



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CENTRO DE ENGENHARIAS
BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUANA TALITA PEREIRA DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO CO₂ POR ABSORÇÃO UTILIZANDO MEA A
PARTIR DE SIMULAÇÕES NO ASPEN HYSYS®**

MOSSORÓ – RN

2017

LUANA TALITA PEREIRA DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO CO₂ POR ABSORÇÃO UTILIZANDO MEA A
PARTIR DE SIMULAÇÕES NO ASPEN HYSYS®**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à Universidade Federal Rural do Semi-Árido –
UFERSA, Centro de Engenharias, como parte
dos requisitos para obtenção do Título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios –
UFERSA

MOSSORÓ – RN

2017

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

P474e Pereira de Oliveira, Luana Talita.
ESTUDO DA REMOÇÃO DO CO₂ POR ABSORÇÃO
UTILIZANDO MEA A PARTIR DE SIMULAÇÕES NO ASPEN
HYSYS® / Luana Talita Pereira de Oliveira. - 2017.
57 f. : il.

Orientador: Rafael Barbosa Rios.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
Química, 2017.

1. Monoetanolamina. 2. Absorção Gasosa. 3. CO₂.
4. Simulação. I. Barbosa Rios, Rafael , orient.
II. Título.

LUANA TALITA PEREIRA DE OLIVEIRA

**ESTUDO DA REMOÇÃO DO CO₂ POR ABSORÇÃO UTILIZANDO MEA A
PARTIR DE SIMULAÇÕES NO ASPEN HYSYS®**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal Rural do
Semi-Árido – UFERSA, Centro de
Engenharias, como parte dos requisitos para
obtenção do Título de Bacharel em
Engenharia Química.

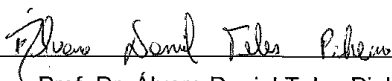
APROVADA EM: 22 / 05 / 2017

BANCA EXAMINADORA



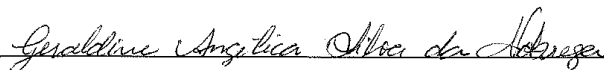
Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios – UFERSA

Presidente



Prof. Dr. Álvaro Daniel Teles Pinheiro – UFERSA

Primeiro Membro



Profa. Dra. Geraldine Angélica Silva da Nobrega – UFERSA

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ter me ajudado em meio a tantas dificuldades, se mostrando sempre presente e me fortalecendo durante toda essa jornada, me dando saúde e sabedoria para que eu pudesse tomar as decisões certas e realizar meus objetivos.

A minha mãe, Francineide Isabela, que sempre foi um grande exemplo para mim, pelos incentivos, por sua dedicação incansável, sempre lutando por mim e me priorizando. Pela minha educação, por me guiar nesse caminho tão árduo de maneira exemplar, acreditando e confiando em mim. Por todo amor, carinho, atenção, paciência e dedicação, não medido esforços nem investimentos em meus estudos.

A meu padrasto, Isaac Florêncio, que me adotou e me amou sem pedir nada em troca, se fez necessário na minha vida, me ensina todos os dias o que é ser um bom profissional, com sua dedicação ao trabalho e sua determinação. Por todos os ensinamentos, por estar presente na minha vida todos os dias, mesmo longe. Por tudo que faz por mim e por todo carinho que me dá. Por sempre me orientar e aconselhar a me tornar cada vez mais madura. Dedicando a nossa família todo seu tempo e amor. Me apoiando sempre como só um verdadeiro pai faz.

A minhas tia, Marta Gabriela e avó, Maria Ivoneide, que estiveram sempre ao meu lado e ajudando a minha mãe a me criar, que sempre cuidaram, me dando muito amor e carinho. E em especial a minha avó, que é minha mãe também, que me acolheu, me deu amor de mãe, se preocupou comigo e me deu incentivo todos os dias para continuar nessa luta. Que esteve presente em toda minha vida o tempo todo e que me mostrou todos os dias como é gratificante e maravilhoso um amor de avó e o que é ser uma neta. Ao meu orientador, Professor Dr. Rafael Barbosa Rios, pela orientação e todas as críticas construtivas, sugestões que só vieram a acrescentar este trabalho. Pela compreensão, disponibilidade, dedicação e coordenação, ensinando a importância da ética profissional e da educação para com os colegas de trabalho.

Minha banca, Profa. Dra. Geraldine Angélica Silva da Nobrega e Prof. Dr. Álvaro Daniel Teles Pinheiro, que tiraram um tempo para me assistir e avaliar nesse momento importante.

RESUMO

As atuais emissões de CO₂ na atmosfera vem promovendo um aumento do efeito estufa, e, conseqüentemente, um aumento do aquecimento global. Por conta disso, há uma crescente busca por estudos de processos que minimizem a quantidade de CO₂ lançado na atmosfera. Esses processos são conhecidos como *Carbon Capture and Storage* (CCS) e pretendem separar o CO₂ de correntes de gases de exaustão (*flue gas*) para posterior armazenamento. A tecnologia de captura de CO₂ mais utilizada nesses processos é a de absorção usando aminas, como a monoetanolamina (MEA). Porém, esse tipo separação tem um custo energético elevado, por isso a importância de um estudo, buscando uma maior eficiência energética do processo. Avaliar diferentes configurações do processo, o que inclui propor uma melhor integração energética na planta, pode ser feito de forma mais fácil com o uso de simuladores de processo. Porém, uma série de cuidados devem ser tomados, como a escolha do pacote termodinâmico adequado, devido à complexidade das reações que ocorrem entre o solvente e o soluto, e manter toda a simulação dentro das limitações desse pacote. Foram escolhidas duas configurações de processo de remoção de CO₂ por absorção utilizando MEA para serem simuladas: o processo padrão e o de recompressão de vapor com separação da amina pobre. Desta forma, o objetivo deste trabalho é estudar formas de aumentar a eficiência energética do processo de remoção de CO₂ de uma corrente de gás de exaustão por absorção utilizando MEA a partir do uso do simulador Aspen Hysys®.

Palavras-chave: Monoetanolamina. Absorção Gasosa. CO₂. Simulação.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Principais gases responsáveis pelo efeito estufa	14
Figura 2 – Diagrama do processo de captura e armazenamento de CO ₂	17
Figura 3 – Opções de estocagem do CO ₂	18
Figura 4 – Fluxograma dos métodos de separação do CO ₂	19
Figura 5 – Processo de absorção do CO ₂ com amina	26
Figura 6 – Estrutura molecular da monoetanolamina	27
Figura 7 – Fluxograma do processo de absorção padrão	29
Figura 8 – Fluxograma do processo de recompressão de vapor com separação da amina pobre	31
Figura 9 – Etapas principais para simulação de um processo	33
Figura 10 – Fluxograma da simulação do processo de absorção padrão	44
Figura 11 – Fluxograma da simulação do processo de absorção por recompressão de vapor com separação da amina pobre	45

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Pressão do último estágio da coluna de absorção e o fluxo molar de CO ₂ na corrente de amina rica	47
Gráfico 2 – Pressão do último estágio da coluna de absorção x gasto energético do <i>reboiler</i>	48
Gráfico 3 – Temperatura da corrente de entrada de amina x fluxo molar de CO ₂ na corrente de amina rica	48
Gráfico 4 – Temperatura da corrente de entrada de amina x gasto energético do <i>reboiler</i>	49
Gráfico 5 – Influência do número de estágios na coluna de absorção no fluxo mássico de CO ₂ na corrente de Gás limpo	52
Gráfico 6 – Influência do número de estágios na coluna de absorção no gasto energético do <i>reboiler</i>	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Solventes de uso comercial em processos de captura de CO ₂	22
Tabela 2 – Propriedades de diferentes tipos de solventes	25
Tabela 3 - Dados da corrente de alimentação do gás de exaustão	35
Tabela 4 – Especificações da corrente de amina para o processo de absorção padrão	36
Tabela 5 – Especificação da corrente de amina que entra no absorvedor	36
Tabela 6 – Especificação da corrente de amina semi-limpa que entra no absorvedor ..	37
Tabela 7 – Especificações da corrente de amina que entra no stripper	37
Tabela 8 – Restrições do Pacote de Aminas	38
Tabela 9 - Valores de altura e diâmetro das colunas de absorção.	40
Tabela 10 – Especificações do processo de absorção padrão	42
Tabela 11 – Especificação do processo de absorção por recompressão de vapor com separação da amina pobre.....	42
Tabela 12 – Valores obtidos nas simulações do processo padrão	45
Tabela 13 – Valores obtidos nas simulações do processo de absorção por recompressão de vapor com separação da amina pobre	46
Tabela 14 – Remoção de CO ₂ e gasto energético dos processos simulados.....	51

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. REFERENCIAL TEÓRICO	14
2.1 CO ₂ E O EFEITO ESTUFA	14
2.1.1. Emissões de CO₂	14
2.1.2. Processos CCS	16
2.2. TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CO ₂	19
2.2.1. Adsorção	20
2.2.2. Separação por Membranas	20
2.2.3. Destilação Criogênica	21
2.2.4. Absorção Gasosa	21
2.3. PROCESSOS DE ABSORÇÃO DO CO ₂	22
2.3.1. Absorção Física e Química	23
2.3.2. Absorção de CO₂ com MEA.....	26
2.3.3. Descrição da Configuração de Processos de Absorção do CO₂.....	28
2.3.3.1. Absorção Padrão	28
2.3.3.2. Recompressão de Vapor com Separação da Amina Pobre	30
2.4. SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO ₂	32
3. METODOLOGIA DA SIMULAÇÃO	34
3.1. COMPONENTES E CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO	34
3.2. PACOTE TERMODINÂMICO E MÉTODO DE RESOLUÇÃO DA COLUNA	37
3.3. CONDIÇÕES OPERACIONAIS	40
3.4. ESTIMATIVA ENERGÉTICA.....	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 – SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO PADRÃO	44
4.2 – SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO POR RECOMPRESSÃO DE VAPOR COM SEPARAÇÃO DA AMINA POBRE	45

4.3. ESTUDO DE CASO	46
5. CONCLUSÃO	53

1. INTRODUÇÃO

Um dos problemas ambientais mais difundidos mundialmente tem sido a emissão de gases poluentes, em que o CO₂ é um dos principais causadores destes impactos. A redução da emissão deste gás para o meio ambiente constitui-se em um desafio e uma oportunidade de desenvolvimento tecnológico. O aquecimento global em escala mundial tem sido motivo de grande 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, no qual o principal deles é o dióxido de carbono (CO₂) (CARVALHO *et al.*, 2007).

Segundo a Agência Nacional Oceânica e Atmosférica (NOAA), em 2015, pela primeira vez desde que é medido a concentração de dióxido de carbono na atmosfera global, a concentração mensal deste gás ultrapassou 400 partes por milhão (ppm) em março deste mesmo ano.

Dessa forma, uma das opções para reduzir a emissão desse gás na atmosfera, a partir das indústrias e usinas de gás, são as tecnologias conhecidas como *Carbon Capture and Storage* (CCS). Nesses processos, o dióxido de carbono é separado dos outros gases presentes nas fontes de emissão e, então, é concentrado, transportado e armazenado para posterior utilização ou disposição final (RIOS, 2015). O CO₂ capturado seria submetido a um sequestro permanente, no qual esse gás pode ser injetado em formações geológicas subterrâneas, tais como reservatórios de petróleo empobrecidos ou aquíferos de água salgada (Sumida *et al.*, 2012). Estima-se que os processos CCS contribuirão com 15-55 % dos esforços de mitigação dessa problemática até 2100, como reportado no *Intergovernmental Panel On Climate Change* (IPCC, 2015).

O CO₂ tem excelentes aplicações que podem justificar o investimento na sua captura e separação, 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 (CARVALHO *et al.*, 2007).

Uma das tecnologias mundialmente aplicada para a remoção de gases ácidos de correntes gasosas é o emprego de soluções de alcanolaminas no processo de absorção e desabsorção (*stripping*). O processo é caracterizado pela transferência de massa, com reação química, entre o gás ácido e a solução de alcanolamina (MELLO, 2013).

A absorção gasosa é um processo físico-químico de separação muito utilizado na indústria. Consiste na transferência de massa de um ou mais componentes de uma fase gasosa (soluto) para uma fase líquida (solvente). Atualmente, essa tecnologia é a mais utilizada para a remoção do CO₂ do gás natural e emprega o uso de aminas, como a monoetanolamina (MEA), no papel do solvente. Essas aminas absorvem o CO₂ pela formação de ligações químicas, particularmente sob alta pressão e baixas temperaturas. A solução química resultante é, então, aquecida e a pressão reduzida, liberando CO₂ concentrado e regenerando o solvente (BARBOSA, 2010). Entretanto, essa forma de remoção do CO₂ apresenta algumas desvantagens como um gasto energético elevado, tanto na etapa de regeneração do solvente, quanto na etapa de operação, o que justifica o estudo de formas de otimizar tal tecnologia.

Como os testes em larga escala são custosos, é razoável usar a simulação de processos para avaliar e otimizar uma planta de remoção de CO₂. Tal simulação tornaria possível verificar a influência de alguns parâmetros de operação na eficiência do processo. Diante disso, destaca-se na simulação de processos, incluindo na simulação de remoção de CO₂ de centrais elétricas a gás, o *software* Aspen Hysys® (AspenTech, Inc.).

Tendo em vista essa necessidade de otimizar o processo de remoção de CO₂, posto que, o mesmo requer um alto consumo de energia térmica, este trabalho pretende estudar formas de aumentar a eficiência energética de um processo típico de remoção de CO₂ por absorção utilizando monoetanolamina (MEA) a partir de simulações no Aspen Hysys®. Serão avaliadas duas configurações diferentes de operação de uma planta de remoção de CO₂ de um gás de exaustão, de tal forma a promover uma maior recuperação do CO₂ e uma melhor integração energética.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 CO₂ E O EFEITO ESTUFA

O efeito estufa é um fenômeno natural e fundamental para a vida na Terra. O processo natural consiste na retenção do calor irradiado da superfície terrestre pelas partículas de gases e de água em suspensão na atmosfera.

Segundo Ramos (2001), o efeito estufa é importante para a vida terrestre, pois impede o escape, à noite, do calor absorvido pela Terra durante o dia. Caso não existisse naturalmente, a temperatura média do planeta seria muito baixa, da ordem de 18 °C negativos. Porém a intensificação deste fenômeno pode se tornar prejudicial para a vida no Planeta, e isso vem sendo causado pela liberação excessiva de gases do efeito estufa.

Os principais gases do efeito estufa (GEEs) estão representados na Figura 1. É possível perceber que o dióxido de carbono representa a maior parcela desses gases.

Figura 1 – Principais gases responsáveis pelo efeito estufa



Fonte: <https://credcarb.wordpress.com/2016/03/17/efeito-estufa-e-mercado-de-carbono/>

2.1.1. Emissões de CO₂

A liberação de dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera ocorre, principalmente, pela queima de combustíveis fósseis, através dos setores industriais e de transporte, e pelos desmatamentos e queimadas. O aumento da liberação desse gás tem sido apontado

como um dos principais responsáveis pelo aumento do efeito estufa e, consequentemente, pelo aquecimento global.

Em seu relatório anual, a Organização das Nações Unidas (ONU) (2015) constatou que os níveis de GEEs atingiram nível recorde em 2014. Gráficos divulgados pela organização mostram as concentrações de CO₂ subindo de forma constante para o nível de 400 ppm, tendo atingido novos recordes a cada ano, desde 1984 quando iniciaram os registros de forma confiável. Os níveis de CO₂ tiveram média de 397,7 ppm em 2014, mas romperam brevemente a barreira de 400 ppm no hemisfério norte no início do ano de 2014 e em nível global no início de 2015.

O aumento dos GEEs significa temperaturas globais mais elevadas. Um aumento de 2 graus Celsius poderia resultar num impacto profundo e irreversível sobre o clima, com eventos climáticos extremos, aumento do nível do mar, incluindo a inundação de cidades costeiras e ilhas, derretimento de gelo e aumento da acidez dos oceanos, além de danos à agricultura e a presença de ondas de calor.

A matriz energética de muitos países é baseada na queima de combustíveis fósseis destacando-se o carvão de origem fóssil, intensamente usado na geração de energia. Em todo o mundo, mais de 4 bilhões de toneladas de carvão são consumidos anualmente como combustíveis em usinas térmicas (CIENTEC, 2006).

Atualmente, 80% da demanda de energia mundial são advindas de combustíveis fósseis: carvão (25%), gás natural (21%), petróleo (34%). Uma termelétrica a carvão que gera 500 MW é capaz de gerar cerca de 3 milhões de toneladas por ano de CO₂ (MIT, 2007).

Na 21ª Conferência das Partes da Convenção-Quadro sobre Mudança do Clima (COP21), que ocorreu em dezembro de 2015 em Paris, 149 países anunciaram suas metas de redução de GEEs entre 2025 e 2030, entre o conjunto de países que representam 90% das atuais emissões de gases de efeito estufa (GEE). A China é o principal emissor mundial, com um quarto (25%) do total e querem reduzir entre 60 a 65% até 2030, com o ano de 2005 como referência. Segundo maior poluidor mundial, os Estados Unidos querem reduzir as suas emissões entre 26% e 28% até 2025, também em relação a 2005.

O Brasil, apesar de não ser um país que contribua significativamente com as emissões de carbono, integra a Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima e anunciou que pretende reduzir as emissões em 43% até 2030 (base 2005), apostando nas energias renováveis. Devido a isto, foram assumidos compromissos de estudos que visam reduzir os efeitos negativos sobre o clima de diversas atividades, incluindo os referentes à produção e uso da energia.

Devido à contribuição do CO₂ no aquecimento global, tornou-se cada vez mais importante a realização de estudos para a remoção do gás carbônico da atmosfera, conhecidos como sequestro de carbono, que estão relacionados à captura, transporte e estocagem deste gás. Isso faz com que entre em cena a necessidade de desenvolvimento de tecnologias limpas e estudos de redução ou mitigação do impacto do uso de combustíveis fósseis.

2.1.2. Processos CCS

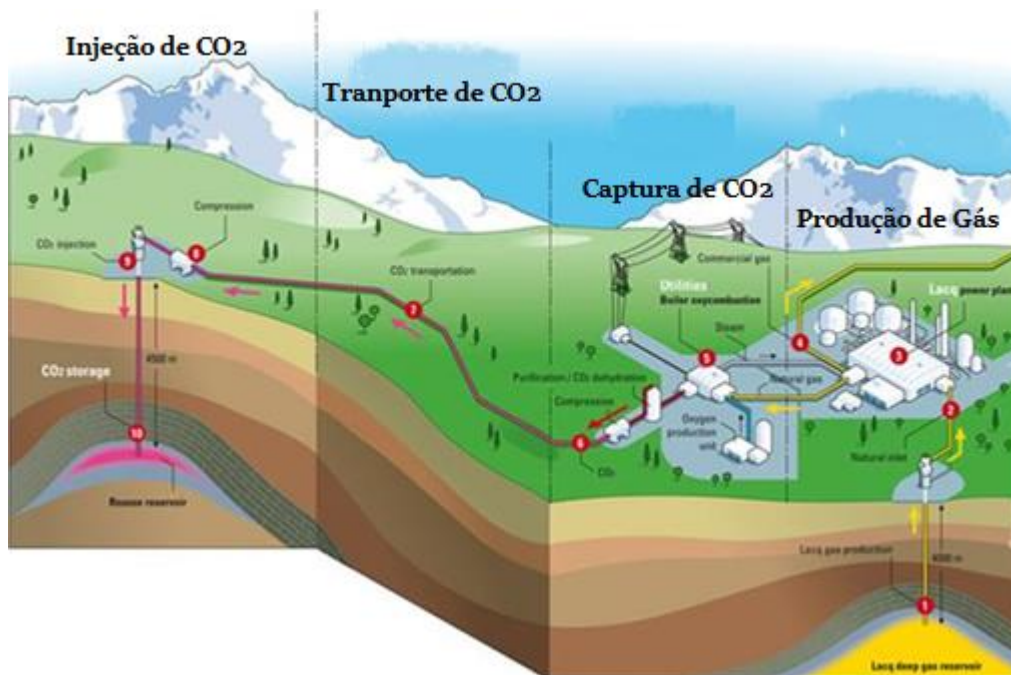
A captura e armazenamento de CO₂, também designada por captura e sequestro de CO₂, e frequentemente abreviada para CCS (do inglês *CO₂ capture and storage*) tem por objetivo combater as alterações climáticas através da redução em mais de 90% das emissões de CO₂ de grandes instalações industriais. Essa tecnologia envolve a captura do CO₂ em grandes fontes estacionárias (centrais termoelétricas, cimenteiras, refinarias, etc.), antes de ser emitida para a atmosfera, e o seu transporte por gasoduto ou navio até um local de armazenamento, em que o CO₂ é injetado a grandes profundidades (> 800m) em formações geológicas de características apropriadas e que garantam a retenção do CO₂ durante milhões de anos.

Existem três tipos de tecnologias de captura de CO₂ em centrais termoelétricas, envolvendo processos de separação do CO₂ dos gases de combustão:

- Pós-combustão – o CO₂ é separado dos gases de exaustão;
- Pré-combustão – o combustível é gaseificado, produzindo-se uma mistura CO+H₂, do qual o CO₂ pode ser recuperado;
- Oxi-combustão – o combustível é queimado na presença de oxigênio puro, resultando em gases de exaustão compostos por CO₂ e H₂O.

A Figura 2 mostra um exemplo de processo de captura de CO₂ em uma planta de geração de energia e armazenamento geológico.

Figura 2 – Diagrama do processo de captura e armazenamento de CO₂



Fonte: COELHO (2017).

Existem diversas formas de realizar o sequestro de CO₂, porém, para que possa ser uma alternativa eficaz, é necessário: ser efetivo e economicamente competitivo; ter estabilidade e longo tempo de estocagem; ser benéfico ao meio ambiente (LICKS, 2008).

Para ser economicamente viável, a captura de CO₂ deve ser realizada em locais que contenham fontes emissoras expressivas de dióxido de carbono na atmosfera. As maiores fontes de CO₂ estão relacionadas à utilização de combustíveis fósseis como o carvão na geração de energia elétrica. No entanto, algumas atividades industriais são fontes potenciais de emissão deste gás ao meio ambiente, como por exemplo, na produção da uréia (LICKS, 2008).

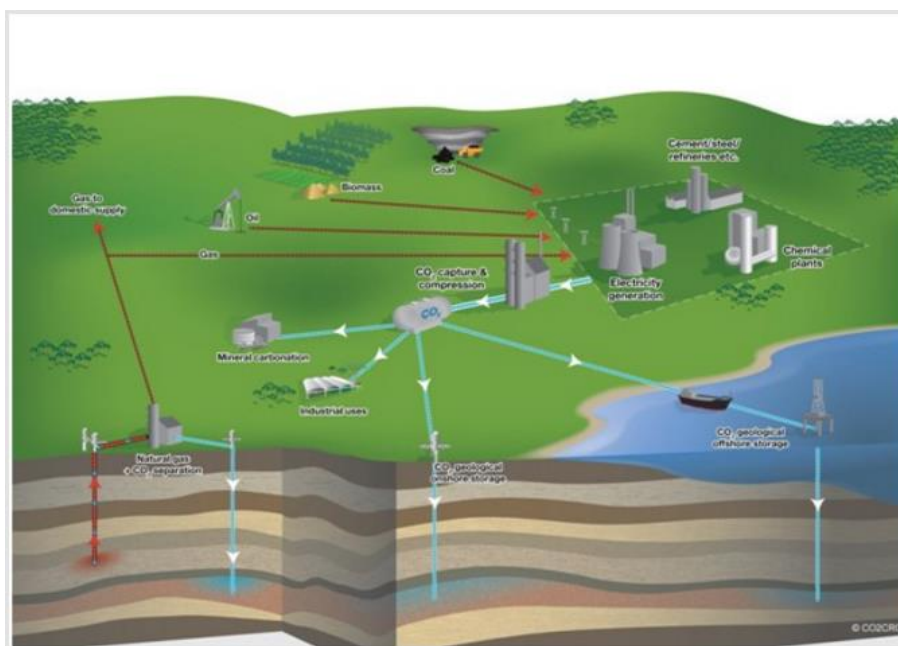
O CO₂ capturado e armazenado pode encontrar aplicações úteis, como por exemplo: recuperação avançada de petróleo, carbonatação de bebidas, fabricação de metais, entre outros. Entretanto, para cada aplicação o CO₂ deve apresentar uma

determinada pureza, o que requer o uso de processos de separação eficientes para se chegar ao nível de pureza desejado (RIOS, 2015).

Uma vez capturado, o CO₂ precisa ser armazenado de forma segura. A distância para um local de armazenamento seguro e a disponibilidade e o custo de transporte de infraestrutura também afetam a escolha da opção de estocagem.

O CO₂ pode ser armazenado em reservatórios de óleo e gás depletados, camadas de carvão, formações salinas profundas, oceanos, aquíferos, florestas, e em reservatórios ativos de óleo (EOR). Na Figura 3 pode-se observar algumas opções de armazenamento de CO₂.

Figura 3 – Opções de estocagem do CO₂



Fonte: CARNEIRO (2017).

Em geral, os estudos indicam que as formações geológicas são a opção mais abundante e atraente para as centrais térmicas dos EUA. Esta abordagem permitiria isolar o CO₂ durante milhares de anos. O isolamento de CO₂ em formações geológicas apresenta boas perspectivas devido ao grande número de potenciais dissipadores geológicos. O Departamento de Energia dos Estados Unidos (DOE) estima que 1120-3400 bilhões de toneladas de CO₂ possam ser isoladas nas formações identificadas até

agora. Além disso, com preços mais elevados do petróleo, existe um interesse crescente na utilização de CO₂ para o melhoramento da recuperação de óleo; e com preços mais elevados de gás, haverá um interesse crescente na utilização de CO₂ para o melhoramento da produção de metano em leito de carvão (SANTOS, 2012).

2.2. TECNOLOGIAS DE CAPTURA DE CO₂

O conceito de captura de CO₂ não é novo para a indústria, pois processos com essa finalidade têm sido amplamente empregados no processamento de gás natural e em indústrias de processamento químico há mais de 60 anos. Um exemplo disso é a captura de CO₂ de usinas elétricas, que tem sido praticada comercialmente desde o final da década de 70, com o objetivo de utilizar o CO₂ capturado para aumentar a recuperação de poços de petróleo (GUPTA *et al.*, 2003; BARBOSA, 2009).

Como a maioria das novas tecnologias, para que possa se tornar viável econômica e tecnicamente é necessário o estudo destas visando a melhoria das já existentes, a descoberta de novos processos e o desenvolvimento de matérias de alta eficiência. A Figura 4 apresenta os métodos de separação e os materiais utilizados em cada um. A seleção do melhor processo para captura de CO₂ depende de muitos fatores. Um deles é a escolha do material particulado que deseja utilizar no processo, além dos custos de capital e de operação, entre outros (WHITE *et al.*, 2003).

As principais tecnologias para captura de CO₂ são: adsorção, separação por membranas, destilação criogênica e absorção gasosa. A Figura 4 apresenta um fluxograma com os principais métodos de separação do CO₂.

Figura 4 – Fluxograma dos métodos de separação do CO₂



Fonte: Adaptado de GADÊLHA (2013).

2.2.1. Adsorção

Denomina-se de adsorção o fenômeno termodinâmico espontâneo e exotérmico, no qual as moléculas de um fluido se aderem a uma superfície, geralmente de um sólido, sem a necessidade de uma reação química. A adsorção é um processo de interfaces gás/sólido. A área superficial é uma das características que afeta a capacidade adsorptiva de um determinado adsorvente (AKASH; O'BRIEN, 1996).

O processo de adsorção ocorre devido às forças intermoleculares entre um gás de um determinado fluido com a superfície de um material, o que permite a separação dos componentes, uma vez que o gás, que apresenta afinidade com o material, tende a ficar retido na superfície desse adsorvente. A seletividade de adsorção dos gases está diretamente relacionada com a temperatura do sistema, pressão parcial do gás, forças de superfície e tamanho dos poros do adsorvente (LICKS, 2008).

A principal tecnologia utilizada para separação do CO₂ por adsorção se chama *Pressure Swing Adsorption* (PSA). Essa tecnologia, entretanto, depende essencialmente da capacidade do adsorvente em adsorver CO₂ e em dessorvê-lo, o que exige o estudo de materiais mais promissores para tornar esse processo mais viável (RIOS, 2015).

2.2.2. Separação por Membranas

As membranas são estruturas porosas ou semi-porosas, através das quais algumas espécies químicas penetram mais facilmente do que outras. A separação de gases por membrana ocorre a partir das interações físicas ou químicas entre o gás e a membrana, fazendo com que alguns componentes do gás passem através da membrana mais rapidamente do que outros (LICKS, 2008).

A tecnologia de separação por membrana é atrativa por algumas razões, tais como: não envolve mudanças de fase, não há custos de processamento associados com a regeneração e exigem baixa manutenção. Entretanto, esse processo pode apresentar como desvantagens uma baixa capacidade de remoção para elevados fluxos e pobres propriedades térmicas para as atuais membranas comerciais (KARGARI; RAVANCHI, 2012; YANG *et al.*, 2008).

Muitos tipos diferentes de membranas têm sido desenvolvidos para separações industriais, mas, para a remoção de CO₂, o padrão da indústria é comumente a base de acetato de celulose (SANTOS, 2014).

2.2.3. Destilação Criogênica

Destilação é o processo mais utilizado para separar misturas líquidas, e à primeira vista parece uma boa perspectiva para a remoção de CO₂, com altas concentrações (> 50%), do gás natural, uma vez que as pressões de vapor dos componentes principais são consideravelmente diferentes.

O processo de refrigeração envolve uma grande quantidade de energia, não sendo viável a aplicação deste sistema a grandes escalas industriais. A aplicação deste sistema é indicada a gases de alta pressão e concentração, por isso é mais indicado a sistemas de pré-combustão e *oxyfuel* (sistemas onde o combustível é o oxigênio).

A principal vantagem está em permitir a produção direta de CO₂ líquido muito puro, que pode ser facilmente transportado. As desvantagens que estão associadas à essa tecnologia são: a quantidade de energia necessária para refrigeração, particularmente em correntes de gás diluídas, e a necessidade de remover gases, tais como água e hidrocarbonetos pesados, que tendem a congelar e bloquear os trocadores de calor (KARGARI; RAVANCHI, 2012).

2.2.4. Absorção Gasosa

A absorção química é a mais comum e viável tecnologia de pós-combustão para captura de CO₂. Isto deve-se à maturidade assumida desta tecnologia e à sua utilização em diversas aplicações industriais, bem como, o fato de ser capaz de capturar CO₂ a baixas pressões parciais. O processo envolve a reação do CO₂ com um solvente químico para formar um composto intermediário com fracas ligações que pode ser regenerado com a aplicação da produção de calor do solvente original e de uma corrente de CO₂. A seletividade dessa forma de separação é relativamente elevada. Além disso, poderia ser

produzida uma corrente relativamente pura em CO₂. Estes fatores tornam a absorção química adequada para a captura de CO₂ dos gases de combustão industrial (SANTOS, 2012).

Tabela 1 – Solventes de uso comercial em processos de captura de CO₂

Solvente	Número de instalações
Remoção de gases ácidos, Alcanolamina aquosa, MEA, DEA, DGA, DIPA	> 1000
Carbonato de potássio promovido a quente, Promotores orgânicos, Promotores inorgânicos	> 740
Solvente orgânico – alcanolamina, Sulfolana/DIPA/MeOH/MEA/DEA	> 130
Solução aquosa de sal de potássio de aminoácidos	~ 100
Solventes orgânicos, Carbonato de propileno, Diaquil-éter de polietileno gicol, Metanol	73
Dessulfurização de gás em suspensão de partículas de cal em água, Sulfito de sódio	~ 200

Fonte: MARTINS (2011).

O processo de separação por absorção é mais utilizado no tratamento de gases em que se deseja reduzir concentrações altas a partes por milhão, ou seja, para grandes quantidades removidas. Como pode-se observar na Tabela 1, a absorção química usando MEA é usada em mais de 1000 instalações, tornando o estudo do melhoramento dessa tecnologia de grande importância.

2.3. PROCESSOS DE ABSORÇÃO DO CO₂

Absorção gasosa consiste, basicamente, na transferência de massa de um componente de uma fase gasosa para uma fase líquida, devido à solubilidade e à diferença de concentração entre as fases, que escoam em contracorrente em torres recheadas que servem para proporcionar maior contato entre as fases, favorecendo a transferência de massa.

O processo de absorção de gases é comumente utilizado em plantas industriais com o objetivo de produção/recuperação de compostos com alto valor agregado e sua aplicação vem tendo grande relevância ambiental, na redução de poluentes emitidos na atmosfera, na tentativa de melhorar a qualidade do ar (LEITE; BERTOLI; BARROS, 2005).

A absorção é baseada na natureza das interações entre o solvente e o gás a ser removido da corrente gasosa, pode ser classificada em: absorção física, absorção química com reação irreversível e absorção com reação reversível.

A maioria dos processos comerciais de absorção envolve sistemas nos quais o soluto gás reage com o solvente líquido. Em geral, o efeito da reação química é o de aumentar a taxa de absorção, bem como a capacidade do solvente líquido em dissolver o soluto gás, comparado com os sistemas onde a absorção é puramente física (AZEVEDO, 1996).

2.3.1. Absorção Física e Química

Absorção física é mais usada quando os gases ácidos presentes no gás representam uma fração apreciável da corrente gasosa total, o custo de removê-los através de solventes químicos, que demandam uma grande quantidade de calor na etapa de regeneração, pode ser fora de proporção quando comparado ao valor do gás tratado. (KOHL e NIELSEN, 1997).

A capacidade dos solventes físicos absorverem o CO_2 é função da pressão parcial, seguindo a lei de Henry (para misturas de gases ideais). Logo, a elevadas pressões parciais há o favorecimento da absorção física.

O primeiro processo comercial se baseou em um solvente físico orgânico, o metanol, que tem sido usado para aplicações de gás de síntese onde a remoção de outras impurezas além de CO_2 e H_2S é requerida. Este processo opera a temperaturas muito baixas, devido à alta volatilidade do metanol, que é um dos maiores inconvenientes do uso deste solvente. Apesar de seu baixo custo e de possuir propriedades físico-químicas favoráveis, como baixa viscosidade e baixa tensão superficial (que reduz sua tendência à formação de espuma), sua alta volatilidade com consequente perda por

vaporização faz com que o metanol não seja considerado aplicável à maioria dos serviços de tratamento de gás, embora continue encontrando aplicação na purificação de gás de síntese derivado da gaseificação de óleo pesado ou carvão (MOKHATAB *et al.*, 2006).

Geralmente, os solventes físicos são estáveis tendo uma boa seletividade e capacidade de absorção de CO₂ e uma baixa capacidade para remoção de outros constituintes primários do fluxo de gás. A maioria dos solventes físicos utilizados são orgânicos com elevados pontos de ebulição e baixas pressões de vapor a temperatura ambiente. Além disso, devem possuir baixa viscosidade, baixa ou moderada higroscopicidade e serem poucos corrosivos.

Em sua forma mais simples, plantas de absorção com solventes físicos requerem pouco mais que uma coluna absorvedora, um vaso expensor atmosférico e uma bomba de reciclo. Não é necessário, na maioria das vezes, vapor ou outra fonte de calor. Uma vez que os gases ácidos absorvidos são dessorvidos da solução solvente através da redução de pressão para pressão atmosférica, a concentração de gases ácidos na solução pobre corresponde à concentração de equilíbrio a pressão parcial de gases ácidos de 1 atm e esta, conseqüentemente, representa a pressão parcial mínima teórica de gás ácido na corrente de gás tratado. A regeneração térmica do solvente geralmente é necessária para que se possa atingir um nível de regeneração compatível com o grau de pureza requerido para o gás tratado. Vácuo ou injeção de gás inerte também podem ser aplicados na regeneração do solvente para se obter um grau maior de purificação do gás tratado (KOHL e NIELSEN, 1997).

A absorção química refere-se aos processos onde um gás é absorvido em um solvente líquido pela formação de um composto quimicamente ligado, que pode ocorrer de forma reversível ou irreversível. Para o caso da absorção com a reação irreversível, o produto formado na reação não se decompõe, inviabilizando a reutilização do solvente no processo. Um exemplo de absorção reversível é o de CO₂ em presença de solução de aminas, na qual pode ocorrer em baixas pressões, em que a amina tem uma alta capacidade de absorção de CO₂ e a possibilidade de regeneração.

Derivados de amina como a monoetanolamina (MEA), a dietanolamina (DEA), a trietanolamina (TEA), metildietanolamina (MDEA), diisopropanolamina (DIPA), 2- amino-2-metil-1-propanol (AMP) e diglicolamina (DGA) tem sido as principais alcanolaminas

usadas em aplicação comercial (BARBOSA, 2010). A Tabela 2 mostra as propriedades dos diferentes tipos de solventes.

Tabela 2 – Propriedades de diferentes tipos de solventes

Propriedades	MEA*	DEA*	TEA*	MDEA*	DIPA*	DGA**
Peso Molecular	61,09	105,14	149,19	119,17	133,19	105,14
Densidade Relativa 20/20 °C	1,0179	1,0919 (30/20 °C)	1,1258	1,0418	0,9890 (45/20 °C)	1,0550
Ponto de ebulição (°C)	171	Decomp	360	247,2	248,7	221
760 mmHg	100	187	244	164	167	-
50 mmHg	69	150	208	128	133	-
10 mmHg						
Pressão de vapor mmHg a 20 °C	0,36	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Calor de vaporização Btu/lb a 1 atm	355	288 (169,5 °C)	230	223	184,5	219,1
Custo aproximado \$/lb***	0,59	0,6	0,61	1,40	-	0,93

* Dados de Union Carbide Chemicals Company (1957) exceto para custo.

** Dado de Jefferson Chemical Company, Inc. (1969) exceto para custo. *** Kenney (1995).

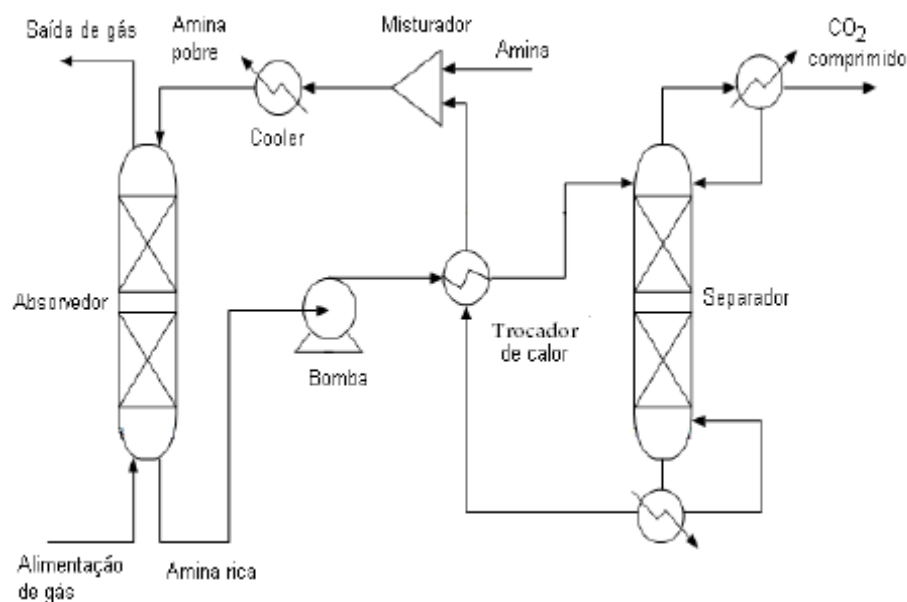
Fonte: Adaptado de KOHL e NIELSEN (1997).

O processo geral de absorção química de CO₂ com amina corre na planta mostrada na Figura 5. O gás ácido é alimentado no absorvedor pelo fundo da coluna e a solução de amina é alimentada pelo topo. A corrente gasosa entra em contato em contracorrente com o solvente químico que absorve o CO₂ reagindo quimicamente com ele. A corrente de amina rica em CO₂ que sai pelo fundo da coluna passa pelo trocador de calor, onde é aquecida com a corrente de fundo que sai do separador (*stripper*) para alimentar o separador. O gás pobre em CO₂ que sai do absorvedor é expelido à atmosfera.

No topo do separador entra a corrente de amina rica em CO₂ que é aquecida com vapor para separar o CO₂ da amina. O CO₂ sai pelo topo do separador para ser comprimido e armazenado ou transportado. Enquanto isso, no fundo, sai a amina pobre

em CO₂ que será recirculada após sua passagem pelo trocador de calor, onde recomeçará o ciclo (ALIE *et al.*, 2005).

Figura 5 – Processo de absorção do CO₂ com amina



Fonte: Adaptação de Alie *et al.* (2005).

2.3.2. Absorção de CO₂ com MEA

Estudos anteriores mostraram que os sistemas de absorção de CO₂ em aminas são os mais indicados para as centrais térmicas pelo seguinte motivo: são sistemas eficazes para diluir correntes de CO₂, tais como os gases da combustão do carvão, que normalmente contêm apenas cerca de 10-12% de CO₂ por volume. Estas unidades são operadas em temperatura e pressão normais.

Quando utilizado em usinas térmicas para capturar CO₂ em sistemas de pós-combustão de CO₂, o gás de combustão é borbulhado através do solvente em uma coluna absorvente empacotada. Em seguida o solvente passa através de um regenerador onde o CO₂ absorvido é expulso (*stripped*) do solvente utilizando vapor em contracorrente a 100 – 120 °C. O vapor d'água condensa, originando um fluxo de CO₂ de alta

concentração (> 99%), que pode ser comprimido para utilização comercial ou estocagem. O solvente pobre é refrigerado a 40 – 65 °C e reciclado na coluna absorvente (HERZOG; GOLOMB, 2004).

Segundo Cullinane (2005), as aminas aquosas são solventes considerados um dos mais efetivos. Existem uma grande variedade de alcanolaminas utilizadas como absorvente, algumas inclusive são especialmente desenvolvidas para esta finalidade. No entanto, a amina mais utilizada em processos com pressões parciais mais baixas para captura de CO₂ é a monoetanolamina (MEA) e, com isso, tem sido estudada com mais intensidade. Diferentes modelos termodinâmicos têm sido utilizados para descrever o comportamento de equilíbrio de CO₂ em soluções aquosas de alcanolamina, em particular, de MEA.

A MEA é um composto orgânico de fórmula CH₂(NH₂)CH₂OH, ou seja, é ao mesmo tempo um álcool primário (devido ao grupo hidroxilo) e uma amina primária (devido ao grupo amina), como apresentado na Figura 6.

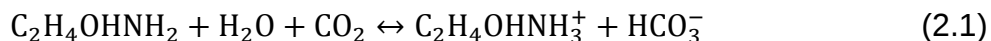
Figura 6 – Estrutura Molecular da Monoetanolamina.



Fonte: SANTOS (2012).

As reações nas quais o dióxido de carbono está presente em soluções alcalinas não chegam a ser instantâneas. O fato de o CO₂ ser um ácido de Lewis, que necessita ser hidratado antes de reagir com uma base, faz com que a transferência de massa ocorra no regime rápido de reação. Assim, a eficiência de remoção de CO₂ na absorção é uma função de vários parâmetros que afetam o equilíbrio gás-líquido (por exemplo, caudal, temperatura, pressão, composição dos gases de combustão, concentração de CO₂, concentração de amina) (AZÊVEDO, 1996; SANTOS, 2012).

A reação principal do processo está descrita na Equação 2.1, em que ocorre uma neutralização ácido-base formando um sal carbonatado solúvel:



Esta reação é reversível, permitindo que o gás CO₂ seja liberado por aquecimento na coluna de regeneração da MEA carbonatada. Em consequência, a amina não é consumida e pode se reciclada continuamente no processo que opera em ciclos de absorção e dessorção, permitindo seu uso como absorvente. A frequente repetição do ciclo tende a formar contaminantes, gerando produtos pesados de difícil remoção que se acumulam e podem causar grandes reduções na eficiência e problemas na operação do sistema (SILVA e SVENDSEN, 2006).

Um problema significativo com a técnica de absorção utilizando a MEA em suas formas correntes é a perda do solvente, com o tempo, por degradação da amina, que pode ser definida pela fração desativada da amina presente que já não está disponível para capturar CO₂. Os subprodutos da degradação da MEA são conhecidos pelo decréscimo da eficiência da captura do CO₂ e tem também implicações no mecanismo de corrosão. Em regra, para compensar esta degradação, a amina é destilada para remoção dos subprodutos e é adicionada, continuamente, amina “fresca” para o sistema. A degradação é influenciada pela temperatura, concentração da amina, carga de CO₂ e pela presença de oxigênio. (STRAZISAR *et al.*, 2002; SANTOS, 2012).

O resfriamento e o aquecimento do solvente, o bombeamento e a compressão requerem energia do ciclo térmico da usina, diminuindo a eficiência térmica do sistema. Estima-se que a etapa de regeneração será responsável por mais da metade dos custos de processo global, principalmente devido ao alto consumo de energia para a regeneração de solventes (LICKS, 2008).

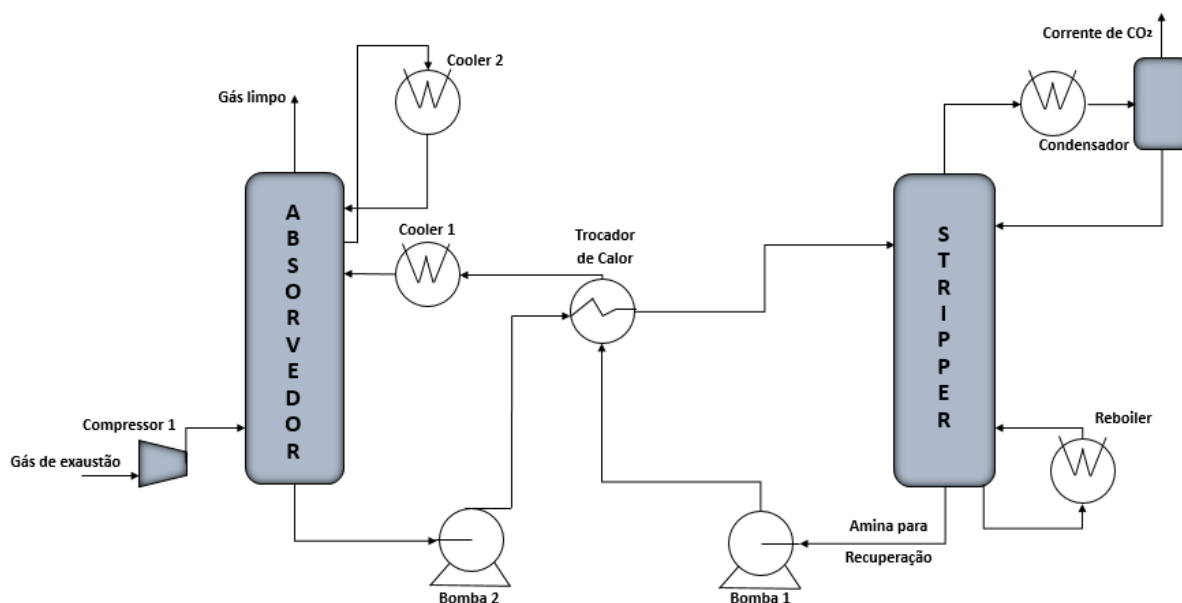
2.3.3. Descrição da Configuração de Processos de Absorção do CO₂

2.3.3.1. Absorção Padrão

O processo típico de remoção de CO₂ de gases de exaustão por absorção usando MEA consiste em uma coluna de absorção, uma coluna de destilação, um trocador de

calor e de equipamentos auxiliares. A Figura 7 mostra as configurações do processo padrão de absorção de CO₂. O gás de exaustão entra na coluna de absorção na parte inferior, que sobe devido à flutuabilidade. Ao mesmo tempo, uma solução aquosa de amina, que consiste principalmente em solvente/água/CO₂, entra no topo e flui para baixo. Devido à disposição dentro da coluna, os gases de exaustão e a solução aquosa terão uma grande superfície de contato, que será responsável pela absorção do CO₂ na solução aquosa. Desse modo, a saída na parte superior da coluna de absorção tem um teor de CO₂ mais baixo e a solução aquosa rica em CO₂ irá sair no fundo.

Figura 7 - Fluxograma do processo de absorção padrão



Fonte: Autoria Própria (2017).

Dentro da coluna existe uma disposição que otimiza a superfície de contato líquido/vapor. Esta disposição pode ser placas, embalagens estruturadas ou aleatórias. Cada placa pode ser chamada de estágio, e o número de estágios é um dos fatores que decidem quanto CO₂ que será removido. Na teoria, pode-se assumir equilíbrio químico e líquido/vapor sobre cada placa. Mas, na realidade, existe um desvio entre a alteração da composição para o equilíbrio e a alteração real da composição dos componentes. Este desvio é o que decide a eficiência em cada placa. Essa eficiência pode ser chamada de

eficiência de Murphree, e relaciona a concentração do soluto que realmente sai do prato com a concentração de equilíbrio que sairia do prato (Øi, 2012).

A partir do fundo da coluna de absorção, a corrente líquida (amina rica em CO₂) será bombeada e passará através de um trocador de calor, em que a amina rica será aquecida. Em seguida, a amina rica entrará na coluna de dessorção (*stripper*). No *stripper* há um condensador no topo e uma caldeira no fundo. Nessa parte do processo, o CO₂ vaporiza a partir da mistura aquosa.

O vapor sobe e o líquido, que consiste principalmente no solvente e na água, flui para baixo na coluna. Deste modo, a amina pode ser reutilizada, enquanto que o CO₂ a partir da corrente de topo é capturado e está pronto para transporte e armazenamento como um elo na cadeia de CCS. No *stripper*, o princípio sobre a eficiência de *Murphee* também é válido.

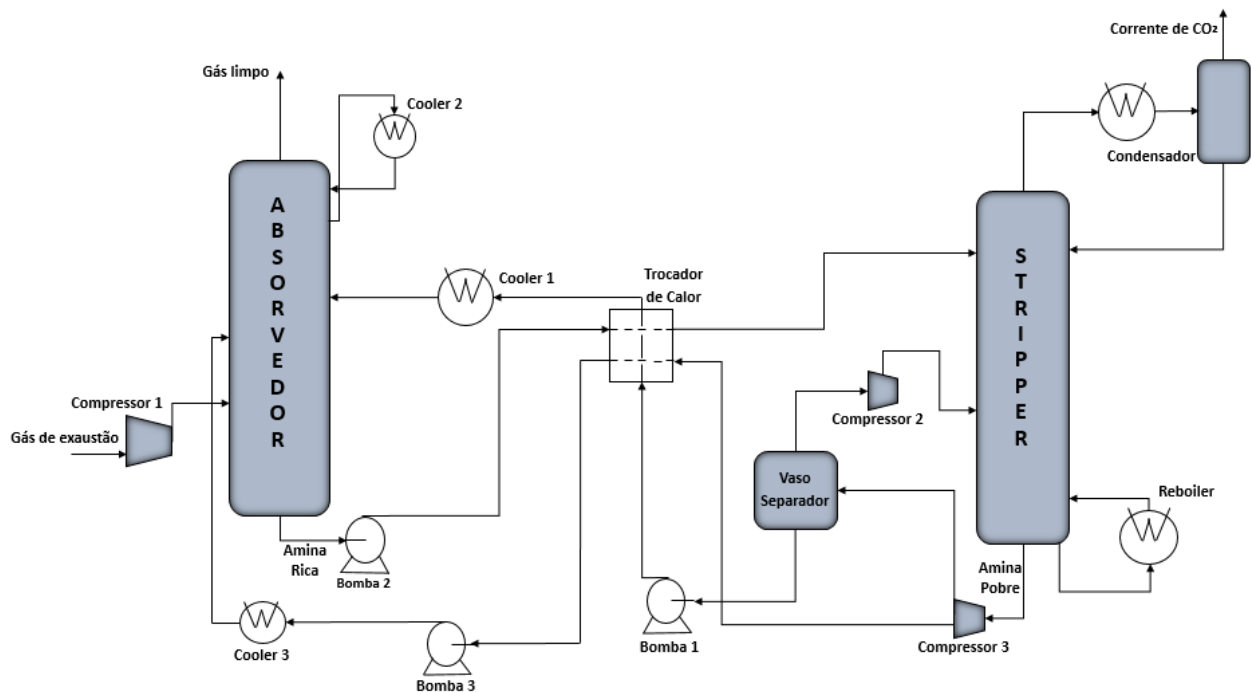
A partir do fundo do *stripper*, a parte líquida (amina pobre em CO₂) é bombeada através do trocador de calor, onde a amina pobre será arrefecida. Após deixar o trocador de calor, a temperatura ainda está elevada, logo, a corrente é arrefecida, novamente, por outro trocador de calor que utiliza fluidos baratos e disponíveis, como a água.

A amina pobre deve ser arrefecida até a temperatura de absorção antes de entrar no absorvedor. Neste ponto a amina pobre é misturada com uma corrente de *make-up* de água e de amina. Esses fluxos são usados para reabastecer a amina e água perdidas dos fluxos de produto que saem do sistema. Quando essas correntes são misturadas juntamente com a corrente de amina pobre o fluxo misturado entra na coluna de absorção para cumprir o ciclo.

2.3.3.2. Recompressão de Vapor com Separação da Amina Pobre

A configuração do processo de absorção de CO₂ por recompressão de vapor com separação da amina pobre é apresentado em Birkelund (2013). Existem algumas diferenças de modificação do processo de absorção padrão em relação ao processo de absorção por recompressão de vapor com separação da amina pobre, como pode-se observar na Figura 8.

Figura 8 – Fluxograma do processo de absorção por recompressão de vapor com separação da amina pobre



Fonte: Autoria Própria (2017).

As principais alterações na configuração do processo são as seguintes:

- Um vaso separador extra, um compressor, uma bomba, um resfriador, um aumento na complexidade do trocador de calor;
- A corrente de amina pobre do separador é dividida em duas correntes no separador;
- A carga do *reboiler* diminuirá devido ao fluxo extra proveniente do compressor;
- É necessária alguma eletricidade adicional para operar os compressores;
- Podem ser necessárias pequenas modificações para o trocador de calor;
- O *stripper* precisa acomodar um ligeiro aumento no fluxo de vapor devido a corrente introduzida;
- A carga de CO_2 (mol CO_2 /mol MEA) na amina pobre diminuirá, porém, a carga de CO_2 na corrente de amina rica que deixa o absorvedor será aproximadamente igual. Isto significa que é necessária uma taxa de fluxo de amina pobre mais baixa para a mesma quantidade de CO_2 removida.

A partir do fundo do *stripper*, o líquido passa através de uma válvula que reduz a pressão na corrente. Esta redução de pressão faz com que parte do líquido se vaporize. A mistura líquido/vapor passa por um vaso *flash*, onde vapor e líquido são separados.

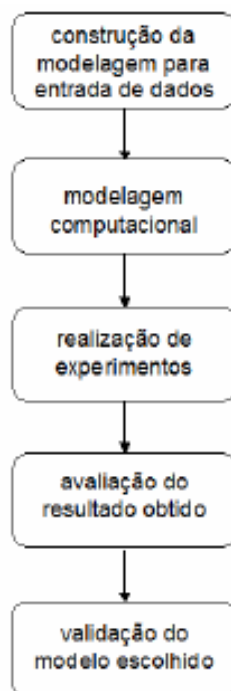
O vapor que sai do tanque de separação é ligeiramente arrefecido no trocador de calor e recomprimido antes de entrar na coluna de dessorção. Fazendo isto, o calor nesta corrente provoca uma redução no gasto energético do *reboiler*, porém, há a adição de uma energia extra para o compressor adicionado ao sistema. Enquanto a parte de vapor é recomprimida, o líquido do tanque de evaporação segue para uma bomba e um refrigerador, que deixam a corrente na pressão e temperatura desejada e segue o mesmo caminho que no processo de absorção padrão.

Para um processo de absorção por recompressão de vapor com separação da amina pobre há um pequeno aumento na quantidade de equipamento físico. Este aumento só é considerado para aumentar o custo total de aquisição para o processo. No entanto há uma redução da energia total, devido a redução do gasto energético do *reboiler*, apesar do acréscimo de energia devido ao compressor, à bomba e ao refrigerador adicionados (Øi, 2012).

2.4. SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO₂

Os simuladores de processo permitem realizar uma avaliação rápida e confiável de diversos processos, usando as relações básicas de engenharia, como balanço de massa e de energia, equilíbrio químico e de fases e a cinética de reação, fornecendo dados termodinâmicos, condições operacionais reais e dados úteis para o projeto, como os custos estimados de equipamentos e serviços.

Figura 9 – Etapas principais para simulação de um processo



Fonte: MELLO (2013).

Com o uso de simuladores, também é possível analisar e/ou otimizar a sequência operacional dos elementos que compõem o processo, identificar restrições e prever o comportamento de instalações existentes que podem ser submetidas a várias condições de operação, a fim de prever a resposta do processo às modificações, fornecendo informações suficientes para planejar melhor a operação (CARICO; MACÍAS, 2007).

A obtenção de dados de qualidade em simuladores requer alguns cuidados quanto a escolha do modelo termodinâmico correto, visando a melhor representação do sistema, e a escolha adequada do método de cálculo dos equipamentos envolvidos (MARTIN, 2011). Para simulações de um processo envolvendo aminas, é importante o uso de um pacote termodinâmico robusto.

Mirzaei *et al.* (2009) analisaram a absorção de CO₂ com MEA e MDEA utilizando os simuladores ASPEN PLUS® e ASPEN HYSYS®. Os pacotes utilizados foram o ELECTNRTL e o Pacote de Aminas visando analisar a influência da temperatura, da taxa de circulação de solvente e da concentração da amina.

Dave *et al.* (2009) apresentaram uma simulação realizada no ASPEN® para absorção de CO₂ de uma corrente de uma planta de geração de energia. As aminas avaliadas foram a MEA, AMP e MDEA e foram comparadas com absorção em amônia aquosa. Os coeficientes globais de transferência e os *loadings* de CO₂ para as soluções de amônia aquosa foram gerados experimentalmente.

Øi (2007) simulou o processo de absorção com aminas acoplado a um ciclo simplificado de geração de energia (turbina a gás). A simulação foi realizada no ASPEN HYSYS® e usou o Pacote de Aminas (Kent/Eisenberg e Li-Mather). Esse simulador ainda dispõe de pacote para eletrólitos em solução aquosa onde se pode usar diversos modelos de equilíbrio e de um módulo para coluna (Ratefrac) que leva em conta a cinética das reações envolvidas em cada estágio da coluna. A simulação utiliza a eficiência de Murphree para cada estágio, tanto para colunas de pratos ou recheadas. Os autores sugeriram a possibilidade da combinação de um modelo para a planta de geração de energia e outro para a planta de absorção como ponto de melhoria na otimização energética e de custos.

Sohbi *et al.* (2007) simularam uma planta de absorção de CO₂ e H₂S de gás natural utilizando o ASPEN HYSYS® (Pacote de Aminas) com o intuito de avaliar a utilização de misturas de aminas (MDEA, MEA e DEA) em diversas proporções buscando os melhores resultados em termos de eficiência da remoção, temperatura de absorção e perda de água.

A construção do modelo de simulação é elaborada segundo a sequência de especificações: dos componentes, o método de cálculo das propriedades, das correntes de entrada, dos modelos de operações unitárias (MELLO, 2013).

3. METODOLOGIA DA SIMULAÇÃO

3.1. COMPONENTES E CONDIÇÕES DE ALIMENTAÇÃO

Em geral, os processos de absorção de CO₂ envolve os seguintes componentes: MEA, CO₂, O₂, N₂ e H₂O. As simulações contemplam o tratamento de um gás de exaustão com composição descrita na Tabela 3, para remoção do CO₂ contido no mesmo. Os

valores de composição do gás de exaustão foram adotados com base nos trabalhos realizados por Moholt (2005) e Vamraak (2004), em que simularam plantas de geração de energia a partir da combustão do gás natural, a qual gerou o referido gás de exaustão.

Foi utilizado dois fluxogramas de processos, o do processo padrão de remoção de CO₂ e o processo recompressão de vapor com separação da amina pobre de CO₂, simulados anteriormente por Birkelun (2013). As condições de temperatura, pressão, composição e vazão da alimentação do gás de exaustão estão descritas nas Tabela 3 e são iguais para ambos os processos.

Øi (2012) afirmou que a temperatura ótima de alimentação do gás de exaustão na coluna de absorção é aquela que resulte em uma menor altura da coluna, e calculou que os valores devem estar entre 35 e 40 °C. Na literatura, valores entre 40 e 50 °C são mais frequentemente encontrados, mas não há referências a um valor otimizado. Licks (2008) afirmou que temperaturas acima de 50 °C pode degradar o solvente, obtendo uma menor eficiência na absorção do CO₂.

Kohl e Nielsen (1997) informaram que a corrente de amina dever ter até 30% em massa de MEA para evitar a corrosão de equipamentos, podendo ser adicionados inibidores de corrosão para evitar que tal concentração exceda esse limite.

A pressão típica de um gás da exaustão é em torno de 101,3 kPa. Esta pressão foi também considerada nas simulações dos trabalhos de Birkelun (2013) e Øi (2012). Foi adotada a mesma vazão molar da corrente de gás de exaustão de Birkelun (2013), para que fosse possível uma comparação entre a recuperação de CO₂ obtida nas simulações deste trabalho e as encontras em Birkelun (2013).

Tabela 3 - Dados da corrente de alimentação do gás de exaustão

Parâmetro	Valor
Composição	N ₂ : 76 %mol
	CO ₂ : 3,3 %mol
	H ₂ O: 6,9 %mol
	O ₂ : 13,8 %mol
Temperatura	40 °C
Pressão	101,3 kPa
Fluxo molar	1,091 x 10 ⁵ kmol/h

Fonte: Birkelun (2013).

- **Processo de Absorção Padrão**

As composições e vazões das correntes de alimentação da solução de MEA estão listadas na Tabela 4, junto com as demais condições de operação.

Os valores de temperatura encontrados na literatura para a alimentação da solução de amina são os mesmos que para a temperatura do gás de exaustão, entre 35 e 40 °C. O fluxo molar adotado foi o mesmo utilizado por Birkelun (2013), para que fosse possível comparar os resultados deste trabalho com os apresentados em Birkelun (2013).

Tabela 4 – Especificações da corrente de amina para o processo de absorção padrão

Parâmetro	Valor
Composição	MEA: 29 %m/m
	CO ₂ : 5,5 %m/m
	H ₂ O: 65,5 %m/m
Temperatura	40 °C
Pressão	101,3 kPa
Fluxo molar	1,6 x 10 ⁵ kmol/h

Fonte: BIRKELUN (2013).

- **Processo de Absorção por Recompressão de Vapor com Separação da Amina Pobre**

As composições das correntes das soluções de MEA utilizadas na simulação desse processo estão listadas nas Tabelas 5, 6 e 7, junto com as demais condições de operação. Tais especificações foram as mesmas utilizadas por Birkelun (2013).

Tabela 5 – Especificação da corrente de amina que entra no absorvedor

Parâmetro	Valor
Composição	MEA: 27 %m/m
	CO ₂ : 4,4 %m/m
	H ₂ O: 68,6 %m/m
Temperatura	40 °C
Pressão	101,3 kPa
Fluxo molar	4,55 x 10 ⁴ kmol/h

Fonte: BIRKELUN (2013).

Tabela 6 – Especificação da corrente de amina semi-limpa que entra no absorvedor

Parâmetro	Valor
Composição	MEA: 29 %m/m
	CO ₂ : 5,1 %m/m
	H ₂ O: 65,9 %m/m
Temperatura	40 °C
Pressão	101,3 kPa
Fluxo molar	5,29 x 10 ⁴ kmol/h

Fonte: BIRKELUN (2013).

Tabela 7 – Especificações da corrente de amina que entra no *stripper*

Parâmetro	Valor
Composição	MEA: 2,8 %m/m
	CO ₂ : 7,9 %m/m
	H ₂ O: 89,3 %m/m
Temperatura	40 °C
Pressão	101,3 kPa
Fluxo molar	1689 kmol/h

Fonte: BIRKELUN (2013).

3.2. PACOTE TERMODINÂMICO E MÉTODO DE RESOLUÇÃO DA COLUNA

Os pacotes termodinâmicos que podem ser usados no ASPEN HYSYS® para descrever bem a reação do CO₂ com a MEA são o NRTL, que usa o modelo e-NRTL, e o Pacote de Aminas, que engloba os modelos de Li-Mather e Kent-Eisenberg.

O Pacote de Aminas é modificado para simular o comportamento trifásico. O fundamento termodinâmico é o equilíbrio de fases líquido-vapor e o equilíbrio químico na fase líquida. Este pacote também é capaz de simular solventes misturados constituídos por duas das seguintes aminas: MEA, DEA, MDEA, TEA, DGA e DIPA. Os dados de propriedades químicas e físicas têm algumas restrições ligadas aos componentes, concentração de amina, pressão e temperatura (Martins, 2010; Birkelun, 2013). As faixas de restrição relevantes estão descritas na Tabela 8.

Tabela 8 – Restrições do Pacote de Aminas

Componente/Variável	Informação de Restrição
Gases ácidos	CO ₂ , H ₂ S, COS, CS ₂
Não-Hidrocarbonetos	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, H ₂ O
Concentração de MEA	0 – 30% em peso
Pressão	0,00007 – 2068 kPa
Temperatura	25 – 126 °C
1,0 mol de gás ácido/mol de alcanolamina	

Fonte: BIRKELUN (2013).

- **Modelo Eletrólito-NRTL**

Renon e Prausnitz (1968) desenvolveram a equação NRTL (Non-Random, Two-Liquid) baseados no conceito de composição local, aplicável a sistemas de miscibilidade parcial. O trabalho de Chen *et al* (1982) e Chen e Evans (1986) são referências importantes para o sistema com eletrólito, pois estes autores adaptaram o modelo NRTL desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968).

Chen *et al.* (1982) estudaram o modelo relacionando à energia de excesso de Gibbs com duas contribuições: uma para interações íon-íon de longo alcance e outra para interações locais, e com isso é possível calcular os valores do coeficiente de atividade da fase líquida em sistemas com solventes eletrolíticos.

Chen e Evans (1986) introduziam um novo equacionamento, estendendo a aplicabilidade do modelo para modelar sistemas eletrolíticos mistos. A contribuição desse equacionamento representa a transformação do estado de referências de íons a partir da solução de solvente misto à diluição infinita, para solução aquosa à diluição infinita.

O modelo e-NRTL é ideal para sistemas fortemente não ideais, por fornecer uma boa representação dos dados experimentais, embora seja necessários dados de boa qualidade para estimar os parâmetros. Este modelo utiliza solução aquosa à diluição infinita como estado de referência para os íons.

- **Modelo de Li-Mather**

Li e Mather (1994) publicaram um modelo que foi capaz de prever as solubilidades de CO₂ em misturas aquosas de aminas. Os parâmetros para MEA-DEA foram dados. O modelo é baseado no coeficiente de atividade. Faz uso do excesso de energia livre de Gibbs para explicar as não idealidades, prever o equilíbrio vapor-líquido usando parâmetros de interação obtidos de dados experimentais e prever as interações eletrostáticas, essa função em excesso é composta por contribuições de forças de curto alcance e forças de longo alcance.

O modelo prevê concentrações de várias espécies iônicas e moleculares na fase líquida quando se tem um gás dissolvido em uma solução de amina aquosa (Kohl *et al.*, 1985). A escolha dos estados de referência padrão para todos os solventes é o líquido puro à temperatura do sistema e sua pressão de vapor. O estado padrão das espécies iônicas é a solução aquosa ideal infinitamente diluída à temperatura e pressão do sistema. Os coeficientes de Henry são também referidos à solução aquosa infinitamente diluída.

- **Modelo de Kent-Eisenberg**

Um dos primeiros modelos para aplicações envolvendo CO₂ e aminas e um dos mais utilizados foi publicado por Kent e Eisenberg (1976). Eles representam as pressões parciais de H₂S e CO₂ em soluções de MEA e DEA, assumindo coeficiente de atividade e fugacidade da fase vapor igual a 1 e ajustaram duas das constantes de equilíbrio químico que descrevem o sistema com dados experimentais. Jou *et al.* (1982) modificaram este modelo, incluindo aminas terciárias.

Coelho (2007) em seu trabalho de modelagem e simulação de processos de absorção, fez um estudo comparativo dos pacotes NRTL e Kent-Eisenberg, e os resultados concluem que o pacote de Kent-Eisenberg tem melhores resultados na coluna de absorção.

Martins (2011) avaliou o processo de absorção de CO₂ com aminas usando o ASPEN HYSYS®, simulando o processo com os três modelos termodinâmicos e comparando os valores, pode-se observar que nos resultados obtidos que os modelos de Kent-Eisenberg e Li e Mather fornecem valores muito similares, já o modelo NRTL

(sem reações) fornece resultados muito divergentes dos demais, em especial no que diz respeito à vazão e concentração de CO₂, o que mostra a falta de capacidade desse modelo, sem considerar reação química.

O Aspen Hysys® fornece diversos métodos de resolução para solução dos cálculos das colunas, o que inclui: *HYSIM Inside Out*, *Modified HYSIM Inside-Out*, *Newton Raphson Inside-Out*, *Sparse Continuation Solver*, *Simultaneous Correction* e *OLI Solver*.

Birkelun (2013) e Øi (2012) observaram que o método *Modified HYSIM Inside-Out* é o que obtém melhores resultados de conversão na coluna de absorção e destilação.

O modelo e o *solver* escolhido foram, respectivamente, Kent-Eisenberg e o *Modified HYSIM Inside-Out*. O pacote termodinâmico e o método de resolução das colunas foram usados em ambas simulações desse trabalho.

3.3. CONDIÇÕES OPERACIONAIS

A coluna de absorção foi simulada com pressão de 1 bar e temperatura de 40 °C, devido as especificações das correntes de entradas, a eficiência de *Murphree* foi adotada com base na literatura.

A altura da coluna de absorção é um dado de projeto importante, é obtida através de uma relação entre o número de estágios teóricos e a sua eficiência e estágios reais. Os programas de simulação de processos tradicionalmente utilizam estágios ideais em cálculos de coluna de absorção. Uma maneira simples de melhorar o cálculo de estágio ideal em um programa de simulação de processo tradicional é usar as eficiências de *Murphree* (EM) para uma altura de empacotamento específica.

Birkelun (2013) e Øi (2013) calcularam o valor da eficiência de *Murphree* de 0,15 e 0,25, respectivamente, e os valores de altura e diâmetro da coluna de absorção. O valor usado neste trabalho foi de 0,15 e os valores de altura e diâmetro da coluna estão listados na Tabela 9, para cada processo.

Tabela 9 - Valores de altura e diâmetro das colunas de absorção.

Processo	Altura (m)	Diâmetro (m)
Padrão	16	17,3
Recompressão	35	17,3

Fonte: BIRKELUN (2013).

Na literatura, valores de 1,5 a 2,2 bar são mencionados para a coluna de dessorção num processo de recuperação da amina (Tobiesen *et al.*, 2005; Freguia e Rochelle, 2003). Uma baixa pressão no *stripper* acarreta em uma regeneração melhorada (menor teor de CO₂ na amina pobre).

A pressão na coluna de regeneração de amina depende da temperatura permitida do *reboiler*. Essa temperatura dará uma certa pressão parcial de água no fundo. Uma pressão total razoável é, portanto, uma acima desta pressão parcial de água. Com 30% em peso de MEA, verifica-se que 2,0 bar está próximo do ótimo.

A temperatura adotada no *reboiler* foi de 120 °C. Na literatura são sugeridas temperaturas entre 110 e 130 °C para o *reboiler*. As vantagens do uso desse valor de 120 °C é a redução da regeneração da MEA, a redução de problemas de operação e a redução da pressão do vapor.

O uso da temperatura de 120 °C dá uma carga na amina de recuperação de aproximadamente 0,25 mol CO₂ / mol de MEA, quando o refluxo na coluna de dessorção é mantido o mais baixo possível. Uma temperatura mais elevada vai conseguir menor carga, o que irá reduzir a taxa de circulação e o consumo de energia por kg de CO₂ capturado. Espera-se que cerca de 120 °C seja um *trade-off* razoável entre esses fatores (Øi 2012).

A coluna de *stripper* precisa de algum refluxo para evitar que a amina termine no produto de CO₂. A relação de refluxo está ligada à temperatura do condensador. A taxa de refluxo tem pouca influência sobre o investimento total ou o custo de operação da planta. Espera-se um refluxo pequeno. Um refluxo maior levará ao consumo de vapor desnecessário.

Na literatura, as condições no topo do *stripper* são especificadas de diferentes maneiras. O estágio de alimentação para a coluna de recuperação está normalmente localizado próximo ao topo. A temperatura do condensador, a concentração de CO₂ ou o refluxo podem ser especificados.

Neste trabalho, espera-se que a temperatura ideal do condensador seja aquela que ofereça o menor refluxo possível, em que foi usado o valor de 0,4. O baixo valor de refluxo acarreta no baixo consumo de energia e um condensador menor.

As bombas e compressores foram simulados com valores de eficiência adiabática de 75%. As especificações das condições de operação do processo de absorção padrão e do processo de absorção por recompressão de vapor com separação da amina pobre são sumarizados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

Tabela 10 – Especificações do processo de absorção padrão

Parâmetros	Valores
Estágios do absorvedor	14
Eficiência de Murphree do absorvedor	0,15
Estágios do <i>stripper</i>	10 + condensador + <i>reboiler</i>
Eficiência de Murphree do <i>stripper</i>	1
Temperatura do <i>reboiler</i>	120 °C
Taxa de refluxo do <i>stripper</i>	0,4
Pressão de entrada da bomba 1*	1 bar
Pressão de saída da bomba 1*	2 bar
Eficiência adiabática da bomba 1*	75%
Temperatura de saída da amina rica do trocador	104,5 °C
Pressão de entrada da bomba 2**	1 bar
Pressão de saída da bomba 2**	4 bar
Eficiência adiabática da bomba 2**	75%
Fluxo de Make-up de amina	45 kmol/h
Fluxo de Make-up de água	6150 kmol/h

*1 - da corrente de amina rica; **2 - da corrente de amina pobre

Fonte: Autoria Própria (2017).

Tabela 11 – Especificação do processo de absorção por recompressão de vapor com separação da amina pobre

Parâmetros	Valores
Estágios do Absorvedor	24
Eficiência de Murphree do Absorvedor	0,15
Estágios do <i>Stripper</i>	6 + condensador + <i>reboiler</i>
Eficiência de Murphree do <i>Stripper</i>	1
Temperatura do <i>Reboiler</i>	120 °C
Taxa de refluxo do <i>Stripper</i>	0,4
Pressão do vaso separador	1 bar
Pressão de entrada da bomba 1*	1 bar
Pressão de saída da bomba 1*	2,91 bar
Eficiência adiabática da bomba 1*	75%
Temperatura de saída da amina rica do trocador	104,5 °C

Pressão de entrada da bomba 2**	1 bar
Pressão de saída da bomba 2**	3 bar
Eficiência adiabática da bomba 2**	75%
Eficiência adiabática do compressor	75%
Pressão de entrada do compressor	1 bar
Pressão de saída do compressor	2 bar
Temperatura de entrada do compressor	99,4 °C
Temperatura de saída do compressor	120 °C
Pressão de entrada da bomba 3***	1 bar
Pressão de saída da bomba 3***	1,11 bar
Eficiência adiabática da bomba 3***	75%
Fluxo de Make-up de Amina	45 kmol/h
Fluxo de Make-up de Água	6150 kmol/h

*1 - da corrente de amina rica; **2 - da corrente de amina pobre; ***3- da *amina semi-limpa*

Fonte: Autoria Própria (2017).

3.4. ESTIMATIVA ENERGÉTICA

Neste processo existem dois tipos de demanda de energia, o calor térmico e a eletricidade, contudo, não podem ser comparados numa base de igualdade. Portanto, a eletricidade e o calor térmico necessários serão mantidos separados.

Mas nos casos de sensibilidade, um método para estimar a demanda de energia combinada é muito prático. Esta energia combinada é chamada de trabalho termodinâmico equivalente. Neste método, a demanda de energia térmica para o sistema será recalculada na quantidade de eletricidade perdida devido à energia térmica utilizada e, em seguida, as taxas de compressor e bomba serão adicionadas.

Logo, para esse cálculo é usado a Equação 3.1, do trabalho termodinâmico equivalente (W_E).

$$W_E = Q_H \times \left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right) \times \eta + W_C + W_P \quad (3.1)$$

onde Q_H é o calor total usado no *reboiler*, a eficiência da turbina a vapor é assumida como sendo 75%, W_C é o gasto energético do compressor, e W_P é o gasto energético da bomba. O fator $\left(1 - \frac{T_C}{T_H}\right)$ é usado para estimar a transformação da energia térmica para trabalho.

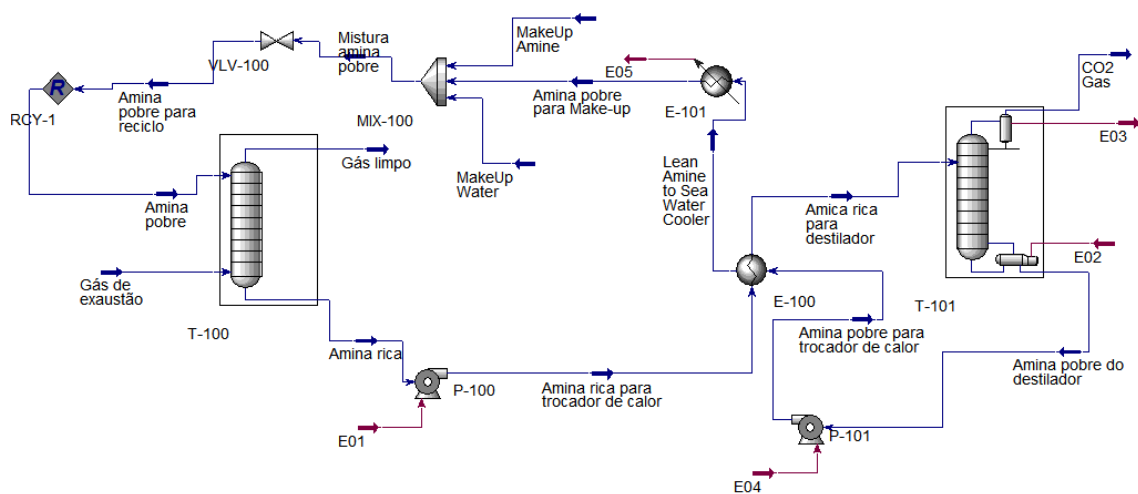
Este fator é a eficiência máxima de um motor Carnot, onde o trabalho é transformado a partir de calor térmico. Se o vapor é assumido como sendo cerca de 10 K maior do que a temperatura no *reboiler*, então $T_H = 130 + 273K$. E se o vapor é assumido para condensar a 40 °C, $T_C = 313K$ (BIRKELUN, 2013).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO PADRÃO

Foi simulado o processo padrão sugerido por Birkelun (2013) mencionado na metodologia no tópico 3.2, como consta na Figura 10.

Figura 10 – Fluxograma da simulação do processo de absorção padrão



Fonte: Autoria Própria (2017).

Na simulação, foi conseguido uma remoção de 70% de CO₂ e o fluxo mássico de CO₂ obtido na corrente de topo da coluna de dessorção foi de 1,12x10⁵ kg/h. O gasto energético para recuperação da amina no *reboiler* foi de 191 MW e o trabalho equivalente foi de 1065 kJ/kg de CO₂ removido. Já no trabalho realizado por Birkelun (2013), a remoção de CO₂ foi de 85%, o fluxo mássico de CO₂ foi de 1,34x10⁵ kg/h e o gasto energético para a recuperação foi de 161 MW e o trabalho equivalente foi 724 kJ/kg.

A Tabela 12 apresenta os valores acima mencionados de forma resumida, de forma a facilitar a comparação entre os principais parâmetros da simulação deste trabalho com as apresentadas por Birkelun (2013).

Tabela 12 – Valores obtidos nas simulações do processo padrão

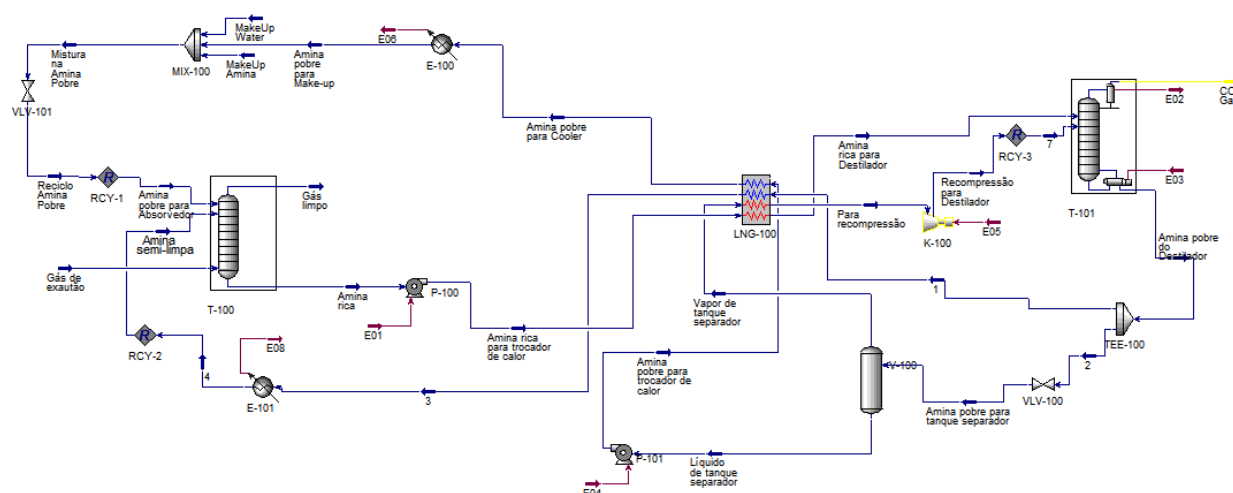
	Remoção (%)	Fluxo mássico de CO ₂ (kg/h)	Energia do <i>Reboiler</i> (MW)	Trabalho equivalente (kJ/kg)
Birkelun (2013)	85	1,34x10 ⁵	161	724
Este Trabalho	70	1,12x10 ⁵	191	1065

Fonte: Autoria Própria (2017).

4.2 – SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO POR RECOMPRESSÃO DE VAPOR COM SEPARAÇÃO DA AMINA POBRE

Foi simulado uma modificação no processo de absorção padrão, como sugerido por Birkelun (2013) e mencionado na metodologia no tópico 3.2, como forma de reduzir o gasto energético do *reboiler*, como consta na Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma da simulação do processo de absorção por recompressão de vapor com separação da amina pobre



Fonte: Autoria Própria (2017).

A porcentagem de remoção de CO₂ e o fluxo mássico que sai na corrente de topo da coluna de dessorção é a mesma do processo padrão. A diferença na simulação dos

processos está no gasto energético do *reboiler*, visto que a quantidade de energia requerida para a recuperação de amina neste processo é de 158 MW e o trabalho equivalente foi de 910 kJ/kg de CO₂ removido.

Birkelun (2013) em seu trabalho, também manteve a remoção de 85% de CO₂, e o fluxo mássico de CO₂ de $1,34 \times 10^5$ kg/h. O gasto energético para a recuperação foi de 103 MW e trabalho equivalente foi de 485 kJ/kg.

Essa diminuição se dá devido divisão da corrente de amina pobre que sai da coluna de recuperação, em que parte desta corrente é aquecida e recomprimida e entra na coluna com 87% de vapor junto com a amina para ser recuperada, onde o calor gerado por este vapor provoca uma redução na quantidade de energia requerida pelo *reboiler*.

Quando se compara o processo de absorção por recompressão de vapor com separação da amina pobre ao processo de absorção padrão, a adição de um novo equipamento para a recompressão, torna a segunda configuração mais cara que o processo padrão, porém, o trabalho equivalente do processo de recompressão tem valor menor, o que sugere que em um futuro, é possível sobrepor os gastos com o compressor e gerar uma redução dos custos do processo.

Os principais dados da simulação estão resumidos, como forma de facilitar a comparação dos valores obtidos nos dois trabalhos, na Tabela 13.

Tabela 13 – Valores obtidos nas simulações do processo de absorção por recompressão de vapor com separação da amina pobre

	Remoção (%)	Fluxo mássico de CO ₂ (kg/h)	Energia do <i>Reboiler</i> (MW)	Trabalho equivalente (kJ/kg)
Birkelun (2013)	85	$1,34 \times 10^5$	103	485
Este trabalho	70	$1,12 \times 10^5$	158	910

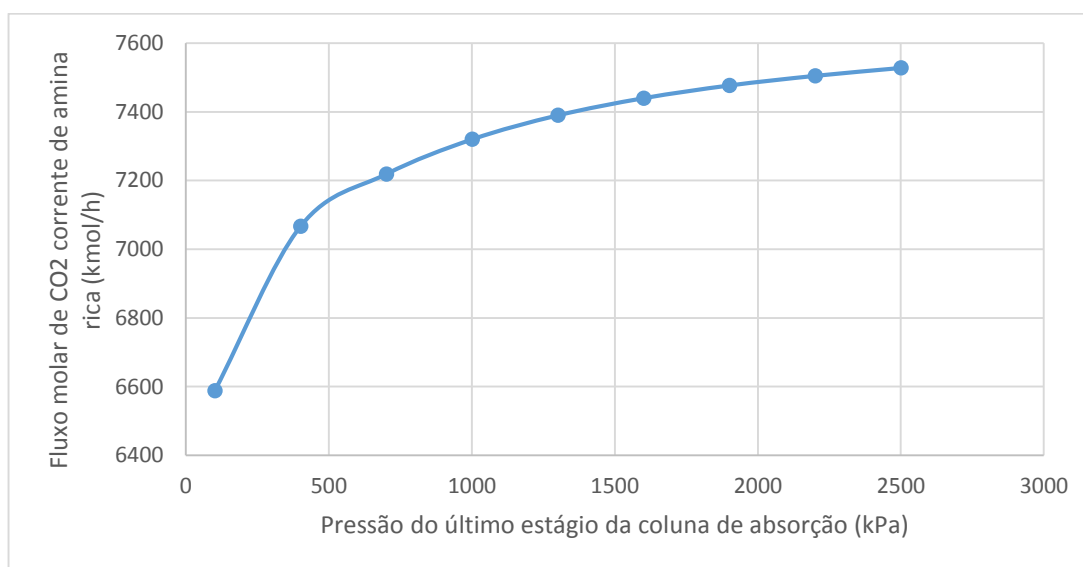
Fonte: Autoria Própria (2017).

4.3. ESTUDO DE CASO

A partir da simulação das colunas de absorção e destilação interligadas e sem a influência de qualquer outro equipamento, nem de reciclo, os seguintes estudos de caso foram feitos entre: i) a pressão no último estágio da coluna de absorção (101,3 a 2533 kPa) e a influência dessa variação no fluxo de CO₂ produzido no fundo da coluna de

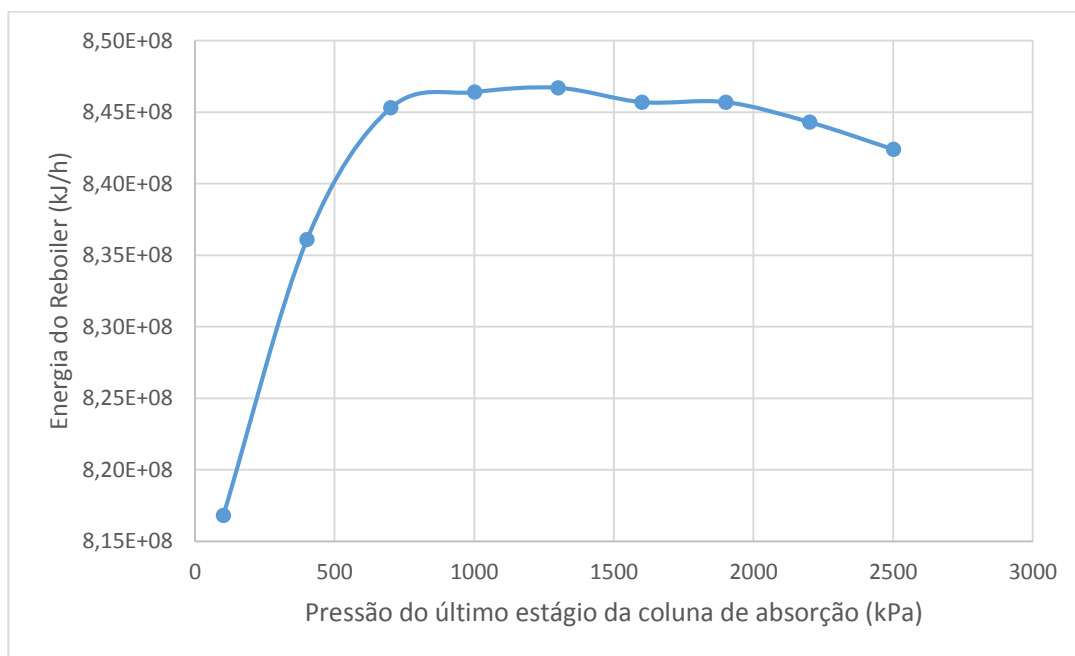
absorção; *ii*) a pressão no último estágio da coluna de absorção (101,3 a 2500 kPa) e a influência dessa variação no gasto energético do *reboiler* da coluna de destilação; *iii*) a temperatura da corrente de entrada de amina (20 a 70 °C) e a sua influência no fluxo de CO₂ produzido no fundo da coluna e *iv*) a temperatura da corrente de entrada de amina (20 a 70 °C) e a sua influência no gasto energético do *reboiler*. Os Gráficos 1 a 4 apresentam os resultados de cada estudo de caso.

Gráfico 1 – Pressão do último estágio da coluna de absorção e o fluxo molar de CO₂ na corrente de amina rica



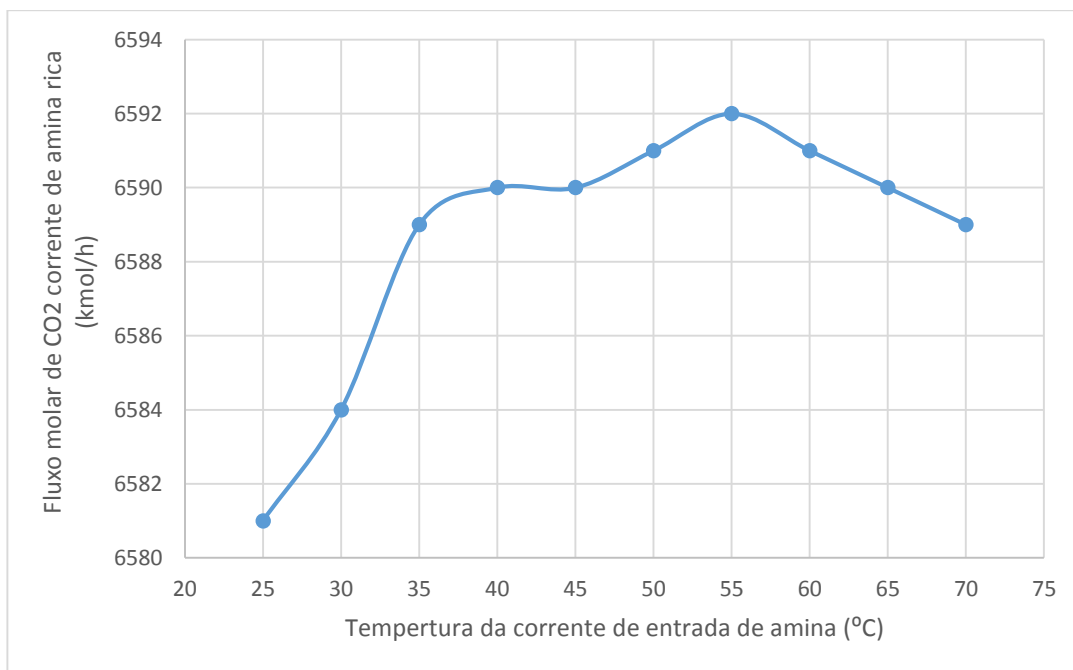
Fonte: Autoria Própria (2017).

Gráfico 2 – Pressão do último estágio da coluna de absorção x gasto energético do *reboiler*



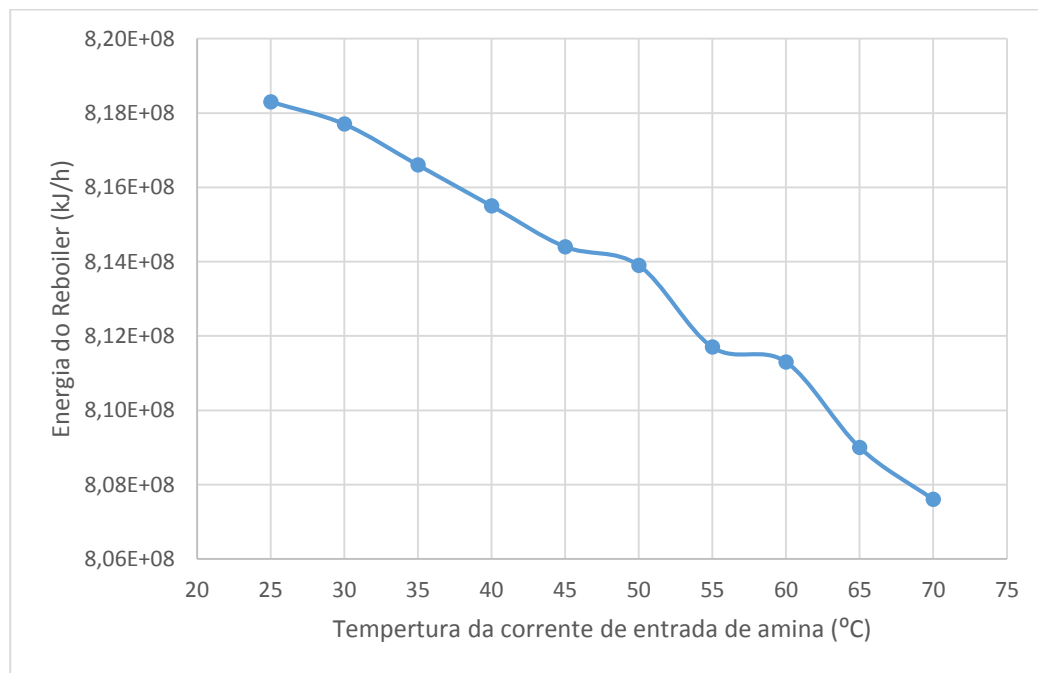
Fonte: Autoria Própria (2017).

Gráfico 3 – Temperatura da corrente de entrada de amina x fluxo molar de CO₂ na corrente de amina rica



Fonte: Autoria Própria (2017).

Gráfico 4 – Temperatura da corrente de entrada de amina x gasto energético do reboiler



Fonte: Autoria Própria (2017).

Com base no Gráfico 1, pode-se concluir que o aumento da pressão, dentro da faixa avaliada, favorece a uma maior remoção de CO₂ na coluna de absorção, uma vez que o aumento do fluxo de CO₂ na corrente de fundo da coluna (amina rica) significa uma diminuição da quantidade de CO₂ que está sendo produzida na corrente de topo da coluna de absorção (gás limpo) (ver Gráfico 10).

Observa-se a partir do Gráfico 2, que o aumento da pressão promove um aumento do gasto energético do *reboiler* e esse comportamento começa a ter pouca mudança a pressões acima de 700 kPa. Isso indica que o aumento da pressão no último estágio da coluna de absorção está acompanhado, tanto de um aumento da remoção do CO₂ pela coluna de absorção, quanto por um aumento do gasto energético para a recuperação da amina, o que inviabiliza operar a coluna a pressões maiores. Tal fato explica o porquê de alguns estudos de simulação terem sido feitos e recomendados com a coluna de absorção operando a pressões atmosféricas.

Em relação a influência da temperatura de alimentação da solução de amina em relação a remoção de CO₂ pela coluna de absorção, observa-se pelo Gráfico 3 que a temperatura ótima ocorre a 55 °C. Em concordância com esse aumento de temperatura, o gasto energético do *reboiler* diminui (ver Gráfico 4). Isso indica, aparentemente, que operar a coluna de absorção a 55 °C e a pressão atmosférica (101,33 kPa) pode promover a uma melhor relação remoção de CO₂/gasto energético.

Øi (2012) em seu trabalho conclui que a temperatura ótima de remoção em condições de simulação semelhantes a este trabalho foi de 34 °C, removendo aproximadamente 85,7% de CO₂ do gás de exaustão.

Foram feitas, então, simulações para os dois processos de absorção usando os valores que maximizaram a remoção de CO₂ (P= 2500 kPa e T = 55 °C), porém, aumentaram o gasto energético. Em outra situação, foi feito o mesmo, contudo, testou a condição de baixa pressão e temperatura ótima (P= 101,3 kPa e T = 55 °C). Após alguns testes, não foi possível uma conversão da coluna de destilação com essas condições, visto que os valores da corrente de saída no fundo da coluna tem composição diferente da alimentação prevista da coluna de absorção, com isso inviabilizando o reciclo do processo. Logo, foram feitas simulações separadamente para cada ponto ótimo.

Em seguida, foram feitas as simulações a pressão de 2500 kPa e temperatura de 40 °C (temperatura também recomendada pela literatura). Foi alterada a corrente de *make-up* de água em relação ao trabalho de Birkelun (2013), reduzindo seu fluxo molar para 100 kmol/h. Foram obtido nas simulações os valores de porcentagem de remoção de CO₂, energia do *reboiler* e trabalho equivalente e avaliado o custo energético de todas as simulações.

Por fim, foi calculado o custo energético de de cada planta industrial simulada considerando que todas têm capacidade de operar a 8400 h/ano. Foi adotado a tarifa energética de 0,493 R\$/kWh, retirada de tabelas tarifárias contidas no site da ANEEL (2017). A Tabela 14 sumariza todas as informações das simulações dos processos de absorção padrão (Padrão) e de absorção por recompressão de vapor com separação da amina pobre (Recompressão) nos casos 1 (P= 101,3 kPa e T = 40 °C) e 2 (P= 2500 kPa e T = 40 °C).

Tabela 14 – Remoção de CO₂ e gasto energético dos processos simulados

Processo	Remoção de CO ₂ (%)	Energia do <i>Reboiler</i> (MW)	Energia do <i>Reboiler</i> (MJ/kg)	Trabalho equivalente (kJ/kg)	Custo energético (R\$/ano)
Padrão 1*	70	191	6,3	1065	$7,9 \times 10^8$
Recompressão 1*	70	158	5,1	910	$6,54 \times 10^8$
Padrão 2*	89,5	205	5,22	905	$8,48 \times 10^8$
Recompressão 2*	99,9	191	4,46	788	$7,9 \times 10^8$

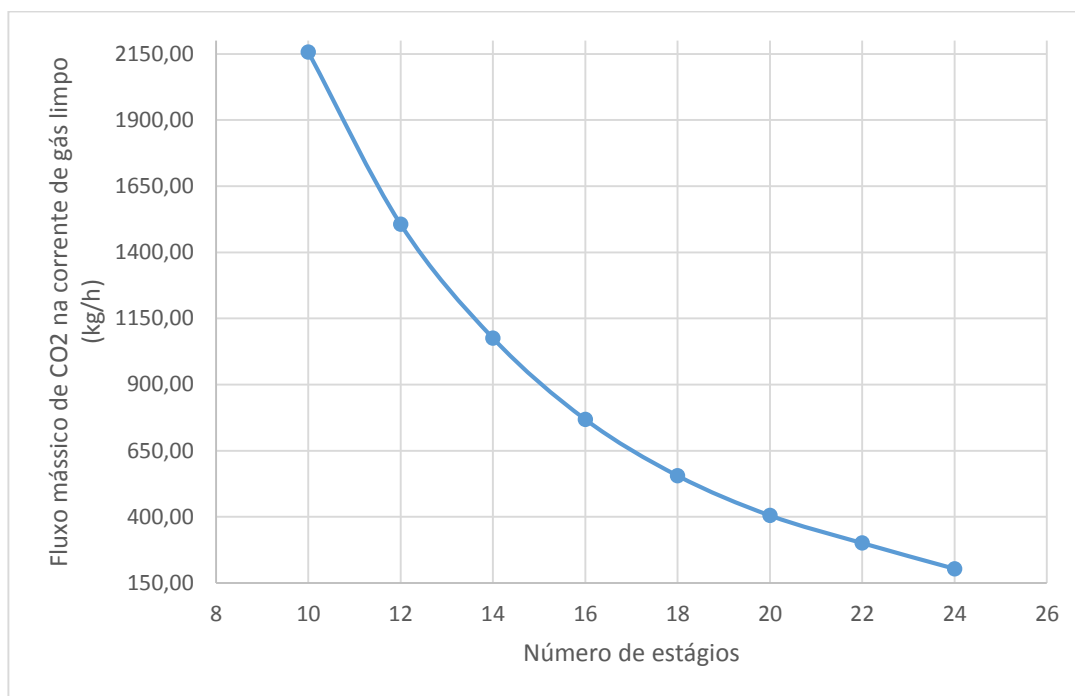
* 1- valores obtidos anteriormente; 2- valores de simulação com pressão de 2500 kPa.

Fonte: Autoria Própria (2017).

A partir dos valores comparados anteriormente, pode-se perceber que os processos simulados com a pressão ótima obtiveram gastos energéticos maiores no *reboiler*, como esperado, porém o gasto energético por kg de CO₂ removido é menor, o que sugere que trabalhar nessa pressão a 2500 kPa pode ser vantajoso desde que a corrente de alimentação venha de algum processo já pressurizada. Em caso contrário, uma nova análise poderia ser feita incluindo ainda o gasto energético com a compressão do gás de alimentação de 101,3 para 2500 kPa.

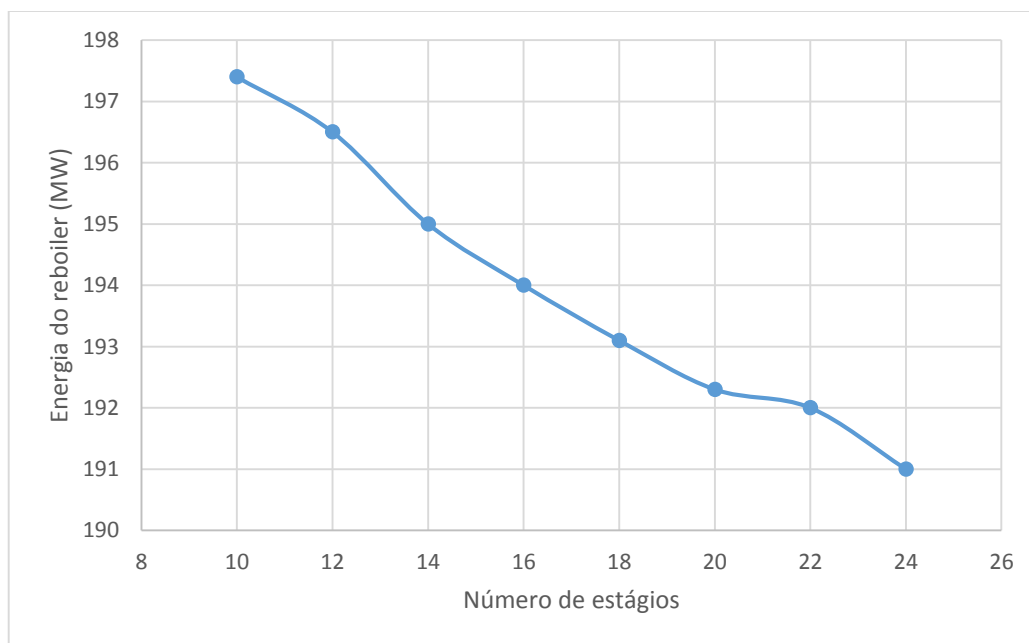
Nas simulações a 2500 kPa, também foi avaliado a necessidade dos 24 estágios na coluna de absorção no processo de recompressão, como recomenda a literatura para as condições de operação e vazões de alimentação. Foi feito um estudo de caso variando a coluna de 10 a 24 estágios. Observa-se que a diminuição do número de pratos da coluna promove uma diminuição do fluxo mássico de CO₂ na corrente de gás limpo (topo da coluna de absorção) e um aumento na energia do *reboiler*, como pode-se observar nos Gráficos 5 e 6.

Gráfico 5 – Influência do número de estágios na coluna de absorção no fluxo mássico de CO₂ na corrente de gás limpo



Fonte: Autoria Própria (2017).

Gráfico 6 – Influência do número de estágios na coluna de absorção no gasto energético do *reboiler*



Fonte: Autoria Própria (2017).

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram avaliadas duas configurações de fluxo diferentes para a captura de CO₂ de pós-combustão de uma usina combinada de calor e energia pelo uso de absorção química utilizando MEA. As simulações foram conduzidas na ferramenta de simulação Aspen HYSYS®. As configurações avaliadas são um processo de absorção padrão e uma modificação de recompressão de vapor com separação de amina pobre. Para as duas configurações, o consumo de energia e o custo energético foram avaliados. Para a comparação inicial dos dois processos a eficiência de remoção de CO₂ de 85%.

Além disso, estudos de caso foram feitos para avaliar condições ótimas de operação, em que foram usadas posteriormente para simular e avaliar o gasto e custo energético e a quantidade de remoção de CO₂.

Os estudos mostraram que a energia do *reboiler* aumenta com o aumento da pressão na coluna de absorção, porém a avaliação energética e econômica mostra que esse aumento de energia é compensado com a quantidade de CO₂ removido da corrente de exaustão, atingindo 99,9% para o processo de recompressão e 89,5% para o processo padrão.

Para todos os casos a configuração de modificação de recompressão de vapor com divisão da amina pobre teve o menor gasto energético do *reboiler* por kilograma de CO₂ removido, sendo os valores de 5,1 para a primeira simulação e 4,46 para segunda, é capaz de remover cerca de 0,97 M ton CO₂/ano com o custo de 654 milhões R\$/ano para o caso 1 e 1,33 M ton CO₂/ano com custo de 790 milhões R\$/ano para caso 2.

Esse tipo de processo tem um custo energético altíssimo, como se pôde avaliar nos resultados, e como forma de reduzir os custos, alguns trabalhos como os de Moholt (2005), Vamraak (2004) e Øi (2012) simulam plantas de vapor interna combinadas com a planta processo de absorção, em que foi possível reduzir cerca de 60% do gasto em energia com a produção de vapor para geração de energia, tornando o processo com um custo energético viável.

REFERÊNCIAS

- ALIE C. *et al.* **Simulation of CO₂ capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method**, Energy Conversion and Management, 46, 475-487, 2005.
- AKASH, B. A.; O'BRIEN, W. S. The production of activated carbon from a bituminous coal. **International Journal of Energy Research**, v. 20, p. 913-922, 1996.
- AZEVEDO, Geraldo Gilvan de. **Simulação e projeto de uma coluna de absorção com reação química: sistema CO₂/monoetanolamina**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, SP, 1996.
- BARBOSA, L. C. **Captura de CO₂ e H₂S com soluções aquosas de Alcanolamimas via Destilação Reativa**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.
- BARBOSA, M. C. **Produção de LGN a partir de correntes de CO₂ para a recuperação avançada de petróleo**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (TPQB), 2010.
- BARBOSA, M. C. **Síntese, caracterização e aplicação de MCM-41 funcionalizando com di-isopropilamina no processo de adsorção de dióxido de carbono**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Rio Grande do Norte, 2009.
- CARICO, J. J. R; MACÍAS, R.J. **Factibilidad de instalación de um tren de deshidratación en el campo operacional UDO-1, mediante el software PRO/II**. Monografia – Universidad de Oriente, 2007.
- CARNEIRO, Júlio. **O que é a tecnologia CCS?**. Disponível em: <http://www.arco2cplp.uevora.pt/?page_id=33>. Acesso em: 14 de maio de 2017.
- CARVALHO, L. S. *et al.* **Estudo da tecnologia de separação do CO₂ de gases industriais por absorção com monoetanolamina-MEA**. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 4, 2007, Campinas. Anais... Campina: Copyright, 2007. 8p.
- CIENTEC (Brasil). Geraldo Mario Rohde (Org.). **Cinzas de Carvão Fóssil no Brasil: Aspectos Técnicos e Ambientais**. Porto Alegre, 2006. 1 v.

- CHEN, C. C. *et al.*, Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. **AICHE J.** 1982, 28, 588.
- CHEN, C. C., EVANS, L. B. A local composition model for excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. **AICHE J.** 1986, 32, 444.
- COELHO, Carlos. **O que é a captura e armazenagem de dióxido de carbono?** Disponível em: < <http://carloscoelho.eu/dossiers/view/35/204#article>>. Acesso em: 13 de março de 2017.
- COELHO, Adão de Matos. SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DOS PROCESSOS DE ADOÇAMENTO E DESIDRATAÇÃO DE GÁS NATURAL E DE REFINARIA. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, SP, 2007.
- CULLINANE, T. John. **Thermodynamics and Kinetics of Aqueous Piperazine with Potassium Carbonate for Carbon Dioxide Absorption.** 2005. 318p. Tese para o título de PhD - The University of Texas at Austin, Texas, EUA, 2005.
- DAVE, N., *et al.*, CO₂ capture by aqueous amines and aqueous ammonia – A Comparison. **Energy Procedia** 2009, 1, 949–954.
- FREGUIA, S., ROCHELLE, G. T. (2003). Modelling of CO₂ Capture by Aqueous Monoethanolamine, **AIChE Journal**, 49, 1676-1686.
- GADÊLHA, Tatiana Salviano. **Análise das tecnologias de remoção de CO₂ do gás natural: uma comparação técnico-econômica de absorção, membranas e híbridos.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- GUPTA, M.; COYLE, I.; THAMBIMUTHU, K. CO₂ capture Technologies and opportunities in Canada. In: **CANADIAN CC&S TECHNOLOGIES ROADMAP WORKSHOP**, Canada, 2003.
- HERZOG H.; GOLOMB B. **Carbon capture and storage from fossil fuel use.** Encyclopedia of Energy, 2004.

- IPCC (2007), **Climate Change 2007**, Forth Assesment Report, Intergovernmental Panel on Climate Change.
- JOU, F. Y., MATHER, A., OTTO, F. **Solubility of H₂S and CO₂ in aqueous methyldiethanolamine solutions**. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1982, 21, 539.
- KARGARI, A., RAVANCHI, M. T. **Carbon Dioxide: capturind and utilization**. In: Greenhouse Gases – Capturing, utilizaton and reduction. InTech, Croatia (2012).
- KENT, R. L., EINSENBERG, B. **Better data for amine treating**. Hydrocarbon Pocess. 1976, 55, 87.
- KOHL; A. L.; NIELSEN, R. B. **Gás purification**. 5 Edition. Texas. Gulf Publishing Company. 1997. 1414p.
- LEITE, André Búrigo; BERTOLI, Sávio Leandro; BARROS, António André Chivanga. Processo de absorção de gases na minimização da poluição atmosférica. In: Congresso Regional, **AIDIS Paraguay**, IV Región, 5, Asunción, 2005.
- Li Y. G., MATHER A. E. Correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in a mixed alkanolamine solution. **Industrial and Engineering Chemistry Research** 1994, 33, 2006-2015.
- LICKS, L. A. S. **Avaliação do processo de captura de dióxido de carbono por absorção química visando a aplicação em termelétricas a carvão no Brasil**. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- MARTINS, P. R. L. **Avaliação do processo de absorção de CO₂ com aminas utilizando o HYSYS®**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECNHOLOGY. **The Future of coal**: In Interdisciplinary MIT Study. Massachussets, 2007. 175p.
- MELLO, L. C. de. **Estudo do processo de absorção de CO₂ em soluções de aminas empregando-se coluna recheada**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, 2013.

- MIRZAEI, S., ALIABAD, Z. Removal of CO₂ and H₂S using aqueous alkanolamine solutions. **Engineering and Technology** 2009, 37, 194-203.
- MOKHATAB, S., POE, W., SPEIGHT, J. **Handbook of atural Gas Transmission and Processing**, 1st Edition, 2006.
- MOHOLT, B. (2005). **Simulering av CO₂-fjerning med aminer**, Master Thesis, Telemark University College.
- Øi, L. E., **Aspen HYSYS Simulation of CO₂ Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant**. Telemark University College Norway 2007, 73-81.
- Øi, L. E., **Removal of CO₂ from exhaust gas**. Telemark University College, 2012. Thesis for the degree of Doctor Philosophiae.
- RENON H.; PRAUSNITZ J.M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, **AIChE Journal**, V.14, p.135-144, 1968.
- RIOS, Rafael Barbosa. **Avaliação da separação CO₂-N₂ para fins de captura através de medidas em leito fixo e de simulações**. Tese de Doutorado – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.
- SANTOS, Andreia Estrela dos. **Estudos de Absorção de CO₂ com soluções de aminadas**. Dissertação (Mestrado) – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2012.
- SANTOS, Douglas Soares dos. **Análise Comparativa de Tecnologias de Separação de CO₂ no processamento de gás natural**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- SILVA, E. F.; SVENDSEN, H.; Chemistry of solvent for CO₂-Capture. 8TH **International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies** (GHGT-8), 19-22 June 2006 Trondheim, Norway.
- SOHBI, B.; MEAKAFF, M.; EMTIR, M.; ELGARNI, M. The Using of Mixing Amines in an Industrial Gas Sweetening Plant. World Academy of Science, **Engineering and Technology** 2007, 301-305.
- 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, PA 15236, 2002.
- SUMIDA, K., *et al.*; **Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks**, Chem. Rev. 112, 724-781 (2012).
- TOBIESEN, F.A., SVENDSEN, H.F., HOFF, K.A. (2005). Desorber energy consumption amine based absorption plants. **International Journal of Green Energy**, 2, 201-215.
- VAMRAAK, K. (2004). **Energiforbruk ved CO₂-fjerning fra gasskraftverk**, Master Thesis, Telemark University College.
- YANG, H., *et al.*, **Progress in carbon dioxide separation and capture: a review**. J. Environ. Sci. (China) 20, 14-27 (2008).
- WHITE, C. M. *et al.*, Separation and capture of CO₂ from large stationay sources and sequestration in geological formations: Coalbeds and deep saline aqueifers. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v.53, p. 645-725, 2003.