

Planta Piloto de Aminas para Separação de CO₂ de Gás Natural

Gabriel Gandhi Martiniano Ribeiro Andrade Pedro Pister Rodrigues Delgado Silva Vanessa Gabiatti Monteiro

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D Prof. José Luiz de Medeiros, D. Sc

Setembro de 2010

PLANTA PILOTO DE AMINAS PARA SEPARAÇÃO DE CO₂ DE GÁS NATURAL

Gabriel Gandhi Martiniano Ribeiro Andrade Pedro Pister Rodrigues Delgado Silva Vanessa Gabiatti Monteiro

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Leandro Chagas Barbosa, M.Sc.

Aline Rezende da Silva Guimarães, Eng.

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.

Orientado por:

José Luiz de Medeiros, D.Sc

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph.D.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2010

Universidade Federal do Rio de Janeiro | ii

Andrade, Gabriel Gandhi Martiniano Ribeiro. Silva, Pedro Pister Rodrigues Delgado. Monteiro, Vanessa Gabiatti.

Planta Piloto de Aminas para Separação de CO₂ de Gás Natural / Gabriel Gandhi Martiniano Ribeiro Andrade, Pedro Pister Rodrigues Delgado Silva e Vanessa Gabiatti Monteiro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.

xiv,164 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010. Orientadores: Ofélia de Queiroz F. Araújo e José Luiz de Medeiros.

1.Planta de Aminas. 2. Gás Natural. 3. CO₂. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz F. Araújo. I. Planta Piloto de Aminas para Separação de CO₂ de Gás Natural.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a todos os nossos familiares por nos apoiarem nessa jornada e, mesmo assim, nos amarem acima de tudo.

Aos amigos que fizemos e nos acompanharam nesses anos, pois sem eles nada seria possível.

Aos professores da Escola de Química, pela formação que nos foi dada.

Aos nossos orientadores, José Luiz e Ofélia, pela dedicação e confiança durante a realização do presente trabalho.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau em Engenharia Química.

Planta Piloto de Aminas para Separação de CO₂ de Gás Natural

Gabriel Gandhi Martiniano Ribeiro Andrade Pedro Pister Rodrigues Delgado Silva Vanessa Gabiatti Monteiro

Setembro, 2010

Orientadores: Prof. José Luiz de Medeiros, D. Sc Prof. Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D

O Brasil enfrenta, atualmente, uma série de desafios para tornar a exploração do petróleo na camada pré-sal uma realidade. Dentre estes, o gás natural a altas pressões contendo altos teores de CO₂ representa um grande obstáculo tecnológico e ambiental.

O objetivo do presente trabalho foi a análise do comportamento de uma planta piloto de aminas para sequestro de gás carbônico de gás natural através de simulações realizadas com auxílio do *software* comercial UniSim Design (Honeywell).

Foram avaliados dois casos com utilização de solução de MEA e condições de operação propostas pelo Laboratório H2CIN. Ainda, estudou-se a sensibilidade de alguns parâmetros de processo sobre importantes respostas do sistema, como a absorção de CO₂. Por fim, foi analisado o uso de soluções de outras aminas na planta piloto.

ÍNDICE

1. INT	RODUÇÃO	1	
1.1.	Objetivos e Estrutura do Trabalho	1	
1.2.	Contextualização	1	
1.3.	Planta de Aminas	5	
1.3	1. Química do Processo	5	
1.3	2. Tipos de Aminas	7	
1.3	3. Descrição do Processo	9	
1.3	4. Variáveis de Operação		
1.4.	Simulação do Processo		
1.4	1. Ambiente UniSim Design		
1.4	2. Pacote Termodinâmico		
2. PL	ANTA PILOTO		
3. CA	SOS BASES		
3.2	1. Caso Base 1		
3.2	2. Caso Base 2		
4. VA	RIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO		
4.1.	Pressão na Absorvedora T1/T2		
4.1	1. Caso Base 1		
4.1	2. Caso Base 2		
4.2.	Pressão na Regeneradora T3/T4		
4.2	1. Caso Base 1		
4.2	2. Caso Base 2		
4.3.	Calor do Refervedor E3		
4.3	1. Caso Base 1		
4.3	2. Caso Base 2		
4.4.	Vazão de solvente		
4.4	1. Caso Base 1		
4.4	2. Caso Base 2		
5. VARIAÇÃO DO TIPO DE AMINA			
5.1.	DEA		
5.1	1. Variação da Pressão na Absorvedora		
5.1	2. Variação de Calor no Refervedor		

Planta Piloto de Aminas para Separação de CO₂ de Gás Natural

5.	.2. 1	IDEA
	5.2.1	Variação de Pressão na Absorvedora125
	5.2.2	Variação de Calor no Refervedor127
5.	.3. I	IEA + MDEA
	5.3.1	Variação de Pressão na Absorvedora134
	5.3.2	Variação do Calor no Refervedor 136
5.	.4. I	DEA + MDEA
	5.4.1	Variação da Pressão na Absorvedora144
	5.4.2	Variação de Calor no Refervedor146
5.	.5. I	DIPA
	5.5.1	Variação da Pressão na Absorvedora153
	5.5.2	Variação de Calor no refervedor155
6.	CON	CLUSÃO
7.	REF	ERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Província Petrolífera Pré-Sal	2
Figura 2 – Ilustração das Camadas do Pré-Sal	3
Figura 3 – Fluxograma típico de absorção de gases ácidos por aminas	10
Figura 4 – Sistema de Inventário de Gás (SIG)	.22
Figura 5 – Sistema de Absorção de CO ₂ (SAB)	23
Figura 6 – Sistema de Condicionamento e Make-up de Solvente (SCS)	24
Figura 7 – Sistema de Regeneração de Solvente (SRS)	25
Figura 8 – Sistema de Utilidades Térmicas (SUT) Parte 1	26
Figura 9 – Sistema de Utilidades Térmicas (SUT) Parte 2	26
Figura 10 – Fluxograma completo da simulação	37
Figura 11 – Simulação do Sistema de Inventário de Gás (SIG)	38
Figura 12 – Simulação do Sistema de Absorção de CO2	39
Figura 13 – Simulação do Sistema de Condicionamento e Make-up de Solvente (SC	S)
	40
Figura 14 – Simulação do Sistema de Regeneração de Solvente (SRS)	41
Figura 15 – Simulação do Sistema de Utilidades Térmicas (SUT) – Parte 1	41
Figura 16 – Simulação do Sistema de Utilidades Térmicas (SUT) – Parte 2	42
Figura 17 – Fluxograma simplificado do processo	43
Figura 18 – Caso Base 1: Perfil de temperatura da coluna absorvedora T1/T2	.47
Figura 19 – Caso Base 1: Perfil de composição de CO ₂ na fase líquida da coluna	
absorvedora T1/T2	.47
Figura 20 – Caso Base 1: Perfil de composição de CO2 na fase vapor da coluna	
absorvedora T1/T2	.48
Figura 21 - Caso Base 1: Perfil de temperatura da coluna regeneradora T3/T4	49
Figura 22 - Caso Base 1: Perfil de composição de CO ₂ na fase líquida da coluna	
regeneradora T3/T4	49
Figura 23 - Caso Base 1: Perfil de composição de CO2 na fase vapor da coluna	
regeneradora T3/T4	50
Figura 24 – Caso Base 1: Variação de Temperatura X Estágio da Coluna	
Regeneradora T3/T4	51
Figura 25 – Caso Base 1: Análise do Prato Sensível	51
Figura 26 - Caso Base 2: Perfil de temperatura da coluna absorvedora T1/T2	54
Figura 27 - Caso Base 2: Perfil de composição de CO ₂ na fase líquida da coluna	
absorvedora T1/T2	54
Figura 28 - Caso Base 2: Perfil de composição de CO2 na fase vapor da coluna	
absorvedora T1/T2	55
Figura 29 - Caso Base 2: Perfil de temperatura da coluna regeneradora T3/T4	55
Figura 30 – Caso Base 2: Perfil de composição de CO ₂ na fase líquida da coluna	
regeneradora T3/T4	56
Figura 31 - Caso Base 2: Perfil de composição de CO ₂ na fase vapor da coluna	
regeneradora T3/T4	56
Figura 32 – Caso Base 2: Variação de Temperatura X Estágio da Coluna	
Regeneradora T3/T4	57

Figura 33 – Caso Base 2: Análise do Prato Sensível	. 57
Figura 34 – Caso Base 1: Absorção Total de CO ₂ X Pressão na Absorvedora	. 59
Figura 35 – Caso Base 1: Mol de CO ₂ / Mol de MEA na Solução Rica X Pressão na	
Absorvedora	. 60
Figura 36 – Caso Base 1: Máxima Inundação na Absorvedora X Pressão na	
Absorvedora	. 61
Figura 37 – Caso Base 1: Calor para o Ambiente X Pressão na Absorvedora	. 61
Figura 38 – Caso Base 1: Consumo Total de Água de Resfriamento X Pressão na	
Absorvedora	. 62
Figura 39 – Caso Base 1: Metano Perdido X Pressão na Absorvedora	. 63
Figura 40 – Caso Base 2: Absorção Total de CO ₂ X Pressão na Absorvedora	. 64
Figura 41 – Caso Base 2: Mol de CO ₂ / Mol de MEA na Solução Rica X Pressão na	-
Absorvedora	. 64
Figura 42 – Caso Base 2: Máxima Inundação na Absorvedora X Pressão na	-
Absorvedora	. 65
Figura 43 – Caso Base 2: Calor para o Ambiente X Pressão na Absorvedora	. 66
Figura 44 – Caso Base 2: Consumo Total de Água de Bestriamento X Pressão na	
Absorvedora	66
Figura 45 – Caso Base 2: Metano Perdido X Pressão na Absorvedora	67
Figura 46 – Caso Base 1: Mol de CO_{\circ} / Mol de MEA na Solução Bica X Pressão na	. 07
Regeneradora	68
Figura 47 – Caso Base 1: Máxima Inundação na Begeneradora X Pressão na	. 00
Regeneradora	69
Figura 48 – Caso Base 1: Calor para o Ambiente X Pressão na Begeneradora	70
Figura 49 – Caso Base 1: Consumo Total de Água de Besfriamento X Pressão na	
Regeneradora	70
Figura 50 – Caso Base 1: Efluente Mássico X Pressão na Regeneradora	71
Figura 51 – Caso Base 1: CO_2 Eliminado na Regeneradora X Pressão na	. / 1
Regeneradora	71
Figura 52 – Caso Base 1: Amina Perdida X Pressão na Regeneradora	72
Figura 52 – Caso Base 1: Composição de Topo da Regeneradora X Pressão na	. 72
Regeneradora	72
Figura 54 – Caso Base 1: Composição de Fundo da Begeneradora X Pressão na	. 75
Regeneradora	72
Figura 55 – Caso Base 2: Mol de CO. / Mol de MEA na Solução Rica X Pressão na	. 75
Regeneradora	7/
Figura 56 – Caso Base 2: Máxima Inundação na Begeneradora X Pressão na	. / 4
Regeneradora	75
Figura 57 Caso Raso 2: Calor para o Ambiento X Prossão na Regeneradora	.75
Figura 57 – Caso Base 2. Calor para o Ambiente X Pressao na Regeneradora	. 70
Regeneradora	76
Figure 50 Case Page 2: Efluente Méggies V Pressão na Pagenaradora	. 70
TIGURA 33 - CASU DASE 2. EILUEITTE MIASSICU A FIESSAU TIA REGETIETADOTA	. //
Figura ou – Casu dase 2. CO ₂ Eliminado na Regeneradora A Pressao na Regeneradora A Pressao na	
negeneraduura	. / /
rigura o I – Caso Base 2: Amina Perdida X Pressao na Regeneradora	. 78

Figura 62 – Caso Base 2: Composição de Topo da Regeneradora X Pressão na	
Regeneradora	. 79
Figura 63 – Caso Base 2: Composição de Fundo da Regeneradora X Pressão na	
Regeneradora	. 79
Figura 64 – Caso Base 1: Mol de CO ₂ / Mol de MEA na Solução Rica X Calor do	
Refervedor	. 81
Figura 65 - Caso Base 1: Calor para o Ambiente X Calor do Refervedor	. 82
Figura 66 – Caso Base 1: Efluente Mássico X Calor do Refervedor	. 82
Figura 67 – Caso Base 1: Consumo de Utilidades X Calor do Refervedor	. 83
Figura 68 – Caso Base 1: Metano Perdido X Calor do Refervedor	. 84
Figura 69 – Caso Base 1: Amina Perdida X Calor do Refervedor	. 85
Figura 70 – Caso Base 1: Consumo de Energia Elétrica X Calor do Refervedor	. 85
Figura 71 – Caso Base 1: CO ₂ Eliminado na Regeneradora X Calor do Refervedor	. 86
Figura 72 – Caso Base 1: Composição de Topo da Regeneradora X Calor do	
Refervedor	. 87
Figura 73 – Caso Base 1: Composição de Fundo da Regeneradora X Calor do	
Refervedor	. 87
Figura 74 – Caso Base 1: Máxima Inundação na Regeneradora X Calor do Referved	lor
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	. 88
Figura 75 – Caso Base 2: Mol de CO ₂ / Mol de MEA na Solução Rica X Calor	
Refervedor	. 89
Figura 76 – Caso Base 2: Calor para o Ambiente X Calor do Refervedor	. 89
Figura 77 – Caso Base 2: Efluente Mássico X Calor do Refervedor	. 90
Figura 78 – Caso Base 2: Consumo de Utilidades X Calor do Refervedor	. 91
Figura 79 – Caso Base 2: Metano Perdido X Calor do Refervedor	.91
Figura 80 – Caso Base 2: Amina Perdida X Calor do Befervedor	92
Figura 81 – Caso Base 2: Consumo de Energía Elétrica X Calor do Befervedor	93
Figura 82 – Caso Base 2: CO_{\circ} eliminado na Begeneradora X Calor do Befervedor	93
Figura 83 – Caso Base 2: Composição de Topo da Regeneradora X Calor do	
Refervedor	94
Figura 84 – Caso Base 2: Composição de Fundo da Regeneradora X Calor do	
Refervedor	٩ı
Figura 85 – Caso Base 2: Máxima Inundação na Begeneradora X Calor do Beferver	tor
	05 05
Figura 86 Caso Baso 1: Mol do CO / Mol do MEA na Solução Pica X Vazão do	. 95
Solvente	06
Figura 87 Caso Baso 1: Calor para o Ambiento X Vazão do Solvento	. 90
Figura 87 – Caso Base 1: Canol para o Ambiente X Vazão de Solvente	. 97
Solvente	00
Figure 80 Case Pase 1: Efluente Méssice X Vezão de Selvente	. 90
Figure 00 - Caso Dase 1. Linuerile Wassico A Vazao de Solvenile	0°
Figura 30 – Gaso Dase 1. CO ₂ Ellifinado na Regeneradora X vazao de Solvente	.99
Figura 91 – Caso Base I: Amina Perdida X Vazao de Solvente	100
Figura 92 – Caso Base 1: Metano Perdido X Vazao de Solvente	100
Figura 93 – Caso Base 1: Potencia da Bomba B4 X Vazão de Solvente	101
Figura 94 – Caso Base 1: Composição de Topo da Regeneradora X Vazão de	
Solvente	102

Figura 95 – Caso Base 1: Composição de Fundo da Regeneradora X Vazão de
Solvente
Figura 96 – Caso Base 2: Mol de CO ₂ / Mol de MEA na Solução Rica X Vazão de
Solvente
Figura 97 – Caso Base 2: Calor para o Ambiente X Vazão de Solvente 104
Figura 98 – Caso Base 2: Consumo total de Água de Resfriamento X Vazão de
Solvente
Figura 99 – Caso Base 2: Efluente Mássico X Vazão de Solvente105
Figura 100 – Caso Base 2: CO ₂ Eliminado na Regeneradora X Vazão de Solvente 105
Figura 101 – Caso Base 2: Amina Perdida X Vazão de Solvente106
Figura 102 – Caso Base 2: Metano Perdido X Vazão de Solvente 107
Figura 103 – Caso Base 2: Potência da Bomba B4 X Vazão de Solvente 107
Figura 104 – Caso Base 2: Composição de Topo da Regeneradora X Vazão de
Solvente
Figura 105 – Caso Base 2: Composição de Fundo da Regeneradora X Vazão de
Solvente
Figura 106 – DEA: Perfil de Temperatura da Coluna Absorvedora T1/T2112
Figura 107 – DEA: Perfil de Composição de CO2 na Fase Líquida da Coluna
Absorvedora T1/T2112
Figura 108 – DEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Vapor da Coluna
Absorvedora T1/T2
Figura 109 – DEA: Perfil de Temperatura da Coluna Regeneradora T3/T4114
Figura 110 – DEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Líquida na Coluna
Regeneradora T3/T4114
Figura 111 – DEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Vapor da Coluna
Regeneradora T3/T4115
Figura 112 – DEA: Absorção Total de CO ₂ x Pressão na Absorvedora116
Figura 113 – DEA: Gráfico de Mol de CO ₂ / Mol de DEA na Solução Rica x Pressão na
Absorvedora
Figura 114 – DEA: Máxima Inundação na Absorvedora x Pressão na Absorvedora 117
Figura 115 – DEA: CO ₂ Eliminado na Regeneradora x Calor do Refervedor
Figura 116 – DEA: Máxima Inundação na Regeneradora x Calor do Refervedor 118
Figura 117 – DEA: Composição de Topo da Regeneradora x Calor do Refervedor 119
Figura 118 – DEA: Composição de Fundo da Regeneradora x Calor do Refervedor 119
Figura 119 – MDEA: Perfil de Temperatura da Coluna Absorvedora T1/T2 122
Figura 120 – MDEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Líquida na Coluna
Absorvedora T1/T2
Figura 121 – MDEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Vapor da Coluna
Absorvedora T1/T2
Figura 122 – MDEA: Perfil de Temperatura da Coluna Regeneradora T3/T4 123
Figura 123 – MDEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Líquida na Coluna
Regeneradora 13/14
Figura 124 – MDEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Vapor da Coluna
Regeneradora 13/14
Figura 125 – MDEA: Absorçao Total de CO ₂ x Pressão na Absorvedora

Figura 126 – MDEA: Gráfico de Mol de CO ₂ / Mol de MDEA na Solução Rica x Pressão na Absorvedora
Figura 128 – MDEA: CO ₂ Eliminado na Regeneradora x Calor do Refervedor
Figura 132 – MEA & MDEA: Perfil de Temperatura da Coluna Absorvedora T1/T2 131 Figura 133 – MEA & MDEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Líquida na Coluna Absorvedora T1/T2
Figura 134 – MEA & MDEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Vapor da Coluna Absorvedora T1/T2
Figura 135 – MEA & MDEA: Perfil de Temperatura da Coluna Regeneradora T3/T4 132 Figura 136 – MEA & MDEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Líquida na Coluna Regeneradora T3/T4
Figura 137 – MEA & MDEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Vapor da Coluna Regeneradora T3/T4
Figura 138 – MEA & MDEA: Absorção Total de CO_2 x Pressão na Absorvedora 134 Figura 139 – MEA & MDEA: Gráfico de Mol de CO_2 / Mol Amina Total na Solução Rica
x Pressão na Absorvedora
Absorvedora
Figura 142 – MEA & MDEA: Máxima Inundação na Regeneradora x Calor do Refervedor
Figura 143 – MEA & MDEA: Composição de Topo da Regeneradora x Calor do Refervedor
Figura 144 – MEA & MDEA: Composição de Fundo da Regeneradora x Calor do Refervedor
Figura 145 – DEA & MDEA: Perfil de Temperatura da Coluna Absorvedora T1/T2 141 Figura 146 – DEA & MDEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Líquida na Coluna Absorvedora T1/T2
Figura 147 – DEA & MDEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Vapor da Coluna Absorvedora T1/T2
Figura 148 – DEA & MDEA: Perfil de Temperatura da Coluna Regeneradora T3/T4. 142 Figura 149 – DEA & MDEA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Líquida na Coluna Regeneradora T3/T4 143
Figura 150 – DEA & MDEA: Perfil de Composição de CO ₂ na fase vapor da Coluna Regeneradora T3/T4
Figura 151 – DEA & MDEA: Absorção Total de CO ₂ x Pressão na Absorvedora 144 Figura 152 – DEA & MDEA: Mol de CO ₂ / Mol de Amina Total na Solução Rica x Pressão na Absorvedora

Figura 153 – DEA & MDEA: Máxima Inundação na Absorvedora x Pressão na Absorvedora
Figura 154 – DEA & MDEA: CO ₂ Eliminado na Regeneradora x Calor do Refervedor
Figura 155 – DEA & MDEA: Máxima Inundação na Regeneradora x Calor do Refervedor
Figura 156 – DEA & MDEA: Composição de Topo da Regeneradora x Calor do Refervedor
Figura 157 – DEA & MDEA: Composição de Fundo da Regeneradora x Calor do Refervedor
Figura 158 – DIPA: Perfil de Temperatura da Coluna Absorvedora T1/T2150 Figura 159 – DIPA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Líguida na Coluna
Absorvedora T1/T2
Figura 160 – DIPA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Vapor da Coluna Absorvedora T1/T2
Figura 161 – DIPA: Perfil de Temperatura da Coluna Regeneradora T3/T4152 Figura 162 – DIPA: Perfil de Composição de CO, na fase líquida na Coluna
Regeneradora T3/T4
Figura 163 – DIPA: Perfil de Composição de CO ₂ na Fase Vapor na Coluna Regeneradora T3/T4
Figura 164 – DIPA: Absorção Total de CO ₂ x Pressão na Absorvedora
Figura 165 – DIPA: Gráfico de Mol de CO ₂ / Mol de DEA na Solução Rica x Pressão na Absorvedora
Figura 166 – DIPA: Máxima Inundação na Absorvedora x Pressão na Absorvedora. 155
Figura 167 – DIPA: CO ₂ Eliminado na Regeneradora x Calor do Refervedor
Figura 169 – DIPA: Imaxima mundação na Regeneradora x Calor do Refervedor 156 Figura 169 – DIPA: Composição de Topo da Regeneradora x Calor do Refervedor
Figura 170 – DIPA: Composição de Fundo da Regeneradora x Calor do Refervedor 157

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação das aminas	9
Tabela 2 – Limitações para quantidade de gás ácido na amina rica	13
Tabela 3 – Limitações de variáveis de operação no modelo de Kent-Eisenberg	19
Tabela 4 – Limitações de substâncias no modelo de Kent-Eisenberg	19
Tabela 5 – Lista de Equipamentos - Colunas	27
Tabela 6 – Lista de Equipamentos – Recheios de Coluna	27
Tabela 7 – Lista de Equipamentos - Bombas	28
Tabela 8 – Lista de Equipamentos - Compressores	29
Tabela 9 – Lista de Equipamentos - Filtros	29
Tabela 10 – Lista de Equipamentos – Dosadores e Reguladores	29
Tabela 11 – Lista de Equipamentos – Trocadores de Calor	30
Tabela 12 – Lista de Equipamentos – Unidades Térmicas Auxiliares	30
Tabela 13 – Lista de Equipamentos – Vasos e Tanques	31
Tabela 14 – Lista de Instrumentos – Válvulas de Controle	31
Tabela 15 – Caso Base 1: Sumário de Correntes	45
Tabela 16 – Caso Base 1: Resultados	46
Tabela 17 – Caso Base 2: Sumário de Correntes	52
Tabela 18 – Caso Base 2: Resultados	52
Tabela 19 – Limites da Pressão da Coluna Absorvedora T1/T2	58
Tabela 20 – Limites da Pressão da Coluna Regeneradora	67
Tabela 21 - Limites de variação do calor do refervedor E3	80
Tabela 22 – Limites da vazão de amina	96
Tabela 23 – DEA: Sumário de Correntes	110
Tabela 24 – DEA: Resultados	110
Tabela 25 – MDEA: Sumário de Correntes	120
Tabela 26 – MDEA: Análise de Resultados	120
Tabela 27 – MEA & MDEA: Sumário de Correntes	129
Tabela 28 – MEA & MDEA: Resultados	130
Tabela 29 – DEA & MDEA: Sumário de Correntes	139
Tabela 30 – DEA & MDEA: Resultados	139
Tabela 31 – DIPA: Sumário de Correntes	148
Tabela 32 – DIPA: Resultados	149

1. INTRODUÇÃO

1.1. Objetivos e Estrutura do Trabalho

Este trabalho tem como objetivo prover dados importantes para o estudo do comportamento de uma planta piloto de tratamento de gases ácidos com soluções de amina frente a diferentes condições de operação. Esse projeto de planta pilto será financiado pela PETROBRAS devido à sua necessidade de obter dados para construção de plantas de larga escala para atender à demanda futura do Pré-sal. O projeto, atualmente, encontra-se em fase de aprovação.

O Capítulo 1 introduz os motivos que levaram à execução do projeto, uma descrição básica dos aspectos de uma planta de amina e do simulador utilizado no projeto. No Capítulo 2 descreve-se o funcionamento da planta piloto através da apresentação dos fluxogramas de cada sistema que a compõe.

O Capítulo 3 define as condições base de operação do processo, as considerações feitas para a simulação da planta e apresenta os resultados obtidos. O Capítulo 4 estuda a sensibilidade do processo mediante a variação de parâmetros de operação. O Capítulo 5 analisa as mudanças de comportamento do processo relacionadas à variação do tipo de solução de amina utilizada.

Finalmente, o Capítulo 6 consiste nas conclusões sobre o trabalho e sugestões para desenvolvimentos futuros.

1.2. Contextualização

Uma das maiores notícias em foco nos últimos anos foi a descoberta da camada pré-sal no litoral brasileiro, que consiste em um conjunto de rochas com capacidade de acúmulo de petróleo localizado abaixo de uma espessa camada de sal. Esta província petrolífera abrange as bacias do Espírito Santo, de Santos e de Campos, estendendo-se do estado de Santa Catarina até o Espírito Santo.



Figura 1 – Província Petrolífera Pré-Sal

As principais características do pré-sal são a profunda lâmina d'água, a grande distância dos poços até a superfície, que pode chegar até 7.000 m, e a espessura da camada de sal que, em alguns pontos, atinge 2.000 m. Outro ponto importante é a grande quantidade de óleo e gás presentes nos poços, como no caso do campo de Tupi, que possui uma estimativa de volume recuperável entre 5 e 8 bilhões de barris equivalentes (óleo e gás), numa proporção de 220 m³ de gás natural para cada m³ de óleo, valor esse que é cerca do dobro do encontrado na Bacia de Campos.



Figura 2 – Ilustração das Camadas do Pré-Sal

Desta maneira, a PETROBRAS precisa lidar com diversos desafios para atender a oferta dos novos campos de petróleo:

 Desafios de logística: Possuir uma boa rede de distribuição de suprimentos e equipamentos, sistemas de ancoragem e de operação de plataformas, de modo a fornecer suporte para as instalações em alto mar.

- Desafios geológicos: O conhecimento prático de perfuração das rochas deve ser revisto, pois as formações geológicas do pré-sal são diferentes das encontradas nos reservatórios já em operação. Com isso, devem ser realizados diversos estudos de forma a compreender o comportamento destas rochas.

- Desafios exploratórios: A extensa área de exploração adquirida pela PETROBRAS (cerca de 20.000 km²) dificulta o mapeamento geológico do présal, o que gerou a necessidade de realizar o maior levantamento sísmico 3D marítimo do mundo.

- Desafios ambientais: O alto teor de CO₂ presente no gás natural das bacias do pré-sal implica no desenvolvimento de tecnologias que impeçam a emissão deste gás na atmosfera e diminuam os efeitos de corrosão nas tubulações e equipamentos submarinos, como Árvores de Natal Molhada (ANM).

- Desafios tecnológicos: Necessidade de criação de materiais e tecnologias inovadoras para superar os novos desafios, como a presença da camada de sal que pode danificar os equipamentos usuais.

Além disto, há ainda o desafio de criar um planejamento consistente para esta empreitada e o desafio econômico de arrecadar fundos suficientes para investir neste negócio altamente lucrativo, contando com a ajuda de empresas parceiras.

Dentre as dificuldades citadas, a alta concentração de CO₂ no gás natural ganha muito destaque devido à incessante discussão sobre os problemas que as indústrias química e petroquímica causam ao meio ambiente.

O dióxido de carbono extraído concomitantemente com o óleo na região do pré-sal pode chegar a possuir uma concentração 20% maior do que a dos reservatórios atuais. O grande volume de CO₂ a ser retirado dos poços traz um alerta para a realização de estudos envolvendo a sua separação da corrente de gás natural e posterior tratamento.

De forma a otimizar a separação do gás, novos processos vem sendo estudados envolvendo fenômenos de adsorção, membranas, solventes físicos e soluções aquosas de aminas. Esta última técnica é amplamente empregada e os estudos do processo podem ser feitos através de construção de plantas pilotos, onde diversas condições de operação podem ser verificadas. Além disso, é possível testar os solventes usuais para descobrir o mais eficiente e agregar a planta a um laboratório de pesquisa com o intuito de formular novos solventes.

O gás natural limpo (contendo baixos teores de contaminantes) pode ser usado na geração de energia e como matéria-prima para alguns processos químicos. O seu grande volume no Pré-Sal pode tornar o Brasil auto-suficiente, fazendo com que a dependência do gás da Bolívia deixe de ser uma realidade.

O destino de todo o CO₂ ainda está sendo estudado, mas há grandes indícios de que grande parte seja utilizada na recuperação avançada de petróleo (EOR – *Enhanced Oil Recovery*) através da injeção do gás nos poços,

o que reduz a viscosidade do óleo, melhorando o seu escoamento até a superfície. O que restar do gás ácido pode ser utilizado como matéria-prima na obtenção de outros produtos com valor comercial, como metanol e uréia (utilizada na indústria de fertilizantes). Há ainda a possibilidade de se usar o gás carbônico como nutriente para microalgas que vão, posteriormente, produzir um óleo que gera biodiesel [25].

1.3. Planta de Aminas

1.3.1.Química do Processo

As reações químicas envolvidas no processo de absorção do H₂S e do CO₂ foram extensamente citadas na literatura [12, 15, 16].

A solução de amina absorve os componentes ácidos, H₂S e CO₂, de acordo com as reações descritas abaixo:

i. $2R_x NH_{(3-x)} + H_2 S \leftrightarrow (R_x NH_{(4-x)})_2 S + calor$ $(R_x NH_{(4-x)})_2 S + H_2 S \leftrightarrow 2R_x NH_{(4-x)} HS + calor$

ii.
$$2R_x NH_{(3-x)} + CO_2 + H_2O \leftrightarrow (R_x NH_{(4-x)})_2CO_3 + calor$$

 $(R_x NH_{(4-x)})_2CO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 2R_x NH_{(4-x)}HCO_3 + calor$

iii. $2R_y NH_{(3-y)} + CO_2 \leftrightarrow R_y NH_{(2-y)} COONH_{(4-y)}R_y + calor$

As reações estão representadas para uma amina genérica, com x variando de 1 a 3 e y variando de 1 a 2, o que demonstra que a reação iii não ocorre para aminas terciárias.

Quanto à velocidade de reação, as reações i são tidas como instantâneas, as do tipo ii são lentas e a reação iii apresenta velocidade moderada [15,16]. Pela reação iii a amina reage diretamente com o CO₂, formando carbamato, diferentemente da reação ii, onde o CO₂ precisa se dissolver na H₂O para a reação ocorrer. As aminas terciárias não possuem um

hidrogênio ligado ao nitrogênio da amina e, por isso, não fazem a reação iii. Esse fato explica porque elas permitem absorver seletivamente H₂S, já que passam a reagir com o CO₂ através da reação lenta ii apenas [15,16,18].

Em fase aquosa há uma série de espécies iônicas em equilíbrio na solução, sendo que o componente ácido na fase vapor, H_2S ou CO_2 , está em equilíbrio com a espécie livre correspondente na fase líquida. Como a reação das aminas com o CO_2 é lenta e com o H_2S é rápida, a absorção de H_2S é limitada pela fase gás e a absorção do CO_2 é limitada pela fase líquida [2].

Para favorecer a reação de absorção, portanto, é importante manter as reações deslocadas para direita, pois as espécies livres, H₂S e CO₂, permanecerão em baixa concentração, fazendo com que os componentes ácidos da fase vapor migrem para fase líquida. Por outro lado, na etapa de regeneração é importante manter altas concentrações da espécie livre na fase aquosa, a fim de deslocar os componentes ácidos preferencialmente para a fase vapor.

É interessante lembrar que o processo de transferência de massa com reação química, para sistemas gás-líquido, envolve as seguintes etapas:

- Transferência de massa entre o seio da fase gasosa e a interface líquido-vapor;
- As reações iônicas com suas cinéticas específicas;
- Transferência de massa dos produtos formados na interface líquido-vapor para o seio da fase líquida.

A taxa global do processo de transferência de massa é uma combinação das taxas individuais de cada etapa. Geralmente, uma delas é bem mais lenta que as demais, constituindo, assim, a etapa controladora do processo. No caso do tratamento de correntes gasosas com soluções de aminas primárias e secundárias, a transferência de massa na fase gás é a etapa controladora. Já para soluções de aminas terciárias tratando CO₂, a cinética das reações passa a ter um peso importante na taxa global de transferência de massa [16].

1.3.2. Tipos de Aminas

Muitas são as aminas passíveis de utilização em processos de tratamento de gás, como descrito em [12,16].

a) MEA – Monoetanolamina (OHCH₂CH₂)NH₂:

A MEA foi a primeira alcanolamina a ser usada para tratamento de gás ácido, com poucas mudanças no processo nos últimos 50 anos, porém o seu uso está em queda. Por ser uma amina primária de baixo peso molecular, é a mais reativa, volátil e corrosiva dentre as atuais opções de aminas. Por esses motivos, ela é utilizada em baixas concentrações (15-20% p/p).

Sua alta volatilidade promove uma maior perda por vaporização, gerando uma maior demanda de *make-up*. No entanto, a MEA possui a menor taxa de sequestro de hidrocarbonetos. As aminas primárias formam ligações mais fortes com gases ácidos do que as aminas secundárias e terciárias, portanto, é necessário maior calor na regeneradora para decompor os sais formados durante a absorção.

b) **DEA – Dietanolamina (OHCH₂CH₂)₂NH:**

Atualmente, a DEA é a amina mais usada em plantas de absorção de gases ácidos. Ela possui uma boa reatividade, corrosividade moderada, uma menor demanda de energia para regeneração em relação a MEA e pode ser utilizada em maiores concentrações, trabalhando-se com maior razão de mol de gás ácido por mol de amina na solução de amina rica. Esse último fator possibilita uma menor circulação de solução e, portanto, um menor custo operacional.

c) MDEA – Metildietanolamina (OHCH₂CH₂)₂NCH₃:

A MDEA ganhou grande parte do mercado de tratamento de gases nos últimos anos. A razão desse crescimento é que a MDEA é seletiva em relação ao H₂S, pois a sua absorção do CO₂ é cineticamente mais lenta em relação às aminas primárias e secundárias.

O fato de suas ligações com o H₂S e CO₂ serem mais fracas que as de aminas primárias e terciárias faz com que a MDEA necessite de menor calor na regeneração. Maiores concentrações de solução (40-50% p/p) e maior concentração de gases ácidos na solução de amina rica são utilizadas, o que permite uma menor circulação de solvente em relação à DEA.

A MDEA é muitas vezes utilizada com outras aminas ou aditivos, como a Piperazina (PZ) que promove uma maior absorção do CO₂, conseguindo assim especificar produtos com menores concentrações de CO₂.

d) DGA – Diglicolamina OHCH₂OCH₂NH₂:

A DGA é, assim como a MEA, uma amina primária. A DGA foi muito empregada entre as décadas de 60 e de 90 devido à possibilidade de se operar com soluções muito concentradas (50-70% p/p) e com uma tolerância alta para a razão de mol de gás ácido por mol de amina na solução de amina rica.

Outra vantagem da solução de DGA é o seu ponto de congelamento. Uma solução contendo 65% em peso de DGA congela a -40 °C, o que a torna muito atrativa para regiões de clima frio. As grandes desvantagens do seu uso são a alta taxa de sequestro de hidrocarbonetos e o seu alto custo em relação às etanolaminas.

e) **DIPA - Diisopropanolamina (CH₃CHOHCH₂)₂NH:**

A DIPA é a amina utilizada no processo Sulfinol[™], Adip® e Scott[™], todos licenciados pela Shell. A DIPA é reconhecida como uma amina menos corrosiva, mais seletiva em relação ao H₂S e capaz de absorver COS sem degradar excessivamente a solução. Ela é muito utilizada em *blends* de aminas de maneira a promover uma melhor especificação de seu produto. As grandes desvantagens são os gastos envolvidos com o licenciamento e a degradação causada pelo CO₂ [10,12,16].

Na Tabela 1 encontra-se um resumo de propriedades das aminas discutidas acima.

Característica		MEA	DEA	DGA	DIPA	MDEA
Tipo de Amina		Primária	Secundária	Primária	Secundária	Terciária
Reatividade		Alta	Moderada	Moderada	Moderada	Moderada
Estabilidade		Regular	Boa	Regular	Boa	Boa
Absortividade de	HC	Baixa	Moderada	Alta	Moderada	Alta
Perdas por Vaporiz	zação	Alta	Moderada	Alta	Moderada	Baixa
Seletividade a H	I ₂ S	Não	Não	Não	Não	Sim
Remoção de S Org	jânico	Baixa	Baixa	Moderada	Baixa	Baixa
Corrosividade)	Alta	Moderada	Moderada	Baixa	Baixa
Tendência a formação o	de espuma	Baixa	Baixa	Baixa	Moderada	Alta
Custo		Baixo	Baixo	Moderado	Baixo	Moderado
	H₂S	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma
Degradabilidade	CO2	Alguma	Baixa	Alguma	Alguma	Baixa
	COS	Sim	Pequena	Alguma	Severa	Pequena
Concentração de Solvente % p/p		15 – 20	20 – 35	45 – 65	30 – 40	40 – 55
Mol de gás ácido / mol de Amina		0,3 – 0,4	0,5 – 0,6	0,3 – 0,4	0,3 – 0,4	0,3 – 0,45
Circulação de amina (gal/mol de gás ácido)		100 – 165	60 – 125	50 – 75		65 – 110
Consumo de Vapor - utilidades (Ib/gal)		1 – 1,2	0,9 – 1,1	1,1 – 1,3	-	0,9 – 1,1
Temperatura do Reboiler (°F)		240	245	260	255	250
Ponto de Congelamento (°F)		15	20	-40	16	-25
Calor de Reação	H₂S	620	550	675	-	500
(Btu/lb de gás ácido)	CO ₂	660	630	850	-	600

Tabela 1 – Comparação das aminas	s
----------------------------------	---

Fonte: [12]

1.3.3. Descrição do Processo

O processo de tratamento de gás é descrito por diversas vezes na literatura [12,16]. De uma forma geral, uma planta de absorção de gases ácidos com aminas consiste basicamente de dois setores: o de absorção e o de regeneração. Um fluxograma típico do processo pode ser visto na Figura 3.



Fonte: [13]



A seção de absorção tem como objetivo reduzir a concentração de gases ácidos do gás a ser tratado e a seção de regeneração recupera a solução de amina. A seção regeneradora é uma das grandes vantagens do processo, pois ela possibilita o reciclo da solução de amina, reduzindo a necessidade de *make-up* e o descarte do solvente gasto.

A unidade de absorção possui uma coluna absorvedora que promove o contato entre a solução de amina praticamente isenta de contaminantes, conhecida como solução de amina pobre, e a corrente do gás contendo componentes ácidos, conhecido como gás rico. Nessa etapa, temperaturas baixas e pressões altas favorecem as reações de absorção.

O efluente gasoso, conhecido como gás pobre devido às baixas concentrações dos componentes ácidos, carrega água e amina. Desta forma, dependendo da finalidade do produto, ele deverá passar por uma coluna desumidificadora ou um *scrubber* (lavador de gás) que retira as substâncias carreadas. Essa recuperação de água e amina reduz a necessidade de *make-up* do sistema e, portanto, é uma etapa que auxilia na redução do custo operacional em relação ao consumo de solvente.

No fundo da coluna absorvedora sai uma corrente líquida contendo a solução de amina e os gases ácidos absorvidos, conhecida como solução de amina rica. Antes de passar pela unidade de regeneração é recomendada a utilização de um vaso de *flash* para retirar hidrocarbonetos que prejudicam a etapa seguinte.

Na coluna de regeneração, as ligações químicas entre a amina e os gases ácidos são rompidas pelas altas temperaturas (~120 °C) e baixa pressão (~1-2 bar). É importante ressaltar que a temperatura do refervedor não deve ultrapassar a temperatura de degradação da amina (~124 °C).

O produto de fundo desta coluna é a solução de amina com baixas concentrações de gases ácidos, que irá recircular pela planta. No entanto, para esta corrente voltar para a unidade absorvedora, é necessário o bombeio e o resfriamento da mesma e o *make-up* da água perdida por evaporação.

A corrente de topo da regeneradora pode ser encaminhada para alguma unidade que aproveite os gases ácidos. No caso do H₂S, esse gás de topo pode ser enviado para uma unidade de recuperação de enxofre (URE) para formação de enxofre sólido. Já o CO₂ pode ser utilizado na pressurização de poços de petróleo e na produção de uréia e metanol.

1.3.4. Variáveis de Operação

Toda planta industrial necessita ter um bom controle das variáveis de processo de forma a mantê-las entre limites aceitáveis, o que resulta em uma boa operação e manutenção, bem como na obtenção do produto dentro da especificação desejada. Para tal, faz-se uso de instrumentos de medição (manômetros, termopares, placas de orifício, analisadores, etc), controladores e válvulas de controle.

Em uma planta de absorção por aminas, o monitoramento e controle de variáveis chaves são indispensáveis para manter baixas taxas de corrosão e altos rendimentos na seção de absorção e regeneração. As características operacionais mais sensíveis podem variar dependendo da composição, temperatura e pressão do gás a ser tratado, juntamente com as especificações para o gás livre de componentes ácidos. São elas:[2,16]

a) Concentração da solução de amina:

Intuitivamente, quanto maior a concentração de amina, mais eficaz será o processo de absorção e menor poderá ser a vazão de solvente, o que reduz os custos da planta. Porém, a quantidade máxima de solvente é normalmente limitada pelos efeitos de corrosão que, quando reduzidos, possibilitam a utilização de materiais menos nobres (aço carbono, por exemplo) ao longo da planta.

As faixas de concentração para as aminas mais conhecidas são: 15 – 20% em peso para MEA, 20 – 35% para DEA e 40 – 50% para MDEA. Esta maior concentração de MDEA é explicada pela sua menor reatividade que gera menos produtos de degradação química no solvente e, consequentemente, baixas taxas de corrosão.

b) Taxa de circulação de solvente:

Quando se aumenta a taxa de circulação em uma coluna, a captura do componente ácido se torna maior, mesmo que isto diminua o tempo de residência. Como explicado no item anterior, a taxa de circulação pode ser reduzida se for utilizada uma maior concentração de amina. Contudo, não se deve diminuir muito a vazão de solvente, pois, assim, o gradiente de temperatura ao longo da coluna de absorção fica muito grande (temperatura de fundo elevada) o que desfavorece o equilíbrio no fundo da coluna.

c) Concentração de gases ácidos na solução rica:

Mantendo-se a vazão de gás rico constante, se a quantidade de gases ácidos na solução de amina rica aumentar, isto quer dizer que a vazão de solvente diminuiu. Desta forma, tem-se uma redução nos gastos com energia, principalmente no setor de regeneração. Porém, como sempre, existe um limite, já que soluções de aminas com grandes quantidades de componentes ácidos se tornam muito corrosivas. Portanto, para se chegar a um balanço entre estes fatores, faz-se uso da experiência decorrente da operação em plantas de aminas, que sugere as limitações descritas na Tabela 2.

Amina	Mol de gases ácidos / mol de amina
MEA	0,35
DEA	0,40
MDEA	0,45
Fonte: [16]	

Tabela 2 – Limitações para quantidade de gás ácido na amina rica

d) Carga térmica cedida ao sistema de regeneração:

A coluna regeneradora tem como objetivo principal reduzir o teor de componentes ácidos na solução de amina, o que influencia diretamente no potencial de absorção. O calor cedido pelo refervedor é o principal responsável por esta redução e atua também na vazão de refluxo e na temperatura de topo da coluna (a temperatura de fundo não é influenciada, como acontece em destilações usuais).

Para controlar a carga térmica, é necessário atuar na vazão de vapor para o refervedor que, se for baixa, prejudica a regeneração, podendo ocasionar corrosão localizada neste equipamento. Por outro lado, se for muito alta, deixa a solução de amina com uma concentração de H_2S muito reduzida, tornando-a extremamente corrosiva. Um exemplo de faixa normalmente utilizada é de 100 – 110 kg de vapor / m³ de solvente com DEA.

e) Temperatura de fundo da torre regeneradora:

Esta temperatura deve ser minimizada, pois acima de 124°C ocorre degradação térmica da amina e aumento das taxas de corrosão. Isto é obtido pelo controle da pressão da coluna em valores baixos, o que é feito através de uma válvula controladora de pressão situada no vaso de refluxo.

f) Temperatura do vapor de aquecimento para o refervedor:

A temperatura do vapor injetado no refervedor deve ter um valor próximo daquele da saturação na pressão do sistema devido à corrosão gerada por altas temperaturas. Isto é possível pelo resfriamento do vapor superaquecido com água.

g) Temperatura de solução pobre para tratamento:

Uma baixa temperatura do solvente pobre favorece o processo de absorção através do deslocamento do equilíbrio das reações para o sentido desejado. Contudo, este valor deve ser sempre maior que o ponto de orvalho do gás rico, pois a condensação dos hidrocarbonetos pesados propicia a formação de espuma na coluna, que é estabilizada pela presença de sólidos em suspensão presentes no solvente.

A obtenção da temperatura de orvalho do gás rico não é trivial devido às suas variações de composição e, portanto, adota-se como prática uma diferença de $3 - 5 \, \ensuremath{^{\circ}}$ entre o gás e o solvente. Nos casos em que a concentração de H₂S no gás é muito elevada (ordem de 20% molar), utiliza-se um diferencial de temperatura de até 10 $\ensuremath{^{\circ}}$ C.

h) Tempo de residência do líquido na coluna:

Como algumas das reações vistas no item 1.3.1 são muito lentas, é necessário que o diâmetro e a altura da coluna tenham dimensões que proporcionem um tempo de residência suficiente para que as reações lentas também aconteçam.

1.4. Simulação do Processo

1.4.1. Ambiente UniSim Design

Antigamente, as plantas industriais eram projetadas através de cálculos manuais, o que demandava um enorme tempo dos engenheiros de processo. O dimensionamento de equipamentos complexos, como colunas de destilação e fornos, poderia demorar até 1 mês para ser finalizado devido a resolução de diversos cálculos iterativos sem a ajuda de ferramentas computacionais e calculadoras. Desta forma, muitas aproximações eram feitas com base em boas práticas de engenharia para tornar os projetos mais simples. Porém, com o passar do tempo, os avanços computacionais possibilitaram a realização de cálculos mais rápidos, precisos e detalhados.

Uma das grandes contribuições da Informática para a área de Engenharia Química foi a criação de simuladores de processos que integram modelos termodinâmicos (modelos de solução e equações de estado), equações teóricas e certas heurísticas de diversos equipamentos com algoritmos de cálculo robustos, aliados a uma interface gráfica amigável que atrai o usuário. Dentre os simuladores existentes, pode-se destacar:

- UniSim Design
- Aspen HYSYS
- CHEMCAD
- EMSO
- PETROX

Neste trabalho utilizou-se a ferramenta UniSim® Design que permite simular plantas industriais tanto em estado estacionário quanto transiente. Este programa foi escolhido por possuir, além de todas as características essenciais citadas anteriormente, um modelo termodinâmico de aminas e possibilitar a realização de estudos de casos, o que é o maior objetivo deste trabalho.

1.4.2. Pacote Termodinâmico

A utilização de modelos termodinâmicos como equações de estado (Peng-Robinson, SRK, Van der Waals) e modelos de solução (UNIQUAC, UNIFAC, NRTL) é indispensável na previsão do comportamento do equilíbrio líquido-vapor de diversas substâncias.

Os modelos mais tradicionais são capazes de fornecer resultados bem precisos quando comparados com dados experimentais para sistemas envolvendo hidrocarbonetos, gases de combustão, ar e água, todos usualmente presentes em plantas de gás natural. Porém, ao utilizar soluções de aminas, os modelos citados acima não descrevem bem a realidade, pois este é um sistema eletrolítico não ideal que contém reações químicas.

Com a finalidade de se obter um modelo matemático fiel à realidade dos sistemas com aminas, foram realizados diversos trabalhos científicos, porém o mais importante foi desenvolvido em 1976 por R. L. Kent e B. Eisenberg. Ambos os autores eram funcionários da EXXON e, com isso, tinham acesso ao banco de dados da empresa que continha diversas informações sobre plantas industriais de aminas. Combinando estes dados com outras fontes científicas já publicadas, eles propuseram um modelo semi-empírico para calcular a solubilidade de equilíbrio de gases ácidos em soluções de aminas.

O modelo foi inicialmente desenvolvido para MEA, mas com o acúmulo de dados não publicados, foi posteriormente estendido para abranger DEA, MDEA, TEA, DGA, DIPA, DEPG (solvente físico) e misturas de MEA/MDEA e DEA/MDEA.

O modelo de Kent-Eisenberg consiste na resolução simultânea de uma série de equações não lineares que descrevem o equilíbrio de fases e químico, o balanço de massa dos eletrólitos na fase aquosa e a eletroneutralidade.

São consideradas as seguintes reações químicas:

$$\begin{split} R_1 R_2 NH + H_2 O &\leftrightarrow R_1 R_2 NH_2^+ + OH^- \\ R_1 R_2 R_3 N + H_2 O &\leftrightarrow R_1 R_2 R_3 NH^+ + OH^- \\ R_1 R_2 NH + CO_2 &\leftrightarrow R_1 R_2 NCOO^- + H^+ \\ H_2 O &\leftrightarrow H^+ + OH^- \\ H_2 S &\leftrightarrow H^+ + HS^- \\ CO_2 + H_2 O &\leftrightarrow H^+ + HCO_3^- \\ HS^- &\leftrightarrow H^+ + S^{2-} \\ HCO_3^- &\leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \end{split}$$

As equações de equilíbrio químico do modelo são as seguintes:

$$K_{1} = \frac{[H^{+}][R_{1}R_{2}NH]}{[R_{1}R_{2}NH_{2}^{+}]}$$

$$K_{2} = \frac{[H^{+}][R_{1}R_{2}R_{3}N]}{[R_{1}R_{2}R_{3}NH^{+}]}$$

$$K_{3} = \frac{[HCO_{3}^{-}][R_{1}R_{2}NH]}{[R_{1}R_{2}NCOO^{-}]}$$

$$K_{4} = \frac{[H^{+}][OH^{-}]}{[H_{2}O]}$$

$$K_{5} = \frac{[H^{+}][HS^{-}]}{[H_{2}S]}$$

$$K_{6} = \frac{[H^{+}][HCO_{3}^{-}]}{[CO_{2}][H_{2}O]}$$

$$K_{7} = \frac{[H^{+}][S^{2-}]}{[HS^{-}]}$$

$$K_{8} = \frac{[H^{+}][CO_{3}^{2-}]}{[HCO_{3}^{-}]}$$

Onde:

K_i: Constante de equilíbrio da reação i

[X]: Concentração do componente X

As constantes de equilíbrio das reações são funções apenas da temperatura absoluta pela seguinte relação:

$$K = exp(A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4)$$

Onde:

A, B, C, D, E: Parâmetros da equação da constante de equilíbrio

T: Temperatura absoluta

As equações de equilíbrio de fases do modelo estão descritas a seguir:

$$y_{H_2S}\phi_{H_2S}^V P = H_{H_2S}[H_2S]$$
$$y_{CO_2}\phi_{CO_2}^V P = H_{CO_2}[CO_2]$$

Onde:

y_i: Fração molar de i na fase vapor

 ϕ_i^V : Coeficiente de fugacidade de i na fase vapor

P: Pressão absoluta do sistema

H_i: Constante de Henry do componente i na solução

O balanço de cargas do modelo é definido como:

$$\begin{split} [H^+] + [R_1 R_2 N H_2^+] + [R_1 R_2 R_3 N H^+] \\ &= [OH^-] + [R_1 R_2 N COO^-] + [HCO_3^-] + [HS^-] + 2[CO_3^{2-}] + 2[S^{2-}] \end{split}$$

O balanço de massa do modelo é definido como:

$$\begin{aligned} C_{amina \ 1,2} &= [R_1 R_2 N H] + [R_1 R_2 N H_2^+] + [R_1 R_2 N COO^-] \\ C_{amina \ 3} &= [R_1 R_2 R_3 N] + [R_1 R_2 R_3 N H^+] \\ C_{CO_2} &= [CO_2] + [R_1 R_2 N COO^-] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \\ C_{H_2S} &= [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \end{aligned}$$

Onde $C_{amina 1,2}$ e $C_{amina 3}$ são as concentrações de amina primária, secundária e terciária, respectivamente.

O cálculo da entalpia de cada fase em equilíbrio e do coeficiente de fugacidade é obtido pela equação de Peng-Robinson.

Os resultados fornecidos pelo modelo de Kent-Eisenberg, eles são válidos apenas em uma determinada faixa de pressão, temperatura e composição, como pode ser visto na Tabela 3.

Amina	Concentração (% p/p)	Pressão parcial do gás ácido (bara)	Temperatura (ºC)
MEA	0 - 30	10 ⁻⁶ – 20,7	25 – 126,7
DEA	0 - 50	10 ⁻⁶ – 20,7	25 – 126,7
TEA	0 - 50	10 ⁻⁶ – 20,7	25 – 126,7
MDEA	0 - 50	10 ⁻⁶ – 20,7	25 – 126,7
DGA	50 - 70	10 ⁻⁶ – 20,7	25 – 126,7
DIPA	0 - 40	10 ⁻⁶ – 20,7	25 – 126,7
DEPG	90 - 100	10 ⁻³ – 41,4	(-)20 – 100

Tabela 3 – Limitações de variáveis de operação no modelo de Kent-Eisenberg

Fonte: [3]

Além disto, este pacote termodinâmico é restrito às aminas citadas anteriormente e às substâncias apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Limitações de substâncias no modelo de Kent-Eisenberg

Componentes contemplados no modelo de Kent-Eisenberg		
Gases Ácidos	CO_2 , H_2S , COS , CS_2	
Hidrocarbonetos	C1 a C12	
Olefinas	C2 a C5	
Mercaptanas	Metilmercaptana, Etilmercaptana	
Aromáticos	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, m-Xileno	
Outros	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, H ₂ O	
Fonte:[3]		

Fonte:[3]

Uma peculiaridade interessante do pacote de aminas é que ele utiliza um modelo de estágio de equilíbrio diferente do usual. A eficiência de estágio mais conhecida é a do tipo Murphree para a fase vapor, caracterizada pela seguinte equação:

$$\varepsilon_V = \frac{y_{k\,n} - y_{k\,n+1}}{y_{k\,n}^* - y_{k\,n+1}}$$

Onde:

 ε_V : Eficiência de estágio Murphree

ykn: Fração molar do componente k na fase vapor, no estágio n

yk n+1: Fração molar do componente k na fase vapor, no estágio n+1

 y_{kn}^* : Fração molar do componente k na fase vapor, no estágio n, que está em equilíbrio líquido-vapor.

No caso do pacote de aminas, este modelo é modificado de forma a considerar os efeitos de transferência de massa dos gases ácidos. É importante notar também que o simulador utiliza eficiências de estágio apenas para os componentes ácidos ($CO_2 e H_2S$) [3].

2. PLANTA PILOTO

O projeto da Planta Piloto de Aminas a ser construída na UFRJ tem como propósito o estudo de casos de operação para projeto de unidades reais de aminas. A planta poderá trabalhar com diferentes condições de operação, no intuito de possibilitar a maior gama possível de estudos de caso.

A princípio, a unidade irá operar com metano e gás carbônico para compor o gás a ser tratado. A ausência de H₂S justifica-se por esta planta ter como objetivo tratar gás natural com altas concentrações de CO₂, além do uso de H₂S em uma planta piloto aumentar o risco associado à sua operação. Metano compõe a maior parte do gás natural, porém, em situações reais, a composição do gás em termos de hidrocarbonetos mais pesados é de extrema importância para a determinação das condições de operação, e.g., a temperatura de entrada da solução de amina pobre deve ser maior que o ponto de orvalho do gás rico para evitar a formação de espuma.

A planta piloto é constituída de 5 sistemas:

a) Sistema de Inventário de Gás (SIG):

A carga da planta, o gás a ser tratado, irá ser preparado previamente à operação. Cilindros de CH₄ e CO₂ alimentarão, na proporção desejada, o vaso pulmão V3 do compressor C1. A mistura de gás desejada será armazenada a 200 bara nos vasos de inventário V1 e V2. Esses vasos devem alimentar a planta para 1 dia de operação. O Fluxograma do SIG encontra-se na Figura 4.



Figura 4 – Sistema de Inventário de Gás (SIG)

b) Sistema de Absorção de CO₂ (SAB):

A absorção será realizada em uma coluna de recheio que, para não exceder a altura do complexo a ser instalado, foi dividida em duas partes, T1 (inferior) e T2 (superior). A alimentação do gás rico será feita no fundo da coluna T1 e a alimentação da solução de amina pobre será feita no topo da coluna T2. A alimentação pode ser realizada também entre quaisquer das 4 seções de recheio, 2 em cada coluna, de 2,5 m de altura cada. O gás pobre, que sai no topo da coluna T2, vai para a coluna desumidificadora A1. Essa coluna opera com CaCl₂ como agente desumidificador. O rejeito líquido dessa coluna vai para o sistema de utilidades térmicas para recuperação da solução de amina e do CaCl₂, e o gás de topo é enviado para o SIG. A solução de amina rica que sai no fundo da coluna T1 perde pressão na válvula Z43 e o gás formado é retirado no topo do vaso V6, enquanto o líquido de fundo é encaminhado para o sistema de regeneração. O Fluxograma do SAB encontra-se na Figura 5.


Figura 5 – Sistema de Absorção de CO₂ (SAB)

c) Sistema de Condicionamento e *Make-up* de Solvente (SCS):

A solução de amina recuperada no sistema de utilidades térmicas é adicionada de água e, quando necessário, amina pura no vaso de preparação de solvente V7. A solução do V7 será o *make-up* da solução recuperada no sistema de regeneração. A mistura de *make-up* e solução de amina recuperada é resfriada e pressurizada para então ser enviada para o SAB. O Fluxograma do SCS encontra-se na Figura 6.



Figura 6 – Sistema de Condicionamento e *Make-up* de Solvente (SCS)

d) Sistema de Regeneração de Solvente (SRS):

A solução de amina rica proveniente do SAB é pré-aquecida no trocador de calor E4 pela solução de amina regenerada. A coluna regeneradora possui condensador total E5, refervedor parcial E3 e, assim como a absorvedora, foi dividida em duas partes, T3 (superior) e T4 (inferior). São 4 seções de recheio, 2 em cada coluna, de 2,5 m de altura cada. A alimentação pode ser feita no topo da coluna T3, entre as seções de recheio e diretamente no refervedor E3. Na saída do condensador E5 fica o vaso de *flash* V9, onde sai o gás ácido. A solução de amina pobre que sai do fundo da regeneradora e troca calor no E4 vai para o SCS. O Fluxograma do SRS encontra-se na Figura 7.



Figura 7 – Sistema de Regeneração de Solvente (SRS)

e) Sistema de Utilidades Térmicas (SUT):

O sistema de utilidades térmicas é composto da torre de resfriamento de água W1, que reduz a temperatura da água de resfriamento de 45 °C para 30 °C, utilizando ar como fluido de troca térmica. O refervedor E3 da coluna de regeneração e o evaporador para recuperar CaCl₂ para a coluna desumidificadora operam com fluido térmico (DowTherm A, B, C e D, por exemplo). O aquecedor W3 utiliza energia elétrica para elevar a temperatura do fluido térmico de 135 °C para 195 °C. O *chiller* de água W5 refrigera a água gelada de 27 °C para 10 °C, água essa utilizada na refrigeração do compressor C1. O compressor C2 pressuriza o ar de instrumento da planta. O Fluxograma do SUT está divido em 2 partes, a Parte 1 representada na Figura 8 e a Parte 2 na Figura 9.



Figura 8 – Sistema de Utilidades Térmicas (SUT) Parte 1



Figura 9 – Sistema de Utilidades Térmicas (SUT) Parte 2

As informações adicionais sobre os equipamentos da planta piloto estão descritos nas tabelas a seguir.

Equipamento	Sistema	Тіро	Descrição	Resistência a Vácuo Total	Material	Volume (L)	Dados
A1	SAB	Absorvedor de Umidade	Absorvedor de Umidade [Leito CaCl ₂ + Recheio]	Não	Aço- Carbono	78,5	L=2,5m ID=0,2m
T1	SAB	Torre Recheada	Seção Inferior da Absorvedora de CO ₂	Não	Aço- Carbono	188,4	L=6m ID=0,20m
T2	SAB	Torre Recheada	Seção Superior da Absorvedora de CO ₂	Não	Aço- Carbono	188,4	L=6m ID=0,20m
ТЗ	SRS	Torre Recheada	Seção Superior da Regeneradora de Solvente	Sim	Aço Inoxidável 316L	188,4	L=6m ID=0,20m
Τ4	SRS	Torre Recheada	Seção Inferior da Regeneradora de Solvente	Sim	Aço Inoxidável 316L	188,4	L=6m ID=0,20m

Tabela 5 - Lista de Equipamentos - Colunas

Tabela 6 - Lista de Equipamentos - Recheios de Coluna

Item	Sistema	Descrição	Coluna Correspondente	Material	Volume (L)	Dados
K1	SAB	Recheio Randômico Açoplast IMTP-25 Porosidade 95% Intalox Metal Tower Packing 25mm (1")	T1	Aço- Carbono	78,5	L=2,5m ID=0,20m
K2	SAB	Recheio Randômico Açoplast IMTP-25 Porosidade 95% Intalox Metal Tower Packing 25mm (1")	T1	Aço- Carbono	78,5	L=2,5m ID=0,20m
K3	SAB	Recheio Randômico Açoplast IMTP-25 Porosidade 95% Intalox Metal Tower Packing 25mm (1")	T2	Aço- Carbono	78,5	L=2,5m ID=0,20m
K4	SAB	Recheio Randômico Açoplast IMTP-25 Porosidade 95% Intalox Metal Tower Packing 25mm (1")	T2	Aço- Carbono	78,5	L=2,5m ID=0,20m
K5	SAB	Recheio Randômico Açoplast IMTP-25 Porosidade 95% Intalox Metal Tower Packing 25mm (1")	A1	Aço- Carbono	25,1	L=0,8m ID=0,20m

Planta Piloto de Aminas para Separação de CO₂ de Gás Natural

K6	SAB	Recheio Randômico Açoplast IMTP-25 Porosidade 95% Intalox Metal Tower Packing 25mm (1")	A1	Cloreto de Cálcio	37,8	L=1,2m ID=0,20m
K7	SRS	Recheio Randômico Açoplast IMTP-25 Porosidade 95% Intalox Metal Tower Packing 25mm (1")	T4	Aço Inoxidável 316L	78,5	L=2,5m ID=0,20m
K8	SRS	Recheio Randômico Açoplast IMTP-25 Porosidade 95% Intalox Metal Tower Packing 25mm (1")	T4	Aço Inoxidável 316L	78,5	L=2,5m ID=0,20m
K9	SRS	Recheio Randômico Açoplast IMTP-25 Porosidade 95% Intalox Metal Tower Packing 25mm (1")	Т3	Aço Inoxidável 316L	78,5	L=2,5m ID=0,20m
K10	SRS	Recheio Randômico Açoplast IMTP-25 Porosidade 95% Intalox Metal Tower Packing 25mm (1")	Т3	Aço Inoxidável 316L	78,5	L=2,5m ID=0,20m

Tabela 7 – Lista de Equipamentos - Bombas

Equipamento	Sistema	Descrição	Material	Dados
B1	SAB	Bomba de T1 - Dosadora	Aço-Carbono	-
B2	SAB	Bomba de A1 - Dosadora	Aço-Carbono	-
B3	SCS	Bomba de Solvente Pobre BP - Dosadora	Aço-Carbono	_
B4	SCS	Bomba de Solvente Pobre AP - Dosadora	Aço-Carbono	Eficiência = 40%
B5	SRS	Bomba de T3 - Dosadora	Aço-Carbono	-
B6	SRS	Bomba de Refluxo de T3 - Dosadora	Aço-Carbono	-
B7	SUT	Bomba Centrífuga de Água de Resfriamento	Aço-Carbono	_
B8	SUT	Bomba de Fluido Térmico de T4 - Dosadora	Aço-Carbono	-

B9 SUT	Bomba Centrífuga de Água Gelada	Aço-Carbono	-
--------	------------------------------------	-------------	---

Tabela 8 - Lista de Equipamentos - Compressores

Item	Тіро	Descrição	Material	Sistema	Volume (L)	Dados
C1	Compressor	Compressor Alternativo Refrigerado via E1 35000 NL/h CH ₄ 0,434 mol/s	AC	SIG	-	P2=200 bar P1=25 bar T1=35 ℃ Ef=60 %
C2	Compressor	Compressor Alternativo de Ar com Tanque 400L	AC	SUT	400 L	P2=10 bar P1=1 bar T1=35 ℃ Ef=60 %

Tabela 9 - Lista de Equipamentos - Filtros

Equipamento	Sistema	Descrição	Material
F1	SRS	Filtro 1 de Cartucho	Aço- carbono
F2	SRS	Filtro 2 de Cartucho	Aço- carbono

Tabela 10 - Lista de Equipamentos - Dosadores e Reguladores

Equipamento	Sistema	Descrição	Material
D1	SIG	Dosador de CH₄ <i>Mass Flow Controler</i> MFC, Padrão Brooks	-
D2	SIG	Dosador de CO ₂ Mass Flow Controler MFC, Padrão Brooks	-
D3	SIG	Dosador de Carga <i>Mass Flow Controler</i> MFC, Padrão Brooks	-
R1	SIG	Regulador de Cilindro de CH₄ para Sucção C1	Aço Inoxidável 316L
R2	SIG	Regulador de Cilindro de CO₂ para Sucção C1	Aço Inoxidável 316L
R3	SIG	Regulador de Gás de Carga	Aço Inoxidável 316L

Equipamento	Sistema	Descrição	Material
E1	SIG	Resfriador Acoplado a C1 Usa Água Gelada 10℃	Aço-carbono
E2	SCS	Resfriador de Solvente c/ Água de Resfriamento 30℃	Aço-carbono
E3	SRS	Refervedor de Fundo de T4	Aço Inoxidável 316L
E4	SRS	Trocador de Integração Térmica	Aço-carbono
E5	SRS	Condensador de Topo de T3	Aço Inoxidável 316L
E6	SUT	Condensador do Evaporador de CaCl ₂	Aço-carbono

Tabela 11 - Lista de Equipamentos - Trocadores de Calor

Tabela 12 – Lista de Equipamentos – Unidades Térmicas Auxiliares

Equipamento	Sistema	Descrição	Material
W1	SUT	Torre de Resfriamento de Água Modelo Comercial Plástica	Plástico Termofixo
W2	SUT	Evaporador para Recuperar CaCl₂ e Sol. Aquosa de Aminas	Aço-carbono
W3	SUT	Aquecedor de Fluido Térmico de T4 com Controle de Temperatura (Banho Térmico)	Aço-carbono
W4	SUT	Soprador da Torre de Resfriamento de Água	Aço-carbono
W5	SUT	<i>Chiller</i> de Água	Aço-carbono

Equipamento	Sistema	Descrição	Material	Volume (L)	Dados
V1	SIG	Vaso 1 de Inventário de Gás CH ₄ + CO ₂	Aço-carbono	1500	ID=0,9m L=2,5m
V2	SIG	Vaso 2 de Inventário de Gás CH ₄ + CO ₂	Aço-carbono	1500	ID=0,9m L=2,5m
٧3	SIG	Vaso de Sucção de C1	Aço-carbono	100	ID=0,35m L=1m
V4	SIG	Vaso de Descarga de C1	Aço-carbono	100	ID=0,35m L=1m
V5	SAB	Vaso de Nível de T2	Aço-carbono	100	ID=0,35m L=1m
V6	SAB	Vaso de Expansão de Solvente Rico	Aço-carbono	100	ID=0,35m L=1m
V7	SCS	Vaso Atmosférico de Preparação de Solvente	Aço-carbono	1200	ID=1,0m L=1,5m
V8	SCS	Vaso Atmosférico de Estocagem de Solvente	Aço-carbono	1200	ID=1,0m L=1,5m
V9	SRS	Vaso de Refluxo de T3	Aço-carbono	100	ID=0,35m L=1m
V10	SRS	Vaso de Nível de T3	Aço-carbono	100	ID=0,35m L=1m
W6	SUT	Tanque de Água do <i>Chiller</i>	Plástico Termofixo	900	-

Tabela 13 – Lista de Equipamentos – Vasos e Tanques

Tabela 14 – Lista de Instrumentos – Válvulas de Controle

Instrumento	Sistema	Тіро	Descrição	Material
Z16	SAB	Válvula de Controle de Nível (LCV)	LCV em SAB	Aço-carbono
Z17	SAB	Válvula de Controle de Nível (LCV)	LCV em SAB	Aço-carbono
Z18	SAB	Válvula de Controle de Nível (LCV)	LCV em SAB	Aço-carbono
Z42	SAB	Válvula de Controle de Nível (LCV)	LCV em SAB	Aço-carbono
Z44	SAB	Válvula de Controle de Nível (LCV)	LCV em SAB	Aço-carbono
Z45	SCS	Válvula de Controle de Nível (LCV)	LCV em SCS	Aço-carbono
Z24	SRS	Válvula de Controle de Nível (LCV)	LCV em SRS	Aço-carbono
Z25	SRS	Válvula de Controle de Nível (LCV)	LCV em SRS	Aço-carbono
Z34	SRS	Válvula de Controle de Nível (LCV)	LCV em SRS	Aço-carbono
Z35	SRS	Válvula de Controle de Nível (LCV)	LCV em SRS	Aço-carbono
Z38	SUT	Válvula de Controle de Nível (LCV)	LCV em SUT	Aço-carbono
Z39	SUT	Válvula de Controle de Nível (LCV)	LCV em SUT	Aço-carbono
Z3	SIG	Válvula de Controle de Pressão (PCV)	PCV em SIG	Aço-carbono
Z43	SIG	Válvula de Controle de Pressão (PCV)	PCV em SIG	Aço-carbono
Z46	SIG	Válvula de Controle de Pressão (PCV)	PCV em SIG	Aço-carbono

Universidade Federal do Rio de Janeiro | 31

Planta Piloto de Aminas para Separação de CO₂ de Gás Natural

Z33	SRS	Válvula de Controle de Pressão (PCV)	PCV em SRS	Aço-carbono
Z36	SRS	Válvula de Controle de Temperatura (TCV)	PCV em SRS	Aço-carbono
Z1	SIG	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SIG	Aço-carbono
Z2	SIG	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SIG	Aço-carbono
Z4	SIG	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SIG	Aço-carbono
Z5	SIG	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SIG	Aço-carbono
Z6	SIG	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SIG	Aço-carbono
Z7	SIG	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SIG	Aço-carbono
Z8	SIG	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SIG	Aço-carbono
Z9	SIG	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SIG	Aço-carbono
Z10	SIG	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SIG	Aço-carbono
Z11	SIG	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SIG	Aço-carbono
Z12	SAB	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SAB	Aço-carbono
Z13	SAB	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SAB	Aço-carbono
Z14	SAB	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SAB	Aço-carbono
Z15	SAB	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SAB	Aço-carbono
Z19	SAB	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SAB	Aço-carbono
Z20	SAB	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SAB	Aço-carbono
Z21	SCS	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SCS	Aço-carbono
Z22	SCS	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SCS	Aço-carbono
Z23	SCS	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SCS	Aço-carbono
Z24	SCS	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SCS	Aço-carbono
Z26	SRS	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SRS	Aço-carbono
Z27	SRS	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SRS	Aço-carbono
Z29	SRS	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SRS	Aço-carbono
Z30	SRS	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SRS	Aço-carbono
Z31	SRS	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SRS	Aço-carbono
Z32	SRS	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SRS	Aço-carbono
Z37	SUT	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SUT	Aço-carbono
Z40	SUT	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SUT	Aço-carbono
Z41	SUT	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SUT	Aço-carbono
Z47	SUT	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SUT	Aço-carbono
Z48	SUT	Válvula de Controle Manual (HCV)	HCV em SUT	Aço-carbono

3. CASOS BASES

O projeto de uma planta industrial permite que ela seja operada em uma determinada faixa de valores para certas variáveis, como pressão, temperatura e vazão. Isto é válido desde que esta faixa se situe abaixo dos critérios de projeto dos equipamentos e tubulações.

É costume definir um caso de operação normal, que no caso da planta piloto de aminas é o seguinte:

- Composição do gás rico: 10% molar de CO₂ e 90% de CH₄;
- Vazão de gás rico: 32 Nm³/h;
- Composição da solução de amina pobre: 20% mássica de MEA e 80% de H₂O na partida;
- Vazão da solução de amina pobre: 250 kg/h;
- Pressão na coluna absorvedora: 50 bara;
- Temperatura de entrada das cargas da coluna absorvedora: 25 ℃ para o gás rico e 35 ℃ para a solução de amina pobre;
- Pressão na coluna regeneradora: 2 bara;
- Temperatura de entrada da carga da coluna regeneradora: 90 °C;
- Carga térmica do refervedor da coluna regeneradora: 23 kW;
- Utilização de fluido térmico para aquecimento;
- Injeção da solução de amina pobre no topo da coluna absorvedora;
- Injeção da solução de amina rica no topo ou no refervedor da coluna regeneradora.

Este caso de operação é fruto de critérios adotados na escolha de cada condição citada acima que, em conjunto, trazem ótimos resultados, como será apresentado mais adiante.

A composição do gás rico considera uma porcentagem molar de CO₂ próxima das encontradas no gás natural do pré-sal. Além disso, tem-se apenas o metano como hidrocarboneto por ser normalmente o mais abundante e pela dificuldade de se lidar com diversos outros gases em uma planta piloto. A

vazão de 32 Nm³/h foi estimada como sendo a vazão de gás rico necessária para se operar a planta piloto por aproximadamente 1 dia.

A amina escolhida foi a MEA por dois motivos: baixo preço e alta absorção de CO₂. Apesar deste estudo não possuir uma veia econômica, em termos de custos de operação, a MEA está entre as aminas mais baratas do mercado, o que a torna uma boa escolha para testes inicias. A concentração de 20% foi escolhida por ser a maior da faixa usualmente recomendada, como visto no item 1.3.2. É importante notar que, após a partida, a solução de amina pobre irá conter uma pequena fração de CO₂ não eliminado na coluna regeneradora e uma menor quantidade de MEA devido às perdas durante o processo.

A vazão da solução de amina pobre foi arbitrada como sendo igual a 250 kg/h por estar abaixo da vazão de projeto da bomba de recirculação de solvente B4 (350 kg/h).

A coluna absorvedora opera à alta pressão e baixa temperatura para favorecer a cinética das reações de absorção dos gases ácidos. Por outro lado, na coluna regeneradora deve prevalecer o efeito contrário e, por esta razão, a temperatura de entrada da carga é maior e a pressão de operação é bem próxima da atmosférica.

O valor de 23 kW para a carga térmica do refervedor foi baseado em boas práticas de operação [3]. Refervedores de plantas de grande porte costumam operar com vapor d'água como fluido quente, porém isto não é muito viável para plantas piloto devido à necessidade dos sistemas de utilidades auxiliares: sistema de geração de vapor e de recuperação de condensado. Nestes casos, uma alternativa é a utilização de fluidos térmicos que são de fácil operação por estarem sempre na fase líquida.

Ambas as colunas da planta piloto possibilitam a injeção de suas cargas em pontos diferentes dos seus leitos, como pôde ser visto nos fluxogramas do Capítulo 2. Porém, este estudo contemplará apenas a entrada da solução de amina pobre pelo topo da coluna absorvedora, acarretando em um melhor aproveitamento de todo o leito, o que maximiza a porcentagem de absorção dos gases ácidos. Já no caso da coluna regeneradora, este estudo tem como escopo tanto a injeção da solução de amina rica no topo, o que, a partir daqui, será definido como Caso Base 1, quanto no refervedor, definido como Caso Base 2.

3.1. Descrição da Simulação

O fluxograma da planta piloto foi implementado no programa UniSim Design e sua visão geral é apresentada na Figura 10.

É importante destacar o seguinte:

- A operação da planta piloto envolve algumas etapas em batelada, como a campanha de inventário de gás, por exemplo. Porém, neste estudo, toda a simulação foi realizada em estado estacionário, o que é uma simplificação coerente para a obtenção dos resultados necessários;
- A pequena escala da planta piloto resulta em pequenas perdas de carga ao longo do processo. No caso dos trocadores de calor, foi considerada uma perda de carga de 0,1 bar para a maioria deles, enquanto alguns poucos não possuem queda de pressão por motivos de simplificação da simulação;
- Alguns trocadores de calor estão amarelos na simulação, o que é apenas uma indicação do programa de que o fator de correção Ft do trocador está muito baixo. Isto ocorre porque todos os trocadores de calor foram simulados considerando 1 passagem no casco e 2 passagens no tubo. Para corrigir este problema basta alterar o número de passagens no casco para 2. Não foi necessário realizar esta modificação, pois isto não influencia diretamente nos resultados da simulação, já que o balanço térmico e mássico dos trocadores independe deste fator;
- Na simulação, onde há presença de amina e gases ácidos (seção de absorção, regeneração e *make-up*), o modelo termodinâmico adotado foi o de aminas, descrito no item 1.4.2. Nas demais

seções (sistema de inventário do gás rico, sistema de água de resfriamento e ciclo de fluido térmico), o modelo termodinâmico adotado foi o de Peng-Robinson.





Para melhor compreensão da simulação, o fluxograma pode ser dividido em diferentes sistemas, como apresentado no Capítulo 2.



Figura 11 – Simulação do Sistema de Inventário de Gás (SIG)

O trocador de calor E-100 não existe realmente. Ele foi adicionado para levar a corrente de mistura de metano e CO₂ para a temperatura de sucção do compressor, 35 ℃. Isto é necessário já que os cilindros dos gases estão a pressões muito elevadas (200 bara) e em temperatura ambiente. Portanto, quando a pressão é reduzida para 30 bara, a temperatura decresce muito, chegando até -55 ℃, o que causa congelamento externo das válvulas. Na operação da planta piloto, será utilizado calor ambiente para descongelar este trecho da tubulação e levar o gás até a temperatura necessária.

A operação *cutter* é necessária para realizar a troca de modelo termodinâmico de Peng-Robinson para o pacote de aminas.

Na simulação não se consideraram os vasos de separação presentes nesta parte do fluxograma, pois a presença de líquido só ocorre em casos excepcionais, como na parada da unidade para manutenção e lavagem dos vasos. Outro motivo é que, nesta parte da simulação, foi definida a corrente de gás rico final e, com isso, o programa estima as vazões individuais de CH₄ e CO₂ para obter o gás rico especificado. Esta forma de cálculo não é possível se existirem vasos de *flash* no percurso.

O *chiller* de água gelada presente neste sistema foi simulado como um trocador de calor convencional, pois o seu único parâmetro importante para este estudo é a carga térmica. Desta forma, não se consideram perdas de água e, consequentemente, exclui-se a necessidade de um *make-up*.



A coluna absorvedora foi simulada com queda de pressão igual a zero para convergir melhor a simulação, porém esta simplificação não é tão grosseira dado que o ΔP calculado pelo programa é igual a 0,000091 kPa/m de recheio (~ 0 bar). Outra simplificação é a utilização de apenas uma coluna com 10 m de recheio ao invés de duas com 5 m de recheio cada. Isto é plausível já que os efeitos nos resultados são os mesmos.

O programa UniSim Design tem como padrão calcular colunas de destilação e absorção por pratos. Para se calcular uma coluna de recheio, é necessário utilizar um parâmetro chamado HETP (*Height Equivalent to a Theoretical Plate*) definido como [6]:

$$HETP = \frac{H}{N_t}$$

Onde:

H: Altura total do leito (m)

N_t: Número de estágios teóricos

No caso da coluna de absorção da planta piloto, o HETP foi definido como sendo igual a 0,4, devido à sua relação diâmetro / altura que ocasiona problemas de hidrodinâmica. Desta forma, para uma altura de recheio de 10 m, o número de pratos teóricos equivalentes é igual a 25.

A coluna desumidificadora foi simulada como um *splitter* devido à inexistência de uma operação unitária no programa que realize este serviço com um recheio de CaCl₂. A especificação do *splitter* foi de garantir que todo CH₄ e CO₂ da corrente de entrada saíssem pelo topo e toda amina e água saíssem pelo fundo da coluna.

A função Reciclo é necessária para fechar o balanço de massa do sistema. A função SET foi utilizada para garantir que a vazão mássica após a mistura do *make-up* fosse exatamente igual à vazão de entrada da solução de amina pobre na coluna absorvedora. Desta forma, o programa consegue calcular a vazão necessária do *make-up* para fechar o balanço mássico.



Figura 13 – Simulação do Sistema de Condicionamento e Make-up de Solvente (SCS)

A simulação do *make-up* não considera a adição de amina pura pelos seguintes motivos: a perda de amina durante o processo é muito pequena, como será visto mais adiante; o programa não aceita correntes cujo único componente seja uma amina, pois considera que ela deva estar sempre em solução; a adição de uma corrente de *make-up* de solução de amina, não importando a porcentagem, causa problemas de convergência do sistema.



Figura 14 – Simulação do Sistema de Regeneração de Solvente (SRS)

As mesmas considerações para a simulação da coluna absorvedora se aplicam para a regeneradora. A única diferença está no valor do ΔP calculado pelo programa que é igual a 0,0078 kPa/m de recheio (~ 0 bar).

A coluna de regeneração teve as seguintes especificações: refluxo total e carga térmica do refervedor igual a 23 kW. O fluido térmico utilizado foi o DowTherm A (DTRM A).

O condensador da coluna (E5) foi simulado à parte para calcular a vazão de água de resfriamento necessária para o serviço.



Figura 15 - Simulação do Sistema de Utilidades Térmicas (SUT) - Parte 1

O programa UniSim Design não possui uma operação unitária de torre de resfriamento ou até mesmo algum trocador de calor de contato direto. Para contornar este problema, a simulação foi feita através de um trocador de calor convencional, apenas para descobrir a carga térmica. Com o intuito de levar em consideração as perdas de água por evaporação na torre real, foi considerada uma perda de 1% para cada 10°F de diferença de temperatura entre a saída e a entrada de água [4].



Figura 16 – Simulação do Sistema de Utilidades Térmicas (SUT) – Parte 2

Ambos os trocadores de calor W2 e W3 foram simulados como casco e tubo, pois o único resultado que interessa é a carga térmica de cada um.

O W2 teve como especificação que o resíduo de água e amina líquido saísse como vapor saturado na pressão de operação.

O fluxograma do processo apresentado na Figura 17 contempla as correntes mais importantes da parte principal da planta piloto: sistema de absorção, regeneração e *make-up*. Os dados de pressão, temperatura, vazão e composição serão reportados para os casos discutidos nos Capítulos 3, 4 e 5.





3.2. Resultados

Com a simulação convergida, é possível obter diversos resultados interessantes do processo. Os principais dados das simulações estão condensados em tabelas a seguir, para cada Caso Base, tomando como referência a Figura 17.

Outros resultados importantes como o perfil de temperatura e fração molar do CO₂ ao longo de cada coluna estão representados graficamente.

Além disso, foi possível realizar uma análise da localização do prato sensível da coluna regeneradora, de forma a descobrir em que posições devem ser instalados os termopares ao longo da coluna, com o intuito de otimizar o controle da etapa de regeneração do solvente.

Esta análise é feita através da obtenção da temperatura em cada estágio da coluna. Em seguida, realiza-se uma perturbação em alguma variável que possa ser controlada e que altere significativamente o comportamento da coluna, como a vazão de saída de líquido e a carga térmica fornecida pelo refervedor. Esta perturbação corresponde a uma variação percentual positiva e outra negativa em torno do valor do estado estacionário. Em cada um destes casos também registra-se a temperatura de cada estágio [17].

Assim, é possível calcular o parâmetro K, definido como;

$$K_i = \frac{\Delta T_i}{\Delta X}$$

Onde:

T_i: Temperatura do estágio i

X: Variável perturbada

De posse dos valores de K_i para cada variação, tem-se que o prato mais sensível é aquele que apresenta o maior valor de K.

Neste estudo, a variável perturbada foi a carga térmica cedida pelo refervedor e a variação percentual foi de 10% em torno do valor base (23 kW).

3.2.1.Caso Base 1

A Tabela 15 apresenta os principais dados das correntes para o Caso Base 1, numeradas de acordo com o fluxograma da Figura 17.

Corrente	Temperatura (ºC)	Pressão (bara)	Vazão mássica (kg/h)	Fração mássica CH4	Fração mássica CO ₂	Fração mássica H ₂ O	Fração mássica MEA
[1]	25,0	50,0	26,9	0,7664	0,2336	0,0000	0,0000
[2]	35,0	50,0	250,0	0,0000	0,0170	0,7833	0,1998
[3]	35,1	50,0	20,5	0,9984	0,0000	0,0016	0,0000
[4]	46,3	50,0	256,4	0,0006	0,0411	0,7636	0,1948
[5]	46,3	10,0	256,4	0,0006	0,0411	0,7636	0,1948
[6]	36,6	50,0	20,5	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
[7]	35,2	50,0	0,033	0,0000	0,0000	0,9908	0,0092
[8]	35,2	1,0	0,033	0,0000	0,0000	0,9908	0,0092
[9]	46,3	10,0	0,122	0,9888	0,0002	0,0109	0,0001
[10]	46,3	10,0	256,3	0,0001	0,0411	0,7639	0,1949
[11]	90,0	9,9	256,3	0,0001	0,0411	0,7639	0,1949
[12A]	90,0	2,0	256,3	0,0001	0,0411	0,7639	0,1949
[13]	110,5	2,0	13,5	0,0026	0,4654	0,5308	0,0012
[14]	121,4	2,0	242,8	0,0000	0,0175	0,7769	0,2056
[15]	77,7	1,9	242,8	0,0000	0,0175	0,7769	0,2056
[16]	35,0	1,0	0,033	0,0000	0,0000	0,9908	0,0092
[17]	25,0	1,0	7,2	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
[18]	76,1	1,0	250,0	0,0000	0,0170	0,7833	0,1997
[19]	33,3	0,9	250,0	0,0000	0,0170	0,7833	0,1997

Tabela 15 - Caso Base 1: Sumário de Correntes

A Tabela 16 apresenta os resultados mais relevantes da simulação realizada para o Caso Base 1.

	Valor		
Abso	Absorção Total de CO ₂ (%)		
Mol de CO ₂ /	Mol de Amina na Solução Rica	0,2926	
Remoção do CO2	na Coluna Regeneradora T3/T4 (%)	59,62	
Máx. Inunda	ção na Absorvedora T1/T2 (%)	1,01	
Máx. Inundaç	ão na Regeneradora T3/T4 (%)	9,35	
<u> </u>	Água de Resfriamento	999,6	
Consumo de Utilidades (kg/h)	Água Gelada	204,0	
ee	Fluido Térmico	857,8	
Pe	0,7555		
P	0,03335		
Efl	uente Mássico (kg/h)	13,61	
	W3	23,02	
	W5	4,179	
Consumo Energético (kW)	C1	3,841	
	B4	0,4485	
	B7	0,07747	
	B8	0,006947	
	В9	0,02254	
Consur	31,59		
Calor	22,13		

Tabela 16 - Caso Base 1: Resultados

A combinação das definições do Caso Base 1 possibilitou resultados excelentes, como pode ser visto pela máxima absorção de CO₂ e pela baixíssima porcentagem de inundação que só começa a gerar problemas quando atinge valores acima de 60%.

O valor aproximado de 0,3 para a razão molar de CO₂ e MEA no fundo da coluna absorvedora está abaixo do limite sugerido (0,35), indicando que os problemas de corrosão se encontram sob controle.

As perdas de substâncias nos gases de *vent* ao longo do processo são tão pequenas que justificam a ausência de um *make-up* de MEA e não implicam em uma grande perda econômica no caso do metano.

O processo de regeneração do solvente foi o setor que apresentou o pior resultado, visto pela porcentagem relativamente baixa de remoção de CO₂ da solução de amina rica. O valor de aproximadamente 60% poderia ser

melhorado através do aumento da carga térmica fornecida pelo refervedor da coluna de regeneração.



Figura 18 – Caso Base 1: Perfil de temperatura da coluna absorvedora T1/T2



Figura 19 – Caso Base 1: Perfil de composição de CO_2 na fase líquida da coluna absorvedora T1/T2



Figura 20 – Caso Base 1: Perfil de composição de CO₂ na fase vapor da coluna absorvedora T1/T2

A Figura 18 mostra que há variação significativa de temperatura apenas entre os estágios 19 e 25. A reação de absorção do CO₂ é exotérmica e, portanto, essa variação de temperatura indica que ocorreu uma grande absorção. A Figura 19 mostra que a solução de amina muda substancialmente a fração molar de CO₂ apenas entre os estágios 18 e 25. A Figura 20 indica que o gás já se encontra praticamente livre de CO₂ a partir do estágio 18. Pode-se concluir que a absorção poderia ser feita com somente duas seções de recheio, ao invés de quatro, sem abrir mão dos excelentes resultados de absorção da coluna.



Figura 21 - Caso Base 1: Perfil de temperatura da coluna regeneradora T3/T4



Figura 22 - Caso Base 1: Perfil de composição de CO₂ na fase líquida da coluna regeneradora T3/T4



Figura 23 - Caso Base 1: Perfil de composição de CO₂ na fase vapor da coluna regeneradora T3/T4

Para a coluna regeneradora T3/T4, o estágio zero representa o condensador, enquanto que o estágio 26 foi definido como sendo o refervedor.

A grande diferença de temperatura dos estágios zero e 1 é devido à entrada da carga, que está mais fria, e ao resfriamento no condensador. Podese observar que a variação de fração molar de CO₂ é pequena ao longo de toda a coluna, exceto no condensador, pois o calor de reação da MEA com o CO₂ é alto, e necessita de muita energia para a amina ser regenerada. Portanto, o uso de 4 seções de recheio faz-se necessário nessas condições de operação.

A análise do prato sensível para o Caso Base 1 gerou os seguintes resultados:



Figura 24 - Caso Base 1: Variação de Temperatura X Estágio da Coluna Regeneradora T3/T4



Figura 25 – Caso Base 1: Análise do Prato Sensível

Como pode ser visto pelos gráficos, o prato mais sensível para o Caso Base 1 é o primeiro. Porém, este é o estágio em que a carga está entrando e, portanto, está sujeito a maiores turbulências, que ocasionam problemas na medição. Assim, deve-se colocar o termopar em um estágio mais abaixo, mas não muito longe para que não ocorra um tempo morto muito grande. O ideal seria instalar o instrumento no terceiro prato que, na coluna de regeneração real, corresponde à altura de 0,8 - 1,2 m de recheio a partir do topo.

3.2.2.Caso Base 2

A Tabela 17 apresenta os principais dados das correntes para o Caso Base 2, numeradas de acordo com o fluxograma da Figura 17.

Corrente	Temperatura (ºC)	Pressão (bara)	Vazão mássica (kg/h)	Fração mássica CH₄	Fração mássica CO ₂	Fração mássica H₂O	Fração mássica MEA
[1]	25,0	50,0	26,9	0,7664	0,2336	0,0000	0,0000
[2]	35,0	50,0	250,0	0,0000	0,0414	0,7586	0,2000
[3]	35,0	50,0	20,5	0,9984	0,0000	0,0016	0,0000
[4]	44,4	50,0	256,4	0,0006	0,0649	0,7395	0,1950
[5]	44,4	10,0	256,4	0,0006	0,0649	0,7395	0,1950
[6]	36,6	50,0	20,5	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000
[7]	35,2	50,0	0,033	0,0000	0,0000	0,9905	0,0095
[8]	35,2	1,0	0,033	0,0000	0,0000	0,9905	0,0095
[9]	44,4	10,0	0,119	0,9838	0,0062	0,0099	0,0001
[10]	44,4	10,0	256,3	0,0001	0,0649	0,7399	0,1951
[11]	90,0	9,9	256,3	0,0001	0,0649	0,7399	0,1951
[12B]	89,9	2,0	256,3	0,0001	0,0649	0,7399	0,1951
[13]	111,9	2,0	14,9	0,0023	0,4208	0,5769	0,0000
[14]	118,1	2,0	241,4	0,0000	0,0429	0,7499	0,2071
[15]	72,0	1,9	241,4	0,0000	0,0429	0,7499	0,2071
[16]	35,0	1,0	0,033	0,0000	0,0000	0,9905	0,0095
[17]	25,0	1,0	8,6	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
[18]	70,3	1,0	250,0	0,0000	0,0414	0,7586	0,2000
[19]	33,3	0,9	250,0	0,0000	0,0414	0,7586	0,2000

Tabela 17 – Caso Base 2: Sumário de Correntes

A Tabela 18 apresenta os resultados mais relevantes da simulação realizada para o Caso Base 2.

|--|

	Valor		
Abso	Absorção Total de CO ₂ (%)		
Mol de CO ₂ /	Mol de Amina na Solução Rica	0,4618	
Remoção do CO2	na Coluna Regeneradora T3/T4 (%)	37,71	
Máx. Inunda	Máx. Inundação na Absorvedora T1/T2 (%)		
Máx. Inundaç	5,97		
- .	Água de Resfriamento	941,6	
Consumo de Utilidades (kg/h)	Água Gelada	204,0	
	Fluido Térmico	857,8	
Pe	0,7357		

Perda de Amina (%)		0,00002
Eflu	Efluente Mássico (kg/h)	
	W3	23,02
	W5	4,179
-	C1	3,841
Consumo Energético (kW)	B4	0,4402
	B7	0,07297
	B8	0,006947
	В9	0,02254
Consur	31,58	
Calor	21,08	

A mudança do ponto de injeção da solução de amina rica do topo da coluna para o refervedor trouxe algumas vantagens, como a diminuição da inundação na coluna regeneradora e das perdas de metano e MEA. O consumo energético de alguns equipamentos também foi reduzido, bem como o calor despejado no meio ambiente e a vazão de água de resfriamento.

Porém, o Caso Base 2 apresenta algumas desvantagens como a pior regeneração do solvente, pois a entrada da carga no refervedor ocasiona uma menor temperatura máxima na coluna e a consequente menor taxa de evaporação. Isso promove uma razão molar de CO₂ e MEA maior que 0,35, o que gera maiores efeitos de corrosão.

De um ponto de vista geral, os pontos positivos do Caso Base 2 não superam os pontos negativos, pois a melhoria nos parâmetros discutidos é bem pequena em comparação ao Caso Base 1.



Figura 26 - Caso Base 2: Perfil de temperatura da coluna absorvedora T1/T2



Figura 27 - Caso Base 2: Perfil de composição de CO_2 na fase líquida da coluna absorvedora T1/T2



Figura 28 - Caso Base 2: Perfil de composição de CO_2 na fase vapor da coluna absorvedora T1/T2

O comportamento da coluna absorvedora não foi modificado em relação ao Caso Base 1. A única diferença está nos valores da fração molar de CO₂ na fase líquida (Figura 27), que são maiores que as do Caso Base 1, pois a regeneração do Caso Base 2 é menos eficaz.



Figura 29 - Caso Base 2: Perfil de temperatura da coluna regeneradora T3/T4



Figura 30 – Caso Base 2: Perfil de composição de CO₂ na fase líquida da coluna regeneradora T3/T4



Figura 31 - Caso Base 2: Perfil de composição de CO₂ na fase vapor da coluna regeneradora T3/T4

No Caso Base 2, as seções de recheio não estão promovendo a separação, pois só ocorre mudança de composição no condensador e no refervedor da coluna.

A análise do prato sensível para o Caso Base 2 gerou os seguintes resultados:



Figura 32 – Caso Base 2: Variação de Temperatura X Estágio da Coluna Regeneradora T3/T4



Figura 33 – Caso Base 2: Análise do Prato Sensível

Como pode ser visto pelos gráficos, o prato mais sensível para o Caso Base 2 é o último. Porém, devido às perturbações ocasionadas neste estágio pela entrada da carga, deve-se colocar o termopar um pouco mais acima. Seguindo a mesma lógica do Caso Base 1, pode-se instalar o instrumento no prato de número 23, que corresponde à altura de 8,8 - 9,2 m de recheio a partir do topo na coluna real.

4. VARIAÇÃO DOS PARÂMETROS DE OPERAÇÃO

As condições de operação apresentadas no Capítulo 3 foram propostas pelo Laboratório H2CIN com o objetivo de analisar o perfil de temperatura e composição das colunas, bem como a eficiência do processo de uma forma geral. No entanto, é importante avaliar também a sensibilidade de algumas respostas do sistema mediante variação de certos parâmetros.

Os parâmetros de operação variados foram: pressão na coluna absorvedora, pressão na coluna regeneradora, calor do refervedor e vazão de amina. Estes influenciam bastante no desempenho do processo e, por isso, foram selecionados. Foi analisado o impacto da variação destes nas diferentes respostas do sistema descritas no Capítulo 3.

O estudo de variação dos parâmetros de operação é descrito detalhadamente a seguir.

4.1. Pressão na Absorvedora T1/T2

A pressão na coluna absorvedora é uma condição operacional que influi significativamente nas variáveis estudadas. Seu estudo é fundamental neste trabalho já que, no contexto do pré-sal, as pressões de operação serão muito altas, diferentemente dos processos de tratamento de gás existentes, que operam a baixas pressões.

No caso base, a pressão da coluna de absorção é equivalente a 50 bara. A variação deste parâmetro foi realizada conforme Tabela 19, com intervalos de 1,0 bar.

Variação da Pressão da Coluna Absorvedora T1/T2		
Caso Base 1	5 – 50 bara	
Caso Base 2	5 – 50 bara	

Tabela 19 – Limites da Pressão da Coluna Absorvedora T1/T2
As variáveis mais sensíveis à alteração na pressão da absorvedora serão discutidas a seguir.

4.1.1.Caso Base 1

O perfil de absorção de CO₂ do gás rico mediante a variação da pressão da absorvedora pode ser visto na Figura 34.



Figura 34 – Caso Base 1: Absorção Total de CO₂ X Pressão na Absorvedora

Pode-se notar que em toda faixa de pressões estudada, a solução de amina absorve quase todo o CO₂. Isto ocorre porque a MEA é, dentre todas as aminas, a mais reativa e, portanto, é a que fornece melhores resultados de absorção, mesmo em baixas pressões.

A concentração de gases ácidos na solução rica também é uma importante variável a ser analisada.



Figura 35 – Caso Base 1: Mol de CO₂ / Mol de MEA na Solução Rica X Pressão na Absorvedora

Como pode ser visto na Figura 35, o comportamento da razão mol de CO₂ / mol de MEA na solução rica é similar ao da Figura 34 e pouco varia com o aumento da pressão da coluna de absorção. Além disso, nota-se que a concentração máxima de gases ácidos na solução rica é de 0,2926, na pressão de 50 bara Este valor está abaixo do máximo valor recomendado para esta razão, discutida no item 1.3.4.

Ao variar-se a pressão de uma coluna, um parâmetro importante a ser monitorado é a inundação da mesma, pois esta pode afetar a produtividade da coluna.





Segundo a Figura 36, observa-se que a máxima inundação na coluna de absorção é de 3,5%, na pressão de 5 bara. A máxima inundação recomendada está dentro da faixa de 40 a 60%, que está muito acima do valor encontrado para toda varredura de pressões estudada, devido à baixa vazão de gás.

O impacto da pressão da coluna absorvedora no calor para o ambiente pode ser visto na Figura 37.



Figura 37 - Caso Base 1: Calor para o Ambiente X Pressão na Absorvedora

Observa-se que quanto maior a pressão da coluna de absorção, maior o calor para o ambiente. No entanto, este aumento no calor para o ambiente é

mínimo dentro da faixa de pressão analisada. Este pequeno aumento se deve ao fato de que quanto maior a pressão, maior a variação de temperatura causada pela bomba B4.

Este maior diferencial de temperatura ocasiona um maior consumo de água de resfriamento no trocador de calor E2, o que aumenta o calor para o ambiente.

O aumento no consumo total de água de resfriamento é demonstrado na Figura 38.





A porcentagem de amina perdida se mantém praticamente constante com o aumento da pressão da coluna de absorção. No entanto, a quantidade de metano perdida é afetada pelo aumento da pressão da absorvedora, conforme Figura 39.



Figura 39 - Caso Base 1: Metano Perdido X Pressão na Absorvedora

Como pode ser visto, com o aumento na pressão da absorvedora de 5 a 50 bara, há um aumento da porcentagem de metano perdida de 0,10 para 0,80%. Isto ocorre porque como a absortividade aumenta com a pressão, mais metano é absorvido e compõe os produtos de topo do vaso de *flash* V6 e da coluna regeneradora. Ainda assim, estes valores representam baixas quantidades perdidas.

4.1.2.Caso Base 2

As mesmas variáveis do item 4.1.1 foram analisadas para a variação da pressão da coluna de absorção para o Caso Base 2.

O perfil de absorção de CO₂ do gás rico neste caso pode ser visto na Figura 40.



Figura 40 - Caso Base 2: Absorção Total de CO₂ X Pressão na Absorvedora

Pode-se notar que, da mesma maneira que para o Caso Base 1, a solução de amina absorve quase todo o CO₂, em toda faixa de pressões estudada. A absorção não é muito afetada pela mudança do local de entrada da carga na coluna regeneradora.

Também foi analisada a concentração de gases ácidos na solução rica para o Caso Base 2.



Figura 41 – Caso Base 2: Mol de CO₂ / Mol de MEA na Solução Rica X Pressão na Absorvedora

Como pode ser visto na Figura 41, o comportamento da razão mol de CO₂ / mol de MEA na solução rica é similar ao da Figura 40 e pouco varia com o aumento da pressão da coluna de absorção. No entanto, observa-se que esta razão é de cerca de 0,46 para todas as pressões estudadas. Este valor é maior do que 0,35, o valor recomendado para esta razão, o que demonstra que este caso não representaria uma boa opção de operação para nenhuma das pressões de coluna absorvedora.

A máxima inundação na absorvedora foi também avaliada para o Caso Base 2, como demonstrado na Figura 42.





Como pode ser observado, o comportamento da inundação é o mesmo que o do Caso Base 1. Isto era esperado, já que a inundação na coluna absorvedora não é afetada pela mudança do local de entrada da carga na coluna regeneradora.

O impacto da pressão da coluna absorvedora no calor para o ambiente neste caso está demonstrado na Figura 43.



Figura 43 - Caso Base 2: Calor para o Ambiente X Pressão na Absorvedora

Observa-se que o comportamento é similar ao do Caso Base 1, porém o calor para o ambiente é ligeiramente menor nesse caso.

Desta forma, o aumento no consumo total de água de resfriamento também é um pouco menor do que para o Caso Base 1, conforme Figura 44.





Para o Caso Base 2, as porcentagens de amina perdida são desprezíveis, pois como a solução entra na coluna pelo refervedor, a amina não tem contato com a fase vapor e permanece no fundo da coluna.

Já a quantidade de metano perdida é afetada pelo aumento da pressão da absorvedora, conforme Figura 45. Como pode ser visto, o comportamento é igual ao do Caso Base 1, como esperado, já que a mudança na entrada da coluna regeneradora não está ligada a absortividade na coluna de absorção.



Figura 45 – Caso Base 2: Metano Perdido X Pressão na Absorvedora

4.2. Pressão na Regeneradora T3/T4

A pressão na coluna regeneradora também é uma importante condição de processo. O estudo de sua variação se faz importante, pois este parâmetro influi diretamente na eficiência da regeneração.

No caso base, a pressão da coluna de regeneração é de 2 bara. O estudo de variação deste parâmetro foi realizado conforme Tabela 20, com intervalos de 0,05 bara.

Tabela 20 – Limites da Pressão da Coluna Regeneradora

Variação da Pressão da Coluna Regeneradora	
Caso Base 1	1,2 – 2 bara
Caso Base 2	1,5 – 2 bara

A diferença entre os limites de variação entre o Caso Base 1 e o Caso Base 2 se deve à limitações de simulação. As variáveis mais sensíveis à alteração na pressão da regeneradora serão discutidas a seguir.

4.2.1.Caso Base 1

A concentração de gases ácidos na solução de amina rica é uma das variáveis estudadas, como pode ser visto na Figura 46.



Figura 46 – Caso Base 1: Mol de CO₂ / Mol de MEA na Solução Rica X Pressão na Regeneradora

Como discutido no item 1.3.4, a concentração máxima recomendada de gases ácidos numa solução de MEA rica é de 0,35. Pode-se observar que, para todas as pressões da coluna regeneradora analisadas, a razão apresenta valores abaixo do valor máximo recomendado. Pode ser visto também que pressões menores que 1,2 bara não devem ser praticadas, pois ocorreriam problemas de corrosão.

Além disso, nota-se que com o aumento da pressão da coluna de regeneração, há redução na razão de mol de CO_2 / mol de MEA na solução rica. Isto se deve ao fato de que quanto maior a pressão na regeneradora, maior é a temperatura na coluna, o que favorece a regeneração. Para a pressão de 1,2 bara, a máxima temperatura na coluna foi de 106°C, enquanto que para a pressão de 2,0 bara, esta temperatura é equivalente a 120°C.

Ao variar-se a pressão de uma coluna, um parâmetro importante a ser monitorado é a inundação da mesma.



Figura 47 – Caso Base 1: Máxima Inundação na Regeneradora X Pressão na Regeneradora

Como pode ser visto na Figura 47, observa-se que a máxima inundação na coluna de regeneração é de 12%, na pressão de 1,2 bara. A máxima inundação recomendada está dentro da faixa de 40 a 60%, que está muito acima do valor encontrado na faixa de pressões estudada, devido à baixa vazão de gás.

Outro parâmetro analisado foi o calor emitido para o ambiente, conforme Figura 48.



Figura 48 - Caso Base 1: Calor para o Ambiente X Pressão na Regeneradora

É possível notar que com o aumento na pressão da regeneradora, há o aumento do calor para o ambiente. Esta alteração ocorre porque a pressões mais altas, a temperatura de saída da coluna regeneradora é maior do que a pressões mais baixas, o que exige um maior consumo de água de resfriamento, principalmente no trocador de calor E2.

O impacto no consumo total de água de resfriamento pela variação da pressão na coluna de regeneração pode ser visto na Figura 49.



Figura 49 – Caso Base 1: Consumo Total de Água de Resfriamento X Pressão na Regeneradora

Analisou-se também o efeito da pressão na regeneradora no efluente mássico.



Figura 50 - Caso Base 1: Efluente Mássico X Pressão na Regeneradora

Como pode ser visto na Figura 50, o aumento da pressão na regeneradora diminui o efluente mássico. Isto acontece porque quanto maior for a pressão na regeneradora, menor é a evaporação dentro da coluna e, assim, menos água vai para o produto de topo desta coluna.

A porcentagem de CO₂ eliminada na coluna regeneradora também é afetada pela variação na pressão da coluna regeneradora, conforme Figura 51.





Pode-se observar que a quantidade de CO₂ eliminado na coluna regeneradora aumenta com o aumento da pressão da coluna de regeneração.



Também foi analisada a perda de amina frente a variação da pressão na regeneradora.

Figura 52 - Caso Base 1: Amina Perdida X Pressão na Regeneradora

Como pode ser visto na Figura 52, a quantidade de amina perdida é muito pequena para todas as pressões estudadas. No entanto, a porcentagem de amina perdida cai levemente com o aumento da pressão, pelo fato de que menos amina passará a fase vapor, já que menor é a evaporação à pressão de 2,0 bara.

As composições de fundo e topo da coluna regeneradora também foram analisadas mediante a variação da pressão na regeneradora, como apresentadas nas Figura 53 e Figura 54.



Figura 53 - Caso Base 1: Composição de Topo da Regeneradora X Pressão na Regeneradora



Figura 54 – Caso Base 1: Composição de Fundo da Regeneradora X Pressão na Regeneradora

Pode-se observar que a composição de H₂O no topo da regeneradora diminui com o aumento da pressão da coluna de regeneração, pois menos H₂O passa à fase vapor.

A composição de CO₂, portanto, aumenta na faixa analisada porque o gás de topo está menos concentrado em H₂O e também pelo fato de que há maior eliminação do mesmo nas pressões mais altas, conforme Figura 51.

Pela Figura 54, nota-se que as concentrações de fundo da regeneradora são praticamente as mesmas para todos os componentes em toda varredura. Além disso, observa-se que no fundo a solução é rica somente em água e MEA, pois os outros componentes estão em concentrações muito baixas.

4.2.2.Caso Base 2

Também avaliou-se a sensibilidade das variáveis acima frente a alteração na pressão da regeneradora para o Caso Base 2.

A concentração de gases ácidos na solução de amina rica é novamente analisada, como pode ser visto na Figura 55.



Figura 55 – Caso Base 2: Mol de CO₂ / Mol de MEA na Solução Rica X Pressão na Regeneradora

Observa-se que a razão molar de gases ácidos na solução rica varia de cerca de 0,46 a 0,47, para a faixa de pressões estudada. Estes valores são maiores do que 0,35, o valor recomendado para esta razão, o que demonstra que este caso não representaria uma boa opção de operação para nenhuma das pressões da coluna regeneradora.

Além disso, nota-se que com o aumento da pressão da coluna de regeneração, há a redução na razão de mol de CO₂ / mol de MEA na solução rica pelos mesmos motivos discutidos no item 4.2.1.

Outro parâmetro analisado novamente foi a inundação da coluna regeneradora.



Figura 56 - Caso Base 2: Máxima Inundação na Regeneradora X Pressão na Regeneradora

Como pode ser visto na Figura 56, observa-se que a máxima inundação na coluna de regeneração é de 8%, na pressão de 1,5 bara. A máxima inundação recomendada está dentro da faixa de 40 a 60%, que está muito acima do valor encontrado na faixa de pressões estudada, devido à baixa vazão de gás.

Além disso, a inundação no Caso Base 2 é inferior à do Caso Base 1, devido ao fato da carga entrar no refervedor, o que diminui a quantidade de vapor gerada pelo mesmo.

O comportamento do calor emitido para o ambiente mediante a variação da pressão na regeneradora para este caso está descrito na Figura 57.



Figura 57 - Caso Base 2: Calor para o Ambiente X Pressão na Regeneradora

Observa-se que o comportamento é similar ao do Caso Base 1, porém o calor para o ambiente é ligeiramente menor nesse caso.

Desta forma, o aumento no consumo total de água de resfriamento também é um pouco menor do que para o Caso Base 1, conforme Figura 58.



Figura 58 – Caso Base 2: Consumo Total de Água de Resfriamento X Pressão na Regeneradora

Analisou-se também o efeito da pressão da regeneradora no efluente mássico para o Caso Base 2.



Figura 59 – Caso Base 2: Efluente Mássico X Pressão na Regeneradora

Através da Figura 59, é possível notar que o efluente mássico diminui com o aumento da pressão na regeneradora, assim como para o Caso Base 1. No entanto, o efluente mássico é um pouco menor nesse caso, já que como a carga entra no refervedor, menos vapor é gerado e, assim, menos H₂O evapora.

A porcentagem de CO₂ eliminado na coluna regeneradora também é afetada pela variação na pressão da coluna regeneradora, conforme Figura 60.



Figura 60 – Caso Base 2: CO₂ Eliminado na Regeneradora X Pressão na Regeneradora

Pode-se observar que a quantidade de CO₂ eliminado na coluna regeneradora aumenta com o aumento da pressão da coluna de regeneração. No entanto, nesse caso, o aumento é pequeno e as porcentagens são inferiores às do Caso Base 1. Isto se deve ao fato de que no Caso Base 2, a eficiência de regeneração é afetada pelo fato de que a carga entra no refervedor.

Foi analisada a perda de amina frente a variação da pressão na regeneradora para o Caso Base 2.



Figura 61 - Caso Base 2: Amina Perdida X Pressão na Regeneradora

Como pode ser visto na Figura 61, a quantidade de amina perdida é desprezível para todas as pressões de coluna estudadas. As quantidades de amina perdida para este caso são muito menores do que para o Caso Base 1, pois como a solução entra na coluna pelo refervedor, a amina não tem contato com a fase vapor e permanece no fundo da coluna.

As composições de fundo e topo da coluna regeneradora também foram analisadas mediante a variação da pressão na regeneradora, como apresentadas nas Figura 62 e Figura 63.



Figura 62 - Caso Base 2: Composição de Topo da Regeneradora X Pressão na Regeneradora



Figura 63 – Caso Base 2: Composição de Fundo da Regeneradora X Pressão na Regeneradora

Pode-se observar que a composição de topo da regeneradora permanece similar à do Caso Base 1.

Já as composições de fundo, na Figura 63, se demonstram diferentes das do Caso Base 1, pois há mais CO_2 no fundo. Isto se deve ao fato de menos CO_2 ser eliminado neste caso.

4.3. Calor do Refervedor E3

O calor do refervedor é um parâmetro importante, pois está intimamente ligado ao custo e à eficiência do processo de regeneração, sendo um bom indicador do desempenho da coluna. Ainda, o calor do refervedor é de controle operacional simples.

No caso base, utilizou-se um calor equivalente a 23 kW. A variação deste parâmetro foi realizada dentro dos limites descritos na Tabela 21 com intervalos de 0,5 kW.

Tabela 21 - Limites de variação do calor do refervedor E3

Variação do calor do refervedor E3	
Caso Base 1	16 – 40 kW
Caso Base 2	21 – 40 kW

A diferença entre os limites de variação entre o Caso Base 1 e o Caso Base 2 se deve à limitações de simulação.

As variáveis mais sensíveis à alteração no calor do refervedor serão discutidas a seguir.

4.3.1.Caso Base 1

Como discutido no Capítulo 1, a concentração máxima recomendada de gases ácidos na solução rica é 0,35. Pode ser visto na Figura 64 que para todos as cargas térmicas do refervedor estudadas, esta razão se mantém abaixo do valor máximo recomendado.



Figura 64 - Caso Base 1: Mol de CO₂ / Mol de MEA na Solução Rica X Calor do Refervedor

Além disso, é possível notar na Figura 64 que para o calor de 27,5 kW esta concentração de gases ácidos na solução rica é mínima (razão mol de CO_2 / mol de MEA na solução rica = 0,277). Esta condição é favorável à operação, pois apesar do maior custo com o calor do refervedor, há menor corrosividade da solução de amina rica.

Ainda, analisando o gráfico, é possível observar que o aumento do calor do refervedor diminui a razão, já que o fornecimento de calor aumenta a regeneração da amina, porém até certo ponto, a partir do qual a amina passa também a ser perdida, provocando o aumento desta concentração de gases ácidos na solução rica.

Outro parâmetro estudado foi a quantidade de calor emitida para o ambiente, como evidenciado na Figura 65.



Figura 65 - Caso Base 1: Calor para o Ambiente X Calor do Refervedor

O calor para o ambiente é equivalente a soma das cargas térmicas dos resfriadores E1, E2, E5 e E6 do processo. É possível observar que com o aumento do calor do refervedor, há o aumento do calor emitido para o ambiente. Isto era esperado já que quanto maior o calor do refervedor, maior a quantidade de vapor que chega ao condensador e, portanto, maior a carga térmica necessária ao resfriador para tornar possível a condensação.

Também foi analisado o efeito da variação do calor do refervedor no efluente mássico do sistema.



Figura 66 – Caso Base 1: Efluente Mássico X Calor do Refervedor

O efluente mássico aumenta linearmente com o aumento do calor do refervedor, como pode ser observado na Figura 66. Isto ocorre porque com o aumento do calor do refervedor, aumenta a quantidade de vapor que sobe pela coluna regeneradora e, com isso, aumenta também a quantidade de componentes (água, amina, CO₂) no produto de topo da regeneradora.

O consumo de utilidades do sistema também varia linearmente com o aumento do calor do refervedor, conforme Figura 67.



Figura 67 – Caso Base 1: Consumo de Utilidades X Calor do Refervedor

O consumo de água de resfriamento e de fluido térmico aumenta, pois é necessário mais fluido quente para fornecer calor ao refervedor e água para resfriar o fluido de topo no condensador. Ainda, o consumo de fluido térmico aumenta numa proporção maior do que o de água de resfriamento, por ter influência direta no refervedor.

Outra variável estudada foi a perda de metano.



Figura 68 - Caso Base 1: Metano Perdido X Calor do Refervedor

Como pode ser observado na Figura 68, a quantidade de metano perdida aumenta com o aumento do calor do refervedor. Isto ocorre porque à medida que o calor do refeverdor aumenta, maior é evaporação na coluna e, portanto, mais metano passa à fase vapor.

No entanto, esse aumento na perda de metano é mais intenso a partir do calor de 27,5 kW, pois, a partir deste ponto, o metano passa à fase vapor mais facilmente, ficando no produto de topo da regeneradora. Ainda assim, as quantidades de metano perdida são muito pequenas.

Além da perda de metano, foi analisada também a perda de amina.



Figura 69 – Caso Base 1: Amina Perdida X Calor do Refervedor

Através da análise da Figura 69, nota-se que a perda de amina aumenta com o aumento do calor do refervedor. Esta variação ocorre pelo mesmo motivo explicitado no aumento do efluente mássico. No entanto, a perda de amina é muito pequena (quando comparada a de CH₄ e CO₂), o que demonstra que a eficiência da regeneração é boa em toda varredura.

Além do consumo de utilidades, é também analisada a influência do calor do refervedor no consumo de energia elétrica, conforme Figura 70.



Figura 70 – Caso Base 1: Consumo de Energia Elétrica X Calor do Refervedor

Observa-se que a energia elétrica consumida é em grande parte devido ao W3, que aquece o fluido térmico. Quanto maior o calor do refervedor, maior é a vazão de fluido térmico e, portanto, maior o consumo de energia elétrica de W3.

Outro parâmetro importante na avaliação da efetividade da regeneração é a porcentagem de CO₂ eliminado na regeneradora.



Figura 71 - Caso Base 1: CO2 Eliminado na Regeneradora X Calor do Refervedor

Através da Figura 71 confirma-se que a quantidade de CO₂ eliminado na regeneradora é maior quanto maior o calor do refervedor. É possível ver que a remoção de CO₂ aumenta cerca de 30% dentro da faixa de calor analisada. Desta forma, observa-se que a regeneração da amina é tão melhor quanto maior o calor do refervedor.

As composições de topo e fundo da coluna regeneradora variam com a mudança no calor do refervedor da maneira descrita nas Figura 72 e Figura 73.



Figura 72 - Caso Base 1: Composição de Topo da Regeneradora X Calor do Refervedor





Pode-se observar que a composição de H₂O no topo da regeneradora cresce com o aumento do calor do refervedor, já que mais água está sendo evaporada.

A composição de CO₂ diminui conforme o calor do refervedor aumenta porque o gás de topo fica mais concentrado em H₂O.

Pela Figura 73, nota-se que as concentrações de fundo da regeneradora são praticamente as mesmas para todos os componentes em toda varredura.

Além disso, observa-se que no fundo a solução é rica somente em água e MEA, pois os outros componentes estão em concentrações muito baixas.



Por último, tem-se a influência do calor na inundação da coluna regeneradora.



Pela análise da Figura 74, observa-se que com o aumento do calor do refervedor, há o aumento da inundação na regeneradora, devido ao fato de que há maior geração de vapor que arrasta o líquido. No entanto, estes valores ainda estão dentro dos limites aceitáveis (40 a 60%), devido às baixas vazões de gás.

4.3.2.Caso Base 2

Foi avaliada a sensibilidade das mesmas variáveis discutidas no item 4.3.1 frente a alteração do calor do refervedor para o Caso Base 2.



Figura 75 – Caso Base 2: Mol de CO₂/ Mol de MEA na Solução Rica X Calor Refervedor

A concentração máxima de gases ácidos na solução de amina rica recomendada é de 0,35. Pode ser visto na Figura 75 que para todo calor do refervedor estudado, esta razão se mantém acima do valor máximo recomendado. Isto demonstra que estas não são boas condições de operação.

Ainda, é possível notar que o aumento do calor do refervedor diminui a razão, já que o fornecimento de calor aumenta a eficiência de regeneração, o que diminui a quantidade de moles de gases ácidos na solução rica.



Novamente analisou-se o calor para o ambiente, conforme Figura 76.



Ao aumentar-se o calor do refervedor, observa-se que o calor para o ambiente também aumenta, assim como ocorreu para o Caso Base 1. A mudança da entrada da carga para o refervedor não afetou este parâmetro significativamente.

O efeito da variação do calor do refervedor no efluente mássico do sistema para o Caso Base 2 pode ser visto na Figura 77.



Figura 77 - Caso Base 2: Efluente Mássico X Calor do Refervedor

Assim como para o Caso Base 1, o efluente mássico aumenta linearmente com o aumento do calor do refervedor. A mudança da entrada da carga para o refervedor não ocasionou grande impacto nesta variável.

O consumo de água de resfriamento e de fluido térmico para este caso é apresentado na Figura 78.



Figura 78 – Caso Base 2: Consumo de Utilidades X Calor do Refervedor

O aumento do calor do refervedor é acompanhado pelo aumento no consumo de utilidades, como já visto para o Caso Base 1. O consumo de fluido térmico é, neste caso, exatamente o mesmo do primeiro caso estudado. Já o consumo de água de resfriamento é ligeiramente menor para o Caso Base 2

Avaliou-se também a perda de metano para o Caso Base 2.



Figura 79 - Caso Base 2: Metano Perdido X Calor do Refervedor

Pela análise da Figura 79, nota-se que com o aumento do calor do refervedor, há o aumento da perda de metano. No entanto, estas porcentagens

são um pouco menores neste caso em comparação ao Caso Base 1, pois menos metano passará à fase vapor quando a carga entra no refervedor.

Ainda assim, as porcentagens de metano perdido são baixas para todo calor do refervedor, o que demonstra uma boa eficiência do processo.



Além da perda de metano, a perda de amina também foi analisada para o Caso Base 2, como demonstrado na Figura 80.

Figura 80 – Caso Base 2: Amina Perdida X Calor do Refervedor

Pode-se observar que a perda de amina para todo calor do refervedor estudado é muito baixa, como apresentado na Figura 80. As quantidades de amina perdida para este caso são muito menores do que para o Caso Base 1, pois como a solução entra na coluna pelo refervedor, a amina não tem contato com a fase vapor e permanece no fundo da coluna.

Além do consumo de utilidades, foi também analisada a influência do calor do refervedor no consumo de energia elétrica, conforme Figura 81. O consumo de energia elétrica é igual ao do Caso Base 1.



Figura 81 – Caso Base 2: Consumo de Energia Elétrica X Calor do Refervedor

A influência do calor do refervedor na quantidade de CO₂ eliminado na coluna de regeneração também foi investigada para o Caso Base 2, de forma a avaliar o desempenho do processo.





Através da Figura 82 verifica-se que a quantidade de CO₂ eliminado na regeneradora é maior, quanto maior for o calor do refervedor. No entanto, a porcentagem de CO₂ eliminado neste caso é menor do que para o Caso Base

1 porque, neste último, são duas as correntes de líquido na coluna regeneradora (a carga e o refluxo), o que torna a regeneração mais eficiente.

As composições de topo e fundo da coluna de regeneração para as variações do Caso Base 2 se encontram nas Figura 83 e Figura 84.









Pode-se observar que as composições de topo possuem o mesmo comportamento do Caso Base 1.
Já as composições de fundo, na Figura 84, se demonstram diferentes das do Caso Base 1, pois há mais CO_2 no fundo. Isto se deve ao fato de menos CO_2 ser eliminado neste caso.

A influência do calor do refervedor na inundação da coluna regeneradora para o Caso Base 2 está representada na Figura 85.'



Figura 85 – Caso Base 2: Máxima Inundação na Regeneradora X Calor do Refervedor

O aumento do calor do refervedor provoca o aumento da inundação na regeneradora, devido ao fato de que há o aumento da quantidade de vapor arrastando o liquido. No entanto, como a carga entra no refervedor, o vapor gerado encontra menos resistência líquida na coluna, o que diminui a inundação no Caso Base 2.

4.4. Vazão de solvente

Como discutido no Capítulo 1, a vazão de solvente é uma importante variável de operação, já que variações na mesma podem tornar a captura de componentes ácidos maior, além de afetar o tempo de residência nas colunas. Desta maneira, é interessante avaliar o impacto das variações deste parâmetro em algumas respostas do sistema. Nos casos bases, utilizou-se uma vazão de solução de amina equivalente a 250 kg/h. A variação deste parâmetro foi realizada dentro dos limites descritos na Tabela 22 com intervalos de 5,0 kg/h.

Variação da vazão de amina						
Caso Base 1	100 – 350 kg/h					
Caso Base 2	200 – 350 kg/h					

Tabela 22 – Limites da vazão de amina

A diferença entre os limites de variação entre o Caso Base 1 e o Caso Base 2 se deve à limitações de simulação.

As variáveis mais sensíveis à alteração na vazão da solução de amina serão discutidas a seguir.

4.4.1.Caso Base 1

A concentração de gases ácidos na solução de amina rica é uma das variáveis sensíveis à variação na taxa de circulação do solvente, como pode ser visto na Figura 86.





A concentração máxima recomendada de gases ácidos numa solução de MEA rica é de 0,35. Na Figura 86 pode-se observar que, para vazões de

solvente baixas (100 a 220 kg/h), esta razão apresenta valores acima do máximo recomendado. Portanto, estas vazões não são boas condições de operação.

Além disso, nota-se que com o aumento da taxa de circulação do solvente, há redução na razão de mol de CO₂ / mol de MEA na solução rica. Isto se deve ao fato de que com o aumento na vazão de MEA, eleva-se a quantidade de moles da amina na solução, enquanto que a vazão de gás permanece inalterada.

Outro parâmetro analisado foi o calor emitido para o ambiente.



Figura 87 - Caso Base 1: Calor para o Ambiente X Vazão de Solvente

Através da Figura 87, é possível notar que o aumento na vazão de solvente provoca o aumento no calor para o ambiente. Esta alteração ocorre porque há um maior consumo de água de resfriamento, principalmente no trocador de calor E2, o que provoca uma maior liberação de calor para o ambiente.

O impacto no consumo total de água de resfriamento pela variação na vazão de solvente pode ser visto na Figura 88.



Figura 88 - Caso Base 1: Consumo Total de Água de Resfriamento X Vazão de Solvente

Analisou-se também o efeito da variação da vazão de amina no efluente mássico.



Figura 89 – Caso Base 1: Efluente Mássico X Vazão de Solvente

Como pode ser visto na Figura 89, o aumento da vazão de solvente diminui o efluente mássico. Isto acontece porque com o calor do refervedor constante e uma maior circulação de solvente, cada vez menos vapor consegue chegar ao topo da coluna de regeneração e, assim, menor é a quantidade de produto de topo desta. A quantidade de gás de *vent* do vaso de *flash* V6 é inexpressiva frente à produção de gás da regeneradora.

A porcentagem de CO₂ eliminada na coluna regeneradora também é afetada pela variação na vazão de solvente, conforme Figura 90.



Figura 90 - Caso Base 1: CO₂ Eliminado na Regeneradora X Vazão de Solvente

Pode-se observar que a quantidade de CO₂ eliminado na coluna regeneradora diminui com o aumento da circulação de solvente. Como já discutido anteriormente, como o calor do refeverdor se mantém constante, quanto maior a vazão de amina, menos eficiente será a regeneração, pois falta calor para gerar vapor suficiente na coluna para eliminar o CO₂.

Também foram analisadas as perdas de metano e amina frente a variação da vazão de solvente.



Figura 91 – Caso Base 1: Amina Perdida X Vazão de Solvente

Como pode ser visto na Figura 91, a quantidade de amina perdida é muito pequena para todas as vazões de solução de MEA. No entanto, a porcentagem de amina perdida cai levemente com o aumento da circulação da solução, pelo mesmo motivo da queda no efluente mássico.

Já a porcentagem de metano perdido aumenta com o aumento da vazão de amina, conforme a Figura 92.



Figura 92 - Caso Base 1: Metano Perdido X Vazão de Solvente

Este aumento na quantidade de metano perdido deve-se ao fato de que com a maior vazão de solvente, haverá maior absorção do gás metano pela solução de amina. Este metano absorvido deverá ser eliminado nos produtos de topo do vaso *flash* e da coluna regeneradora, o que provoca o aumento do metano perdido.

Também analisou-se a variação da potência da bomba B4, conforme a Figura 93.



Figura 93 – Caso Base 1: Potência da Bomba B4 X Vazão de Solvente

A bomba B4 pressuriza o solvente para alimentar a coluna absorvedora, portanto, com o aumento da vazão, a potência da bomba também aumenta. Esse valor é importante para conhecer o máximo trabalho que a bomba deve ser capaz de realizar, considerando-se que o caso extremo de operação da planta seria pressão de 50 bara e vazão de 350 kg/h.

As composições de fundo e topo da coluna regeneradora também foram analisadas frente a variação da vazão de solvente, como apresentadas nas Figura 94 e Figura 95.



Figura 94 - Caso Base 1: Composição de Topo da Regeneradora X Vazão de Solvente





Pode-se observar que a composição de H_2O no topo da regeneradora diminui com o aumento da vazão de solvente, já que o calor do refervedor se mantém constante e, desta maneira, menos H_2O passa à fase vapor. A composição de CO_2 , portanto, aumenta na faixa analisada porque o gás de topo está menos concentrado em H_2O .

Pela Figura 95, nota-se que as concentrações de fundo da regeneradora são praticamente as mesmas para todos os componentes em toda varredura. Além disso, observa-se que no fundo a solução é rica somente em água e MEA, pois os outros componentes estão em concentrações muito baixas.

4.4.2.Caso Base 2

Também avaliou-se a sensibilidade das variáveis acima frente a alteração na vazão de amina para o Caso Base 2.

A alteração na concentração de gases ácidos na solução de amina rica para este caso pode ser vista na Figura 96.





Pode-se observar que, para todas as vazões de solvente estudadas (200 a 350 kg/h), a concentração de CO₂ na solução de amina rica apresenta valores acima de 0,35, que é o valor máximo recomendado para a MEA. Portanto, estas vazões não são boas condições de operação para o Caso Base 2.

Além disso, nota-se que com o aumento da taxa de circulação do solvente, há redução na razão de mol de CO₂ / mol de MEA na solução rica. Isto se deve ao fato de que com o aumento na vazão de MEA, eleva-se a quantidade de moles da amina na solução, enquanto que a vazão de gás permanece inalterada.

Outro parâmetro analisado foi o calor emitido para o ambiente.



Figura 97 - Caso Base 2: Calor para o Ambiente X Vazão de Solvente

Através da Figura 97, é possível notar que o aumento na vazão de solvente provoca o aumento no calor para o ambiente. O calor para o ambiente, neste caso, é ligeiramente menor do que para o Caso Base 1.

Desta maneira, o consumo total de água de resfriamento pela variação na vazão de solvente também é um pouco menor do que para o Caso Base 1, como pode ser visto na Figura 98.





Analisou-se também o efeito da variação da vazão de solvente no efluente mássico para este caso.



Figura 99 - Caso Base 2: Efluente Mássico X Vazão de Solvente

Como pode ser visto na Figura 99, o aumento da vazão de solvente diminui o efluente mássico. Porém, o efluente mássico tem valores ligeiramente maiores do que para o Caso Base 1 porque como a carga entra no refervedor, o vapor gerado no mesmo consegue atingir o topo da coluna com menor dificuldade e, assim, aumenta-se a quantidade dos componentes na fase gás.

A porcentagem de CO₂ eliminado na coluna regeneradora também é afetada pela variação da vazão de solvente, conforme Figura 100.



Figura 100 - Caso Base 2: CO2 Eliminado na Regeneradora X Vazão de Solvente

Pode-se observar que a quantidade de CO₂ eliminado na coluna regeneradora diminui com o aumento da circulação de solvente. Além disso, nota-se que as porcentagens de CO₂ eliminado neste caso são muito inferiores às do Caso Base 1. Isto ocorre porque no Caso Base 1 são duas as correntes de líquido na coluna regeneradora (a carga e o refluxo), o que provoca uma melhor limpeza, tornando a regeneração mais eficiente.

Também foram analisadas as perdas de metano e amina frente a variação da vazão de solvente.



Figura 101 - Caso Base 2: Amina Perdida X Vazão de Solvente

Como pode ser visto na Figura 101, a quantidade de amina perdida é desprezível para todas as vazões de solução de MEA.

Ainda, as quantidades de amina perdida para este caso são muito menores do que para o Caso Base 1, pois como a solução entra na coluna pelo refervedor, a amina não tem contato com a fase vapor e permanece no fundo da coluna.

Já a porcentagem de metano perdido aumenta com o aumento da vazão de solvente, conforme a Figura 102.



Figura 102 - Caso Base 2: Metano Perdido X Vazão de Solvente

Este aumento na quantidade de metano ocorre da mesma maneira que para o Caso Base 1.

Também se analisou a variação da potência da bomba B4, conforme a Figura 103.



Figura 103 – Caso Base 2: Potência da Bomba B4 X Vazão de Solvente

A bomba B4 pressuriza a solução de amina para alimentar a coluna absorvedora, portanto, com o aumento da vazão, a potência da bomba também aumenta.

As composições de fundo e topo da coluna regeneradora também foram analisadas frente a variação da vazão de solvente, como apresentadas nas Figura 104 e Figura 105.



Figura 104 – Caso Base 2: Composição de Topo da Regeneradora X Vazão de Solvente





Pode-se observar que as composições de topo da regeneradora apresentam comportamento muito similar às do Caso Base 1. Já nas composições de fundo, nota-se que há uma leve diferença, pois a composição do CO₂ é um pouco maior neste caso. Isto ocorre porque menos CO₂ foi eliminado.

5. VARIAÇÃO DO TIPO DE AMINA

No Capítulo 3 foram definidas as condições de operação dos casos bases e no Capítulo 4 foram analisadas as variações independentes de parâmetros e o seu impacto nos resultados. Nesse capítulo serão apresentados os resultados decorrentes da mudança do tipo de amina. Dessa maneira, possibilita-se analisar o comportamento de diferentes tipos de solução de amina sujeitas a condições de operação idênticas.

Nas indústrias é muito comum o uso não só de um tipo de amina, mas também da mistura de dois ou mais tipos, conhecida como *blend*. A mistura de diferentes tipos de aminas possibilita a combinação de suas propriedades de forma a melhorar as condições de operação, e.g., misturar MEA com MDEA para diminuir a taxa de circulação de solvente e reduzir a corrosividade da solução.

Para as simulações com os diferentes tipos de amina, consideraram-se as mesmas condições de operação do caso base e a alimentação na coluna de regeneração no topo (Caso Base 1). A concentração da solução para os casos com apenas 1 tipo de amina foi considerada como sendo igual a 20% em peso de amina na partida da planta e para os *blends*, 10% em peso de cada.

É importante lembrar que o propósito do trabalho não é a otimização, apenas a constatação dos diferentes casos de operação.

Considerou-se também o comportamento da planta mediante a variação da pressão na absorvedora e do calor cedido no refervedor E3 da regeneradora. Esses parâmetros foram os escolhidos para o estudo por influenciarem significativamente no desempenho da planta. Para a variação de pressão foi considerado a faixa de 5 a 50 bara, com intervalos de 1 bar, e para o calor do refervedor a faixa de 16 a 40 kW, com intervalos de 0,5 kW.

5.1. DEA

As informações das correntes encontram-se na Tabela 23 e na Tabela 24 as variáveis importantes a serem observadas.

Corrente	Temperatura (ºC)	Pressão (bara)	Vazão mássica (kg/h)	Fração mássica CH4	Fração mássica CO ₂	Fração mássica H ₂ O	Fração mássica DEA
[1]	25,0	50,0	26,9	0,7664	0,2336	0,0000	0,0000
[2]	35,0	50,0	250,0	0,0000	0,0009	0,7991	0,2000
[3]	35,2	50,0	20,5	0,9980	0,0003	0,0017	0,0000
[4]	45,4	50,0	256,4	0,0006	0,0253	0,7791	0,1950
[5]	45,4	10,0	256,4	0,0006	0,0253	0,7791	0,1950
[6]	36,7	50,0	20,5	0,9997	0,0003	0,0000	0,0000
[7]	35,2	50,0	0,034	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
[8]	35,2	1,0	0,034	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
[9]	45,4	10,0	0,119	0,9846	0,0047	0,0108	0,0000
[10]	45,4	10,0	256,3	0,0001	0,0253	0,7794	0,1951
[11]	90,0	9,9	256,3	0,0001	0,0253	0,7794	0,1951
[12A]	89,9	2,0	256,3	0,0001	0,0253	0,7794	0,1951
[13]	110,9	2,0	13,8	0,0025	0,4540	0,5434	0,0000
[14]	121,1	2,0	242,5	0,0000	0,0009	0,7929	0,2062
[15]	76,5	1,9	242,5	0,0000	0,0009	0,7929	0,2062
[16]	35,0	1,0	0,034	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
[17]	25,0	1,0	7,5	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
[18]	74,9	1,0	250,0	0,0000	0,0009	0,7991	0,2000
[19]	33,3	0,9	250,0	0,0000	0,0009	0,7991	0,2000

Tabela 23 – DEA: Sumário de Correntes

Tabela 24 - DEA: Resultados

	Valor			
Abso	rção Total de CO ₂ (%)	99,90		
Mol de CO ₂ /I	Vol de Amina na Solução Rica	0,3102		
Remoção do CO2 r	na Coluna Regeneradora T3/T4 (%)	96,58		
Máx. Inundaç	Máx. Inundação na Absorvedora T1/T2 (%)			
Máx. Inundaçã	Máx. Inundação na Regeneradora T3/T4 (%)			
	Água de Resfriamento	987,9		
Consumo de	Água Gelada	204,0		
	Fluido Térmico	857,9		
Pe	0,7364			
Pe	erda de Amina (%)	5,62E-08		

Efl	13,9			
	W3	23,0		
Consumo Energético (kW)	W5	4,2		
	C1	3,8		
	B4	0,4		
	B7	0,1		
	B8	0,007		
	В9	0,023		
Consur	31,6			
Calor	Calor para o Ambiente (kW)			

As correntes da Tabela 23 estão no fluxograma da Figura 17.

Segundo a Tabela 24, pode-se observar que a absorção do CO_2 pela DEA é alta (99,90%) sendo, assim, quase igual a da MEA, que é igual a 100%. A corrente de gás pobre tem em sua composição 0,03% em massa de CO_2 que em base molar é equivalente a 0,01%, o que demonstra que a especificação do produto foi atingida, pois a corrente de gás tratado contém menos que 4% molar de CO_2 .

A grande vantagem da DEA nesse caso é que a regeneração da solução é muito alta, já que 96,58% do CO₂ é eliminado na coluna de regeneração. Esse mesmo calor elimina somente 59,62% do CO₂ com a solução de MEA nas mesmas condições de operação. Os outros parâmetros, e.g., consumo energético, não possuem diferenças significativas em comparação a solução de MEA, com exceção à perda de amina no sistema que, apesar da perda de MEA ser baixa, com DEA foi aproximadamente 10⁶ vezes menor.

Analisaram-se também os perfis de composição de CO₂ e temperatura das colunas T1/T2 e T3/T4, apresentados nas figuras abaixo.



Figura 106 – DEA: Perfil de Temperatura da Coluna Absorvedora T1/T2



Figura 107 – DEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Líquida da Coluna Absorvedora T1/T2



Figura 108 – DEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Vapor da Coluna Absorvedora T1/T2

A reação de absorção de CO₂ pela amina é exotérmica, então, o aumento de temperatura pode ser um indicador de que a absorção está ocorrendo. Pela Figura 106, pode-se observar que só há uma variação de temperatura significativa entre os estágios 20 e 25. Ainda, analisando-se a Figura 107 e a Figura 108, pode-se concluir que a absorção é feita quase que por completa entre os estágios 10 e 25, sendo que até o estágio 20 as concentrações são muito menores que as dos estágios 20 a 25, o que explica o fato de só ocorrer variações de temperatura significativas entre os estágios 20 e 25. Pode-se concluir que essa absorção poderia ser feita com apenas três seções de recheio ao invés de quatro.



Figura 109 – DEA: Perfil de Temperatura da Coluna Regeneradora T3/T4



Figura 110 – DEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Líquida na Coluna Regeneradora

T3/T4



Figura 111 – DEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Vapor da Coluna Regeneradora T3/T4

A grande diferença de temperatura entre os estágios zero e 1, apresentada na Figura 109, deve-se ao fato de que o estágio zero é o condensador e o estágio 1 é a entrada da carga, que está mais fria que o fluido dentro da coluna. Pela Figura 110, pode-se observar que há uma maior variação da composição entre os estágios 1 e 8 e que a partir do estágio 9 ocorre apenas uma pequena variação.

A Figura 111 mostra que a fase vapor está mais rica em CO₂ quanto mais afastada do refervedor (estágio 26). Nesse caso, pode-se concluir que não se precisaria utilizar todas as quatro seções de recheio, porém, o resultado poderia não ser tão bom quanto 96,58% de remoção do CO₂.

5.1.1.Variação da Pressão na Absorvedora

Variou-se a pressão na absorvedora de 5 a 50 bara, com intervalos de 1 bar. Lembrando que, a pressões menores que 10 bara, o *flash* antes do trocador de calor E4 é feito a 5 bara e, a pressões maiores ou iguais a 10 bara, o *flash* é feito a 10 bara. Com os valores obtidos na simulação construíram-se os gráficos abaixo.



Figura 112 – DEA: Absorção Total de CO2 x Pressão na Absorvedora

Segundo a Figura 112, a baixas pressões o sistema já alcança altas taxas de absorção de CO₂, não sofrendo, assim, uma variação muito grande. Portanto, esse sistema funcionaria bem em termos de absorção também em baixas pressões.



Figura 113 – DEA: Gráfico de Mol de CO₂ / Mol de DEA na Solução Rica x Pressão na Absorvedora

Através da Figura 113, a variação da pressão e o conseqüente aumento da absorção não tiraram a solução da faixa operacional aceitável de 0,4 mol de CO₂ por mol de DEA, descrita no Capítulo 1. Portanto, a corrosividade da solução de trabalho não excedeu o limite de boas práticas. A solução de DEA

pode ter concentração de até 35% em peso, o que reduziria a razão de mol de CO₂ por mol de DEA na solução rica.



Figura 114 – DEA: Máxima Inundação na Absorvedora x Pressão na Absorvedora

A inundação da coluna absorvedora não sofre grandes alterações, como demonstrado na Figura 114. Esse valor não chega próximo dos valores máximos aceitos pelas boas práticas, 40-60% de inundação, devido à baixa vazão de gás.

5.1.2. Variação de Calor no Refervedor

Variou-se o calor cedido no refervedor E3 da coluna regeneradora entre 16 e 40 kW, com intervalos de 0,5 kW. Com os valores obtidos nas simulações, obteve-se os gráficos abaixo.



Figura 115 – DEA: CO₂ Eliminado na Regeneradora x Calor do Refervedor

A regeneração da solução de DEA, como pode ser observada na Figura 115, é alta tanto a 16 kW quanto a 40 kW, o que indica que esse parâmetro poderia ser variado a partir de valores inferiores a 16 kW, porém, para propósito de comparação, essa variação não seria válida. A alta regeneração a baixos custos energéticos é uma grande vantagem do uso de DEA ao invés de MEA.



Figura 116 – DEA: Máxima Inundação na Regeneradora x Calor do Refervedor

O aumento do calor cedido no refervedor provoca uma maior geração de vapor na coluna regeneradora. Dessa maneira, mais líquido é arrastado para o

topo, o que ocasiona o crescimento da máxima inundação da coluna, como demonstrado na Figura 116.



Figura 117 - DEA: Composição de Topo da Regeneradora x Calor do Refervedor





O aumento do calor cedido no refervedor não aumenta significativamente a eliminação do CO_2 na coluna regeneradora, como exibido na Figura 115. Portanto, o aumento do calor do refervedor concentra o produto de topo em termos de H₂O (Figura 117) e o produto de fundo em DEA (Figura 118).

5.2. MDEA

As informações das correntes encontram-se na Tabela 25 e na Tabela 26 as variáveis importantes a serem observadas.

Corrente	Temperatura (ºC)	Pressão (bara)	Vazão mássica (kg/h)	Fração mássica CH ₄	Fração mássica CO ₂	Fração mássica H ₂ O	Fração mássica DEA
[1]	25,0	50,0	26,9	0,7664	0,2336	0,0000	0,0000
[2]	35,0	50,0	250,0	0,0000	0,0004	0,7996	0,2000
[3]	35,2	50,0	23,0	0,8906	0,1078	0,0016	0,0000
[4]	39,6	50,0	253,9	0,0006	0,0154	0,7871	0,1969
[5]	39,6	10,0	253,9	0,0006	0,0154	0,7871	0,1969
[6]	36,8	50,0	22,9	0,8920	0,1080	0,0000	0,0000
[7]	35,2	50,0	0,037	0,0000	0,0000	0,9995	0,0005
[8]	35,2	1,0	0,037	0,0000	0,0000	0,9995	0,0005
[9]	39,6	10,0	0,120	0,9881	0,0038	0,0081	0,0000
[10]	39,6	10,0	253,8	0,0001	0,0154	0,7875	0,1970
[11]	90,0	9,9	253,8	0,0001	0,0154	0,7875	0,1970
[12A]	89,9	2,0	253,8	0,0001	0,0154	0,7875	0,1970
[13]	115,2	2,0	13,1	0,0028	0,2894	0,7078	0,0000
[14]	120,9	2,0	240,7	0,0000	0,0004	0,7918	0,2078
[15]	70,4	1,9	240,7	0,0000	0,0004	0,7918	0,2078
[16]	35,0	1,0	0,037	0,0000	0,0000	0,9995	0,0005
[17]	25,0	1,0	9,3	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
[18]	68,6	1,0	250,0	0,0000	0,0004	0,7996	0,2000
[19]	33,3	0,9	250,0	0,0000	0,0004	0,7996	0,2000

Tabela 25 – MDEA: Sumário de Correntes

Tabela 26 - MDEA: Análise de Resultados

	Valor			
Abso	rção Total de CO ₂ (%)	61,18		
Mol de CO ₂ /I	Vol de Amina na Solução Rica	0,2113		
Remoção do CO2 I	na Coluna Regeneradora T3/T4 (%)	97,50		
Máx. Inundaç	Máx. Inundação na Absorvedora T1/T2 (%)			
Máx. Inundaçã	Máx. Inundação na Regeneradora T3/T4 (%)			
	Água de Resfriamento	915,1		
Consumo de Utilidades (kg/h)	Água Gelada	204,0		
	Fluido Térmico	857,9		
Pe	0,7552			
P	erda de Amina (%)	1,50E-04		

Efl	13,3	
	W3	23,0
	W5	4,2
Consumo Energético (kW)	C1	3,8
	B4	0,4
	B7	0,1
	B8	0,007
	В9	0,023
Consur	31,6	
Calor	r para o Ambiente (kW)	20,6

As correntes da Tabela 25 estão no fluxograma da Figura 17.

Pode-se observar que, de acordo com os resultados da simulação expostos na Tabela 26, a absorção do CO₂ pela MDEA é baixa (61,18%) em relação à MEA e DEA (100% e 99,90%, respectivamente). Essa baixa absorção é explicada pelo fato da MDEA ser uma amina terciária e, portanto, possuir uma cinética de reação lenta para absorção do CO₂.

A composição da corrente de gás pobre (corrente 6) segundo a Tabela 25, é composta de 10,78% de CO₂ em base mássica, que em base molar equivale a 4,226%. Portanto, a especificação do produto não foi atingida, pois a corrente de gás tratado está com concentração de CO₂ acima da desejada (4% molar). A MDEA absorve melhor o H₂S então, quando houver interesse de absorver CO₂, é indicado o uso de algum aditivo como a Piperazina ou alguma amina, primária ou secundária, em conjunto.

Devido ao baixo calor de reação da MDEA com o CO₂, a regeneração da solução é muito alta, pois 97,49% do CO₂ é eliminado na coluna de regeneração. Esse mesmo calor elimina somente 59,62% do CO₂ com a solução de MEA nas mesmas condições de operação. Os outros valores não possuem diferenças significativas em comparação a solução de MEA, exceto a perda de amina no sistema, que com MDEA foi aproximadamente 100 vezes menor.



Figura 119 – MDEA: Perfil de Temperatura da Coluna Absorvedora T1/T2



Figura 120 – MDEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Líquida na Coluna Absorvedora T1/T2



Figura 121 – MDEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Vapor da Coluna Absorvedora T1/T2

A reação de absorção do CO₂ pela MDEA possui cinética lenta, portanto, a MDEA precisa de maior tempo de contato com o CO₂ para absorvê-lo. Esse fato explica o porquê do pequeno ganho de composição entre os estágios, apresentado na Figura 120 e na Figura 121. Para essa absorção é necessário o uso de todas as 4 seções de recheio. A diferença de temperatura apresentada na Figura 119 é explicada pelo fato de que, no fundo da coluna (últimos estágios), há maior oferta de CO₂ e, como a reação de absorção é exotérmica, há um pequeno aumento de temperatura.



Figura 122 – MDEA: Perfil de Temperatura da Coluna Regeneradora T3/T4



Figura 123 – MDEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Líquida na Coluna Regeneradora T3/T4



Figura 124 – MDEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Vapor da Coluna Regeneradora T3/T4

Pela Figura 123, pode-se observar que há uma variação maior da composição entre os estágios 1 e 12 e a partir do estágio 13 apenas uma pequena variação. A Figura 124 mostra que a fase vapor está mais rica em CO₂ quanto mais longe do refervedor (estágio 26). Nesse caso, pode-se concluir que não há necessidade de utilizar todas as quatro seções de recheio,

porém, o resultado poderia não ser tão bom quanto 97,50% de remoção do CO₂.

5.2.1. Variação de Pressão na Absorvedora

Variou-se a pressão na absorvedora de 5 a 50 bara, com intervalos de 1 bar. Lembrando que, a pressões menores que 10 bara, o *flash* antes do trocador de calor E4 é feito a 5 bara e, a pressões maiores ou iguais a 10 bara, o *flash* é feito a 10 bara. Com os valores obtidos na simulação construiu-se os gráficos abaixo.



Figura 125 – MDEA: Absorção Total de CO2 x Pressão na Absorvedora

Segundo a Figura 125, a pressões reduzidas o sistema alcança baixas taxas de absorção de CO₂. No entanto, o aumento da pressão eleva a absorção de CO₂ consideravelmente. Desta forma, a pressão tem grande influência no rendimento do sistema, portanto, altas pressões são recomendadas para uma maior absorção de CO₂.



Figura 126 – MDEA: Gráfico de Mol de CO₂ / Mol de MDEA na Solução Rica x Pressão na Absorvedora

Segundo a Figura 126, a variação da pressão e o consequente aumento da absorção não tiraram a solução da faixa operacional aceitável de 0,45 mol de CO₂ por mol de MDEA. Portanto, a corrosividade da solução de trabalho não excedeu o limite de boas práticas. A solução de MDEA pode ter concentração de até 65% em peso, o que reduziria a razão de mol de CO₂ por mol de DEA na solução rica.



Figura 127 - MDEA: Máxima Inundação na Absorvedora x Pressão na Absorvedora

A inundação da coluna absorvedora não sofre grandes alterações, como demonstrado na Figura 127. Seu valor é muito baixo em relação ao máximo

aceito pelas boas práticas (40-60% de inundação), devido à baixa vazão de gás.

5.2.2. Variação de Calor no Refervedor

Variou-se o calor cedido no refervedor E3 da coluna regeneradora entre 16 e 40 kW, com intervalos de 0,5 kW. Com os valores obtidos nas simulações, construiu-se os gráficos abaixo.



Figura 128 – MDEA: CO2 Eliminado na Regeneradora x Calor do Refervedor

A regeneração da solução de MDEA, como pode ser observada na Figura 128, é alta tanto a 16 kW quanto a 40 kW, o que indica que esse parâmetro poderia ser variado a partir de valores inferiores a 16 kW. A alta regeneração a baixos custos energéticos é uma grande vantagem do uso de MDEA ao invés de MEA.



Figura 129 – MDEA: Máxima Inundação na Regeneradora x Calor do Refervedor

Com o aumento do calor cedido no refervedor, mais vapor é gerado na coluna regeneradora. Dessa maneira, o vapor consegue arrastar mais líquido para o topo, provocando, então, o crescimento da máxima inundação da coluna, como demonstrado na Figura 129.



Figura 130 - MDEA: Composição de Topo da Regeneradora x Calor do Refervedor



Figura 131 – MDEA: Composição de Fundo da Regeneradora x Calor do Refervedor

O aumento do calor cedido no refervedor não aumenta significativamente a eliminação do CO_2 na coluna regeneradora, como exibido na Figura 128. Portanto, o aumento do calor do refervedor concentra o produto de topo em termos de H₂O (Figura 130) e o produto de fundo em MDEA (Figura 131).

5.3. MEA + MDEA

As informações das correntes encontram-se na Tabela 27 e as variáveis observadas na Tabela 28.

Corrente	Temperatura (ºC)	Pressão (bara)	Vazão mássica (kg/h)	Fração mássica CH ₄	Fração mássica CO ₂	Fração mássica H ₂ O	Fração mássica MEA	Fração mássica MDEA
[1]	25,0	50,0	26,9	0,7664	0,2336	0,0000	0,0000	0,0000
[2]	35,0	50,0	250,0	0,0000	0,0050	0,7951	0,0999	0,1000
[3]	35,1	50,0	20,5	0,9984	0,0000	0,0016	0,0000	0,0000
[4]	44,0	50,0	256,4	0,0006	0,0294	0,7751	0,0974	0,0975
[5]	44,0	10,0	256,4	0,0006	0,0294	0,7751	0,0974	0,0975
[6]	36,6	50,0	20,5	1,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
[7]	35,2	50,0	0,034	0,0000	0,0000	0,9952	0,0045	0,0003
[8]	35,2	1,0	0,034	0,0000	0,0000	0,9952	0,0045	0,0003
[9]	44,0	10,0	0,123	0,9896	0,0005	0,0099	0,0000	0,0000
[10]	44,0	10,0	256,3	0,0001	0,0294	0,7755	0,0974	0,0975

Tabela 27 – MEA & MDEA: Sumário de Correntes

Universidade Federal do Rio de Janeiro | 129

Planta Piloto de Aminas para Separação de CO₂ de Gás Natural

[11]	90,0	9,9	256,3	0,0001	0,0294	0,7755	0,0974	0,0975
[12A]	90,0	2,0	256,3	0,0001	0,0294	0,7755	0,0974	0,0975
[13]	111,0	2,0	14,0	0,0025	0,4501	0,5468	0,0006	0,0000
[14]	121,3	2,0	242,3	0,0000	0,0051	0,7887	0,1030	0,1032
[15]	75,3	1,9	242,3	0,0000	0,0051	0,7887	0,1030	0,1032
[16]	35,0	1,0	0,034	0,0000	0,0000	0,9952	0,0045	0,0003
[17]	25,0	1,0	7,7	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
[18]	73,7	1,0	250,0	0,0000	0,0050	0,7952	0,0998	0,1000
[19]	33,3	0,9	250,0	0,0000	0,0050	0,7952	0,0998	0,1000

Tabela 28 – MEA & MDEA: Resultados

	Valor				
Abso	100,00				
Mol de CO ₂ /	Mol de Amina na Solução Rica	0,2771			
Remoção do CO2	na Coluna Regeneradora T3/T4 (%)	83,56			
Máx. Inunda	ção na Absorvedora T1/T2 (%)	1,01			
Máx. Inundaç	ão na Regeneradora T3/T4 (%)	9,62			
	Água de Resfriamento	979,4			
Consumo de Utilidades (kg/h)	Água Gelada	204,0			
	Fluido Térmico	857,8			
P	0,7636				
P	1,77E-02				
Efl	14,1				
	W3	23,0			
	W5	4,2			
2	C1	3,8			
Consumo Energético (kW)	B4	0,4			
()	B7	0,1			
	B8	0,007			
	В9	0,023			
Consur	Consumo Energético Total (kW)				
Calor	21,8				

Como observado no estudo dos casos base, a MEA possui uma alta absorção de CO₂ e na combinação da MEA com MDEA obteram-se os mesmos resultados para esse parâmetro, estando o produto dentro da especificação de 4% molar (ou 10,26% mássico, Tabela 27) de CO₂. A menor concentração de MEA, de 10% em massa, continuou garantindo a alta absorção do CO₂.
As vantagens da adição de MDEA à solução de MEA são a redução da corrosividade da solução e também a maior regeneração do solvente, pois a remoção de CO₂ na coluna regeneradora foi maior do que a quando a solução continha somente a MEA. Para melhorar a operação da coluna em termos de circulação de solvente, corrosividade e consumo energético sugere-se o uso de menores concentrações de MEA e maiores de MDEA. A MEA deverá ser adicionada para ajustar a composição do gás pobre de acordo com a especificação desejada.



Figura 132 – MEA & MDEA: Perfil de Temperatura da Coluna Absorvedora T1/T2



Figura 133 – MEA & MDEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Líquida na Coluna Absorvedora T1/T2



Figura 134 – MEA & MDEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Vapor da Coluna Absorvedora T1/T2

A presença de MEA faz com que a absorção seja muito mais eficaz, pois sua reação de absorção do CO₂ é mais rápida que a da MDEA. Isso faz com que a maior parte da absorção seja feita em poucos estágios, 18 a 25 (Figura 134). A variação de temperatura ocorre apenas nos últimos estágios (Figura 132), o que confirma o fato anterior. Para essa absorção pode-se utilizar apenas três, ou até somente duas, seções de recheio e obter excelentes resultados.







Figura 136 – MEA & MDEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Líquida na Coluna Regeneradora T3/T4



Figura 137 – MEA & MDEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Vapor da Coluna Regeneradora T3/T4

Pela Figura 136, pode-se observar que há uma variação maior da composição entre os estágios 1 e 15 e que, a partir do estágio 16, ocorre apenas uma pequena variação. A Figura 137 mostra que a fase vapor está mais rica em CO₂ quanto mais afastada do refervedor (estágio 26). Nesse caso, recomenda-se utilizar todas as quatro seções de recheio, pois a energia necessária para remover o CO₂ da MEA é maior que a da MDEA.

5.3.1. Variação de Pressão na Absorvedora

Variou-se a pressão na absorvedora de 5 a 50 bara, com intervalos de 1 bar. Lembrando que a pressões menores que 10 bara o *flash* antes do trocador de calor E4 é feito a 5 bara e a pressões maiores ou iguais a 10 bara o *flash* é feito a 10 bara. Os resultados obtidos estão apresentados nas figuras abaixo.





Devido à presença de MEA, principalmente, a absorção de CO₂ foi muito elevada tanto a baixas pressões quanto a altas, como apresentado na Figura 138. Não há um aumento significativo da absorção em toda a faixa de pressão, portanto, observa-se que poderia ser utilizada uma menor vazão de solvente ou menores concentrações de MEA e, mesmo assim, conseguir ótimos resultados.



Figura 139 – MEA & MDEA: Gráfico de Mol de CO₂ / Mol Amina Total na Solução Rica x Pressão na Absorvedora

A Figura 139 mostra que a maior razão de mol de gás acido por mol de Amina Total na solução rica foi de 0,277. Para o caso de misturas de aminas, não existem, na literatura, valores limites para a razão de mol de CO₂ por mol de amina. Então, julgou-se esse valor como aceitável por ele estar abaixo dos limites impostos para a MEA e para a MDEA individualmente, 0,35 e 0,45, respectivamente. Desta forma, pode-se considerar que a solução opera com corrosividade dentro dos limites aceitáveis.



Figura 140 - MEA & MDEA: Máxima Inundação na Absorvedora x Pressão na Absorvedora

Segundo a Figura 140, a inundação da coluna absorvedora não sofreu alterações, no entanto, deveria ter alguma variação, pois, separadamente, as soluções de amina com apenas um componente tiveram uma diferença na inundação na faixa de 5 a 50 bara. Esse valor pode ser efeito da ausência de um melhor modelo para a mistura de 2 aminas na mesma solução.

5.3.2. Variação do Calor no Refervedor

Variou-se o calor cedido no refervedor E3 da coluna regeneradora entre 16 e 40 kW, com intervalos de 0,5 kW. Com os valores obtidos nas simulações, construiu-se os gráficos abaixo





A regeneração da solução de MEA com MDEA é intermediária aos valores encontrados para solução com apenas uma amina em sua composição. A MEA precisa de mais energia para quebrar a reação de absorção do CO₂ e a MDEA de menos energia, portanto, a Figura 141 mostra exatamente o comportamento esperado, uma eliminação de CO₂ intermediária às encontradas nas soluções contendo apenas uma das aminas em estudo. A presença de MEA aumenta a demanda energética para obtenção de MEA,

ou menor circulação de solvente, pode ser solução para melhorar o desempenho da coluna em termos de eliminação de CO₂ por kW do refervedor.



Figura 142 – MEA & MDEA: Máxima Inundação na Regeneradora x Calor do Refervedor

A inundação da Coluna T3/T4, representada na Figura 142, está abaixo dos limites das boas práticas (40-60%). A baixa vazão de gás na coluna explica este fato. Ao contrário da coluna absorvedora, a coluna regeneradora obteve um comportamento esperado, sendo o aumento da máxima inundação proporcional ao aumento do calor do refervedor. Isso devido ao fato do calor no refervedor ser o gerador de vapor na coluna, portanto, quanto maior o calor, maior a vazão de gás na coluna.









O aumento do calor cedido no refervedor aumenta a eliminação do CO₂ na coluna regeneradora (Figura 141). Porém, há também o aumento da perda de água que, por estar em maiores quantidades na solução, supera a perda de CO₂. Portanto, é possível observar na Figura 143 que com o aumento do calor do refervedor, há um aumento da concentração de água e uma consequente diminuição da concentração de CO₂ no gás de topo. Dessa maneira, a corrente de fundo é concentrada em termos de MEA e MDEA com o aumento do calor. A MEA apresenta maior perda que a MDEA, por isso há uma pequena diferença entre as concentrações de amina.

5.4. DEA + MDEA

As informações das correntes estão listadas na Tabela 29 e as variáveis importantes observadas estão na Tabela 30.

Corrente	Temperatura (ºC)	Pressão (bara)	Vazão mássica (kg/h)	Fração mássica CH4	Fração mássica CO ₂	Fração mássica H ₂ O	Fração mássica DEA	Fração mássica MDEA
[1]	25,0	50,0	26,9	0,7664	0,2336	0,0000	0,0000	0,0000
[2]	35,0	50,0	250,0	0,0000	0,0005	0,7995	0,1000	0,1000
[3]	35,1	50,0	20,5	0,9971	0,0012	0,0017	0,0000	0,0000
[4]	42,8	50,0	256,4	0,0006	0,0249	0,7795	0,0975	0,0975
[5]	42,8	10,0	256,4	0,0006	0,0249	0,7795	0,0975	0,0975
[6]	36,6	50,0	20,5	0,9988	0,0012	0,0000	0,0000	0,0000
[7]	35,2	50,0	0,034	0,0000	0,0000	0,9997	0,0000	0,0003
[8]	35,2	1,0	0,034	0,0000	0,0000	0,9997	0,0000	0,0003
[9]	42,8	10,0	0,121	0,9799	0,0107	0,0094	0,0000	0,0000
[10]	42,8	10,0	256,3	0,0001	0,0249	0,7798	0,0976	0,0976
[11]	90,0	9,9	256,3	0,0001	0,0249	0,7798	0,0976	0,0976
[12A]	89,8	2,0	256,3	0,0001	0,0249	0,7798	0,0976	0,0976
[13]	111,4	2,0	14,3	0,0025	0,4375	0,5600	0,0000	0,0000
[14]	121,0	2,0	241,9	0,0000	0,0005	0,7929	0,1033	0,1033
[15]	73,8	1,9	241,9	0,0000	0,0005	0,7929	0,1033	0,1033
[16]	35,0	1,0	0,034	0,0000	0,0000	0,9997	0,0000	0,0003
[17]	25,0	1,0	8,1	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
[18]	72,2	1,0	250,0	0,0000	0,0004	0,7996	0,1000	0,1000
[19]	33,3	0,9	250,0	0,0000	0,0004	0,7996	0,1000	0,1000

Tabela 29 – DEA & MDEA: Sumário de Correntes

Tabela 30 - DEA & MDEA: Resultados

	Valor				
Abso	99,62				
Mol de CO ₂ /	0,3243				
Remoção do CO ₂	Remoção do CO2 na Coluna Regeneradora T3/T4 (%)				
Máx. Inunda	ção na Absorvedora T1/T2 (%)	1,02			
Máx. Inundaç	ão na Regeneradora T3/T4 (%)	9,70			
_	Água de Resfriamento	964,4			
Consumo de Litilidades (kg/h)	Água Gelada	204,0			
	Fluido Térmico	857,9			
P	0,7468				
P	Perda de Amina (%)				
Efl	14,5				
	W3	23,0			
	W5	4,2			
	C1	3,8			
Consumo Energético (kW)	B4	0,4			
	В7	0,1			
	B8	0,007			
	B9	0,023			

Planta Piloto de Aminas para Separação de CO₂ de Gás Natural

Consumo Energético Total (kW)	31,6
Calor para o Ambiente (kW)	21,5

A DEA possui alta absorção de CO₂ e, por esse motivo, a absorção total de CO₂ foi quase igual à absorção obtida nas mesmas condições da operação com apenas DEA em 20% p/p, o que ratifica a necessidade de baixa taxa de circulação de solvente para essa amina.

A alta absorção do CO₂ deixou o produto dentro das especificações, pois a corrente 6 (Tabela 29), possui apenas 0,12% de CO₂ em base mássica, e a especificação exige um máximo de 10,26% em base mássica, o equivalente a 4% em base molar.

Tanto a DEA quanto a MDEA possuem menor energia de ligação com CO₂ do que a MEA. Portanto, a regeneração da solução é maior, como observado na Tabela 30. Este fato possibilita a operação da planta com menor custo energético na coluna de regeneração, sem abrir mão de uma alta eliminação do CO₂ da solução de amina rica.

As aminas DEA e MDEA podem trabalhar com concentrações de CO₂ maiores que a MEA e, portanto, podem ser utilizadas com menores taxas de circulação de solvente. O valor de 0,3243 mols de CO₂ por mols de amina na solução rica está abaixo dos limites aceitáveis para DEA, que é de 0,40, e para MDEA, que é de 0,45. Isso torna a solução menos corrosiva, o que diminui o custo de manutenção e reposição de equipamentos e tubulações da planta.



Figura 145 – DEA & MDEA: Perfil de Temperatura da Coluna Absorvedora T1/T2



Figura 146 – DEA & MDEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Líquida na Coluna Absorvedora T1/T2



Figura 147 – DEA & MDEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Vapor da Coluna Absorvedora T1/T2

A presença de DEA faz com que a absorção seja muito mais eficaz, pois sua reação de absorção do CO₂ é mais rápida que a da MDEA. Isso faz com que a maior parte da absorção seja feita em poucos estágios, 15 a 25, como apresentado na Figura 147. A variação de temperatura (Figura 145) apenas nos últimos estágios confirma o fato anterior. Para essa absorção poder-se-ia utilizar apenas 3 seções de recheio e obter-se excelentes resultados.



Figura 148 – DEA & MDEA: Perfil de Temperatura da Coluna Regeneradora T3/T4



Figura 149 – DEA & MDEA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Líquida na Coluna Regeneradora T3/T4



Figura 150 – DEA & MDEA: Perfil de Composição de CO₂ na fase vapor da Coluna Regeneradora T3/T4

Pela Figura 149, pode-se observar que há uma variação maior da composição entre os estágios 1 e 8 e que, a partir do estágio 16, apenas ocorre uma pequena variação. A Figura 150 mostra que a fase vapor está mais rica em CO_2 quanto mais longe do refervedor (estágio 26). Nesse caso, pode-se utilizar 3 seções de recheio e, ainda assim, obter-se excelentes resultados. O uso de menor energia no refervedor também é aconselhável, pois o calor de reação da DEA com o CO_2 não é alto como o da MEA.

5.4.1. Variação da Pressão na Absorvedora

Variou-se a pressão na absorvedora de 5 a 50 bara, com intervalos de 1 bar. Lembrando que a pressões menores que 10 bara o *flash* antes do trocador de calor E4 é feito a 5 bara e a pressões maiores ou iguais a 10 bara o *flash* é feito a 10 bara. Com os valores obtidos na simulação construiu-se os gráficos abaixo.



Figura 151 – DEA & MDEA: Absorção Total de CO₂ x Pressão na Absorvedora

Pode se observar que, mesmo em baixas pressões, a solução absorve a maior parte do CO₂, como visto na Figura 151, deixando o produto sempre dentro das especificações. Isso se deve a presença de DEA que, por ser uma amina secundária, tem uma cinética mais rápida para a absorção do CO₂ do que a MDEA. A solução contendo apenas MDEA, como vista no item 5.2, não atinge as especificações do produto, portanto, a adição de outra amina ou aditivo, torna-se necessária para restrições mais rígidas em relação à concentração de CO₂.



Figura 152 – DEA & MDEA: Mol de CO₂ / Mol de Amina Total na Solução Rica x Pressão na Absorvedora

A solução combinada de DEA e MDEA respeita o limite da concentração de CO₂ na solução rica, como pode ser visto na Figura 152, em toda a faixa de pressão, estando sempre abaixo dos valores de 0,40 e 0,45, valores esses referentes às concentrações molares máximas de CO₂ para mols de DEA e MDEA, respectivamente.





Segundo a Figura 153, a inundação da coluna absorvedora não sofreu alterações, no entanto, deveria ter alguma variação, pois, separadamente, as soluções de amina com apenas um componente tiveram uma diferença na inundação na faixa de 5 a 50 bara. Esse comportamento pode ser efeito da ausência de um melhor modelo para a mistura de duas aminas na mesma solução.

5.4.2. Variação de Calor no Refervedor

Variou-se o calor cedido no refervedor E3 da coluna regeneradora entre 16 e 40 kW, com intervalos de 0,5 kW. Com os valores obtidos nas simulações, construiu-se os gráficos abaixo.



Figura 154 – DEA & MDEA: CO_2 Eliminado na Regeneradora x Calor do Refervedor

A regeneração da solução combinada de DEA e MDEA, como pode ser observada na Figura 154, é alta tanto a 16 kW quanto a 40 kW, desta forma, esse parâmetro poderia ser variado a partir de valores inferiores a 16 kW. Porém, para propósito de comparação, não seria válida essa variação.

As faixas de 22 a 25 e 30 a 33 kW apresentam erros de convergência no simulador, por isso há uma pequena oscilação nos respectivos pontos em questão na Figura 154. A alta regeneração a baixos custos energéticos é uma grande vantagem do uso de DEA e MDEA ao invés de MEA.





A inundação da Coluna T3/T4, representada na Figura 155, está dentro dos limites das boas práticas (40-60%), devido à baixa vazão de gás na coluna. O cálculo da máxima inundação da regeneradora não apresentou o erro de simulação como no caso da absorvedora, apresentado na Figura 153.



Figura 156 - DEA & MDEA: Composição de Topo da Regeneradora x Calor do Refervedor





A coluna regeneradora já apresenta altas taxas de remoção de CO₂ a 16 kW, então o que se observa na Figura 156 é uma perda de H₂O cada vez maior sem um ganho expressivo na quantidade de CO₂ removido. Portanto, a solução de fundo, como apresentada na Figura 157, fica cada vez mais concentrada em termos de DEA e MDEA, pois há uma perda de água proporcional ao aumento do calor no refervedor.

5.5. DIPA

As informações das correntes estão listadas na Tabela 31 e as variáveis importantes observadas estão na Tabela 32.

Corrente	Temperatura (ºC)	Pressão (bara)	Vazão mássica (kg/h)	Fração mássica CH4	Fração mássica CO ₂	Fração mássica H ₂ O	Fração mássica DIPA
[1]	25,0	50,0	26,9	0,7664	0,2336	0,0000	0,0000
[2]	35,0	50,0	250,0	0,0000	0,0000	0,8000	0,2000
[3]	35,2	50,0	20,6	0,9956	0,0027	0,0017	0,0000
[4]	44,7	50,0	256,3	0,0006	0,0243	0,7801	0,1951
[5]	44,7	10,0	256,3	0,0006	0,0243	0,7801	0,1951
[6]	36,7	50,0	20,5	0,9973	0,0027	0,0000	0,0000
[7]	35,2	50,0	0,034	0,0000	0,0000	0,9996	0,0004
[8]	35,2	1,0	0,034	0,0000	0,0000	0,9996	0,0004

Tabela 31 - DIPA: Sumário de Correntes

Planta Piloto de Aminas para Separação de CO₂ de Gás Natural

[9]	44,7	10,0	0,149	0,7895	0,2012	0,0092	0,0000
[10]	44,7	10,0	256,2	0,0001	0,0242	0,7805	0,1952
[11]	90,0	9,9	256,2	0,0001	0,0242	0,7805	0,1952
[12A]	85,0	2,0	256,2	0,0001	0,0242	0,7805	0,1952
[13]	111,2	2,0	14,0	0,0023	0,4423	0,5554	0,0000
[14]	120,8	2,0	242,2	0,0000	0,0001	0,7935	0,2064
[15]	75,4	1,9	242,2	0,0000	0,0001	0,7935	0,2064
[16]	35,0	1,0	0,034	0,0000	0,0000	0,9996	0,0004
[17]	25,0	1,0	7,7	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
[18]	73,7	1,0	250,0	0,0000	0,0001	0,7999	0,2000
[19]	33,3	0,9	250,0	0,0000	0,0001	0,7999	0,2000

	Valor	
Abso	99,11	
Mol de CO ₂ /	0,3769	
Remoção do CO2	na Coluna Regeneradora T3/T4 (%)	99,69
Máx. Inunda	ção na Absorvedora T1/T2 (%)	1,01
Máx. Inundaç	ão na Regeneradora T3/T4 (%)	9,55
. .	Água de Resfriamento	978,2
Consumo de Utilidades (kg/h)	Água Gelada	204,0
	Fluido Térmico	857,9
P	0,7263	
P	6,78E-05	
Efl	14,1	
	W3	23,0
	W5	4,2
	C1	3,8
Consumo Energético (kW)	B4	0,5
	B7	0,1
	B8	0,007
	В9	0,023
Consur	31,6	
Calor	21,7	

As correntes da Tabela 31 estão no fluxograma da Figura 17.

De acordo com a Tabela 32, pode-se observar que a absorção do CO₂ pela DIPA é alta (99,91%), sendo quase igual à da DEA que apresentou 99,90% de absorção do CO₂. A corrente de gás pobre tem em sua composição 0,27% de CO₂ em base mássica, cujo valor em base molar é equivalente a 0,10%, o que demonstra que a especificação do produto foi atingida, pois a corrente de gás tratado contém menos que 4% molar de CO₂.

A DIPA, assim como a MDEA e a DEA, possui uma alta regeneração da solução, igual a 99,69% de CO₂ eliminado na coluna de regeneração. Os outros parâmetros, e.g., consumo energético, não possuem diferenças significativas em comparação com as outras soluções de amina. A grande desvantagem da DIPA está no custo associado ao licenciamento do seu uso, o que torna a utilização de outro tipo de amina mais atrativa no caso onde o interesse é a absorção de CO₂.



Figura 158 – DIPA: Perfil de Temperatura da Coluna Absorvedora T1/T2



Figura 159 – DIPA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Líquida na Coluna Absorvedora T1/T2



Figura 160 – DIPA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Vapor da Coluna Absorvedora T1/T2

A DIPA é uma amina secundária e possui alta absorção do CO₂ (Tabela 32) como a DEA. A concentração de CO₂ entre os estágios 1 e 10 é bem baixa, sofrendo apenas uma pequena alteração entre um estágio e outro. Ou seja, o gás está pobre em CO₂ bem antes de chegar ao topo da coluna, como visto na Figura 160. Entre os estágios 16 e 25 ocorre a maior absorção de CO₂, o que reflete na temperatura da coluna que, como vista na Figura 158, possui grande variação apenas nos últimos estágios (fundo da coluna). Portanto, para o uso

da DIPA, poderia-se utilizar 3 seções de recheio, sem abrir mão de uma boa absorção de CO₂.



Figura 161 – DIPA: Perfil de Temperatura da Coluna Regeneradora T3/T4





T3/T4



Figura 163 – DIPA: Perfil de Composição de CO₂ na Fase Vapor na Coluna Regeneradora T3/T4

Através da Figura 162 observa-se que a composição de CO₂ reduz quase totalmente entre os estágios 1 e 10. Na Figura 163 nota-se que o vapor está quase isento de CO₂ a partir do estágio 10, comprovando então a eficiência da regeneração da solução. Portanto, para a regeneração da solução de DIPA, pode-se utilizar 2 ou 3 seções de recheio, sem abrir mão de bons resultados. Uma segunda alternativa pode ser a redução do calor do refervedor.

5.5.1. Variação da Pressão na Absorvedora

Variou-se a pressão na absorvedora de 5 a 50 bara, com intervalos de 1 bar. Lembrando que a pressões menores que 10 bara o *flash* antes do trocador de calor E4 é feito a 5 bara e a pressões maiores ou iguais a 10 bara o *flash* é feito a 10 bara. Com os valores obtidos na simulação construiu-se os gráficos abaixo.



Figura 164 – DIPA: Absorção Total de CO2 x Pressão na Absorvedora

Assim como a MDEA, a DIPA sofre grande aumento na absorção de CO₂ conforme o aumento da pressão na absorvedora, como demonstrado na Figura 164. Porém, não há um aumento significativo da absorção na faixa de 30 a 50 bara.



Figura 165 – DIPA: Gráfico de Mol de CO₂ / Mol de DEA na Solução Rica x Pressão na Absorvedora

Segundo a Figura 165, a maior razão de mol de gás acido por mol de DIPA na solução rica foi de 0,38. Esse valor é menor que os de alguns casos de operação conhecidos, porém, sua corrosividade pode estar acima do limite

aceitável. A maior concentração de DIPA na solução ou uma circulação maior de solução poderia solucionar esse possível problema de corrosividade.



Figura 166 – DIPA: Máxima Inundação na Absorvedora x Pressão na Absorvedora

A inundação da coluna absorvedora não sofre grandes alterações, como demonstrado na Figura 166. Esse valor está muito abaixo dos valores máximos aceitos pelas boas práticas (40-60% de inundação), devido à baixa vazão de gás.

5.5.2. Variação de Calor no refervedor

Variou-se o calor cedido no refervedor E3 da coluna regeneradora entre 16 e 40 kW, com intervalos de 0,5 kW. Com os valores obtidos nas simulações, construiu-se os gráficos abaixo.



Figura 167 – DIPA: CO₂ Eliminado na Regeneradora x Calor do Refervedor

A regeneração da solução de DIPA, como pode ser observada na Figura 167, é alta tanto a 16 kW quanto a 40 kW, o que indica que esse parâmetro poderia ser variado a partir de valores inferiores a 16 kW. As faixas de 20 a 22 e 38,5 a 40 kW apresentam erros de convergência no simulador, por isso há uma pequena oscilação nos respectivos pontos em questão na Figura 167. A alta regeneração a baixos custos energéticos é uma grande vantagem do uso de DIPA ao invés de MEA.



Figura 168 - DIPA: Máxima Inundação na Regeneradora x Calor do Refervedor

A inundação da Coluna T3/T4, representada na Figura 168, está dentro dos limites das boas práticas (40-60%). A baixa vazão de gás na coluna explica esse fato.



Figura 169 – DIPA: Composição de Topo da Regeneradora x Calor do Refervedor





O aumento do calor cedido no refervedor não aumenta significativamente a eliminação do CO_2 na coluna regeneradora (Figura 167). Portanto, o aumento do calor do refervedor concentra o produto de topo em termos de H₂O (Figura 169) e o produto de fundo em DIPA (Figura 170).

6. CONCLUSÃO

As plantas de aminas para separação de CO₂ de gás natural são de grande importância atualmente, tendo em vista as cada vez mais rígidas restrições em relação às emissões de gases do efeito estufa. A possibilidade de se operar com pouca necessidade de *make-up* torna essa tecnologia muito competitiva dentre as alternativas no mercado. A construção da planta piloto será de grande benefício para a indústria frente aos grandes desafios do présal e do desconhecimento de melhores modelos termodinâmicos para previsão do comportamento de diferentes tipos de amina.

A simulação do caso de operação normal da planta piloto mostra que as condições definidas trazem resultados que comprovam que o Caso Base 1 é superior ao Caso Base 2 de uma maneira geral. A possibilidade de trabalhar-se com apenas 2 seções de recheio no Caso Base 1 traz consequências positivas, já que poderia ser utilizada apenas 1 coluna de absorção sem perder o excelente resultado, o que reduz os custos de operação. Além disso, pode-se aumentar ainda mais a eficiência da planta se for utilizada uma carga térmica do refervedor um pouco maior, o que traria uma melhora considerável na porcentagem de remoção de CO₂ na coluna regeneradora.

Através do estudo de variação dos parâmetros de operação, foi possível identificar que as pressões das colunas, a vazão de solvente e o calor do refervedor têm grande impacto nas respostas do sistema. Além disso, nota-se que a absorção de CO₂, nas condições analisadas, não sofre grandes impactos em relação aos casos base. Ainda, o Caso Base 2 não é uma boa condição de operação devido à maior corrosividade do solvente no sistema, como foi visto na análise da concentração máxima de gases ácidos na solução rica.

Os resultados obtidos no Capítulo 5 seguiram a tendência atual em relação ao tipo de amina usada no mercado. A DEA conseguiu altas porcentagens de absorção e de regeneração, o que comprova o porquê de ser o tipo de amina mais amplamente utilizada na indústria. O uso de MDEA é geralmente mais escolhido quando o objetivo da planta é absorver H₂S. Porém, quando essa amina é utilizada em um *blend*, é possível obter alta absorção de CO₂ e regeneração do solvente. Portanto, o uso de *blends* deve ser mais

explorado. A DIPA é uma ótima amina para absorção de gases ácidos, e também possui uma alta regeneração do solvente. Porém, o pagamento de licenças pelo processo pode ser uma desvantagem, então o seu uso restringese aos casos onde o interesse é a absorção de COS. A MEA, vista nos casos base, é uma amina ainda muito utilizada, pois seu baixo custo e alta absorção de gases ácidos são atrativos. Porém, os custos energéticos e a manutenção de equipamentos a tornam menos atrativa que a DEA. Portanto, o uso de MEA é mais interessante quando esta estiver associada a outra amina, e.g., solução de MEA e MDEA.

Durante a realização do projeto surgiram propostas para futuros trabalhos que poderiam complementar o material apresentado. Existem sempre inúmeras possibilidades, porém as consideradas de maior importância para estudos posteriores são:

- Utilizar diferentes concentrações de CO₂ no gás natural e de amina no solvente;
- Analisar outros tipos de aminas e novas combinações delas;
- Simular o comportamento da planta considerando o gás natural composto de mais tipos de hidrocarbonetos e observar o comportamento da planta;
- Simular a entrada em diferentes pontos das duas colunas;
- Análise Fatorial com o propósito de avaliar a influência entre 2 ou mais variáveis nas diferentes respostas do sistema;
- Simular de forma dinâmica certos trechos da planta, como o SIG;
- Otimização e avaliação econômica do processo;
- Confirmar os resultados apresentados após obtenção de dados reais da planta em operação;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]ABRY, R.G.F.. DUPART, R.S.. Amine Plant Troubleshooting and optimization. Hydrocarbon Processing, ed. abril 1995, páginas 41-50.

[2]ALIABADI, Z., HASSAN, MIRZAEI, SOMAYE, Using Mixed Amine Solution for Gas Sweetening. World Academy of Science, Engineering and Technology 58 2009.

[3]ASPEN HYSYS Simulation Basis. Aspen Technology Inc, 2006.

[4]BRANAN, C.. Rules of Thumb Chemical Engineers, 4th Edition, Elsevier, 2005.

[5]BUCKLEY, P.S. LUYBEN, W.L.. SCHUNTA, J.P.. Design of Distillation Column Control Systems, Instrument Society of America, 1st edition, 1985.

[6]CALDAS, J.N.. LACERDA, A.I..VELOSO, E.. PASCHOAL, L.C.M.. Internos de Torres, Pratos e Recheios, 1ª edição, EdUERJ, 2003.

[7]COUPER, J.R..PENNEY, W.R.. FAIR, J.R.. WALAS, S.M.. Chemical Process Equipment Selection and Desing. 2nd Edition, Elsevier, 2010.

[8]HAMID, M.K.A..HYSYS: An Introduction to Chemical Engineering Simulation.

[9]IMTP High Performance Packing. Estados Unidos, Koch-Glitsch, 3rd revision, 2010.

[10]JENAB, M.H.. VAHIDI, M..MEHRABI, M.. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of DIPA + MDEA and DIPA + PZ Solutions. Journal of the Chinese Chemical Society, 2006, 53, 283-286.

[11]KOEIJER, G.. SOLBRAA, E.. Pressure gas sweetening with amines for reducing CO₂ emissions. Statoil ASA, Research & Technology.

[12]MANNING, F.S.. THOMPSON, R.E.. Oilfield Processing of Petroleum, Volume 1, Natural Gas, Pennwell Pub, 1991.

[13]ØI, L.E..Aspen HYSYS Simulation of CO2 Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant. SIMS2007 Conference, Gøteborg, October 30-31st 2007

[14]PERRY, R.H.. GREEN, D.W.. Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Edition, McGraw-Hill, 1997.

[15]POLASEK, J.C..DONELLY, S.T.. BULLIN, J.A.. The use of MDEA and Mixtures of Amines for Bulk CO₂ Removal . Bryan Research & Engineering Inc and Propak Systems Inc, 1990.

[16]ROSA, C.A.R.. Curso de Tratamento com Aminas. Rio de Janeiro: Ed. PETROBRAS, 2008.

[17]SCHWEITZER, P.A.. Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, McGraw-Hill, páginas 191-192.

[18]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 31 2007.

[19]VAIDYA, P.D.. KENIG, E.Y.. CO₂ capture by Novel Amine Blends. Proceedings of the 1st Annual Gas Processing Symposium H. Alfadala, G.V. Rex Reklaitis and M.M. El-Halwagi (Editors) © 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

[20]WANSBROUGH, H.. REFINING CRUDE OIL. VII-Energy-A-Refining Crude Oil, páginas 1-24.

[21]WONG,S..BIOLETTI,R.. Carbon Dioxide Separation Technologies. Carbon & Energy Management Alberta Research Council, 2002.

[22]Honeywell. Apresenta informações do software UniSim Design. Disponível em: <u>http://www.honeywell.com</u>. Acesso em 02 de agosto de 2010.

[23]KOHL, A., NIELSEN, R. Gas Processing. 5.ed. Gulf Publishing Company, 1997. Disponível em: <u>http://books.google.com.br/books?id=rpzrIZW-</u> OcEC&printsec=frontcover#v=onepage&q&f=false. Acesso em 01 de agosto de 2010.

[24]Passeiweb. Apresenta informações sobre o pré-sal. Disponível em: <u>http://www.passeiweb.com/saiba mais</u>. Acesso em 18 de julho de 2010.

[25]PETROBRAS. Apresenta informações sobre a camada pré-sal. Disponível em: <u>http://www.petrobras.com.br/</u>. Acesso em 18 de julho de 2010.

[26]University of Florida. Apresenta tutorial do Hysys. Disponível em: <u>http://hysys.che.ufl.edu/tutorials/absorption/index.html</u>. Acesso em 15 de julho de 2010.