

Avaliação do Processo de Degradação da MEA no sistema de absorção de CO₂ em gás de Queima.

Autores:

Wagner Dias Teixeira *

Maria Luiza de Andrade Santana*

Yakine Santana lima**

Orientador:

Msc. Luciene Santos de Carvalho***

Resumo

A absorção química é uma tecnologia com ampla utilização na indústria, sendo empregada com bastante eficácia para separação de CO₂ em correntes gasosas utilizando alcanolaminas. Apesar de usada há décadas, esse sistema ainda apresenta problemas devido à degradação das aminas que diminuem a eficiência da recuperação de CO₂, sendo este o principal alvo desse estudo, utilizando uma planta piloto. A partir dos dados obtidos, foi possível realizar uma análise da concentração da MEA no processo de absorção e regeneração, visando a otimização do sistema, a amenização dos problemas evitando perdas, custos e conseqüentemente uma melhoria no método.

Introdução

As soluções de aminas são comumente usadas nos processos de tratamento de correntes gasosas para remoção de gases ácidos como sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono. Esses gases estão presentes no gás natural e em várias refinarias e indústrias petroquímicas. A recuperação deles é importante não apenas para a preservação do meio

*Graduando em Engenharia Química - UNIFACS

**Mestranda. Yakine Lima - UNIFACS

***Msc Prof^a. Luciene Santos de Carvalho

ambiente, mas também pelo seu potencial de uso em outros processos industriais, como a produção de sulfetos e uréia. Uma área que vem sendo amplamente estudada é a injeção de CO₂ para exploração de petróleo em campos maduros [3].

Apesar de muitos solventes orgânicos serem aptos para a recuperação do CO₂ e H₂S, suas utilidades são limitadas pelos seguintes critérios: (1) O sistema do solvente tem que ter uma capacidade de equilíbrio dos gases ácidos diversas vezes maior que a água; (2) Ter baixa viscosidade e uma extremamente baixa pressão de vapor para permitir operações com excessivas perdas por evaporação; (3) Seus processos de regeneração devem ser fáceis e completos; (4) Devem ser pouco corrosivos, menos que os metais comuns; (5) Devem ter reatividade seletiva com compostos ácidos das correntes gasosas; (6) Possuir um lento mecanismo degradativo.

Muitos processos que utilizam absorção química usam alcanolaminas com o intuito de separar o dióxido de carbono de gases de queima. As alcanolaminas que se obtém melhores resultados são a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA), diisopropanolamina (DIPA), e diglicolamina (DGA)[2].

MEA: É o solvente preferido para o tratamento dos gases que contém baixas concentrações de CO₂ e principalmente contaminantes tais como o COS e CS₂. É ideal no tratamento de gases a baixa pressão. Principais vantagens: Baixo peso molecular que confere uma alta capacidade de absorção em baixas concentrações; alta alcalinidade; facilmente recuperável; sendo que a principal desvantagem da MEA é a formação de subprodutos.

DEA: Utilizadas nos tratamentos dos gases de refinaria que contém geralmente quantidades apreciáveis de COS e CS₂ e a presença de H₂S e CO₂. Sua grande desvantagem é que a recuperação da solução exige uma destilação a vácuo e a reação com CO₂ produz alguns subprodutos de caráter irreversível.

DGA: Possui aspectos similares a MEA, entretanto sua baixa pressão de vapor permite seu uso em altas concentrações, conseqüentemente uma baixa razão de circulação e baixo consumo de energia. Sua vantagem é poder operar com temperaturas elevadas e produzir um gás puro com pressões moderadas.

MDEA – Apresenta vantagens significativas em relação às aminas primárias e secundárias tais como: baixa pressão de vapor; baixo calor de reação com gases ácidos; alta resistência à degradação, e, sobretudo seletividade na absorção de H₂S na presença de CO₂.

De acordo com a literatura uma das técnicas mais usadas para a remoção dos produtos de degradação é a destilação a vácuo, sendo esta de elevado custo financeiro, a viabilização de métodos que amenizem o processo de gradação, seria a forma mais prática e econômica de aperfeiçoar o sistema [2,4].

O método de absorção do CO₂, geralmente envolve a exposição da corrente de gás em solução de amina, que reage com CO₂ do gás de queima, ocorrendo assim a neutralização ácido-base formando um sal carbonatado solúvel (Equação-1) [4].



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, absorção e dessorção, permitindo seu uso como absorvente. A freqüente repetição do ciclo tende a formar contaminates, gerando produtos pesados de difícil remoção que se acumulam e podem causar grandes reduções na eficiência e problemas na operação do sistema [5].

Um problema significativo com a técnica de absorção utilizando a MEA em suas formas correntes é a degradação da amina com o tempo. 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 [4].

Entretanto as investigações na área da degradação de aminas ainda são escassas, fazendo-se necessárias para encontrar técnicas que incrementem os conhecimentos de forma a modificar tal realidade [5].

Este trabalho visa investigar os fatores que aceleram o processo de degradação das aminas, anteriormente observado na planta piloto de absorção de CO₂ utilizando

MEA. Essa avaliação foi feita na planta piloto de bancada que avalia, controlando as variáveis de estado, o processo de absorção do CO₂, bem como a concentração da MEA carbonatada, MEA livre e MEA total.

Metodologia

A unidade piloto (figura 1) desenvolvida para as análises de degradação das aminas foi projetada para ter flexibilidade de ser operada para a recuperação do gás absorvido, visando simular o processo de captura de CO₂ de correntes gasosa indústrias, realizada na planta piloto de absorção.

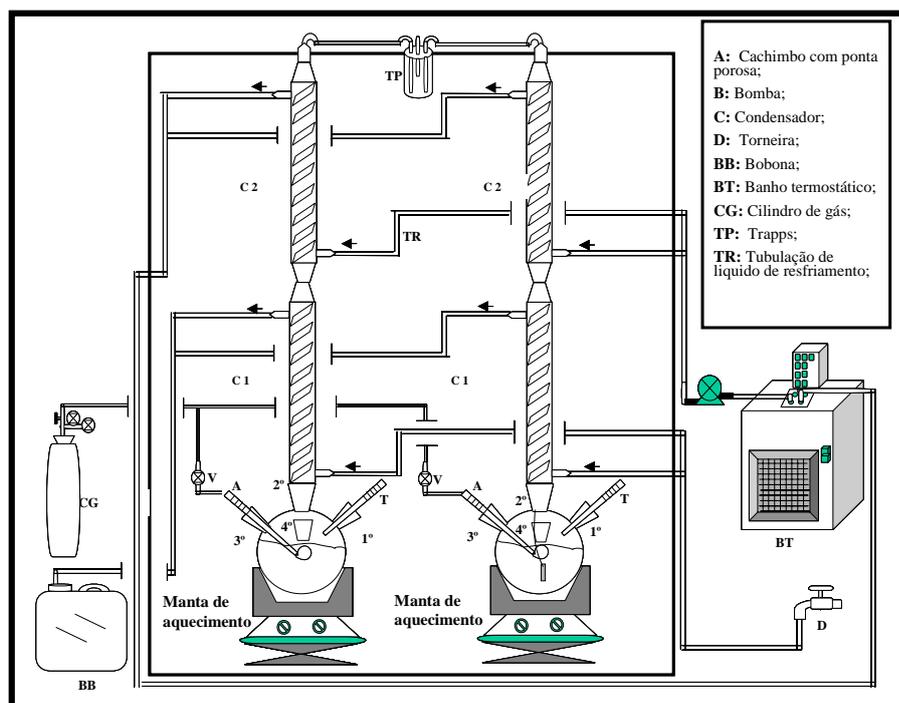


Figura 2 - Fluxograma da planta de degradação e corrosão com aminas.

Foi utilizada uma solução de MEA a 30%, onde foi borbulhado o gás de queima para promover o processo de absorção do CO₂, após o tempo de absorção a solução foi aquecida para assim acontecer a regeneração da MEA.

Para avaliação dos fatores que provocam a degradação da MEA, foram conduzidos três tipos de experimentos. O primeiro foi efetuado para a comprovação, de acordo com a literatura, que na fase de absorção não há degradação da amina. O segundo

ocorreu, inicialmente, na temperatura de absorção e depois na de regeneração da MEA. No terceiro experimento foi realizada uma alternância entre as etapas de absorção e regeneração.

As análises de concentração de MEA livre, carbonatada e total, foram efetuadas através de métodos de neutralimetria ácido-base com HCl e acompanhamento do pH.

Os contaminantes gerados na solução de MEA podem ser provenientes de várias fontes e usualmente existem em diversas formas. Contudo um simples contaminante necessita de alguns procedimentos para a sua eliminação, o tratamento de soluções gasosas raramente contém apenas uma ou duas impurezas, estas podem existir em concentrações variadas e muitas geram algum efeito adverso no processo.

Resultados e Discussões

Os testes na planta piloto tiveram como meta principal a identificação das condições e os fatores que provocam a degradação da MEA.

Avaliação da Degradação na Fase de Absorção.

Na avaliação da degradação da MEA, durante a etapa de absorção do CO₂, que ocorre a 313,15 K, verifica-se a reação de formação da MEA carbonatada, cujo teor é obtido por método de neutralimetria, de acordo com a Figura 3. Estes dados foram obtidos a partir dos experimentos na planta de bancada simulando as condições da planta semi-industrial. Este trabalho propõe uma avaliação qualitativa da degradação sofrida pela solução de MEA, que não possibilita a identificação de todos os produtos decorrentes de uma degradação. Entretanto foram verificadas alterações no sistema, como modificação na coloração da solução e pequenas variações de pH e formação de amônia, dentre outros. As análises efetuadas no ponto zero foram realizadas à temperatura de 273,15K e sem borbulhar gás.

A literatura tem poucas divulgações em que substâncias, tais como; sais estáveis e outros produtos de degradação tenham sido identificados. As técnicas utilizadas são

bastante sofisticadas e de custo elevado, tais como cromatografia gasosa acoplada com espectômetro de massa (CG-MS) e cromatografia de gasosa acoplada a infravermelho próximo com transformata de Fourier (CG-FTIR), como discutido por Strazisar e Co.

Nesta fase do trabalho a degradação da solução de MEA foi considerada desprezível, se avaliarmos os teores de MEA livre e carbonatada que somados, praticamente, se igualam ao de MEA total, indicando que não há perda por degradação. Houve um pequeno acréscimo na concentração desta devido a perdas por evaporação sendo esse aumento esperado.

Como observado na Figura 3, em todo o tempo de análise, a concentração de MEA livre é inversamente proporcional a da MEA carbonatada, conseqüentemente a diminuição da MEA livre resulta no aumento da MEA carbonatada. Na Figura , verifica-se que ocorreu uma elevação no teor de MEA carbonatada no intervalo de tempo entre 60 e 240 minutos. Neste ponto foi considerado o tempo de saturação da MEA cuja concentração permaneceu constante, uma vez que nesta etapa não foi efetuada a regeneração da MEA carbonatada.

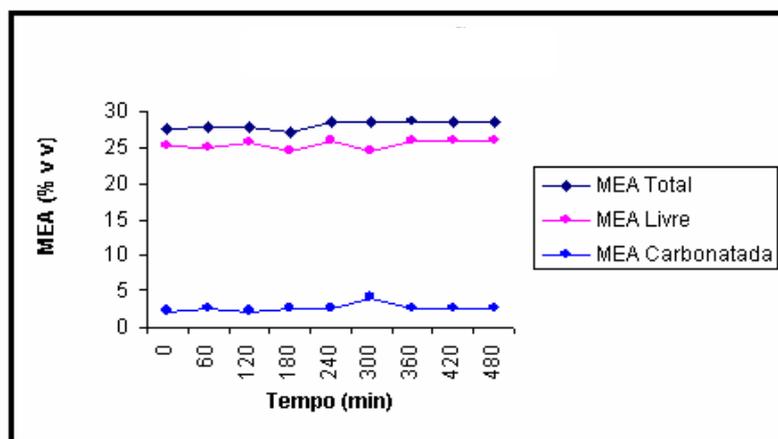


Figura 3 - Análise da degradação da MEA, na temperatura de absorção do CO₂ (313,15 K).

Avaliação da Degradação na Fase de Absorção e Regeneração.

Para essa corrida os testes foram feitos no intuito de simular as etapas de absorção, realizada a 313,15 K, e regeneração, feita a 373,15 K, testando o comportamento da degradação e concentração da MEA nas fases de absorção e regeneração.

As curvas de concentração da MEA, representadas na Figura , indicam duas diferentes etapas da avaliação da degradação. A primeira fase, correspondente à absorção do CO₂, entre 60 e 240 minutos, mostra a estabilidade na carbonatação da MEA, com a saturação verificada acima de 60 min. A segunda fase corresponde à regeneração, entre 300 e 480 minutos, cujos dados foi originada da planta piloto de degradação. Nesta etapa pode-se perceber a efetiva regeneração da MEA após a carbonatação, baseando-se nos valores obtidos para a concentração de MEA livre, na temperatura de 373,15 K, obtida acima de 300 min. O tempo zero corresponde ao ponto em que a análise é feita a 273,15 K e sem passar gás, portanto é utilizado para comparar o sistema em estágio estacionário na análise de degradação.

Podemos assim fazer uma avaliação qualitativa da degradação da MEA, que apesar de não permitir a identificação de todos os produtos decorrentes de uma degradação, possibilita acompanhar de forma mais dinâmica e simples a relação absorção/regeneração do que ocorre na planta semi-industrial.

Na fase de absorção houve um pequeno decréscimo na curva da MEA livre com um aumento proporcional na carbonatação dessa amina, já que essas são inversamente proporcionais, podendo ser observado na Figura . Para a análise da degradação na regeneração da MEA, percebeu-se apenas um leve aumento na concentração da MEA total decorrente da evaporação, e como previsto para etapa de regeneração, um decaimento na carbonatação e aumento da MEA livre com a liberação do CO₂. Nestas fases não houve degradação da MEA com formação de sais estáveis ou outros produtos de degradação, pois a soma de MEA livre e carbonatada equivalem à concentração de MEA total.

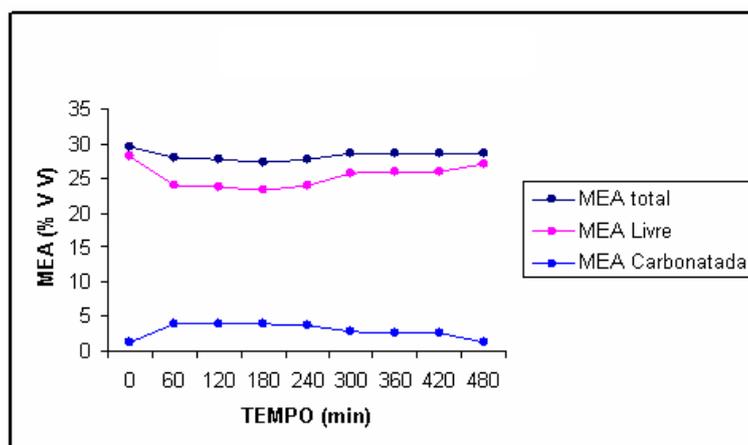


Figura 4 - Análise da degradação da MEA, na temperatura de absorção do CO₂ (313,15 K) no tempo de 60-240 min e regeneração da MEA carbonatada (373,15 K) entre 300-480 min.

Avaliação da Degradação Alternando a Fase de Absorção e Regeneração.

Para análise da degradação da MEA nas fases de absorção do CO₂ e regeneração da MEA carbonatada, intercaladas as temperaturas de 313,15 K e 373,15 K, para simular a absorção e regeneração, respectivamente, que são as condições da planta semi-industrial de absorção de CO₂ com MEA.

As curvas de concentração da MEA, observada na Figura 5, foram obtidas a partir da planta piloto de degradação e indica as diferentes etapas da avaliação da degradação. Nos intervalos de tempo de 60, 180 e 300 minutos podem ser avaliados os dados de absorção intercalados nestas corridas pelas etapas de regeneração, 120 e 240 minutos.

A concentração de MEA total apresentou um pequeno aumento devido a perdas por evaporação, ocorrendo essa variação em quase todos os testes, enquanto se esperava que a temperatura da solução reduzisse de 373,15 K para 313,15 K com o sistema aberto e em um intervalo de tempo de aproximadamente 40 minutos. Esse acréscimo é percebido na concentração de MEA livre sendo observado em todo tempo de análise, havendo efetiva regeneração da MEA carbonatada com variação de MEA livre.

A metodologia utilizada para a avaliação da degradação intercalando absorção e regeneração mostrou a robustez da planta de bancada que forneceu respostas bastante eficaz para cada etapa, respondendo de modo esperado para as concentrações de MEA livre.

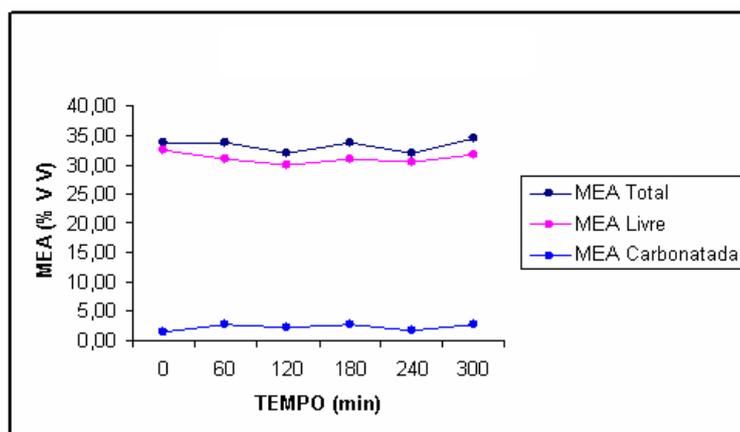


Figura 5 - Análise da degradação da MEA, com temperatura de 373,15 K, para o tempo de absorção do CO₂ (0-60, 120-180 e 240-300 minutos) e 373,15 K para o tempo de regeneração da MEA carbonatada (60-120 e 180-240 minutos)

Conclusão

Este trabalho visou inicialmente identificar os fatores que provocam a degradação da amina no processo de absorção do CO₂. É sabido que espécies geradas através da degradação da MEA reduzem a eficiência da absorção da MEA [4].

Apesar desta proposta buscar, principalmente, uma avaliação qualitativa da degradação sofrida pela solução de MEA, pois não há na literatura a indicação de alguma técnica que possibilite a identificação de todos os produtos decorrentes de uma degradação. Alterações no sistema foram verificadas e são indicativos da degradação, como variação na concentração da MEA total, modificação na coloração da solução, pequenas variações de pH e formação de amônia. Os testes posteriores terão o objetivo de identificar dos produtos de degradação da MEA utilizando a espectroscopia na região do Infravermelho, no qual o método já está em fase de aperfeiçoamento.

Percebeu-se que a MEA sofre processo de degradação principalmente na etapa de regeneração, que é realizada a 373,15 K, ficando com a concentração estável na absorção, a limitação do processo de absorção se dá pela ineficiência de absorver provocada pelos produtos de degradação.

A partir dos resultados obtidos nesses testes, em que se pôde avaliar a influência das variáveis de estado na degradação, e identificar qualitativamente traços desta, abrem-se novas perspectivas para maiores elucidções e aprofundamento no conhecimento sobre os produtos da degradação. Para identificação desses produtos se faz necessária à utilização de técnicas e equipamentos mais avançados e de maior precisão, de forma a prover uma análise mais requintada e especifica, sendo este o alvo de estudos futuros.

Referências

1. Astarita, G.; Savage, D. W.; Bisio, A. "*Gas treating with chemical solvents*"; Wiley: New York, 1983.
2. Carlos, B. S.; Cante S.; Jenkins J.; "*Cannadian gás treating Solvent Quality Contol-Unique Challenges*".CCR Technologies Ltd, Houston, Texas 77031
3. Filippis, P. D.; Giovanine, C.; Maggi, C.; Rinaldi, G.; Silla, R.; "*Modefied Polyamines for CO2 absorção product Preparation and Characterization*". Volume 3.
4. 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.
5. Silva E. F.; Svendsen H.; "*Chemistry of solvent for CO2-Capture*". 8TH International conference on Greehouse Gas Control Technologies (GHGT-8), 19-22 june 2006 trondheim, Norway.