

# Captura de dióxido de carbono: opções tecnológicas e principais desafios e o papel do CoLAB Net4CO<sub>2</sub> neste contexto

Mariana G. Domingos, José Carlos B. Lopes

CoLAB Net4CO<sub>2</sub>, UPTEC Asprela II, Rua Júlio de Matos, 828-882, 4200-355 Porto, Portugal

## Introdução

De acordo com o último relatório da IEA - Agência Internacional para a Energia, para que se atinja a neutralidade carbónica mundial em 2050, cerca de 7.6 Gt/a de dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, terão que ser capturados pela indústria global, correspondendo a 23% das emissões na produção e utilização de energia mundial em 2020. Só em Portugal a indústria, o setor electroprodutor e de refinação foram responsáveis pela emissão de 21 Mt/a destes gases em 2020.

Para que a captura de CO<sub>2</sub> consiga alcançar os níveis desejáveis de descarbonização da indústria, será necessário um investimento considerável no desenvolvimento das diversas tecnologias de captura do CO<sub>2</sub>, assim como das tecnologias associadas ao armazenamento geológico e utilização do CO<sub>2</sub> capturado (*Carbon Capture Utilization and Storage - CCUS*), e ainda complementada pela necessidade de avaliações detalhadas das soluções mais adequadas a cada caso específico industrial.

Estas são a área de trabalho do laboratório colaborativo Net4CO<sub>2</sub>, e neste artigo apresenta-se um sumário do estado dessas tecnologias e dos desafios inerentes ao CCUS, no contexto actual português e em particular da indústria da cerâmica.

## Tecnologias existentes para captura de CO<sub>2</sub>

Existem três principais processos industriais para evitar emissões de CO<sub>2</sub> resultantes da queima: captura pré-combustão, pós-combustão e oxicombustão. Destes métodos, apenas a pós-combustão e a oxicombustão é aplicável ao sector da cerâmica, e a pós-combustão, captura de CO<sub>2</sub> de correntes de gás de queima, é o método mais expedito na adaptação às instalações existentes.

As três tecnologias para separação de CO<sub>2</sub> de gás de queima mais próximas da comercialização são: absorção química em líquidos, adsorção em leito de partículas e separação física por membranas.

Nos processos de absorção, a corrente de gás de queima contacta em contracorrente com um solvente líquido, tipicamente à base de aminas, no qual fica absorvido e deixando a corrente de gás praticamente isenta de CO<sub>2</sub>. Após a passagem por esta coluna de absorção, faz-se regeneração do solvente numa coluna de lavagem, para que depois se possa fazer a sua reciclagem. Nos processos de adsorção a separação ocorre por adsorção física ou física e química num leito com enchimento sólido de partículas (ex. carvão ativado ou zeólitos).

A regeneração destes leitos é feita por alteração de pressão, temperatura ou vácuo. Em processos de separação por membranas, a separação realiza-se por aplicação de um gradiente de pressão sobre camadas/filtros de material polimérico ou fibroso, selectivos à permeação do azoto retendo o CO<sub>2</sub>. Todos os processos, são seguidos de uma etapa final de compressão do CO<sub>2</sub> e arrefecimento adicional, para preparação para transporte em fase líquida.

As principais empresas mundiais fornecedoras destas tecnologias encontram-se listadas na figura 1, bem como o grau de pureza, taxas de captura alcançadas e os desafios inerentes a cada tecnologia.

Será ainda importante destacar que a contaminação destes equipamentos por partículas, óxidos de enxofre ou nitrogénio, da corrente de gás de queima a montante, pode reduzir significativamente a performance destas tecnologias, tanto a nível de colunas de absorção, adsorção ou membranas. Isto leva a que, para muitas aplicações, seja necessária a instalação de um sistema de pré-tratamento a montante do sistema de captura, tais como dessulfurização húmida ou seca, e redução catalítica seletiva.

O Global CCS Institute reuniu informação sobre os custos totais de vários projetos de captura de CO<sub>2</sub> e representou-os em função da concentração de gás de queima e escala do projeto [2].

Baixas concentrações de CO<sub>2</sub> aumentam o custo de captura, o que é desfavorável para o setor da cerâmica, onde as concentrações são geralmente inferiores a 5% (v:v).

# DESCARBONIZAÇÃO DA INDÚSTRIA: FUTURO

	Amine Scrubbing	Adsorption	Membranes	
Escala	1-100 t/h Mais estabelecida	1 t/h	1 t/h	
Fornecedores	Shell CanSolv. Fluor General Electric Linde BASF	Aker Carbon Capture Carbon Clean Solutions Mitsubishi Heavy Industries	Svante Sysadvance	MTR
% capturada	> 90%	~ 75 % (até 90%)	Pode alcançar 95% mas é mais Económico 60-70%	
Teor CO <sub>2</sub> na corrente saída	97 – 99.9 %	95 %	99 %	
Contaminantes admitidos	SO <sub>2</sub> ≈ 30 – 100 mg/Nm <sup>3</sup> NO <sub>x</sub> ≈ 50 – 190 mg/Nm <sup>3</sup>	A determinar	A determinar	
Principais desafios	<ul style="list-style-type: none"> <li>Elevado consumo energia na regeneração (2-4 GJ/t CO<sub>2</sub>)</li> <li>Tamanho significativo das instalações (para 5 t/h – altura: 30-40 m; 25 x 18 m)</li> <li>Solventes orgânicos envolvidos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Conteúdos de CO<sub>2</sub> de 95% necessitam de maior número de colunas, levando a elevados custos de investimento.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Aumento da % capturada acima de 70% tem um grande impacto nos custos.</li> </ul>	

Figura 1 - Comparação sumária de diferentes tecnologias de captura de CO<sub>2</sub>.

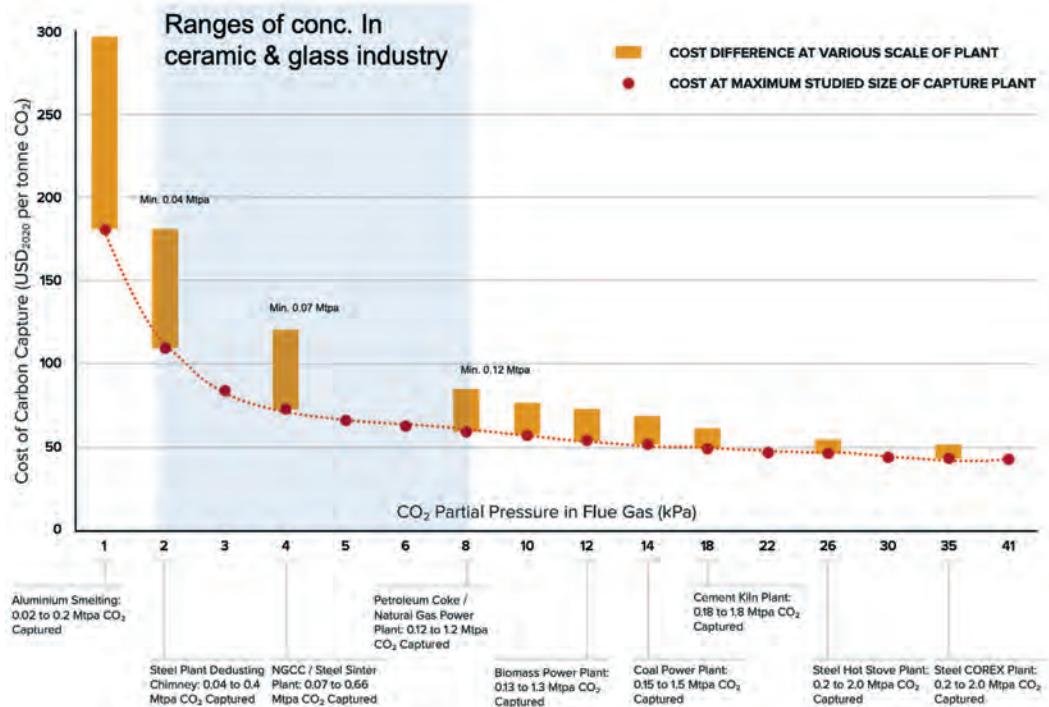


Figura 2 - Impacto da pressão parcial de CO<sub>2</sub> e escala no custo de captura de carbono. Imagem retirada de [2].

A escala do projeto também tem um impacto significativo nos custos, ex. para uma corrente com 2 % CO<sub>2</sub>, o custo aumenta de 110 USD/t para 180 USD/t quando a escala diminui de 0.4 a 0.04 Mt/a.

Ambos os aspectos reforçam a necessidade de uma avaliação detalhada para cada aplicação da tecnologia e instalação industrial específica.

## Tecnologia desenvolvida pelo Net4CO2

No sentido de ultrapassar alguns dos desafios identificados, nomeadamente as necessidades de pré-tratamento, a necessidade de utilização de solventes orgânicos, o espaço de instalação necessário e o investimento e custos operacionais envolvidos, novas tecnologias estão a ser investigadas e desenvolvidas entre as quais uma tecnologia

# DESCARBONIZAÇÃO DA INDÚSTRIA: FUTURO

à base da utilização de água para a produção contínua de hidratos sólidos, desenvolvida pelo laboratório colaborativo Net4CO<sub>2</sub>.

O Net4CO<sub>2</sub> é uma rede portuguesa de competências e tecnologias reunidas com o objetivo de contribuir para uma economia sustentável de CO<sub>2</sub>. A área de atuação foca-se em três principais vetores: separação de CO<sub>2</sub> de correntes industriais, valorização do CO<sub>2</sub> através da sua utilização para a produção de novos produtos e o transporte e armazenamento de CO<sub>2</sub>. A sua estratégia de trabalho tem dois grandes pilares: o desenvolvimento de tecnologias inovadoras para este fim e a prestação de serviços de avaliação tecno-económica, e análise de ciclo de vida, para as tecnologias inovadoras desenvolvidas pelo Net4CO<sub>2</sub> assim como para as alternativas tecnológicas existentes no mercado, que sejam mais adequadas para cada caso projecto industrial em estudo.

Os processos de separação e valorização de CO<sub>2</sub>, desenvolvidos pelo Net4CO<sub>2</sub> tem como base a tecnologia NetMIX desenvolvida na FEUP pelo Laboratório Associado LSRE-LCM. Esta tecnologia consiste numa rede de câmaras de misturas ligadas por canais de transporte onde os fluidos atingem um padrão de escoamento oscilatório, sem necessidade de misturadores mecânicos, e que potencia a mistura à escala micro e macro. Esta propriedade torna estes misturadores extremamente eficientes do ponto de vista de transferência de calor e massa. Por outro lado, uma vez que a dimensão destas câmaras e canais é na ordem dos milímetros e o seu scale-up ocorre apenas por aumento de número de placas de rede, é uma tecnologia extremamente compacta e modular, que geralmente não apresenta um aumento de custo associado à redução de escala, como é típico das tecnologias alternativas.

No contexto da sua aplicação para captura de CO<sub>2</sub>, o conceito desenvolvido consiste na produção contínua de hidratos. Hidratos são estruturas sólidas cristalinas, formadas por moléculas de gás rodeadas por uma estrutura de moléculas de água, ligadas entre si por pontes

de hidrogénio figura 3-esquerda. Estas estruturas ocorrem quando uma corrente de gás contacta com a água a condições específicas de pressão e temperatura (tipicamente baixas temperaturas e elevadas pressões) e atinge a supersaturação – figura 3-direita.

Os hidratos podem ser utilizados para separação de CO<sub>2</sub> de correntes de gás de queima dada a diferente afinidade de CO<sub>2</sub> e azoto, componente principal do gás de queima, para formar estas estruturas cristalinas. Uma seleção criteriosa das condições de pressão e temperatura leva a um enclausuramento preferencial das moléculas de CO<sub>2</sub> em estruturas de hidratos, separando-o da restante mistura. A cristalinidade destas estruturas, significa ainda que a água que rodeia as moléculas de gás, assim como o gás retido no seu interior têm uma pureza elevada, e portanto um enorme potencial de redução das necessidades de pré-tratamento para eliminação de impurezas, como é caso de outras tecnologias existentes. Por outro lado, o facto de se separar e capturar CO<sub>2</sub> na forma sólida, evita necessidades adicionais de compressão e arrefecimento para passagem de CO<sub>2</sub> ao estado líquido ou supercrítico, para transporte, e permitindo que este possa ser feito a pressões próximas da atmosférica.

A aplicação da produção de hidratos como método de captura de CO<sub>2</sub> tem sido limitada pela dificuldade de produção destas estruturas de um modo contínuo, devido à necessidade de remoção de 394 kWh/t de CO<sub>2</sub>, inerentes aos processos de dissolução e formação dos cristais de hidratos. Esta limitação foi ultrapassada através da utilização da tecnologia NetMIX tendo sido demonstrada laboratorialmente em 2018, capturando 1 kg/h de CO<sub>2</sub>, tendo sido escalada com sucesso para 10 kg/h. Em 2023 prevê-se que a demonstração industrial para 1 t/h – figura 4.

## Destino do CO<sub>2</sub> capturado

No decorrer da atividade do Net4CO<sub>2</sub>, a necessidade de se encon-

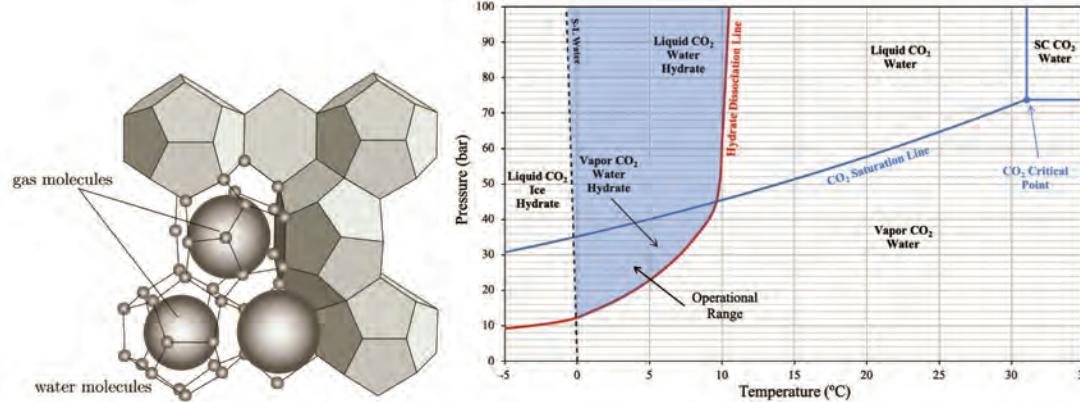


Figura 3 - Representação esquemática de uma estrutura de hidratos de CO<sub>2</sub> [6] (esquerda); diagrama de fases de CO<sub>2</sub> (direita).



Figura 4 - Evolução das instalações NetMIX para captura de CO<sub>2</sub> (esquerda e centro) e representação esquemática da dimensão prevista para captura de 5 t/h (direita).

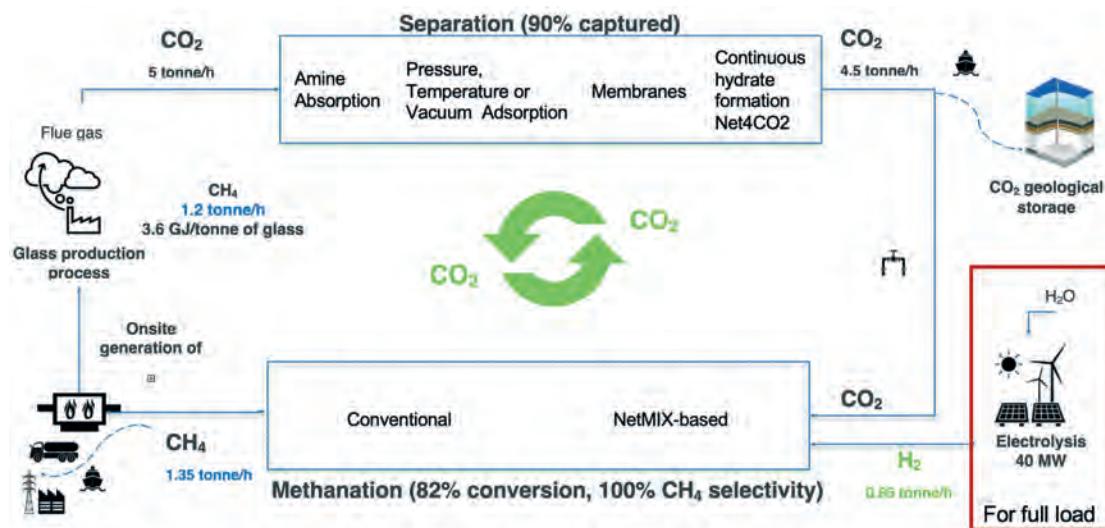


Figura 5 - Representação esquemática do conceito de circularidade por metanação.

trar soluções imediatas de curto prazo para algumas indústrias, e o facto da viabilidade da captura não poder ser avaliada independentemente das necessidades de pré e pós tratamento de CO<sub>2</sub>, levaram o Net4CO<sub>2</sub> a expandir a sua área de atuação para disponibilização de serviços de análise tecno-económica e ambiental que considerassem três passos da cadeia e não estivessem restritos às tecnologias desenvolvidas internamente.

Relativamente ao destino final a dar ao CO<sub>2</sub> capturado há só duas grandes opções a considerar: utilização para a produção de um produto de valor acrescentado ou armazenamento em reservas geológicas. Para a primeira opção o ideal é a produção de algo que possa ser alimentado ao próprio processo, e no setor da cerâmica onde existem fornos alimentados a gás natural, a metanação, no qual se produz metano por reação do CO<sub>2</sub> capturado com hidrogénio, produzido com energia renovável, é particularmente atraente.

A figura 5, mostra um exemplo desse tipo de sistema, aplicado a processo de produção de vidro.

O principal desafio deste conceito está relacionado com o H<sub>2</sub> necessário. Para um processo que emite 5 t/h de CO<sub>2</sub>, um electrolizador de 40 MWe em operação contínua seria necessário. Atualmente, o maior electrolizador comercial tem uma capacidade de 25 MWe embora existam projetos para escalas maiores [3]. A operação contínua também não seria exequível para sistemas que utilizem fontes renováveis como energia eólica ou solar, e se estivéssemos a considerar a utilização de energia solar precisar-se-ia de 40 ha de área de painéis solares, o que pode limitar a sua produção local. Acrescentando a estes fatores, os custos atuais associados ao H<sub>2</sub> produzido por eletrólise recorrendo a energia renovável está nos 3 - 8 €/kg, mesmo considerando o custo de 2 €/kg, custo de referência para uma produção convencional com CCS [3], o custo da metanação é superior a 400

€/t de CO<sub>2</sub> consideravelmente acima do valor do metano produzido, 123 €/t de CO<sub>2</sub> utilizado, assumindo que será vendido a 25 €/MWh.

## Armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>

O armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> ocorre em reservatórios constituídos por rochas sedimentares de boa permeabilidade (ex. arenitos, calcários, etc) tais como reservatórios salinos profundos, reservatórios de hidrocarbonetos esgotados e também se faz a sua utilização para EOR (*Enhanced Oil Recovery*). Em Portugal este armazenamento restringe-se a reservatórios salinos profundos em bacias sedimentares, a maior das quais, a Bacia Lusitânica, estima-se ter uma capacidade de armazenamento *onshore* de 340 Mt de CO<sub>2</sub> e *offshore* 3870 Mt [4]. São ainda necessários testes de caracterização das rochas mais detalhados para se ter uma estimativa mais rigorosa desta capacidade e da sua viabilidade económica, requerendo inclusive a realização de testes de prospeção. Para além do armazenamento em Portugal, existem outras alternativas de exportação, nomeadamente o Governo norueguês lançou um projeto, the Northern Lights Project, para desenvolver uma infraestrutura de transporte e armazenamento de CO<sub>2</sub> transfronteiriço, com uma capacidade de 1.5 Mt/a em 2024 e possibilidade de expansão para 5 Mt/a. Em Itália, está também a ser desenvolvido um projeto para armazenamento de CO<sub>2</sub> na costa de Ravenna, que pretende atingir, em 2026, a capacidade de armazenar 2.5 Mega toneladas por ano, 0.5 das quais que poderão vir de terceiros. Realça-se que só a indústria mineral nacional (Cimento, Cal, Vidro e Cerâmica) foi responsável em 2020 pela emissão de 4.7 Mt/a [5].

Independentemente da opção de armazenamento selecionada, será necessário avaliar a logística de transporte necessária. Para transportar CO<sub>2</sub> para um porto ou sítio de armazenamento, utilizando um camião de 20 toneladas de CO<sub>2</sub> líquido, para as emissões do setor mineral referidas seriam necessárias 860 viagens de transporte por camião por dia. Relativamente ao transporte marítimo, considerando navios com capacidade de 10 000 toneladas, obtém-se 52 navios a sair dos nossos portos por mês.

Isto significa que, embora seja possível estimar custos associados ao transporte e armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, a dimensão do desafio logístico é de escala nacional e terá que existir uma ação concertada de várias entidades intervenientes, para o desenvolvimento de uma estrutura nacional partilhada de transporte e armazenamento.

## Conclusões

Atingir a neutralidade carbónica mundialmente terá de incluir a aplicação de sistemas de CCUS, particularmente em setores onde es-

casseiam outras alternativas. Absorção por aminas, adsorção e processos de separação por membranas são algumas das tecnologias eminentes para a captura e separação de CO<sub>2</sub>. Apesar destes serem os processos num nível de desenvolvimento avançado, há ainda a necessidade de desenvolver novas tecnologias para eliminar a necessidade de pré-lavagem de correntes de gás de queima, diminuir o tamanho das instalações, eliminar a necessidade de utilização de solventes orgânicos e reduzir os custos totais do sistema, particularmente para escalas mais pequenas. O Net4CO<sub>2</sub> está a trabalhar neste sentido, utilizando um sistema à base de água para a produção de hidratos continuamente como método de captura de CO<sub>2</sub>, este sistema já foi validado experimentalmente e prevê-se a sua demonstração para 1 t/h em 2023.

A viabilidade e a escolha do sistema de captura a instalar numa dada indústria deverá ser avaliada caso-a-caso, tendo em atenção diversos aspetos como necessidades de pré-tratamento, e o destino final do CO<sub>2</sub> capturado. Este último representa um grande desafio à implementação de CCUS, uma vez que opções de utilização estão bastante dependentes do preço do H<sub>2</sub>, e soluções de armazenamento geológico requerem uma ação concertada a nível nacional não só para avaliação de possibilidades nacionais de armazenamento, mas também para a criação de uma infraestrutura adequada de transporte.

## Referências

- [1] IEA (2021), *Net Zero by 2050*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>
- [2] Global CCS Institute (2021), *Technology Readiness and Costs of CCS*, Global CCS Institute
- [3] IEA (2021), *Global Hydrogen Review 2021*, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>
- [4] Seixas, J.; Fortes, P.; Dias, L.; Carneiro, J.; Mesquita, P.; Boavida, D; Aguiar, R.; Marques, F; Fernandes V.; Jonas, H; Ciesielska, J; Whiriskey; K. (2015), *Captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> em Portugal – Uma ponte para uma economia de baixo carbono*, FCT-NOVA, Universidade de Évora, LNEG, Bellona, REN, Lisboa
- [5] Ministério do Ambiente e Transição Energética, Fundo Ambiental, Agência Portuguesa do Ambiente (2019), *Roteiro para a Neutralidade Carbónica 2050 (RNC2050)*
- [6] Bohrmann G., Torres M.E. (2006) Gas Hydrates in Marine Sediments. In: Schulz H.D., Zabel M. (eds) *Marine Geochemistry*. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6\\_14](https://doi.org/10.1007/3-540-32144-6_14). □