

CAPTURA DE CO₂ DE GASES EXAUSTOS BASEADO EM AMINAS COMO BENCHMARK AO FUTURO USO DE SOLVENTES VERDES: PLUGIN E MODELAGEM NO ASPEN HYSYS

Palavras-Chave: CO₂, Aspen HYSYS, Gases exaustos

Autores(as):

Miguel Dutra de Carvalho, FEQ – UNICAMP

Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel, FEQ – UNICAMP

Dr^a. Maria Ingrid Rocha Barbosa Schiavon, FEQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO

A tecnologia de absorção química com solventes é amplamente utilizada e estudada para captura de CO₂, destacando-se os solventes aquosos contendo aminas como MEA, DEA e MDEA devido à alta capacidade de absorção e reatividade (ELLEBRACHT et al., 2023). A absorção química é seletiva, permitindo a captura eficiente de CO₂, com regeneração do solvente por aumento de temperatura, resultando em uma corrente de CO₂ relativamente pura. Esse método é eficaz em centrais térmicas, onde as correntes de CO₂ têm cerca de 10-12% de CO₂ por volume (SANTOS, 2012).

Alternativamente, solventes eutéticos profundos (DES's) estão sendo avaliados como substitutos promissores por suas propriedades ajustáveis, baixa volatilidade, alta capacidade de absorção e segurança ambiental, mas ainda precisam ser validados para aplicação na indústria de óleo e gás (HANSEN et al., 2021; XIN; van Sint Annaland, 2023; IMTEYAZ; INGOLE, 2023).

Portanto, analisando o exposto acima, este projeto propõe a simulação da tecnologia de absorção química usando unidades tradicionais para a captura de CO₂, um gás exausto (GE), usando os solventes à base de aminas secundárias. Espera-se com esta pesquisa, criar um ambiente de simulação para futuro *benchmark* para o uso de solventes verdes (*deep eutetic solvents – DES's*).

METODOLOGIA

Estudo da Absorção de Aminas Secundárias

Uma abordagem promissora para eliminar CO₂ em correntes de gases de combustão de baixa pressão é a absorção química por soluções aquosas de aminas secundárias, como Hidroxietilpiperazina (HEPZ) e piperazina (PZ), que formam compostos estáveis com o CO₂ (POURYOUSEFI; IDEM, 2006).

Neste estudo, a dietanolamina (DEA) foi inicialmente utilizada como solvente para familiarização com o processo, e depois substituída por Piperazina (PZ) e Hidroxietilpiperazina (HEPZ) para explorar

suas propriedades e eficácia. Embora aminas secundárias sejam reativas e eficientes na remoção de CO₂, possuem menor capacidade de absorção comparadas a aminas terciárias, como metildietanolamina (MDEA), e requerem mais energia para a regeneração (EL-SHAFIE et al., 2020). Diversos mecanismos de reação foram propostos para análise da absorção de CO₂ em soluções de PZ e HEPZ (SILVA, 2014). Na regeneração, as reações são revertidas, geralmente com calor, aumentando a concentração de espécies livres e favorecendo a migração dos gases para a fase aquosa (ROSA, 2008).

Simulação no Aspen HYSYS

A coluna de absorção química (Figura 1) inicia com a entrada do gás exausto na parte inferior, onde se mistura com a amina pobre adicionada no topo. O solvente desce pela coluna enquanto o gás sobe, resultando em um gás tratado na saída superior e uma amina enriquecida em CO₂ na saída inferior, que segue para a regeneração na coluna de dessorção. O processo é influenciado por fatores como tipo de internos, parâmetros estruturais (diâmetro, altura, número de estágios) e operacionais (pressão, temperatura, e razão entre vazão de solvente e gás).

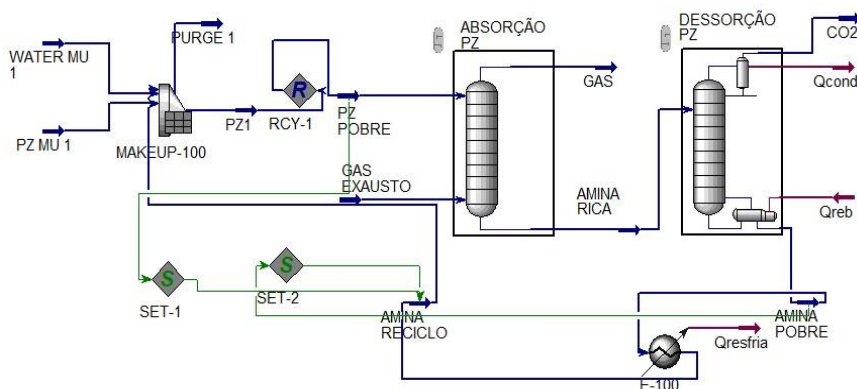


Figura 1 – Diagrama esquemático da simulação de PZ no Aspen HYSYS

Foi realizada a absorção com PZ e HEPZ na coluna e, em seguida, a regeneração do solvente na coluna de stripping para reutilização. A coluna de absorção foi operada próximo ao seu limite máximo de carga, atingindo 80% de inundação, a fim de garantir a operação com a máxima eficiência na transferência de massa. A altura da seção recheada da torre foi mantida em 10 metros para assegurar a melhor distribuição do solvente.

A operação da coluna de absorção ocorreu a uma temperatura de 40 °C e sob uma pressão de 3 atm. A coluna de dessorção, que opera com um condensador parcial-vapor no topo e um refeedor do tipo *Kettle* no fundo, foi configurada para recuperar o solvente (PZ e HEPZ) e liberar o CO₂.

A pressão da coluna varia de 3 a 4 atm, e o refeedor aquece o solvente a 150 °C, garantindo a dessorção eficiente do CO₂. A combinação de alta temperatura e pressão de operação assegura uma taxa de recuperação do solvente significativamente elevada, fundamental para o processo de captura de CO₂. Nesse contexto, as limitações de transferência de massa se tornam insignificantes. Como

resultado, as reações de dessorção ocorrem de forma instantânea, validando assim a adequação do modelo de equilíbrio para representar tais reações instantâneas.

Vazão molar (kmol/h)	Gás Exausto	PZ	HEPZ
	1000	40000	40000
CO ₂	82,66	3,8	3,6
N ₂	813,97	-	-
O ₂	103,37	-	-
H ₂ O	-	3666,7	3666,8
PZ	-	329,5	-
HEPZ	-	-	329,6

Tabela 1 – Dados de vazão do gás exausto, amina pobre de PZ e HEPZ

Os valores de vazão do gás exausto foram estimados e aplicados a ambos os casos, permitindo a análise da eficiência de recuperação para cada solvente, como ilustrado na Tabela 1. Este enfoque proporciona uma avaliação detalhada da capacidade de cada solvente em otimizar o processo de recuperação, considerando as condições operacionais específicas mencionadas. Em relação ao recheio da coluna de absorção, foi determinado o diâmetro, na Tabela 2 com o simulador para o recheio MELLAPAK (Sulzer) de material padrão com a dimensão 125X, área superficial de 116 m²/m³.

	PZ	HEPZ
Diâmetro (m)	0,8387	0,8387

Tabela 2 – Diâmetro do recheio estruturado MELLAPAK

Para realização das simulações da captura de CO₂ a partir da corrente de GE, a fração mássica da amina em solução aquosa será analisada considerando, inicialmente, 30,0 % m/m, e a quantidade de CO₂ presente será, inicialmente, 2,0 % m/m. Foi desconsiderado a fração de H₂S no processo, pois considera-se uma etapa anterior a coluna de absorção para tratamento. Como objetivo de captura, será considerado o valor mínimo de remoção do CO₂ de GE de 90 %. O modelo termodinâmico que será utilizado nas simulações será o ELECNRTL. Nas simulações das colunas de absorção usando recheios estruturados, as torres serão do tipo RADFRAC e o modelo Rate-Based será utilizado, uma vez que este modelo apresenta uma melhor representação das reações que ocorrem no sistema reacional.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de garantir a convergência dos resultados na simulação, foram realizados ajustes na etapa de reciclagem do solvente. Para garantir a temperatura e pressão desejadas da solução aquosa de amina antes de sua reintrodução na coluna de absorção, foram utilizados manipuladores de temperatura e pressão, em conjunto com um resfriador e uma bomba, para ajustar o fluxo. Adicionalmente, a etapa de *makeup* da solução aquosa foi ajustada para compensar eventuais perdas durante o processo. Essas modificações foram cruciais para estabilizar o ciclo de absorção/dessorção e obter resultados precisos na simulação.

A coluna de absorção operando com PZ e HEPZ alcançou uma taxa de remoção de CO₂ superior a 99%, conforme indicado na Tabela 3, demonstrando uma eficácia muito boa na absorção. A corrente de gás tratado apresentou uma concentração de CO₂ inferior a 0,1%, garantindo a conformidade com os padrões de emissões e a produção de um gás limpo.

	PZ	HEPZ
Coluna de Absorção (%)	99,1	99,1
Coluna de Dessorção (%)	95,73	99,8

Tabela 3 – Recuperação de CO₂ nos solventes de PZ e HEPZ

	PZ	HEPZ
Vazão molar (kmol/h)	918,9	803,4
CO ₂	0,001	0,001
H ₂ O	0,0016	0,0037
O ₂	0,1123	0,0926
N ₂	0,8851	0,9026

Tabela 4 – Fração molar da corrente de gás limpo

	PZ	HEPZ
Vazão molar (kmol/h)	99,51	241,2
CO ₂	0,8323	0,3543
H ₂ O	0,1588	0,1578
O ₂	0,0016	0,1197
N ₂	0,0073	0,3682

Tabela 5 – Fração molar da corrente de CO₂ recuperado

Além disso, a coluna de dessorção também apresentou um desempenho excelente, conforme destacado na Tabela 3, com taxas de recuperação de CO₂ de 95,73% para PZ e 99,8% para HEPZ, demonstrando a viabilidade da regeneração do solvente. A recuperação eficiente do solvente é crucial para a viabilidade econômica do processo, permitindo sua reutilização e reduzindo os custos operacionais.

Ao comparar os resultados obtidos para PZ e HEPZ, como mostrado nas Tabelas 4 e 5, observa-se que ambos os solventes apresentam resultados positivos. No entanto, HEPZ se destaca pela maior vazão de CO₂ recuperado (241,2 kmol/h), conforme indicado na Tabela 5, sugerindo um maior potencial para a produção de CO₂ capturado. Por outro lado, PZ demonstrou uma concentração de CO₂ recuperado mais elevada (83,23% em mol), conforme evidenciado na Tabela 5, o que pode ser vantajoso para aplicações que exigem alta pureza de CO₂ capturado.

CONCLUSÕES:

A simulação computacional realizada no Aspen HYSYS® demonstrou o potencial da Piperazina (PZ) e Hidroxietilpiperazina (HEPZ) como solventes promissores para a captura de CO₂ em gás exausto de turbinas a gás offshore. Os resultados obtidos indicaram alta eficiência na remoção do gás ácido, com taxas superiores a 99%, e na recuperação do solvente para reutilização, com taxas de 95,73% para PZ e 99,8% para HEPZ.

A análise comparativa revelou que, apesar do bom desempenho de ambos os solventes, o HEPZ se destaca pela maior vazão de CO₂ recuperado, enquanto o PZ apresenta uma concentração de CO₂ recuperado mais elevada, o que pode ser vantajoso para aplicações específicas. A pesquisa também evidenciou a importância da otimização do processo, com a identificação da influência da concentração de amina, pressão e temperatura na eficiência da captura de CO₂.

BIBLIOGRAFIA

- EL-SHAFIE, O. A.; EL-MAGHRABY, R. M.; ALBO, J.; FATEEN, S.-E. K.; ABDELGHANY, A. Modeling and numerical investigation of the performance of gas diffusion electrodes for the electrochemical reduction of carbon dioxide to methanol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, n. 47, p. 20929–20942, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02358>.
- ELLEBRACHT, N. C.; ROY, P.; MOORE, T.; GONGORA, A. E.; OYARZUN, D. I.; STOLAROFF, J. K.; NGUYEN, D. T. 3d printed triply periodic minimal surfaces as advanced structured packings for solvent-based co2 capture. *Energy Environ. Sci.*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 1752–1762, 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/D2EE03658D>.
- HANSEN, B. B.; SPITTLE, S.; CHEN, B.; POE, D.; ZHANG, Y.; KLEIN, J. M.; HORTON, A.; ADHIKARI, L.; ZELOVICH, T.; DOHERTY, B. W.; GURKAN, B.; MAGINN, E. J.; RAGAUSKAS, A.; DADMUN, M.; ZAWODZINSKI, T. A.; BAKER, G. A.; TUCKERMAN, M. E.; SAVINELL, R. F.; SANGORO, J. R. Deep eutectic solvents: A review of fundamentals and applications. *Chemical Reviews*, v. 121, n. 3, p. 1232–1285, 2021. PMID: 33315380. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>.
- IMTEYAZ, S.; INGOLE, P. P. Comparison of physicochemical properties of choline chloride-based deep eutectic solvents for co2 capture: Progress and outlook. *Journal of Molecular Liquids*, v. 376, p. 121436, 2023. ISSN 0167-7322. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223002398>.
- POURYOUSEFI, F.; IDEM, R. O. New analytical techniques for co2 capture solvents. *2006 IEEE EIC Climate Change Conference*, p. 1–8, 2006. Disponível em: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:11655597>.
- ROSA, C. A. R. *Curso de Tratamento com Aminas*. Rio de Janeiro: Ed. PETROBRAS, 2008.
- SANTOS, A. E. d. *Estudos de Absorção de CO2 com Soluções Aminadas*. Dissertação (Mestrado) — Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2012. Orientadores: João Carlos Moura Bordado, João Fernando Pereira Gomes. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.21/2545>.
- SILVA, P. P. R. D. *Análise Exergética de Processos de Separação para Captura de CO2 de Gás Exausto*. Dissertação (Mestrado) — UFRJ, 2014. Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Q. F. Araújo. Disponível em: https://sucupira.capes.gov.br/sucupira/public/consultas/coleta/trabalhoConclusao/viewTrabalhoConclusao.jsf?popup=true&id_trabalho=1507272.
- XIN, K.; van Sint Annaland, M. Diffusivities and solubilities of carbon dioxide in deep eutectic solvents. *Separation and Purification Technology*, v. 307, p. 122779, 2023. ISSN 1383-5866. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138358662202336X>.