SIMULAÇÃO E ANÁLISE DE PROCESSOS DE CAPTURA DE CO_2 GERADOS EM REFINARIA E USINA TERMOELÉTRICA DE GÁS NATURAL USANDO O MÉTODO DE ABSORÇÃO COM MEA.

M.O. BATISTA[1], C.B. MIRANDA[1], L. PAVÃO[1], C. I.L. HERRERA[1], L.B. ROCHA[1], C.B. B. COSTA[1]

[1] Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: deleoncarmen88@gmail.com

RESUMO – *O aquecimento global observado na atualidade é, em grande parte, devido à crescente concentração de dióxido de carbono (CO_2) na atmosfera. Nas indústrias as unidades termelétricas à base de combustíveis fósseis e/ou biomassa são responsáveis por 78% de toda a produção de CO_2 do setor industrial. Tomando como base as unidades de uma refinaria com maiores concentrações de CO_2, regeneradores de Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (UCCF) e também termoelétricas a gás natural, foi possível simular, com o software Aspen Plus®, a captura máxima do CO_2 produzido. Após analisar as características das correntes dos gases, dentre os processos de captura, optou-se pela tecnologia de pós-combustão para a recuperação do dióxido de carbono. A absorção com Monoetanolamina (MEA) foi escolhida para a captura nos gases de escape da UCCF e da termoelétrica. Com o processo de captura proposto é possível reduzir as emissões de CO_2 em 98%, no caso da refinaria e 88% para a termoelétrica a gás natural, gerando uma corrente de CO_2 com uma pureza maior do que 98%, que pode ser posteriormente armazenada ou reutilizada.*

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, há uma tendência crescente no nível de emissões de gases de efeito estufa (GEE) do segmento de refino de petróleo em nível mundial. As emissões de dióxido de carbono em processo de refino vêm de quatro fontes: fornos e caldeiras; geração de eletricidade e outras utilidades; unidades de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) e hidro tratamento com a geração de hidrogênio (Chan, 2015). Tais fontes distinguem-se pela quantidade de gases de escape e, o que é mais importante, a concentração de carbono emitido (Straelen et al. 2009).

O processo de diminuição da concentração do CO_2 da atmosfera pode ser dividido em duas etapas principais: captura e estocagem ou reuso. Diversos estudos se concentram no domínio da

captura de CO_2 em centrais elétricas e refinarias. São conhecidos três tipos de processos que podem ser utilizados para captar o CO_2: Oxicombustão; Pré-combustão; e Pós-combustão (Metz, 2005).

A Oxicombustão é baseada em uma combustão utilizando oxigênio puro como comburente, substituindo o ar, produzindo uma corrente composta por vapor de agua e CO_2. No processo de pré-combustão o combustível é gaseificado, obtendo uma mistura composta principalmente por dióxido de carbono e hidrogênio (syngas). Hidrogênio adicional, junto com CO_2, é produzido por reação do monóxido de carbono com vapor em um segundo reator (um "reator de deslocamento"). A mistura resultante de hidrogênio e CO_2 pode então ser separada numa corrente de gás de CO2, e uma corrente de hidrogénio. Por fim, a pós-combustão é uma técnica aplicável em instalações já existentes, onde o princípio de captura empregado é de uma reação ácido-base. Para isso, utiliza-se um solvente, principalmente soluções aquosas de aminas, para a remoção de CO_2 de correntes gasosas (Metz, 2005).

A armazenagem ou o reuso do CO_2 em outros processos químicos representam alternativas válidas após a captura do gás. Recentemente várias tecnologias de reuso de CO_2 (Conversão de CO_2 em vários componentes como carbonatos, propileno glicol, metanol, etc.) têm sido pesquisadas (Li et al., 2013). É de interesse obter uma corrente com alta pureza de CO_2 (>98%) para permitir o reuso do gás em outras aplicações (Meunier et al., 2014).

No presente trabalho o método escolhido para realizar a captura de CO_2 é a absorção química com monoetanolamina (MEA), a qual se enquadra no processo de pós-combustão. MEA mostra algumas vantagens em comparação com outros solventes, devido ao seu baixo peso molecular, o que lhe confere maior reatividade para o carbono e maior capacidade de absorção de dióxido de carbono, como indicado por Alie (2004).

Diante do contexto, este trabalho tem a finalidade de mostrar que é possível a captura integrada e reutilização de CO_2 de forma segura e eficaz. Para isso, será realizada análise da eficiência energética, da operabilidade da planta e da sua viabilidade. Entre os cenários existentes de emissões de dióxido de carbono, foram escolhidos para estudo as refinarias e as termoelétricas de gás natural, em que os gases são emitidos por meio da utilização de combustíveis fósseis.

2. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O princípio fundamental da captura de CO_2 com MEA é a reação exotérmica e reversível entre um ácido fraco (por exemplo, CO_2) e uma base fraca (por exemplo, MEA) para formar um sal solúvel. O gás de entrada tem contato com o solvente no absorvedor, fluindo em contracorrente. Os gases ácidos são preferencialmente absorvidos pela solução. A solução, "enriquecida" com CO_2, é pré-aquecida antes de entrar na coluna de dessorção, e por meio da adição de calor, a reação é revertida. Do fundo da coluna, o solvente "pobre" troca calor com o solvente "rico" que entra na coluna e é reciclado para o absorvedor. No topo, uma corrente de CO_2 de alta pureza (em base seca) é produzida (Alie et al., 2005).

O processo de remoção de CO_2 é realizado num processo de absorção / dessorção utilizando

uma solução de 30% de monoetanolamina (MEA) em água, que tem a propriedade de reagir reversivelmente com CO_2 a baixas temperaturas, liberando-o a altas temperaturas. Esta solução é o padrão da indústria atual de captura de CO_2 por absorção / dessorção, devido ao baixo custo em comparação com outras aminas, além da solubilidade da MEA na água garantir uma elevada capacidade para transportar o CO_2. MEA também tem uma taxa de reação suficiente para assegurar que as colunas de absorção e dessorção tenham comprimento razoável. O processo descrito é mostrado na Figura 1.

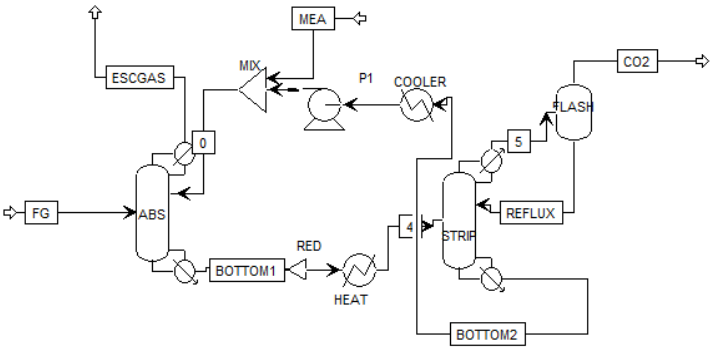

Figura 1 – Diagrama do processo de recuperação de CO_2 por absorção utilizando MEA

2.1. Absorção e Mecanismo de Reação

As Equações 1 a 4 mostram as reações envolvidas no processo de absorção de CO_2. As taxas de absorção, a cinética da reação e as condições de equilíbrio limitam o processo de absorção de CO_2, o que impede uma recuperação de 100% (Oi, 2007).

$$MEA + HCO_3^- \leftrightarrows MEACOO^- + H_2O \quad (1)$$

$$MEA + H_3O^+ \leftrightarrows MEA^+ + H_2O \quad (2)$$

$$CO_2 + 2H_2O \leftrightarrows H_3O^+ + HCO_3^- \quad (3)$$

$$2MEA + CO_2 \leftrightarrows H_3O^+ + MEACOO^- \quad (4)$$

3. METODOLOGIA

A corrente de gás de combustão, alimentada na unidade de captura de CO_2, é o resultado do processo de combustão desenvolvido em uma central de gás natural e também da combustão de coque na coluna de regeneração do catalisador no craqueamento catalítico em uma refinaria. A composição do gás de combustão a partir da geração de energia com gás natural foi a mesma utilizada por Santos et al. (2007) e no caso da combustão de coque, a composição do gás de combustão utilizada foi a mesma determinada por Dagde et al. (2013).

A vazão de gás baseia-se na unidade de craqueamento catalítico da refinaria REPLAN, que gera 20-50% das emissões de CO_2 da planta com um total de cerca de 340.000 toneladas por ano de CO_2, o que significa uma vazão de 184.783 kg/h de gás de alimentação na planta de captura, assumindo um tempo de operação de 8.000 horas por ano. Esta corrente possui uma fração molar de CO_2 de 16%. O outro caso de estudo é a planta Termoelétrica a gás Araucária, que no ano 2009 gerou 539.378,00 toneladas de CO_2, conforme o determinado por Oliveira (2014). Essa corrente possui uma fração molar de CO_2 de 11,5% e tem uma vazão de 356.565 kg/h de gás de alimentação. Ambas as correntes entram no processo com uma temperatura de 20 °C e uma pressão de 25 bar.

O processo foi simulado usando o software Aspen Plus v.8.6. Para descrever o processo de absorção de CO_2, o método de propriedades eletrolítico não-aleatório de dois líquidos (ELECNRTL) foi selecionado. Esse método dá previsões mais precisas de equilíbrio de ionização e calores de solução e é usado quando há interações entre espécies e íons na solução. Aspen Plus possui parâmetros de interação binária e constantes de equilíbrio químicos para sistemas envolvendo CO_2, MEA e água para concentrações de amina de até 50% em massa.

A coluna de absorção é simulada usando o modelo RadFrac, com 10 estágios de equilíbrio, onde é especificada a reação química número 4, com uma conversão completa do CO_2. O gás de alimentação e a solução rica em MEA, com uma concentração mássica de 30% MEA, são alimentados na coluna a 20°C e 25 bar. A alimentação inicial de MEA é calculada de acordo com a estequiometria do processo, e é referente à junção de solução virgem de 30% MEA, que repõe perdas no processo, com uma corrente de reciclo. No topo da coluna, um gás de escape com 94% de N_2 e 1,73% de CO_2 é liberado, no caso do gás alimentado desde a termoelétrica, e 89,6% de N_2 e 0.3% de CO_2 para o gás alimentando da refinaria.

A coluna de dessorção é também simulada usando o modelo RadFrac, com um refervedor e 7 estágios de equilíbrio. A reação reversa da reação número 4 é especificada na coluna, que opera com uma pressão de 1 bar. A razão de refluxo é ajustada de modo que a solução rica em MEA alimentada no topo da coluna de absorção coincida com a corrente de fundo da coluna de dessorção.

A solução pobre em MEA saindo do absorvedor é aquecida a 80°C antes de entrar na coluna de dessorção. A corrente de gás saindo no topo da coluna de dessorção possui um conteúdo de agua de 80%, que é eliminado num separador *flash*, simulado usando o bloco *flash2*, que opera a 40°C e 1 bar. São produzidas nesse separador *flash* uma corrente gasosa rica em CO_2 (85%-90%) e uma corrente de fundo com 90% de conteúdo em massa de água, que é reciclada e alimentada no topo da coluna de dessorção.

Uma análise de sensibilidade é realizada para determinar o efeito de diferentes parâmetros na recuperação de CO_2 e no consumo específico de energia. Os parâmetros selecionados para a análise foram a vazão mássica do solvente, as pressões das colunas, a razão de refluxo na coluna de dessorção, a fração mássica de CO_2, a pressão e a temperatura da alimentação do gás.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Implementando o processo de captura proposto, as emissões de CO_2 podem ser reduzidas para 5.227 toneladas por ano, o que representa uma diminuição de 98% das emissões da refinaria. Já na Usina Termelétrica a Gás Araucária, as emissões podem ser reduzidas em 88% com a implementação do processo de captura de CO_2, liberando para a atmosfera 66.208 toneladas de CO_2 por ano.

A energia envolvida no processo de captura de CO_2 é relativamente menor no caso da geração de energia a gás natural, em que a energia utilizada por CO_2 capturado é 6,07 kWh/kg CO_2. A unidade de FCC necessita de uma quantidade de 10,56 kWh/kg CO_2, ou seja, 74% maior. O refervedor da torre de dessorção é a unidade que possui um consumo de energia mais elevado, fornecendo 73% do consumo total de energia no caso de craqueamento catalítico e 41% na usina de gás natural. A causa do alto consumo é a necessidade de aquecer o solvente utilizado para a absorção a uma temperatura próxima de 120 °C, pois a temperatura na coluna diminui durante a separação do CO_2 da solução rica devido à natureza endotérmica do processo. No caso da termoelétrica e da refinaria, a demanda de calor pode ser suprida com vapor a partir das instalações do processo, tal como sugerido por Oi (2007) e Alie (2004).

O processo de remoção de CO_2 e o consumo de energia podem ser melhorados com uma seção de lavagem com água do gás de escape para reduzir as perdas de MEA, recuperando solvente arrastrado por vaporização no absorvedor (Aboudheir e McIntyre, 2008). Também pode ser melhorado com configurações diferentes das correntes e adição de correntes de reciclo. Ambas as modificações aumentariam o investimento, mas poderiam reduzir o custo de operação, que é afetado principalmente pelo consumo de energia.

4.1. Análise de Sensibilidade

A análise de sensibilidade é uma ferramenta valiosa para estudar o comportamento dos diferentes parâmetros, a fim de estabelecer as dependências entre eles. Muitas variáveis, como a vazão mássica do solvente, as pressões das colunas, a razão de refluxo na coluna de dessorção, a fração mássica de CO_2, a pressão e a temperatura da alimentação foram analisadas. Embora a maioria das condições analisadas tenha apresentado pouco efeito sobre a recuperação de CO_2 e sobre a demanda energética do refervedor, a fração mássica de CO_2 na corrente de alimentação mostrou impacto significativo sobre as variáveis de interesse.

Além disso, foi constatado que a concentração de CO_2 na alimentação tem uma influência positiva no consumo de energia e na pureza do CO_2 obtido. No entanto, penaliza a recuperação total. Quando a fração mássica na alimentação aumenta de 17% para 35%, o consumo específico de energia diminui 62% (de 16 para 6 kWh/kg CO2) e a pureza da corrente final atinge 92%, como é mostrado na Figura 2.

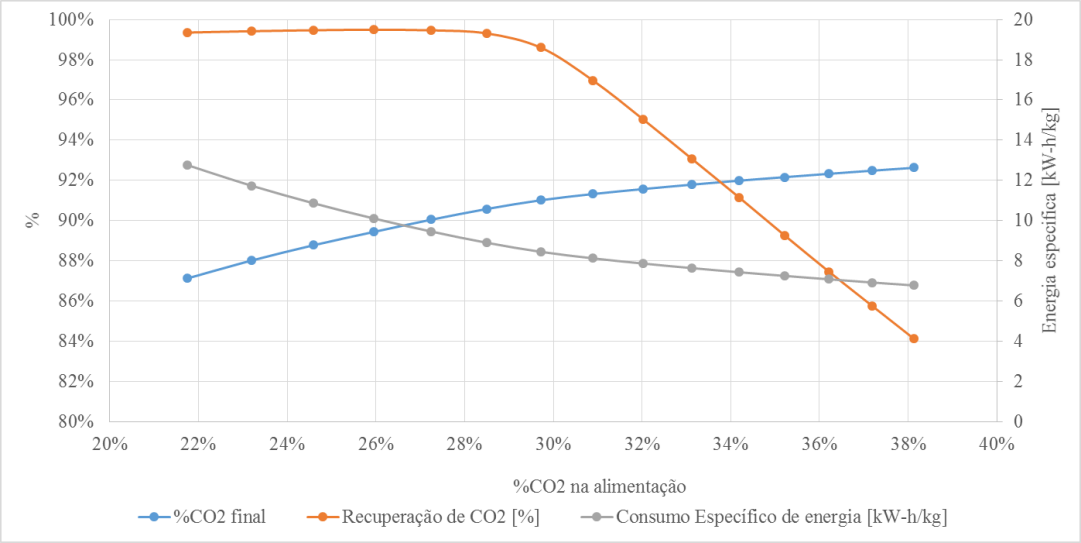

Figura 2 – Recuperação de CO_2, percentual de CO_2 na corrente de saída e consumo específico de energia da unidade como função do percentual de CO_2 na corrente de alimentação da coluna de absorção.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, o processo de captura de CO_2 é estudado, simulado e analisado. Dois casos de estudos foram selecionados. O primeiro foi a captura de CO_2 da unidade de regeneração do catalisador do processo de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) de uma refinaria localizada no estado de São Paulo, Brasil, a refinaria REPLAN. O segundo estudo selecionado foi a termoelétrica a Gás Natural Araucária, localizada no município de *Araucária*, no Estado do Paraná, Brasil.

Para desenvolver o processo de captura de CO_2, a absorção química usando MEA como solvente mostrou-se eficaz, reduzindo as emissões em 98% e 88%, respectivamente, e produzindo uma corrente de gás com os parâmetros necessários para o reuso do gás. Comparando ambos os casos de estudo, o gás de combustão da unidade FCC ofereceu melhor recuperação devido à sua alta fração de CO2, reduzindo a concentração de nitrogênio na corrente do produto, mas precisando de uma maior quantidade de energia específica para alcançar o objetivo de capturar dióxido de carbono.

6. REFERÊNCIAS

ALIE, F. C. *CO_2 Capture With MEA: Integrating the Absorption Process and Steam Cycle of an Existing Coal-Fired Power Plant.* Dissertação de mestrado. University of Waterloo, Ontario, Canada, 2004.

ALIE C.; BACKHAM L.; CROISET E.; DOUGLAS P.L. *Simulation of CO2 capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method.* Energy Conversion and Management, v. 46, pp. 475–487, 2005.

ABOUDHEIR A.; MCINTYRE G. *Industrial design and optimization of CO2 capture, dehydration, and compression facilities.* 87th Annual Convention of the Gas Processors Association, v. 2, 2008

ARAÚJO, B. C. C. *Simulação do processo de captura de CO2 utilizando a MEA: realização de estudos paramétricos e técnico-econômicos.* Trabalho de Final de Curso – Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química. Fortaleza, 2010.

CHAN, N. W. *Avaliação da Mitigação das Emissões de CO_2 para uma Refinaria de Petróleo no Brasil, 2015.* Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, 2015.

DAGDE, K. K.; PUYATE, Y. T. *Modelling catalyst regeneration in an industrial FCC unit.* American journal of scientific and industrial research (AJSIR), v.4, pp. 300-304, 2013

Li L.; Zhao N.; Wei W.; Sun Y. *A review of research progress on CO2 capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences.* Fuel, v. 108, pp. 112–130, 2013.

LIN, J. Y.; PAN, T. H.; WONG, D. S. H.; JANG, S. S. Plantwide Control of CO_2 Capture by Absorption and Stripping Using Monoethanolamine Solution. *American Control Conference (ACC),* San Francisco, p. 5067-5072, 2011.

METZ, B., DAVIDSON, O., DE CONINCK, H., LOOS, M. & MEYER, L. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. *Intergovernmental Panel on Climate Change*; Geneva (Switzerland); Working Group Iii, Cambridge University Press, 2005.

MEUNIER N.; LARIBI S.; DUBOIS L.; THOMAS D.; DE WEIRELD G. *CO2 Capture in Cement Production and Re-use: First Step for the Optimization of the Overall Process*. Energy Procedia, v. 63, pp. 6492–6503, 2014.

MOEN, O. M.; SØRSKÅR, H. S. *Power Plant with CO_2 Capture based on PSA Cycle.* Dissertação de mestrado, Norwegian University of Science and Technology– NTNU, Department of Energy and Process Engineering, 2014.

ØI, E. L. Aspen HYSYS Simulation of CO_2 Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant. *SIMS2007 Conference*, Gøteborg, 2007.

OLIVEIRA, S. *Avaliação das emissões atmosféricas das principais termelétricas brasileiras a gás natural –Ano base 2013.* Monografia de graduação, Faculdade de Engenharia da UFJF, Juiz de Fora, Brazil, pp.36-46 2014

STRAELEN, J.; GEUZEBROEK, F.; GOODCHILD, N.; PROTOPAPAS, G.; MAHONY, L. CO_2 capture for refineries, a practical approach. *Energy Procedia*, v.1, pp. 179–185, 2009

SANTOS, L.; NEVES, S. B.; DUARTE, R. C.; TEIXEIRA, W. D.; ANDRADE, Â. M.; LIMA, Y.; SANTANA, M. L. Estudo da tecnologia de separação do CO_2 de gases industriais por absorção com monoetanolamina-mea, *4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás*, pp. 1-10, 2007