

ESTUDO DA TECNOLOGIA DE SEPARAÇÃO DO CO₂ DE GASES INDUSTRIAIS POR ABSORÇÃO COM MONOETANOLAMINA-MEA.

Luciene Santos de Carvalho^{1*} (UNIFACS), Sérgio Bello Neves¹ (UNIFACS), Yakine Lima¹ (UNIFACS), Isaac Rastelli Cruz Duarte¹ (UNIFACS), Wagner Dias Teixeira¹ (UNIFACS), Maria Luiza Santana¹ (UNIFACS), Ângelo Marcos Andrade Ferrari¹ (UNIFACS).

^{1*}Departamento de Engenharia e Arquitetura – Universidade Salvador – UNIFACS; Avenida Cardeal da Silva, 132, 40.220 -141, Salvador – Ba, Brasil, mail: e-mail:luciene.carvalho@unifacs.br

RESUMO

A tecnologia de separação e purificação de CO₂ por absorção, com diversos absorventes, tem sido bastante empregada, por ser uma técnica economicamente viável e de grande aplicabilidade na indústria. A necessidade de utilização de um processo para a separação e aproveitamento deste gás, decorre da grande demanda de emissões de gases industriais, provenientes da queima de combustíveis fósseis, que tem provocado catastróficas alterações ambientais, com a ocorrência do efeito estufa. Este trabalho teve como principal objetivo, testar a tecnologia de absorção com MEA, que já tem ampla divulgação na literatura, para avaliar a eficácia da planta piloto, que foi montada no laboratório de Petróleo e Gás Natural da Universidade Salvador, no processo de obtenção de CO₂ puro de correntes gasosas industriais, e em seguida aplicarmos esta tecnologia com outras aminas mais eficientes no processo de absorção e *blends* destas aminas. Em trabalho posterior, pretende-se a síntese de novas substâncias absorventes. A planta piloto utilizada é um equipamento de porte semi-industrial e baseia-se no contato contínuo entre um gás e um líquido, que escoam em contracorrente para uma maior absorção, utilizando uma coluna cilíndrica recheada com anéis de Rasching de vidro. A dessorção é feita através da variação de temperatura, em uma coluna semelhante à de absorção. A técnica de cromatografia gasosa foi utilizada para obtenção da concentração molar de CO₂ na alimentação, nas etapas de absorção no leito e do gás purificado após a dessorção. A concentração final CO₂ purificado foi de aproximadamente 98% (v/v), de uma corrente inicial de N₂ (87,5%) CO₂ (11,5%) e O₂ (1,0%), considerando ser esse gás seco, proveniente da queima de gás natural. Os dados obtidos a partir da planta piloto de absorção foram satisfatórios em relação aos confrontados na literatura.

Palavras chave: Absorção, MEA, CO₂.

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas ambientais mais difundidos mundialmente tem sido o da emissão de gases poluentes, sendo o CO₂ um dos principais causadores destes impactos. A redução da emissão deste gás para o meio ambiente constitui-se em um desafio e em uma oportunidade de desenvolvimento tecnológico. O aquecimento global em todo o planeta tem sido grande motivo de preocupação da comunidade científica e governantes do mundo inteiro. Esse fenômeno acontece principalmente pelo acúmulo, na atmosfera, de gases causadores do efeito estufa, provenientes da queima de combustíveis fósseis, e o principal deles é o dióxido de carbono (CO₂).

A minimização da emissão de CO₂, contribuindo para diminuição do efeito estufa e outros fenômenos climáticos, pode ser obtida por separação dos demais gases industriais, para utilização ou estocagem, usando tecnologia economicamente viável. Este gás tem excelentes aplicações que podem justificar o investimento para a sua obtenção, tais como na indústria de alimentos e de bebidas, na indústria química, em clínicas e hospitais e na recuperação avançada de poços maduros de petróleo, através da variação da viscosidade do óleo, sendo esta última uma das maiores perspectivas de mercado, onde grandes quantidades deste gás poderão ser usadas para aumentar a produção de óleo.

As principais fontes de CO₂ que podem ser consideradas para o mercado de recuperação avançada de petróleo são as fontes naturais de reservatórios subterrâneos de CO₂, subprodutos industriais com a purificação de gás natural e produção de gás de síntese e emissões gasosas industriais. Destas, as fontes de menor custo é o CO₂ de reservatórios subterrâneos e de subprodutos industriais. No entanto, a primeira não existe no Brasil e a segunda não está disponível no volume requerido para as aplicações de recuperação avançada de petróleo previsto. Desta forma, as atenções se voltaram para as emissões gasosas industriais, onde são encontrados volumes gigantescos de CO₂ que são descartados diretamente para a atmosfera. Está sendo utilizada a utilização de CO₂ para a recuperação avançada de petróleo, com a viabilidade da injeção do gás de modo eficaz para o aumento do fator de recuperação de óleo dos reservatórios, viabilizando a sobrevida de campos maduros.

Mais recentemente foi incorporada a visão ecológica como ação do efeito sinérgico do processo, já que entre os diversos gases poluentes, o dióxido de carbono é um dos principais gases geradores do efeito estufa. Atualmente apesar de alguns autores considerarem que mesmo as investigações científicas altamente complexas ainda não são avançadas o suficiente para fornecer conclusões irrefutáveis acerca de como controlar e retroceder a poluição ambiental, especialmente a poluição atmosférica (Brasseur et al, 1999 e Armor, 1992), pode-se verificar que muitas disposições adotadas em vários países estão sendo capazes de, ao menos, diminuir a taxa de aumento dos principais poluentes.

O seqüestro de CO₂ é reconhecido pelo Protocolo de Quioto como um dos meios de se conseguir as reduções das emissões atmosféricas. O aspecto ecológico da retirada de CO₂ do meio ambiente foi ainda mais contemplado pela valorização econômica do processo, por que a legislação de cada país vinculado a este Protocolo determina os volumes máximos de emissão do gás. Um dos processos de remoção de CO₂ mais difundidos industrialmente é a absorção utilizando aminas. Essa tecnologia é comprovada industrialmente, com menor investimento e custo, para purificação a partir de gases de queima. Neste trabalho, o estudo para a capacidade de absorção do CO₂ com a monoetanolamina (MEA) foi conduzido através de experimentos utilizando uma unidade piloto, onde outras aminas estarão sendo testadas, inclusive com a mistura delas.

Para a obtenção dos dados experimentais utilizou-se a MEA como absorvente devido a sua melhor seletividade para a captura deste gás mesmo operando a pressões ambientes, essa amina possui também uma maior reatividade e seletividade, tendo boa capacidade de regeneração. Utilizando a planta piloto, foi possível obter curvas dos níveis de absorção a partir de dados coletados na coluna absorvedora e a partir da regeneradora, com liberação do gás. As concentrações dos gases foram obtidas através de análises cromatográficas e confirmadas por volumetria de neutralização ácido-base.

O trabalho realizado promoveu um maior aprofundamento no conhecimento da tecnologia de absorção da separação de CO₂ de correntes industriais gasosas. A partir da Planta Piloto de Absorção puderam-se obter resultados satisfatórios comprovando-se a eficiência do processo.

Esse trabalho busca avaliar a capacidade de absorção de CO₂ em monoetanolamina (MEA), utilizando Planta Piloto de Absorção, para a obtenção de gás purificado, em volume suficientemente elevado para aplicação, principalmente, na exploração de campos maduros e outros fins. Busca-se também a redução da emissão de quantidade substancial do CO₂ para a atmosfera, contribuindo assim para a minimização do impacto ambiental.

2. REVISÃO DA LITERATURA

O desenvolvimento de tecnologias para a separação e captura de CO₂ tem sido considerada uma prioridade no campo de seqüestro de carbono. Principalmente, porque o custo da captura constitui-se em torno de 75% do custo total do seqüestro geológico ou oceânico, e os outros 25% são com transporte e injeção (Strazisar et al 2000). Atualmente, dentre as técnicas de captura e separação de CO₂ de gases de queima e outras correntes gasosas, a absorção é a mais utilizada comercialmente. A absorção pode ser um fenômeno puramente físico ou pode envolver a solubilização da substância no líquido seguida por uma reação com uma ou mais constituintes do líquido, empregando-se carbonatos ou alcanolaminas como absorventes. A operação inversa, denominada dessorção, é usada para transferir um ou mais componentes voláteis de uma mistura líquida para um gás (KUMAR et al 2002).

A redução da emissão deste gás para o meio ambiente constitui-se em um desafio e em uma oportunidade de desenvolvimento tecnológico. Atualmente, a remoção de CO₂ tem sido realizada por absorção gasosa, no qual se define como uma operação unitária em que um ou mais de um componente de uma mistura gasosa é dissolvido num líquido.

O processo de absorção química é extremamente utilizado em indústrias de petróleo e gás natural para separação de CO₂. A capacidade de absorção do solvente utilizado é dependente da pressão parcial do gás na unidade de absorção, e na absorção química a pressão parcial do gás vem a ser determinada pelo equilíbrio químico do sistema. A maioria dos solventes químicos é baseada em aminas. E uma das alternativas encontradas para o melhoramento da capacidade de absorção desse solvente orgânico são os sistemas de carbonato de potássio e catalisadores. Na absorção química é necessário salientar que a regeneração do solvente é uma etapa extremamente importante do processo, pois implica em um importante gasto e consumo de vapor, que deve ser analisado para comprovar a viabilidade econômica do sistema.

A maioria das técnicas usadas para captura de CO₂ não são relativamente novas. Os solventes químicos especializados foram desenvolvidos em mais de 60 anos para remoção de CO₂ do gás natural impuro e continuam a ser usados até hoje. O emprego da injeção de CO₂ para a recuperação avançada de petróleo já era uma realidade industrial em fins dos anos 60 e foi alavancada pelas crises do petróleo dos anos 70. Sendo uma tecnologia consolidada, mas em expansão pelas melhorias advindas de pesquisas com foco na expansão do conhecimento dos fenômenos físico-químicos do processo. Finalmente, uma variação dos métodos alternativos é

usada para separar o CO_2 através de mistura de gases durante a produção de hidrogênio para o refinamento de petróleo, produção de amônia e em outras indústrias (Anderson e Newell. 2003).

O processo de absorção de CO_2 , usando solução aquosa de amina, não tem sido considerado uma tecnologia sem desafios. Apesar de estar sendo usado na indústria por mais de um século, o processo está constantemente sujeito a inúmeras dificuldades operacionais, onde o mais severo é a corrosão dos equipamentos (Kohl et al. 1997) e a degradação da amina (Strazisar et al 2000) que estão diretamente relacionados. As preocupações principais com MEA e outros solventes de amina são; a corrosão na presença de O_2 e outras impurezas, degradação de solvente, alta taxa de reação com SO_2 e NO_2 e as quantidades grandes de energia requeridas para regeneração, (White et. Al. 2003).

Para a seleção do tipo de amina adequada para o processo, são fundamentais as condições de operação tais como pressão, temperaturas de operação, composição do gás, e a taxa de pureza do gás desejado. E em muitos casos as condições finais do processo podem ser alcançadas com a utilização de mais um solvente tecnicamente viável e com uma posterior avaliação econômica. A escolha da amina é uma etapa indispensável no processo de otimização das dimensões dos equipamentos, visando minimizar os custos operacionais de plantas em função de razões de taxa de circulação, concentração da solução amínica, índice de absorção, calor de reação com CO_2 , problemas de corrosão, utilização de inibidores, absorvedor em serie ou paralelo. (White et al. 2003).

As aminas que tem um maior interesse comercial para a purificação de gases são: monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA), diisopropanolamina (DIPA), e diglicolamina (DGA). Destas a mais utilizada é a monoetanolamina que obteve os melhores resultados, pois é ideal no tratamento de gases a baixa pressão e confere alta capacidade de absorção em baixas concentrações de CO_2 e principalmente com contaminantes, tais como o COS e CS_2 , porém é a mais corrosiva, principalmente, em soluções de concentração acima de 30% com formação de subprodutos (degradação da amina). As principais vantagens no uso da MEA são baixo peso molecular, que confere uma alta capacidade de absorção em baixas concentrações; alta alcalinidade; facilmente recuperável; entretanto apresenta desvantagens, tais como formação de subprodutos a partir de reações irreversíveis com COS e CS_2 se estiverem presentes nas correntes gasosas em quantidades significativas, elevado calor de reação com CO_2 exigindo um maior gasto energético na etapa de dessorção, e é a mais corrosiva das aminas em concentrações superiores a 20 % peso/peso, porém a utilização de inibidores de corrosão tem permitido a sua utilização em concentrações 30 % peso/peso.

Embora a MEA não seja a principal amina a ser considerada, devido a seu elevado calor de reação com um gás ácido, ela é ainda bastante usada para as plantas onde a pressão de gás da entrada é baixa e se deseja a remoção total dos gases ácidos. Outras aminas são especificamente utilizadas tais como, a Dietanolamina – DEA, que tem sido utilizada nos tratamentos dos gases de refinaria que contém geralmente quantidades apreciáveis de COS e CS_2 e a presença de H_2S , CO_2 e SO_2 . As aminas secundárias, sendo menos reativas que as primárias, produzem subprodutos menos corrosivos. Entretanto, a grande desvantagem é que a recuperação da solução exige destilação a vácuo e a reação com CO_2 produz alguns subprodutos de caráter irreversível. A Diglicolamina - DGA possui aspectos similares a MEA, entretanto sua baixa pressão de vapor permite seu uso em altas concentrações, conseqüentemente uma baixa razão de circulação e baixo consumo de energia. Sua vantagem é poder operar com temperaturas elevadas e produzir um gás puro com pressões moderadas.

Outras alcanolaminas, como a Metildietanolamina - MDEA apresentam vantagens significativas em relação às aminas primárias e secundárias tais como: baixa pressão de vapor; baixo calor de reação com gases ácidos; alta resistência a degradação; e sobretudo seletividade na absorção de H_2S na presença de CO_2 , a Trietanolamina -TEA que mesmo apresentando baixo calor de reação, tem sido desprezada devido a sua baixa capacidade de absorção, baixa reatividade e sua pouca estabilidade, além da mistura de aminas: geralmente MDEA com DEA ou MEA, com objetivo de melhorar a absorção de CO_2 frente a MDEA.

O estudo da utilização de outras aminas, no processo de absorção, está em desenvolvimento para comparação com os métodos existentes. A linha de estudo mais viável são os *blends* das aminas, que consiste em misturas de duas ou mais aminas, sintetizando assim, em um único solvente, as características benéficas ao processo de absorção de CO_2 com amina.

3. METODOLOGIA

A metodologia experimental para a execução do trabalho foi realizada na unidade piloto, Figura 1, no laboratório de Petróleo e Gás Natural da UNIFACS, onde foram realizados os testes de estanqueidade, comissionamento e pré-operação.



Figura 1 – Planta Piloto da Absorção de CO₂.

3.1. Teste de estanquidade

O teste de estanquidade tem como objetivo garantir que não há vazamentos na unidade. Nesta etapa foi realizada a verificação de possíveis vazamentos com água de resfriamento e com ar comprimido. A lavagem da planta piloto foi efetuada com o intuito de diminuir a condutividade do meio, para evitar a corrosão dos materiais que constitui a unidade.

3.2. Comissionamento

Esta operação se resume na aferição dos aparelhos e vidrarias, tais como rotâmetros, vaso de absorção de CO₂ com monoetanolamina, além da determinação de porosidade do leito com tratamentos estatísticos. Nesta etapa do trabalho foi efetuada a avaliação e aferição dos componentes integrantes da planta piloto para verificação das especificações pedidas ao fornecedor.

3.3. Pré-operação e operação

A pré-operação baseia-se em colocar a unidade em operação até atingir um estado estacionário. O equipamento usado baseia-se no contato contínuo entre o gás de queima e a solução de amina em contracorrente, utilizando duas colunas, a de absorção e a regeneração. Nas torres de absorção e regeneração foram realizados testes de neutralimetria a fim de se verificar a concentração real da MEA no sistema até torná-lo homogêneo. Após essa etapa é iniciada a operação com a passagem da mistura gasosa a uma pressão de 1,5 bar, e vazão de aproximadamente 38 NL/min, monitoradas por manômetro e rotâmetro, respectivamente. A fase de absorção do CO₂ ocorre na coluna absorvedora, onde a amina absorve o CO₂ da corrente gasosa, e a liberação deste gás se processa na coluna regeneradora. A concentração máxima de CO₂ obtida no topo da regeneradora, confirmados

através de análises cromatográficas, foi de aproximadamente 98,5% mol, de uma corrente inicial de N₂ 87,5% , CO₂ 11,5% e O₂ 1%, considerando ser esse gás proveniente da queima de gás natural, para a verificação da quantidade de dióxido de carbono absorvido na regeneradora foram feitas análises cromatográficas e em paralela análise por neutralimetria.

3.4. Métodos analíticos para a avaliação da capacidade de absorção da monoetanolamina

O método analítico usado no processo de absorção de CO₂ com aminas, para a determinação de MEA carbonatada, MEA livre e MEA bicarbonatada foram cedidos pela empresa ELEKEIROZ.

3.4.1. Método analítico volumétrico

Para determinação por titulação de neutralização com solução de ácido clorídrico, utilizamos a titulação visual usando indicador. Através dos volumes obtidos nos pontos de equivalência Foram feito os cálculos para determinar a quantidade de MEA carbonatada, bicarbonatada e livre.

3.4.2. Método Cromatográfico

O método da cromatografia gasosa é um dos procedimentos utilizados para a determinação da concentração de CO₂, O₂ e N₂ em amostras gasosas decorrentes da planta de absorção com amina. Na determinação utiliza-se um padrão certificado com concentrações próximas da concentração da amostra. O equipamento utilizado é um cromatógrafo Varian CP 3800 equipado com um sistema de válvulas para injeção de amostras gasosas, composto de dois detectores, FID e TCD, e três colunas, duas empacotadas e uma capilar.

4. RESULTADOS

Os resultados obtidos na planta piloto de absorção utilizando a monoetanolamina como absorvente mostraram, conforme a Figura 2 (A), que a concentração máxima de CO₂ no topo da coluna regeneradora obtida foi 99,95 % mol, num tempo de 120 minutos. Para tanto, foi requerido alguns ajustes no processo onde o aumento de concentração de CO₂ foi conseguido após a troca do refeedor que aquece a coluna de dessorção, pois apesar de se alcançar concentrações de CO₂ semelhantes a essa em corridas anteriores, a vazão do solvente era relativamente baixa para atingir o perfil de temperatura na coluna regeneradora. Nas Figuras 2(B) e 2(C) estão apresentados as porcentagens de N₂ e O₂ liberados no topo da coluna regeneradora. Podem-se observar as discrepâncias dos valores nos tempos de 20 e 160 minutos que são decorrentes da baixa taxa de regeneração da MEA carbonatada, ocasionada pela temperatura insuficiente desejada para a regeneração. Apesar dos valores de N₂ e O₂, no tempo citado apresentarem-se elevados, pois a concentração de CO₂ ainda é de aproximadamente 94%. A construção da curva foi realizada a uma temperatura de 120°C, variando o tempo e verificando a quantidade de CO₂ absorvida na amina.

As análises cromatográficas efetuadas no topo da coluna absorvedora mostram uma baixa concentração de CO₂, pois o gás de alimentação foi de 11,5% mol de CO₂ e no topo da coluna absorvedora caiu para uma média de 0,67% mol de CO₂, evidenciado a eficiência do processo. Em paralelo estão sendo efetuados estudos de degradação da amina e corrosão dos equipamentos da unidade.

A partir dos dados obtidos nas corridas realizadas na planta piloto foi comprovado que o processo de absorção de CO₂ de correntes gasosas é viável, podendo ser aplicado em escala industrial com um maior aproveitamento quando são encontrados os parâmetros adequados para o tipo de corrente gasosa.

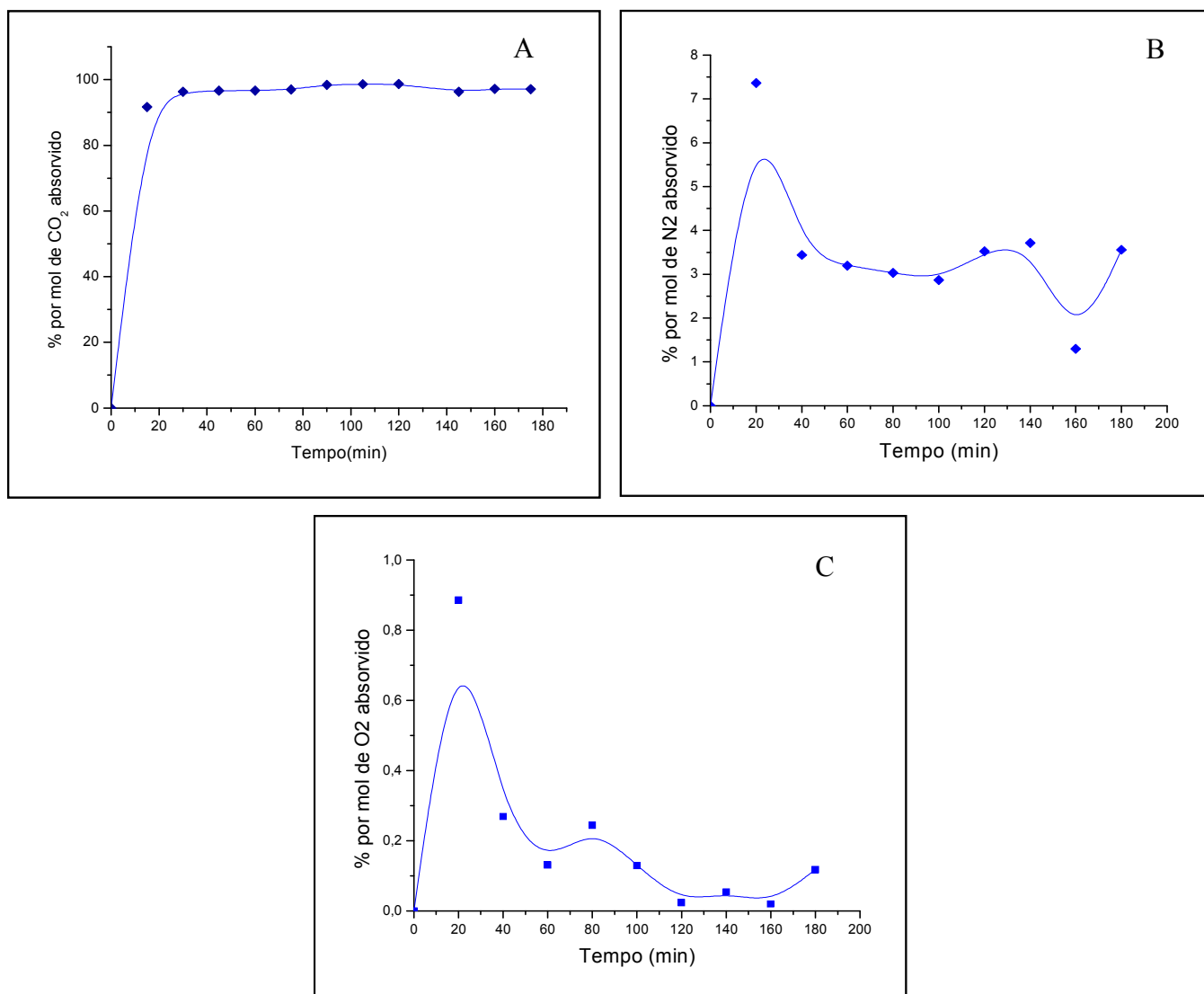


Figura 2 – Curva de absorção em tempos variáveis, (A) Absorção de CO₂ em MEA; (B) Absorção de O₂ em MEA; (C) Absorção de N₂ em MEA.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou resultados satisfatórios, comparados com os divulgados na literatura especializada. A eficiência do processo de absorção de CO₂, usando MEA como solvente, foi comprovada pelas máximas concentrações deste gás obtidas no topo da coluna regeneradora numa percentagem de aproximadamente 99% mol de CO₂. A partir desses resultados conclui-se que o processo de absorção de CO₂ de correntes gasosas é realmente viável na aplicação em escala industrial. Uma nova avaliação será efetuada para a absorção do CO₂ em outras aminas e suas misturas.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESB, FINEP, PETROBRÁS, e a FUNDAESP, pelo apoio e auxílio à bolsa de pesquisa.

7. REFERÊNCIAS

AUSTGEN, D.M.; *A Model of Vapor-Liquid Equilibria for Acid Gas-Alkanolamine-Water Systems*. Ph.D. dissertation, The University of Texas at Austin, 1989.

ASTARITA, G., D. W. Savage, and A. Bisio, *"Gas Treating with Chemical Solvents"*, J. Wiley and Sons (1983).

ASTARITA, C; Jerry A. B; *"Selecting Amines for Sweetening Units"*. Bryan Research & Engineering, Inc., Bryan, Texas. Department of Chemical Engineering, Texas A&M University, College Station, Texas.

CAMARA, R. J. B. Campos Maduros e Campos Marginais. Definições para o Efeito Regulatório. Dissertação – UNIFACS, Salvador, 2004. 128 p.

KUMAR, P.S., J.A. Hogendoorn, P.H.M. Feron, And G.F. Versteeg. *"New Absorption Liquids for the Removal of CO₂ from Dilute Gas Streams using Membrane Contactors"*. Chem. Eng. Sci. 57, 1639-1651, 2002.

PASSOS, G. D.; Injeção de dióxido de carbono (CO₂) como método de recuperação terciária de petróleo em campos maduros. Monografia (Especialista) - UFBA, Salvador, 2001. 95p.

KUMAR, P.S., J.A. Hogendoorn, P.H.M. Feron, And G.F. Versteeg. *"New Absorption Liquids for the Removal of CO₂ from Dilute Gas Streams using Membrane Contactors"*. Chem. Eng. Sci. 57, 1639-1651, 2002.

STRAZISAR. Brian R., Anderson. Richard R., White. Curt M., *"Degradation of Monoethanolamine Used in Carbon Dioxide Capture from Flue Gas of a Coal-fired Electric Power Generating Station"*; National Energy Technology Laboratory Clean Air Technology Division P.O. Box 10940 Pittsburgh (2000), PA 15236

GUPTAR. M., Coyle I., Thambimuthu K., *"CO₂ Capture Technologies and Opportunities in Canada"*; 1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop, 18-19 September 2003, Calgary, Alberta, Canada.

POLASEK, J. C. and J. A. Bullin, *"Selective Absorption Using Amines,"* Proceedings of 61st Annual Gas Processors Convention (1982).

EVALUATION OF THE TECHNOLOGY OF SEPARATION OF CO₂ OF INDUSTRIAL GASES FOR ABSORPTION WITH MONOETHANOLAMINE-MEA.

The studies of CO₂ absorption in amines has been used for being a viable economically technique and great applicability in the industry. CO₂ is a gas with applications in the industry of foods and drunk, in the recovery of artesian wells. Besides, it is used as matter excels for the chemical industry, in the composition of mixtures used at clinics and hospitals. A wide research area has been addressed for application in the advanced recovery of petroleum, where great amounts of this gas should be used to increase the oil production in ripe fields of petroleum, through the decrease of the viscosity.

In this work, we emphasized the absorption with MEA, using a pilot plant, with the objective of obtaining pure CO₂ starting from industrial gaseous currents. We will also speak about the possible use of other amines in this process. The used equipment bases on the continuous contact between a steam and a liquid, using a cylindrical column filled with rings of glass Rasching. The gas and the liquid drain in against current, for a larger absorption. The desorption is made through temperature variation, in a column similar to the one of absorption. The concentration molar of purified CO₂ was of approximately 98%, of an initial current of N₂ (87,5%) CO₂ (11,5%) and O₂ (1,0%), confirmed through analyses cromatografics and for neuthralimetry, and considering to be that originating from gas burns it of natural gas. The data obtained starting from the pilot plant of absorption was satisfactory in relation to the confronted in the literature.

absorption, amines, CO₂.