Lista de Figuras:

Figura 1. 1 – Descrição do movimento do material, do gás e do combustível no sistema de forno e ciclones;	7
Figura 1. 2 – Ilustração de um forno rotativo Kiln e as zonas que o compõem;	9
Figura 1. 3 – Esquema geral da produção de cimento na SECIL.....	10
Figura 1. 4 – Imagem ilustrativa da porosidade de um carvão ativado;	20
Figura 1. 5 – Ilustração da estrutura cristalina de um zeólito do tipo A (esquerda) e do tipo X e Y (direita);	21
Figura 1. 6 – Representação da estrutura pilarizada de uma PILC;	23

Figura 1. 7 – Curvas típicas de isotérmicas do tipo I, II, III, IV e V, de acordo com Brunauer et al.;	25
Figura 2. 1 – Diagrama do processo de PSA aplicado ao caso da SECIL-Outão;	34
Figura 2. 2 – Esquema do sistema de duas colunas de Adsorção;	35

Lista de Gráficos:

Gráfico 1. 1 – Contribuições globais de Gases de Estufa em 2010	1
Gráfico 1. 2 – Distribuição de Emissões diretas de CO ₂ em 2010	2
Gráfico 1. 3 – Distribuição de Emissões Indiretas de CO ₂ em 2010, referentes a Eletricidade e Produção de Calor	2
Gráfico 1. 4 – Seletividade da PILC Zr-Wyoming em relação ao CO ₂ numa mistura de CO ₂ /N ₂ ;	28
Gráfico 1. 5 – Seletividade da PILC Al-Wyoming em relação ao CO ₂ numa mistura de CO ₂ /N ₂ ;	29
Gráfico 2. 1 – Evolução das emissões de CO ₂ , em kt, desde 2010 até 2015;	31
Gráfico 2. 2 – Gráfico de T-x,y de CO ₂ à pressão constante de 80 bar;	42
Gráfico 2. 3 – Representação gráfica da isotérmica de adsorção experimental do zeólito 13X;	45
Gráfico 2. 4 – Representação gráfica da isotérmica de adsorção experimental da PILC Zr _w ;	45
Gráfico 2. 5 – Representação gráfica da isotérmica de adsorção experimental da PILC Al _w ;	45
Gráfico 2. 6 – Comparação entre a isotérmica experimental e a isotérmica calculada do zeólito 13X, em relação ao CO ₂ e ao N ₂ ;	46
Gráfico 2. 7 – Comparação entre a isotérmica experimental e a isotérmica calculada da PILC Zr _w , em relação ao CO ₂ e ao N ₂ ;	47
Gráfico 2. 8 – Comparação entre a isotérmica experimental e a isotérmica calculada da PILC Al _w , em relação ao CO ₂ e ao N ₂ ;	47
Gráfico 2. 9 – Variação da massa de adsorvente com o tempo de ciclo;	66
Gráfico 2. 10 – Comparação entre a massa de cada PILC, em cada tempo de ciclo, considerando a adsorção a 5 e 10 bar;	66
Gráfico A. 1 - Curva T-x,y a 60 bar;	77
Gráfico A. 2 - Curva T-x,y a 65 bar;	77
Gráfico A. 3 - Curva T-x,y a 70 bar;	78
Gráfico A. 4 - Curva T-x,y a 75 bar;	78
Gráfico A. 5 - Curva T-x,y a 80 bar;	78
Gráfico A. 6 - Curva T-x,y a 85 bar;	79
Gráfico A. 7 - Curva T-x,y a 90 bar;	79
Gráfico A. 8 - Curva T-x,y a 95 bar;	79
Gráfico A. 9 - Curva T-x,y a 100 bar;	80
Gráfico B. 1– Representação Gráfica da linearização do CO ₂ para o zeólito 13X;	84
Gráfico B. 2– Representação Gráfica da linearização do N ₂ para o zeólito 13X;	84
Gráfico B. 3 – Representação Gráfica da linearização do CO ₂ para a PILC Zr _w ;	85
Gráfico B. 4– Representação Gráfica da linearização do N ₂ para a PILC Zr _w ;	86
Gráfico B. 5 – Representação Gráfica da linearização do CO ₂ para a PILC Al _w ;	87
Gráfico B. 6 – Representação Gráfica da linearização do N ₂ para a PILC Al _w ;	87

Lista de Abreviaturas:

ϵ_e	Porosidade do leito
ϵ_p	Porosidade da partícula
γ	Coefficiente de expansão adiabática
ρ_b	Densidade de globo
ρ_i	Densidade molar do componente i
ρ_p	Densidade da partícula
ρ_s	Densidade cristalina
A_{base}	Secção de área
Alw	Al-Wyoming
ASOU	Agricultura, Silvicultura e Outros Usos
BCS	Best Case Scenario – Caso Ideal
CCS	Carbon Capture and Storage
CDR	Combustíveis Derivados de Resíduos
CEM	Abreviatura de "cement"/cimento
C_V	Capacidade calorífica a volume constante
C_P	Capacidade calorífica a pressão constante
$coef_{conv}$	Coefficiente de apoio ao Scale-down
D	Diâmetro
D_{coluna}	Diâmetro da coluna
D_{leito}	Diâmetro do leito
$d_{particula}$	Diâmetro da partícula
d_{poro}	Diâmetro do poro
EOR	Enhanced Oil Recovery
F_i	Caudal molar do componente i
Gt	Giga tonelada
G	Fase gasosa
H_{coluna}	Altura total da coluna
h_{leito}	Altura do leito
IEA	International Energy Agency
IPCC	International Panel for Climate Changes
K	Constante de equilíbrio
L	Fase líquida
M_{ads}	Massa de adsorvente
MEA	Monoetanolamina
M_i	Caudal mássico do componente i
MPS	Matérias-primas Secundárias
MTD	Melhores Técnicas Disponíveis
n_i	Quantidade molar do componente i
P	Pressão
P_i	Pressão inicial
P_f	Pressão final
PEC	Carbonato de Polietileno

PILC	Pillared Interlayered Clays
PM_i	Massa molar do componente i
PPC	Carbonato de Polipropileno
ppm	Partes por Milhão
PSA	Pressure Swing Adsorption
q	Quantidade adsorvida de componente i
Q_i	Caudal volumétrico do componente i
q_m	Quantidade máxima adsorvida de componente i
q_{wi}	Capacidade de trabalho do componente i
R_i	Raio
R	Constante dos gases perfeitos
R&D	Research and Development
RCS	Real Case Scenario
R_{leito}	Raio do leito
$r_{partícula}$	Raio da partícula
S_g	Área superficial
T	Temperatura
t_{ciclo}	Tempo de ciclo
TSA	Temperature Swing Adsorption
V	Volume
V_i	Volume inicial
V_f	Volume final
V_{ads}	Volume de adsorvente
V_j	Volume do componente j
V_{leito}	Volume do leito
VSA	Vacuum Swing Adsorption
$V_{topo e base}$	Volume do total de topo e base
V_{vazio}	Volume de vazios no leito
W	Trabalho
x_i	Fração molar do componente i na fase líquida
y_i	Fração molar do componente i na fase gasosa
Y_i	Recuperação do componente i
Z_{Fi}	Fração molar do componente i na mistura
Z_{rw}	Zr-Wyoming

1. A indústria cimenteira e a SECIL

De acordo com o 4º Relatório de Avaliação do *International Panel for Climate Change*¹ – IPCC – os evidentes benefícios associados ao avanço tecnológico e sociais durante a Era Industrial ficaram marcados pelo aumento substancial de concentração de gases de efeito de estufa. Neste relatório sugere-se que o aumento não é causado por mecanismos naturais, mas, por sua vez, por influência humana.

Gases de estufa de alta resistência, como o dióxido de carbono (CO₂), o metano (CH₄) ou o óxido nitroso (N₂O), são gases quimicamente muito estáveis e tendem a persistir na atmosfera por períodos de tempo muito longos, influenciando o clima e a qualidade do ar a longo prazo. A concentração real do CO₂ torna-se complicada de estimar devido ao seu complexo padrão de dispersão, sendo influenciado pelo ciclo dinâmico que existe entre a atmosfera, os oceanos e a biosfera. De todo o CO₂ em circulação, prevê-se que cerca de 45% se mantém disperso pela atmosfera e apenas 30% são absorvidos pelos oceanos. O restante é armazenado e transformando na biosfera terrestre.

Em 2014, o IPCC divulgou o 5º Relatório de Avaliação sobre a mitigação das alterações climáticas². De acordo com os estudos realizados, em 2010 o CO₂ foi considerado o gás de estufa mais emitido a nível global. Entre o dióxido de carbono de origem industrial e de origem na agropecuária (ASOU – Agricultura, Silvicultura e Outros Usos), este gás atinge cerca de 76% das emissões totais de gases de estufa. O gráfico 1.1 demonstra as contribuições de cada gás de estufa, durante o ano de 2010, segundo o IPCC.

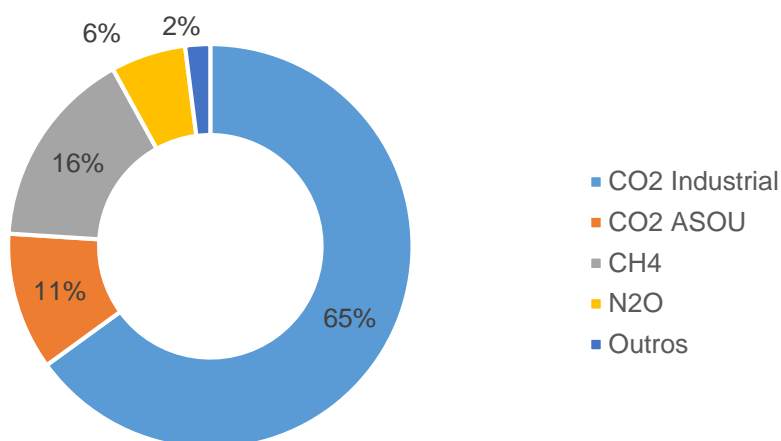


Gráfico 1. 1 – Contribuições globais de Gases de Estufa em 2010

Do total de 13,14 Gt de CO₂ emitidas em 2010, o sector da indústria apresenta-se como responsável por cerca de 30% das emissões deste gás, de forma direta e indireta, representados nos gráficos 1.2 e 1.3.

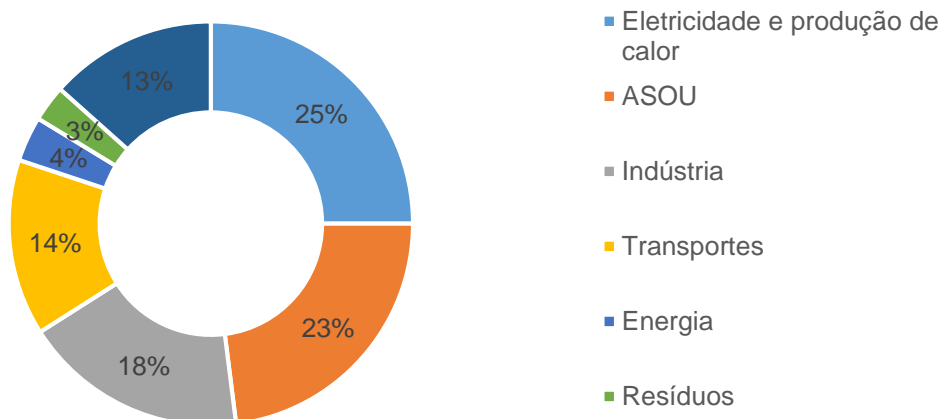


Gráfico 1. 2 – Distribuição de Emissões diretas de CO₂ em 2010

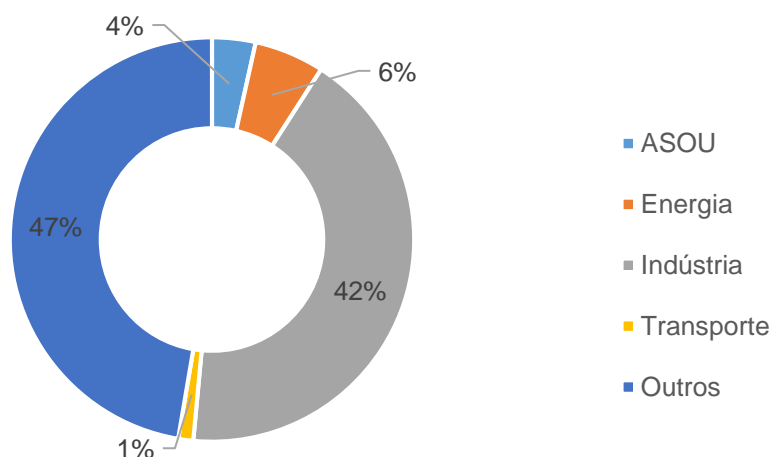


Gráfico 1. 3 – Distribuição de Emissões Indiretas de CO₂ em 2010, referentes a Eletricidade e Produção de Calor

Dentro do sector industrial, os principais contribuintes para a emissão deste e outros gases de estufa, e responsáveis por 44% das emissões totais do sector, são a indústria de exploração e transformação de minérios e a indústria metalúrgica. Segundo o relatório cerca de 1,35 Gt provêm diretamente dos processos inerentes à indústria cimenteira, não estando contabilizadas as emissões provenientes da extração de matéria-prima, do seu transporte, da energia consumida e outras fontes indiretas. Além do CO₂, outros gases são produzidos e libertados anualmente. A tabela 1.1 apresenta os dados fornecidos pelo IPCC, referente ao ano de 2010, acerca dos gases emitidos na indústria.

Tabela 1. 1 – Tabela de Contribuição percentuais de Gases de Estufa em 2010

Contribuições de Gases de Estufa

CO ₂ – Dióxido de Carbono	85%
CH ₄ – Metano	8,6%
HFC – Hidrofluorcarbonetos	3,5%
N ₂ O – Óxido nitroso	2,0%
PFC – Perfluorcarbonetos	0,5%
SF ₆ – Gases Fluorados	0,4%

Segundo *Sanz-Pèrez et al.* ³ até 2015 identificou-se um aumento de temperatura média global de 0,8°C, acompanhado por um visível aumento das concentrações de dióxido de carbono na atmosfera. Por outro lado, com base nas previsões de crescimento social e tecnológico até 2030 consideradas pela Agência Internacional da Energia – IEA *International Energy Agency* – o consumo energético continuará a apresentar um crescimento acentuado, contribuindo para o aumento das emissões de CO₂.⁴

Uma das soluções transversal a todo o sector industrial passa pela melhoria do tempo de vida dos seus produtos. Esta solução conduz a uma redução na necessidade de produção e uma redução de procura no mercado. Apesar de resultar numa diminuição de emissões de poluentes e na redução do consumo energético, prevê-se um decréscimo dos lucros da indústria e um aumento dos custos de manutenção, associados aos novos produtos, e, ainda, um aumento nos custos de substituição de produtos mais antigos pelos mais recentes. Este balanço financeiro é o principal travão à solução apresentada, sendo esse o motivo para na indústria em geral se preferir inovação de processos à inovação de produtos. Outra solução diz respeito à etapa de combustão, responsável por grande parte das emissões de poluentes em todo o sector.

As preocupantes perspetivas apresentadas pelas diferentes entidades ambientais mundiais conduziram à necessidade da criação de estudos relativos a vários cenários globais, com base em comportamentos governamentais e em linhas de orientações estipuladas e implementadas, por forma a identificar e promover um comportamento geral mais ecológico. Entre os diversos cenários apresentados, todos apontam para um definitivo aumento da temperatura média, no entanto, consoante as medidas apresentadas em cada cenário este aumento pode variar entre os 2°C e os 5,3°C. De entre os vários possíveis cenários, destacam-se três que têm recebido uma maior atenção⁴:

1. *Cenário das políticas atuais*: Corresponde ao cenário mais pessimista. Prevê muito pouco incentivo governamental e pouca atuação por parte das diferentes indústrias. A falta de iniciativas neste plano origina um dos maiores aumentos de emissões de gases de efeito de estufa e, conseqüentemente, da temperatura média global em cerca de 5,3°C;

2. *Cenário das novas políticas*: Prevê a implementação de algumas medidas e limitações ambientais, promovendo, no entanto, a industrialização. Prevê, ainda, a utilização de energias renováveis e a definição de objetivos de eficiência energética assim como a implementação de programas de apoio às medidas. Tratando-se de um plano intermédio, apresentou-se até à data como um dos cenários com maior probabilidade de implementação, com um aumento da temperatura média em cerca de 3.6°C;
3. *Cenário 450*: É considerado o plano de maior consciência ambiental. Como o nome indica, promove a limitação da concentração de CO₂ atmosférico em 450 ppm através, não apenas, de medidas governamentais e utilização de energias mais limpas, mas, também, do desenvolvimento de tecnologias mais eficientes e a redução do consumo energético. Este cenário projeta um aumento da temperatura mundial em 2°C;

Até ao passado ano de 2015, o último dos 3 cenários apresentados, correspondia ao modelo a seguir no âmbito das metas estabelecidas até 2020 pelo protocolo de Quioto, onde se fomentou, principalmente, a redução de emissões de dióxido de carbono, o aumento do uso de energias renováveis e uso mais eficiente de energia. No entanto, de acordo com os dados apresentados em Paris durante a *Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima* ficou claro que um maior esforço será necessário no presente século por forma a atingir as metas antes estabelecidas. Este esforço é corroborado pelos relatórios anuais apresentados pelo CCS, onde é promovido um urgente desenvolvimento e implementação de tecnologias de captura e reuso de CO₂, dada a ineficiência do uso exclusivo de energias consideradas limpas em reduzir visivelmente as emissões deste gás de estufa, face incapacidade em reduzir o consumo energético mundial.⁵

Entre as várias tecnologias e processos de armazenamento que têm vindo a ser desenvolvidas e com prospeção de desenvolvimento, são enumeradas algumas de maior interesse⁶:

1. Recuperação promovida de crude, EOR: Corresponde à injeção de dióxido de carbono no estado gasoso nos reservatórios de captura de crude por forma a promover a captura do mesmo. A injeção de CO₂ conduz, por um lado, a uma redução da viscosidade do crude, permitindo que este flua mais facilmente, e ajuda a manter a pressão dentro dos poços em parâmetros seguros. O gás injetado é, posteriormente, armazenado dentro dos poços. Dada a natureza do processo, a quantidade de CO₂ requerida para o objetivo é elevada;
2. Geração de energia⁷: O uso de dióxido de carbono supercrítico na produção de energia tem apresentado uma alta eficiência e benefícios não apenas em instalações geotérmicas, mas, também, em instalações nucleares. O uso de CO₂ em turbinas parte, principalmente, do ciclo usado que permite que acima do ponto crítico o CO₂ apresente uma densidade na gama dos líquidos, mas mantenha uma viscosidade próxima dos gases, permitindo caudais mais reduzidos que, por sua vez, conduzem a equipamentos

mais pequenos. Além dos fatores referidos, quando comparado com o uso de vapor, o CO₂ é menos corrosivo e relativamente barato no mercado;

3. Processos de polimerização⁶: O uso de dióxido de carbono como matéria-prima para a produção de policarbonatos tem sido estudado, nomeadamente através do reuso de CO₂ residual e transformação em policarbonatos com auxílio de catalisadores especializados, que permitem a reação do CO₂ a temperaturas e pressões mais baixas, de forma eficiente. Os polímeros criados são, maioritariamente, PPC e PEC e as suas cadeias podem conter até 50% de dióxido de carbono, reduzindo a quantidade de emissões comparativamente a outras fontes de carbono;
4. Bio fixação em algas^{8,9}: As culturas de microalgas, em meio natural ou em meio controlado, podem beneficiar da injeção de CO₂, dado promover um aumento significativo da eficiência da sua produção. O cultivo de microalgas permite a produção de O₂, através do consumo de CO₂ durante a fotossíntese, e, posteriormente, conduz à formação de biomassa;
5. Incorporação de CO₂ no cimento⁶: Consiste na armazenagem do dióxido de carbono residual na estrutura do cimento durante a secagem de moldes industriais. A introdução do CO₂, além de permitir uma redução de emissões do gás para a atmosfera, resulta numa diminuição do calor e vapor usado durante o processo;
6. Produção de metanol renovável⁶: A síntese de metanol provem da reação entre CO₂ residual, ou capturado, e H₂ proveniente da eletrolise da água. A Reação é realizada numa gama de pressões e temperaturas moderadas e com o auxílio de catalisadores, apresentando como produto secundário água.

Apesar dos incentivos e da procura crescente de novas tecnologias que promovam a redução de CO₂ emitido, existem, ainda, algumas barreiras à sua implementação.

- Limitações de espaço para instalação de novas tecnologias e/ou equipamentos;
- Custos elevados de R&D e de implementação;
- Tempos de desenvolvimento elevados;
- Riscos de investimento elevados;
- Dificil delegação de responsabilidades sobre os projetos;
- Natureza do mercado industrial;

Estes obstáculos promovem um fraco interesse em tecnologias de captura e reutilização de CO₂ na indústria, nomeadamente na indústria cimenteira. Entre 2005 e 2012 o sector da indústria onde se inclui a cimenteira, sentiu um crescimento de procura de 2-6%, sendo acompanhado por um igual aumento no consumo energético e nas emissões.

A reciclagem de materiais é uma medida apresentada como altamente recomendada pelas diversas instituições ambientais², no entanto a sua aplicabilidade na indústria cimenteira é reduzida. O cimento não pode ser reciclado. Em alternativa, este pode ser moído e, posteriormente, adicionado a agregados ou usado como apoio em enchimentos. Apesar de

diminuir a necessidade de produção de agregados, pode conduzir a um aumento de consumo de energia e de emissões, dada a hipótese de precisar de tratamentos anteriores à mistura ou, mesmo, refinação, para efeitos de especificações.

De acordo com a IEA, a redução de emissões na indústria cimenteira passa pelo uso de CCS, onde se estima que possam atingir uma diminuição em 30% até 2050. Uma das preocupações a ter, mesmo com a utilização de tecnologias CCS, prende-se com o aumento, também previsto pela IEA, na indústria cimenteira em 45-60% até ao mesmo ano.

A otimização da indústria cimenteira não pode ser encarada do ponto de vista convencional, uma vez que grande parte das suas emissões são inerentes ao processo de fabrico de cimento, não podendo ser reduzidas somente fazendo uso de novas tecnologias ou equipamentos. Os principais contribuintes correspondem às etapas de combustão e à reação de calcinação, onde há geração de dióxido de carbono, responsáveis por aproximadamente 40% e 50% das emissões, respetivamente.

Por forma a identificar os pontos onde podem ser implementadas medidas de correção e/ou sistemas de captura de CO₂, são apresentadas as diferentes etapas que constituem o processo de manufatura de produtos cimenteiros.

1.1. Processo de Produção de cimento

A obtenção de matéria-prima necessária à produção de cimento é conseguida através da exploração de pedreiras. A SECIL^{10,11,12} encontra nas suas imediações um conjunto de pedreiras a céu aberto onde realiza a extração de pedra de calcário e de marga, componentes essenciais ao processo. Uma vez que as pedreiras se encontram incorporadas em espaço florestal protegido, o consumo e exploração excessiva de matéria-prima tem sido controlado e minimizado através da incorporação de outros materiais capazes de substituir as matérias-primas naturais, denominados de matérias-primas secundárias – MPS. O material é, inicialmente, sujeito a uma primeira britagem e, posteriormente, uma moagem mais eficiente.

Os materiais extraídos são, posteriormente, encaminhados para a armazenagem. A pedra de calcário é guardada em silos enquanto a marga é armazenada num armazém polar. Existem, ainda, locais de armazenagem para os materiais de correção, como areia e óxido de ferro. Esta fase é acompanhada pela função de pré-homogeneização, que permite que a qualidade geral dos materiais seja aproximadamente constante ao longo da sua utilização.

A primeira etapa na produção de cimento diz respeito à obtenção do cru, correspondendo ao material armazenado moído e em proporções exatas de acordo com o clínquer que se pretende. O clínquer é o componente principal do cimento e o material que determina o tipo e qualidade deste. Resulta do material sintetizado, sob a forma de *pellets*, proveniente da calcinação das matérias-primas e da mistura com outros aditivos.

O cru é conseguido através da moagem dos materiais até se obter uma mistura muito fina. A moagem pode ser realizada por duas vias: via seca e via húmida. A via seca corresponde a uma moagem na ausência de água e a mistura moída até se formar um pó fino. A via húmida diz respeito a uma moagem com adição de água levando a formação de uma lama, em vez de um pó. A segunda via, devido à presença de água, requer um consumo de energia superior pois necessita de uma maior evaporação das lamas, previamente à entrada nos fornos *Kiln*. A SECIL faz uso da primeira forma de moagem.

Para aumento da eficiência dos fornos, o cru é sujeito a um pré-aquecimento para efeitos de secagem. Este sistema de pré-aquecimento resulta numa redução dos consumos energéticos e no aumento da capacidade de processamento das matérias-primas. O pré-aquecimento a que o cru é sujeito antes de entrar nos fornos corresponde a um sistema de ciclones, dispostos em cascata, onde os gases circulam em contra corrente para uma eficiente troca de calor, sendo que a cada patamar está associada uma temperatura. A figura 1.1 ilustra o movimento descrito anteriormente.

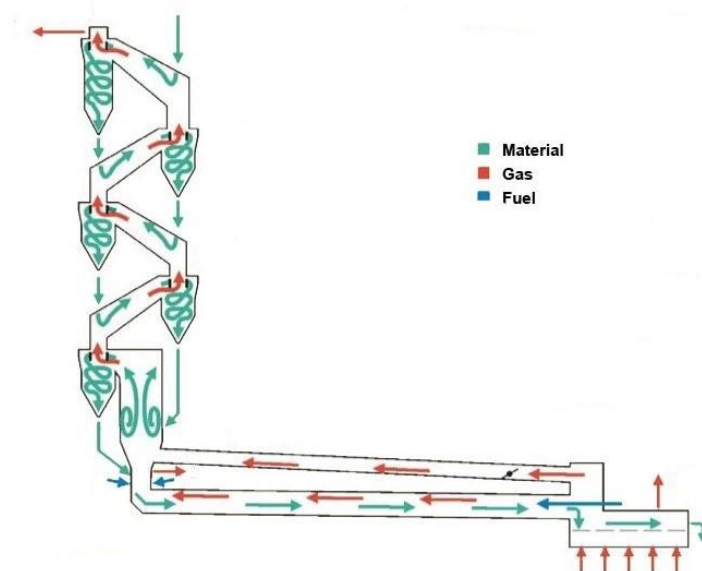


Figura 1. 1 – Descrição do movimento do material, do gás e do combustível no sistema de forno e ciclones;

Fonte: <http://ietd.iipnetwork.org/content/dry-kilns-multistage-pre-heaters-and-pre-calcination>

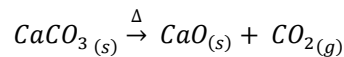
Os fornos *Kiln* são fornos especificamente desenvolvidos para a produção de clínquer, fazendo parte da lista de Melhores Técnicas Disponíveis, MTD. São fornos de geometria tubular e rotativos com uma pequena inclinação no sentido descendente, desde a entrada até ao local de combustão. Estes fornos, devido ao seu elevado comprimento, são divididos em zonas correspondentes a gamas de temperaturas, onde ocorrem diversas transformações físicas e químicas¹³.

Zona de Desidratação: encontra-se a cerca de 450°C;

Corresponde à fase final do pré-aquecimento e zona inicial dos fornos. Destina-se à evaporação e remoção de água que se encontra misturada no cru e ao qual confere humidade. Sendo a água um composto que reduz a eficiência da etapa seguinte, calcinação, esta zona requer tempo e energia.

Zona de Calcinação: encontra-se entre 450°C e 900°C;

Há remoção final da água das argilas e ocorre a reação de calcinação. A calcinação é uma reação endotérmica de decomposição térmica, ou termólise, onde um sólido é decomposto em, pelo menos, duas novas substâncias, sendo uma delas um sólido e a outra um gás. Na indústria cimenteira, a calcinação é realizada para transformação do calcário em cal, com libertação de dióxido de carbono, de acordo com a equação:



Zona de Reação Sólida: encontra-se entre 900°C e 1300°C;

Esta zona encontra-se um pouco sobreposta com a zona anterior e corresponde à etapa em que a fase sólida é sujeita a reações de transformação. O CaO e a sílica presente nos fornos reagem para formar cristais de Silicato Dicálcio, $(CaO)_2SiO_2$, também conhecido por *Belíta*. Há, ainda, formação de outros compostos, como aluminato de cálcio e ferrite de cálcio, que mais tarde atuam como agentes facilitadores de reação.

Zona de Clinquerização: encontra-se entre 1300°C e 1550°C;

É a zona mais quente do forno e onde se forma o composto principal que constitui o clínquer, o Silicato Tricálcio, $(CaO)_3SiO_2$, conhecido por *Alíta*. A fusão do aluminato e da ferrite permite à mistura aglomerar-se em nódulos onde se dá a reação entre a *Belíta* e o CaO, formando-se a *Alíta*. Sendo esta a reação que comanda o processo de clinquerização.

O processo de clinquerização dá-se à temperatura de 1450°C e é considerada como terminado quando toda a sílica é consumida na formação de Alíta e Belíta e quando a presença de CaO é inferior a 1%.

Zona de Arrefecimento:

Com a aproximação do clínquer do último troço dos fornos, a temperatura tem que descer rapidamente para evitar que a reação inversa à clinquerização se dê. Este arrefecimento é conseguido através de arrefecedores de satélite, onde o é passado ar em contra corrente com o clínquer.

O ar resultante do arrefecimento do clínquer é, posteriormente, reutilizado no processo havendo, assim, uma recuperação parcial do conteúdo térmico do clínquer. As zonas descritas anteriormente encontram-se ilustradas na figura 1.2 que se segue.

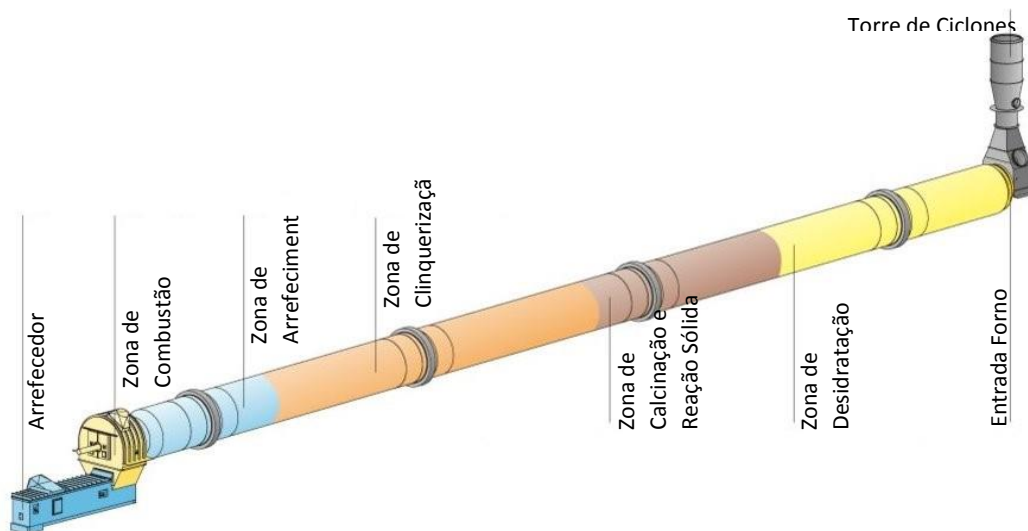


Figura 1. 2 – Ilustração de um forno rotativo Kiln e as zonas que o compõem;

Fonte: <https://www.refra.com/en/Pulp-paper-Applications/>

O clínquer é o componente principal do cimento, estando presente na sua constituição em diversas percentagens, de acordo com o tipo de cimento. Antes que o clínquer possa ser adicionado na proporção exata, este é sujeito a uma moagem em circuito fechado com separadores de 3ª geração, complementado com filtros de mangas, como ditam as MTD.

Além do clínquer outros compostos são adicionados, como gesso e inertes. O papel do gesso é fundamental na finalização do produto, uma vez que este é responsável pelo tempo de endurecimento do cimento – tempo de pega – e ajuda a que o clínquer não forme aglomerados ou se acumula nas paredes dos moinhos. Outros inertes, como a escória ou a argila pozolânica, ajudam a controlar a durabilidade do cimento e a sua impermeabilidade, respetivamente.

O produto final, cimento, é finalizado quando todos os seus componentes se encontram moidos e numa mistura homogeneizada. Esta mistura é depois embalada e encontra-se pronta para ser armazenada e transportada. A figura1.3 exemplifica todo o processo de fabrico de cimento.

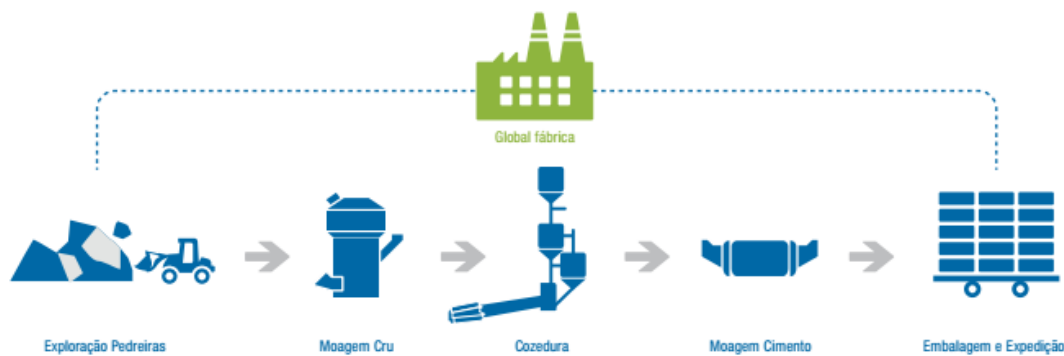


Figura 1. 3 – Esquema geral da produção de cimento na SECIL

A SECIL produz maioritariamente cimentos do tipo *Portland CEM I* e *CEM II*, e, ainda, cimentos pozolânicos *CEM I*. A principal diferença destes dois tipos de cimento, *CEM I* e *II*, prende-se na taxa de incorporação de clínquer e na presença de compósitos. Cimentos do tipo *CEM I* não apresentam na sua composição a presença de compósitos e a sua taxa de incorporação de clínquer é a mais elevada dos cimentos, superior a 95%. Por outro lado, cimentos do tipo *CEM II* além de serem constituídos por clínquer e compósitos, apresentam uma taxa de incorporação que pode variar entre os 65% e o 64% de clínquer. ^{11,14}

O fabrico de cimento é um processo altamente consumidor de energia, térmica e elétrica, sendo esse consumo responsável por 30-40% dos custos de produção, estando, maioritariamente, associado às moagens e à queima de combustível. A sua redução não se apresenta apenas como um benefício e uma preocupação ambiental, mas, também, como uma necessidade económica.

1.2. *Compromisso Ambiental*

A SECIL encontra-se envolvida num projeto denominado “Otimização de Eficiência Energética na Fábricas de Cimento em Portugal” que visa à redução do consumo energético, térmico e elétrico, através da substituição e/ou otimização de equipamentos e redes de utilidades, promovendo, em simultâneo, um aumento da taxa de substituição de combustíveis alternativos.

O uso de MTD no processo vai ao encontro da preocupação apresentada, suportam uma consciência ambiental sem colocar em risco os níveis de produção.

O consumo de energia elétrica, usada mais visivelmente nas etapas de moagem, depende em grande escala do tipo de cimento que se está a produzir. Os cimentos, além de serem categorizados por tipos, também se encontra distribuídos de acordo com o seu nível de resistência.

A energia térmica é produzida através da conversão dos diversos combustíveis. O calor gerado é utilizado na serie de reações que ocorrem nos fornos e recuperado na rede de utilidades do processo. ¹¹

Atualmente os combustíveis mais utilizados para produção de energia térmica na indústria cimenteira são, principalmente, o coque de petróleo, ou *petcoke*, seguido do carvão.

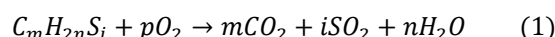
O *petcoke* ^{15,16} é um material solido, rico em carbono, proveniente das reações de *cracking*, nas unidades de *coking*, da indústria de refinação petrolífera. Devido à sua riqueza em carbono, é responsável por emissões de CO₂ 5-10% mais elevadas que o carvão, por energia gerada. O alto poder calorífico e o baixo conteúdo em cinzas fazem do *petcoke* um ótimo gerador de energia, no entanto é, também, rico em enxofre e pouco composto por componentes voláteis, provocando grandes preocupações a nível ambiental e de saúde pública.

O *petcoke* utilizado nas instalações da SECIL apresenta uma composição descrita na tabela 1.2:

Tabela 1. 2 – Composição do *petcoke* usado pela SECIL;

kg de componente por kg de <i>petcoke</i>	
C – Carbono	0,863
H ₂ – Hidrogénio	0,051
O ₂ – Oxigénio	0,017
N ₂ – Azoto	0,015
S ₂ – Enxofre	0,054

Verifica-se que o *petcoke* é composto por 86,3% de carbono e 5,4% de enxofre, cuja influência no meio ambiente é resultado da seguinte equação de combustão:



$$p = m + i + \frac{n}{2} \quad (2)$$

Além da formação de água, há formação de dióxido de carbono e de dióxido de enxofre. Em 2015 verificou-se um aumento das emissões de SO₂, cerca de 128,4 g SO₂/t clínquer, face aos anos anteriores. Este aumento justifica-se pela qualidade das matérias-primas e combustíveis utilizados. Durante a combustão do *petcoke*, por cada quilograma de combustível consumido há a geração de 3,164 kg de CO₂. O controlo das emissões deste gás passa por várias soluções diretas como a redução da taxa de incorporação de clínquer nos cimentos, pelo consumo de matérias-primas descarbonatadas, pela redução do consumo térmico específico e pelo aumento do consumo de combustíveis alternativos.

No âmbito da redução da taxa de incorporação de clínquer, uma medida que tem vindo a ser explorada diz respeito à promoção da produção de cimentos do tipo CEM II em detrimento dos de tipo CEM I, sempre que possível.

O uso de matérias-primas previamente descarbonatadas resulta numa não necessidade de serem submetidas ao processo de calcinação. Uma vez que não há decomposição térmica, não há libertação de CO₂ desta resultante. Esta substituição apresenta outros benefícios além do mencionado, como a minimização de danos ambientais, através da despromoção das etapas de exploração, transporte e tratamento destes. Por outro lado, a incorporação de outros materiais apresenta-se como uma medida muito ecológica uma vez que promove o aproveitamento de resíduos provenientes de outras indústrias que, em alternativa ao seu reuso, seriam encaminhados para aterros. Desde 2015 que a SECIL segue essa diretiva, no seguimento da sua política ambiental. No entanto, é uma medida que apresenta algumas barreiras, devido à natureza dos próprios substituintes. A sua taxa de utilização depende, em grande escala, da sua qualidade, bem como da sua composição, e da sua disponibilidade no mercado.

A substituição de combustíveis fósseis convencionais por alternativas tem sido a mais promovida na indústria e na empresa. A SECIL segue, desde 2004, um protocolo denominado *Valorização Energética de Resíduos*, onde o *petcoke* e o carvão têm sido gradualmente repostos por resíduos vegetais, pneus usados, resíduos industriais e combustíveis derivados de resíduos – CDR. Só em 2015, a taxa de substituição por combustíveis alternativos foi de 45%, estando limitada pelo rendimento energético que as novas fontes fornecem. Segundo o *Estudo de Impacte Ambiental de Coíncineração de Resíduos Industriais Perigosos na Fábrica da SECIL-Outão*¹⁰, referente aos anos de 2006 e 2007, desde esse período até ao ano de 2015, a quantidade de combustíveis fósseis usados diminuiu 57,5%, de 199.772 t para 85.000 t de combustíveis. Acompanhando a redução de combustíveis fósseis, o uso de combustíveis alternativos apresentou um aumento de 97,2%, em 2015 face a 2006, aumentando de 62.366 t para 123.000 t.

As medidas aqui descritas vão ao encontro da *Política Integrada de Qualidade, Ambiente, Saúde e Segurança*. Esta foi assinada durante o ano de 2015, tendo em vista, principalmente, dois compromissos: Responsabilidade de Acidentes Graves e Responsabilidade Ambiental. Dentro da Responsabilidade Ambiental, a SECIL enuncia um conjunto de linhas de orientação, citadas em seguida.

- *Garantir um padrão de atuação responsável que compatibilize a exploração de recursos naturais com a manutenção e desenvolvimento dos ecossistemas onde exerce a sua atividade industrial;*
- *Mitigar os impactes da sua atuação, através da adoção das MTD e da adequada formação dos seus colaboradores;*
- *Promover a biodiversidade e a recuperação ambiental dos territórios sob a sua gestão;*
- *Reduzir o impacto carbónico da sua atividade, designadamente através da promoção do uso de matérias-primas secundárias e de combustíveis alternativos;*
- *Disponibilizar regularmente ao público os dados referentes ao seu desempenho ambiental, no que respeita ao consumo de recursos e emissões de poluentes;*

Por esse motivo, o presente trabalho irá focar-se no impacto deste poluente na fábrica da SECIL Outão, através do desenvolvimento de tecnologias de captura de acordo com as especificações do grupo.

1.3. Tecnologias de Captura/Separação

Tal como foi referido anteriormente o aumento da concentração de CO₂ atmosférico conduziu ao progresso de CCS.

Vários estudos afirmam existir 3 formas de controlar e reduzir a quantidade deste gás: ^{17,18,19,20}

- Redução da intensidade energética – Uso eficiente de energia;
- Redução da intensidade carbónica – Uso de fontes de energia mais limpas;
- Promoção do sequestro de CO₂ – desenvolvimento de tecnologias de captura e armazenamento de CO₂;

No capítulo 1 foram referidas as tecnologias de armazenagem e reutilização de dióxido de carbono mais proeminentes nos dias atuais. O processo de CCS é constituído por 3 passos²¹: Captura; Transporte e Armazenagem de CO₂. O primeiro passo, captura, é responsável pela obtenção de CO₂ através da separação de gases de escapes industriais.

Na maioria dos processos industriais, onde a combustão é alimentada com combustíveis maioritariamente fósseis, a quantidade de gás libertado/gerado pode ser controlada por manipulação da etapa de combustão *à priori*, *à posteriori* ou condições de operação.^{17,19,22,23}

- Processos de Pós combustão

A separação de CO₂ é realizada ao efluente gasoso resultante da combustão. A maioria das combustões são realizadas na presença de ar, rico em N₂, gerando um gás de escape, composto por CO₂ em concentrações baixas, tipicamente inferior a 15%;

- Processos de Pré-combustão

Há uma conversão primária do combustível numa mistura de H₂ e CO₂, através de reações de *reforming* ou gasificação, e posterior reação inversa, provocando uma oxidação parcial. O H₂ é consumido em turbinas ou usado em células de combustível, enquanto o CO₂ é recuperado da corrente de gases de escape por processos de separação, antes da combustão;

- Combustão com combustíveis oxigenados

O gás alimentado à combustão é principalmente constituído por O₂ e CO₂. Inicialmente há uma separação do ar e o O₂ é misturado com uma corrente reciclada concentrada em CO₂. Esta mistura permite manter a temperatura dentro das fornalhas controlada e, devido à

ausência de N₂, evita a formação de compostos de NO_x. A combustão é realizada num ambiente altamente oxigenado, com uma concentração de O₂ superior a 95%;

Do ponto de vista de viabilidade económica, *Yang et al.*¹⁷ acredita que o processo de pré-combustão se apresenta potencialmente mais económico que os restantes. A tabela 1.3 descreve as principais vantagens e desvantagens de cada processo de combustão:

Tabela 1. 3 – Comparação entre os diferentes processos de combustão;

Processos de Combustão		
Pós-combustão	Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicável na maioria das unidades industriais existentes; • Fácil adaptabilidade do processo;
	Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Baixas concentrações de CO₂ nos gases de escape; • Pressões de saída baixas; • Pressões parciais de CO₂ baixas; • Volumes a tratar mais elevados; • Necessidade de tecnologias de maior desempenho;
Pré-combustão	Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Alimentação rica em CO₂; • Pressões elevadas; • Pressões parciais de CO₂ elevadas; • Separação facilitada; • Mais disponibilidade de tecnologias de separação; • Potencial redução de custos;
	Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Aplicável, maioritariamente em novas instalações; • Comercialização de gás de síntese limitada; • Equipamento dispendioso; • Elevada necessidade de controlo dos sistemas;
Combustíveis Oxigenados	Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Gases de escape altamente concentrados em CO₂; • Alta adaptabilidade do processo e do produto;
	Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> • Necessário sistema de criogenia para separação do ar; • Equipamento dispendioso; • Elevado controlo de temperatura, geralmente com uso de CO₂ arrefecido;

Relativamente à separação de CO₂ várias tecnologias são propostas^{17-20,22,24}. Tecnologias mais maduras como a absorção química, têm sido os processos predominantes na indústria nas últimas décadas²⁵, mas devido a questões económicas e de desempenho energético têm vindo a ser substituídas. Outros processos mais recentes, com espaço para melhoria de desempenho

e eficiência de materiais, têm sido estudados, como a separação por membranas ou o uso de novos materiais em processos de adsorção.

1.3.1. Separação por Membranas:

Neste processo de separação, uma mistura com 2 ou mais componentes é parcialmente separada através de uma barreira semipermeável, que atua como agente de separação – a membrana – devido a diferenciais de pressão entre as duas faces da barreira. Estas funcionam com base na sortividade ou solubilidade do componente na membrana, influenciando a sua difusividade.

É uma tecnologia considerada de baixo custo e apresenta alta aplicabilidade industrial, sendo maioritariamente usada em centrais de produção de energia por carvão²⁰. Apresenta uma eficiência energética elevada, quando comparada com outros modelos baseados em equilíbrios, e devido às suas características de equipamento – alta densidade – não requer muito espaço de instalação. No entanto, nas condições referidas, não é possível obter purezas elevadas. A sua utilização está limitada à composição da corrente a separar, assim como o seu caudal e, em alguns casos, as condições operacionais.

Quando comparado com o processo mais comum de separação de CO₂ com a absorção em soluções de aminas, o custo energético associado ao uso de membranas é inferior, mas apenas para condições limites de concentração na alimentação e no permeado. Em suma, quanto maior for a concentração de CO₂ na alimentação, maior será a pureza obtida²⁶. Por outro lado, o uso de membranas encontra-se limitado a caudais mais reduzidos, por forma a manter-se economicamente viável. Caudais de maiores dimensões, como é o caso da maioria dos efluentes gasosos industriais, requer uma maior área de instalação e um maior número de equipamentos, resultando num aumento do seu custo^{19,26}, e, ainda, a necessidade de sistemas de compressão suplementares de alto consumo energético.

Um dos problemas mais comuns no uso desta tecnologia, prende-se com a acumulação de resíduos na superfície da membrana e, conseqüente, impedimento do mecanismo de difusão. Purezas mais elevadas podem ser atingidas, mas a custo de eficiência termodinâmica. Por esse motivo, o seu uso é mais vantajoso em situações de elevada seletividade por um determinado componente, em separações pouco complexas ou na presença de caudais sob elevada pressão.²⁴

Atualmente, as membranas mais usadas são as membranas poliméricas, que se baseiam no mecanismo de dissolução/difusão. O seu uso está relacionado com um melhor desempenho de separação e a sua maior estabilidade mecânica. O funcionamento e desempenho deste tipo de membranas está limitado pela reação permeabilidade-seletividade^{17,24}. Por outro lado, as membranas poliméricas apresentam outra dificuldade, sendo apenas recomendada a sua utilização em misturas quimicamente inertes ou no tratamento de caudais a baixa temperatura²⁷.

*Rahman et al.*²⁸ recomenda a limitação da temperatura de alimentação em 100°C, dada a elevada sensibilidade térmica da membrana, podendo temperaturas mais elevadas resultar na sua destruição, sendo um dos motivos da sua aplicação ser mais comum em sistemas pré-combustão em detrimento de pós-combustão. *Pires et al.* alerta para a possível presença de água na corrente de alimentação como um grande contribuinte para a diminuição da pureza de CO₂ e do desempenho do processo. Por um lado, a presença de água provoca uma competição direta com as moléculas de CO₂, por outro há risco de plasticização dos polímeros.

Abu-Khader et al. admite o potencial desta tecnologia pois permite associar o conceito da permeação com os gradientes de pressão consequentes da adsorção física, resultando numa maior eficiência de captura. Com a devida investigação e desenvolvimento tecnológico, prevê-se que seja uma tecnologia promissora e económica.

1.3.2. Separação por Absorção

A absorção é um processo de separação onde é promovida a remoção de um ou mais componentes de uma corrente gasosa (soluto) através do contato com uma corrente líquida (solvente), por dissolução.

Industrialmente é considerado um processo muito maduro. A maioria da literatura identifica o uso de soluções de amina, nomeadamente a Monoetanolamina (MEA), como o solvente base do processo, por apresentar uma alta afinidade com o CO₂ que resultam em taxas de recuperação de 98%,^{19,22} e purezas de 99%²⁹. As aminas apresentam uma grande rapidez na reação com o CO₂, variando com pH da solução e com a concentração de soluto na corrente gasosa. Essa alta afinidade faz da absorção uma das tecnologias de captura mais eficientes. No entanto, a facilidade das soluções de aminas em capturar o CO₂ é, também, o principal problema durante a sua regeneração.

De acordo com os estudos efetuados por *Gray et al.*³⁰ após regeneração, as soluções apresentam uma perda substancial da sua capacidade de trabalho, indicando instabilidade do material absorvente e conduzindo a regenerações incompletas. Segundo *Yeh et al.*³¹ 80% dos custos num ciclo de absorção/regeneração provêm da fase de regeneração. Um custo bastante mais elevado comparativamente a outros processos.^{18,20,32} Além dos custos associados ao consumo energético na fase de regeneração, o processo de absorção apresenta, ainda, o custo associado a substâncias químicas que são necessárias em processos paralelos à absorção.

Alguns dos problemas descritos poderão ser minimizados através do uso de soluções com mistura de aminas, como indica *Singh et al.*³². Apesar de *Singh et al.* considerar haver uma solução para a dificuldade da fase de regeneração, há que considerar a natureza corrosiva das soluções de aminas e a sua fácil degradação a altas temperaturas²⁹. Na realidade, *Veaweb et al.*³³ descreve a corrosividade destas soluções como uma característica intrínseca ao material

absorvente, sendo potenciado pelo aumento da concentração de CO₂ dissolvido e pela presença de O₂.

1.3.3. Separação por Adsorção:

A adsorção, analogamente à absorção, é um processo de separação de um soluto através do fenómeno de transferência de massa. A principal diferença face ao método anterior prende-se com o agente responsável pelo transporte de massa, sendo, neste caso, um agente sólido (adsorvente/sorbente)³⁴.

A adsorção tem ganho terreno relativamente a outros processos devido à sua simplicidade, requisitos operacionais, facilidade de controlo, alta eficiência e devido ao seu menor consumo energético^{35,36}. Industrialmente, tem crescido uma procura por processos que permitam a obtenção de produtos ricos de topo e de base^{37,38}. Usando o processo de adsorção é possível, sendo uma das razões que levou à procura deste método para separação de CO₂¹⁹, possibilitando purezas entre os 90 e os 99%²⁰. A sua alta eficiência deve-se ao constante contacto entre o soluto e o adsorvente. No entanto, encontra-se limitado à disponibilidade de novos materiais, melhores e mais versáteis³⁹.

A adsorção num agente sólido é, de um modo geral, acompanhada da sua regeneração, para posterior reutilização. A acumulação do soluto na sua superfície provoca a sua saturação o que conduz à necessidade de regenerar o material adsorvente, no final do processo industrial. Este processo depende, maioritariamente, do material adsorvente escolhido, do tempo de ciclo, ou tempo de contacto e da corrente a tratar. Em geral, pode ser usado com dois objetivos: separação e purificação, de acordo com a concentração do soluto.

A adsorção pode ser realizada em tanques agitados, leitos móveis ou leitos fixos²⁷. O uso de tanques está limitado ao processamento de corrente líquidas em modo descontínuo, onde o agente sólido é adicionado à solução sob agitação. Destina-se, na sua maioria, à remoção de pequenas quantidades de solventes dissolvidos. O adsorvente é posteriormente filtrado ou sedimentado e, devido à dificuldade em regenerar, descartado.

A escolha de leitos fluidizados é feita quando o soluto apresenta uma fraca adsorvidade ou o processo inverso, de regeneração, é facilitado. Requer que o material escolhido apresente uma boa resistência mecânica ao atrito provocado pelo movimento das partículas. A coluna de leito fluidizado é constituída por uma secção de adsorção, alimentada com material regenerado, e por uma secção de regeneração, onde o material é aquecido e transportado por um gás inerte até a zona de adsorção.

Em leitos fixos é possível tratar solutos líquidos e gasosos. O processo funciona em modo descontínuo cíclico e a alimentação é realizada, geralmente, no sentido descendente das colunas, por forma a evitar a agitação/fluidização do leito. É o tipo de leito mais comum no

tratamento de gases no âmbito de purificações (TSA – Temperature Swing Adsorption) e em separações (PSA – Pressure Swing Adsorption e VSA – Vacuum Swing Adsorption).

Inicialmente a adsorção era usada com regeneração térmica. No entanto, o fenómeno de transferência de calor é um processo com velocidade limitada e, conseqüentemente, longo. A necessidade de entre ciclos oscilar a temperatura do material adsorvente requer tempo, motivo pelo qual apresenta uma baixa produtividade³⁵. Por forma a compensar os longos tempos de ciclos, as colunas tendem a ser de maiores dimensões²⁷. A regeneração destas colunas dá-se por aumento da temperatura interna.

O aparecimento dos processos de PSA/VSA permitiram contornar os problemas associados aos ciclos lentos e irreversíveis. A adsorção e regeneração nestes processos funciona por manipulação da pressão interna das colunas, onde a pressão de adsorção apresenta um valor superior à pressão de regeneração. A compressão e descompressão podem ser realizados em tempos de ciclo mais curtos que os de TSA.

A diferença entre PSA e VSA deve-se à gama de pressões em que as colunas trabalham. Num processo de PSA, geralmente a pressão de regeneração corresponde à pressão ambiente e a mistura gasosa é elevada à pressão de adsorção. No caso de VSA, como o nome indica, as colunas trabalham sob vácuo e a pressão ambiente corresponde à pressão de adsorção. Por forma a submeter o adsorvente à sua regeneração, a pressão é reduzida até valores muito baixos. Apesar dos processos de VSA apresentarem regenerações mais eficientes, o funcionamento sob vácuo requer um consumo energético muito elevado, pelo que é um processo usado quando há dificuldade de regeneração em condições normais. Por outro lado, o processo de PSA pode ser utilizado a temperaturas elevadas.

O desempenho do processo depende fortemente das características do adsorvente, uma vez que se tratar de um processo que se baseia, essencialmente da captura seletiva de um determinado composto^{22,28}. O adsorvente deve estar adaptado às características do processo e às suas próprias características intrínsecas. Por um lado, este deve ser apropriado ao tipo de mistura gasosa alimentada, e propriedades, e às condições operatórias do processo⁴⁰. Por outro lado, o adsorvente deve apresentar uma alta seletividade e propriedades adequadas, deve apresentar uma boa estabilidade face ao seu uso recorrente, uma cinética favorável que promova a adsorção e o processo inverso, estabilidade térmica e química assim como resistência mecânica devido à pressão e temperatura sentida no interior do leito, uma alta capacidade de regeneração e deve ser resistente à acumulação de espécies prejudiciais²⁷.

Apesar da maturidade da tecnologia de absorção e de se apresentar como a primeira escolha industrialmente para o processo de sequestro de CO₂, comparativamente ao processo de adsorção, é uma tecnologia que conduz a maiores danos ambientais. A elevada corrosividade das soluções de aminas e o elevado consumo energético sentido na fase de regeneração deveriam ser pontos a favor da procura de novas e mais eficientes formas de capturar o dióxido

de carbono. No entanto ainda se sente alguma resistência à substituição do processo devido a questões financeiras ou por já apresentar um sistema de captura do gás, e devido a apresentar a maior afinidade em relação ao CO₂ de todas as tecnologias apresentadas. A escolha do processo de adsorção como método de separação do CO₂ permite explorar materiais sintéticos e naturais cujo impacto ambiental, comparativamente com soluções de aminas, é bastante mais reduzido e cuja afinidade com o gás pode ser manipulada por forma a ser aumentada. Além do material, a implementação de sistemas de colunas de adsorção apresenta-se como muito flexível.

1.3.3.1. Materiais adsorventes

De um modo direto, os adsorventes podem ser divididos em duas categorias, de acordo com o mecanismo de adsorção adotado. A adsorção pode ser efetuada sob mecanismos físicos e sob mecanismos químicos.

A adsorção física é comparada com uma condensação do soluto na superfície do material adsorvente. É um processo rápido, reversível e exotérmico. Por outro lado, a adsorção química é um processo mais exotérmico que o anterior, devido, principalmente, à formação de ligações entre o soluto e a superfície dos materiais. É, geralmente, um processo mais lento e irreversível.²⁷

Diferentes literaturas^{41,42,43} identificam os processos de PSA como sendo os mais indicados na captura de CO₂. O desempenho do processo depende, em larga escala, do material escolhido^{34,40}, sendo mais usual a escolha entre 3 grupos de adsorventes: carvões ativados, zeólitos, ou peneiros moleculares, e argilas pilarizadas (PILCs).

1.3.3.1.1. Carvão Ativado

O carvão ativado³⁹ é um adsorvente largamente estudado e implementado. O seu uso remonta ao século 19 e deve-se, em grande maioria, ao tamanho dos seus poros e do seu volume que lhe conferem uma área superficial substancialmente superior a outros materiais. A figura 1.4 ilustra as características porosas de um carvão ativado.



Figura 1. 4 – Imagem ilustrativa da porosidade de um carvão ativado;

Fonte: <http://parsonscarbon.com/activated-carbon.html>

A sua produção envolve 3 etapas: preparação do material inicial, carbonização a baixas temperaturas e ativação. Esta última etapa é responsável pela caracterização da superfície do material, sendo a etapa em que os grupos funcionais à superfície são implementados.

A principal diferença do carvão ativado em relação a outros materiais prende-se com a não polaridade da sua superfície, ou fraca polaridade. Atribuindo-lhe algumas vantagens:

- É o único material que pode ser usado em separações ou purificações sem necessitar de pré-tratamento das correntes alimentadas. Por esse motivo é altamente usado no tratamento de soluções aquosas;
- Devido à sua grande superfície interna e de fácil acesso, tende a adsorver em maior quantidade moléculas não polares ou orgânicos de polaridade reduzida que outros adsorventes;
- O calor de adsorção do carvão ativado também tende a ser menor que noutros materiais, devido às principais forças envolvidas serem forças de Van der Waals. Pelo que a adsorção de compostos é, geralmente, mais fácil e requer menor consumo energético durante a sua regeneração;

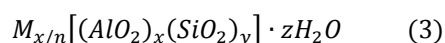
Apesar de adsorver um maior número de moléculas não polares que outros, o carvão ativado não se encontra imune à adsorção de água. A baixas pressões as moléculas que água dão preferência a forças electroestáticas ou pontes de hidrogénio, no entanto, a altas pressões, a adsorção da água é promovida pelo aumento de pressão e a sua adsorção conduz a um aumento da oxidação da superfície do carvão, conduzindo a uma maior adsorção de moléculas de água.

A adsorção de misturas gasosas é, também, dominada pelas forças de Van der Waals, devido às fracas cargas elétricas à sua superfície. A adsorção gasosa é, de um modo geral, usada em

moléculas polares devido às dimensões dos poros e da facilidade de adaptar os grupos funcionais à superfície. No caso concreto da adsorção do CO₂, estudos realizados por *Kacem et al.* e *Yong et al.* mostram que a eficiência do carvão ativado é maior a pressões mais elevadas, uma vez que a baixas pressões o parâmetro de afinidade química é predominante sobre as características físicas do adsorvente, e a altas pressões o inverso. Por outro lado, a capacidade do carvão ativado tende a reduzir com o aumento da temperatura uma vez que a altas temperaturas as características físicas perdem dominância sobre a afinidade química e passa a ser contabilizada não apenas adsorção física, mas, também, química^{34,40}.

1.3.3.1.2. Zeólitos

Os zeólitos³⁹ correspondem a estruturas cristalinas de aluminosilicatos representados, geralmente, pela estrutura química:



Onde x e y correspondem à proporção de sílica e alumina na estrutura cristalina, n corresponde à carga do catião M e z corresponde ao número de moléculas de água presentes na estrutura. Dentro dos zeólitos existem 3 tipos dominantes: A, X e Y. A sua diferença reside na estrutura apresentada por cada grupo.

Os zeólitos são, também, denominados de peneiros moleculares devido à possível manipulação das dimensões dos seus poros. A estrutura é alterada a partir do rácio entre sílica e alumina, por exemplo os zeólitos do tipo A apresentam um rácio de 1:1 enquanto os zeólitos do tipo X e Y apresentam um rácio de 1:5. A figura 1.5 demonstra essa redução dos poros dos zeólitos do tipo A em comparação com zeólitos X e Y.

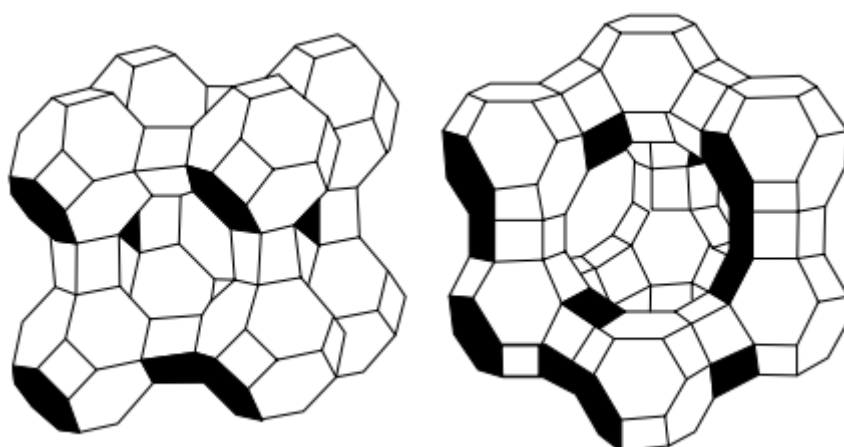


Figura 1. 5 – Ilustração da estrutura cristalina de um zeólito do tipo A (esquerda) e do tipo X e Y (direita);

Fonte: Adsorbents: Fundamentals and Applications

Os zeólitos são considerados especiais no meio dos adsorventes devido à sua superfície. A presença de átomos de oxigénio na estrutura confere polaridade ao material. Por outro lado, a estrutura rica em catiões é desenhada por forma que existam cargas localizadas em pontos específicos que promovem a adsorção de moléculas com dipolos permanentes ou quadruplos, como é o caso do CO₂. Esta interação entre os catiões da estrutura do zeólito com moléculas dipolares e/ou quadrupolares confere a este material uma procura elevada a nível comercial. Numa mistura de N₂ e CO₂ ambas as moléculas não apresentam momento dipolar, no entanto, estas demonstram um momento quadrupolar⁴⁰.

A afinidade dos zeólitos, especificamente do tipo X, com o CO₂ deve-se ao alto momento quadrupolar que este tem⁴⁴. Sendo muito superior ao do N₂. Indicando uma adsorção mais eficiente a altas temperaturas, onde as propriedades do adsorvente dominam as forças de electroestáticas. Comparativamente ao carvão ativado, os zeólitos apresentam uma densidade muito superior pelo que a sua capacidade tende a ser maior. *Kacem et al.* estudou os dois materiais no caso concreto da separação de CO₂ e N₂ e concluiu que, até pressões de 8 bar, os zeólitos apresentam uma maior eficiência. No entanto, devido à sua alta densidade catiónica, os zeólitos são mais suscetíveis à presença de água na alimentação. As moléculas de água são polares e na presença dos catiões, tendem a formar ligações muito fortes. Uma solução passa pela adsorção a temperaturas mais elevadas, de modo a promover a desadsorção da água e impedir a sua deposição nos poros do zeólito e enfraquecer as ligações da molécula.

De um modo geral, os zeólitos permitem o processamento de gases, como o CO₂, em condições mais favoráveis que o carvão ativado. Apresentam uma alta afinidade conferida pela presença de catiões na sua estrutura e possibilita o funcionamento do processo a pressões mais reduzidas. No entanto, devido à sua alta sensibilidade a moléculas polares, a presença de água torna-se mais problemática no caso dos zeólitos quando comparado ao carvão ativado. Por outro lado, o aumento da pressão, que está intimamente ligado a um processo de PSA, conduz a uma saturação rápida do material adsorvente.

1.3.3.1.3. Argilas Pilarizadas

Em alternativa aos zeólitos encontram-se as argilas pilarizadas³⁹, ou PILCs, como um material poroso, com uma área superficial alta e com menor afinidade às moléculas de água. As PILCs têm sido usadas como catalisadores, no entanto nos últimos anos tem sido estudada a sua aplicabilidade como adsorvente^{45,46}.

Um benefício no uso destes materiais, diz respeito à sua síntese simples. Durante a sua síntese, as camadas internas da argila sofrem uma substituição dos seus catiões por iões maiores, provenientes da hidrólise de sais metálicos. Após um aquecimento, os catiões substitutos sofrem desidratação e desidroxilação, levando à formação de aglomerados metálicos estáveis que

funcionam como pilares entre as camadas, criando espaços porosos no seu interior. A figura 1.6 ilustra a estrutura de uma PILC, as camadas de argila e os pilares metálicos.

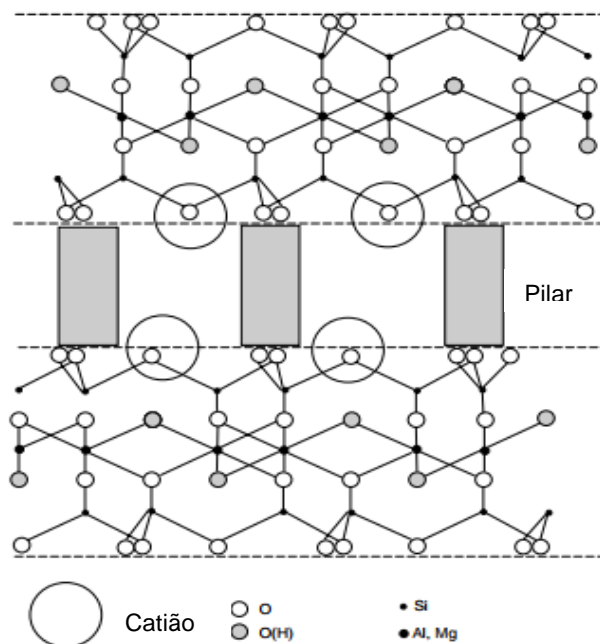


Figura 1. 6 – Representação da estrutura pilarizada de uma PILC;

Fonte: Adsorbents: Fundamentals and Applications

Entre as PILCs mais promissoras encontram-se as Al-PILC e Zr-PILC. No entanto, devido à natureza da sua síntese, na teoria qualquer argila poderia ser pilarizada com sais metálicos com o mesmo comportamento quando hidrolisados. Esta característica torna-se especialmente aliciante para a indústria cimenteira, uma vez que possuem as matérias-primas necessárias à criação de novas PILCs, em vez da sua aquisição comercial.

Analogamente aos zeólitos, também nas PILCs o tamanho dos poros pode ser manipulado, mas ao contrário dos zeólitos, esta manipulação é realizada através da escolha de catião incorporado nos pilares. A escolha do catião influencia, ainda, as propriedades adsorptivas do material. Apesar do comportamento ligeiramente hidrofóbico, comparativamente aos zeólitos, as PILCs apresentam capacidades inferiores. No entanto, devido à sua capacidade inferior, a saturação do material não ocorre de forma tão rápida e possibilita operações a pressões mais elevadas⁴⁶.

Relativamente à adsorção de CO₂, devido à porosidade e à existência de catiões na estrutura, as PILCs apresentam-se como uma boa solução em relação aos zeólitos. O comportamento do material demonstrado em *Pires et al.* comprovam a possibilidade de trabalhar a pressões mais elevadas de forma eficiente, sem a necessidade de consumos energéticos muito elevados, mantendo condições favoráveis de regeneração do material.

Na tabela 1.4 que se segue, é apresentada uma comparação dos 3 materiais descritos, de acordo com alguns critérios físicos e de condições operatórias.

Tabela 1. 4 – Comparação do Carvão ativado, zeólito e PILC de acordo com a pressão, temperatura, presença de água, áreas superficial e dimensões dos poros;

<u>Material</u>	Parâmetros de comparação				
	Pressão	Temperatura	Presença de água	Área Superficial	Dimensão dos poros
<i>Carvão Ativado</i>	Eficiente a altas pressões	Eficiente a baixas temperaturas	Pouco sensível	Elevada	Elevada
<i>Zeólito</i>	Eficiente a baixas pressões	Eficiente a altas temperaturas	Muito sensível	Média	Pequena
<i>PILC</i>	Eficiente a altas pressões	Eficiente a altas temperaturas	Sensível	Média	Pequena

O verdadeiro comportamento de um material em relação a uma dada espécie é dado pela sua isotérmica de adsorção.

1.3.3.2. Isotérmica de Adsorção

Quando se considera um dado material, a cinética de adsorção é de extrema importância pois permite identificar de forma direta o comportamento de um dado material sob determinadas condições operatórias e a sua afinidade com um dado composto.²⁷ Ao contrário de um processo de equilíbrio líquido-líquido ou líquido-vapor, onde o equilíbrio e a sua isotérmica podem ser determinados teoricamente através de valores de constante de equilíbrio, no caso da interação fluido-sólido não existe uma teoria que possa ser aplicada diretamente. São necessários dados experimentais da interação entre a mistura gasosa e o material adsorvente.

Através de medidas experimentais, é obtida uma relação entre a capacidade do adsorvente em função da concentração do fluido ou a pressão parcial, denominada isotérmica de adsorção.

De acordo com *Brunauer et al.*⁴⁷ existem 5 tipos de isotérmicas de adsorção: I, II, III, IV e V; representadas na figura 1.7.

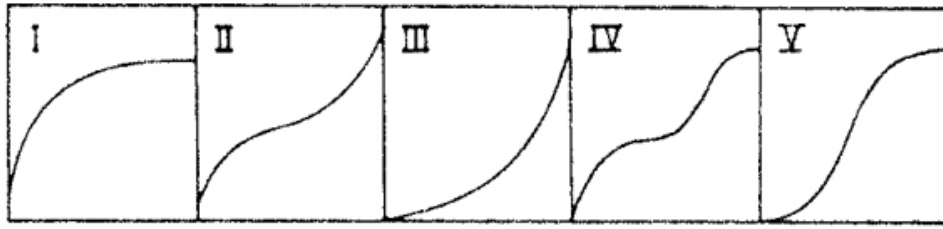


Figura 1. 7 – Curvas típicas de isotérmicas do tipo I, II, III, IV e V, de acordo com Brunauer et al.;

Fonte: Principles of Adsorption and Adsorption Processes

A mais simples de todas, tipo I, corresponde a uma adsorção unimolecular e é aplicada, geralmente, a gases acima da sua temperatura crítica.

A isotérmica de tipo II é um pouco mais complexa, correspondendo à adsorção multimolecular que segue o modelo *BET – Brunauer, Emmett, Teller* – e é observada em gases abaixo da temperatura crítica e a pressões abaixo, mas próximas, da pressão de saturação, ou pressão de vapor. O calor de adsorção na primeira camada é muito superior as restantes. As isotérmicas do tipo I e II são as mais desejáveis uma vez que apresentam uma adsorção forte.

As isotérmicas de tipo III apresentam uma concavidade acentuada, o que as torna indesejáveis uma vez que a adsorção é muito baixa exceto a pressões elevadas.

Existem ainda as isotérmicas do tipo IV e V, sendo bastante mais complexas. O tipo IV e V correspondem à extensão máxima de adsorção antes da pressão de saturação ser atingida, ou seja, correspondem ao fenómeno de condensação capilar do tipo II e III, respetivamente.

A isotérmica de *Freundlich* é uma das isotérmicas mais usadas, juntamente com a de *Langmuir*, devido a sua simplicidade e possibilidade em descrever bem isotérmicas do tipo I. A isotérmica de *Freundlich*, é dada por:

$$q = kP^{1/n} \quad (4)$$

com k e n constantes dependentes da temperatura, em que n varia, regra geral, entre 1 e 5 – quando $n=1$ a isotérmica é reduzida à lei de *Henry*. A equação pode ser linearizada:

$$\log q = \log k + (1/n) \log P \quad (5)$$

Em geral, k diminui com o aumento de temperatura, enquanto n aumenta com a temperatura e para temperaturas muito elevadas assume o valor de 1. A isotérmica de *Freundlich* é derivada assumindo que há uma distribuição uniforme do calor de adsorção sobre a superfície sólida.

A isotérmica de *Langmuir*, esta restrita as isotérmicas do tipo I. Esta deriva da ação simples cinética de massa e assume que a superfície dos poros é homogénea e que as interações entre moléculas adsorvidas é desprezável, ou seja, assume o modelo de gás perfeito. Sendo θ a fração de superfície ocupada por moléculas adsorvidas, $(1-\theta)$ dá-nos a superfície livre. Dessa forma a

variação da quantidade de massa adsorvida é dada pela diferença entre as velocidades de adsorção e desorção:

$$dq/dt = k_a P(1 - \theta) - k_d \theta \quad (6)$$

No equilíbrio, a velocidade de adsorção tende para zero, $dq/dt = 0$, logo a equação fica reduzida a:

$$\theta = \frac{KP}{1 + KP} \quad (7)$$

Com, $K = k_a/k_d$.

Por outro lado.

$$\theta = q/q_m \quad (8)$$

Onde q_m corresponde à quantidade máxima que pode ser adsorvida. Por esse motivo a isotérmica de *Langmuir* está confinada ao preenchimento de uma só camada monomolecular. Substituindo (10) na equação (9) obtém-se:

$$q = \frac{Kq_m P}{1 + KP} \quad (9)$$

Pela equação verifica-se que para pressões baixas, $KP \ll 1$ e a expressão aproxima-se da equação de *Henry*, por outro lado, para pressões elevadas, $KP \gg 1$ e a quantidade adsorvida tende para a quantidade máxima q_m .

Na maioria dos casos reais, as misturas gasosas não são gases perfeitos. Caso estejamos na presença de uma mistura onde a adsorção das espécies secundárias é considerada desprezável em comparação à espécie principal, então pode-se aproximar ao caso dos gases puros, caso contrario a situação é um pouco mais complexa. Uma abordagem é a apresentada por *Markham* e *Benton*, onde se considera que o único efeito da presença de outras espécies adsorvidas é a redução de área superficial para a adsorção do componente principal, sendo denominado de *Langmuir* extendida.

Considerando uma mistura binária de A e B, a fração área ocupada pelo componente A é dada por θ_A e a fração de área ocupada por B é dada por θ_B . A fração de área superficial livre é, então, dada por $(1 - \theta_A - \theta_B)$. No equilíbrio:

$$(k_A)_a p_A (1 - \theta_A - \theta_B) = (k_A)_d \theta_A \quad (10)$$

$$(k_B)_a p_B (1 - \theta_A - \theta_B) = (k_B)_d \theta_B \quad (11)$$

Resolvendo as equações (14) e (15) em simultâneo, considerando a equação (11), obtém-se:

$$q_A = \frac{(q_A)_m K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (12)$$

$$q_B = \frac{(q_B)_m K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (13)$$

Sendo, neste caso, $(q_i)_m$ a quantidade máxima de componente i que pode ser adsorvida. Para um sistema multicomponente, a isotérmica é dada por:

$$q_i = \frac{(q_i)_m K_i p_i}{1 + \sum_j K_j p_j} \quad (14)$$

Da mesma forma que a isotérmica de *Langmuir* pode ser estendida, também a de *Freundlich* apresenta uma variação para mistura gasosa:

$$q_i = \frac{(q_i)_0 k_i p_i^{1/n_i}}{1 + \sum_j k_j p_j^{1/n_j}} \quad (15)$$

Onde $(q_i)_0$ corresponde à capacidade máxima, que pode diferir de $(q_i)_m$ na monocamada. Infelizmente estudos mostram que ao modelo da isotérmica de *Langmuir* estendida apresenta alguma inconsistência termodinâmica, no entanto, pela sua simplicidade, a nível prático continua a ser das mais utilizadas.

1.3.3.3. Calor de Adsorção

A estimativa do calor de adsorção⁴⁸ apresenta-se como outro parâmetro de importância. Este permite medir a força das interações entre um soluto e o adsorvente devido ao comportamento exotérmico que o processo de adsorção demonstra.

Na adsorção química, devido à formação de ligações químicas entre o soluto-adsorvente, a interação é muito forte e essa afinidade reflete-se em calores de adsorção muito elevados. Por seu lado, a adsorção física é descrita por forças mais fracas, de *Van der Waals* e electrostáticas, pelo que o seu calor de adsorção é, visivelmente, menor que na quimissorção.

Existem casos em que a adsorção física apresenta calores mais elevados, como na presença de moléculas polares de H₂O ou NH₃, devido às ligações que se criam.

De um modo geral, adsorventes não polares, como é o caso do carvão ativado, aparentam calores de adsorção mais reduzidos, uma vez que não são contabilizadas as ligações electrostáticas no contacto soluto-adsorvente. Em comparação, materiais polares como os zeólitos e as PILCs apresentam calores mais elevados pois contabilizam as duas formas de interação. Sendo um indicativo para a maior afinidade destes materiais com espécies que dependam, em grande parte, destas interações.

1.3.3.4. Seletividade

A seletividade⁴⁸ de um material é o principal requisito na escolha do adsorvente ideal a cada caso, pois dá indicação sobre a afinidade em relação a um determinado composto em detrimento de outros.

Este parâmetro é definido por um fator de separação, α_{AB} , descrito pela equação (16).

$$\alpha_{AB} = \frac{X_A/Y_A}{X_B/Y_B} \quad (16)$$

Onde X_A e Y_A correspondem às frações molares de A na fase adsorvida e na fase fluida, respetivamente. Este fator varia com o material escolhido pelo que, à priori de qualquer dimensionamento, deve ser verificada a gama de materiais que melhor se adaptam ao caso concreto.

Durante o processo de adsorção, a seletividade não se mantém constante, mas varia devido à transferência de massa que ocorre entre as duas fases. Considerando o trabalho realizado por *Pires et al.*⁴⁶, onde são estudadas PILCs e, especificamente Zr-PILC e Al-PILC, relativamente ao CO_2 , verifica-se que a seletividade do CO_2 em relação ao N_2 aumenta com a pressão em ambos os materiais. Este fenómeno deve-se à acumulação de CO_2 na fase adsorvida e na sua redução na fase do fluido. A adsorção do CO_2 aumenta com a pressão o que conduz ao preenchimento dos poros no material existindo cada vez menos lugares para adsorver. Esse aumento pode ser observado nos gráficos 1.4 e 1.5, que se seguem, para a *PILC Zr-Wyoming* e *PILC Al-Wyoming*.

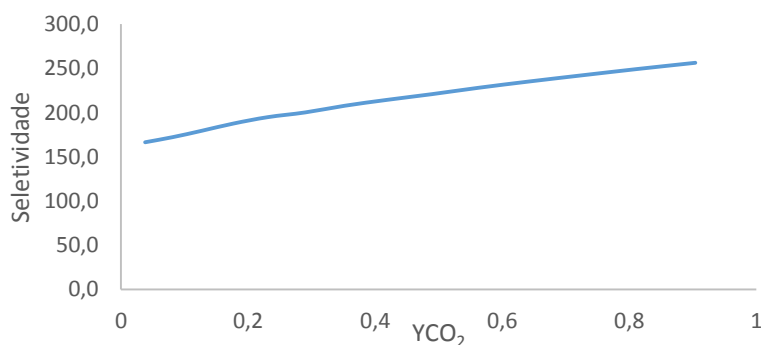


Gráfico 1. 4 – Seletividade da PILC Zr-Wyoming em relação ao CO_2 numa mistura de CO_2/N_2 ;

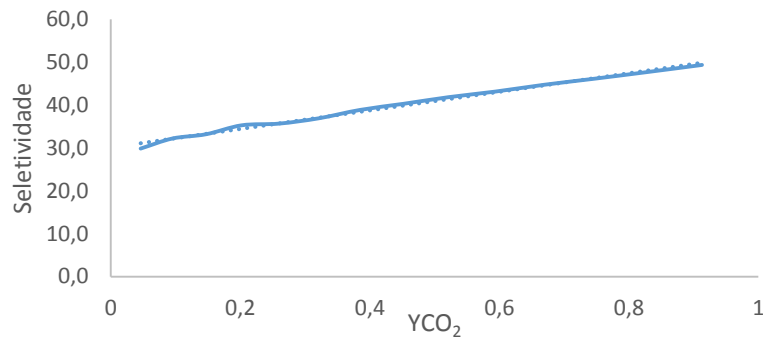


Gráfico 1. 5 – Seletividade da PILC Al-Wyoming em relação ao CO_2 numa mistura de CO_2/N_2 ;

Considerando o estudo efetuado por *McEwen et al.*³⁶ sobre a separação de CO_2 de N_2 usando o zeólito 13X, a mesma conclusão é obtida. Com o aumento da pressão e conseqüente aumento da adsorção de CO_2 verifica-se um aumento na seletividade.

De fato, os 3 materiais apresentados apresentam bons fatores de separação, pelo que, aplicando ao caso concreto da separação de CO_2 de uma mistura gasosa com N_2 , aparentam ser boas escolhas para estudo de um processo de separação.

A elevada seletividade dos materiais adsorventes, a baixa complexidade do processo de adsorção e o baixo consumo energético, quando comparado a tecnologias de captura mais maduras como a adsorção, fazem do processo de adsorção uma plausível aposta no sequestro de CO_2 . A simplicidade e facilidade de síntese de materiais de origens naturais, como as argilas, de modo a criar materiais direcionados ao caso concreto da SECIL torna-se vantajoso devido à abundância de matéria-prima disponível nas instalações. A aplicabilidade do zeólito 13X também é estudada devido ao seu uso recorrente industrialmente em processos de adsorção.

2. Estudo Prévio do Processo de Separação de CO₂ por adsorção aplicado à SECIL – Outão

Das emissões referentes ao ano de 2015, verificou-se que o valor de maior preocupação corresponde ao de CO₂. Só este gás foi responsável por mais de 99% do total de emissões anuais, com 1.050 kt. A tabela 2.1 apresenta os dados de emissões dos vários poluentes entre 2010 e 2015. ^{11,49}

Tabela 2. 1 – Emissões Anuais dos gases poluentes da SECIL-Outão, de 2010 a 2015;

Emissões Fixas	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Partículas (t)	2,23	2,86	10,87	10,78	8,39	8,21
CO (t)	2230	1662	1550	1771	2071	1724
NO _x (t)	2094	2092	1676	1529	1190	963
NH ₃ (t)	-	-	-	-	33	13
SO ₂ (t)	32	46	35	99	89	170
HCl (t)	4,87	5,35	3,13	4,9	5,3	6,7
HF (t)	0,04	0,86	0,03	0,03	0,24	0
COT (t)	53	49	42	62	76	53
CO ₂ (kt)	1296	1210	999	955	1232	1050

A evolução de emissões de CO₂ entre 2010 e 2015 é demonstrada no gráfico 2.1 que se segue.

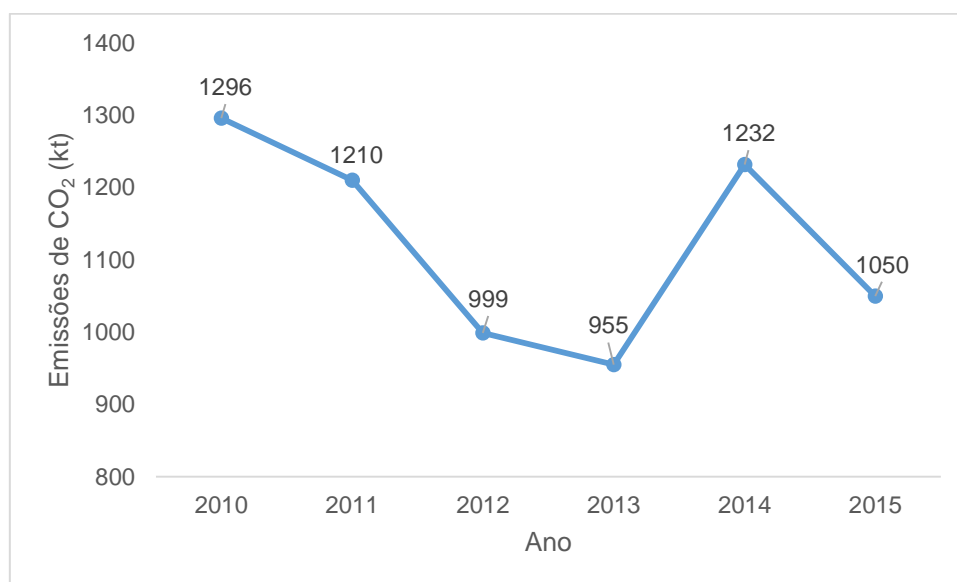


Gráfico 2. 1 – Evolução das emissões de CO₂, em kt, desde 2010 até 2015;

De acordo com a Portaria nº384/2017, de 28 de dezembro, referente à atualização da taxa de carbono, foi fixado um valor por tonelada de CO₂ emitida em 6,85€. Tomando como referência as emissões de 2015, de 1.050.000 t de CO₂, e aplicando a taxa de carbono, estamos perante um valor superior a 7 M€. Se tomarmos o valor mais elevado de 2014, este custo pode chegar a valores superiores a 8,4 M€. No entanto, os valores das taxas a aplicar correspondem a valores continuamente crescentes, uma vez que a taxa de carbono está em contínua atualização. A tendência relativa à taxa é que esta seja cada vez maior. Estes seriam os custos de emissão que a SECIL teria anualmente, no entanto encontra-se sob um regime de isenção devido à natureza da própria indústria cimenteira.

A forte presença de CO₂ entre as emissões fixas e o custo que estas representam anualmente, torna imprescindível o seu controlo e remoção. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo a redução das emissões de CO₂ para a atmosfera através do desenvolvimento de um processo de captura e separação do gás, com vista ao seu reaproveitamento posterior.

Tomando como ponto de partida as últimas emissões de CO₂ publicadas, referentes a 2015, procedeu-se ao desenvolvimento de um sistema de adsorção por PSA aplicada à situação da SECIL-Outão. O sistema PSA escolhido foi ao encontro da diversa literatura disponível, tomando como pressuposto que o CO₂ concentrado tem como destino final a alimentação a culturas de microalgas, pelo que o processo será dimensionado tendo em consideração que o produto económico é economicamente viável a partir de uma concentração de gás superior a 80%. Segundo *Dantas et al.*³⁸ e *Kacem et al.*⁴⁰, o processo de separação destes dois gases apresenta uma recuperação de CO₂ que varia entre 89 e 95%, com uma pureza numa gama de 90 a 98%.

No âmbito do dimensionamento do processo, que se apresenta de seguida, assumiu-se uma recuperação média de 92% e uma pureza média de 95%. Não diminuindo a importância dos restantes poluentes, para facilidade de cálculo assumiu-se que a corrente gasosa é sujeita a pré-tratamento resultando numa corrente composta somente por CO₂ e pelo inerte N₂, numa proporção de 20%:80% (v/v).^{35,37,40} O último pressuposto considerado diz respeito às condições operatórias do processo de separação. Para o presente caso assumiu-se que, após a fase de pré-tratamento, a alimentação é feita à pressão ambiente de 1 bar e à temperatura ambiente de 25°C, funcionando em regime isotérmico.

Em suma, as considerações iniciais definidas *à priori* do dimensionamento são resumidas em seguida na Tabela 2.2.

Tabela 2. 2 – Pressupostos iniciais ao estudo de separação de CO₂ na SECIL-Outão;

<i>Pressupostos Iniciais</i>	
<i>Processo</i>	PSA
<i>Alimentação</i>	1.050 kt
<i>Composição da Alimentação</i>	20/80 %v/v (CO ₂ /N ₂)
<i>Pressão Inicial</i>	1 bar
<i>Temperatura</i>	25 °C
<i>Recuperação</i>	92%
<i>Pureza</i>	95%

2.1. Descrição do Processo

Antes de proceder à determinação das composições das correntes provenientes no processo, é importante uma descrição do mesmo. O processo em estudo neste trabalho encontra-se representado pela figura 2.1 na página seguinte, descrevendo o diagrama de processo.

Os gases produzidos nas instalações da SECIL são encaminhados para o processo de adsorção. Esta corrente gasosa é composta por vários poluentes, no entanto, para facilidade de cálculo, foi assumido anteriormente que na alimentação ao processo a mistura gasosa seria apenas composta por CO₂ e N₂, pelo que é necessário um pré-tratamento onde seriam removidos os restantes contaminantes. *Cho et al.*⁵⁰ recomenda o uso de dois pré-tratamentos: a implementação de um *scrubber* para limpeza dos contaminantes gasosos e a implementação de um secador (*drier*) para remoção de água existente na corrente. A eliminação dos contaminantes promove a adsorção do CO₂ uma vez que reduz a probabilidade de competição pelos sítios do adsorvente e reduz a possibilidade de envenenamento do material adsorvente. A água é removida pelas mesmas razões, devido à sua polaridade, é altamente atraída por materiais adsorventes, em especial por zeólitos, sendo muito complexa a sua regeneração. Por outro lado, a alta atratividade entre o material e as moléculas de água provocam uma diminuição drástica da quantidade de CO₂ adsorvido.³⁶ Após o tratamento do efluente gasoso, este é direcionado para a etapa de adsorção.

O processo escolhido para o caso SECIL-Outão foi um sistema de PSA simplificado, composto por duas colunas de adsorção em paralelo que operam em ciclos opostos. As colunas funcionam em modo descontínuo, no entanto o processo é contínuo devido ao seu funcionamento em ciclos perfeitamente sincronizados. A figura 2.2 ilustra a disposição das duas colunas paralelas, no processo.

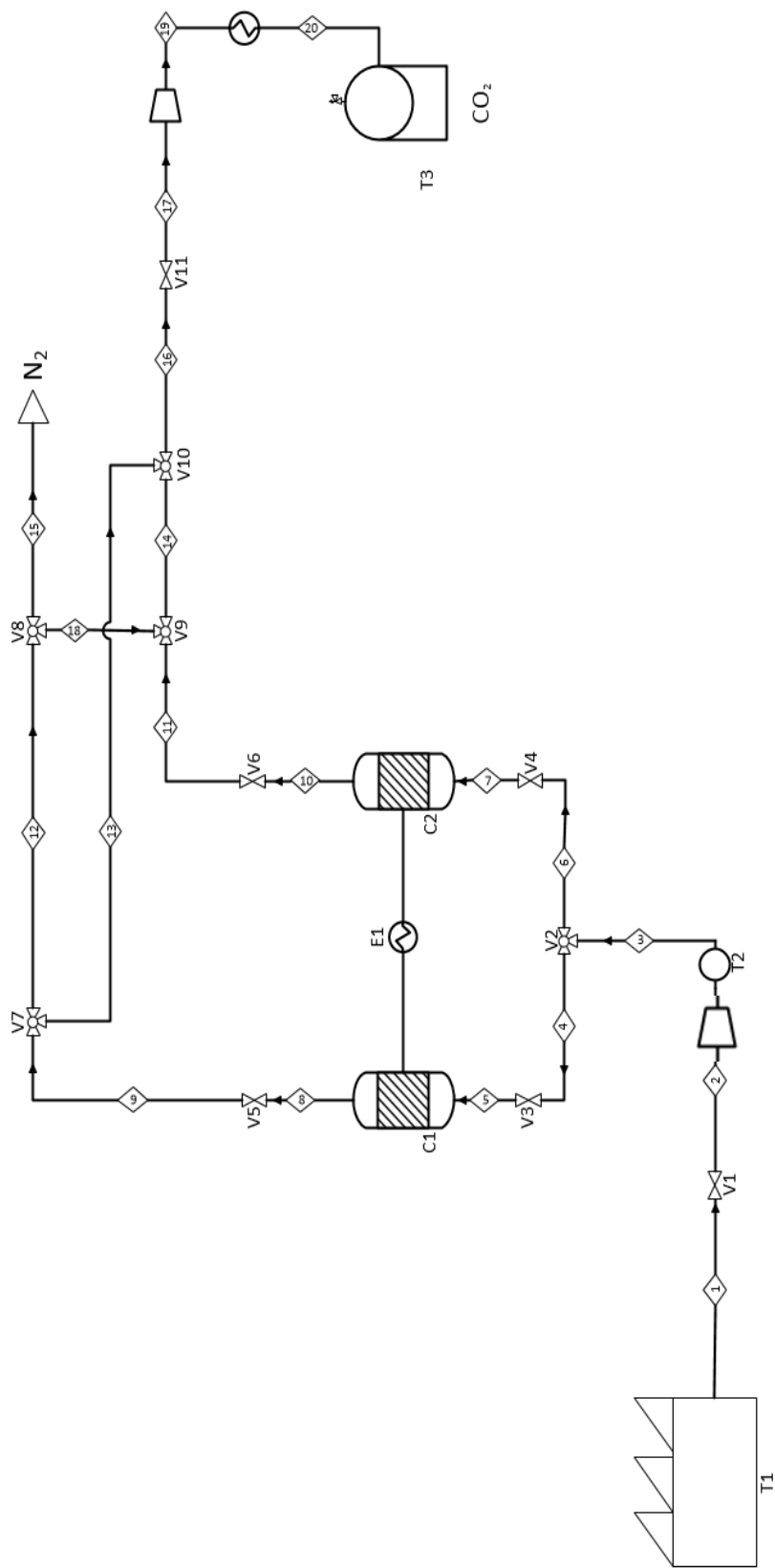


Figura 2. 1 – Diagrama do processo de PSA aplicado ao caso da SECIL-Outão;

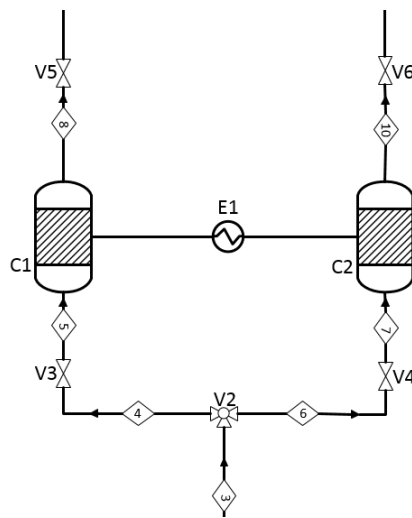


Figura 2. 2 – Esquema do sistema de duas colunas de Adsorção;

O processo de adsorção é composto por 4 etapas: (1) Alimentação à coluna; (2) Pressurização e Adsorção; (3) Purga; (4) Despressurização e Regeneração. ^{37,40,42}

1. Alimentação: Alimentação do efluente gasoso resultante da produção de cimento à coluna de adsorção. A alimentação é realizada a uma coluna de cada vez, não havendo alimentação simultânea das mesmas;
2. Pressurização e Adsorção: enquanto a coluna é alimentada, a válvula de saída desta é fechada e a acumulação de gás de alimentação juntamente com o aumento da pressão interna da coluna, potencia a adsorção do gás de maior afinidade, neste caso o CO₂;
3. Purga: Após se atingir a pressão máxima estabelecida, a alimentação é fechada e, após um determinado tempo, a válvula de saída é aberta. A diferença de pressão entre o interior e o exterior da coluna provoca uma movimentação do gás não adsorvido, N₂, para o exterior, sendo este purgado;
4. Despressurização e Regeneração: Ao abrir a válvula de saída, e com a libertação do gás não adsorvido, a pressão dentro da coluna vai diminuir e com a sua diminuição dá-se a libertação do gás adsorvido. Esta desadsorção corresponde à regeneração do material adsorvente;

É importante salientar que a etapa 1 e 3 são etapas opostas, assim como as etapas 2 e 4. No caso das etapas 2 e 4 é, ainda, relevante, mencionar que os seus tempos de ciclos são idênticos, ou seja:

$$t_{ads} = t_{desads} \quad (17)$$

Durante a etapa 2, há libertação de calor, uma vez que há compressão de uma corrente gasosa e que o processo de adsorção é um processo exotérmico. Por outro lado, durante a etapa 4 existe um déficit de calor.

Devido ao processo ser cíclico, é possível assumir um processo isotérmico, à temperatura constante de 25°C, 298,15K. Esta assunção pode ser conseguida, teoricamente, através da integração energética entre as duas colunas, aproveitando o calor libertado numa para alimentar à outra coluna, e mantendo o processo a temperatura aparentemente constante. Por outro lado, o azoto presente na corrente pode funcionar como balastro para o calor libertado, contribuindo para um gradiente de temperatura no ciclo desprezável.

A saída dos gases das colunas de adsorção tem que ser realizada de forma controlada. O N₂, quando purgado, sai à pressão máxima de adsorção numa determinada concentração. Com a despressurização da coluna, o CO₂ adsorvido começa a libertar-se, como mencionado, e a concentração de N₂ diminui. A corrente necessita ser controlada de modo a que, quando a concentração máxima de CO₂ admitida é atingida, as válvulas (V7 e V9) fecham para a saída de corrente de expulsão de gases (12 e 18) e abrem para a corrente de armazenamento de CO₂ (13 e 14). O N₂ purgado é libertado para a atmosfera com concentrações de CO₂ bastante mais reduzidas que inicialmente. O CO₂ é armazenado em tanques especializados, às condições ideais.

2.1. *Balanço ao Processo*

O dimensionamento do sistema PSA tem como ponto de partida as emissões de 2015, já referidas, de CO₂: 1.050.000 t/ano, provenientes de um processo em modo contínuo 24h por dia, o ano inteiro.

2.1.1. *Balanço Global*

Assumindo o processo global, verifica-se que existe uma entrada, *corrente 1*, e duas saídas, *correntes 15 e 20*. Desta forma é possível realizar um balanço global ao processo através dos pressupostos estabelecidos anteriormente de pureza e recuperação.

De um modo global, o sistema encontra-se em estado estacionário, não havendo acumulação nem reações.

$$\textit{Entradas} = \textit{Saídas} \quad (18)$$

Ou seja.

$$\textit{Corrente}_1 = \textit{Corrente}_{15} + \textit{Corrente}_{20} \quad (19)$$

Por forma a obter um caudal horário médio, assume-se que o processo de produção opera em modo contínuo, 365 dias por ano e 24 horas por dia. Ou seja, 119,863 t/h, ou 119.863 kg/h, de CO₂.

Considerando as massas molares de CO₂ e N₂, 44,009 g/mol e 28,014 g/mol respetivamente, o caudal molar de dióxido de carbono é dado por:

$$F_{1\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{CO}_2}}{PM_{\text{CO}_2}} \quad (20)$$

Obtendo-se um caudal de 2.723,6 kmol/h. Assumindo a idealidade dos gases, a fração volumétrica corresponde à fração molar, pelo que o caudal de N₂ é dado por:

$$F_{1\text{N}_2} = \frac{y_{\text{N}_2}}{y_{\text{CO}_2}} \times F_{\text{CO}_2} \quad (21)$$

do qual resulta um caudal de 10.894,4 kmol/h, sendo que o caudal total é dado pela soma dos dois caudais calculados, 13.618 kmol/h.

O caudal volumétrico é determinado através da relação entre o caudal molar à entrada e a densidade molar da mistura, às condições de entrada:

$$Q_1 = \frac{F_1}{\rho_{\text{mistura}}} \quad (22)$$

Através da ferramenta *AspenPlus*, simulando um tanque com a mesma alimentação às condições operatórias definidas, verificou-se que a 25°C e 1 bar, a mistura apresenta uma densidade molar de 0,0403 mol/dm³ ou uma densidade de 1,259 g/dm³, resultando num caudal volumétrico de 337.579,2 m³/h, ou 93,8 m³/s.

A consideração da recuperação e da pureza permite determinar a quantidade de CO₂ que é adsorvida e a quantidade de CO₂ que irá ser purgada juntamente com o inerte N₂ na corrente 15. A quantidade de gás que é recuperada é dada por:

$$CO_{220} = Y_{\text{CO}_2} \times F_{1\text{CO}_2} \quad (23)$$

Onde Y_{CO_2} corresponde à recuperação de CO₂.

Uma vez considerada uma recuperação de 92%, como referido anteriormente, à saída do sistema de separação encontram-se 2.505,7 kmol/h, ou numa base diária, 60.137,1 kmol/dia.

Considerando uma pureza de 95% na corrente de produto, a quantidade de N₂ nessa corrente é dada pela expressão:

$$N_{220} = \left(\frac{5}{95}\right) CO_{220} \quad (24)$$

O caudal de N₂ presente na corrente de produto é 131,9 kmol/h. O caudal total é dado pela soma dos caudais dos gases e é igual a 2.637,6 kmol/h, ou 63.302,3 kmol/dia.

Todo o restante CO₂ e N₂ são purgados e libertados. Num caudal total de 10.980,4 kmol/h, onde 98% corresponde ao N₂.

O balanço global final verifica a estacionariedade do sistema e é representado na tabela 2.3 que se segue.

Tabela 2. 3 – Balanço global ao processo, entradas e saídas;

Corrente	Entrada ₁	Saída ₁₅₊₂₀
F (kmol/h)	13.618	1.3618
F_{CO_2} (kmol/h)	2.723,6	2.723,6
F_{N_2} (kmol/h)	10.894,4	10.894,4

2.1.2. Balanço às correntes

Os caudais molares referentes às correntes do processo são descritos na tabela 2.4.

Tabela 2. 4 – Balanço às correntes do processo;

Corrente	1	2	3	4	5	6	7	8 ₃
F (kmol/h)	13.618	13.618	13.618	13.618	13.618	13.618	13.618	10.980,4
F_{CO_2} (kmol/h)	2.723,6	2.723,6	2.723,6	2.723,6	2.723,6	2.723,6	2.723,6	217,9
F_{N_2} (kmol/h)	10.894,4	10.894,4	10.894,4	10.894,4	10.894,4	10.894,4	10.894,4	10.762,5
Corrente	8 ₄	9 ₃	9 ₄	10 ₃	10 ₄	11 ₃	11 ₄	12
F (kmol/h)	2.637,6	10.980,4	2.637,6	10.980,4	2.637,6	10.980,4	2.637,6	10.980,4
F_{CO_2} (kmol/h)	2.505,7	217,9	2.505,7	217,9	2.505,7	217,9	2.505,7	217,9
F_{N_2} (kmol/h)	131,9	10.762,5	131,9	10.762,5	131,9	10.762,5	131,9	10.762,5
Corrente	13	14	15	16	17	18	19	20
F (kmol/h)	2.637,6	2.637,6	10.980,4	2.637,6	2.637,6	10.980,4	2.637,6	2.637,6
F_{CO_2} (kmol/h)	2.505,7	2.505,7	217,9	2.505,7	2.505,7	217,9	2.505,7	2.505,7
F_{N_2} (kmol/h)	131,9	131,9	10.762,5	131,9	131,9	10.762,5	131,9	131,9

Entenda-se pelos índices 3 e 4 nas correntes 8, 9 10 e 11, as correntes à saída da coluna durante as etapas 3 e 4, respetivamente, da adsorção.

A entrada e saídas do processo são representadas de seguida na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Balanço às correntes de entrada e saídas;

Corrente	Entrada ₁	Saída ₁₅	Saída ₂₀
F (kmol/h)	13.618	10.980,4	2.637,6
F_{CO_2} (kmol/h)	2.723,6	217,9	2.505,7
F_{N_2} (kmol/h)	10.894,4	10.762,5	131,9
P (bar)	1	5	1
T (°C)	25	25	20

2.1.3. Funcionamento das válvulas

Uma vez que o processo funciona em ciclos, a interação de trabalho entre as duas colunas e o controlo das correntes de produto é efetuada através de um sistema de válvulas em funcionamento dinâmico.

Considerando o diagrama de processo em anexo. Considerando, ainda, que no instante $t = 0$ s a coluna 1 encontra-se na *etapa 1 – Alimentação* – enquanto a coluna 2 se encontra na *etapa 3 – Purga*.

A seguinte tabela representa o funcionamento dinâmicos das válvulas ao longo das fases do ciclo. Compreende-se por fase, o conjunto de etapas das duas colunas em simultâneo.

Considera-se a existência de 4 fases:

Fase 1 – C1 na etapa 1 e C2 na etapa 3;

Fase 2 – C1 na etapa 2 e C2 na etapa 4;

Fase 3 – C1 na etapa 3 e C2 na etapa 1;

Fase 4 – C1 na etapa 4 e C2 na etapa 2;

Tabela 2. 6 – Representação do funcionamento dinâmico das válvulas durante o ciclo de adsorção/desadsorção;

VÁLVULA	FASE 1	FASE 2	FASE 3	FASE 4
V1	Aberta	Aberta	Aberta	Aberta
V2	Aberta para C1	Aberta para C1	Aberta para C2	Aberta para C2
V5	Fechada	Fechada	Aberta	Aberta
V6	Aberta	Aberta	Fechada	Fechada
V7	Fechada	Fechada	Aberta para 12	Aberta para 13
V8	Aberta	Fechada	Aberta	Fechada
V9	Aberta para 18	Aberta para 14	Fechada	Fechada
V10	Fechada	Aberta	Fechada	Aberta

As restantes válvulas no diagrama atuam com válvulas de controlo ao processo, não apresentando influência sobre o mecanismo dinâmico em torno do sistema de adsorção.

2.2. Dimensionamento

No âmbito do dimensionamento do sistema PSA foram considerados 3 tempos de ciclos em que a coluna está a ser alimentada e ocorre a adsorção: 3 minutos, 5 minutos e 10 minutos. A tabela 2.7 apresenta os valores de quantidade alimentada em cada ciclo.

Tabela 2. 7 – Quantidade total, de CO₂ e de N₂ para cada tempo de ciclo;

$t_{Ciclo} (min)$	3	5	10
$t_{Ciclo} (h)$	0,050	0,083	0,167
$n_T (kmol)$	681	1135	2270
$n_{CO_2} (kmol)$	136	227	454
$n_{N_2} (kmol)$	545	908	1816

Apesar do sistema de encontrar no estado gasoso, o dimensionamento é realizado com base em caudais molares devido à sensibilidade de sistemas gasoso a variações de pressão, condição inerente aos modelos PSA.

2.2.1. Alimentação

À entrada do sistema de adsorção é necessário regularizar o caudal de alimentação após compressão. A saída de gases efluentes da instalação fabril é contínua pelo que a alimentação ao processo é, também ela, contínua.

Para fins da regularização de caudal, considerou-se que o caudal requer 1 segundo para estabilização total. Pelo que o volume do tanque é dado pela expressão (29).

$$V_{T_2} = t_{reg} \times Q_V \quad (25)$$

Para o caudal de alimentação de 93,8 m³/s e um tempo de 1 segundo, o $V_{T_{reg}}$ apresenta um valor de 93,8 m³.

Considerando um volume em excesso, por questões de segurança, de 10%:

$$V_{T_{reg\ exc}} = 1,1V_{T_{reg}} \quad (26)$$

Os volumes obtidos são apresentados na tabela 2.8.

Tabela 2. 8 – Volume do tanque de regulação de caudal de alimentação.

$V_{T_{reg}} (m^3)$	93,8
$V_{T_{reg\ exc}} (m^3)$	108,1

2.2.2. Armazenagem de CO₂

A armazenagem da mistura de CO₂ é realizada considerando a recuperação e a pureza definida anteriormente, e corresponde à armazenagem da corrente 20. A armazenagem de um gás requer especial atenção devido à sua baixa densidade e, conseqüente, elevado volume. Um requisito comum é a utilização do mínimo de espaço possível, o que no estado gasoso seria incomportável. Por esse motivo, o armazenamento da mistura gasosa deve ser feito no estado liquefeito. Uma vez que se trata de uma mistura gasosa em estado liquefeito, significa que esta deve ser armazenada sob uma determinada temperatura e pressão, sendo importante definir qual o tipo de equipamento mais apropriado para a sua armazenagem.

As esferas de *Horton* são especialmente concebidas para gases, uma vez que a sua geometria esférica permite uma melhor e uniforme distribuição das pressões internas. Foi considerada uma base diária de mistura gasosa para o dimensionamento do equipamento, estando os valores tabelados na tabela 2.9.

Tabela 2. 9 – Caudal diário de alimentação aos tanques de armazenagem;

Caudal	
F_{CO_2} (kmol/dia)	60.137,1
F_{N_2} (kmol/dia)	3.165,1
F (kmol/dia)	63.302,3

Por motivos de segurança, a determinação das condições ideais de armazenagem foi realizada tendo em consideração que qualquer tanque cujo conteúdo seja um gás liquefeito sob altas pressões deve apresentar uma percentagem do seu volume direcionada para a fase gasosa. De forma que:

$$V_T = V_G + V_L \quad (27)$$

Ou seja, deve ser considerada a existência de um equilíbrio de fases no seu interior sendo este representado pela expressão:

$$z_F F = x_i L + y_i G \quad (28)$$

Onde z_F corresponde à fração do componente i na mistura, x_i corresponde à fração do componente i na fase líquida e y_i corresponde à fração do componente i na fase gasosa. E F , L e G correspondem à corrente de alimentação, fase líquida e fase gasosa, respetivamente.

Uma fração de fase gasosa aceitável encontra-se em torno de 10% do volume total. Através da ferramenta *AspenPlus*, considerando o método NRTL – considera o modelo dos gases perfeitos e a lei de Henry – é possível observar o comportamento da mistura final em diversas condições e identificar qual as condições que melhor se aplicam.

Por forma a facilitar a manutenção das possíveis esferas de *Horton*, estabeleceu-se fixa a temperatura, por ser menos complexo o seu controlo. A temperatura de armazenagem escolhida foi de 20°C. Sabendo que a 20°C, a pressão de equilíbrio do CO₂ puro é de aproximadamente 60 bar,⁵⁴ fez-se variar a pressão de 60 a 100 bar, tendo em consideração a mistura com um $z_F = 0,95$.

As curvas de equilíbrio a várias pressões encontram-se em anexo ^A. Das curvas obtida, identificou-se a pressão de 80 bar como sendo a pressão mais indicada para armazenar a mistura final de CO₂ à temperatura de referida.

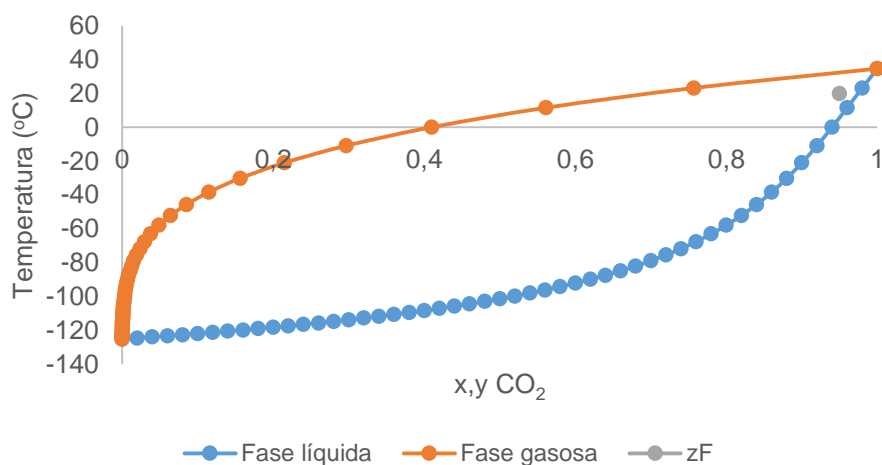


Gráfico 2. 2 – Gráfico de T-x,y de CO₂ à pressão constante de 80 bar;

O gráfico 2.2 representa a curva de equilíbrio nas condições indicadas anteriormente, onde a fase de vapor corresponde a cerca de 9% do volume total. A ferramenta *AspenPlus* determina, ainda, as frações de cada componente em cada fase. Teoricamente, estes valores poderiam ser determinados pela regra da Alavanca. A tabela 2.10 apresenta as frações de cada fase no volume e as respetivas composições em CO₂ e N₂.

Tabela 2. 10 – Frações de vapor e líquido no volume total e respetivas frações de CO₂ e N₂;

Volume Total		Fase gasosa		Fase líquida	
Fração de vapor	9%	y_{CO_2}	70%	x_{CO_2}	97%
Fração de líquido	91%	y_{N_2}	30%	x_{N_2}	3%

A simulação foi realizada para um caudal molar horário, tendo sido obtido um caudal volumétrico de 218,3 m³/h. O volume total ao fim de um dia é dado por:

$$V_{diário} (m^3) = 24h \times Q_{V \text{ horário}} \quad (29)$$

O volume liquefeito obtido para um dia foi de 5.238,6 m³.

Considerando o volume de uma esfera, dado pela expressão matemática:

$$V_{esfera} = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad \therefore \quad r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}V_{esfera}} \quad (30)$$

É possível representar uma relação entre o número de esferas de *Horton* necessárias para armazenar o produto numa base diária e as duas dimensões, que se encontra apresentada na tabela 2.11.

Tabela 2. 11 – Variação do volume e dimensões das esferas de Horton com o número de esferas a usar;

Número de esferas	Volume esfera (m ³)	Raio esfera (m)	Diâmetro esfera (m)
1	5.239	10,8	21,55
2	2.619	8,6	17,10
3	1.746	7,5	14,94
4	1.310	6,8	13,57
5	1.048	6,3	12,60
6	873	5,9	11,86
7	748	5,6	11,26
8	655	5,4	10,77
9	582	5,2	10,36
10	524	5,0	10,00

2.2.3. Coluna de Adsorção

A determinação das dimensões das colunas de adsorção, depende da quantidade de adsorvente necessária à captura do CO₂, que por sua vez depende das características do material escolhido.

De entre a ampla gama de materiais disponíveis comercialmente, foram considerados 3 adsorvente para o processo: zeólito 13X, *PILC Zr-Wyoming* e *PILC Al-Wyoming* (*Zr_w* e *Al_w*). A consideração foi feita por se tratarem de materiais com um bom desempenho tanto a nível de adsorção como de regeneração, em relação ao CO₂.^{45,46,52}

2.2.3.1. Capacidade de Trabalho

Parte fundamental do dimensionamento de um modelo de adsorção provém do estudo do comportamento e interação entre o material adsorvente e as espécies envolvidas, sendo essa relação descrita pela isotérmica de adsorção. O que permite determinar a capacidade de trabalho de um dado material.

A capacidade de trabalho corresponde à quantidade exata que um material pode adsorver numa dada gama de pressões de trabalho, permitindo identificar o potencial adsorvente dos materiais e como estes se comportam na etapa de regeneração.

A capacidade é dada pela diferença entre a quantidade adsorvida à pressão de adsorção – máxima – e a quantidade adsorvida à pressão de regeneração – mínima.

$$q_w = q_{P \text{ máx}} - q_{P \text{ min}} \quad (31)$$

Por forma a determinar a capacidade de trabalho de cada material proposto é necessária a formulação das isotérmicas referentes a cada um dos mesmos. Para esse efeito foram usados os dados determinados em trabalhos anteriores. Os dados relativos zeólito 13X foram retirados de *Cavaneti et al.*⁵² Por seu lado, os dados usados para a determinação das isotérmicas ^B pertencentes às PILCs foram retirados de *Pires et al.*⁴⁶.

A isotérmica de adsorção é dada pela relação entre a pressão, *P*, e a quantidade adsorvida, *q*. os gráficos 2.3, 2.4 e 2.5 descrevem as isotérmicas dos 3 materiais em relação ao CO₂ e ao N₂.

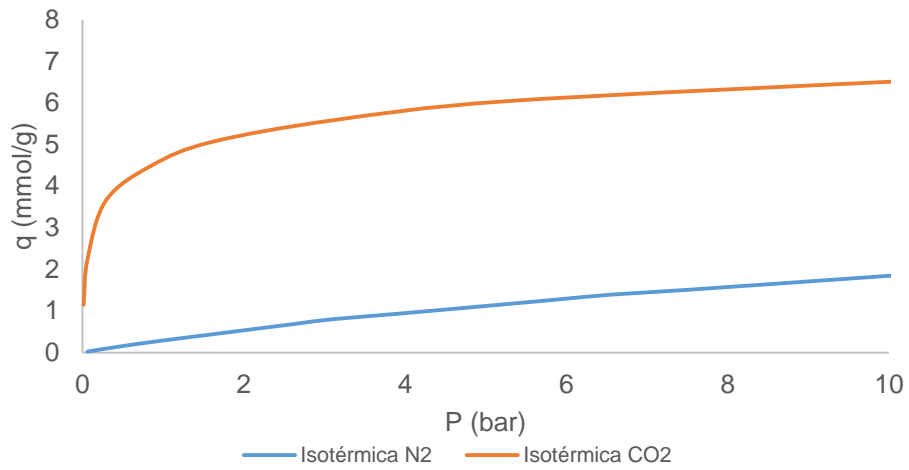


Gráfico 2.3 – Representação gráfica da isotérmica de adsorção experimental do zeólito 13X;

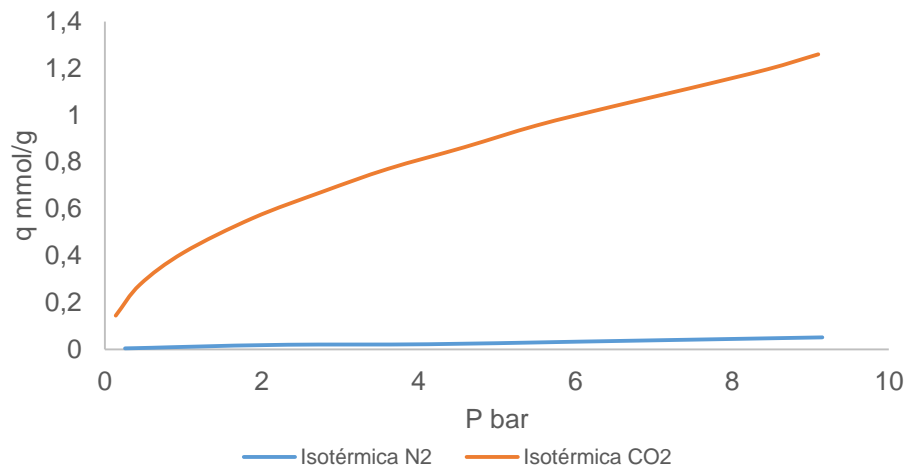


Gráfico 2.4 – Representação gráfica da isotérmica de adsorção experimental da PILC ZrW;

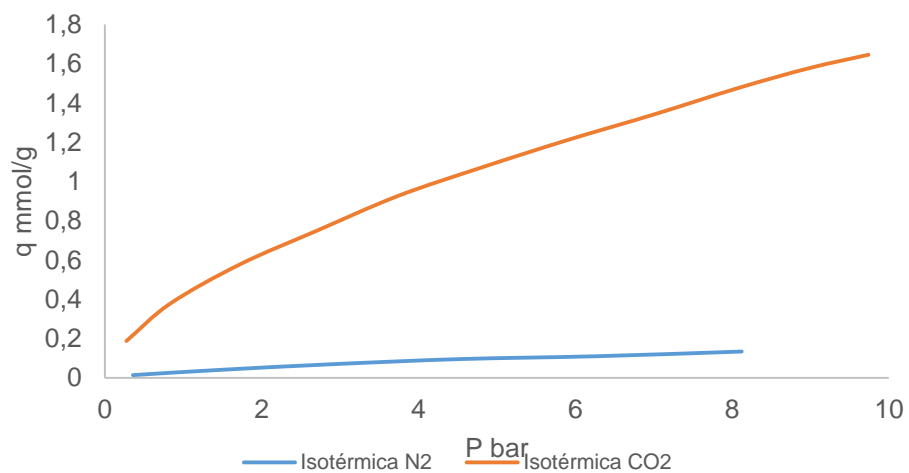


Gráfico 2.5 – Representação gráfica da isotérmica de adsorção experimental da PILC AlW;

A partir da observação gráfica e do tratamento dos dados recolhidos, assumiu-se que as isotérmicas experimentais podem ser descritas pela isotérmica de Langmuir. Este modelo é uma isotérmica favorável e de tipo I, baseando-se nos seguintes pressupostos:

- A adsorção dá-se em monocamada;
- As forças de adsorção entre as espécies envolvidas são desprezáveis;
- A adsorção apenas tem lugar quando há contacto entre o gás e a superfície do material;
- O processo é reversível;

A isotérmica de *Langmuir* é dada pela expressão (9), descrita no cap1.3.3.2 e aqui revista.

$$q = \frac{q_m KP}{1 + KP} \quad (9)$$

Onde q_m corresponde à capacidade máxima de adsorção do material em relação a uma determinada espécie. Corresponde ao ponto de saturação da monocamada. K corresponde à constante de equilíbrio e representa o comportamento do adsorvente em condições de pressões baixas. Os parâmetros q_m e K são considerado empíricos e a sua determinação é realizada através do ajuste dos dados de adsorção.^B

Os gráficos 2.6, 2.7 e 2.8 que se seguem representam o ajuste final entre os valores experimentais e os valores calculado através dos parâmetros anteriores.

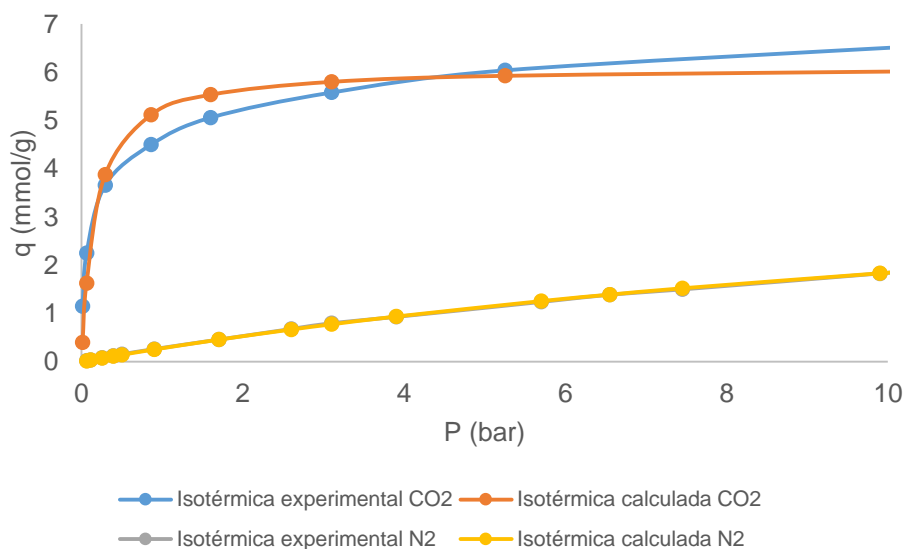


Gráfico 2.6 – Comparação entre a isotérmica experimental e a isotérmica calculada do zeólito 13X, em relação ao CO_2 e ao N_2 ;

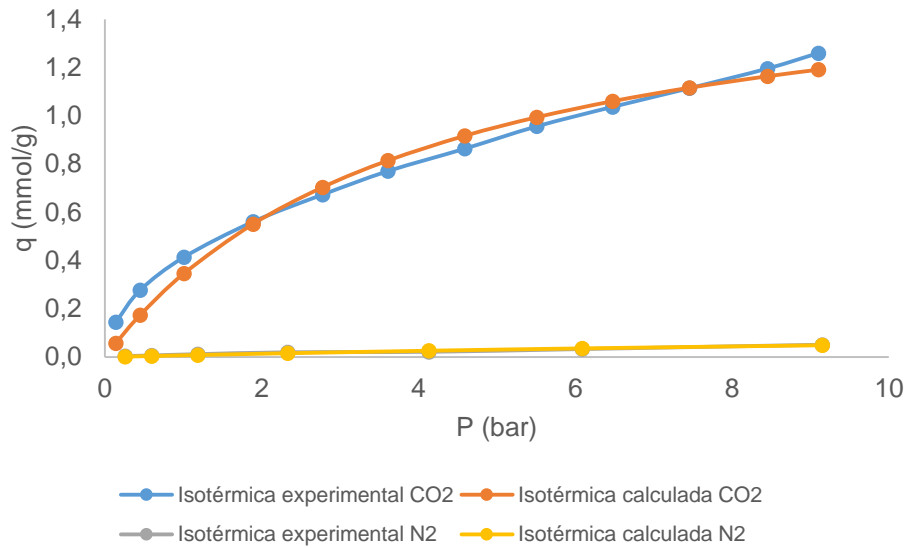


Gráfico 2. 7 – Comparação entre a isotérmica experimental e a isotérmica calculada da PILC Zr_W, em relação ao CO₂ e ao N₂;

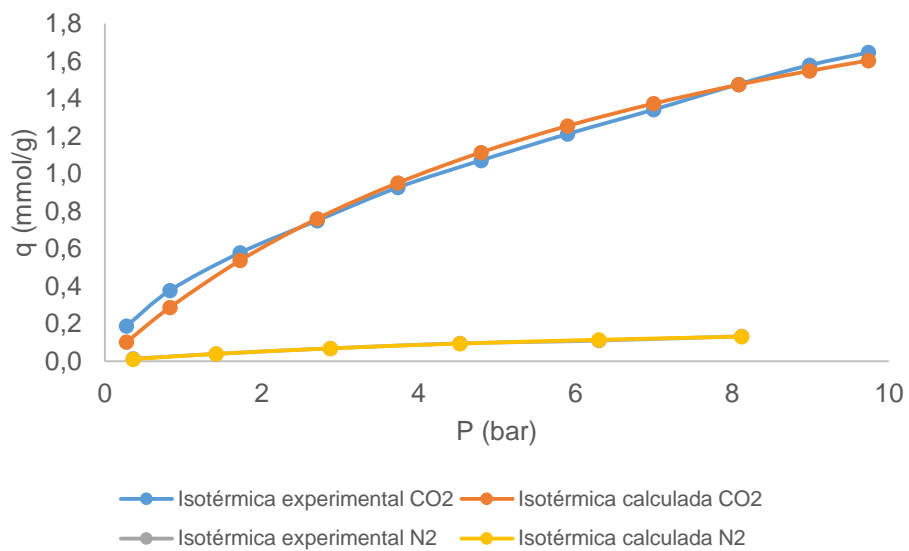


Gráfico 2. 8 – Comparação entre a isotérmica experimental e a isotérmica calculada da PILC Al_W, em relação ao CO₂ e ao N₂;

Após a determinação dos parâmetros, estes são aplicados à equação (11) e as isotérmicas do zeólito 13X, PILC Zr_W e PILC Al_W são obtidas.

Zeólito 13X:

$$CO_2: \quad q = \frac{7,358 \times 1,417P}{1 + 1,417P} \quad (32)$$

$$N_2: \quad q = \frac{5,652 \times 0,052P}{1 + 0,052P} \quad (33)$$

PILC Zr_w:

$$CO_2: q = \frac{1,712 \times 0,252P}{1 + 0,252P} \quad (34)$$

$$N_2: q = \frac{0,169 \times 0,045P}{1 + 0,045P} \quad (35)$$

PILC Al_w:

$$CO_2: q = \frac{2,797 \times 0,138P}{1 + 0,138P} \quad (36)$$

$$N_2: q = \frac{0,250 \times 0,125P}{1 + 0,125P} \quad (37)$$

A determinação da capacidade de trabalho dos materiais é realizada fazendo uso da equação (31), considerando um processo que opera entre 1 bar e 5 bar. A tabela 2.12 apresenta as capacidades de trabalho obtidas.

Tabela 2. 12 – Capacidade de trabalho de cada material em relação ao CO₂ e ao N₂, até 5 bar;

	CO ₂			N ₂		
	q _{1bar} (mmol/g)	q _{5bar} (mmol/g)	q _w (mmol/g)	q _{1bar} (mmol/g)	q _{5bar} (mmol/g)	q _w (mmol/g)
Zr _w	0,344	0,954	0,610	0,007	0,031	0,024
Al _w	0,339	1,141	0,802	0,029	0,100	0,071
13X	4,314	6,448	2,134	0,281	1,171	0,890

Graficamente, verifica-se que o zeólito 13X, a 5 bar, apresenta saturação da monocamada. No entanto, no caso das PILC, seria possível trabalhar acima de 5 bar e, conseqüentemente, aumentar a capacidade de trabalho das mesmas.

De forma análoga, considerando o processo a operar entre 1 e 10 bar, os valores encontram-se tabelados em 2.13.

Tabela 2. 13 – Capacidade de trabalho de cada material em relação ao CO₂ e ao N₂, até 10 bar;

	CO ₂			N ₂		
	q _{1bar} (mmol/g)	q _{10bar} (mmol/g)	q _w (mmol/g)	q _{1bar} (mmol/g)	q _{10bar} (mmol/g)	q _w (mmol/g)
Zr _w	0,344	1,225	0,881	0,007	0,052	0,045
Al _w	0,339	1,621	1,282	0,029	0,145	0,116

Verificando-se, no caso do CO₂, um aumento da capacidade de trabalho de 44,5% e 59,8% para o Z_{rW} e o Al_w, respetivamente.

Uma vez sendo possível a compressão da mistura gasosa até 10 bar utilizado as PILC, foram estudados dois casos:

Caso 1: Variação de pressão de trabalho entre 1 e 5 bar – considerando o zeólito e as PILC;

Caso 2: Variação de pressão de trabalho entre 1 e 10 bar – considerando apenas as PILC;

2.2.3.2. Adsorvente

As características físicas dos 3 materiais foram consideradas iguais entre si e correspondem ao zeólito 13X. Esta aproximação deve-se a vários fatores como a escassez de dados referentes às PILC, devido a se tratarem de materiais de enchimento de colunas e por motivos de facilidade de cálculo.

Sendo o zeólito 13X um material largamente comercializado e produzido através de uma vasta gama de matérias-primas, os valores assumidos representam a média dos valores apresentados em literatura^{42,56} sendo apresentados na tabela 2.14 de seguida.

Tabela 2. 14 – Valores característicos de adsorvente considerados;

$d_{\text{poro}} \text{ (nm)}$	6
ϵ_p	0,35
$S_g \text{ (m}^2\text{/g)}$	284,4
$d_{\text{partícula}} \text{ (mm)}$	4
$r_{\text{partícula}} \text{ (mm)}$	2
ϵ_e	0,5

Onde d_{poro} corresponde ao diâmetro do poro, ϵ_p corresponde à porosidade da partícula; S_g corresponde à área superficial da partícula, $d_{\text{partícula}}$ e $r_{\text{partícula}}$ corresponde ao diâmetro e raio da partícula, respetivamente, e ϵ_e corresponde à porosidade do leito.

Uma vez que os leitos das colunas são compostos na totalidade por material adsorvente, os parâmetros físicos destes correspondem aos parâmetros físicos do leito das colunas de adsorção. A determinação das características físicas do material foi realizada com base na literatura⁵³.

A densidade do sólido, densidade correspondente à partícula de adsorvente, é dada pela expressão:

$$S_g = 4 \frac{\varepsilon_p}{\rho_p d_p} \quad (38)$$

Por sua vez, a densidade de globo, ou densidade do leito, é descrita por:

$$\varepsilon_e = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (39)$$

A densidade cristalina, correspondendo à densidade da fase sólida do adsorvente, é dada por:

$$\rho_s = \frac{\rho_p}{1 - \varepsilon_p} \quad (40)$$

Substituindo os valores médios assumidos nas equações anteriores, foram obtidas as densidades apresentadas a tabela 2.15.

Tabela 2. 15 – Valores de densidade do material adsorvente;

ρ_p (g/dm ³)	820
ρ_b (g/dm ³)	410
ρ_s (g/dm ³)	1262

A determinação da densidade do material adsorvente é necessária no cálculo do volume do mesmo e, conseqüentemente, para o dimensionamento das colunas de adsorção.

2.2.3.3. Massa e Volume de Adsorvente

De um modo direto, a capacidade de trabalho permite a determinação da quantidade de material necessário para adsorver uma dada quantidade de dióxido de carbono. Considerou-se, para facilidade de cálculo, que a adsorção de N₂ é considerada desprezável, sendo o CO₂ adsorvido na totalidade pelo material escolhido.

$$M_{ads} = \frac{n_{CO_2}}{q_w CO_2} \quad (41)$$

Tabela 2. 16 – Massa de Adsorvente obtido para cada material em cada ciclo;

	n_{CO_2} (kmol)			q_w (kmol/t)	M_{ads} (t)		
	3 min	5 min	10 min		3 min	5 min	10 min
Zr _w				0,610	223	372	745
Al _w	136	227	454	0,802	170	283	566
13X				2,134	64	106	213

Os valores apresentados na tabela 2.16 dizem respeito a uma situação ideal, onde o caudal de gás a tratar seria constante. Como é visível no gráfico da evolução das emissões de CO₂ ao longo dos anos verifica-se que essa idealidade não é possível, pelo que se torna necessário

considerar um sobredimensionamento dos equipamentos. Este sobredimensionamento irá permitir que não haja conflitos nos equipamentos na presença de qualquer quantidade de efluente a tratar.

Para a determinação das dimensões das colunas de adsorção considerou-se um excesso em 10% de emissões de CO₂. A quantidade em excesso de CO₂ que é alimentada ao sistema é apresentada na tabela 2.17.

Tabela 2. 17 – Quantidade de CO₂ alimentada ao sistema de PSA considerando um excesso de 10%;

n_{CO_2} (kmol)		
3 min	5 min	10 min
150	250	499

Aplicando a equação (45) ao excesso de CO₂, as quantidades de adsorvente são determinadas e apresentadas nas tabelas 2.18 e 2.19.

Caso 1:

Tabela 2. 18 – Massa de Adsorvente para cada material, em cada ciclo, considerando um pressão de adsorção de 5 bar;

M_{Ads} (t)	3 min	5 min	10 min
Zr _w	246	410	819
Al _w	187	311	622
13X	70	117	234

Caso 2:

Tabela 2. 19 – Massa de Adsorvente para cada material, em cada ciclo, considerando um pressão de adsorção de 10 bar;

M_{Ads} (t)	3 min	5 min	10 min
Zr _w	170	283	567
Al _w	117	195	389

O aumento da capacidade de trabalho das PILC resulta numa diminuição da quantidade de adsorvente em 30,8% e 37,4% para a PILC Zr_w e Al_w, respetivamente. Esta diminuição era esperada, uma vez que pela definição de capacidade de trabalho, quanto maior o seu valor, maior a facilidade em adsorver uma determinada substância. Mantendo a quantidade de CO₂ na alimentação constante, e perante uma capacidade de trabalho maior, a massa de adsorvente obtida será, forçosamente, inferior à do caso 1.

O volume ocupado pelo adsorvente é dado pela expressão:

$$V_{ads} = \frac{M_{ads}}{\rho_p} \quad (42)$$

Tomando o valor determinado pela eq (42) como constante, os volumes ocupados pelas partículas de adsorvente referentes a cada material são determinados e apresentados nas tabelas 2.20 e 2.21.

Caso 1:

Tabela 2. 20 – Volume de Adsorvente para cada material, em cada ciclo, considerando um pressão de adsorção de 5 bar;

V_{Ads} (m ³)	3 min	5 min	10 min
Zr _W	300	499	999
Al _W	228	379	759
13X	86	143	285

Caso 2:

Tabela 2. 21 – Volume de Adsorvente para cada material, em cada ciclo, considerando um pressão de adsorção de 10 bar;

V_{Ads} (m ³)	3 min	5 min	10 min
Zr _W	207	345	691
Al _W	142	237	475

2.2.3.4. Dimensionamento da coluna

A ligação entre o volume de adsorvente necessário e o volume do leito de adsorção é realizada através da porosidade do mesmo, a partir da expressão:

$$V_{leito} = \frac{V_{ads}}{1 - \varepsilon_e} \quad (43)$$

O diâmetro e a altura do leito são determinados considerando o leito como uma geometria cilíndrica, cujo volume é descrito pela expressão matemática:

$$V_{leito} = A_{base} \times h_{leito} \quad (44)$$

Onde h é a altura do leito e A_{base} corresponde à secção de área do leito, sendo dada por:

$$A_{base} = \pi R_{leito}^2 = \pi \left(\frac{D}{2}\right)_{leito}^2 \quad (45)$$

Onde R e D correspondem ao raio e diâmetro do leito, respetivamente.

Para facilidade de cálculo, foi assumida a regra heurística para colunas:

$$h = 3D \quad \therefore \quad h_{leito} = 3D_{leito} \quad (46)$$

Substituindo a expressão (49) e (59) em (48) e rearranjando a expressão, é possível determinar o diâmetro do leito.

$$D_{leito} = \sqrt[3]{\frac{4}{3\pi} V_{leito}} \quad (47)$$

Que, por sua vez, a substituição do valor de D_{leito} na regra heurística permite a determinação da altura do leito, h_{leito} . As dimensões do leito para os 3 ciclos, encontram-se tabeladas nas tabelas 2.22, 2.23 e 2.24.

Tabela 2. 22 – Dimensões do leito para um ciclo de 3 minutos, considerando o 3 materiais;

	Caso 1			Caso 2	
	Z _{rw}	Al _w	13X	Z _{rw}	Al _w
V _{leito} (m ³)	599,1	455,1	171,1	414,6	284,8
D _{leito} (m)	6,3	5,8	4,2	5,6	4,9
H _{leito} (m)	19,0	17,3	12,5	16,8	14,8
A _{seção} (m ²)	31,5	26,2	13,7	24,7	19,2

Tabela 2. 23 – Dimensões do leito para um ciclo de 5 minutos, considerando o 3 materiais;

	Caso 1			Caso 2	
	Z _{rw}	Al _w	13X	Z _{rw}	Al _w
V _{leito} (m ³)	998,5	758,5	285,2	691,0	474,7
D _{leito} (m)	7,5	6,9	4,9	6,6	5,9
H _{leito} (m)	22,5	20,6	14,8	19,9	17,6
A _{seção} (m ²)	44,3	36,9	19,2	34,7	27,0

Tabela 2. 24 – Dimensões do leito para um ciclo de 10 minutos, considerando o 3 materiais;

	Caso 1			Caso 2	
	Z _{rw}	Al _w	13X	Z _{rw}	Al _w
V _{leito} (m ³)	1997,0	1517,1	570,4	1382,0	949,4
D _{leito} (m)	9,5	8,6	6,2	8,4	7,4
H _{leito} (m)	28,4	25,9	18,7	25,1	22,2
A _{secção} (m ²)	70,3	58,6	30,5	55,0	42,8

Um dos pressupostos referidos anteriormente diz respeito à adsorção desprezável de N₂, ou seja, apenas o CO₂ é adsorvido pelo material. O que implica que o N₂ acumula na coluna durante as etapas de alimentação e pressurização. Torna-se necessário acomodar o volume de gás não adsorvido até a sua libertação.

Considerou-se que o volume de N₂ fica acumulado no volume de vazios do leito e no volume de segurança do topo e base da coluna, onde não existe material adsorvente.

Uma vez que a pressão dentro da coluna aumenta e o gás é libertado durante a pressão máxima, o seu volume corresponde a essa pressão. A determinação do volume de N₂ acumulado é feita com base na densidade molar do gás a 5 bar e a 10 bar, para o caso 1 e caso 2 respetivamente, e apresentada na tabela 2.25.

Tabela 2. 25 – Densidade do N₂ a 5 e 10 bar;

ρ N ₂ (kmol/m ³) _{5 bar}	0,2017
ρ N ₂ (kmol/m ³) _{10 bar}	0,4034

Sabendo a quantidade de N₂ que é alimentado em cada ciclo, e sabendo que a quantidade de N₂ que acumula é independente do material adsorvente escolhido, é possível determinar o volume do mesmo, tabela 2.26.

Tabela 2. 26 – Volume de N₂ acumulado em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar;

V _{N₂} (m ³)	3 min	5 min	10 min
Caso 1	2701	4501	9002
Caso 2	1350	2251	4501

O volume de vazios no leito é dado pela expressão:

$$V_{vazios} = V_{leito} \times \varepsilon_e \quad (48)$$

Os valores obtidos pela equação (48) encontram-se tabelados de seguida, na tabela 2.27.

Tabela 2. 27 – Volume de vazios no leito em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr _w	Al _w	13X	Zr _w	Al _w
V _{vazios leito} (m ³) 3 min	299,6	227,6	85,6	207,3	142,4
V _{vazios leito} (m ³) 5 min	499,3	379,3	142,6	345,5	237,3
V _{vazios leito} (m ³) 10 min	998,5	758,5	285,2	691,0	474,7

A diferença entre o volume de N₂ e o volume de vazios no leito corresponde ao volume ocupado pelo topo e pela base da coluna.

$$V_{\text{Topo e Base}} = V_{T N_2} - V_{\text{vazios}} \quad (49)$$

A tabela 2.28 apresenta os valores obtidos pela equação (49).

Tabela 2. 28 – Volume total de topo e base da coluna em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr _w	Al _w	13X	Zr _w	Al _w
V _{Topo e Base} (m ³) 3 min	2401,1	2473,1	2615,1	1143,0	1207,9
V _{Topo e Base} (m ³) 5 min	4001,8	4121,8	4358,4	1905,0	2013,2
V _{Topo e Base} (m ³) 10 min	8003,6	8243,6	8716,9	3810,1	4026,4

Assumindo que o topo e a base da coluna apresentam dimensões idênticas. Nesse sentido o volume do topo e da base corresponde a metade do volume determinado. Dessa forma, sabendo que o diâmetro do leito corresponde ao diâmetro do topo e base e considerando uma geometria aproximadamente cilíndrica, é possível determinar a altura de coluna reservada à acumulação de N₂ e a altura total da coluna, tendo em mente os dois casos. Os valores são apresentados na tabela 2.29.

Tabela 2. 29 – Altura total da coluna em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr _w	Al _w	13X	Zr _w	Al _w
H _{Coluna} (m) 3 min	95,2	111,6	203,8	63,2	77,7
H _{Coluna} (m) 5 min	112,8	132,3	241,6	74,9	92,2
H _{Coluna} (m) 10 min	142,2	166,7	304,4	94,3	116,1

De notar que, relativamente ao zeólito 13X, este apresentava a menor altura de leito. No entanto, após determinação da altura extra de acomodação do N₂, a altura de coluna usando este material passou a ser a mais elevada. Este efeito deve-se à maior adsorvidade do zeólito, quando comparado com os restantes materiais, conferindo a necessidade de uma altura de leito mais reduzida. Uma vez que o leito é mais reduzido, também o volume de vazios disponível é inferior.

Dado que o volume de N_2 é constante e transversal a qualquer material, este necessita de um maior volume extra para a sua acumulação. Por outro lado, devido à heurística adotada, o diâmetro das colunas preenchidas com zeólito é mais pequeno, revendo-se numa altura maior para o mesmo volume. A altura da coluna de zeólito pode ser reduzida através da manipulação do diâmetro da mesma.

De um modo geral, as dimensões finais estão descritas na tabela 2.30.

Tabela 2. 30 – Dimensões finais de altura e diâmetro de coluna em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr _w	Al _w	13X	Zr _w	Al _w
H _{Coluna} (m) 3 min	95,2	111,6	203,8	63,2	77,7
D _{Coluna} (m) 3 min	6,3	5,8	4,2	5,6	4,9
H _{Coluna} (m) 5 min	112,8	132,3	241,6	74,9	92,2
D _{Coluna} (m) 5 min	7,5	6,9	4,9	6,6	5,9
H _{Coluna} (m) 10 min	142,2	166,7	304,4	94,3	116,1
D _{Coluna} (m) 10 min	9,5	8,6	6,2	8,4	7,4

Comparando a aplicação das *PILC* no caso 1 e 2, é visível o efeito do aumento da pressão de adsorção, verificando-se uma diminuição acentuada das dimensões das colunas. Tomando como exemplo o ciclo mais curto de 3 minutos, o aumento da pressão final e, conseqüentemente, da capacidade de trabalho dos materiais, reviu-se numa diminuição em 34% e 30% na altura da coluna, para o Zr_w e Al_w respetivamente, e num decréscimo de 12% e 14% do diâmetro da coluna, para o Zr_w e Al_w respetivamente.

É necessário ter em consideração que na realidade não é possível a implementação de uma coluna com as dimensões apresentadas na tabela 2.30, uma coluna de adsorção apresenta, em média, uma altura máxima de 8-9 m pelo que a diminuição das dimensões das colunas passa por duas opções: em primeiro a implementação de um maior número de colunas de adsorção em vez das iniciais duas colunas – esta medida permite a divisão do caudal de alimentação por um sistema de multi colunas que, devido ao caudal mais reduzido, conduzirá a colunas de dimensões mais reduzidas; em segundo um sistema de alívio de N_2 no interior da coluna – como é visível comparando os valores das tabelas 2.22-24 e a tabela 2.29 verifica-se que a presença de N_2 no seu interior é o grande responsável pelas elevadas dimensões das colunas, pelo que seria possível durante a pressurização que o azoto não adsorvido seja libertado ao longo do processo de adsorção. Esta medida implica um controlo apertado da composição do N_2 libertado por forma a não perder CO_2 durante a sua purga, uma vez que a libertação do N_2 provoca uma redução na pressão interna da coluna e conseqüente desadsorção.

2.3. Caso Real – “Real Case Scenario (RCS)”

Os valores apresentados anteriormente, correspondem a um cenário ideal, onde todo o caudal de efluentes pode ser tratado e os equipamentos dimensionados nesse sentido não apresentam qualquer obstáculo de implementação, tais como disponibilidade de espaço e de capital para investimento. É considerado o melhor caso – *Best Case Scenario* (BCS).

Na realidade, a implementação de um projeto industrial é aplicada em etapas e de acordo com expectativas mais realistas. O tratamento da totalidade das emissões implicaria a instalação de equipamentos altamente volumosos e, também, tanques de armazenagem de dimensões consideráveis em grandes quantidades. Do ponto de vista logístico a consideração BCS requereria altos custos e uma elevada área disponível para construção.

Por outro lado, a armazenagem enfrentaria outro obstáculo, dizendo respeito ao escoamento do produto. O seu dimensionamento foi realizado com base numa acumulação diária, por si só já volumoso, necessitando de ser escoado diariamente na sua totalidade. Esta hipótese depende de vários fatores externos facilmente inconstantes, como o mercado para CO₂ ou atrasos de distribuição.

Dessa forma, da consideração inicial de 1.050.000 t CO₂ emitido, correspondente à produção total de CO₂ anual e para uma instalação a operar 365 dias por ano, 24 horas por dia, consideram-se as seguintes atualizações:

- As emissões correspondem a uma instalação que opera em modo contínuo diariamente, mas com um funcionamento de 300 dias por ano;
- As emissões consideradas são relativas apenas a um dos fornos e correspondem a 600 000 t de CO₂ anuais, 57% das emissões iniciais;
- Apenas 10% das emissões de CO₂ irão ser sujeitas a tratamento e recuperação;
- As proporções consideradas inicialmente mantêm-se idênticas;

Como é de esperar, os gases efluentes são emitidos em conjunto, sendo comum a junção dos gases que posteriormente são expelidos para a atmosfera. No caso real apenas se pretende capturar 10% das emissões de CO₂ referentes a um dos fornos, pelo que é necessário a separação do respetivo caudal à saída do forno, antes dos gases serem emitidos. Propõe-se como solução a implementação de uma bifurcação à saída do forno em causa, controlada por válvulas que permitam que o caudal direcionado para o tratamento corresponda aos 10% de CO₂ emitidos pelo forno.

Antes de proceder ao dimensionamento real, o caudal real de alimentação deve ser determinado.

Especifica-se que se pretende recuperar 10% de 600.000 t de CO₂ emitidas, correspondendo a 60.000 t de CO₂ recuperado. Tomando em consideração que o processo apresenta uma recuperação de CO₂ de 92%, a alimentação de CO₂ às colunas é de 65.217,4 t, correspondendo a um caudal de mistura gasosa, nas condições definidas, de 1.029,1 kmol/h. Considerando a

alimentação no BCS, de 13.618 kmol/h, define-se um coeficiente de conversão, dado pelos caudais de alimentação, que permite escalar os equipamentos à realidade. O coeficiente é dado por: ^D

$$coef_{convers\tilde{a}o} = \frac{F_{real}}{F_{inicial}} \quad (50)$$

E toma o valor de 0,0756.

O novo balanço à entrada e saídas do processo é dado pela tabela 2.30.

Tabela 2. 31 – Balanço às correntes de entrada e saídas, considerando o caso real;

Corrente	Entrada ₁	Saída ₁₅	Saída ₂₀
F (kmol/h)	1029,1	829,8	199,3
F_{CO_2} (kmol/h)	205,8	16,5	189,4
F_{N_2} (kmol/h)	823,3	813,3	10,0
P (bar)	1	5	1
T (°C)	25	25	20

2.3.1. Dimensionamento da coluna para RCS

Sabendo que o volume do leite da coluna é proporcional ao caudal de alimentação e que este se mantém com a composição definida no BCS, os volumes de leite no RCS podem ser determinados com base no mesmo coeficiente de conversão.

Tabela 2. 32 – Volume de leite em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando o caso real;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr_w	Al_w	13X	Zr_w	Al_w
V_{leito} (m ³) 3 min	45,3	34,4	12,9	31,3	21,5
V_{leito} (m ³) 5 min	75,5	57,3	21,6	52,2	35,9
V_{leito} (m ³) 10 min	150,9	114,6	43,1	104,4	71,7

Por outro lado, também o volume de N₂ no RCS é dado pelo coeficiente de conversão. Os valores encontram-se tabelados em 2.33.

Tabela 2. 33 – Volume de N₂ acumulado em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando o caso real;

V_{N_2} (m ³)	3 min	5 min	10 min
Caso 1	204	340	680
Caso 2	102	170	340

O volume de vazios do leito e o volume ocupado pelo N₂ não adsorvido é determinado de forma análoga ao BCS, pelo que as dimensões das colunas para o RCS são apresentadas de seguida, na tabela 2.34.

Tabela 2. 34 – Dimensões finais de altura e diâmetro de coluna em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando o caso real;

	Caso 1			Caso 2	
	Z _{rW}	Al _W	13X	Z _{rW}	Al _W
H _{Coluna} (m) 3 min	40,2	47,2	86,2	26,7	32,9
D _{Coluna} (m) 3 min	2,7	2,4	1,8	2,4	2,1
H _{Coluna} (m) 5 min	47,7	55,9	102,2	31,7	39,0
D _{Coluna} (m) 5 min	3,2	2,9	2,1	2,8	2,5
H _{Coluna} (m) 10 min	60,1	70,5	128,7	39,9	49,1
D _{Coluna} (m) 10 min	4,0	3,7	2,6	3,5	3,1

A aplicação da regra heurística, de $H = 3D$, às dimensões da coluna no BCS permitia manter algum equilíbrio entre a altura e o diâmetro da mesma. No caso do RCS verifica-se uma maior facilidade de manipulação das dimensões das colunas.

No BCS, as colunas preenchidas com zeólito 13X necessitavam de um volume livre de coluna muito elevado de modo a compensar o baixo volume de vazios no leito, e os diâmetros elevados. No RCS observa-se que seria possível um diâmetro de coluna maior, sem colocar em risco a implementação das colunas no terreno.

Considerando como exemplo que é plausível uma coluna de diâmetro fixo de 2,5 m, mantendo o volume de trabalho necessário à operação. Uma coluna a operar num ciclo de 3 minutos, preenchida com zeólito 13X, apresentaria uma altura de 42,9 m, onde 2,6 m correspondem à altura do leito.

Este aumento do diâmetro de 1,6 m para 2,5 m, permitiu uma diminuição da altura da coluna em 43,3 m, ou seja, 50%.

Em anexo ^E é apresentada a solução de realizar uma bifurcação no caudal de alimentação às colunas de adsorção.

Igualmente ao que foi referido no capítulo 2.2.3.4 relativamente às dimensões das colunas, também no caso real as mesmas considerações devem ser aplicadas. A altura máxima recomendada de uma coluna de adsorção não deve ascender os 8-9 m pelo que deve ser ponderada a implementação de um maior número de colunas e a purga gradual de N₂ no interior das mesmas. Como é visível no anexo E, a implementação de dois sistemas PSA – dois conjuntos de duas colunas – reduz a quantidade de material para metade, originando alturas de leito que variam entre 4,2 e 9,5 m. A presença de uma purga constante permite a imposição de um volume de segurança fixo no topo e base da coluna, longe das dimensões necessárias para

acomodar a totalidade do N₂ não adsorvido, de valores mais realistas – por exemplo 0,5-1 m de altura de segurança.

2.3.2. Armazenagem de CO₂ para RCS

Além das dimensões das colunas, também a armazenagem de produto gasoso é influenciada pelo caudal real de alimentação.

Mantendo os pressupostos de recuperação e pureza assumidos inicialmente, o caudal de produto do processo de separação é proporcional à alimentação no RCS. De acordo como BCS a armazenagem de CO₂ teria que ser suficiente para acomodar um caudal de 218,3 m³/h, correspondendo a um volume de 5.238,6 m³ por dia. Aplicando o coeficiente de conversão, o volume diário real a armazenar é de 395,9 m³.

Com base no volume real de produto gasoso, e considerando novamente o armazenamento em esferas de *Horton*, as dimensões das esferas de acordo com o número de esferas usadas é apresentada de seguida na tabela 2.35.

Tabela 2. 35 – Variação do volume e dimensões das esferas de Horton com o numero de esferas a usar, considerando o caso real;

Número de esferas	Volume esfera (m ³)	Raio esfera (m)	Diâmetro esfera (m)
1	396	4,6	9,11
2	198	3,6	7,23
3	132	3,2	6,32
4	99	2,9	5,74

2.4. Consumo Energético

Ao longo do processo de separação do CO₂ e sua armazenagem, as correntes estão sujeitas a compressões e descompressões. Por forma a proceder a tais operações é necessário um consumo energético sob a forma de trabalho.

Existem duas fases onde há maior consumo de energia: Fase de adsorção e Fase de armazenagem.

Fase de Adsorção:

O consumo energético associado a esta fase toma lugar no interior das colunas de adsorção. Diz respeito à compressão da alimentação gasosa e é influenciada pela pressão de operação definida. No interior da coluna a energia consumida não varia da mesma forma para o N₂ e para

o CO₂ devido ao fenómeno de adsorção que acontece com o aumento da pressão. À medida que a pressão aumenta e o CO₂ é adsorvido pelo material adsorvente, a quantidade de gás a comprimir diminui, por outro lado a quantidade de N₂ mantém-se constante. Nesse sentido, por forma a determinar o trabalho envolvido, considerou-se o trabalho de compressão de N₂ e o trabalho de compressão de CO₂.

Uma vez que a quantidade de N₂ a comprimir se mantém constante, considerou-se que esta pode ser descrita por uma compressão adiabática reversível⁵⁴, dada pela equação (51).

$$W = \frac{(P_f V_f - P_i V_i)}{\gamma - 1} \quad (51)$$

onde P e V correspondem à pressão e volume no início, i, e no fim, f, da compressão. O parâmetro γ diz respeito ao coeficiente de expansão adiabática e é dado pela expressão (52).

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad (52)$$

onde C_P e C_V correspondem à capacidade calorífica a pressão e volume constante, respetivamente, e são intrínsecas a cada composto da mistura. Para o N₂ o C_P e o C_V tomam valores de 1,04 kJ/kg.K e 0,743 kJ/kg.K, respetivamente. Substituindo os valores na equação (52) o valor de γ é obtido, 1,40.

A determinação dos volumes iniciais e finais é realizada sabendo a densidade do gás à pressão e temperatura antes e pós compressão.

$$V_{N_2 i} = F_{N_2} \times \rho_i \quad (53)$$

$$V_{N_2 f} = F_{N_2} \times \rho_f \quad (54)$$

A relação entre a pressão e a temperatura numa compressão adiabática é dada pela expressão (55).

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad (55)$$

Sabendo a pressão e temperatura inicial e a pressão final, é possível determinar a temperatura final nos dois casos de compressão. A tabela 2.36 resume as condições de pressão e temperatura antes e após compressão.

Tabela 2. 36 – Valores de pressão e temperatura antes e após compressão adiabática reversível;

	P (bar)	T (°C)
<i>Estado Inicial</i>	1	25
<i>Estado Final</i> <small>Caso 1</small>	5	39,6
<i>Estado Final</i> <small>Caso 2</small>	10	48,3

Obtidas as condições operatórias, as densidades de N₂ em cada estado são apresentadas na tabela 2.37.

Tabela 2. 37 – Densidade do N₂ a 1, 5 e 10 bar;

ρN_2 (kmol/m ³) _{1 bar}	0,0403
ρN_2 (kmol/m ³) _{5 bar}	0,1927
ρN_2 (kmol/m ³) _{10 bar}	0,3745

Considerando o caudal de alimentação de 823,3 kmol/h de N₂, o caudal volumétrico é apresentado na tabela 2.38, que se segue.

Tabela 2. 38 – Caudais volumétricos de N₂ a 1, 5 e 10 bar;

	m ³ /h	m ³ /min
Q _V N ₂ 1 bar	20410,6	340,2
Q _V N ₂ 5 bar	4273,5	71,2
Q _V N ₂ 10 bar	2198,7	36,6

Considerando os tempos de ciclos de 3, 5 e 10 minutos, o volume de N₂ em cada ciclo é apresentado na tabela 2.39.

Tabela 2. 39 – Volume de N₂ em cada ciclo para 1, 5 e 10 bar;

	3 min	5 min	10 min
V N ₂ (m ³) _{1 bar}	1021	1701	3402
V N ₂ (m ³) _{5 bar}	214	356	712
V N ₂ (m ³) _{10 bar}	110	183	366

Aplicando os valores à equação (51), e aplicando os fatores de conversão necessários⁹, é possível determinar o trabalho realizado em cada ciclo. A tabela 2.40 apresenta os valores de consumo energético em cada ciclo.

Tabela 2. 40 – Trabalho de compressão do N₂ em cada ciclo, para cada caso;

	3 min	5 min	10 min
W (kW) _{Caso 1}	3,3	5,5	11,1
W (kW) _{Caso 2}	5,5	9,1	18,3

Como era expectável, quanto mais longo for o ciclo, maior é a quantidade de gás a comprimir e maior o trabalho realizado. No entanto, considerando o espaço de tempo de 1 hora, ciclos mais longos repetem-se menos vezes que ciclos mais curtos, sendo a quantidade de gás comprimido no espaço de 1 hora idêntica, qualquer que seja o ciclo. Tomando, por exemplo, o ciclo de 3 minutos e multiplicando o trabalho envolvido pelo número de vezes que o ciclo se repete numa

hora, 20 vezes, é possível determinar a energia consumida no caso 1 e no caso 2. A tabela 2.41 apresenta os consumos referidos.

Tabela 2. 41 – Consumo energético de compressão de N₂ em cada caso;

E (kWh) <i>Caso 1</i>	66,5
E (kWh) <i>Caso 2</i>	109,5

No caso do CO₂, como este com o aumento da pressão se vai adsorvendo e a sua quantidade diminuindo. A sua compressão pode ser descrita por uma compressão isotérmica reversível⁵⁷, dada pela expressão (56).

$$W = -nRT \ln \frac{P_i}{P_f} \quad (56)$$

onde T corresponde à temperatura de alimentação, 25°C ou 298K, e R corresponde à constante dos gases perfeitos, 8,31 J/mol.K.

Considerando o caudal de alimentação do CO₂ de 205,8 kmol/h. A quantidade de CO₂ a comprimir em cada ciclo é dada na tabela 2.42.

Tabela 2. 42 – Quantidade de CO₂ a comprimir em cada ciclo;

	3 min	5 min	10 min
n CO ₂ (kmol)	10	17	34
n CO ₂ (mol)	10290	17150	34300

Considerando a pressão inicial e a pressão final no caso 1 e 2 e aplicando os dados referidos na equação (56), com os fatores de conversão necessário, o trabalho envolvido em cada ciclo, para cada caso, é dado na tabela 2.43.

Tabela 2. 43 – Trabalho de compressão do CO₂ em cada ciclo, para cada caso;

	3 min	5 min	10 min
W (kW) <i>Caso 1</i>	11,4	19,0	38,0
W (kW) <i>Caso 2</i>	16,3	27,2	54,3

De forma análoga à compressão do N₂, também a quantidade de CO₂ comprimido no espaço de uma hora se mantém constante, pelo que o consumo energético ao fim de uma hora é determinado de forma idêntica à compressão do N₂ e dado na tabela 2.44.

Tabela 2. 44 – Consumo energético de compressão de CO₂ em cada caso;

E (kWh) <i>Caso 1</i>	227,8
E (kWh) <i>Caso 2</i>	326,0

A energia consumida total na fase de adsorção é dada pela soma do trabalho de compressão de cada composto e apresentado na tabela 2.45.

Tabela 2. 45 – Consumo energético total na fase de adsorção, em cada caso;

$E_{Total} (kW)_{Caso 1}$	294,3
$E_{Total} (kW)_{Caso 2}$	435,5

Fase de Armazenagem:

Nesta fase pretende-se comprimir a mistura final de CO₂ e N₂ até uma pressão de 80 bar, por forma a que esta possa ser armazenada no estado liquefeito. A mistura é aproximada a uma mistura de gases perfeitos, pelo que a sua compressão pode ser descrita por uma compressão adiabática reversível, dada pela, já mencionada, equação (51).

Como se considerou uma mistura de gases perfeitos, a sua densidade e o seu coeficiente de expansão adiabática são dados pela proporção estequiométrica dos seus componentes. Sabendo que a mistura final é composta por 95% de CO₂ e 5% de N₂, a densidade da mistura o seu coeficiente de expansão adiabática são dados nas tabelas 2.46 e 2.47.

Tabela 2. 46 – Dados de densidade da mistura final;

	1 bar	80 bar
$\rho_{N_2} (kmol/m^3)$	0,0403	2,7808
$\rho_{CO_2} (kmol/m^3)$	0,0404	4,0787
$\rho_{Mistura} (kmol/m^3)$	0,0404	4,0138

Tabela 2. 47 – Dados de coeficiente de expansão adiabática da mistura final;

γ_{N_2}	1,400
γ_{CO_2}	1,289
$\gamma_{Mistura}$	1,294

Considerando o caudal de alimentação da mistura final de 199,3 kmol/h. Aplicando os valores determinados à equação (51) e aplicando os fatores de conversão necessários, o consumo energético relativo à sua compressão é de 90,3 kWh.

O consumo energético total é dado pela soma dos consumos das duas fases, e apresentado na tabela 2.48.

Tabela 2. 48 – Consumo energético total, para os dois casos;

	Caso 1	Caso 2
$E_{Total} (kW)$	384,6	525,8

Considerando o custo de energia de 0,11€/kWh. O custo total é dado pela soma do custo energético da fase de adsorção e da fase de armazenagem, e apresentado na tabela 2.49.

$$\text{Custo Energético} = \text{Custo Unitário} \times \text{Consumo Energético} \quad (55)$$

$$\text{Custo Total} = \text{Custo}_{\text{Adsorção}} + \text{Custo}_{\text{Armazenagem}} \quad (56)$$

Tabela 2. 49 – Custo do Consumo Energético para os dois casos;

	Caso 1	Caso 2
<i>E Total (kWh)</i>	384,6	525,8
<i>Custo / hora</i>	42,31 €	57,84 €
<i>Custo / dia</i>	1 015,39 €	1 388,05 €
<i>Custo / ano</i>	304 617,29 €	416 414,59 €

O aumento da pressão de trabalho de 5 para 10 bar representa um aumento anual de aproximadamente 111.800 €. Considerando a taxa de carbono em vigor em de 6,85 €/t de CO₂ emitido e considerando que as 60.000 t de CO₂ em estudo não seriam emitidas, resultaria num valor de CO₂ de 411.000 €.

Apesar do alto custo resultante ao tratamento da corrente gasosa é necessário considerar o potencial valor económico associado ao produto do processo, podendo variar entre 2,5 - 22 € por tonelada de CO₂, dependendo da sua utilização.⁶

2.5. Custo do Material Adsorvente

Associado à instalação das colunas de adsorção, encontra-se o custo do material necessário para o seu preenchimento. Este investimento não pode ser considerado um custo fixo, pois não se verifica anualmente, mas dependendo do tempo de vida do material é um custo periódico. Em “Massa e Volume de Adsorvente” verificou-se que a quantidade de adsorvente necessária para preencher o interior de uma coluna não varia linearmente com o tempo de ciclo.

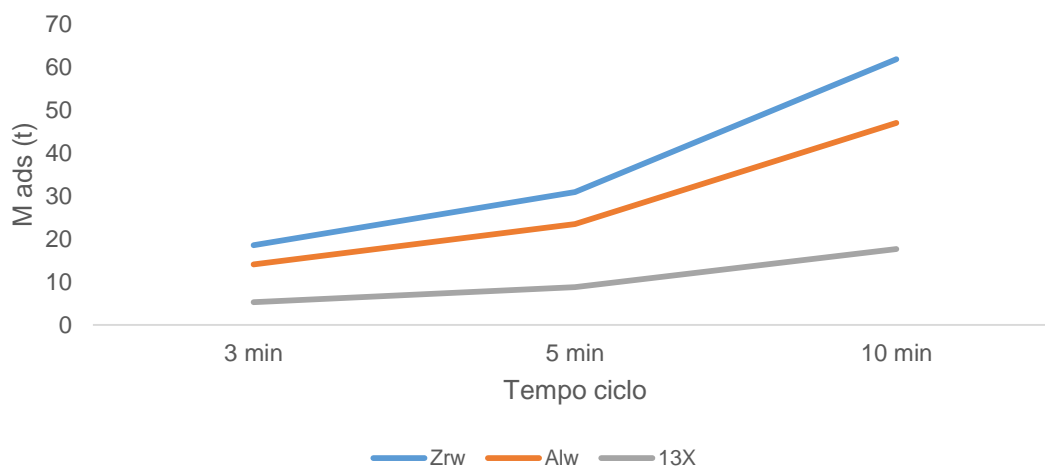


Gráfico 2. 9 – Variação da massa de adsorvente com o tempo de ciclo;

O gráfico anterior compara a evolução da quantidade de adsorvente necessária em cada ciclo, para os três materiais em estudo, no caso de uma variação entre 1 e 5 bar dentro das colunas de adsorção, no caso real. ^F Verifica-se que a quantidade de adsorvente tende a aumentar com exponencialmente com o aumento do tempo de ciclo. No capítulo 2.3.3.3 também se verificou a diminuição de material adsorvente necessário com o aumento da pressão máxima de trabalho.

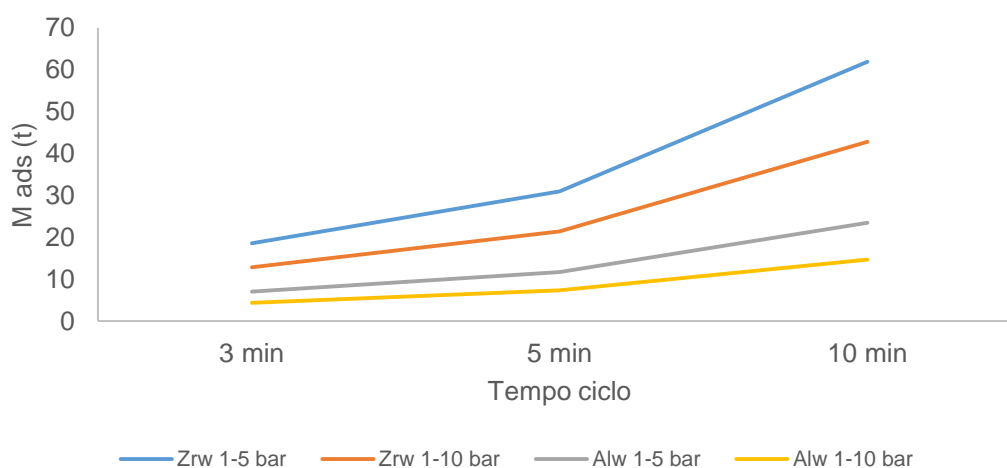


Gráfico 2. 10 – Comparação entre a massa de cada PILC, em cada tempo de ciclo, considerando a adsorção a 5 e 10 bar;

Desta forma, o custo associado ao adsorvente varia com o material escolhido, com o tempo de ciclo escolhido e com a gama de pressões de trabalho. Tomou-se o valor médio de 1,70 €/t de adsorvente, como valor geral para os três materiais devido à falta de informação comercial relativa às PILC. De salientar que a quantidade de adsorvente determinada anteriormente diz

respeito apenas a uma coluna. No sistema de PSA definido, existem duas colunas idênticas em paralelo, pelo que a quantidade total necessária corresponde ao dobro do determinado anteriormente. O custo total associado ao adsorvente em cada ciclo, é apresentado nas tabelas 2.50 e 2.51.

Caso 1:

Tabela 2. 50 – Custo de material adsorvente em cada ciclo, para cada material, considerando a adsorção até 5 bar;

<i>Custo Total (€)</i>	<i>3 min</i>	<i>5 min</i>	<i>10 min</i>
<i>Zr_w</i>	63.071,28 €	105.118,80 €	210.237,59 €
<i>Al_w</i>	47.914,43 €	79.857,39 €	159.714,78 €
13X	18.015,95 €	30.026,58 €	60.053,17 €

Caso 2:

Tabela 2. 51 – Custo de material adsorvente em cada ciclo, para cada material, considerando a adsorção até 10 bar;

<i>Custo Total (€)</i>	<i>3 min</i>	<i>5 min</i>	<i>10 min</i>
<i>Zr_w</i>	43.646,43 €	72.744,05 €	145.488,09 €
<i>Al_w</i>	29.983,39 €	49.972,32 €	99.944,64 €

Observando a evolução do zeólito 13X, verifica-se um aumento de cerca de 42.000 € entre um ciclo de 3 minutos e um ciclo de 10 minutos, aproximadamente 3 vezes superior. Por outro lado, observando o comportamento da PILC Zr_w, verifica-se uma redução acentuada do custo de material quando se aumenta a pressão de adsorção. Essa redução é tanto maior, quanto mais longo é o tempo de ciclo: para um ciclo de 3 minutos a redução é de cerca de 19.400 €, enquanto num ciclo de 10 minutos a redução chega ao 64.700 €.

3. Conclusões

O presente trabalho focou-se no dimensionamento de um processo de adsorção por *Pressure Swing, PSA*, aplicado ao caso da SECIL-Outão, composto por duas colunas de adsorção e o potencial armazenamento do CO₂ separado de uma mistura com 80% de N₂, numa base diária. O dimensionamento da unidade de separação teve em consideração 3 possíveis materiais diferentes, um zeólito 13X e duas PILC Zr_W e Al_W, e 3 tempos de ciclo, por forma a avaliar a sua influência nas dimensões finais dos equipamentos.

Numa primeira fase foi considerado um cenário ideal onde a totalidade de emissões de CO₂ era processada. Apesar de um ponto de vista de dimensionamento ser possível avançar com a hipótese, do ponto de vista logístico não seria possível. O processamento de cerca de 120 toneladas por hora de CO₂ conduz à necessidade de equipamentos de volumes muito elevados. Os principais obstáculos que estes volumes representam dizem respeito ao elevado consumo energético inerente à compressão e descompressão de caudais de tamanha dimensão e a necessidade de numerosos tanques de armazenagem para acomodar diariamente o CO₂ produzido pelo processo. Dessa forma, a solução passou por aplicar o processo a um caudal mais reduzido e realista, considerando apenas a recuperação de 10% do caudal produzido por um dos fornos, ou seja, 60.000 t de CO₂.

No âmbito do dimensionamento do processo de separação de CO₂ por adsorção, foram tidos em conta 3 materiais adsorventes e 3 tempos de ciclos, 3, 5 e 10 minutos. Dos 3 materiais estudados, o zeólito 13X e as duas PILC Zr_W e Al_W, o material que melhor capacidade de trabalho apresentou foi o zeólito com uma capacidade de 2,134 kmol de CO₂ por tonelada de adsorvente, sendo 2,7 vezes superior à capacidade do Al_W e 3,5 vezes superior à do Zr_W. Numa primeira instância, o zeólito 13X apresenta-se como uma aposta segura para o tratamento do CO₂, permitindo uma redução acentuada da quantidade de material necessária ao processamento do gás. No entanto, como zeólito, conhece-se a alta sensibilidade à presença de água no sistema, conduzindo a uma redução acentuada da adsorvidade do material em relação ao CO₂. Por outro lado, através da isotérmica de adsorção, é visível a rápida saturação do mesmo, não sendo viável a sua utilização até pressões muito elevadas e a consequente dificuldade no processo de desorção, sendo necessário alcançar pressões muito baixas por forma a obter um nível de regeneração do material favorável, levando a um custo energético extra.

A partir das isotérmicas das PILC, tornou-se evidente a facilidade em aumentar as suas capacidades de trabalho através da alteração da gama de pressões de trabalho. Nesse sentido, foram considerados dois casos: um primeiro onde os 3 materiais são adsorvidos até 5 bar e um segundo onde as PILC são adsorvidas até 10 bar.

A elevada capacidade de trabalho do zeólito reflete-se na menor quantidade de material necessária para processar o CO₂ alimentado, conferindo um menor volume de leito e consequentemente, devido à lei heurística adotada, uma menor altura de leito. No entanto,

devido ao reduzido volume de vazios no leito, a quantidade de N_2 que entra necessita de um maior volume extra ao leito para acumular durante a adsorção. Devido a este volume extra, as colunas preenchidas com zeólito 13X culminam em alturas bastante superiores ao das PILC, como é o caso da PILC Zr_w , que inicialmente, devido a menor capacidade de trabalho do grupo, apresenta uma quantidade de material superior e um volume e altura de leito também superior. Apesar do maior volume, também apresenta um volume de vazios capaz de suportar uma maior quantidade de N_2 , pelo que o volume extra necessário é substancialmente inferior ao do zeólito 13X. Consequentemente, a PILC Zr_w apresenta as colunas com menor altura final, mas com o maior diâmetro.

Tomando como exemplo o ciclo de 3 minutos, após o dimensionamento verificou-se que o zeólito apresenta um diâmetro de 1,8 m e uma altura de 86,2 m, enquanto a PILC Zr_w resultou num diâmetro de 2,7 m e uma altura de 40,2 m. Como é visível, tanto o diâmetro como a altura são manipuláveis e foram determinados tendo em consideração uma regra heurística estabelecida. No entanto seria possível fixar um valor para o diâmetro da coluna com zeólito num valor mais elevado e obter uma altura mais reduzida, por exemplo, fixando o diâmetro da coluna com PILC como o diâmetro para a coluna de zeólito, 2,7 m, a altura resultante seria de 38,3 m onde 2,3 m corresponderiam a altura de leito.

A vantagem do uso de PILC em comparação ao zeólito, foca-se na hipótese de estas poderem ser produzidas com materiais argilosos naturais existentes nas instalações da SECIL e de apresentarem uma seletividade muito elevada para o CO_2 em relação ao N_2 .

O aumento da pressão máxima de adsorção conduziu ao aumento da capacidade de trabalho das PILC e, consequentemente, a uma redução da quantidade de material e das dimensões das colunas. Apesar de resultar em equipamentos mais pequenos, o aumento da pressão acarreta uma desvantagem face à consideração primordial: aumento do consumo energético. Considerando, novamente o ciclo de 3 minutos e a PILC Zr_w , o aumento da pressão de adsorção para 10 bar originou colunas com um diâmetro de 2,4 m e uma altura de 26,7 m, em comparação às dimensões anteriormente referidas. Do ponto de vista energético, a alteração da pressão de adsorção para 10 bar requer um consumo de 5,5 kW, comparativamente a 3.3 kW numa adsorção até 5 bar, em cada ciclo de 3 minutos.

Relativamente aos tempos de ciclos considerados verificou-se o espectável: o ciclo mais curto conduz a colunas de dimensões mais reduzidas. Este fenómeno deve-se ao facto das colunas individualmente não funcionarem em modo contínuo, mas sim em *batch*. Olhando para o caso da PILC Zr_w até 5 bar, um ciclo de 3 minutos conduz a colunas com 40,2 m de altura e um diâmetro de 2,7 m enquanto, aumentando o ciclo para 10 min, as colunas apresentam uma altura de 60,1 m e um diâmetro de 4,0 m.

Tempos de ciclo mais longos implicam a entrada de uma maior quantidade de mistura gasosa, logo uma maior quantidade de CO_2 a processar e, consequentemente, uma maior quantidade de

material adsorvente cada vez maior, visível pela evolução exponencial da quantidade de adsorvente com o tempo de ciclo.

Tempos de ciclo mais curtos permitem o tratamento de menores quantidades de efluente, mas com maior regularidade. A principal preocupação relacionada com a escolha de ciclos mais curtos prende-se com a incerteza sobre o tempo mínimo necessário para que o sistema de adsorção – coluna e válvulas – atue em total conformidade, ou seja, o ciclo deve ser suficiente por forma a que a compressão e descompressão ocorram sem constrangimentos devido a, por exemplo, atrasos no funcionamento de equipamentos ou impedimento de atingir a meta de pressão estabelecida.

Recomenda-se, em trabalho futuro, a reprodução do sistema em condições piloto ou em sistemas de simulação, por forma a averiguar o tempo mínimo recomendado de ciclo e de modo a identificar a recuperação e pureza real associada ao presente caso.

A compressão durante a adsorção e a armazenagem apresentam consumos elevados devido à natureza das correntes gasosas. Individualmente, ciclos mais longos apresentam maiores consumos energéticos pois há compressão de maiores volumes – por exemplo, considerando o caso 1, o consumo energético envolvido num ciclo de 3 minutos é de 3,3 kW enquanto um ciclo de 10 minutos requer um consumo de 11,1 kW. Em 2.5. concluiu-se que o consumo energético total é indiferente do tempo de ciclo, pois apenas depende do caudal a tratar, sendo este um dado constante – mesmo caudal dividido por menos ciclos mais longos ou dividido por mais ciclos mais curtos, ou seja, ciclos mais curtos são mais regulares e o seu consumo mais reduzido é repetido mais vezes no mesmo espaço temporal que ciclos mais longos.

Do ponto de vista económico o CO₂ varia o seu potencial económico com a pureza e a sua utilidade. No capítulo 2.5. referiu-se uma gama de valores por tonelada de CO₂, variando entre 2,5 e 22€/t, correspondendo a uma gama de valores entre 150.000€, num cenário mais pessimista, e 1.320.000€, para o caso mais positivo. Observando o custo inerente ao consumo energético, de aproximadamente 304.600 € e 416.400 € para o caso 1 e 2 respetivamente, verifica-se que a possibilidade do sistema ser autossuficiente a nível financeiro

O processamento do presente caso cujo objetivo era a recuperação de 60.000t de CO₂ anualmente, conduz, finalmente, à necessidade do armazenamento diário de 396 m³ de CO₂ a 95%. O armazenamento é feito em esferas de Horton cujo diâmetro varia com o número de tanques a instalar, considerando apenas uma esfera estamos perante um diâmetro de cerca de 9 m. No entanto considerando 4 esferas, o seu diâmetro reduz para cerca de 5,70 m.

Referências Bibliográficas

1. "4th Assessment Report – Mitigation of Climate Changes"; IPCC, 2010;
2. "5th Assessment Report – Mitigation of Climate Changes"; IPCC, 2014;
3. Sanz-Pérez et al.; *Direct Capture of CO₂ from Ambient Air*; Chem. Rev., 2016, 116(9), 11840-11876;
4. "World Energy Outlook"; IEA, 2011;
5. "The Global Status of CCS 2016: Summary Report"; Global Carbon Capture and Storage Lda; October 2016;
6. "Accelerating the Uptake of CCS: Industrial Use of Captured Carbon Dioxide"; Global Carbon Capture and Storage Lda; Parsons Brinckeroff Co; March 2011;
7. Ahmed, Waqas; "CO₂ as a Working Fluid in Geothermal Power Plants: Literature review, Summary and Outlook"; Stuttgart University; April 2012;
8. allaboutalgae.com/benefits/
9. Tsai et al.; *Growth condition study of algae function in ecosystem for CO₂ bio-fixation*; Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology; 107 (2012)27-34
10. Estudo de Impacto Ambiental de coíncineração de resíduos industriais perigosos na fábrica SECIL-Outão; SECIL, 2007;
11. Declaração Ambiental Intercalar SECIL-Outão 2015
12. Cembureau.eu; *última consulta 29 jun 2018*;
13. www.iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph3_4.html; *última consulta 29 jun 2018*;
14. www.aecweb.com.br/cont/m/rev/cimento-diferentes-tipos-e-aplicacoes_11959_0_1; *última consulta 29 jun 2018*;
15. www.thoughtco.com/what-is-petcoke-1203827; *última consulta 29 jun 2018*;
16. www.americanenergyalliance.org/2014/02/19/introduction-to-petroleum-coke/; *última consulta 29 jun 2018*;
17. Hongqun Yang et al.; *Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: A Review*; J. Env. Sci., vol 20, issue 1, 2008, 14-27;
18. Abu-Khader et al.; *Recent Progress in CO₂ Capture/Sequestration: A Review*; J. Sources, part A: Rec., Env. Uti. And Env. Effects, vol 28, 2006 issue 14;
19. Yamasaki et al.; *An Overview of CO₂ Mitigation Options for Global Warming: Emphasizing CO₂ Separation Options*; J. Chem. Eng. J., vol 36(4), april 2003, 361-375;
20. Stewart et al.; *A Study of Methods of Carbon Dioxide Capture and Sequestration: The Sustainability of Photosynthetic Bioreactor Approach*; Energy Conversion and Management, vol 46, issue 3, February 2005, 403-420;
21. Feron et al.; *CO₂ Capture Process Principles and Costs*; Oil & Gas Sci. Tec. – Rev IFP, vol 60, issue 3, 2005, 451-459;

22. Choi et al.; *Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Source*; Vol 2, issue 9, Sep 21 2009; p.796-854
23. Figueroa et al.; *Advances in CO₂ Capture Technology: The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program*; Int.J. G. G. C., vol 2, issue 1, January 2009, 9-20;
24. Haselden et al.; *Gas Separation Fundamentals*; Gas Sep. & Pur., vol 3, issue 4, December 1989, 209-215;
25. Herzog et al.; *Carbon Dioxide Recovery and Disposal from Large Energy*; Annual Rev. of Energy and the Env., vol 21, 1996, 145-166;
26. Pires et al.; *Recent Developments on Carbon Capture and Storage: An Overview*; Chem. Eng. Res. D., vol 89, issue 9, September 2011, 1446-1460;
27. J.D. Seader; *Separation Process Principles*; John Wiley & Sons, Inc.; 1998
28. Rahman et al.; *Pollution to Solution: Capture and Sequestration of Carbon Dioxide (CO₂) and its Utilization as a Renewable Energy Source for a Sustainable Future*; Ren. And Sust. Energy Rev., vol 71, may 2017, 112-126;
29. Conway, W. et. al.; *CO₂ absorption into aqueous amine blended solutions containing monoethanolamine (MEA), N,N-dimethylethanolamine (DMEA), N,N-diethylethanolamine (DEEA) and 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) for post-combustion capture processes*; Chemical Engineering Science, volume 126, april 2015, 446-454;
30. Gray et al.; *Improved immobilized Carbon Dioxide Capture Sorbents*; Fuel Proc. Tec., vol 86, issue 14-15, October 2005, 1449-1455;
31. Yeh et al.; *Study of CO₂ Absorption and Desorption in a Packed column*; Energy & Fuels, 2001, 15, 274-278;
32. Singh et al.; *Techno-economic study of CO₂ capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs O₂/CO₂ recycle combustion*; Energy Conversion and Management, volume 44, issue 19, November 2003, 3073-3091;
33. Veawab et al.; *Corrosion behaviour of carbon steel in the CO₂ absorption process using aqueous amine solutions*; Ind. Eng. Chem. Res, 1999, 38, 3917-3924;
34. Yong et al.; *Adsorption of carbon dioxide at high temperature – a review*; Separation and Purification Technology, volume 26, 2002, 195-205;
35. Hefti et al.; *Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X*; Microporous and Mesoporous Material, vol 215, 2015, 215-228;
36. McEwen et al.; *A comparative study of CO₂, CH₄ and N₂ adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL activated carbon*; Chemical Physics, vol 412, 2013, 72-76;
37. Ko et al.; *Optimization of Pressure swing Adsorption and Fractionated Vacuum Pressuer Adsorptio Processes for CO₂ capture*; Ind. Eng. Chem. Res., vol 44, 2005, 8084-8094;
38. Dantas et al.; *Carbon dioxide-nitrogen separation through pressure swing adsorption*; Chemical Engineering Journal, vol 172, 2011, 698-704;
39. Ralph T. Yang; *Adsorbents: Fundamentals and applications*; John Wiley & Son, Inc, 2003;

40. Kacem et al.; *Pressure swing adsorption for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation: Comparison between activated carbons and zeolite performances*; Fuel Processing Technology, vol 138, 2015, 271-283;
41. Delgado et al.; *Numerical simulation of a three-bed PSA cycle for methane/nitrogen separation with silicalite*; Separation and purification Technology, vol 77, 2011, 7-17;
42. Thakur et al.; *Process intensification in duplex pressure swing adsorption*; Computers and Chemical Engineering, vol 35, 2011, 973-983;
43. Diagne et al.; *Parametric Studies on CO₂ Separation and Recovery by a Dual Reflux PSA Process Consisting of Both Rectifying and Stripping Section*; Ind. Eng. Chem. Res., vol 34, 1995, 3083-3089;
44. Garshasbi et al.; *Equilibrium CO₂ adsorption on zeolite 13X prepared from natural clays*; Applied Surface Science, vol 393, 2017, 225-233;
45. Pinto et al.; *Porous Materials prepared from Clays for the Upgrade of Landfill Gas*; J. Phys. Chem. C., vol 112, 2008, 14394-14402;
46. Pires et al.; *Studies o Selective Adsorption of Biogas Components on Pillared Clays: Approach for Biogas Improvement*; Environ. Sci. Technol, vol 42, 2008, 8727-8732;
47. Brunauer et al.; *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*; J. Am. Chem. Soc., vol 60(2), 1938, 309-319;
48. Douglas M. Ruthven; *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*; John Wiley & Son, Inc, 1984;
49. Declaração Ambiental Intercalar SECIL-Outão 2012
50. Cho et al.; *A 2-stage PSA process for recovery of CO₂ from flue gas and its power consumption*; Studies in Surface Science and Catalysis, vol 153, 2004, 405-410;
51. “*Conselhos de Segurança. 12 – Trabalhar com Dióxido de Carbono CO₂*”; The Linde Group; Linde Portugal, 2018;
52. Cavaneti et al.; *Adsorption Equilibrium of Methane, Carbon Dioxide and Nitrogen on Zeolite 13X at High Pressures*; J. Chem. Eng., vol 49, 2004, 1095-1101;
53. Alves, A.M.; *Processos de Separação II – Processos de Sorção*; IST Press; 2011-2012
54. Azevedo, E.G; *Termodinâmica Aplicada*; Escolar Editora, 3ª edição; 2011
55. <https://hub.globalccsinstitute.com/publications/accelerating-uptake-ccs-industrial-use-captured-carbon-dioxide/2-co2-market>

Anexo A – Curvas de equilíbrio e dados a 80 bar

Por forma a identificar qual a melhor pressão para armazenamento de CO₂, tendo em consideração uma proporção fase gasosa/fase líquida de aproximadamente 10%:90%, foram estudadas as curvas de equilíbrio de 60 a 100 bar, com um incremento de 5 bar.

As curvas de equilíbrio foram determinadas através do uso da ferramenta AspenPlus. Para a sua determinação foi considerado o método IDEAL para a mistura de gases. Este método considera a mistura de gases como aproximada ao caso ideal de gases perfeitos.

As curvas T-xy foram estudadas para uma mistura com 95% de CO₂ e para uma temperatura de armazenagem de 20°C. Os gráfico A.1-9, representam as curvas de equilíbrio com um incremento de 5 bar entre cada uma.

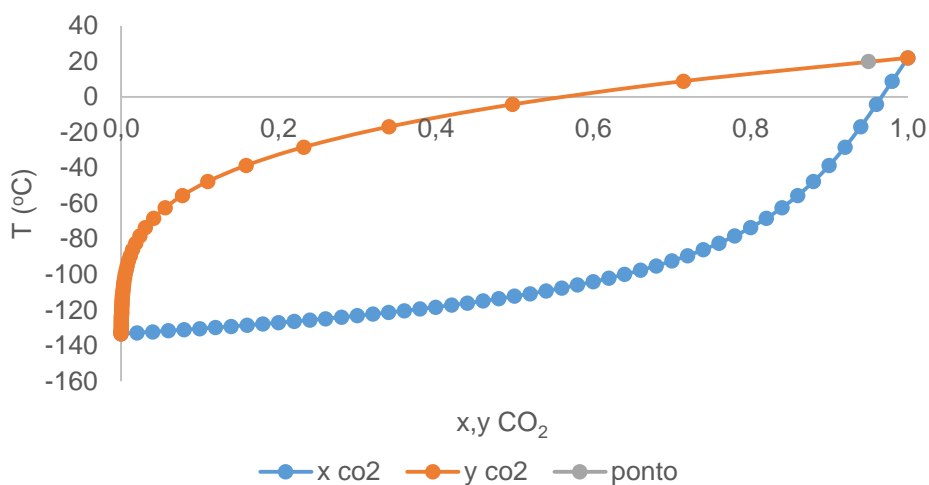


Gráfico A. 1 - Curva T-x,y a 60 bar;

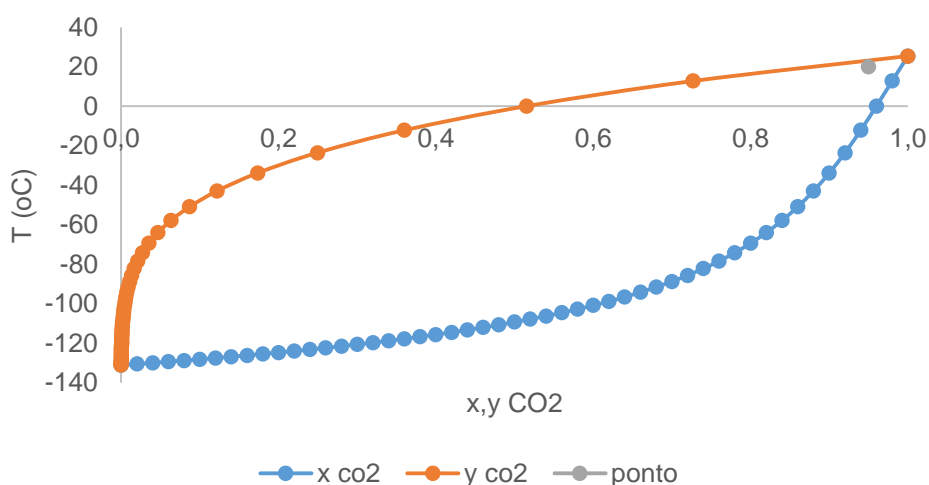
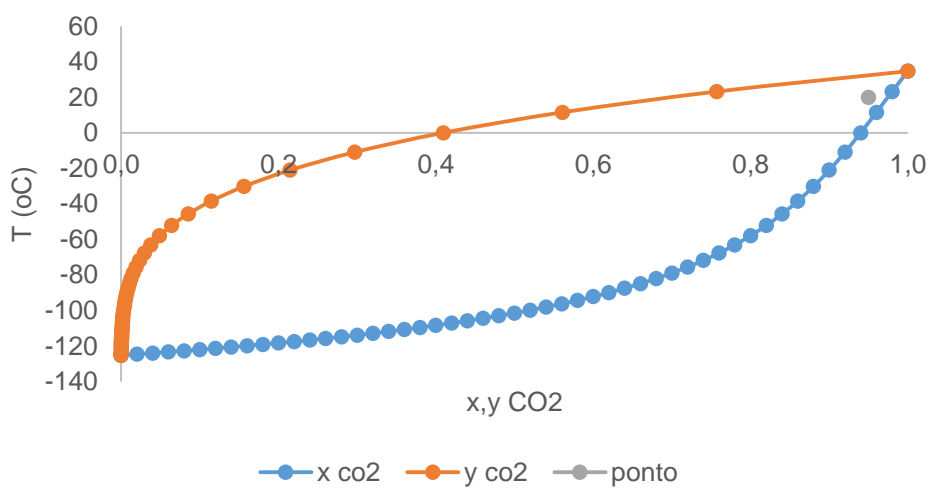
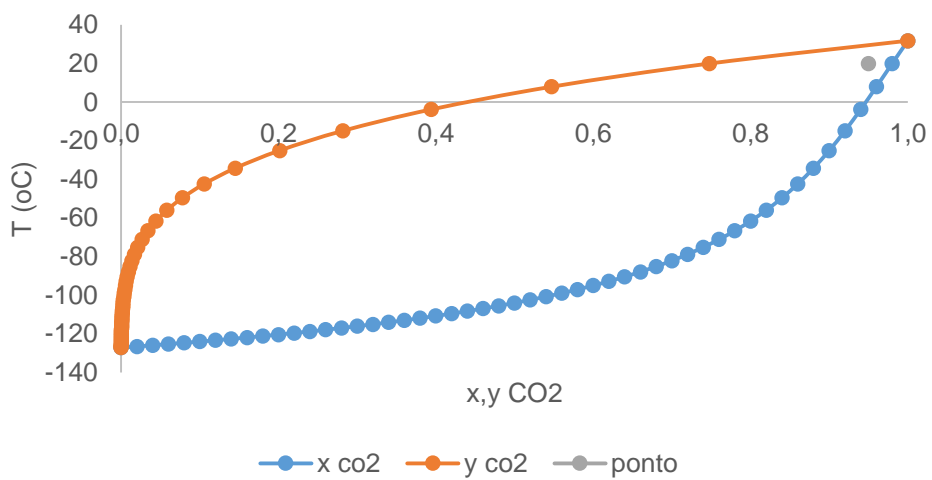
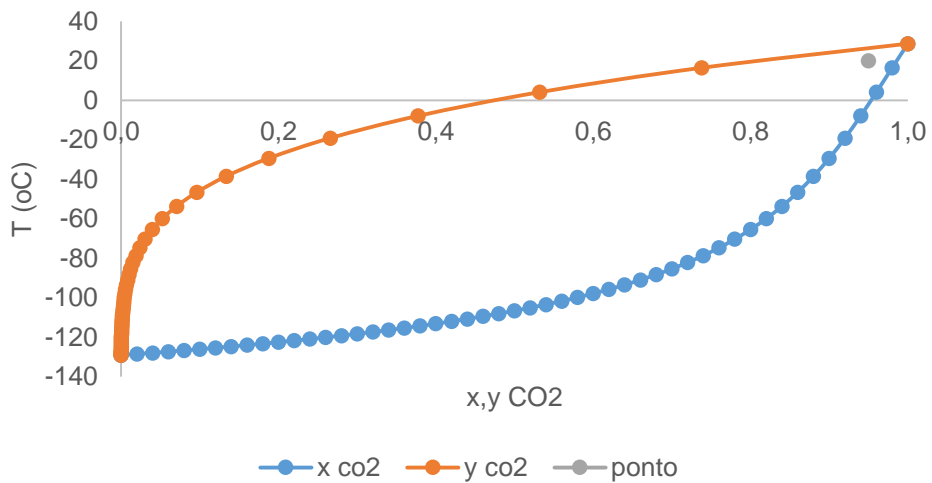


Gráfico A. 2 - Curva T-x,y a 65 bar;



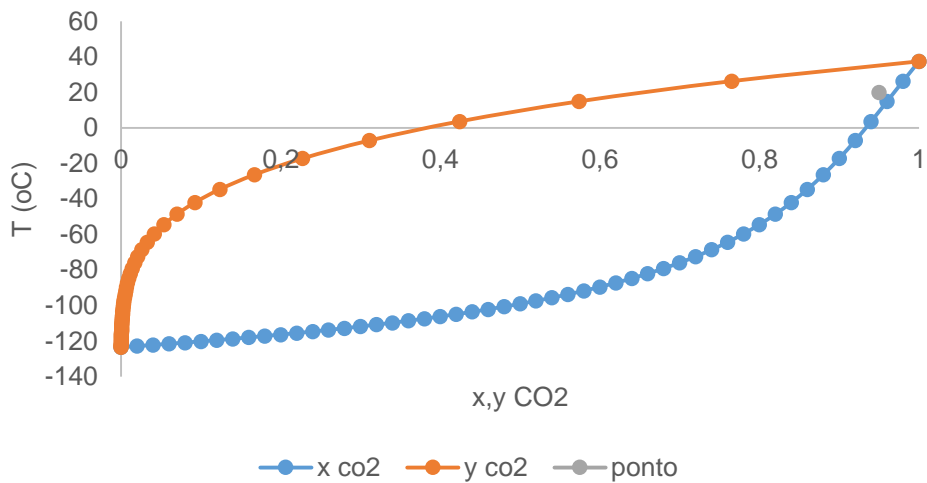


Gráfico A. 6 - Curva T-x,y a 85 bar;

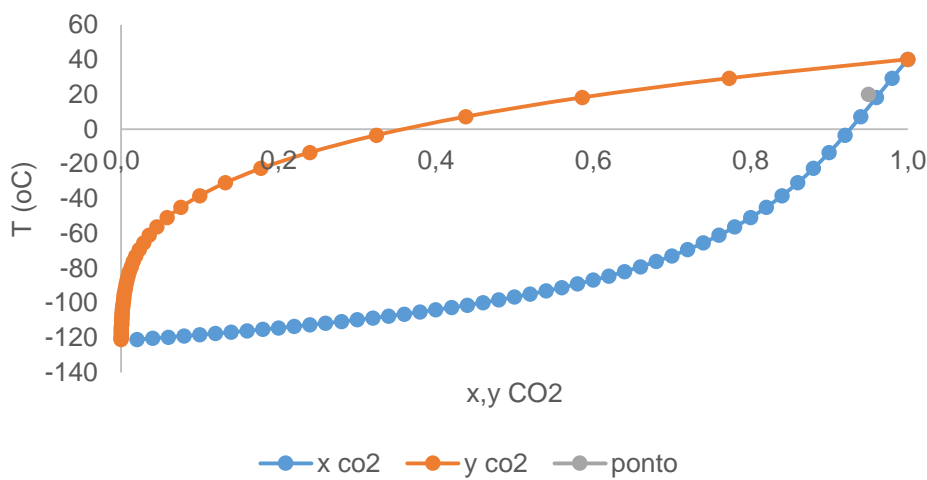


Gráfico A. 7 - Curva T-x,y a 90 bar;

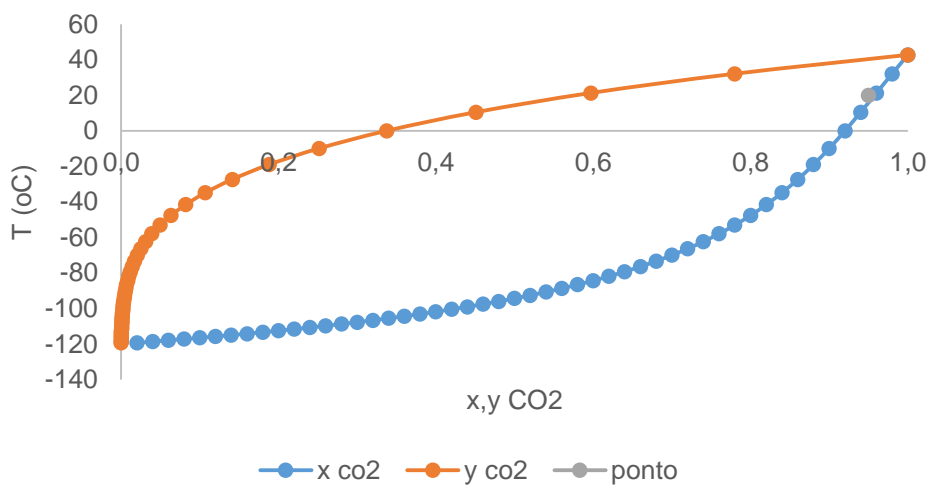


Gráfico A. 8 - Curva T-x,y a 95 bar;

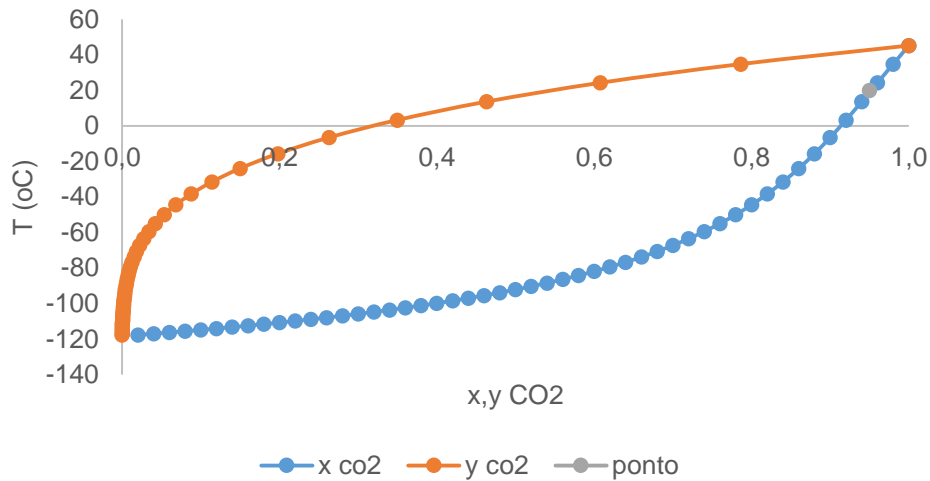


Gráfico A. 9 - Curva T-x,y a 100 bar;

Observa-se, a 80 bar, o melhor rácio entre fase líquida e gasosa para as condições de z_F .

Através da ferramenta *AspenPlus* foi possível determinar as proporções exatas entre as duas fases e a composição de cada fase, e, ainda, o seu caudal volumétrico nas condições de armazenagem. As frações obtidas, assim como as suas composições e o caudal volumétrico são dados nas tabelas A.1, A.2, A.3 e A.4.

Tabela A. 1 – Proporção entre a fase líquida e a fase gasosa na mistura

Volume Total	
Fração de vapor	9%
Fração de líquido	91%

Tabela A. 2 - Proporção entre CO₂ e N₂ na fase gasosa da mistura;

Fase gasosa	
y CO ₂	70%
y N ₂	30%

Tabela A. 3 - Proporção entre CO₂ e N₂ na fase líquida da mistura;

Fase líquida	
x CO ₂	97%
x N ₂	3%

Tabela A. 4 - Caudal volumétrico da mistura;

Volume	
Q (m ³ /h)	218,3
Q (m ³ /dia)	5238,6

Anexo B – Dados de Isotérmicas e Linearização

As isotérmicas de adsorção do zeólito 13X e das PILCs Zr_w e Al_w, foram retirados de *Cavaneti et al.* e de *Pires et al.*. Os dados referentes a cada material são apresentados nas tabelas B.1, B.2 e B.3.

Tabela B. 1 – Dados de Adsorção para o zeólito 13X;

CO ₂		N ₂	
<i>P</i> (bar)	<i>q</i> (mmol/g)	<i>P</i> (bar)	<i>q</i> (mmol/g)
0,01	1,1470	0,06	0,0240
0,06	2,2490	0,11	0,0380
0,29	3,6590	0,25	0,0820
0,86	4,5000	0,39	0,1230
1,60	5,0600	0,50	0,1560
3,10	5,5800	0,90	0,2640
5,25	6,0400	1,70	0,4600
10,15	6,5200	2,60	0,6800
10,15	6,5000	3,10	0,8000
		3,90	0,9300
		5,70	1,2400
		6,55	1,3900
		7,45	1,5000
		9,90	1,8300
		10,95	1,9760

Tabela B. 2 – Dados de Adsorção para a PILC Zr_w;

CO₂		N₂	
<i>P</i> (bar)	<i>q</i> (mmol/g)	<i>P</i> (bar)	<i>q</i> (mmol/g)
0,14	0,1442	0,26	0,0043
0,45	0,2771	0,59	0,0067
1,01	0,4140	1,18	0,0119
1,89	0,5608	2,33	0,0198
2,78	0,6733	4,13	0,0219
3,61	0,7706	6,09	0,0332
4,59	0,8635	9,15	0,0512
5,51	0,9563		
6,48	1,0372		
7,45	1,1143		
8,45	1,1962		
9,10	1,2600		

Tabela B. 3 – Dados de Adsorção para a PILC Al_w;

CO₂		N₂	
<i>P</i> (bar)	<i>q</i> (mmol/g)	<i>P</i> (bar)	<i>q</i> (mmol/g)
0,27	0,1875	0,36	0,0137
0,83	0,3775	1,42	0,0393
1,72	0,5785	2,88	0,0689
2,71	0,7499	4,53	0,0954
3,73	0,9259	6,30	0,1103
4,80	1,0704	8,12	0,1338
5,90	1,2111		
7,00	1,3411		
8,08	1,4768		
8,99	1,5779		
9,74	1,6458		

A linearização das isotérmicas de adsorção é realizada de modo a obter os parâmetros empíricos q_m e K .

A expressão da isotérmica de Langmuir:

$$q = \frac{q_m K P}{1 + K P} \quad (B1)$$

É linearizada sob a forma:

$$\frac{P}{q} = \frac{1}{q_m K} + \frac{1}{q_m} P \quad (B2)$$

A expressão de $(P/q) = f(P)$ é representada graficamente, sendo retirados os valores de $\frac{1}{q_m K}$ e de $\frac{1}{q_m}$.

Através destes, é calculada a relação $(P/q) = f(P)$ e os valores são otimizados a partir do método dos mínimos quadrados:

$$\text{Mín}((a - a_{\text{calc}})^2) \quad (B3)$$

Os valores otimizados são apresentados nas tabelas B.4, B.5 e B.6, acompanhados pelas respectivas representações gráficas de linearização para cada composto.

Tabela B. 4 – Dados de Linearização para o zeólito 13X;

CO₂			N₂		
<i>P/q</i>	<i>P/q</i> calculado	<i>min</i> ²	<i>P/q</i>	<i>P/q</i> calculado	<i>min</i> ²
0,010	0,049	1,52E-03	2,554	3,067	2,63E-01
0,027	0,057	8,76E-04	2,908	3,079	2,93E-02
0,079	0,091	1,41E-04	3,062	3,114	2,68E-03
0,191	0,177	2,00E-04	3,187	3,149	1,46E-03
0,316	0,288	7,69E-04	3,207	3,176	9,93E-04
0,556	0,514	1,70E-03	3,410	3,274	1,83E-02
0,869	0,838	9,67E-04	3,696	3,472	5,00E-02
1,557	1,576	3,70E-04	3,824	3,695	1,66E-02
1,562	1,576	2,09E-04	3,875	3,818	3,23E-03
		6,75E-03	4,194	4,016	3,15E-02
			4,597	4,461	1,85E-02
			4,712	4,671	1,70E-03
			4,967	4,894	5,35E-03
			5,410	5,499	7,98E-03
			5,541	5,759	4,72E-02
					4,98E-01

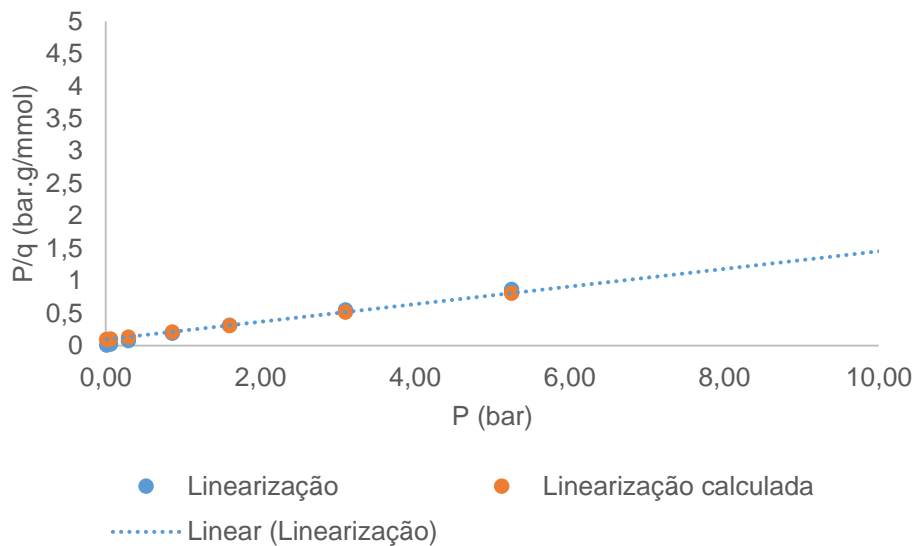


Gráfico B. 1 – Representação Gráfica da linearização do CO_2 para o zeólito 13X;

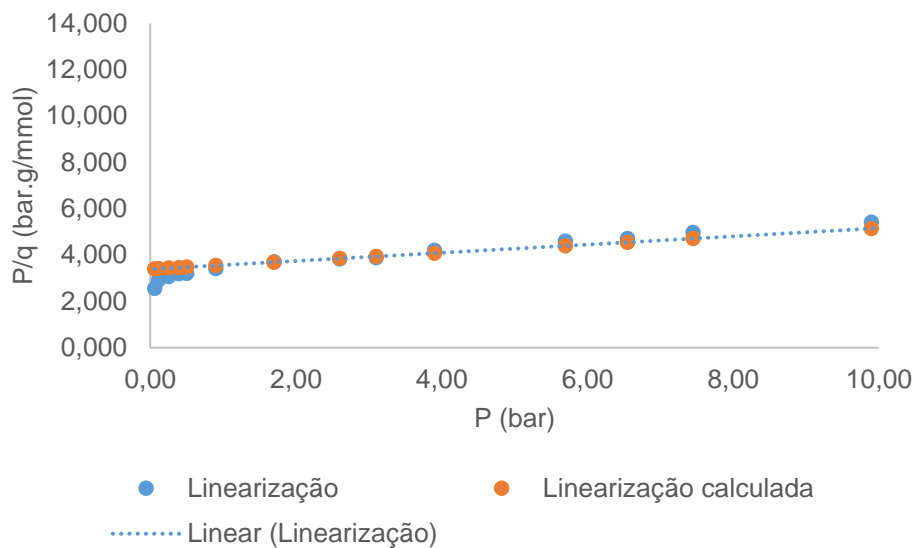


Gráfico B. 2 – Representação Gráfica da linearização do N_2 para o zeólito 13X;

Tabela B. 5 – Dados de Linearização para a PILC Zr_w;

CO ₂			N ₂		
P/q	P/q calculado	min ²	P/q	P/q calculado	min ²
0,961	1,860	8,10E-01	60,505	88,041	7,58E+02
1,620	2,067	2,00E-01	88,109	92,654	2,07E+01
2,433	2,439	3,76E-05	99,050	100,698	2,71E+00
3,369	3,026	1,17E-01	118,071	116,430	2,69E+00
4,122	3,617	2,56E-01	188,539	141,012	2,26E+03
4,684	4,172	2,62E-01	183,173	167,795	2,36E+02
5,312	4,823	2,39E-01	178,866	209,684	9,50E+02
5,760	5,437	1,05E-01			
6,244	6,081	2,65E-02			
6,689	6,732	1,87E-03			
7,066	7,397	1,10E-01			
7,221	7,828	3,68E-01			4,23E+03

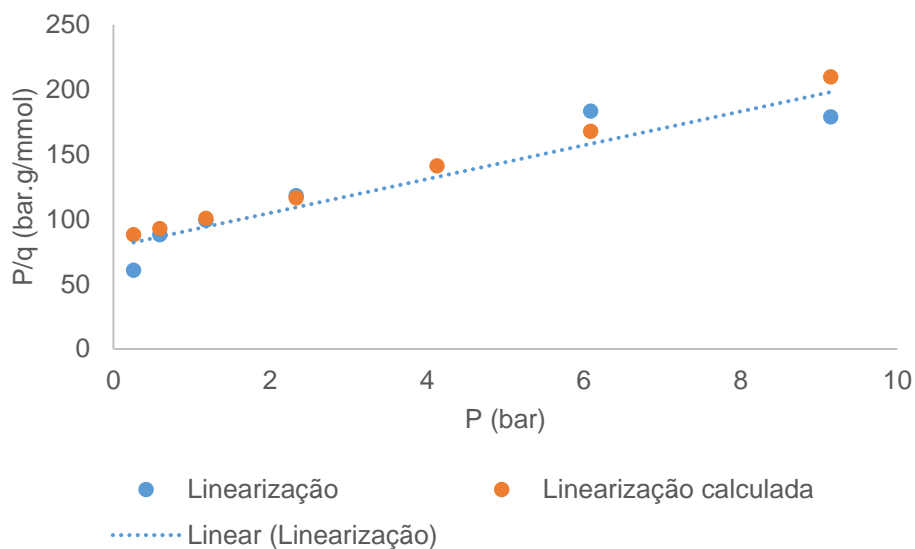


Gráfico B. 3 – Representação Gráfica da linearização do CO₂ para a PILC Zr_w;

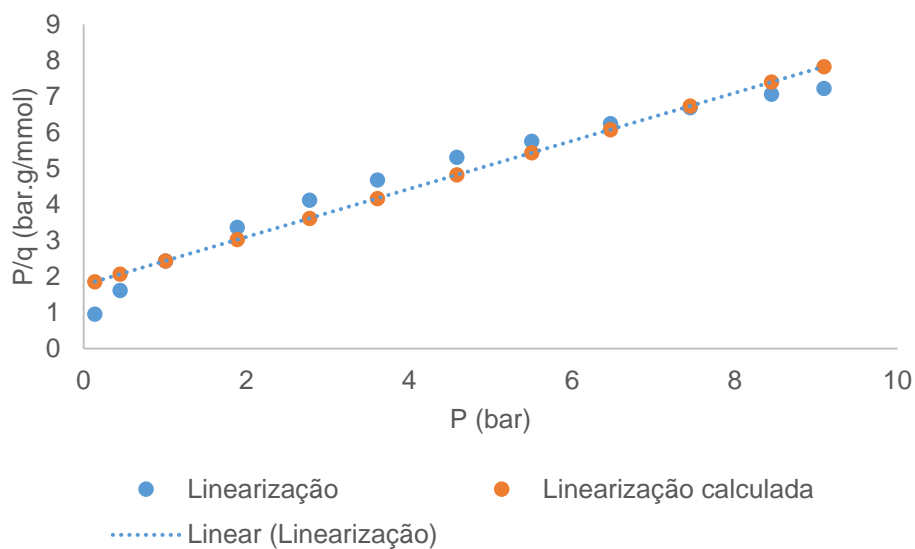


Gráfico B. 4– Representação Gráfica da linearização do N₂ para a PILC Zr_W;

Tabela B. 6 – Dados de Linearização para a PILC Al_W;

CO ₂			N ₂		
P/q	P/q calculado	min ²	P/q	P/q calculado	min ²
1,465	2,187	5,21E-01	26,116	29,370	1,06E+01
2,201	2,426	5,08E-02	36,001	33,958	4,17E+00
2,982	2,812	2,87E-02	41,752	40,279	2,17E+00
3,609	3,235	1,39E-01	47,480	47,440	1,63E-03
4,033	3,679	1,26E-01	57,140	55,115	4,10E+00
4,480	4,137	1,18E-01	60,680	63,008	5,42E+00
4,871	4,613	6,66E-02			2,65E+01
5,218	5,087	1,73E-02			
5,472	5,554	6,73E-03			
5,695	5,944	6,22E-02			
5,917	6,269	1,24E-01			

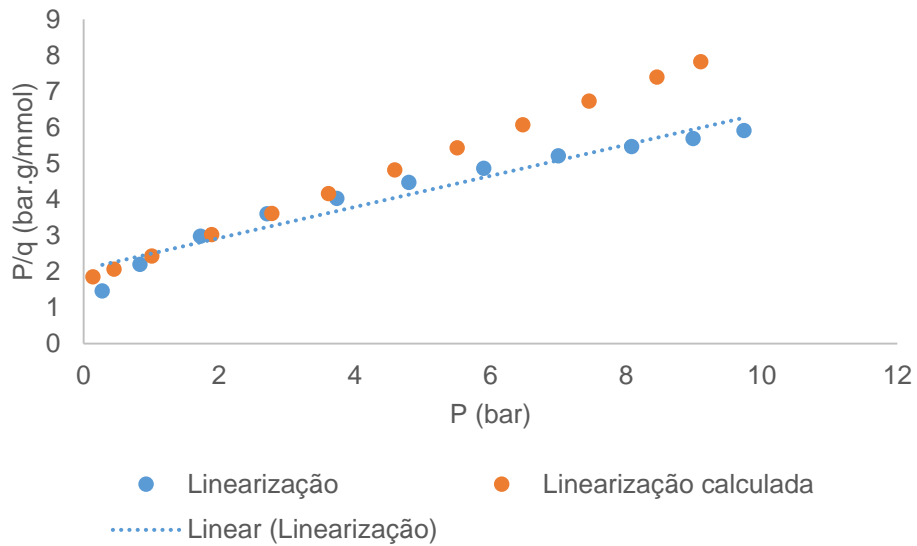


Gráfico B. 5 – Representação Gráfica da linearização do CO₂ para a PILC Al_w;

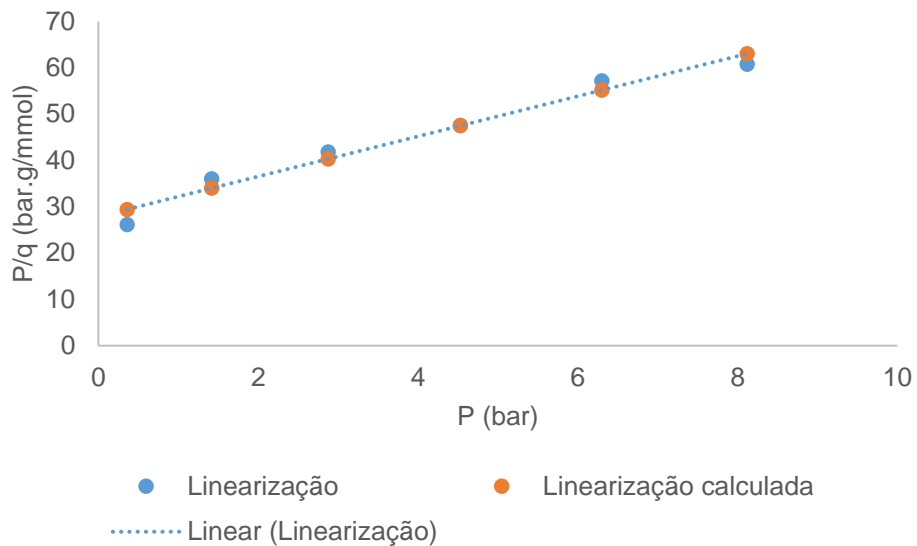


Gráfico B. 6 – Representação Gráfica da linearização do N₂ para a PILC Al_w;

Da expressão linear:

$$y = b + mx \quad (B4)$$

E aplicando à expressão linear da isotérmica, sabe-se que:

$$b = \frac{1}{q_m K} \quad (B5)$$

$$m = \frac{1}{q_m} \quad (B6)$$

De modo que:

$$q_m = \frac{1}{m} \quad (B7)$$

$$K = \frac{m}{b} \quad (B8)$$

Os parâmetros de q_m e K obtidos são usados no cálculo de $q = f(P)$ e otimizados através do método dos mínimos quadrados, por forma a que a isotérmica calculada coincida com a isotérmica experimental.

Anexo C – Determinação da altura total das colunas de adsorção

A determinação da altura total da coluna de adsorção deve ter em consideração o volume ocupado pelo leito de adsorvente e o volume ocupado pela acumulação de N_2 durante o fenómeno de adsorção.

Como se encontra descrito em “Dimensionamento da Coluna”, a altura e diâmetro da coluna para os 3 materiais, de acordo com os 3 ciclos estão tabelados em C.1.

Tabela C. 1 – Dimensões do leito em cada ciclo, para cada material, considerando a adsorção até 5 e 10 bar;

	Caso 1			Caso 2	
	Z_{rw}	Al_w	13X	Z_{rw}	Al_w
$D_{leito} (m)_{3 \text{ min}}$	6,3	5,8	4,2	5,6	4,9
$H_{leito} (m)_{3 \text{ min}}$	19,0	17,3	12,5	16,8	14,8
$D_{leito} (m)_{5 \text{ min}}$	7,5	6,9	4,9	6,6	5,9
$H_{leito} (m)_{5 \text{ min}}$	22,5	20,6	14,8	19,9	17,6
$D_{leito} (m)_{10 \text{ min}}$	9,5	8,6	6,2	8,4	7,4
$H_{leito} (m)_{10 \text{ min}}$	28,4	25,9	18,7	25,1	22,2

Sabendo que o volume de N_2 a acumular em cada ciclo é dado pela tabela C.2.

Tabela C. 2 – Volume de N_2 a acumular em cada ciclo;

$V_{N_2} (m^3)$	3 min	5 min	10 min
Caso 1	2701	4501	9002
Caso 2	1350	2251	4501

E considerando o volume de vazios. O volume extra a ser ocupado pelo N_2 no topo e na base da coluna está, para os dois casos, representado na tabla C.3.

Tabela C. 3 – Volume total de Topo e Base em cada ciclo, para cada material, considerando a adsorção até 5 e 10 bar;

	Caso 1			Caso 2	
	Z_{rw}	Al_w	13X	Z_{rw}	Al_w
$V_{Topo/Base} (m)_{3 \text{ min}}$	1200,5	1236,5	1307,5	571,5	604,0
$V_{Topo/ Base} (m)_{5 \text{ min}}$	2000,9	2060,9	2179,2	952,5	1006,6
$V_{Topo/ Base} (m)_{10 \text{ min}}$	4001,8	4121,8	4358,4	1905,0	2013,2

Assumindo que o volume assume geometria cilíndrica e sabendo que o diâmetro do topo e da base é idêntico ao diâmetro do leito, a altura do topo e da base é apresentada na tabela C.4.

Tabela C. 4 – Altura de Topo e Base em cada ciclo, para cada material, considerando a adsorção até 5 e 10 bar;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr _w	Al _w	13X	Zr _w	Al _w
<i>h</i> Topo e Base (m) 3 min	38,1	47,1	95,6	23,2	31,5
<i>h</i> Topo e Base (m) 5 min	45,2	55,9	113,4	27,5	37,3
<i>h</i> Topo e Base (m) 10 min	56,9	70,4	142,9	34,6	47,0

A altura total é dada por:

$$H_{total} = h_{leito} + h_{topo} + h_{base} \quad (C1)$$

Com:

$$h_{topo} = h_{base} \quad (C2)$$

Anexo D – Conversão entre “Best Case Scenario” e “Real Case Scenario”

Como foi assumido inicialmente, o *Best Case Scenario*, ou *BCS*, corresponde ao tratamento de todas as emissões de CO₂ provenientes da instalação da SECIL-Outão referentes ao ano de 2015.

No *BCS* consideraram-se os pressupostos descritos na tabela D.1.

Tabela D. 1 – Pressupostos *BCS* no estudo de separação de CO₂ na SECIL-Outão;

Pressupostos Iniciais	
Processo	PSA
Alimentação	1050 kt
Composição da Alimentação	20/80 %v/v (CO ₂ /N ₂)
Pressão Inicial	1 bar
Temperatura	25 °C
Recuperação	92%
Pureza	95%

Relativamente ao *Real Case Scenario*, ou *RCS*, as únicas alterações realizadas relativamente aos pressupostos iniciais dizem respeito à recuperação de CO₂, passando a ser 10% do funcionamento de um dos fornos, e o funcionamento anual, passando a ser 300 dias/ano – coeficiente de marcha de 0,82.

Uma vez que apenas há alteração no caudal de alimentação e não na proporção ou composição do mesmo, é possível determinar um coeficiente de conversão entre os dois cenários que permita uma aplicação rápida ao dimensionamento efetuado ao *BCS*.

Tabela D. 2 – Comparação das emissões de CO₂ entre o *BCS* e o *RCS*;

Emissão inicial CO ₂ (t)	1.050.000
Emissão real CO ₂ (t)	600.000

A tabela D.2 apresenta os valores de emissões envolvidas em cada cenário. Por forma a determinar o coeficiente de conversão entre os dois cenários é necessário determinar a razão entre os dois valores de alimentação.

$$coef_{conv} = \frac{F_{real}}{F_{inicial}} \quad (D1)$$

No caso real pretende-se a captura de 60.000 t de CO_2 . Este valor de CO_2 corresponde à recuperação final do gás, ou seja, a quantidade que é armazenada. Nesse sentido é necessário determinar a quantidade de CO_2 que é necessário alimentar para garantir essa captura.

Considerando que 60.000 t correspondem a uma recuperação de 92%. São alimentadas à coluna $65.217,4 \text{ t}$ de CO_2 .

Considerando as proporções definidas de $\text{CO}_2:\text{N}_2$, e as respectivas massas molares. Considerando, ainda, o coeficiente de marcha do processo de 0,82. O caudal de alimentação é de $1.029,1 \text{ kmol/h}$.

Sabendo que o caudal de alimentação no *BCS* é de $13\ 618 \text{ kmol/h}$, o coeficiente de conversão é aproximadamente $0,0756$.

Anexo E – Consideração do Caudal a 50% (divisão da alimentação)

Por forma a diminuir as dimensões das colunas, uma solução passa pela divisão do caudal de alimentação e a implementação de dois sistemas PSA.

A alimentação aos dois sistemas é realizada em simultâneo, pelo que cada coluna recebe metade do caudal original.

Considerando o caso real, a tabela E.1 apresenta as quantidades alimentadas a um sistema preparado para 50% do caudal inicial.

Tabela E. 1 – Quantidade total, de CO₂ e de N₂ para cada tempo de ciclo, para um caudal a 50%;

$t_{Ciclo} (min)$	3	5	10
$t_{Ciclo} (h)$	0,050	0,083	0,167
$n_T (kmol)$	25,7	42,9	85,8
$n_{CO_2} (kmol)$	5,1	8,6	17,2
$n_{N_2} (kmol)$	20,6	34,3	68,6

Considerando as capacidades de trabalho determinadas, a massa de adsorvente necessária em cada coluna e o seu respetivo volume são apresentados nas tabelas E2-5.

Tabela E. 2 – Massa de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando a adsorção de 50% da corrente inicial até 5 bar;

$M_{ads} (t)$	3 min	5 min	10 min
Zr _w	9	15	31
Al _w	7	12	24
13X	3	4	9

Tabela E. 3 – Massa de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando a adsorção de 50% da corrente inicial até 10 bar;

$M_{ads} (t)$	3 min	5 min	10 min
Zr _w	6	11	21
Al _w	4	7	15

Tabela E. 4 – Volume de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando a adsorção de 50% da corrente inicial até 5 bar;

V_{ads} (m ³)	3 min	5 min	10 min
Zr _w	11	19	38
Al _w	9	14	29
13X	3	5	11

Tabela E. 5 – Volume de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando a adsorção de 50% da corrente inicial até 10 bar;

V_{ads} (m ³)	3 min	5 min	10 min
Zr _w	8	13	26
Al _w	5	9	18

A tabela E.6 apresenta os valores correspondentes ao volume do leito em cada ciclo.

Tabela E. 6 – Volume de leito em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr _w	Al _w	13X	Zr _w	Al _w
V leito (m ³) 3 min	22,6	17,2	6,5	15,7	10,8
V leito (m ³) 5 min	37,7	28,7	10,8	26,1	17,9
V leito (m ³) 10 min	75,5	57,3	21,6	52,2	35,9

Tendo em mente as mesmas considerações aplicadas para o BCS, é possível determina o diâmetro e a altura do leito para os dois casos. A tabela E.7, dá-nos os valores correspondente ao diâmetro e altura do leito nos 3 ciclos.

Tabela E. 7 – Dimensões do leito de coluna em cada ciclo, para cada material, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr _w	Al _w	13X	Zr _w	Al _w
D _{leito} (m) 3 min	2,1	1,9	1,4	1,9	1,7
H _{leito} (m) 3 min	6,4	5,8	4,2	5,6	5,0
D _{leito} (m) 5 min	2,5	2,3	1,7	2,2	2,0
H _{leito} (m) 5 min	7,6	6,9	5,0	6,7	5,9
D _{leito} (m) 10 min	3,2	2,9	2,1	2,8	2,5
H _{leito} (m) 10 min	9,5	8,7	6,3	8,4	7,4

Sabendo que o volume de N₂ a acumular em cada ciclo é apresentado na tabela E.8.

Tabela E. 8 – Volume de N₂ acumulado em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;

$V_{N_2} (m^3)$	3 min	5 min	10 min
Caso 1	102	170	340
Caso 2	51	85	170

E o volume de vazios é dado pela tabela E.9.

Tabela E. 9 – Volume de vazios no leito em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr_w	Al_w	13X	Zr_w	Al_w
$V_{vazios\ leito} (m^3)_{3\ min}$	11,3	8,6	3,2	7,8	5,4
$V_{vazios\ leito} (m^3)_{5\ min}$	18,9	14,3	5,4	13,1	9,0
$V_{vazios\ leito} (m^3)_{10\ min}$	37,7	28,7	10,8	26,1	17,9

O volume extra a ser ocupado pelo N₂ no topo e na base da coluna é apresentado na tabela E.10.

Tabela E. 10 – Volume Extra de coluna em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr_w	Al_w	13X	Zr_w	Al_w
$V_{Extra} (m)_{3\ min}$	90,7	93,4	98,8	43,2	45,6
$V_{Extra} (m)_{5\ min}$	151,2	155,7	164,7	72,0	76,1
$V_{Extra} (m)_{10\ min}$	302,4	311,5	329,4	144,0	152,1

Considerou-se que o volume de N₂ é repartido de igual forma entre o topo e a base da coluna, pelo que:

$$V_{topo} = V_{base} \quad (E1)$$

Considerando a equação E1, o volume necessário de topo e base é determinado e apresentado nas tabelas E.11.

Tabela E. 11 – Volume de topo e base da coluna em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr_w	Al_w	13X	Zr_w	Al_w
$V_{Topo/Base} (m)_{3\ min}$	45,4	46,7	49,4	21,6	22,8
$V_{Topo/Base} (m)_{5\ min}$	75,6	77,9	82,3	36,0	38,0
$V_{Topo/Base} (m)_{10\ min}$	151,2	155,7	164,7	72,0	76,1

Assumindo que o volume assume geometria cilíndrica e sabendo que o diâmetro do topo e da base é idêntico ao diâmetro do leito, a altura do topo e da base, para cada ciclo, é encontrada e tabelada em E.12.

Tabela E. 12 – Altura de topo e base da coluna em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr _w	Al _w	13X	Zr _w	Al _w
<i>h</i> Topo e Base (m) 3 min	12,8	15,8	32,1	7,8	10,6
<i>h</i> Topo e Base (m) 5 min	15,2	18,7	38,0	9,2	12,5
<i>h</i> Topo e Base (m) 10 min	19,1	23,6	47,9	11,6	15,8

A altura total é dada por:

$$H_{total} = h_{leito} + h_{topo} + h_{base} \quad (E2)$$

Com:

$$h_{topo} = h_{base} \quad (E3)$$

Pelo que a altura total das colunas é dada na tabela E.13.

Tabela E. 13 – Altura total da coluna em cada ciclo, considerando adsorção até 5 e 10 bar, considerando 50% da corrente inicial;

	Caso 1			Caso 2	
	Zr _w	Al _w	13X	Zr _w	Al _w
<i>h</i> Total (m) 3 min	31,9	37,4	68,4	21,2	26,1
<i>h</i> Total (m) 5 min	37,9	44,4	81,1	25,1	30,9
<i>h</i> Total (m) 10 min	47,7	55,9	102,2	31,7	39,0

Anexo F – Determinação da Massa e Volume de Adsorvente no caso real

Considerando o caso real, onde são emitidas 600 000 t de CO₂ anualmente, numa instalação a trabalhar 24h/dia e 300dias/ano e cujo tratamento é aplicado a 10% das emissões.

São alimentados ao sistema 946,8 kmol/h de mistura gasosa. A tabela F.1 apresenta as quantidades de gases que são alimentados em cada ciclo.

Tabela F. 1 – Quantidade total, de CO₂ e de N₂ para cada tempo de ciclo, considerando o RCS;

$t_{Ciclo} (min)$	3	5	10
$t_{Ciclo} (h)$	0,050	0,083	0,167
$n_T (kmol)$	51	86	172
$n_{CO_2} (kmol)$	10	17	34
$n_{N_2} (kmol)$	41	69	137

Considerando as capacidades de trabalho determinadas inicialmente, a massa de adsorvente necessária em cada coluna e o seu respetivo volume, considerando a adsorção até 5 e até 10 bar, são apresentadas nas tabelas F.2-5.

Tabela F. 2 – Massa de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando o RCS , até 5 bar;

$M_{ads} (t)$	3 min	5 min	10 min
Zr _w	19	31	62
Al _w	14	24	47
13X	5	9	18

Tabela F. 3 – Massa de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando o RCS , até 10 bar;

$M_{ads} (t)$	3 min	5 min	10 min
Zr _w	13	21	43
Al _w	9	15	29

Tabela F. 4 – Volume de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando o RCS , até 5 bar;

$V_{ads} (m^3)$	3 min	5 min	10 min
Zr _w	23	38	75
Al _w	17	29	57
13X	6	11	22

Tabela F. 5 – Volume de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando o RCS, até 10 bar;

M_{ads} (t)	3 min	5 min	10 min
Zr _w	13	21	43
Al _w	9	15	29

Tabela F. 6 – Volume de adsorvente necessária em cada ciclo, considerando o RCS, até 10 bar;

V_{ads} (m ³)	3 min	5 min	10 min
Zr _w	16	26	52
Al _w	11	18	36

Anexo G – Determinação do Consumo Energético

Fase de Adsorção

Considera-se a compressão do N₂ por compressão adiabática reversível e a compressão do CO₂ por compressão isotérmica reversível.

Compressão adiabática reversível:

O trabalho de compressão adiabática reversível é dado pela expressão (G1).

$$W = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{1 - \gamma} \quad (G1)$$

Aplicando os dados de pressão, volume e coeficiente de expansão, o trabalho resultante é apresentado na tabela G.1.

Tabela G. 1 – Trabalho de compressão do N₂ em cada ciclo, para cada caso;

	3 min	5 min	10 min
$W \text{ (bar.m}^3\text{)}_{\text{Caso 1}}$	119,7	199,5	398,9
$W \text{ (bar.m}^3\text{)}_{\text{Caso 2}}$	197,1	328,6	657,1
$W \text{ (bar.dm}^3\text{)}_{\text{Caso 1}}$	1,2E+05	2,0E+05	4,0E+05
$W \text{ (bar.dm}^3\text{)}_{\text{Caso 2}}$	2,0E+05	3,3E+05	6,6E+05

O fator de conversão entre bar.dm³ e J é de 100. O trabalho em cada ciclo, em J, é apresentado em G.2.

Tabela G. 2 – Trabalho de compressão do N₂ em cada ciclo, para cada caso, em J e kJ;

	3 min	5 min	10 min
$W \text{ (J)}_{\text{Caso 1}}$	1,2E+07	2,0E+07	4,0E+07
$W \text{ (J)}_{\text{Caso 2}}$	2,0E+07	3,3E+07	6,6E+07
$W \text{ (kJ)}_{\text{Caso 1}}$	1,2E+04	2,0E+04	4,0E+04
$W \text{ (kJ)}_{\text{Caso 2}}$	2,0E+04	3,3E+04	6,6E+04

O fator de conversão entre kJ e kW é de $2,7778 \times 10^{-4}$. O trabalho, em kW, envolvido em cada ciclo é dado pela tabela G.3.

Tabela G. 3 – Trabalho de compressão do N₂ em cada ciclo, para cada caso, kW;

	3 min	5 min	10 min
$W \text{ (kW)}_{\text{Caso 1}}$	3,3	5,5	11,1
$W \text{ (kW)}_{\text{Caso 2}}$	5,5	9,1	18,3

A determinação do consumo energético é realizada multiplicando o trabalho de ciclo pelo número de ciclos que se repetem numa hora – 20 vezes o ciclo de 3 minutos, 12 vezes o ciclo de 5 minutos e 6 vezes o ciclo de 10 minutos - e apresentado na tabela G.4.

Tabela G. 4 – Consumo Energético da compressão de N₂ em cada caso;

W (kWh) Caso 1	66,5	66,5	66,5
W (kWh) Caso 2	109,5	109,5	109,5

Verifica-se que numa hora, o consumo energético é identico independentemente do tempo de ciclo, devido à quantidade total comprimida nesse espaço temporal ser constante.

Compressão isotérmica reversível:

O trabalho de compressão adiabática reversível é dado pela expressão (G2).

$$W = -nRT \ln \frac{P_i}{P_f} \quad (G2)$$

Aplicando os dados de pressão, quantidade de CO₂ e constante a (G2), são obtidos os trabalhos de compressão, em cada ciclos, e descritos na tabelas G.5.

Tabela G. 5 – Trabalho de compressão do CO₂ em cada ciclo, para cada caso, em J e kJ;

	3 min	5 min	10 min
W (J) Caso 1	4,1E+07	6,8E+07	1,4E+08
W (J) Caso 2	5,9E+07	9,8E+07	2,0E+08
W (kJ) Caso 1	4,1E+04	6,8E+04	1,4E+05
W (kJ) Caso 2	5,9E+04	9,8E+04	2,0E+05

Novamente, fator de conversão entre kJ e kW é de $2,7778 \times 10^{-4}$. O trabalho de compressão do CO₂ em cada ciclo, em kW, é dado na tabela G.6.

Tabela G. 6 – Trabalho de compressão do CO₂ em cada ciclo, para cada caso, kW;

	3 min	5 min	10 min
W (kW) Caso 1	11,4	19,0	38,0
W (kW) Caso 2	16,3	27,2	54,3

Multiplicando pelo numero de ciclos numa hora, obtém-se o consumo energético para cada caso. São apresentados na tabela G.7.

Tabela G. 7 – Consumo Energético da compressão de CO₂ em cada caso;

W (kWh) Caso 1	227,8
W (kWh) Caso 2	326,0

Fase de Armazenagem

Considera-se a compressão da mistura por compressão adiabática reversível, dada pela expressão (G1).

Os coeficientes de expansão adiabática são dados pela expressão G3.

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} \quad (G3)$$

E apresentados na tabela G.8.

Tabela G. 8 – Coeficientes de expansão adiabática do CO₂ e N₂;

	CO ₂	N ₂
C_P (kJ/kg.K)	0,844	1,04
C_V (kJ/kg.K)	0,655	0,743
γ	1,29	1,40

No cálculo do trabalho de compressão da mistura, os parâmetros da mistura correspondem a uma proporção estequiométrica dos dados de cada componente devido à consideração de gases perfeitos. Aplicando os dados de pressão, volume e γ determinados, o trabalho de compressão de 1 a 80 bar envolvido é dado na tabela G.9 e são considerados os mesmos fatores de conversão mencionado anteriormente.

Tabela G. 9 – Trabalho de compressão da mistura de CO₂ e N₂, entre 1 e 80 bar;

W (bar.m ³)	3250
W (bar.dm ³)	3,3E+06
W (J)	3,3E+08
W (kJ)	3,25E+05
W (kWh)	90,3