

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

OTIMIZAÇÃO DA ABSORÇÃO QUÍMICA DE CO₂ EM PROCESSOS DE PÓS-COMBUSTÃO UTILIZANDO BLENDS

AUTORES:

Admar Jorge Machado Bueno, Sergio Bello Neves, Luciene Santos de Carvalho, George de Souza Mustafa, Angelo Marcos Andrade Ferrari

INSTITUIÇÃO:

Universidade Salvador – UNIFACS

OTIMIZAÇÃO DA ABSORÇÃO QUÍMICA DE CO₂ EM PROCESSOS DE PÓS-COMBUSTÃO UTILIZANDO BLENDS

Abstract

Preliminary studies conducted by Petrobrás signaled the use of carbon capture technologies as promising for the injection in mature wells. These studies indicated the need for significant volumes of carbon dioxide (thousands of tons per day) for advanced oil recovery. Presently in Brazil there are 8 wells that inject approximately 200 t / day of CO₂. According to studies performed by increasing by 1% to the recovery factor in all of mature Brazilian fields can recover up to 150 MMbbl of oil in reserves, in economic terms a gross revenue of 8.24 billion dollars. A major source of carbon dioxide in the country is the industry, by issuing a post-combustion processes approximately 72.01 MMt of gas per year which represents an amount for injection into mature wells. Several techniques have been studied for the capture of CO₂ (cryogenics, adsorption, membranes, chemical looping). The chemical absorption has been studied with good results, this technique is a unit operation in which one or more components of a gas mixture is absorbed into a liquid. In this process carbon dioxide is an acid gas from current industrial gas reacts with a base solution which is regenerated after getting the carbon dioxide with high purity. The absorption process using MEA as the absorbent is a viable way to absorb carbon dioxide, to be carried out with gas flow at low pressure, have a low cost of raw materials compared to other alkanolamines and have a high reactivity with CO₂. But its cost is high due to high power consumption during the regeneration of the solvent, and considerable problems with equipment corrosion and monoethanolamine degradation. The objective of this research work was the development blends of amine to reduce the energy consumption of the process, and reduce corrosion to equipment and degradation of the absorbent.

Introdução

Os campos de petróleo da Bacia do Recôncavo Baiano encontram-se já maduros por terem sido explorações de petróleo antigas no Brasil. Estudos preliminares conduzidos pela Petrobrás sinalizaram a utilização de tecnologias de carbono como promissores para a injeção em campos maduros. Estes estudos indicaram a necessidade de volumes expressivos de gás carbônico, podendo chegar a milhares de toneladas por dia, para a recuperação avançada de seu óleo. Atualmente no Brasil existem oito poços injetores de CO₂ que injetam juntos aproximadamente 200 t/dia, que corresponde a um ganho de produção de 229.578 bbl/ano. Segundo estudos realizados, aumentando-se em 1% o fator de recuperação (FR) dos campos maduros terrestres brasileiros é possível recuperar até 150 MMbbl de óleo nas reservas, em termos econômicos um faturamento bruto de 8,24 bilhões de dólares.

Uma importante aplicabilidade do processo de retirada de dióxido de carbono de correntes gasosas é a questão ambiental, pois, dentre os diversos gases poluentes, o CO₂ é um dos principais gases geradores do efeito estufa. Em 1994 o Brasil emitiu aproximadamente 1,030 Gt de gás carbônico, onde 7% deste valor equivale a emissões de CO₂ devido a correntes gasosas industriais. A importância ambiental da recuperação de CO₂ ganhou ainda mais viabilidade com o Protocolo de Quioto, proposto em 1997, que força os países considerados desenvolvidos e participantes do acordo a cumprir uma meta de redução de 5,2% em relação ao ano de 1990 de emissão de gases geradores do efeito estufa, no período que vai de 2008 a 2012, desta maneira a geofixação vem ganhando um forte espaço no mundo (Ariano. 2004).

O desenvolvimento de tecnologias para separação e captura de CO₂ tem sido considerada uma prioridade no campo de seqüestro de carbono, principalmente, por que o custo de 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 o estado da arte. Esta pode ser um fenômeno puramente físico ou químico envolvendo a reação de uma substância no líquido, empregando-se aminas como absorventes. A operação inversa, denominada dessorção, é usada para transferir um ou mais componentes voláteis de uma mistura líquida para a fase gasosa (kumar et al. 2002). O processo de remoção de CO₂ através da absorção utilizando aminas, é comprovada industrialmente como sendo a de menor investimento e custo, para purificação a partir de gases de queima. Neste trabalho, o estudo para a capacidade de absorção do CO₂ com aminas foi conduzido através de experimentos utilizando uma unidade piloto.

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 físico-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 energia, que deve ser analisado para comprovar a viabilidade econômica do sistema.

Para a seleção do tipo de amina adequada para o processo, são fundamentais as condições de operação tais como pressão, temperaturas, 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 CO₂, problemas de corrosão e utilização de inibidores.

Apesar da MEA não ser a amina ideal como absorvente devido a seu calor elevado da reação com um gás ácido, ela é ainda bastante utilizada para as plantas onde a pressão de gás na 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 CS₂ e a presença de H₂S e CO₂. As aminas secundárias sendo menos reativas que as primárias produzem subprodutos menos corrosivos. Sua grande desvantagem é que a recuperação da solução exige uma destilação a vácuo e a reação com CO₂ produz alguns subprodutos de caráter irreversível, a Diglicolamina - DGA que 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 (Astarita et al. 2001).

No estudo de outras aminas, no processo de absorção, foram desenvolvidos testes em unidade piloto (Figura 1) para avaliar o desempenho da utilização de *blends* de aminas com o objetivo de reduzir consideravelmente o consumo de energia do processo, além de reduzir a corrosão de equipamentos e degradação do absorvente.

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.

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, com ar comprimido e efetuada a lavagem da planta piloto com o intuito de diminuir a condutividade do meio para evitar a corrosão dos materiais que constitui a unidade. Para a diminuição da condutividade da planta utilizou-se água destilada e deionizada até a condutividade ser inferior a $80 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Comissionamento

Esta operação se resume na aferição dos aparelhos e vidrarias, tais como rotâmetros, vaso de absorção de CO_2 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 e também à preparação do solvente.

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. A operação foi realizada com a passagem da mistura gasosa a uma pressão de 1,1 bar, e vazão de aproximadamente 33 NL/min, monitoradas por manômetro e rotâmetro, respectivamente. A fase de absorção do CO_2 ocorre na coluna absorvedora, onde a amina absorve o CO_2 da corrente gasosa, e a liberação deste gás se processa na coluna regeneradora.

Método Cromatográfico

O método da cromatografia gasosa é um dos procedimentos utilizados para a determinação da concentração de CO_2 , O_2 e N_2 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. As amostras foram analisadas utilizando as seguintes condições operacionais:

- Pressão nas colunas empacotadas Chromosorb e Molesieve de 10psi.
- Temperatura do forno da válvula de 150 °C.
- Tempo de análise de 7 minutos.
- Fluxo nas colunas empacotadas Chromosorb e Molesieve de 40 mL min^{-1} .
- Temperatura do bloco TCD de 150 °C e a do filamento é de 270 °C.
- Gás de arraste Hélio
- Fluxo de nitrogênio de 25 mL min^{-1} .

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos na planta piloto de absorção utilizando *blends* como absorventes mostraram que a concentração máxima de CO₂ no topo da coluna regeneradora obtida foi 99,77 % mol. As análises cromatográficas efetuadas no topo da coluna absorvedora mostram uma baixa concentração de CO₂, pois o gás de alimentação foi de 11,70% mol de CO₂ e no topo da coluna absorvedora caiu para uma média de 1,11% mol de CO₂. Os cromatogramas a seguir mostram o resultado no topo da coluna regeneradora (Figura 2) e o topo da coluna absorvedora (Figura 3).

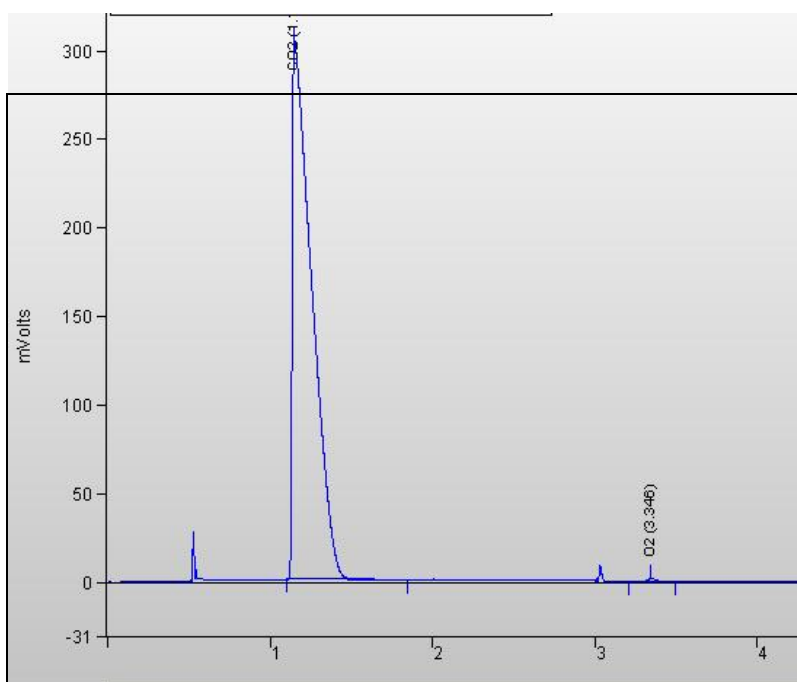


Figura 2 – Cromatograma topo coluna regeneradora

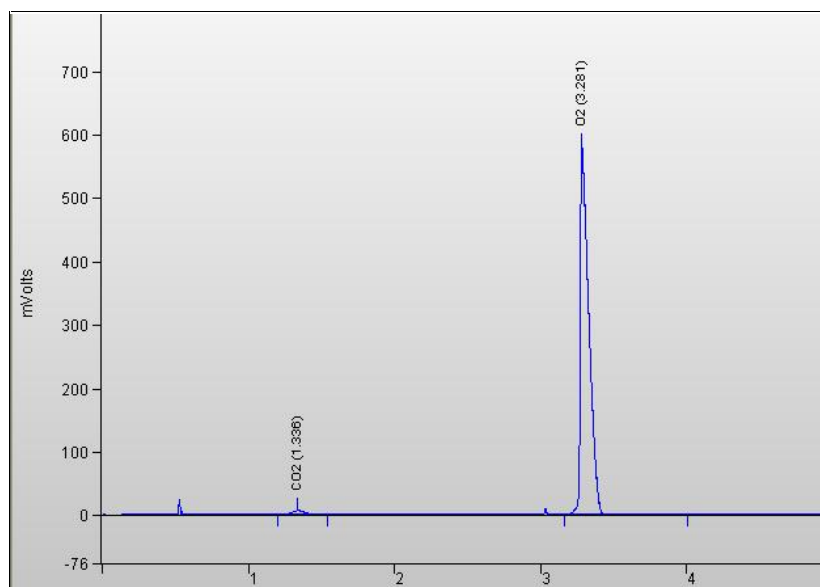


Figura 3 – Cromatograma topo coluna absorvedora

O processo de absorção mostrou-se altamente eficiente após a planta ter atingido seu estado estacionário recuperando aproximadamente 92% do CO_2 alimentado à planta. Os resultados alcançados foram promissores, pois apesar da planta de absorção trabalhar a baixas pressões os *blends* apresentaram bom desempenho. A principal vantagem de se trabalhar com *blends* comparado com MEA é a menor quantidade de calor necessária na coluna de regeneração, portanto uma menor degradação do solvente, menor custo do processo, além de ser menos corrosivo, fator crucial para aplicações na indústria.

Conclusões

O presente trabalho apresentou resultados promissores, comparados com os divulgados na literatura. A eficiência do processo de absorção de CO_2 , utilizando *blends* como solvente, foi comprovada pelas máximas concentrações deste gás obtidas no topo da coluna regeneradora numa percentagem de aproximadamente 99,77% mol de CO_2 . A principal vantagem de se trabalhar com um *blend* comparado à MEA é a menor quantidade de calor necessária na coluna de regeneração, portanto uma menor degradação do solvente, menor custo do processo, além de ser menos corrosivo, fator crucial para aplicações na indústria.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH-23, ANP, CNPq, FAPESB, FINEP, PETROBRÁS, e a FUNDAESP, pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

ZILIOOTTO, M. A. Mudanças Climáticas, Seqüestro e Mercado de Carbono no Brasil. Ecoclima, Curitiba, Brasil, 2009. 219p.

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).