Avaliação Experimental das soluções de aminas para o processo de captura de CO2 e descrição de modelo na etapa de regeneração usando solventes químicos.

Palavras-Chave: Absorção, Regeneração, Transferência de massa

Autores:

Luca Polli E Berti-UNICAMP

Profª. Drª.Maria Regina Wolf Maciel, VALPET- UNICAMP

Federico Lopez Munhoz-UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A captura de CO_2 na pós-combustão é comumente realizada através de solventes à base de aminas, que absorvem o CO_2 em colunas de absorção e são regenerados em um *stripper*. Nesse contexto, foram estudados diferentes tipos de aminas para que houvesse maior eficiência da captura de CO_2 em processos de pós-combustão, que são a metildietanolamina (MDEA), piperazina (PZ), N-hidroxietilpiperazina (HEPZ) e uma mistura 3 M de2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) e 1,5 M de PZ, chamada de CESAR-1.

Ademais, o estudo de torres de elevada eficiência de transferência de massa também foi analisado, buscando-se analogias empíricas/semiempíricas para os coeficientes de transferência de massa para as quatro aminas em foco. Outros fatores como a área superficial efetiva e os tipos de recheios possíveis para uma maior eficiência de captura também foram estudados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

1 Solventes estudados

As reações e etapas intermediárias dos sistemas de Amina-CO_2-H_2O são fundamentais para o entendimento de custos de regeneração, velocidade de absorção e capacidade cíclica. Nesse aspecto, dividem-se as aminas entre as que formam as espécies carbamato e bicarbonato.

A reação de uma amina primária ou secundária com CO_2 resulta, geralmente, na formação do carbamato, a partir do mecanismo termolecular. Nesse aspecto, em soluções aquosas concentradas de aminas primárias e secundárias, elas serão os agentes de formação do carbamato, bem como atuarão como um catalisador. Dessa maneira, essas aminas normalmente terão maiores calores de absorção, pois

apresentam altos calores de reação na formação da espécie carbamato (Chen, 2011). A PZ e o HEPZ se encaixam nesse caso de aminas que formam suas espécies carbamatos.

Além disso, aminas terciárias, como o MDEA,não reagem diretamente com o dióxido de carbono, isto é, não formam as espécies carbamatos, visto que apresentam produtos extremamente instáveis. Nesses casos, o bicarbonato é formado quando aminas terciárias são usadas para absorção de CO_2, cujo calor de absorção e velocidade da reação são geralmente menores que os das aminas primárias e secundárias (Chen, 2011).

Dentre as aminas estudadas, a velocidade de absorção seguiu a seguinte ordem decrescente de magnitude: PZ > HEPZ > CESAR-1 > MDEA. A piperazina possui dois grupos amino secundários, o que aumenta a velocidade de reação, quando comparada ao HEPZ, que possui apenas um grupo amino secundário e um grupo hidroxietil de substituinte. No caso do CESAR-1, a piperazina é utilizada como promotora de velocidade da mistura, visto que o AMP é uma amina terciária de baixa velocidade cinética. A MDEA também é uma amina terciária que não forma carbamatos, reduzindo fortemente sua taxa de reação (Fang et al., 2025) (Morgan et al., 2022).

Fang et al., 2025, estudaram diferentes aminas promotoras de velocidade em uma mistura com o MDEA, uma amina terciária de baixa velocidade de reação, mas alta capacidade cíclica. No estudo, foi evidente uma superioridade do uso da PZ na mistura com MDEA, apresentando maiores velocidades de regeneração do solvente e maiores capacidades cíclicas do que sua derivada: o HEPZ junto de MDEA. Além disso, em testes de simulação do projeto, realizados por outra equipe do projeto, viu-se que o HEPZ apresentou condições extremas e inviáveis para a etapa de dessorção, apesar de ter afinidade com a absorção. Portanto, o uso do HEPZ não é justificado na captura de pós-combustão, visto que a PZ mostrou melhores resultados em misturas de aminas como promotora.

O uso do CESAR-1 não foi comparado na literatura de forma extensiva com outras aminas, no entanto, possui grande potencial na captura de CO_2 pós-combustão no lugar da monoetanolamina (MEA), pois utiliza de uma mistura de amina de alta capacidade cíclica (AMP), com uma amina promotora de alta velocidade de regeneração e absorção (PZ) (Zhang et al., 2017).Knudsen et al., 2011, mostrou que o CESAR-1 conseguiu uma economia de 25% no custo de energia de regeneração, bem como uma redução da taxa de circulação significativa no processo, quando comparadas ao MEA.

2 Torres de alta eficiência de transferência de massa

A modelagem de sistemas altamente eficientes de transferência de massa necessita do entendimento do padrão de escoamento radial e como a rotação pode afetar o coeficiente de transferência de massa e a área superficial. Para tanto, é usado um modelo rate-based pautado na teoria do filme para os cálculos de transferência de massa e calor. O modelo utilizado prevê um aumento no

coeficiente de transferência de massa de cerca de 27-44 vezes o valor de colunas convencionais (Ramshaw e Mallinson, 1981).

Chen et al. (2005) elaboraram uma correlação que considera a influência da viscosidade dos líquidos no coeficiente de transferência de massa de fluidos Newtonianos e não Newtonianos no sistema de alta eficiência de transferência de massa. Ademais, avaliaram o efeito de diferentes raios no chamado *end effect*, que é um fenômeno em que uma região da torre apresenta um significativo aumento da transferência de massa.

No entanto, a relação de Chen et al. (2005), não abrangia diferentes tipos de geometrias, tamanhos e materiais dos recheios de forma adequada, havendo grande desvio teórico dos resultados empíricos. Por isso, Chen et al., 2006, desenvolveram o modelo que fornece $k_L$para cenários distintos, visto na **equação 1**. É importante ressaltar que a correlação foi desenvolvida para um sistema de oxigênio e água, mas tem validade para diversos cenários em torres de elevada eficiência de transferência de massa.

$$\frac{k_L a d_p}{D a_t}\left(1 - 0{,}93\frac{V_0}{V_t} - 1{,}13\frac{V_i}{V_t}\right) = 0{,}35 Sc^{0{,}5} Re^{0{,}17} Gr^{0{,}3} We^{0{,}3}\left(\frac{a_t}{a_{p'}}\right)^{-0{,}5}\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_w}\right)^{0{,}14} \quad \textbf{(1)}$$

Uma outra modelagem utilizada por Yu et al. (2022), é feita através da correlação de Onda para a área efetiva (a_e) e k_G; a correlação de Tung para k_L; e a de Burns para a descrição da retenção de líquido (ε_L). As **equações2**, **3**, **4** e **5** representam as equações para obtenção do a_e, k_G, k_L e ε_L, respectivamente.

$$\frac{k_g RT}{a_t D_G} = 2{,}0 {Re_G}^{0{,}7} {Sc_G}^{1/3} (a_T D_P)^{-2} \quad \textbf{(2)}$$

$$\frac{k_L d_P}{D_L} = 0{,}919 Sc_L^{0{,}5}\, Re^{1/3}\left(\frac{d^3 \rho^2 \omega r^2}{\mu^2}\right)^{1/6}\left(\frac{a_t}{a}\right)^{1/3} \quad \textbf{(3)}$$

$$\frac{a_t}{a} = 1 - exp\left[-1{,}45 Re_L^{0.1} Fr_L^{-0.05} We_L^{0.2}\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L}\right)^{0{,}75}\right] \quad \textbf{(4)}$$

$$\varepsilon_L = 0{,}039\left(\frac{g_c}{g_0}\right)^{-0{,}5}\left(\frac{U}{U_0}\right)^{0{,}6}\left(\frac{v}{v_0}\right)^{0{,}22} \quad \textbf{(5)}$$

A partir do exposto, Lo et al. (2024), concluiu que apesar do ajuste para diversos recheios de Chen et al., o modelo simplificado utilizado por Yu et al. (2022) apresentou melhores resultados na estimativa do coeficiente de transferência de massa e na descrição do sistema dinâmico para torres de elevada eficiência de transferência de massa.

CONCLUSÕES:

O projeto evidenciou os principais aspectos envolvidos na captura de CO_2 em processos de pós-combustão, destacando a relevância da escolha adequada de solventes de amina e da otimização das torres de transferência de massa. Entre os solventes analisados, a piperazina (PZ) demonstrou ser a mais eficaz na promoção da velocidade de absorção e regeneração, tanto isoladamente quanto em misturas, superando a N-hidroxietil piperazina (HEPZ) e a metildietanolamina (MDEA). A mistura CESAR-1, composta por AMP e PZ, apresentou-se como uma alternativa promissora ao tradicional MEA, oferecendo ganhos significativos em economia energética e eficiência operacional.

As torres de alta eficiência de transferência de massa mostraram potencial para melhorar significativamente os coeficientes de transferência de massa em relação às colunas convencionais. Modelos empíricos e semiempíricos foram avaliados, sendo que o sistema proposto por Yu et al. (2022) obteve melhor desempenho na previsão dos parâmetros operacionais em diferentes condições e geometrias de recheio, quando comparado ao modelo de Chen et al. (2006).

Portanto, conclui-se que a combinação de solventes otimizados, como a PZ e o CESAR-1, aliada ao uso de torres com maior eficiência de transferência de massa e modelagens precisas, representa um caminho viável e eficaz para a melhoria dos processos de captura de CO_2 pós-combustão.

BIBLIOGRAFIA

[1] CHEN, Xi. **Carbondioxidethermodynamics, kinetics, andmasstransfer in aqueouspiperazinederivativesandotheramines**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – The Universityof Texas at Austin, Austin, 2011.

[2] FANG, Mengxiang; XIE, Ying; SHAO, Yan; XU, Xiaoming; XIA, Yang; MOU, Man; HU, Ximing; WANG, Tao; LIU, Zihao. **Developmentofcarbon capture absorbents for top gasrecycling-oxygenblastfurnace in thesteelindustry**. SeparationandPurification Technology, [S. l.], p. 1-13, 2025.

[3] MORGAN, Joshua C. et al. ***Developmentofprocessmodelof CESAR1 solvent system andvalidationwithlargepilotdata***. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON GREENHOUSE GAS CONTROL TECHNOLOGIES, 16., 2022, Lyon. Anais [...]. Lyon: [s.n.], 2022.

[4] ZHANG, Weiyu et al. **Modellingandprocessanalysisof post-combustioncarbon capture withtheblendof 2-amino-2-methyl-1-propanol andpiperazine**. *InternationalJournalofGreenhouseGasControl*, [S.l.], v. 65, p. 218–228, 2017.

[5] Knudsen, J.N., Andersen, J., Jensen, J.N., Biede, O., 2011a. **Evaluationofprocess upgrades and novel solvents for the post combustion CO2 capture process in pilot-scale**. Energy Procedia 4, 1558–1565. doi:10.1016/j.egypro.2011.02.025.

[6]Ramshaw, C.; Mallinson, R. H. **Mass TransferProcess**. U.S. Patent4,283,255, 1981.

[7] Chen, Y. S.; Lin, C. C.; Liu, H. S. **Mass Transfer in a RotatingPackedBedwithVariousRadiioftheBed**. Ind. Eng. Chem. Res. 2005, 44,7868.

[8] CHEN, Yu-Shao et al. **Packingcharacteristics for masstransfer in a rotatingpackedbed**. *Industrial &EngineeringChemistryResearch*, Washington, v. 44, n. 8, p. 2780–2787, 2005.

[9] Yu, C. H.; Cheng, H. H.; Tan, C. S. **CO2 capture byalkanolaminesolutionscontainingdiethylenetriamineandpiperazine in a rotatingpackedbed**. Int. J. Greenh. Con. 2012, 9, 136–147.