



ISEL

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
ÁREA DEPARTAMENTAL DE ENGENHARIA QUÍMICA**



Estudos de Absorção de CO₂ com Soluções Aminadas

ANDREIA ESTRELA DOS SANTOS
(Licenciada em Engenharia Química)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre
em Engenharia Química

Orientador (es):

Doutor João Carlos Moura Bordado
Doutor João Fernando Pereira Gomes

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho

Vogais:

Doutor João Carlos Moura Bordado
Doutor João Fernando Pereira Gomes
Doutora Helena Teixeira Avelino
Doutor José Virgílio Prata

Setembro de 2012

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

É curioso constatarmos que os agradecimentos são das primeiras páginas que fazem parte de uma tese mas que são escritas, na sua maioria, quando todo o trabalho está concluído. É neste momento que muitas lembranças ocorrem na nossa memória, umas boas, outras nem tanto, mas todas juntas no final fazem sentido e, apercebemo-nos que todos os momentos e todas as pessoas que, de alguma forma, foram participantes, foram importantes e necessárias para a realização deste trabalho.

Assim, gostaria de agradecer em primeiro lugar aos meus orientadores, Professor João Gomes e Professor João Bordado, por me terem proporcionado a oportunidade de desenvolver este trabalho e pela disponibilidade, incentivo e orientação científica constantes.

Um agradecimento particular à Petrogal, em Sines, representadas pela Eng^a Maria Antónia Guerreiro e a Eng^a Filipa Mimoso, pela atenção e disponibilidade em fornecer as aminas para a realização dos estudos na instalação-piloto.

Um agradecimento muito especial a todos os meus colegas de laboratório do IST pela amizade, óptima convivência, companheirismo e apoio prestados. Em especial ao Sandro Matos, Bruno Mimoso e Tânia Pinto pelo incondicional apoio, ajuda, compreensão, tolerância e colaboração, incansavelmente prestada na realização deste trabalho.

Aos meus pais, irmão, Gonçalo e restante família pela constante perseverança e apoio a todos os níveis, cuja força e determinação foram fundamentais no decorrer deste trabalho. Um agradecimento especial ao António de Sousa Ventura pela incansável disponibilidade e colaboração na construção da nova instalação-piloto.

A todos os meus amigos (em especial à Tânia Fernandes, Cátia Esteves e Filipa Guerreiro) que fazendo parte da minha vida foram acompanhando o desenrolar deste trabalho sempre com uma palavra amiga, de ânimo, de conforto e de apoio.

OBRIGADO!

RESUMO

A absorção química de dióxido de carbono (CO₂) através de soluções aquosas de aminas tem sido estudada nos últimos anos devido à preocupação ambiental face ao aquecimento global.

Nestes estudos, foram tidos como principais objectivos a realização de ensaios preliminares de absorção e desabsorção de CO₂ em soluções aquosas de aminas bem como a construção de uma instalação piloto para a mesma finalidade.

Inicialmente, a nível laboratorial, procedeu-se à absorção de CO₂ através de soluções aquosas de aminas. As aminas utilizadas nestes estudos foram a monoetanolamina (MEA), etilenodiamina (EDA), 1,6- hexanodiamina (HDA) e piperazina anidra (PZ). A absorção de CO₂ através destas aminas foi realizada experimentalmente às condições normais de pressão e temperatura. A concentração das soluções aquosas foi de 20% em massa de cada amina. Foram também realizados estudos de regeneração das soluções aquosas de aminas saturadas de CO₂ em banho de glicerina, para determinar as condições de regeneração. Para além disso, observou-se o estado físico das aminas no estado puro até saturação com CO₂ para garantir a não ocorrência de danos a nível de entupimento numa posterior utilização na instalação piloto. Por fim, voltaram-se a repetir todos estes ensaios experimentais utilizando-se, em vez da água destilada, um solvente polar aprótico, dimetilsulfóxido (DMSO).

Numa segunda fase destes estudos, a absorção de CO₂ através de soluções aquosas de aminas foi investigada experimentalmente numa instalação piloto. O objectivo era utilizar nesta fase do estudo as mesmas aminas utilizadas nos ensaios preliminares mas uma vez que não se dispunha das quantidades necessárias de aminas e para a sua aquisição teria que se despender bastante tempo e dinheiro, utilizaram-se duas soluções aquosas de alcanolaminas. As alcanolaminas utilizadas no presente estudo foram a amina secundária dietanolamina (DEA) e a amina terciária N-metildietanolamina (MDEA), duas aminas amplamente utilizadas nas indústrias químicas e petroquímicas para a purificação dos gases de combustão. A absorção de CO₂ através destas duas

alcanolaminas foi realizada experimentalmente às condições normais de pressão e temperatura. As concentrações das soluções aquosas foram de (10, 20 e 30) % em massa de MDEA e de DEA. O processo de adição de cloreto de bário (BaCl₂.2H₂O) às alcanolaminas ajuda à formação de carbonato de bário, quando o CO₂ passa através da solução de alcanolamina. A quantidade de carbonato de bário formado foi utilizado para determinar a solubilidade do CO₂ (mol CO₂/mol alcanolamina). O principal desafio na captura de CO₂ dos gases de combustão é o de reduzir o consumo de energia necessária para a regeneração do solvente. Deste modo, foram também realizados estudos de regeneração das soluções de alcanolaminas saturadas, para determinar as condições de regeneração.

Os resultados obtidos, a nível laboratorial, revelaram que uma amina secundária (PZ) e uma amina primária de cadeia longa (HDA) são mais favoráveis ao processo de absorção e regeneração de CO₂. No entanto, e devido a essa mesma estrutura molecular, necessitam de maiores valores de temperaturas para desabsorver o CO₂. Garantiu-se poder trabalhar com as quatro aminas no estado puro em estudos futuros, na instalação piloto, garantindo que não ocorrerão danos a nível de entupimento. Relativamente ao solvente utilizado concluiu-se que um solvente polar aprótico não é um solvente favorável para estes estudos.

Os resultados obtidos, na instalação piloto, revelaram que a amina terciária, MDEA, consegue absorver maiores quantidades de CO₂ do que a amina secundária, EDA, bem como é a mais fácil de regenerar com menor perda de capacidade de absorção do que a EDA.

Palavras-chave: Absorção de CO₂; Alcanolaminas; Carbonato de Bário; Dimetilsulfóxido (DMSO); Dietanolamina (DEA); Etilenodiamina (EDA); 1,6-Hexanodiamina (HDA); Instalação-piloto; Monoetanolamina (MEA); N-metildietanolamina (MDEA); Piperazina anidra (PZ); Regeneração do solvente; Solubilidade do CO₂.

ABSTRACT

The chemical absorption of carbon dioxide (CO₂) using aqueous solutions of amines has been studied in recent years due to environmental concerns over the global warming.

In these studies we considered, as the main targets, preliminary tests on the absorption and desorption of CO₂ in aqueous solutions of amines, as well as, the construction of a pilot plant for the same purpose.

Initially, at laboratory scale, we proceeded to CO₂ absorption by aqueous solutions of amines. The amines used in these studies were monoethanolamine (MEA), ethylenediamine (EDA), 1,6 - hexanediamine (HDA) and anhydrous piperazine (PZ). The absorption of CO₂ by these amine solutions was performed experimentally assuming standard conditions for pressure and temperature. The concentration of the aqueous solutions was 20% by weight of each amine. Studies were also performed for regeneration of saturated aqueous solutions of amines and CO₂ in glycerin bath, to determine the regeneration conditions. In addition, we looked into the physical state of the amines in the pure state until saturation with CO₂ to ensure that no damage would occur, regarding blockage in the subsequent use in the pilot plant. Finally, these experimental trials were repeated using, instead of distilled water, an aprotic polar solvent, dimethylsulfoxide (DMSO).

In a second stage of studies, the absorption of CO₂ from aqueous solutions of amines was experimentally tested in a pilot plant. The purpose of these studies was to use the same amines used in the preliminary tests but since not had the required amounts of amines and their acquisition would have to spend significant time and money, it was used two aqueous solutions of alkanolamines. The alkanolamines used in this study were secondary amine diethanolamine (DEA) and the tertiary amine N-methyldiethanolamine (MDEA), two amine widely used in the chemical and petrochemical industries for the purification of flue gases. The CO₂ absorption by these two alkanolamines was performed experimentally assuming standard conditions for pressure and temperature. The concentrations of the aqueous solutions were (10, 20 and 30)

% by weight of MDEA and DEA. The process of adding barium chloride (BaCl₂.2H₂O) to the alkanolamines helps the formation of barium carbonate, when the CO₂ passes through the alkanolamine solution. The amount of barium carbonate formed was used to determine the solubility of CO₂ (mol CO₂/mol alkanolamine). The main challenge in capturing CO₂ from flue gas is to reduce the energy consumption needed to regenerate the solvent. Therefore, studies were also performed on the regeneration of saturated solutions of alkanolamines, to determine the regeneration conditions.

The results obtained at laboratory scale revealed that a secondary amine (PZ) and a long chain primary amine (HDA) are more favorable to the process of absorption and regeneration of CO₂. However, because of the same molecular structure, they require higher temperatures to desorb CO₂. We worked with all four amines in pure state in further studies, in the pilot installation, ensuring that no damage will occur in terms of clogging. Regarding the solvent used, it was concluded that an aprotic polar solvent is not a favorable solvent for these studies.

The obtained results, in the pilot plant, have shown that the tertiary amine, MDEA, can absorb greater amounts of CO₂ than the secondary amine, EDA, and it is easier to regenerate at a lower loss of absorption capacity than the EDA.

Keywords: CO₂ absorption; Alkanolamines; Barium Carbonate, Dimethylsulfoxide (DMSO), Diethanolamine (DEA); Ethylenediamine (EDA); 1,6 - Hexanediamine (HDA); Pilot plant; Monoethanolamine (MEA), N-methyldiethanolamine (MDEA); Anhydrous Piperazine (PZ); Solvent regeneration; CO₂.solubility.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
ÍNDICE	v
ÍNDICE DE FIGURAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	xi
ABREVIATURAS	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CAPTURA E SEPARAÇÃO DE CO ₂	5
1.2. IMPORTÂNCIA DA TECNOLOGIA DE CAPTURA PARA A APLICAÇÃO DO ISOLAMENTO DE CO ₂	6
1.3. TECNOLOGIAS PARA CAPTURA DE CO ₂	7
1.4. ABSORÇÃO QUÍMICA	11
1.5. SOLVENTES QUÍMICOS - AMINAS	12
1.5.1. MONOETANOLAMINA	13
1.6. PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO ₂ COM AMINAS	15
1.7. DESCRIÇÃO DO PROCESSO	24
1.7.1. COLUNA DE REGENERAÇÃO	28
1.8. ENERGIA TOTAL PARA A CAPTURA E COMPRESSÃO DE CO ₂ EM CENTRAIS TÉRMICAS A CARVÃO	30
1.9. PARA REDUZIR O CONSUMO DE CAPTURA DO CO ₂	32
1.9.1. DESENVOLVIMENTO DE NOVOS SOLVENTES	34
1.9.2. INTEGRAÇÃO DE CALOR DO PROCESSO	34
2. PARTE EXPERIMENTAL	36
2.1. ENSAIOS PRELIMINARES	36
2.1.1. OBSERVAÇÃO DO ESTADO FÍSICO DAS AMINAS PURAS ATÉ SATURAÇÃO COM CO ₂	36
2.1.1.1. AMINAS EM ESTUDO	36
2.1.1.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
2.1.2. ABSORÇÃO DE CO ₂ ATRAVÉS DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS	40

2.1.3. REGENERAÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS SATURADAS DE CO ₂	42
2.1.3.1. REGENERAÇÃO EM BANHO DE GLICERINA	44
2.1.4. ABSORÇÃO DE CO ₂ ATRAVÉS DE SOLUÇÕES DE AMINAS UTILIZANDO-SE COMO SOLVENTE DMSO	45
2.1.5. REGENERAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE AMINAS COM DMSO E SATURADAS DE CO ₂	46
2.1.5.1. REGENERENAÇÃO EM BANHO DE GLICERINA DAS SOLUÇÕES DE AMINAS COM DMSO	47
2.2. INSTALAÇÃO PILOTO	47
2.2.1. MONTAGEM DE UMA NOVA INSTALAÇÃO PILOTO PARA REALIZAÇÃO DOS ESTUDOS DE ABSORÇÃO E REGENEREAÇÃO DE CO ₂ EM SOLUÇÕES AMINADAS	47
2.2.2. ESTUDOS DE ABSORÇÃO DE CO ₂ EM SOLUÇÕES AMINADAS	54
2.2.2.1. AMINAS EM ESTUDO	55
2.2.2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	56
2.2.3. ESTUDOS DE REGENERAÇÃO DE CO ₂ EM SOLUÇÕES AMINADAS	60
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
3.1. ENSAIOS PRELIMINARES	63
3.1.1. OBSERVAÇÃO DO ESTADO FÍSICO DAS AMINAS PURAS ATÉ SATURAÇÃO COM CO ₂	63
3.1.2. ABSORÇÃO DE CO ₂ ATRAVÉS DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS	64
3.1.3. REGENERAÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS SATURADAS DE CO ₂	66
3.1.3.1. REGENERAÇÃO EM BANHO DE GLICERINA	67
3.1.4. ABSORÇÃO DE CO ₂ ATRAVÉS DE SOLUÇÕES DE AMINAS UTILIZANDO-SE COMO SOLVENTE DMSO	68
3.1.5. REGENERAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE AMINAS COM DMSO E SATURADAS DE CO ₂	73
	74

3.1.5.1. REGENEREAÇÃO EM BANHO DE GLICERINA DAS SOLUÇÕES DE AMINAS COM DMSO	
3.1.6. EFICIÊNCIA ENERGÉTICA	76
3.1.7. ANÁLISE DE CUSTOS	78
3.2. INSTALAÇÃO PILOTO	79
3.2.1. ESTUDOS DE ABSORÇÃO DE CO ₂ EM SOLUÇÕES AMINADAS	79
3.2.2. ESTUDOS DE REGENERAÇÃO DE CO ₂ EM SOLUÇÕES AMINADAS	87
3.2.3. EFICIÊNCIA ENERGÉTICA	88
3.2.4. ANÁLISE DE CUSTOS	89
4. CONCLUSÕES	92
4.1. ENSAIOS PRELIMINARES	92
4.2. INSTALAÇÃO PILOTO	93
5. PRESPECTIVAS FUTURAS	95
BIBLIOGRAFIA	96
ANEXOS	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Gráfico da anomalia da temperatura global instrumental em função do tempo (temperatura média 1961-1990). ^[2]	1
Figura 1.2 - Produção mundial de electricidade por combustível, 2006-2030. ^[2]	4
Figura 1.3 - Opções tecnológicas para a separação e captura de CO ₂ . ^[9]	8
Figura 1.4 - Opções tecnológicas de combustíveis fósseis para a produção de energia. ^[9]	8
Figura 1.5 - Ilustração dos diagramas de blocos dos sistemas de pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão. ^[1]	9
Figura 1.6 - Tecnologias inovadoras de captura de CO ₂ - benefícios de redução de custo em função do tempo de comercialização. ^[1]	11
Figura 1.7 - Estrutura molecular da monoetanolamina. ^[13]	14
Figura 1.8 - Diagrama de processo de captura de CO ₂ proveniente dos gases de combustão utilizando o sistema amina. ^[2]	24
Figura 1.9 - Diagrama do processo de absorção de CO ₂ , utilizando o sistema amina, com as respectivas temperaturas e reacções. ^[23]	27
Figura 1.10 - Diagrama do fluxo do processo na coluna de regeneração. ^[4]	28
Figura 1.11 - Repartição da energia total necessária para as centrais térmicas a carvão. ^[2]	30
Figura 1.12 - Necessidade energética para captura de CO ₂ em centrais térmicas CCGN. ^[2]	31
Figura 1.13 - Necessidade energética para captura de CO ₂ em centrais térmicas a carvão. ^[2]	32
Figura 1.14 - Dissipadores de energia no processo convencional de captura pós-combustão. ^[10]	33
Figura 2.1 - Estrutura molecular da MEA.	37
Figura 2.2 - Estrutura molecular da EDA.	37
Figura 2.3 - Estrutura molecular da PZ.	38
Figura 2.4 - Estrutura molecular da HDA.	39
Figura 2.5 - Ilustração dos ensaios experimentais realizados para estudo do comportamento físico das aminas quando saturadas de CO ₂ .	39
Figura 2.6 - Ilustração dos ensaios experimentais realizados para o estudo da absorção de CO ₂ através de soluções aquosas de aminas.	40

Figura 2.7 - Ilustração dos ensaios experimentais realizados para a regeneração das soluções aquosas de aminas saturadas de CO ₂ .	43
Figura 2.8 - Ilustração dos ensaios experimentais realizados para a regeneração das soluções aquosas de aminas saturadas de CO ₂ através de um banho com glicerina.	44
Figura 2.9 - Estrutura molecular do DMSO.	45
Figura 2.10 - Instalação contínua de extracção sólido-líquido. ^[21]	48
Figura 2.11 - Esquema funcional da instalação contínua de extracção sólido-líquido. ^[21]	49
Figura 2.12 - Esquema funcional da instalação contínua de absorção gasosa. ^[21]	50
Figura 2.13 - Instalação contínua de absorção gasosa.	52
Figura 2.14 - Pormenor da instalação contínua de absorção gasosa.	53
Figura 2.15 - Estrutura molecular da MDEA.	55
Figura 2.16 - Estrutura molecular da DEA.	55
Figura 2.17 - Ilustração dos ensaios realizados na instalação piloto para a regeneração das soluções aquosas de aminas saturadas de CO ₂ .	61
Figura 3.1 - A - Ensaio de absorção de CO ₂ numa solução aquosa de MEA, EDA, HDA. B - Ensaio de absorção de CO ₂ numa solução aquosa de PZ.	64
Figura 3.2 - Ensaio de absorção de CO ₂ numa solução de MEA com DMSO.	69
Figura 3.3 - Ensaio de absorção de CO ₂ numa solução de EDA com DMSO.	70
Figura 3.4 - Ensaio de absorção de CO ₂ numa solução de HDA com DMSO.	70
Figura 3.5 - Ensaio de absorção de CO ₂ numa solução de PZ com DMSO.	71
Figura 3.6 - Capacidade de absorção de CO ₂ nas soluções de amina para cada solvente utilizado.	73
Figura 3.7 - Custos versus Capacidade de Absorção de CO ₂ nas soluções aquosas de aminas utilizadas nos ensaios preliminares.	78
Figura 3.8 - Resultados obtidos da capacidade de absorção das soluções aquosas de MDEA e DEA a 10% ao longo do tempo de absorção.	81
Figura 3.9 - Resultados obtidos da capacidade de absorção das soluções aquosas de MDEA e DEA a 20% ao longo do tempo de absorção.	83
Figura 3.10 - Resultados obtidos da capacidade de absorção das soluções aquosas de MDEA e DEA a 30% ao longo do tempo de absorção.	86
Figura 3.11 - Capacidade de absorção de CO ₂ nas soluções aquosas de aminas.	87

Figura 3.12 - Custos versus Capacidade de Absorção de CO₂ nas soluções aquosas de aminas utilizadas nos ensaios da instalação piloto. 90

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Energia total para o sistema de captura de CO ₂ em centrais térmicas a carvão. ^[2]	30
Tabela 2.1 - Propriedades Estruturais da Monoetanolamina.	36
Tabela 2.2 - Propriedades Estruturais da Etilenodiamina.	37
Tabela 2.3 - Propriedades Estruturais da Piperazina Anidra.	37
Tabela 2.4 - Propriedades Estruturais da 1,6- Hexanodiamina.	38
Tabela 2.5 - Propriedades Estruturais do Dimetilsulfóxido.	46
Tabela 2.6 - Propriedades Estruturais da N-metildietanolamina.	55
Tabela 2.7 - Propriedades Estruturais da Dietanolamina.	56
Tabela 3.1 - Resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados para estudo do comportamento físico das aminas quando saturadas de CO ₂ .	63
Tabela 3.2 - Resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados para estudo da absorção de CO ₂ através de soluções aquosas de aminas.	65
Tabela 3.3 - Resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados para estudo da regeneração das soluções de aminas saturadas de CO ₂ .	66
Tabela 3.4 - Resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados para estudo da regeneração das soluções de aminas saturadas de CO ₂ através de um banho com glicerina.	67
Tabela 3.5 - Resultados obtidos nos ensaios experimentais relacionados com a diferença de peso.	68
Tabela 3.6 - Dados obtidos nos ensaios de absorção de CO ₂ relativos a cada solvente.	72
Tabela 3.7 - Resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados para o estudo da regeneração das soluções de aminas saturadas de CO ₂ através de um banho com glicerina relativo a cada solvente.	74
Tabela 3.8 - Dados obtidos nos ensaios de regeneração relacionados com a diferença de peso obtido relativo a cada solvente.	75

Tabela 3.9 – Resultados obtidos nos ensaios de absorção de CO ₂ em comparação com os valores de temperatura de desabsorção obtidos para cada solução aquosa de amina.	77
Tabela 3.10 – Resultados obtidos na absorção de CO ₂ por parte de cada solução aquosa de amina a 10% (m/m) através do método da precipitação das amostras.	80
Tabela 3.11 - Resultados obtidos na absorção de CO ₂ por parte de cada solução aquosa de amina a 20% (m/m) através do método de precipitação das amostras.	82
Tabela 3.12 – Resultados obtidos na absorção de CO ₂ por parte de cada solução aquosa de amina a 30% (m/m) através do método de precipitação das amostras.	84
Tabela 3.13 - Resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados para a precipitação das amostras saturadas de CO ₂ .	88
Tabela 3.14 – Resultados obtidos nos ensaios de absorção de CO ₂ em comparação com os valores de temperatura de desabsorção obtidos para cada solução aquosa de amina.	89

ABREVIATURAS

GEE	Gases com Efeito de Estufa
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
EIA	<i>Energy Information Administration</i>
DOE	<i>Department of Energy</i>
CCS	<i>Carbon Capture and Sequestration</i>
NETL	<i>National Energy Technology Laboratory</i>
PCC	<i>Post-Combustion Capture</i>
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i>
ECBM	<i>Enhanced Coal Bed Methane Production</i>
MEA	Monoetanolamina
MDEA	N - metildietanolamina
DEA	Dietanolamina
EDA	Etilenodiamina
PZ	Piperazina Anidra
HDA	1,6-Hexanodiamina
DMSO	Dimetilsulfóxido

1. INTRODUÇÃO

Embora não exista ainda um consenso universal sobre a causa, parece existir uma aceitação crescente de que tem vindo a ocorrer uma mudança climática global, e muitos cientistas meteorológicos acreditam que uma das causas principais reside na emissão antropogénica de gases com efeito de estufa (GEE) na atmosfera. ^[1]

Nos últimos 30 anos, tem surgido uma crescente preocupação devido ao aumento das temperaturas globais. A Figura 1.1 mostra o aumento da diferença entre a temperatura média da superfície global e a temperatura média de 1880-2010. ^[2]

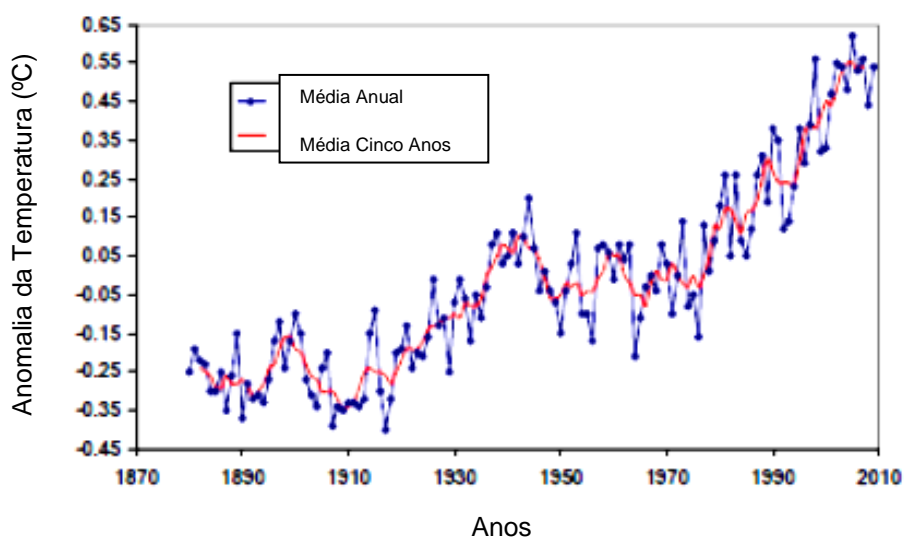


Figura 1.1 - Gráfico da evolução da anomalia da temperatura global instrumental em função do tempo (temperatura média 1880-2010). ^[2]

As centrais térmicas alimentadas a combustíveis fósseis (gás natural ou carvão) são uma das principais fontes de energia do mundo. No entanto, a queima de combustíveis fósseis, invariavelmente, produz CO₂ que é o principal gás dos GEE que provoca o aquecimento global. Assim, tem-se aumentado a investigação e dado particular ênfase à procura do método mais eficaz para capturar as emissões de CO₂ provenientes da queima de combustíveis fósseis. Aproximadamente cerca de 60% do CO₂ produzido é proveniente de fontes pontuais, com fracções de CO₂ até 14% para centrais térmicas a carvão e de 8% para o gás natural. ^{[3][4]}

Devido ao efeito das emissões de CO₂ no aquecimento global, vários países começam a impor impostos ou regulamentos sobre a quantidade de CO₂ que é emitida para a atmosfera. ^[3]

De acordo com o *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), foi demonstrado que o sistema climático da Terra tem-se alterado visivelmente em termos da escala global e regional desde a era pré-industrial e a causa mais significativa das mudanças climáticas é o aumento da concentração dos GEE na atmosfera. ^[5]

As concentrações globais de CO₂ na atmosfera passaram de níveis pré-industriais de aproximadamente 280 partes por milhão por volume (ppmv) em 1860 a cerca de 316 ppmv em 1958 e rapidamente até cerca de 369 ppmv nos dias de hoje. Prevê-se que a concentração global de CO₂ irá subir acima dos 750 ppmv em 2100 se não forem tomadas medidas para resolver a situação actual. ^[6]

Devido ao seu baixo custo, disponibilidade, tecnologia existente e fiável para a produção de energia e densidade de energia, os combustíveis fósseis satisfazem actualmente mais de 85% das necessidades energéticas dos Estados Unidos e uma percentagem similar de energia utilizada no mundo. A queima de combustíveis fósseis produz CO₂ e GEE com um potencial crescente de subproduto final com utilização nos sectores da produção industrial e energética. A utilização de CO₂ como um subproduto não só teria benefícios económicos, mas iria simultaneamente atenuar os problemas de mudanças climáticas globais. ^[1]

Aproximadamente 83% das emissões de gases de efeito de estufa nos EUA são produzidos a partir da combustão de combustíveis fósseis. A *Energy Information Administration* (EIA), no âmbito do U.S. *Department of Energy* (DOE), estima que o consumo de combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural) vá aumentar 27% nos próximos 20 anos, aumentando-se assim de 6000 milhões de toneladas por ano para 8000 milhões de toneladas por ano nas emissões de CO₂ nos EUA até 2030. Embora esteja previsto que as emissões de CO₂ nos EUA vão aumentar, estas irão diminuir de 23% do total mundial em 2003 para 19% em 2030. Especificamente, a EIA estima que as emissões combinadas de CO₂ da China e da Índia, que provêm da utilização de carvão, será três vezes maior em 2030, que dos Estados Unidos (China, 8286 milhões de toneladas de CO₂; Índia, 1371 milhões de toneladas de CO₂; EUA, 3226 milhões de toneladas de CO₂). Isso demonstra que nenhuma nação pode reduzir suficientemente os GEE para estabilizar as suas concentrações na atmosfera. O esforço deverá ser unificado e de custo aceitável para sustentar o crescimento económico nacional e global, reduzindo-se, assim, as emissões dos GEE. ^[1]

Uma componente importante do *DOE's Carbon Sequestration Program* é direccionada para a redução das emissões de CO₂ das centrais térmicas. Cerca de um terço das emissões antropogénicas de CO₂ dos EUA provêm das centrais térmicas. As emissões de CO₂ nos EUA a partir da combustão do carvão (quase totalmente utilizado para a produção de energia eléctrica) aumentou mais de 18% entre 1990 e 2003 com um aumento previsto de 54% até 2030, se não houver controlo das emissões de CO₂. Se a captura de CO₂ proveniente das centrais térmicas está a ser uma opção de redução, então a investigação e o desenvolvimento serão cruciais para alcançar a implementação em larga escala com impactos económicos e ambientais aceitáveis. ^[1]

A Figura 1.2 mostra uma previsão da utilização dos diferentes combustíveis para a produção de electricidade no mundo. A partir da Figura 1.2, verifica-se que o carvão continuará a ser o principal combustível utilizado para a

produção de electricidade num futuro próximo. Portanto, existe uma necessidade urgente em implementar tecnologias que permitirão a utilização de combustíveis fósseis de uma maneira mais limpa e que constitua uma ponte para uma economia mais verde no futuro. [2]

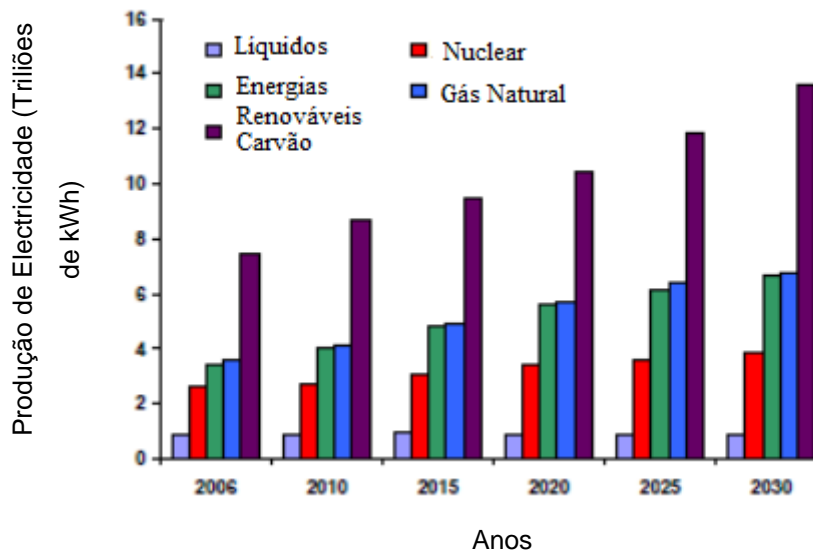


Figura 1.2 - Produção mundial de electricidade por combustível, 2006-2030. [2]

Como os EUA e as economias do mundo crescem, a procura por energia eléctrica vai continuar a aumentar. A EIA estima que a procura de electricidade irá aumentar nos EUA em cerca de 40% nos próximos 25 anos. Existem quatro abordagens que podem contribuir para reduzir as emissões de CO₂, provenientes do grande número de novas centrais termoeléctricas, que serão necessárias para atender a essa procura crescente. A primeira é reduzir a intensidade de carbono. A segunda é aumentar a eficiência dos ciclos de geração de energia. A terceira é desenvolver novas tecnologias de produção de energia. A quarta é desenvolver tecnologias inovadoras e de captura a custo aceitável que estejam disponíveis para a dimensão necessária dos sectores de energia e não energéticos. Para maximizar a redução das emissões de CO₂ nos EUA, todas estas abordagens serão necessárias. O *DOE's Carbon Sequestration Program* centra-se, principalmente, na terceira e na quarta abordagem para reduzir as emissões de CO₂. [1]

1.1. CAPTURA E SEPARAÇÃO DE CO₂

As crescentes preocupações ambientais nos dias de hoje com o aquecimento global e as mudanças climáticas têm motivado extensivamente as actividades de investigação no sentido de se desenvolverem processos cada vez mais eficientes e aperfeiçoados para a captura de CO₂ a partir de grandes fontes pontuais de emissão de CO₂. A captura de dióxido de carbono proveniente dos gases de combustão das centrais térmicas é uma das questões mais importantes da actualidade no sentido de se tentar solucionar o problema do aquecimento global. O IPCC identificou a *Carbon Capture and Sequestration* (CCS) como uma das várias abordagens para resolver o problema do aquecimento global e das alterações climáticas. ^{[7][8]}

O atractivo principal do CCS é que pode permitir que os combustíveis fósseis continuem a ser utilizados sem contribuírem significativamente para o aquecimento global do efeito de estufa. Isto representaria uma ruptura radical do pensamento convencional sobre a mitigação das alterações climáticas, o que exigiria a eliminação ou a limitação da utilização de combustíveis fósseis. Atendendo ao elevado grau de dependência em combustíveis fósseis e das dificuldades - técnicas, económicas e sociais - da utilização em grande escala de opções alternativas (como as energias renováveis e nuclear), deve-se apostar na capacidade de utilização de energias renováveis uma vez que evitam as emissões de GEE e são uma alternativa potencialmente atractiva que deve ser cuidadosamente estudada. As centrais térmicas a carvão, que contribuem com cerca de 30% das emissões totais de CO₂ nos EUA, são os principais alvos deste tipo de tecnologia de controlo das emissões de CO₂. ^[9]

O *DOE's Carbon Sequestration Program*, gerido pelo *National Energy Technology Laboratory* (NETL), prossegue cinco vias tecnológicas para reduzir as emissões dos GEE: a separação e captura de CO₂; armazenamento de carbono (isolamento); monitorização, mitigação e controlo do CO₂ armazenado; controlo da não existência de CO₂ nos GEE e conceitos inovadores relacionados com a CCS. Estas cinco vias englobam um vasto

espectro de oportunidades para o desenvolvimento tecnológico e para a formação de parceria para promover a cooperação nacional e internacional. [1] O objectivo da DOE é ter tecnologia necessária para testes de campo em grande escala, caso se torne necessário impor limites obrigatórios nas emissões de CO₂. O objectivo específico é fazer com que as tecnologias desenvolvidas até 2012, avancem para além da escala piloto e estejam prontas para testes de grande escala e possam atingir 90% da captura de CO₂ num aumento dos custos de energia eléctrica. Os custos de captação e separação são uma parte significativa do custo para se isolar o CO₂. O transporte e armazenamento são geralmente uma pequena fracção do custo total. [1]

1.2. IMPORTÂNCIA DA TECNOLOGIA DE CAPTURA PARA A APLICAÇÃO DO ISOLAMENTO DE CO₂

Uma vez capturado o CO₂ a partir de fontes pontuais de grande dimensão, tais como as centrais térmicas, este precisa de ser armazenado de forma segura. Novamente, existem uma série de opções potencialmente disponíveis. A distância para um local de armazenamento seguro e a disponibilidade e o custo de transporte de infra-estrutura também afectam a escolha da opção de eliminação. Em geral, os estudos indicam que as formações geológicas são a opção mais abundante e atraente para as centrais térmicas dos EUA. Esta abordagem permitiria travar (isolar) o CO₂ durante milhares de anos. Enquanto os custos económicos da armazenagem do CO₂ parecem ser baixos, a sua aceitabilidade social e política ainda não são claras. A secção de energia fóssil do DOE está a trabalhar para garantir que isso possa ser realizado com custos e impactos que sejam económica e ambientalmente aceitáveis. [1] [9]

O isolamento de CO₂ em formações geológicas apresenta boas perspectivas devido ao grande número de potenciais dissipadores geológicos. As *Carbon Sequestration Regional Partnerships* estimam que 1120-3400 biliões de

toneladas de CO₂ possam ser isoladas nas formações identificadas até agora. Além disso, com preços mais elevados do petróleo, existe um interesse crescente na utilização de CO₂ para *Enhanced Oil Recovery* (EOR); e com preços mais elevados de gás, haverá um interesse crescente na utilização de CO₂ para *Enhanced Coal Bed Methane Production* (ECBM). No entanto, nenhuma destas actividades será possível se o CO₂ for primeiro capturado. Nenhum dos processos actualmente disponíveis para a captura de CO₂ são economicamente possíveis numa escala nacional de aplicação de captura de CO₂ para o isolamento, desde que consomem grandes quantidades de energia parasitárias e aumentam significativamente o custo da electricidade. Assim, a melhoria das tecnologias de captura CO₂ são vitais se a promessa de sequestro geológico, EOR e ECBM for realizada. ^[1]

1.3. TECNOLOGIAS PARA CAPTURA DE CO₂

Existe actualmente uma grande variedade de tecnologias para a separação e captura de CO₂ a partir de correntes gasosas (Figura 1.3), embora não tenham sido especificamente concebidas para serem aplicadas em centrais térmicas. São baseadas em diferentes processos físicos e químicos, incluindo absorção, adsorção, separação por membranas e métodos criogénicos. A escolha de uma tecnologia adequada depende das características da corrente gasosa resultante da combustão, que depende, principalmente, da tecnologia utilizada na central térmica. As futuras centrais térmicas a carvão podem ser projectadas para a captura de CO₂ antes da combustão (usando sistemas de gaseificação de carvão), ou podem utilizar a combustão do oxigénio puro em vez de ar para obter uma corrente concentrada de CO₂ para tratamento. A Figura 1.4 mostra a variedade de combustíveis de centrais térmicas e tecnologias que afectam a escolha do sistema de captura de CO₂. ^[9]

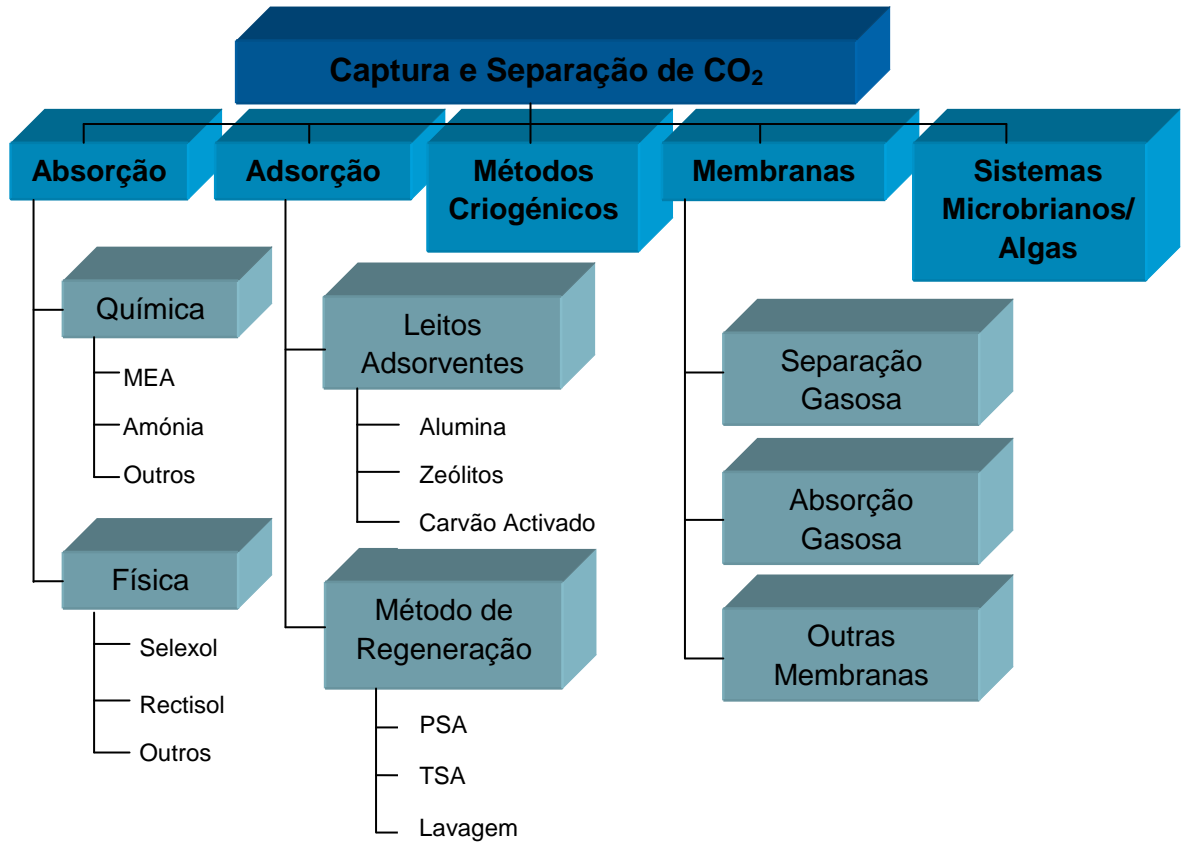


Figura 1.3 – Opções tecnológicas para a separação e captura de CO₂.^[9]

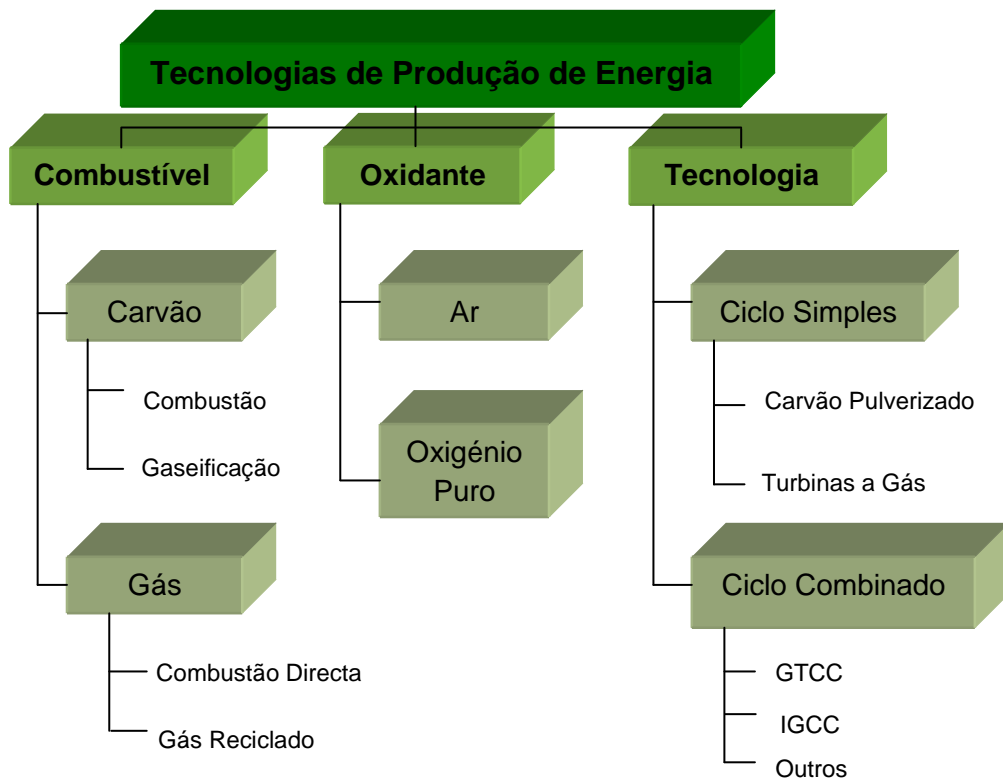


Figura 1.4 – Opções tecnológicas de combustíveis fósseis para a produção de energia.^[9]

Tendo em consideração qual a melhor forma para a captura de CO₂, existem três vias tecnológicas que podem ser seguidas para a captura de CO₂ através da produção de energia proveniente do carvão: a *Post-Combustion Capture* (PCC), a *Pre-Combustion Capture* e a *Oxi-Combustion Capture*, como se apresenta na Figura 1.5. Na PCC, o CO₂ é separado dos outros componentes dos gases de combustão, quer os componentes originalmente presentes no ar ou os que são produzidos pela combustão. Na captura pré-combustão, o carbono é removido do combustível antes da combustão e, na oxi-combustão, o combustível é queimado numa corrente de oxigénio que contém pouco ou nenhum azoto. [1]

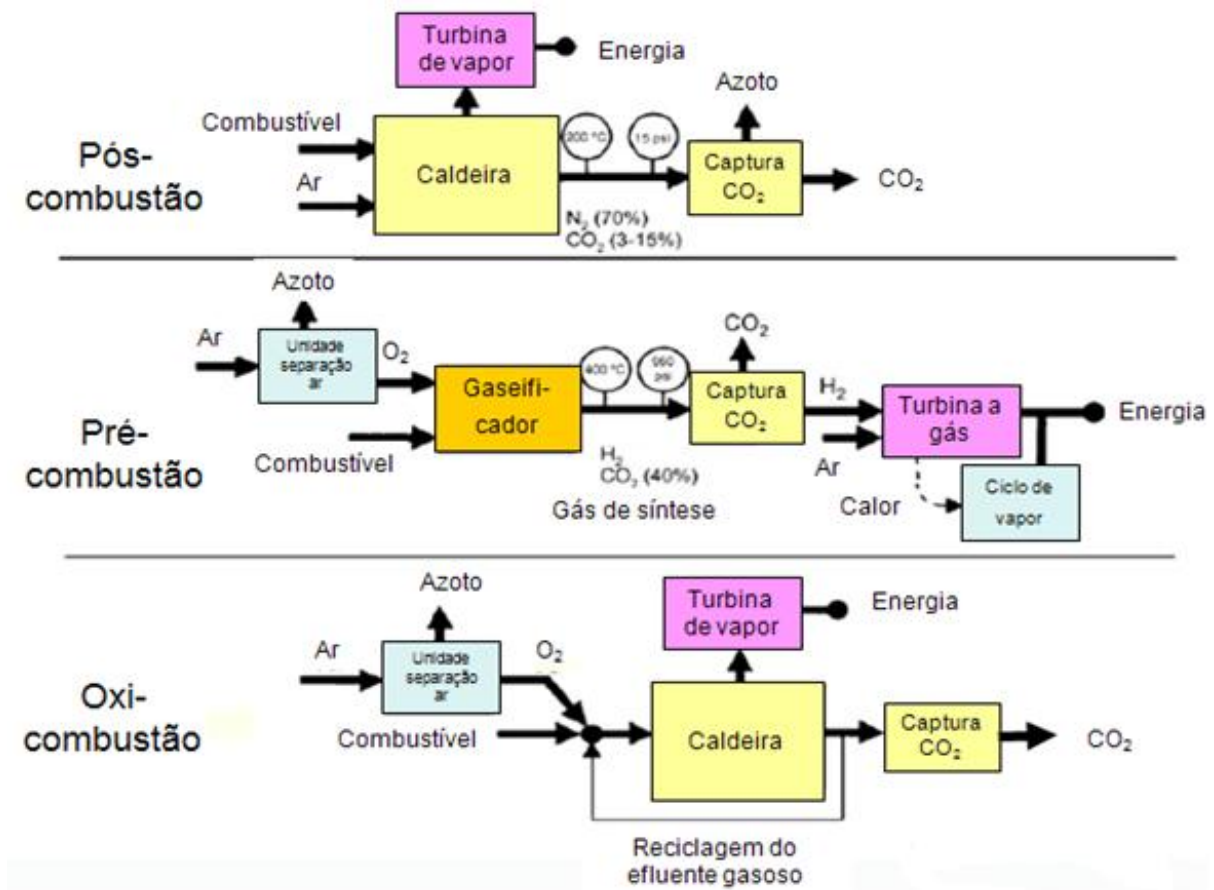


Figura 1.5 – Ilustração dos diagramas de blocos dos sistemas de pós-combustão, pré-combustão e oxi-combustão. [1]

A PCC envolve a remoção de CO₂ dos gases de combustão. Actualmente, as centrais térmicas utilizam ar, que é constituído por quase quatro quintos de azoto, para a combustão e para produzir gases de combustão à pressão atmosférica e normalmente com uma concentração de CO₂ inferior a 15%. Assim, a força motriz termodinâmica para captura de CO₂ do gás de combustão é baixa (a pressão parcial de CO₂ é normalmente inferior a 0,15 atm), criando um desafio técnico para o desenvolvimento dos processos de captura a baixo custo. Apesar desta dificuldade, a PCC apresenta o maior potencial a curto prazo para reduzir as emissões dos GEE, pois pode ser adaptada para as unidades existentes que geram dois terços das emissões de CO₂ no sector da energia. ^[1]

A PCC oferece algumas vantagens como a existência de tecnologias de combustão que podem continuar a ser utilizados sem mudanças radicais sobre eles. Isso faz com que a PCC seja mais fácil de implementar como opcional para as instalações existentes em relação às outras duas abordagens. A vantagem vem em detrimento da eficiência do processo de geração de energia. A fase de separação (captura de CO₂, por exemplo) consome muita energia e, como tal, determina em grande parte o custo do processo de CCS. Ela representa cerca de 75-80% do custo total da CCS. ^[6]

A PCC aplica-se principalmente aos produtores de electricidade a carvão. A de pré-combustão aplica-se às unidades de gaseificação e a oxi-combustão pode ser aplicada às novas instalações ou adaptada às instalações existentes. A Figura 1.6 indica que as tecnologias inovadoras para a captura e separação de CO₂ desenvolvem benefícios de redução significativa dos custos que potencialmente podem ser realizados quando são comercializadas. ^[1]



Figura 1.6 – Tecnologias inovadoras de captura de CO₂ - benefícios de redução de custo em função do tempo de comercialização. ^[1]

1.4. ABSORÇÃO QUÍMICA

A absorção química é a mais comum e viável tecnologia de pós-combustão para captura de CO₂. Isto deve-se à maturidade assumida desta tecnologia e à sua utilização em diversas aplicações industriais, bem como, o facto de ser capaz de capturar CO₂ a baixas pressões parciais. No entanto, o problema do aquecimento global é complexo e exige uma absorção de CO₂ numa escala totalmente diferente. Cerca de 25-30 mil milhões de toneladas de CO₂ são produzidas anualmente a partir de fontes antropogénicas e 15-20 milhões de toneladas podem ser devidas a fontes pontuais. No entanto, uma solução global para a absorção de CO₂ também deve ser ambientalmente segura. Isto significa que devemos evitar a criação de um novo problema na resolução de outro, por mais grave que o problema inicial seja. ^{[5] [6] [10]}

A absorção química envolve a reacção do CO₂ com um solvente químico para formar um composto intermediário com fracas ligações que pode ser regenerado com a aplicação da produção de calor do solvente original e de uma corrente de CO₂. A selectividade dessa forma de separação é relativamente elevada. Além disso, poderia ser produzida uma corrente relativamente pura em CO₂. Estes factores tornam a absorção química adequada para a captura de CO₂ dos gases de combustão industrial. [6]

A PCC de CO₂ através de aminas aquosas será uma tecnologia alternativa e importante para a gestão de carbono das centrais térmicas a carvão e outras fontes de emissão de CO₂. [11]

1.5. SOLVENTES QUÍMICOS - AMINAS

O solvente químico ideal para absorver CO₂ deverá possuir:

- elevada reactividade relativamente ao CO₂ - o que permitiria reduzir os requisitos para a absorção e / ou reduzir o caudal de circulação de solvente;
- requisitos de regeneração a baixo custo – baseado num baixo calor de reacção com CO₂;
- elevada capacidade de absorção - o que influencia directamente os requisitos do caudal de circulação de solvente;
- elevada estabilidade térmica e degradação reduzida do solvente – redução dos resíduos de solventes devido à degradação térmica e química;
- baixo impacto ambiental;
- baixo custo do solvente - deve ser fácil e barato de produzir. [6]

As aminas têm sido utilizadas durante mais de 75 anos para o tratamento de correntes de gases industriais com alcanolaminas, sendo o grupo mais popular de solventes. Estas podem ser classificadas como primárias, secundárias ou terciárias com base no grau de substituição do átomo de azoto, apresentando cada tipo de amina as suas vantagens e desvantagens como solvente CO₂.^[6]

Diferentes sistemas de aminas como solventes têm sido propostos e estudados para a captura de CO₂ através de absorção química. A MEA foi o sistema mais amplamente estudado por pesquisadores que estão a desenvolver modelos de *flowsheet* para estudar o seu desempenho. Outras aminas que foram estudadas incluem aminas terciárias, como a N-metildietanolamina (MDEA), e aminas estereoquímicamente impedidas, como a 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP). Outros sistemas que têm sido propostos incluem o sistema de carbonato de potássio usando amónia como solvente para a captura de CO₂.^[2]

Embora tenham sido propostos e investigados diferentes sistemas, há muito poucos estudos, que comparem o desempenho de diferentes sistemas de uma forma consistente.^[2]

1.5.1. MONOETANOLAMINA

A MEA é a amina mais estudada como solvente para captura de CO₂ e é o sistema para o qual estão disponíveis diversos dados experimentais. Deste modo, a MEA é frequentemente utilizada como sendo um caso base de solvente em estudos comparativos de novos solventes para a absorção de CO₂ e estão a ser desenvolvidos novos processos na aplicação de concentrações elevadas de MEA. Diferentes modelos termodinâmicos têm sido utilizados para descrever o comportamento de equilíbrio de CO₂ em soluções aquosas de alcanolamina, em particular, de MEA.^{[2], [12]}

É um composto orgânico de fórmula CH₂(NH₂)CH₂OH, ou seja, é ao mesmo tempo um álcool primário (devido ao grupo hidroxilo) e uma amina primária (devido ao grupo amina), Figura 1.7.



Figura 1.7 – Estrutura molecular da monoetanolamina. ^[13]

A MEA é amplamente utilizada para a remoção de dióxido de carbono (CO₂) das correntes do gás natural e dos processos de refinaria. É também usada para remover o CO₂ dos gases de combustão e pode ter vasta aplicação na redução dos gases de efeito estufa. A MEA é uma base relativamente forte, com uma taxa de reacção rápida, produzindo uma baixa concentração de CO₂. Alguns investigadores têm estudado a solubilidade e a cinética de reacção do CO₂ em soluções aquosas de MEA. Embora a MEA reaja relativamente rápido com o CO₂, a taxa de absorção ainda é controlada pela cinética da reacção. A capacidade de absorção é inferior a 20%. ^[14]

O solvente MEA é relativamente barato e o processo de absorção química com MEA é suportada por tecnologia comercialmente disponível e comprovada. Solventes alternativos aos MEA devem ter maior capacidade de captura de CO₂ e menor consumo de energia. ^[6]

O solvente mais correntemente usado, MEA, em absorção química de pós-combustão de CO₂ tem as seguintes desvantagens:

- baixa capacidade de quantidade de carbono (kg de CO₂ absorvido por kg de solvente);
- elevado consumo de energia;
- degradação do solvente devido ao SO₂ e O₂ nos gases de combustão;
- elevada taxa de corrosão nos equipamentos. ^[6]

Os futuros esforços de investigação devem ser direccionados para o desenvolvimento de melhores solventes. O futuro progresso em termos de solventes deve ser (a) para reduzir o consumo de energia, (b) evitar danos ao meio ambiente e ao ser humano (quando é ventilada com gás tratado). O mais importante é combinar estes progressos num solvente. ^[6]

1.6. PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO₂ COM AMINAS

Estudos anteriores mostraram que os sistemas de absorção de CO₂ em aminas são os mais indicados para as centrais térmicas pelos seguintes motivos: são sistemas eficazes para diluir correntes de CO₂, tais como os gases da combustão do carvão, que normalmente contêm apenas cerca de 10-12% de CO₂ por volume. Os sistemas de captura de CO₂ em aminas são uma tecnologia que se encontra comercialmente disponível e actualmente em utilização. Estas unidades são operadas em temperatura e pressão normais. Um grande esforço tem vindo a ser desenvolvido em todo o mundo para melhorar este processo em função do potencial de redução de CO₂. ^[9]

A absorção química com solventes aminados é a tecnologia mais promissora para o PCC. A amina é, actualmente, a opção preferencial e, provavelmente, a única tecnologia comercialmente madura para o PCC. No entanto, estima-se que a etapa de regeneração será responsável por mais da metade dos custos de processo global, principalmente devido ao alto consumo de energia para a regeneração de solventes. ^[15]

A perda por vaporização é uma característica de todos os processos de tratamento com aminas, enquanto a perda por degradação pode ser definida pela fracção desactivada da amina presente que já não está disponível para capturar CO₂. A degradação é influenciada pela temperatura, concentração da amina, carga de CO₂ e pela presença de oxigénio. ^[15]

A eliminação de CO₂ a partir de gases de combustão utilizando-se aminas depende do processo de transferência de massa gás-líquido. As reacções químicas que permitem a difusão de CO₂ na interface gás-líquido aumentam a taxa global de transferência de massa. Assim, a eficiência de remoção de CO₂ na absorção é uma função de vários parâmetros que afectam o equilíbrio gás-líquido (por exemplo, caudal, temperatura, pressão, composição dos gases de combustão, concentração de CO₂, concentração de amina).^[9]

As aminas reagem com o CO₂, formando compostos solúveis em água. Devido a esta formação de compostos, as aminas são capazes de absorver CO₂ a partir de correntes com uma baixa pressão parcial de CO₂, mas a capacidade de equilíbrio é limitada. Assim, os sistemas com aminas são capazes de recuperar CO₂ a partir dos gases de combustão do carvão pulverizado das centrais térmicas, no entanto, apenas a um custo significativo.^[1]

A partir de uma perspectiva multi-polvente, também existem interacções importantes entre o sistema de captura de CO₂ e o do controlo de outros poluentes atmosféricos, especialmente as emissões de SO₂ e NO_x. Os gases ácidos, tais como SO₂ e NO₂ também reagem com a MEA formando-se sais estáveis ao calor, que reduzem a capacidade de absorção de CO₂ por parte do solvente. Assim, baixas concentrações desses gases (na ordem de 10 ppm) são desejáveis para evitar a perda excessiva de solvente. O problema é particularmente grave em relação ao SO₂, porque a sua concentração nos gases de combustão é tipicamente 700-2500 ppm em centrais térmicas movidas a carvão. O NO_x é um problema menor porque a maioria dos NO_x é óxido nítrico (NO) enquanto que, apenas o NO₂ (tipicamente cerca de 5% do total de NO_x) é reactivo.^[9]

Um dos métodos mais atraentes para remover o CO₂ de uma corrente de gases de combustão a baixa pressão provenientes das centrais termoeléctricas é a absorção química usando soluções aquosas de

alcanolamina tais como a amina primária MEA, a amina secundária dietanolamina (DEA) e a amina terciária MDEA. [17]

A absorção de CO₂ com MEA através de absorção química é actualmente o método preferido para a maior parte da captura de dióxido de carbono proveniente da queima de combustíveis fósseis. Um benefício de absorção química em soluções de amina é que, em altas temperaturas, a reacção química pode ser revertida e a MEA reciclada. [4]

Apesar da MEA ter vindo a ser o absorvente mais comum utilizado ao longo dos anos para a remoção de gases ácidos, como o CO₂ e o H₂S, apresenta vários problemas, tais como elevada volatilidade, elevada degradação oxidativa, formação de espuma e corrosividade elevada. Além disso, o processo de captura de CO₂ utilizando solventes líquidos depende fortemente do desempenho dos absorventes. Por conseguinte, o desenvolvimento de um absorvente que possa superar os inconvenientes da MEA é muito importante para melhorar a eficiência e reduzir o custo do processo de captura de CO₂. [2]

Nos dias de hoje, muitos investigadores têm-se vindo a focar no desenvolvimento de solventes compostos por uma mistura de absorventes, que têm uma velocidade de absorção lenta e uma grande solubilidade de absorção, e promotores como aditivos para melhorar a velocidade de reacção. [18]

A velocidade de transferência de massa é a principal propriedade do absorvente que determina a altura da coluna para o processo de captura do CO₂. Existem muitos processos comerciais otimizados utilizando a MEA como absorvente. Portanto, novos absorventes que tenham velocidade de transferência de massa semelhante à MEA e uma grande solubilidade de absorção podem ser imediatamente aplicados ao processo de captura de CO₂ e reduzir, eficientemente, os custos do processo. [18]

As aminas primárias e secundárias, tais como a MEA e a DEA são, respectivamente, muito reactivas e, portanto, são capazes de afectar um elevado volume de remoção de gás ácido a uma velocidade rápida, mas têm uma limitação na sua capacidade de absorção de CO₂ (50% no máximo) ao

contrário das aminas terciárias, tais como a MDEA, que têm uma capacidade de absorção de CO₂ que se aproxima dos 100%. Além disso, a remoção de CO₂ a partir da MEA ou da DEA exige uma entrada de alta energia, em comparação com a MDEA. As alcanolaminas aquosas combinadas, como a mistura MEA-MDEA são às vezes mais desejáveis, porque pode-se tirar vantagem dos aspectos positivos de cada alcanolamina na mistura (por exemplo, maior índice de absorção, maior capacidade de absorção de CO₂ e menor custo de energia na regeneração). A fim de avaliar a eficiência da captura do CO₂ bem como estimar outros parâmetros de captura do desempenho para alcanolaminas ou misturas destas, é necessário conhecer as concentrações dos componentes na solução, as proporções dos componentes alcanolaminas em soluções combinadas de alcanolaminas bem como a quantidade de absorção de CO₂.^[17]

Existentes técnicas analíticas que são baseadas principalmente na cromatografia (por exemplo, cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e cromatografia gasosa (GC)) ou na titulação ácido-base. As técnicas cromatográficas são excelentes para a determinação das concentrações de amina assim como para as proporções das soluções combinadas de amina fornecidas por colunas apropriadas e para a selecção de procedimentos operacionais. No entanto, estas técnicas são caras, complicadas, demoradas e trabalhosas. Por outro lado, a técnica de titulação é barata e pode ser usada para a determinação da quantidade de absorção de CO₂, bem como para a concentração da amina. No entanto, não pode ser estendido para a análise de misturas de alcanolaminas e ainda requer o consumo de ácido clorídrico.^[17]

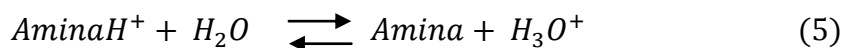
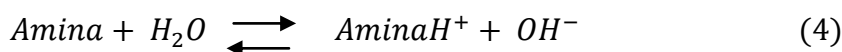
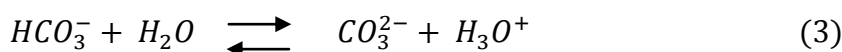
As densidades, as viscosidades, a condutividade térmica, a capacidade calorífica das etanolaminas foram medidas e relatadas na literatura. Como é bem conhecido, o índice de refração e a densidade de uma solução ou mistura são funções das concentrações dos componentes na mistura. Estes índices são também funções fortes da temperatura.^[17]

O uso de soluções aquosas de MDEA para a remoção de gases ácidos é um processo bem conhecido na tecnologia de tratamento de gás. A absorção selectiva dos compostos de enxofre, em particular H₂S, é conseguida através da redução da velocidade de reacção do CO₂. A velocidade de absorção do H₂S em soluções aquosas de aminas terciárias pode ser calculado com precisão porque a velocidade de reacção entre o H₂S e as alcanolaminas pode ser considerado como instantânea relativamente à transferência de massa para todas as aminas. Geralmente, esta velocidade de reacção para as aminas terciárias é muito menor do que para as aminas primárias e secundárias, o que explica a crescente popularidade das aminas terciárias para a absorção selectiva. Devido à reacção instantânea da MDEA com o H₂S em relação a uma lenta reacção com o CO₂, as soluções aquosas de MDEA são normalmente utilizadas para a remoção selectiva de H₂S a partir de gases ácidos que contêm ambos o CO₂ e o H₂S.

As alcanolaminas primárias e secundárias reagem rapidamente com o CO₂ para formar 500 carbamatos. As alcanolaminas terciárias não possuem um átomo de hidrogénio ligado ao átomo de azoto. Assim facilitam o processo de hidrólise de CO₂ para formar bicarbonatos. O calor de reacção envolvido com a formação de bicarbonato é menor que a formação de carbamato e assim as aminas terciárias são frequentemente misturados com aminas primárias ou secundárias para reduzir os custos de regeneração dos solventes. Devido à sua capacidade de absorção mais elevada e menor calor de reacção em comparação com a DEA, é então necessária menor energia de regeneração, continuando a ser a MDEA a escolha para a remoção de CO₂ a partir de correntes gasosas. Também os processos baseados em aminas estericamente impedidas (secundárias) parecem ser adequados para este propósito. As aminas estereoquímicamente impedidas são aminas primárias e secundárias modificadas para reduzir os custos de regeneração. Para a concepção e análise de processos de separação envolvendo soluções aquosas de alcanolaminas, bem como para melhorar a selectividade, é necessário um amplo conhecimento da cinética da reacção do CO₂ com as alcanolaminas. [6], [19], [20], [21]

Mecanismo da Reacção

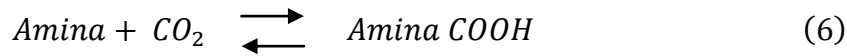
A quantidade absorvida de CO₂ por parte de alcanolaminas primárias e secundárias é limitado pelo facto de ocorrerem simultaneamente: a reacção da amina com o CO₂ que produz carbamato, e a reacção do OH⁻ (ião hidróxido) com o CO₂ que produz bicarbonato. No entanto, uma amina terciária não gera carbamato por reagir directamente com o CO₂ mas produz OH⁻ numa solução aquosa. O OH⁻ produzido reage com o CO₂ produzindo, principalmente, bicarbonato. A reacção de absorção química entre a amina terciária e o CO₂ ocorre através das reacções seguintes (reacções 1 a 5): ^[18]



Como é mostrado nas reacções anteriores, as aminas terciárias, não podem formar carbamatos porque elas não têm hidrogénios ligados ao azoto, em vez disso, formam iões bicarbonato numa reacção em que a água actua como um catalisador homogéneo. A capacidade de absorção de aminas terciárias é maior do que em aminas primárias e secundárias; aproximadamente 0,9 mol de amina terciária irá absorver uma mole de CO₂, embora esta vantagem seja compensada por uma menor taxa de absorção. ^[18]

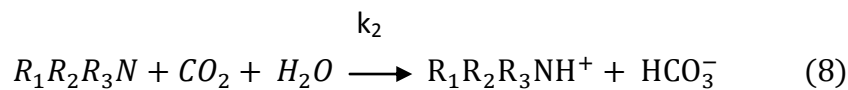
As aminas estereoquimicamente impedidas originam carbamatos, mas o grupo metilo combinado com o carbono que está perto de grupo amina provoca impedimento estereoquímico. À medida que os carbamatos vão sendo muito instáveis, devido ao impedimento estereoquímico, os grupos

carboxilo são removidos por hidrólise e produzem bicarbonatos através das seguintes reacções (equações 6 e 7): ^[18]



Existe um acordo geral entre os investigadores sobre o mecanismo de reacção entre as aminas terciárias e o CO₂. Excepto para alguns, a maioria dos investigadores têm indicado que as aminas terciárias, tais como a MDEA não poderiam reagir directamente com o CO₂. ^[21]

Geralmente, o mecanismo aceite para a reacção entre o CO₂ e a amina terciária, tal como a MDEA, é proposto por Donaldson e Nguyen (1980). Neste caso, a reacção pode ser descrita como uma hidratação catalítica do CO₂ de acordo com a reacção: ^{[19], [20], [21]}



A reacção 8 é descrita como um tipo de catálise básica de hidratação do CO₂. A amina é assumida inicialmente como estando associada a moléculas de H₂O e enfraquece a ligação HO⁻. Como resultado, um aumento na reactividade nucleofílica da água para o CO₂ é observada. Foi estudado que a reacção do CO₂ a baixos valores de pH não pode ser atribuída à formação de monoalquilcarbonato. Além disso, estudos experimentais para a absorção de CO₂ em soluções não-aquosas de MDEA mostraram que este tipo de reacção pode ser satisfatoriamente descrita como uma absorção física. Estes resultados sustentam a validade do mecanismo dado pela reacção 8.

Para além de reacção 8, as seguintes reacções também ocorrem em soluções aquosas: ^{[19], [20], [21]}



Em soluções aquosas de amina, a contribuição da reacção não catalisada 10, reacção de hidratação do CO₂, para a velocidade de reacção global é geralmente negligenciável. ^{[19], [20]}

A reacção de formação do bicarbonato, reacção 9, deve ser considerada uma vez que a sua contribuição para a velocidade de reacção global é muito importante. ^[21]

Velocidade de Reacção

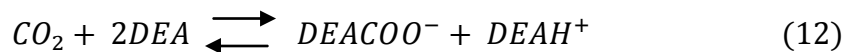
A reacção do CO₂ com a MDEA, reacção 8, é principalmente assumida como sendo uma reacção de pseudo-primeira ordem. Ao negligenciar o efeito da reacção inversa, a sua velocidade de reacção é dada por: ^[21]

$$R_{CO_2-MDEA} = k_{2,MDEA}[CO_2][MDEA] \quad (11)$$

A ordem de reacção em relação à concentração de DEA continua sob especulação com valores relatados variando de 1 a 2. Estas discrepâncias podem estar relacionadas com os diferentes mecanismos de reacção que são propostos para a interpretação dos dados experimentais. Além disso, as técnicas experimentais utilizadas para gerar os dados cinéticos podem também ter contribuído para as diferenças observadas. Além disso, estudos relativos à variação da constante da velocidade da reacção com a temperatura ainda são insuficientes. ^[22]

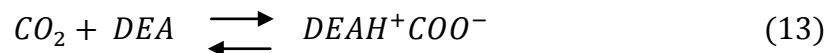
A reacção do dióxido de carbono com a dietanolamina (DEA) é um dos estudos mais extensivos em sistemas de CO₂-alcanolamina, e apesar da importância das reacções para formação do carbamato, as apreciações fiáveis da sua contribuição para as absorções globais de CO₂ não estão disponíveis na literatura. A falta de dados experimentais sobre a formação do carbamato na literatura é principalmente atribuída à dificuldade em medir a concentração dos iões carbamato com precisão. ^[22]

Diferentes mecanismos da reacção foram propostos para analisar os dados de absorção do CO₂ em soluções aquosas DEA. O mecanismo geralmente aceite é o originalmente proposto por Caplow. Este mecanismo envolve a formação de um intermediário zwitterião seguido da remoção de um protão através de uma base B. Como resultado, o ião carbamato é formado. Para a amina secundária DEA, a sua reacção com o CO₂ pode ser descrita como segue: ^[22]



A formação do produto carbamato ocorre como se segue: ^[22]

- Formação do zwitterião



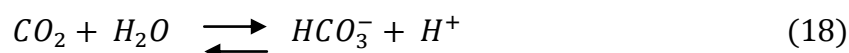
- Remoção do protão pela base B



Em soluções aquosas, as reacções correspondentes são as seguintes: ^[22]



Junto à reacção entre o CO₂ e a DEA para formar carbamato, outras reacções paralelas têm lugar no meio aquoso. A primeira reacção a ser considerado é a hidratação do CO₂ de acordo com o seguinte esquema: ^[22]



A outra reacção, que é considerada importante, é a formação do bicarbonato como é mostrada na reacção seguinte: [22]



Embora tenham sido utilizadas aminas durante muitos anos, particularmente na remoção de gases ácidos do gás natural, ainda existe lugar para melhorias no processo. Para além das aminas, os aditivos podem ser usados para modificar o desempenho do sistema. Finalmente, as modificações de dimensionamento são possíveis para diminuir os custos de capital e melhorar a integração energética. [1]

1.7. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Um típico processo de captura de CO₂ com aminas é usado para separar o CO₂ do fluxo de gases de combustão, Figura 1.11.

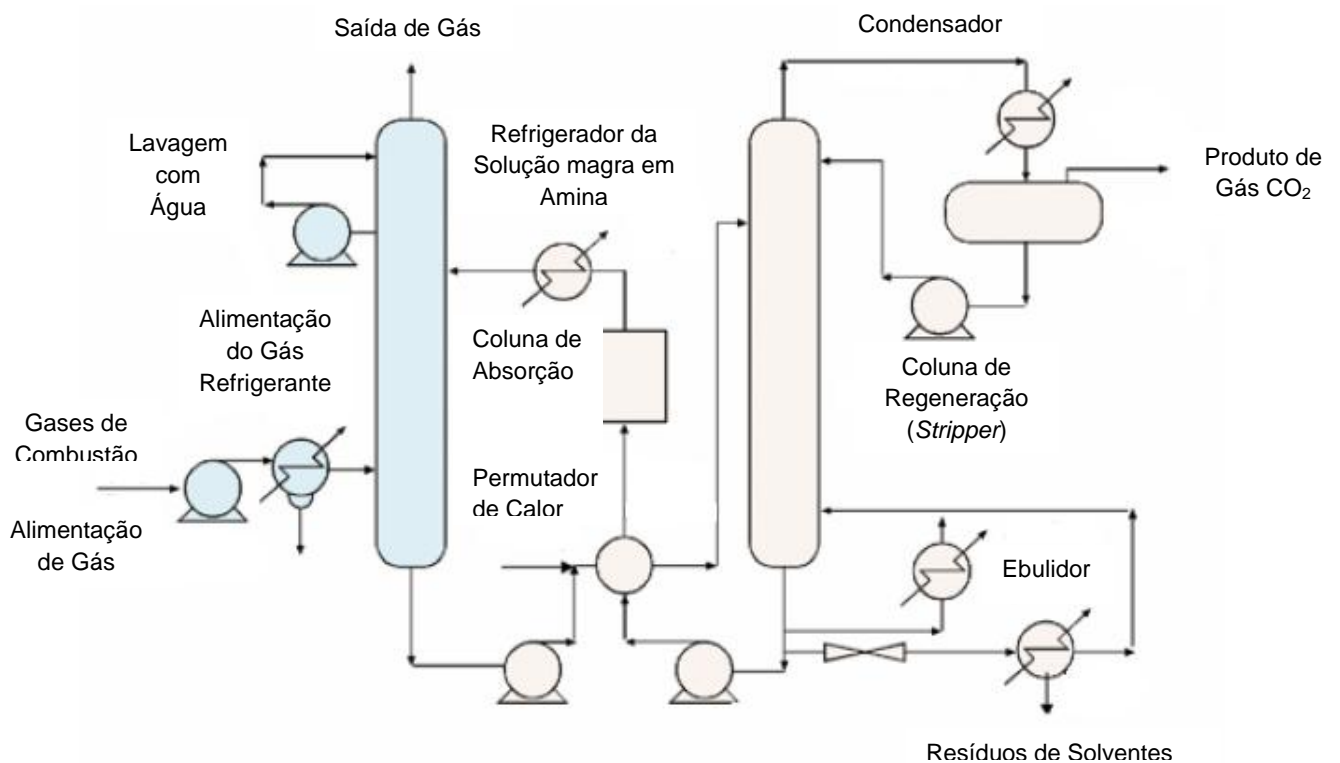


Figura 1.8 – Diagrama do processo de captura de CO₂ proveniente dos gases de combustão utilizando o sistema amina. [2]

O sistema consiste em três secções principais: absorção de dióxido de carbono através de uma solução de amina na coluna de absorção, desabsorção da solução rica em amina na coluna de regeneração (*stripper*) e minimização do consumo energético na secção de regeneração de calor, que é composta por correntes quente/fria e permutadores de calor. [5]

Antes da primeira secção ocorre arrefecimento e compressão dos gases de combustão. No caso das centrais térmicas a gás natural, centrais de ciclo combinado de gás natural (NGCC), a temperatura dos gases de combustão à saída é de cerca de 110-120 °C e estes gases precisam ser arrefecidos antes de serem fornecidos ao sistema de absorção. Para as centrais térmicas a carvão também é necessário um arrefecimento dos gases de combustão. [2]

Os gases de combustão são normalmente arrefecidos através de uma torre de arrefecimento. Na torre de arrefecimento ocorre, em contra-corrente, entre o caudal de água de arrefecimento com os gases de combustão. Os gases de combustão entram na parte inferior da torre e a água de refrigeração entra na parte superior. Na torre, os gases de combustão são arrefecidos por evaporação da água e, assim, o teor em água nos gases de combustão é reduzido à saída da torre. A água de refrigeração é recolhida na parte inferior da torre é enviada para uma água de refrigeração, a fim de se reduzir a sua temperatura antes de ser novamente utilizada na torre. A saída dos gases de combustão ocorre no topo da torre de arrefecimento e são enviados para um ventilador onde serão ligeiramente comprimidos. [2]

É necessário que antes da absorção química com o solvente amina, os gases de combustão sejam limpos para remover NO_x, SO₂ e impurezas similares. [2]

Na primeira coluna (coluna de absorção), o CO₂ que provém dos gases de combustão é, normalmente, absorvido em 30% de peso de solução de solvente amina à pressão atmosférica. O solvente aquece gradualmente à medida que absorve CO₂. A temperatura no interior da coluna de absorção é tipicamente entre 40 e 60 °C. [3][6]

Neste caso, solução pobre em amina refere-se à corrente de amina que não apresenta CO₂ ou seja, a corrente de amina que entra na parte superior da coluna de absorção. Quando a corrente de amina absorve CO₂, como é o caso da corrente que sai da base da coluna de absorção, é referida como uma corrente de solução rica em amina. A solução rica em amina, com cerca de 5,3% em mol de CO₂ é bombeada para a segunda coluna (coluna de regeneração ou *stripper*) onde é regenerada a temperaturas elevadas (100-120 °C) e a um nível ligeiramente superior à pressão atmosférica (1,5-2 atm). Antes de entrar na coluna de regeneração, é pré-aquecida num permutador de calor pela solução reciclada de amina (solução pobre em amina que sai da coluna de regeneração) que contém cerca de 2,3% (molar) de CO₂. Na coluna de regeneração, o CO₂ é retirado a uma pressão inferior a 2 bar. ^{[2] [3]}

A solução rica em amina entra na parte superior da coluna de regeneração e flui para baixo contra a direcção dos vapores do ebulidor que entram na base da coluna. A corrente que sai no topo da coluna de regeneração é levada para um condensador onde se condensa a água e se reduz a temperatura e, por fim, é conduzida para um separador *flash* a fim de separar o CO₂ da H₂O. Uma parte da solução de refluxo (água pura) é devolvida ao topo da coluna enquanto que uma corrente de purga é enviada para armazenamento. No ebulidor da coluna de regeneração, a corrente a partir da central térmica é usada para produzir calor energético. A energia consumida no ebulidor deve-se a três diferentes requisitos:

- Calor sensível para aumentar a temperatura da corrente rica na coluna de regeneração;
- Calor de reacção para inverter a reacção de absorção e libertação de CO₂;
- Calor para produzir vapor para a transferência de CO₂ a partir da fase líquida para a fase gasosa. ^[2]

O calor que é fornecido através do ebulidor é a perda de energia mais importante do processo, normalmente encontra-se à volta de 15-30% da potência líquida gerada por uma instalação térmica a carvão. A regeneração

do solvente é então bombeada de volta para a coluna de absorção através do permutador de calor para se reduzir a temperatura. Parte do produto que provém da coluna de regeneração é enviado para uma unidade *reclaimer* onde o solvente é evaporado e se eliminam os resíduos de solventes voláteis que são removidos do sistema. [3] [6]

O CO₂ gasoso que é libertado a partir da coluna de regeneração precisa de secar e comprimir antes de ser enviado para o armazenamento. A secagem é uma etapa importante pois a presença de humidade na corrente pode causar corrosão nas condutas utilizadas no transporte de CO₂. [2]

Após uma compreensão de todas as etapas do processo, seguidamente apresenta-se esquematizado, na Figura 1.12, o processo de absorção de CO₂ com as respectivas temperaturas e reacções. É de notar que as reacções no regenerador são as mesmas que ocorrem na coluna de absorção mas em sentido inverso, uma vez que se trata de reacções de equilíbrio.

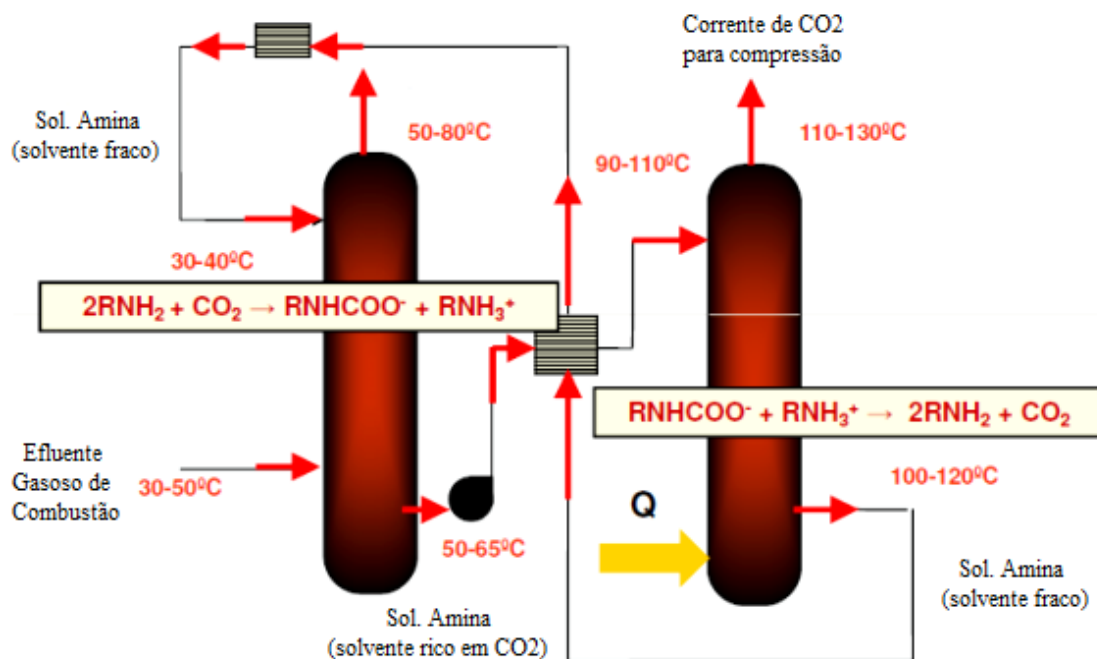


Figura 1.9 – Diagrama do processo de absorção de CO₂, utilizando o sistema amina, com as respectivas temperaturas e reacções. [23]

1.7.1. COLUNA DE REGENERAÇÃO

Os compostos aminados reagem com CO₂ para formar carbamatos estáveis ou espécies de bicarbonato e a sua reacção pode ser revertida a altas temperaturas. Mostra-se, na Figura 1.13, o equipamento principal do processo de absorção de CO₂ utilizando o sistema amina, que é a coluna de regeneração com enchimento tendo uma superfície elevada em relação ao volume (tipicamente 200 m²/m³). Para o processo de regeneração uma corrente rica (S1) em MEA e CO₂ a partir da torre de absorção é bombeada para o topo da coluna de regeneração onde flui sobre o enchimento da coluna. ^[4]

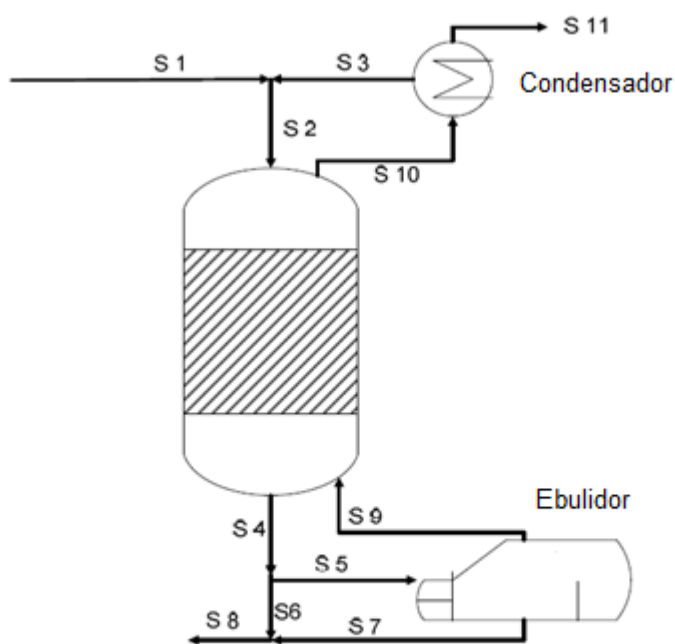


Figura 1.10 – Diagrama do fluxo do processo na coluna de regeneração. ^[4]

A corrente de vapor que sai do ebulidor (S9) entra na base da coluna e sobe em contra-corrente. Como os caudais líquidos ricos na base da coluna, as reacções químicas agem como reacção inversa e liberam o CO₂ ligado de forma iónica em solução aquosa, que depois se difunde para a fase gasosa. A solução limpa em MEA sai na parte inferior da coluna de regeneração e é então devolvida ao processo de absorção (S8). A percentagem da mistura pobre agora está direccionada para o ebulidor para fornecer o vapor para o processo de regeneração (S5). O condensador arrefece o gás de saída e, portanto, reduz o teor em H₂O e concentra a quantidade de CO₂.^[4]

Na parte inferior da torre de regeneração, parte do líquido é transferido para um ebulidor onde o líquido é vaporizado. O ebulidor consome a maior quantidade de energia como o calor necessário para vaporizar o líquido e fornece a energia necessária para reverter as reacções químicas. Normalmente, o ebulidor é aquecido por vapor de água e tem uma temperatura máxima de aproximadamente 120 °C, pois esta é a temperatura à qual a MEA começa a degradar.^[4]

As reacções na coluna de regeneração são revertidas com um aumento da temperatura assim quanto maior a temperatura, maior a quantidade de CO₂ libertada. O regime típico de funcionamento apresenta uma concentração de MEA até 30% em peso. Quanto maior a percentagem de MEA, menor é a energia consumida, porque se o MEA é de 30% e a água é de 70% então não há benefícios em termos da energia necessária para aquecer 70% de água. Portanto, é vantajoso aumentar a concentração de MEA e minimizar a concentração de água, mas isto apresenta um *trade-off* acima de 30%, e uma vez que a MEA é altamente corrosiva, exige inibidores de corrosão e equipamentos especializados.^[4]

No topo da coluna de regeneração há um condensador que arrefece a fase de vapor que sai no topo da coluna. O vapor é arrefecido a uma determinada temperatura e uma parte do vapor condensa-se na fase líquida e é devolvida para a coluna de regeneração.^[4]

1.8. ENERGIA TOTAL PARA A CAPTURA E COMPRESSÃO DE CO₂ EM CENTRAIS TÉRMICAS A CARVÃO

A energia total necessária para os diferentes dissipadores de energia na captura de CO₂ a partir de centrais térmicas a carvão é apresentada na Tabela 1.1. A repartição do trabalho total para o trabalho necessário na coluna de regeneração, na compressão, bem como ventilação e auxiliares necessários é apresentado na Figura 1.14. ^[2]

Tabela 1.1 - Energia total para o sistema de captura de CO₂ em centrais térmicas a carvão. ^[2]

Dissipador de Energia	Energia Total (kWh/gmol CO ₂)
Sistema Ebulidor	0,00936
Compressor de CO ₂	0,00440
Ventilação e Auxiliares	0,00196
TOTAL	0,01572

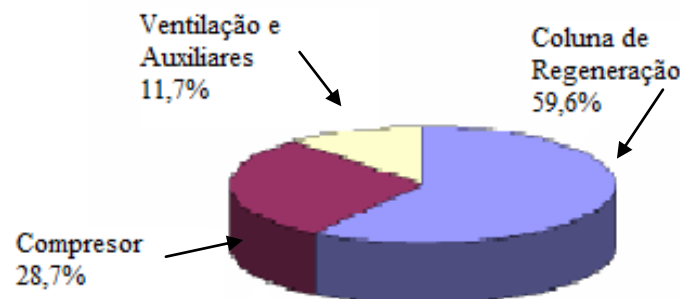


Figura 1.11 - Repartição da energia total necessária para as centrais térmicas a carvão. ^[2]

Assim, a energia total necessária para a captura e compressão de CO₂ em centrais térmicas a carvão com MEA é de 0,0157 kWh/gmol CO₂. A energia necessária no ebulidor é o principal componente.

Em comparação com a captura de CO₂ através das centrais térmicas a gás natural, ciclo combinado de gás natural (CCGN), a energia necessária no compressor é muito maior. A energia consumida por gmol de CO₂ é mais

baixa nas centrais térmicas a carvão, porque o maior teor de CO₂ no gás de combustão conduz a uma menor necessidade de energia no ebulidor. A redução da capacidade global das centrais térmicas são maiores para centrais térmicas movidas a carvão do que para as CCGN. As Figuras 1.15 e 1.16 comparam a necessidade de energia para a captura de CO₂ a partir das centrais térmicas CCGN e a carvão, respectivamente. Deste modo, a redução da capacidade global para as centrais térmicas CCGN com MEA é de 17%, enquanto para as centrais térmicas a carvão é de 23%. A redução da capacidade das centrais térmicas CCGN está na gama de 16-19% e das centrais térmica a carvão está na gama de 22-28%.^[2]

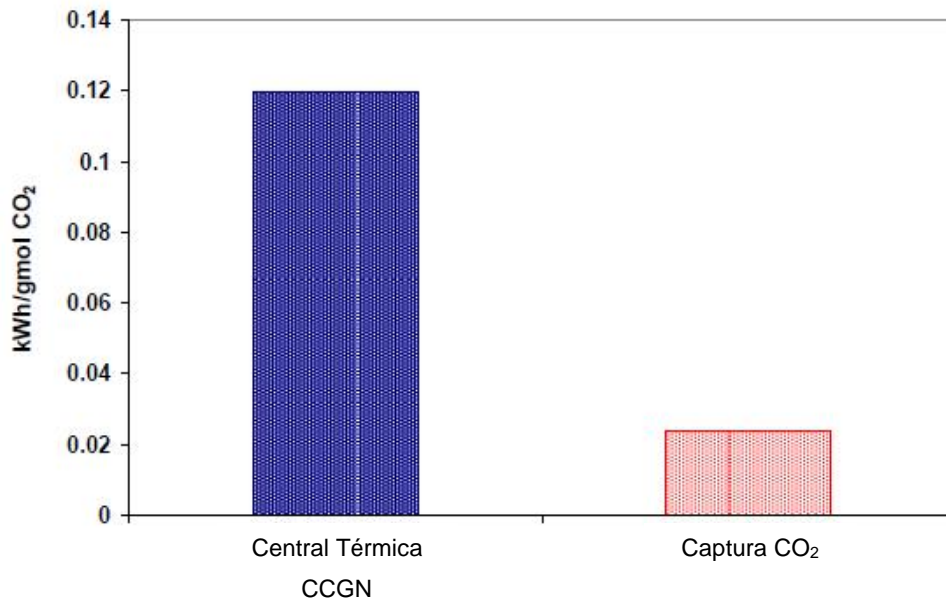


Figura 1.12 - Necessidade energética para captura de CO₂ em centrais térmicas CCGN.^[2]

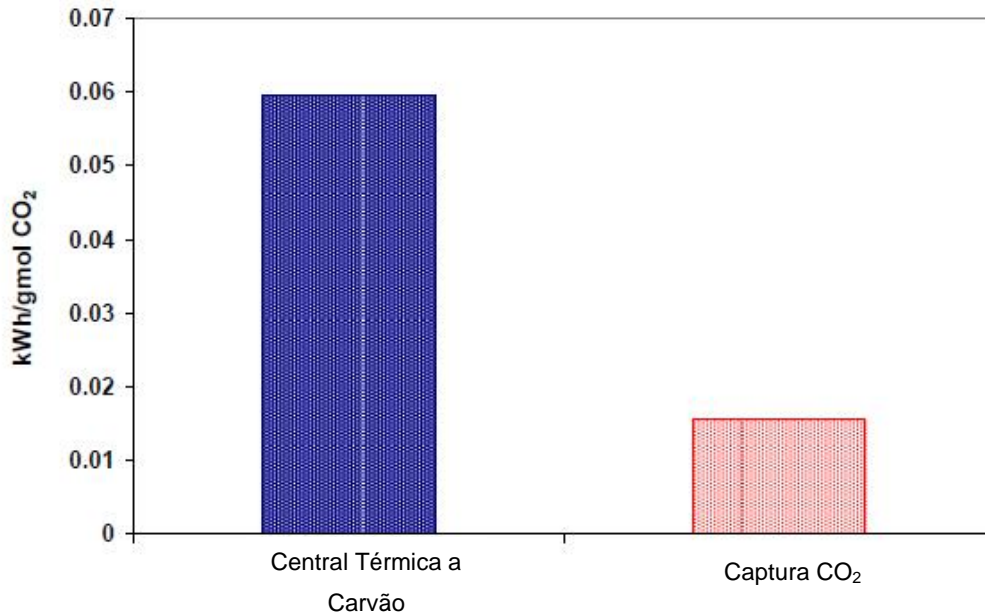


Figura 1.13 - Necessidade energética para captura de CO₂ em centrais térmicas a carvão. ^[2]

1.9. REDUÇÃO DO CONSUMO ENERGÉTICO PARA CAPTURA DE CO₂

No contexto das alterações climáticas e da necessidade de redução do CO₂, sabe-se que, actualmente, o CCS é uma solução importante a desenvolver. É de grande importância identificar os principais parâmetros que afectam os custos de CO₂, a fim de se conseguir identificar os temas em que a investigação e o desenvolvimento devem centrar-se tendo em conta que o desenvolvimento de futuros processos também deve abordar a questão da fiabilidade. Assim, melhorar os custos de processos efectivos para a captura de CO₂ através do gás de combustão é hoje essencial a fim de se atenuarem os problemas do aquecimento global. ^{[7] [24]}

Uma vantagem importante da tecnologia de absorção química é que ela pode ser aplicada nas centrais eléctricas existentes. Para torná-la utilizável em grande escala a concepção global necessita de melhorias e as técnicas de operação precisam de optimização. Mais de 80% da energia necessária no processo é utilizada na etapa de regeneração. ^[5]

A PCC utilizando solventes químicos, deverá ser uma boa resposta para a captura de CO₂ em gases industriais, em particular devido à elevada eficiência de captura, elevada selectividade e *scale-up* de viabilidade. Na figura seguinte, Figura 1.17, apresentam-se os principais dissipadores de energia no processo convencional de PCC. ^{[10] [24]}

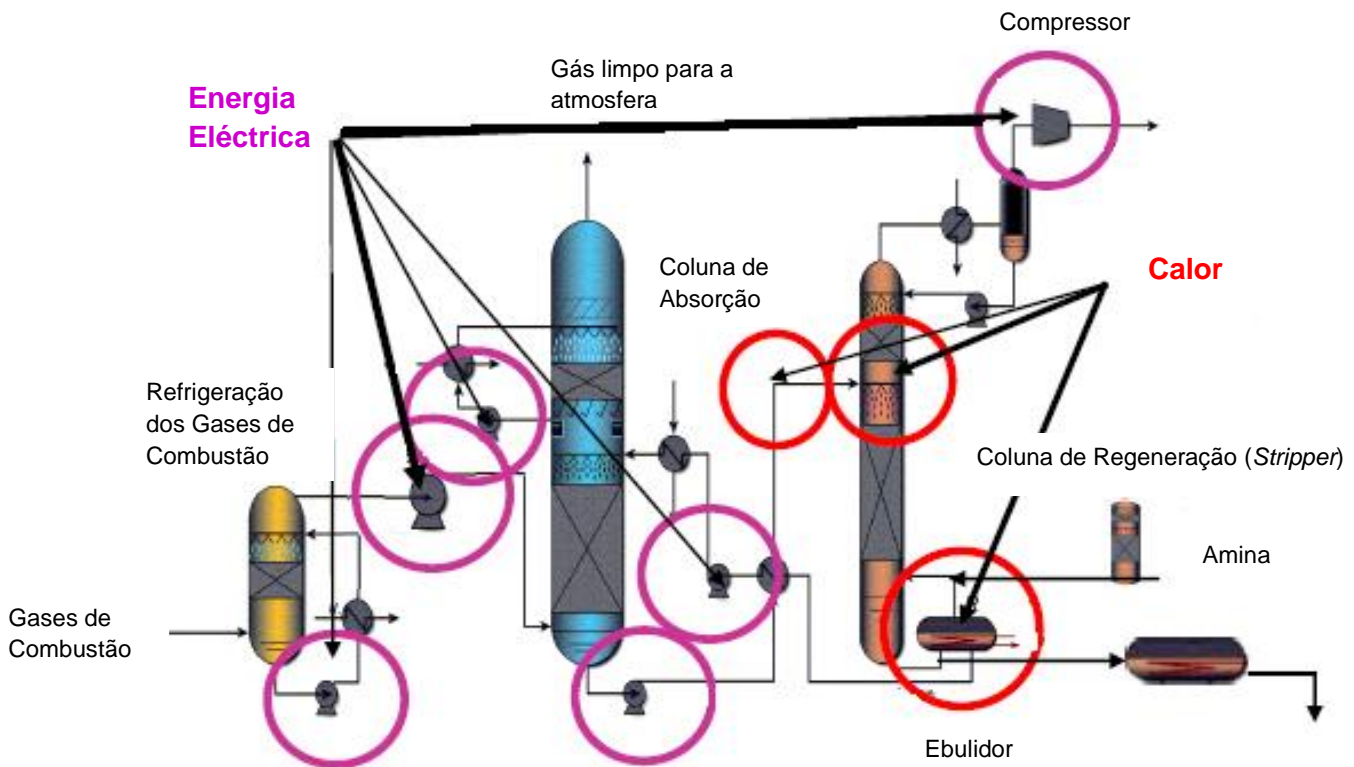


Figura 1.14 – Dissipadores de energia no processo convencional de captura em pós-combustão. ^[10]

Muitas acções de I&D, foram lançadas para identificar e desenvolver novos processos de pós-combustão para a captura de CO₂ nas grandes indústrias energéticas, no entanto, a maioria centra-se sobretudo no consumo energético do ebulidor e não abordam outros custos. O principal objectivo de I&D sobre a captura de CO₂ na verdade parece ser limitado no que diz respeito à identificação de novos solventes que exigem menor consumo de energia. ^[24]

Os percursos de I&D para a melhoria dos sistemas de amina devem reduzir a queda de pressão e aumento de contacto, maior integração de calor para reduzir as necessidades energéticas, aditivos para reduzir a corrosão e permitir maiores concentrações de amina e procedimentos de regeneração melhorados. ^[1]

1.9.1. DESENVOLVIMENTO DE NOVOS SOLVENTES

Nas centrais térmicas a carvão os gases de combustão podem também conter SO₂ e NO_x, que são conhecidos por formar sais estáveis com as aminas utilizadas para a absorção de CO₂ que levam à degradação substancial do solvente. Portanto, potenciais solventes para absorção de CO₂ são apenas aqueles que têm alta taxa de reacção, altas capacidades de equilíbrio com o CO₂, uma maior resistência de degradação e uma menor necessidade de energia para a regeneração. ^[8]

Geralmente, para um dado solvente, pode-se recuperar apenas menos de 10% do consumo de energia por meio da optimização do projecto e das condições operacionais. No entanto, um novo solvente tem potencial para economizar 20 a 30% (até mais) do consumo de energia. ^[6]

1.9.2. INTEGRAÇÃO DE CALOR DO PROCESSO

Uma forma de reduzir a perda de energia é a integração térmica do processo. Numa central térmica existem correntes quentes e frias adicionais. As correntes quentes adicionais resultam do condensador da coluna de regeneração, da compressão do CO₂ nos *intercoolers* e de potenciais gases de combustível que poderão precisar de ser arrefecidos antes da separação. As correntes frias adicionais resultam do ebulidor da coluna de regeneração e do processo de desidratação de CO₂. Uma análise à quantidade de energia desses correntes permite-nos minimizar a perda de calor e maximizar a

eficiência dos equipamentos. Outra maneira para melhorar a eficiência do processo é encontrar os parâmetros mais sensíveis do sistema que afectam o consumo de energia e o rendimento do processo, e optimizá-los. [5]

Quando o perfil de temperatura no interior do absorvedor é traçado, é fácil encontrar uma convexidade, que é causada pela combinação da absorção química e a vaporização da água. Esta convexidade no perfil da temperatura não é útil para a absorção química de CO₂. Quando se trata de uma absorção com 3% em volume de CO₂ nos gases de combustão e a MEA é o solvente utilizado, a convexidade da temperatura não é significativa. Por outro lado, quando se trata de uma absorção com 10% em volume de CO₂ nos gases de combustão, a convexidade da temperatura é significativa. *Intercooling* significa retirar o calor do meio do absorvedor para o ebulidor na coluna de regeneração (que não tem nenhum efeito sobre os riscos na extremidade da coluna). Para o caso com 10% em volume de CO₂ no gás de combustão, o ebulidor reduz 3,8%. [6]

Outra maneira de se reduzir o consumo de energia para a captura de CO₂ pode ser alcançada através de uma melhor integração do processo da unidade de captura de CO₂ com a unidade de geração de energia. Utilizando-se diferentes solventes para captura de CO₂, haverá diferentes requisitos de pressão de vapor, de temperatura e de caudal extraído a partir do cruzamento entre a pressão intermediária e as turbinas de vapor a baixa pressão. [6]

2. PARTE EXPERIMENTAL

A parte experimental realizada neste trabalho teve como principais objectivos a realização de ensaios preliminares para posteriores estudos, numa instalação piloto, da absorção e regeneração de CO₂ em soluções aminadas.

2.1. ENSAIOS PRELIMINARES

2.1.1. OBSERVAÇÃO DO ESTADO FÍSICO DAS AMINAS PURAS ATÉ SATURAÇÃO COM CO₂

Foi adicionado CO₂ até saturação das aminas, no estado puro, para ser observado o estado físico final das aminas. Seguidamente são apresentadas tabelas resumo contendo os valores típicos das propriedades estruturais das aminas em estudo bem como as suas respectivas estruturas moleculares.

2.1.1.1. AMINAS EM ESTUDO

Tabela 2.1 – Propriedades estruturais da monoetanolamina.

Monoetanolamina (MEA)	
CAS N.º	141-43-5
Fórmula Molecular	C ₂ H ₇ NO
Peso Molecular (g/mol)	61,08
Densidade (g/cm³)	1,0164 (20 °C)
Ponto de ebulição (°C)	171 (1013 hPa)
Ponto de fusão (°C)	10,5
Ponto de inflamação (°C)	93
Fornecedor	VWR
Valor limite de emissão (ppm)^{a)}	0,5

a) VLE das aminas (cf. NP 1796)

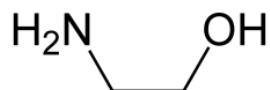


Figura 2.1 - Estrutura molecular da MEA.

Tabela 2.2 – Propriedades estruturais da Etilenodiamina.

Etilenodiamina (EDA)	
CAS N.º	107-15-3
Fórmula Molecular	C ₂ H ₈ N ₂
Peso Molecular (g/mol)	60,10
Densidade (g/cm³)	0,898 (20 °C)
Ponto de ebulição (°C)^{b)}	117 (1013 hPa)
Ponto de fusão (°C)^{b)}	8,5
Ponto de inflamação (°C)^{b)}	34
Fornecedor	VWR
Valor limite de emissão (ppm)^{a)}	0,5

a) VLE das aminas (cf. NP 1796)

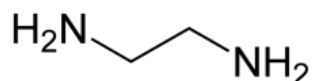


Figura 2.2 - Estrutura molecular da EDA.

Tabela 2.3 – Propriedades estruturais da Piperazina Anidra.

Piperazina Anidra (PZ)	
CAS N.º	110-85-0
Fórmula Molecular	C ₄ H ₁₀ N ₂
Peso Molecular (g/mol)	86,14
Temperatura de ignição (°C)	320 DIN 51794
Solubilidade (g/l)	150 (20 °C)
Ponto de fusão (°C)	108 - 111
Densidade (g/cm³)	1,1 (20 °C)

Continuação da Tabela 2.3 - Propriedades estruturais da Piperazina Anidra.

Densidade aparente (kg/m³)	400
Valor de pH	12 (150 g/l, H ₂ O, 20 °C)
Ponto de ebulição (°C)	145 - 146 (1013 hPa)
Pressão de vapor (hPa)	< - 10 (20 °C)
Limite de explosão (%)	4 - 14 (V)
Ponto de inflamação (°C)	65
Fornecedor	Merck
Valor limite de emissão (ppm)^{a)}	Não tem

a) VLE das aminas (cf. NP 1796)

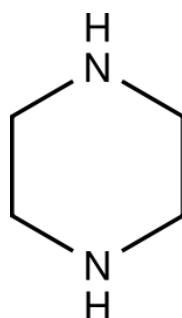


Figura 2.3 - Estrutura molecular da PZ.

Tabela 2.4 – Propriedades estruturais da 1,6- Hexanodiamina.

1,6- Hexanodiamina (HDA)	
CAS N.º	124-09-4
Fórmula Molecular	C ₆ H ₁₆ N ₂
Peso Molecular (g/mol)	116,21
Ponto de ebulição (°C)	204 - 205 (1013 hPa)
Ponto de fusão (°C)	38 - 41
Ponto de inflamação (°C)	81
Solubilidade em Água (g/l)	490 (20°C)
Fornecedor	Acros Organics
Valor limite de emissão (ppm)^{a)}	0,5

a) VLE das aminas (cf. NP 1796)

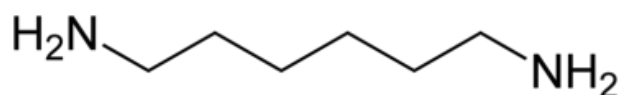


Figura 2.4 - Estrutura molecular da HDA.

2.1.1.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram colocados 5 mL de amina pura num tubo de ensaio e, em seguida, foi adicionado CO₂ até saturação da amina, conforme se apresenta na Figura 2.5. Procedeu-se do mesmo modo para cada uma das aminas em estudo. Estes ensaios foram realizados à temperatura ambiente e a uma pressão suficientemente abaixo da pressão atmosférica, para que fosse possível a observação da saturação da amina. Por fim, foi observado o estado físico final das aminas saturadas com CO₂.

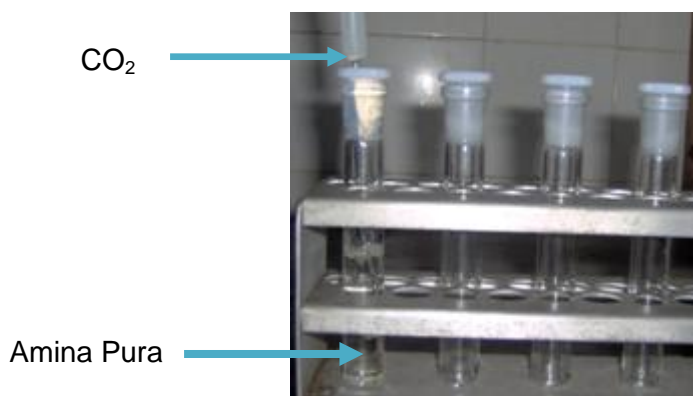


Figura 2.5 – Ilustração dos ensaios experimentais realizados para estudo do comportamento físico das aminas quando saturadas de CO₂.

2.1.2. ABSORÇÃO DE CO₂ ATRAVÉS DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS

Nesta segunda fase dos estudos procedeu-se à absorção de CO₂ através de soluções aquosas de aminas. Para tal, foram tidos em conta certos procedimentos e considerações que constam de [25], que foram adaptados para a realização deste estudo como é descrito seguidamente.

Este estudo foi, então, realizado num balão de três tubuladuras, com volume interno de 500 mL, como é ilustrado na Figura 2.6.



Figura 2.6 – Ilustração dos ensaios experimentais realizados para o estudo da absorção de CO₂ através de soluções aquosas de aminas.

Introduziu-se no balão 20% em massa da solução aquosa de amina, previamente dissolvida com água destilada. Inicialmente, o sistema foi purgado com N₂ durante alguns minutos para remover quaisquer contaminantes do gás que poderiam estar, eventualmente, presentes. Em seguida, o CO₂ foi cuidadosamente introduzido no balão até saturação da solução. A saturação da solução foi realizada a olho nu, ou seja, através da observação das bolhas de CO₂ na solução aquosa de amina. Quando as bolhas de CO₂ mantinham, desde o fundo da solução até à superfície desta, o mesmo volume correspondia à saturação da solução. Procedeu-se do mesmo modo para cada amina em estudo.

A temperatura do sistema encontrava-se à temperatura ambiente. O gás foi fornecido através de uma garrafa de CO₂. A pressão do sistema foi medida através do manómetro da garrafa de CO₂. Utilizou-se uma pressão suficientemente abaixo da pressão atmosférica, para que fosse possível a visualização da absorção do CO₂ por parte da amina.

Ao fim de cada ensaio foi observada a solução no balão após saturação. Seguidamente verificou-se qual é a solução aquosa de amina que maior quantidade de CO₂ consegue absorver através da diferença de peso do balão ao fim de cada ensaio de absorção. Deste modo, foi possível calcular os valores de capacidade de absorção de CO₂ por parte de cada solução aquosa de amina através das seguintes expressões:

$$p_{amina} = p_{inicial} \times 0.2 \quad (2.1)$$

onde:

p_{amina} , corresponde ao peso da solução aquosa de amina (g);

$p_{inicial}$, corresponde ao peso inicial da solução aquosa de amina antes do ensaio de absorção de CO₂ (g);

0.2, corresponde aos 20% em massa em que foi preparada a solução aquosa de amina.

$$n_{amina} = \frac{p_{amina}}{PM_{amina}} \quad (2.2)$$

onde:

n_{amina} , corresponde ao número de moles de amina (mol amina);

p_{amina} , corresponde ao peso da solução aquosa de amina calculado anteriormente na equação 2.1 (g);

PM_{amina} , corresponde ao peso molecular da amina (g/mol).

$$n_{CO_2} = \frac{p_{absorção}}{44} \quad (2.3)$$

onde:

n_{CO_2} , corresponde ao número de moles de CO₂ obtido (mol CO₂);

$p_{absorção}$, corresponde à diferença de peso do balão ao fim do ensaio de absorção (g);

44, corresponde ao peso molecular do CO₂ (g/mol).

$$\alpha = \frac{n_{CO_2}}{n_{amina}} \quad (2.4)$$

onde:

α , corresponde à capacidade de absorção de CO₂ por parte da solução aquosa de amina (moles CO₂/mol amina);

n_{CO_2} , corresponde ao número de moles de CO₂ calculado anteriormente através da equação 2.3 (mol CO₂);

n_{amina} , corresponde ao número de moles de amina calculado anteriormente através da equação 2.2 (mol amina).

2.1.3. REGENERAÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS SATURADAS DE CO₂

Para se proceder à regeneração das soluções aquosas de aminas saturadas de CO₂ foram tidos em conta certos procedimentos e considerações de [26], que foram adaptados para a realização deste estudo como é descrito seguidamente.

Este estudo foi realizado através do aquecimento em banho-maria (*Grant*), do balão de três tubuladuras que continha a solução de amina saturada de CO₂, como é ilustrado na Figura 2.7.



Figura 2.7 – Ilustração dos ensaios experimentais realizados para a regeneração das soluções aquosas de aminas saturadas de CO₂.

A partir de 30°C aumentou-se a temperatura do banho de 5 em 5°C até 90°C para se descobrir a temperatura ao qual o CO₂ se desabsorve da solução aquosa de amina. Essa temperatura era registada assim que se observava a libertação do CO₂ por parte de cada solução aquosa de amina (observação, a olho nu, das bolhas de CO₂ a subir ao longo da água na proveta invertida). Para tal, utilizou-se um termopar *Micro-Infinity*[®]. Registou-se o volume de CO₂ desabsorvido, que corresponde à diferença de volume lido através da proveta invertida (as bolhas CO₂ que iam sendo libertadas pela solução fazia diminuir o volume de água no interior da proveta) bem como o tempo que decorre a desabsorção.

2.1.3.1. REGENEREAÇÃO EM BANHO DE GLICERINA

Uma vez que até 90 °C do banho (o que corresponde aproximadamente a uma temperatura de 85 °C das soluções aquosas) não foi possível observar a desabsorção de CO₂, em banho-maria, por parte das aminas HDA, EDA e PZ, realizou-se a regeneração das aminas através de um banho com glicerina 70% previamente preparada em laboratório (*Merck*). Aqueceu-se, através de uma placa de aquecimento (*Agimatic-N, P-Selecta*) o balão de três tubuladuras que continha a solução de amina com CO₂ absorvido, como é ilustrado na Figura 2.8. Tiveram-se em conta certos procedimentos e considerações de [27], que foram adaptados para a realização deste estudo como é descrito seguidamente.



Figura 2.8 - Ilustração dos ensaios experimentais realizados para a regeneração das soluções aquosas de aminas saturadas de CO₂ através de um banho com glicerina.

Como a glicerina apresenta um ponto de ebulição, 290 °C, superior ao da água, 100 °C, pode-se aumentar a temperatura das soluções aquosas acima dos 85 °C até se descobrir a temperatura ao qual o CO₂ se desabsorve da solução aquosa de amina. Para tal, utilizou-se numa das tubuladuras do balão o termopar *Micro-Infinity*[®] e noutra tubuladura do balão utilizou-se um condensador de refluxo. Assim, pode-se registar a temperatura de

desabsorção de CO₂, ou seja, a temperatura ao qual a solução aquosa de amina e CO₂ começa a formar bolhas à superfície (libertação do CO₂).

Ao fim de cada ensaio de regeneração foi observada a solução no balão. Verificou-se ainda, através da diferença de peso, peso inicial e final do balão para cada ensaio de regeneração ($p_{\text{desabsorção}}$), qual a amina que maior quantidade de CO₂ consegue desabsorver. Para tal, calculou-se a capacidade de desabsorção de CO₂ por parte de cada solução aquosa de amina de igual modo como em 2.1.2 substituindo apenas o $p_{\text{absorção}}$ por $p_{\text{desabsorção}}$.

2.1.4. ABSORÇÃO DE CO₂ ATRAVÉS DE SOLUÇÕES DE AMINAS UTILIZANDO-SE COMO SOLVENTE DMSO

Procedeu-se do mesmo modo como em 2.1.2. mas neste estudo utilizou-se um solvente polar aprótico, dimetilsulfóxido (DMSO), em vez da água destilada, para preparar igualmente 20% em massa de soluções de aminas com DMSO. Seguidamente apresenta-se uma tabela resumo, Tabela 2.1, contendo os valores típicos das propriedades estruturais do solvente em estudo bem como a sua estrutura molecular, Figura 2.9.

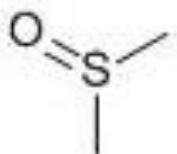


Figura 2.9 - Estrutura molecular do DMSO.

Tabela 2.5 – Propriedades estruturais do dimetilsulfóxido.

DimetilSulfóxido (DMSO)	
CAS N.º	67-68-5
Fórmula Molecular	C ₂ H ₆ O ₅
Peso Molecular (g/mol)	78,13
Densidade (g/cm³)	1,1
Ponto de ebulição (°C)	189
Ponto de fusão (°C)	16-19;18-20
Ponto de inflamação (°C)	87
Pressão Vapor (mbar)	0,55 (20°C)
Fornecedor	Sigma-Aldrich

Ao fim de cada ensaio foi observada a solução no balão após saturação.

Seguidamente foram comparados os resultados obtidos nos ensaios aquando da utilização com água destilada e com DMSO.

2.1.5. REGENERAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE AMINAS COM DMSO E SATURADAS DE CO₂

Procedeu-se do mesmo modo como em 2.1.3. mas neste estudo utilizaram-se as soluções de aminas saturadas de CO₂, realizadas em 2.1.4., que tinham sido dissolvidas com solvente DMSO.

Seguidamente compararam-se os resultados obtidos nos ensaios aquando da utilização com os diferentes solventes: água destilada e DMSO.

2.1.5.1. REGENEREAÇÃO EM BANHO DE GLICERINA DAS SOLUÇÕES DE AMINAS COM DMSO

Como até 85 °C não foi possível observar a desabsorção de CO₂, em banho-maria, por parte das aminas, do mesmo modo como em 2.1.3.1., foi necessário recorrer a um banho de glicerina para se determinar a temperatura à qual as aminas conseguem desabsorver o CO₂.

Ao fim de cada ensaio de regeneração foi observada a solução no balão. Por fim, compararam-se os resultados obtidos com este novo solvente relativamente aos resultados obtidos com água destilada.

2.2. INSTALAÇÃO PILOTO

2.2.1. MONTAGEM DE UMA NOVA INSTALAÇÃO PILOTO PARA REALIZAÇÃO DOS ESTUDOS DE ABSORÇÃO E REGENEREAÇÃO DE CO₂ EM SOLUÇÕES AMINADAS

Para se realizarem os estudos de absorção e regeneração das aminas em soluções aminadas, foi necessário modificar e aperfeiçoar uma instalação antiga que se encontrava fora de serviço no Instituto Superior Técnico (IST), e que se apresenta na Figura 2.10.



Figura 2.10 - Instalação contínua de extracção sólido-líquido. ^[28]

A instalação contínua de extracção sólido-líquido, Figura 2.10, teve de ser modificada de modo a poder fazer-se absorção gasosa em contínuo. Com essas modificações a instalação piloto deverá realizar a captura de CO₂ com diversas aminas, e a respectiva regeneração do solvente. Para tal, foi útil ter em conta a tese de mestrado de José Júlio Costa ^[28], na qual se projectou e simulou o funcionamento básico da instalação.

Inicialmente dispunha-se, então, do seguinte esquema funcional da instalação existente no IST, Figura 2.11, e pretendia-se obter uma instalação piloto com o esquema funcional idêntico ao da Figura 2.12.

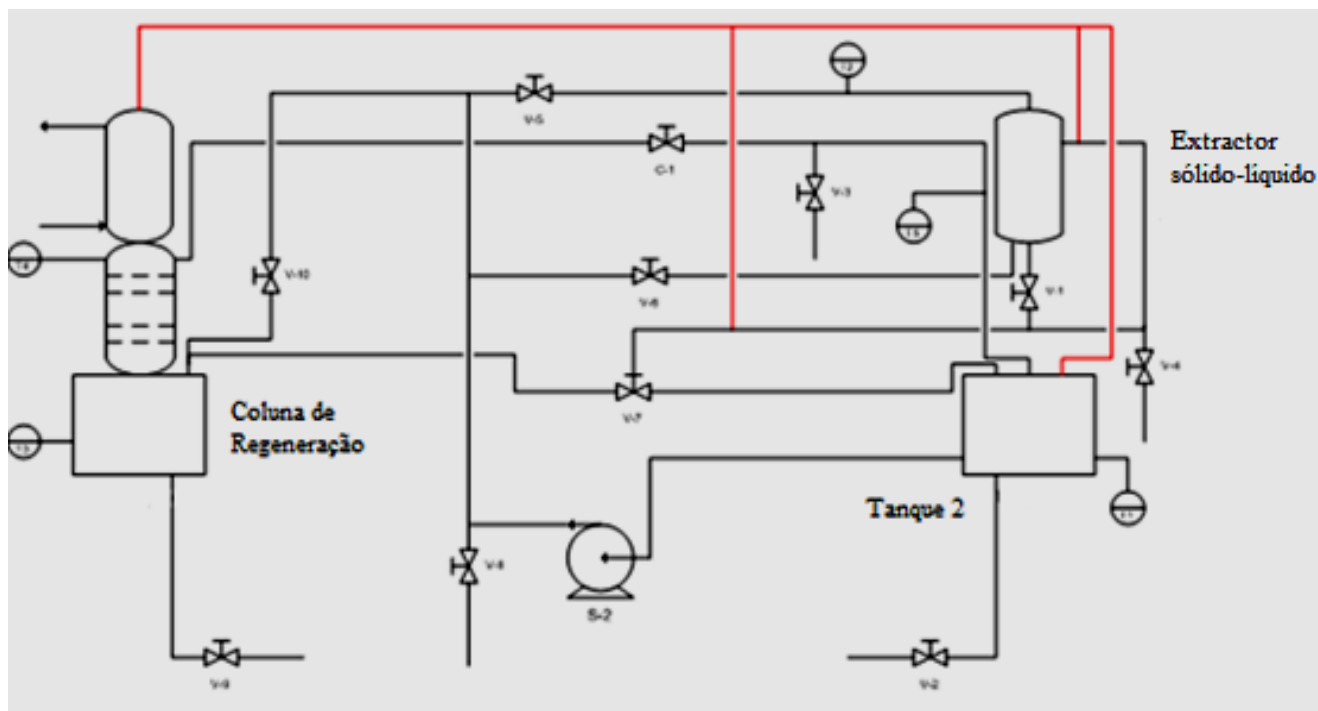


Figura 2.11 - Esquema funcional da instalação contínua de extração sólido-líquido. [28]

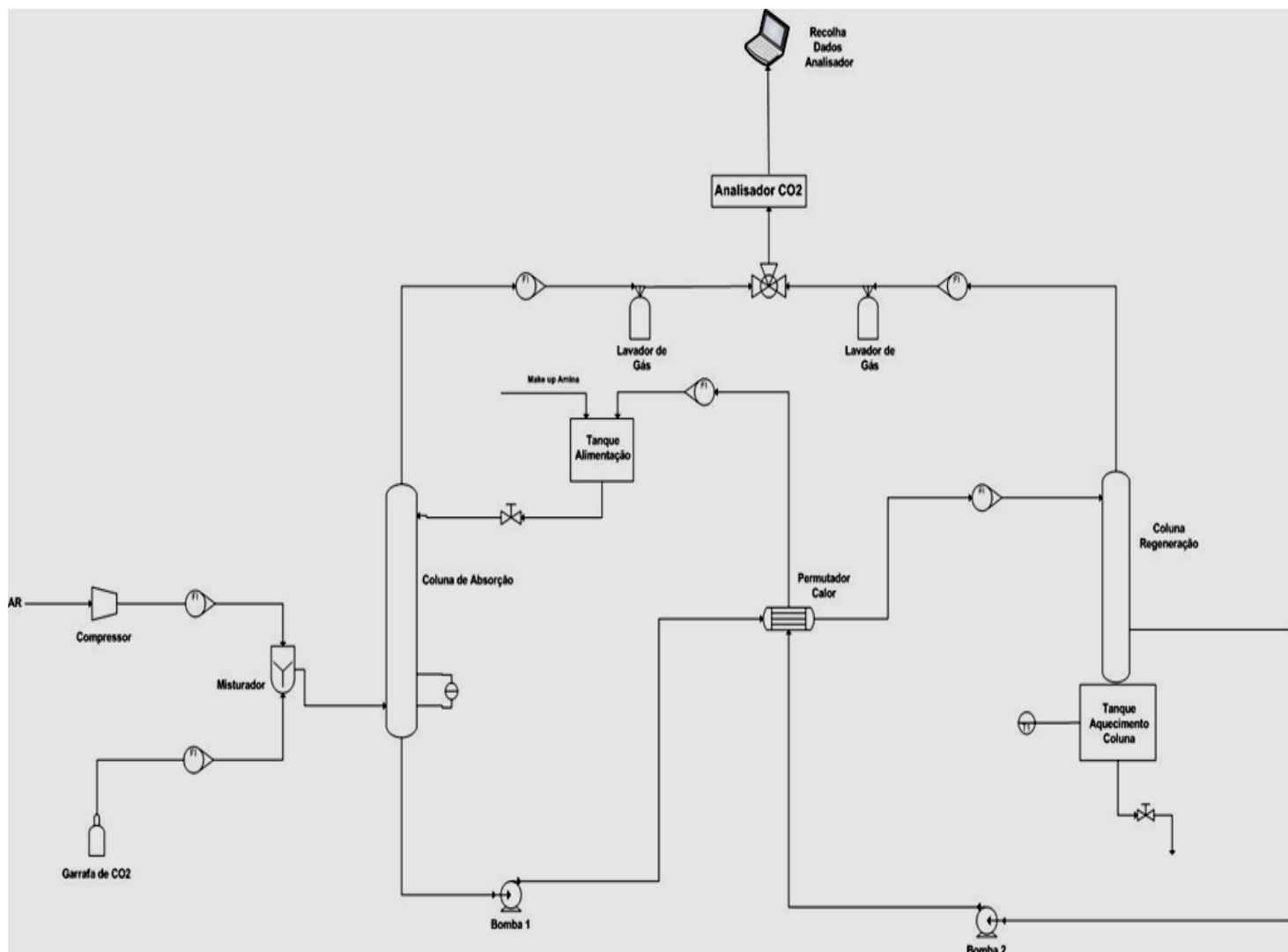


Figura 2.12 - Esquema funcional da instalação contínua de absorção gasosa.

A instalação de absorção gasosa contínua, que se apresenta na Figura 2.12, é constituída por duas colunas, uma coluna de absorção gasosa e por uma coluna de destilação (ou coluna de regeneração) enquanto a instalação existente no IST era constituída apenas por uma coluna. Desta forma, optou-se por utilizar a coluna já existente na instalação como coluna de regeneração uma vez que esta já apresentava um tanque com uma resistência de aquecimento, que poderia funcionar como ebulidor. Em consequência foi apenas necessário encomendar uma coluna de absorção gasosa com as especificações necessárias ao processo (Anexo 1).

Foi igualmente encomendada uma secção superior para a coluna de regeneração, em que o principal objectivo desta nova secção foi aumentar a área de transferência de massa, de modo a se obter uma regeneração do solvente mais eficiente (Anexo 2).

Pretende-se que esta nova instalação funcione numa primeira fase, com efluentes gasosos simulados, ou seja, insere-se uma mistura de CO₂ e ar de modo a poder-se obter uma concentração de CO₂ semelhante, à concentração de CO₂ que é encontrada nas centrais termoeléctricas. Para se obter essa concentração os dois gases são misturados num misturador de gases e de seguida entram na coluna de absorção gasosa. O controlo da concentração da mistura é realizado por meio de dois rotâmetros, um ligado a uma garrafa de CO₂ e outro ligado ao compressor que fornece o ar à instalação. Assim, foi necessário encomendar um compressor de ar (Anexo 3) bem como todos os rotâmetros necessários à instalação (Anexo 4).

À saída da coluna de absorção existe duas correntes: uma corrente líquida, constituída pela amina, carbonato e água, e uma corrente gasosa que sai pelo topo da coluna que é constituída apenas por ar e vestígios de CO₂. Esta última corrente está ligada a um analisador de CO₂, por meio de um lavador de gás como forma de prevenção de danos (líquido) no analisador, de forma a poder ser medida a quantidade de CO₂ existente nessa corrente bem como em todas as correntes que irão obter CO₂ no estado gasoso, para se poder determinar a eficiência do processo. Deste modo, foi necessário encomendar um analisador de CO₂ com as especificações adequadas ao processo (Anexo 5).

A corrente líquida que sai na base da coluna de absorção vai passar por uma bomba doseadora e, de seguida, passa por um permutador de calor, onde vai ser aquecida pela corrente líquida que sai a uma temperatura elevada da coluna de regeneração. Esta integração energética vai permitir a redução dos custos relacionados com a regeneração do solvente. Não foi necessário encomendar o permutador de calor uma vez que foi utilizado um permutador de calor existente no IST. As bombas doseadoras por sua vez já tinham sido encomendadas e compradas através de [28].

Por fim, compraram-se tubagens de malha cruzada em aço (“bichas de esquentador”) e de borracha, e os adaptadores necessários para se ligar todos os equipamentos. Em Anexo 6 encontra-se um balanço global dos custos que foram necessários à montagem da instalação piloto.

Aquando da encomenda e de se comprar todo o equipamento e material necessário, procedeu-se então, à montagem da instalação piloto de absorção gasosa em contínuo, conforme se representa na Figura 2.13.



Figura 2.13 - Instalação contínua de absorção gasosa.

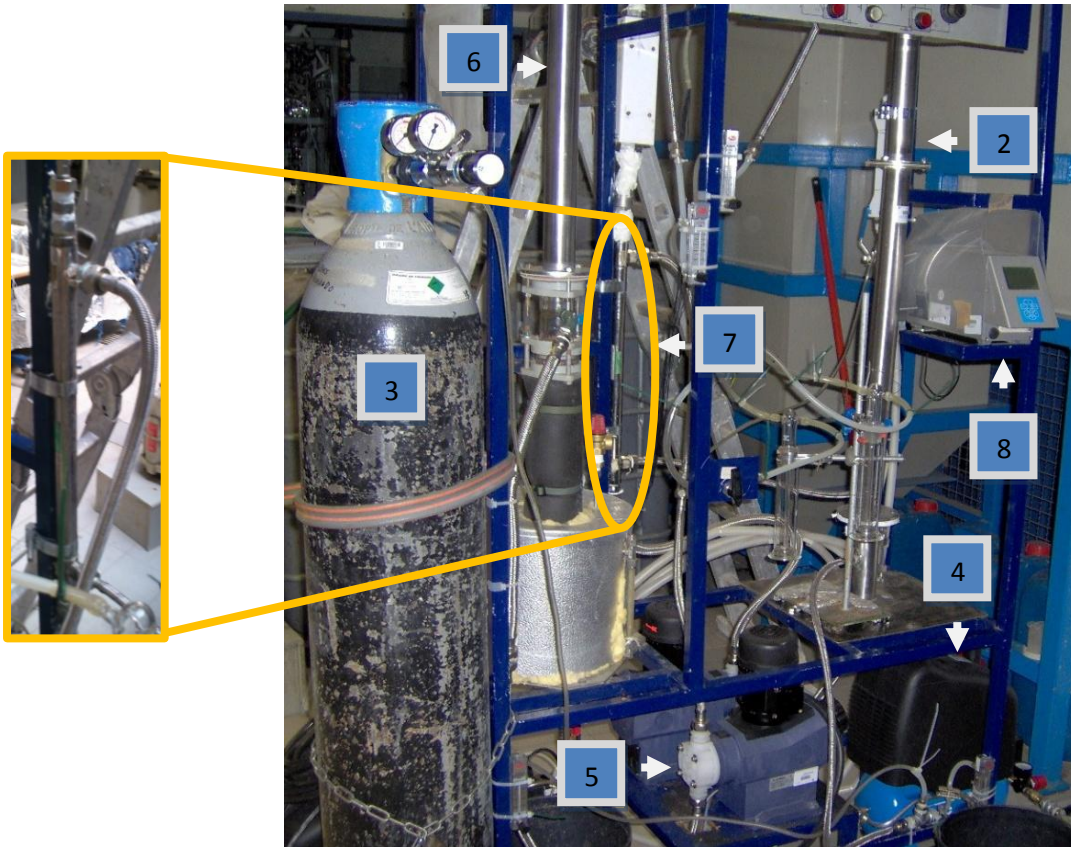


Figura 2.14 - Pormenor da instalação contínua de absorção gasosa.

Um principal objectivo, nesta instalação piloto, é substituir o caudal de gases de escape por misturas de ar com CO₂ ou usando mesmo CO₂ puro, com o propósito de aproximar os valores de concentração aos valores existentes nas centrais termoeléctricas. Para se obter a concentração pretendida de gases, é misturado CO₂ que provém de uma garrafa de CO₂ (3) com ar comprimido proveniente de um compressor (4). Em seguida, a solução gasosa entra na coluna de absorção (2) e entra em contacto com a solução aquosa de amina, proveniente do tanque de alimentação (1) ocorrendo assim a absorção química de CO₂. A corrente gasosa que sai no topo da coluna de absorção está ligada a um medidor de CO₂ (8) de forma a medir-se a quantidade de CO₂ existente nessa corrente. A corrente líquida fria que sai pela base da coluna vai passar por uma bomba doseadora (5), passando de seguida por um permutador de calor (7) onde é aquecida. De seguida, essa corrente líquida entra na coluna de regeneração (6) ocorrendo a libertação do CO₂. A corrente gasosa que sai no topo da coluna de regeneração está ligada,

igualmente, a um medidor de CO₂ (8) de forma a medir-se a quantidade de CO₂ existente nessa corrente. A corrente líquida que sai a uma temperatura elevada vai passar por outra bomba doseadora (5) e atravessa o permutador de calor (7) onde vai aquecer a corrente que contem o CO₂ absorvido. Esta corrente, por sua vez, sai arrefecida do permutador e vai para o tanque de alimentação (1) onde é feito o *make-up* da amina. Entra, de seguida, pelo topo da coluna de absorção (2), fechando assim o ciclo.

2.2.2. ESTUDOS DE ABSORÇÃO DE CO₂ EM SOLUÇÕES AMINADAS

Através da instalação piloto, realizaram-se estudos de absorção de CO₂ para diferentes concentrações mássicas (10%, 20%, 30%) de soluções aquosas de aminas. Seguidamente são apresentadas tabelas resumo contendo os valores típicos das propriedades estruturais das aminas em estudo bem como as suas respectivas estruturas moleculares.

NOTA: Inicialmente foram realizados os ensaios preliminares com o objectivo de se utilizarem, como seria evidente, as mesmas aminas nesta fase do estudo na instalação-piloto. No entanto, eram necessárias grandes quantidades de aminas, de 700 mL até 2100 mL conforme a percentagem mássica da solução a analisar, para a realização de cada ensaio na instalação. Como não se dispunha dessas quantidades de aminas e como para a sua aquisição teria que se despender tempo e dinheiro, utilizaram-se as soluções aquosas de aminas utilizadas pela Petrogal, em Sines, as quais nos foram fornecidas graciosamente.

2.2.2.1. AMINAS EM ESTUDO

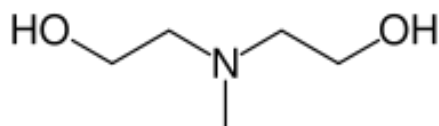


Figura 2.15 - Estrutura molecular da MDEA.

Tabela 2.6 – Propriedades estruturais da N-metildietanolamina.

N-metildietanolamina (MDEA)	
CAS N.º	105-59-9
Fórmula Molecular	C ₅ H ₁₃ NO ₂
Peso Molecular (g/mol)	119,16
Densidade Relativa	1,04 (20°C)
Ponto de ebulição (°C)	247°C
Ponto de fusão (°C)	-21
Ponto de inflamação (°C)	127
Fornecedor	Petrogal (Sines)
Valor limite de emissão (ppm)^{a)}	Não tem

b) VLE das aminas (cf. NP 1796)

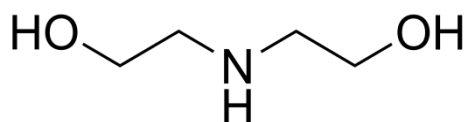


Figura 2.16 - Estrutura molecular da DEA.

Tabela 2.7 – Propriedades estruturais da dietanolamina.

Dietanolamina (DEA)	
CAS N.º	111-42-2
Fórmula Molecular	C ₄ H ₁₁ NO ₂
Peso Molecular (g/mol)	105,16
Densidade Relativa	1,09 (20°C)
Ponto de ebulição (°C)	269°C
Ponto de fusão (°C)	28
Ponto de inflamação (°C)	163
Fornecedor	Petrolgal (Sines)
Valor limite de emissão (mg/m³)^{a)}	2

b) VLE das aminas (cf. NP 1796)

2.2.2.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Inicialmente preparam-se as soluções aquosas dos dois tipos de aminas com as diferentes concentrações a estudar (10%, 20%, 30%) para serem colocadas no tanque de alimentação da instalação. Seguidamente fez-se circular o CO₂ juntamente com cada solução aquosa de amina recolhendo-se amostras ao longo do tempo, de 30 em 30 minutos, até se obter a saturação da solução aminada.

NOTAS:

- 1) Inicialmente realizaram-se os estudos de absorção até ao fim de 3h na instalação piloto para cada solução aquosa de amina, recolhendo-se as amostras a analisar de 30 em 30 minutos. No entanto, no final percebeu-se que as únicas soluções que saturavam ao fim desse tempo eram as de 10% em amina, as restantes soluções necessitavam de mais tempo de absorção na instalação para atingirem a saturação. Assim, voltaram a repetir-se as soluções aquosas de 20 e 30% em

cada amina até se obter a saturação em CO₂ bem como o tempo que é necessário para atingir essa saturação.

- 2) Após saturação de cada solução aquosa de amina, e para se determinar a capacidade de absorção em CO₂ das soluções, recorreu-se inicialmente ao método da titulação, referido em [29], através da quantidade de ácido clorídrico que era necessário adicionar para titular a solução. No entanto, os resultados obtidos não eram concordantes com o que teoricamente se esperava pois as soluções aquosas de 10% em amina conseguiam absorver maiores quantidades de CO₂ que as soluções aquosas com 30% em amina, Anexo 7. Deste modo, chegou-se à conclusão que para contabilizar a quantidade de CO₂ que tinha sido absorvida por parte de cada solução aquosa de amina dependia unicamente do precipitado (carbonato) que se formava aquando da adição do cloreto de bário à solução aquosa com CO₂ absorvido e não da quantidade de ácido adicionado na titulação.
- 3) Posto isto, observou-se que a capacidade de absorção em CO₂ mantinha-se igual para as diferentes concentrações mássicas, o que seria impossível, isto porque adicionou-se sempre a mesma quantidade de cloreto de bário para todas as soluções. Assim, todos os ensaios voltaram a ser repetidos mas tendo em atenção a utilização de diferentes quantidades em excesso de cloreto de bário para as diferentes concentrações mássicas das soluções de aminas para garantir que todo o CO₂ precipitasse.

Assim, para determinar a capacidade de absorção de CO₂ por parte das soluções aquosas de aminas até saturação das mesmas recorreu-se ao método de precipitação com cloreto de bário. Para tal, teve-se em consideração certos procedimentos referidos em [29], que foram adaptados para a realização deste estudo como é descrito seguidamente.

Após saturação da amina com CO₂, uma amostra de 20 mL foi retirada da instalação para um copo com excesso de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 M que foi previamente preparada a partir de hidróxido sódio (*Absorlive*[®], José Manuel Gomes dos Santos), para assim, se poder converter o CO₂ dissolvido em espécies iónicas não voláteis. Seguidamente foi adicionada à solução uma quantidade em excesso de solução de cloreto de bário dihidratado (BaCl₂.2H₂O) 1,0 M que foi previamente preparada a partir de cloreto de bário dihidratado (Merck). A solução é bem agitada para permitir que todo o CO₂ seja absorvido (física e quimicamente) para precipitar o carbonato como BaCO₃. Depois filtrou-se, secou-se e pesou-se. A quantidade de precipitado formado foi usado para calcular a capacidade de absorção de CO₂, em termos de moles de CO₂ por mol de amina, através das seguintes expressões:

$$m_{amina} = m_{amostra} \times \%_{mássica} \quad (2.5)$$

onde:

m_{amina} , corresponde à massa de amina (g);

$m_{amostra}$, corresponde à massa da amostra da solução aquosa de amina retirada da instalação (g);

$\%_{mássica}$, corresponde à concentração da solução aquosa de amina.

$$n_{amina} = \frac{m_{amina}}{PM_{amina}} \quad (2.6)$$

onde:

n_{amina} , corresponde ao número de moles de amina (mol amina);

m_{amina} , corresponde à massa de amina calculado anteriormente na equação 2.5 (g);

PM_{amina} , corresponde ao peso molecular da amina (g/mol).

$$n_{CO_2} = \frac{m_{precipitado}}{197.336} \quad (2.7)$$

onde:

n_{CO_2} , corresponde ao número de moles de CO₂ obtido (mol CO₂);

$m_{precipitado}$, corresponde à massa de precipitado obtido (g);

197.336, corresponde ao peso molecular do BaCO₃ (g/mol).

$$\alpha = \frac{n_{CO_2}}{n_{amina}} \quad (2.8)$$

onde:

α , corresponde à capacidade de absorção de CO₂ por parte da solução aquosa de amina (moles CO₂/mol amina);

n_{CO_2} , corresponde ao número de moles de CO₂ calculado anteriormente através da equação 2.7 (mol CO₂);

n_{amina} , corresponde ao número de moles de amina calculado anteriormente através da equação 2.6 (mol amina).

2.2.3. ESTUDOS DE REGENERAÇÃO DE CO₂ EM SOLUÇÕES AMINADAS

Para se proceder à regeneração das diferentes concentrações das soluções aquosas de aminas saturadas de CO₂, aqueceu-se a coluna de regeneração da instalação e colocou-se a saída da corrente gasosa da coluna numa proveta invertida dentro de uma tina com água, como é ilustrado na Figura 2.17.



Figura 2.17 – Ilustração dos ensaios realizados na instalação piloto para a regeneração das soluções aquosas de aminas saturadas de CO₂.

Aumentou-se gradualmente a temperatura da coluna através de uma fita de aquecimento, *J. P. Selecta*, para se descobrir a temperatura ao qual o CO₂ se desabsorve da solução aquosa de amina. Essa temperatura era registada assim que se observava a libertação do CO₂ por parte de cada solução aquosa de amina (observação, a olho nu, das bolhas de CO₂ a subir ao longo da água na proveta invertida). Para tal, utilizou-se um termopar e um controlador de termopar *Honeywell*. Registou-se o volume de CO₂ desabsorvido, que corresponde à diferença de volume lido através da proveta invertida (as bolhas CO₂ que iam sendo libertadas pela solução fazia diminuir o volume de água no interior da proveta) bem como o tempo que decorre a desabsorção. O volume de CO₂ lido na proveta foi usado para calcular a

capacidade de absorção de CO₂, capacidade de desabsorção, em termos de moles de CO₂ por mol de amina, através das seguintes expressões:

$$P \times V = n_{CO_2} \times R \times T \quad (2.9)$$

onde:

P , corresponde à pressão do CO₂ (atm);

V , corresponde ao volume de desabsorção de CO₂ (L);

n , corresponde ao número de moles de desabsorção de CO₂ (mol CO₂);

R , corresponde à constante dos gases perfeitos (atm.L/mol¹.K⁻¹);

T , corresponde à temperatura do CO₂ (K).

$$\alpha_{desabsorção} = \frac{n_{CO_2}}{n_{amina}} \quad (2.10)$$

onde:

$\alpha_{desabsorção}$, corresponde à capacidade de desabsorção de CO₂ por parte da solução aquosa de amina (moles CO₂/mol amina);

n_{CO_2} , corresponde ao número de moles de desabsorção de CO₂ calculado anteriormente através da equação 2.9 (mol CO₂);

n_{amina} , corresponde ao número de moles de amina calculado anteriormente através da equação 2.6 (mol amina).

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ENSAIOS PRELIMINARES

3.1.1. OBSERVAÇÃO DO ESTADO FÍSICO DAS AMINAS PURAS ATÉ SATURAÇÃO COM CO₂

O objectivo destes ensaios foi verificar se as aminas, após saturação com CO₂, se apresentavam no estado líquido ou sólido, Tabela 3.1. No estado inicial, as aminas encontravam-se quer no estado líquido (MEA e EDA), quer no estado sólido (HDA e PZ). Uma vez que o estado inicial das aminas HDA e PZ era sólido juntou-se uma quantidade mínima de água suficiente para as conseguir dissolver. Observou-se que a HDA apresenta uma lenta dissolução com a água destilada.

Tabela 3.1 – Resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados para estudo do comportamento físico das aminas quando saturadas de CO₂.

Aminas	Estado Inicial	Estado final
MEA	Líquido	Líquido*
EDA	Líquido	Líquido*
HDA	Sólido	Líquido
PZ	Sólido	Líquido

* Apesar de se apresentarem líquidas, as aminas apresentavam um aspecto bastante viscoso

Através da Tabela 3.1, pode-se constatar que nenhuma amina se encontrou no estado sólido, no final do ensaio. Assim, pode-se trabalhar com as quatro aminas no estado puro em estudos futuros, numa instalação piloto, garantindo que não ocorrerão danos a nível de entupimento.

3.1.2. ABSORÇÃO DE CO₂ ATRAVÉS DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS

Ao fim de cada ensaio de absorção foi observada a solução aquosa de amina (20% massa) no balão após a saturação com CO₂. Observou-se que, para todas as aminas, as soluções aquosas apresentavam-se incolores, excepto a PZ que apresentava uma solução aquosa com tom amarelado, mas todas apresentavam-se mais quentes uma vez que o solvente aquece gradualmente à medida que absorve CO₂, Figura 3.1.

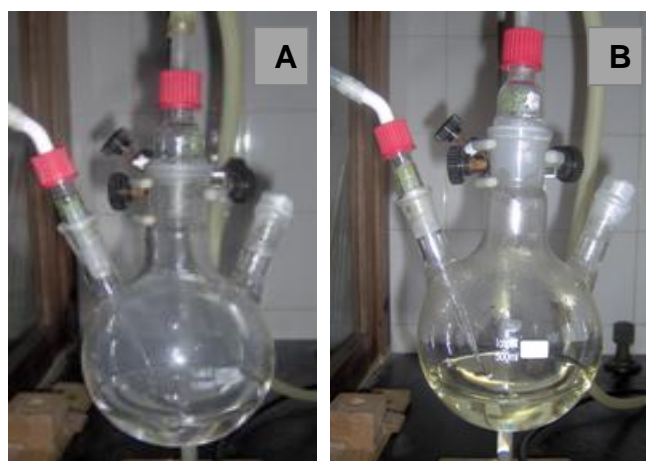
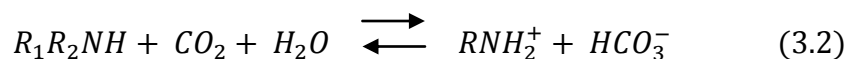


Figura 3.1 - A- Ensaio de absorção de CO₂ numa solução aquosa de MEA, EDA e HDA.
B - Ensaio de absorção de CO₂ numa solução aquosa de PZ.

Para soluções aquosas de aminas primárias (MEA, EDA e HDA), a reacção química geral que ocorre nestes ensaios de absorção de CO₂ foi a seguinte:



No caso da solução aquosa de PZ (amina secundária), ocorre a seguinte reacção química geral:



O objectivo destes ensaios foi verificar através da diferença de peso, peso inicial e final do balão, qual é a amina que maior quantidade de peso adquire ao fim de cada ensaio. Ou seja, inicialmente registou-se o peso do balão com a solução aquosa de amina e no fim do ensaio registou-se o peso do balão com a solução aquosa de amina saturada com CO₂. Com esta diferença de peso foi possível calcular o número de moles de CO₂ que foi absorvido por cada mole de amina em estudo através das equações 2.1; 2.2; 2.3; e 2.4, Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados para estudo da absorção de CO₂ através de soluções aquosas de aminas.

Solução Aquosa de Amina	n_{amina} (mol amina)	p_{absorção} (g)	n_{CO2} (mol CO₂)	α (mol CO₂/mol amina)
MEA	0,327	6,35	0,144	0,440
EDA	0,333	12,38	0,281	0,844
HDA	0,172	7,73	0,176	1,023
PZ	0,232	10,58	0,240	1,036

Assim, através da Tabela 3.2, pode-se constatar que as soluções aquosas de HDA e PZ são as que apresentam maiores quantidades de moles de CO₂ que conseguem ser absorvidas por cada mole de amina durante a saturação das soluções, 1,023 e 1,036 mol CO₂/mol amina, respectivamente. A solução aquosa de EDA apresenta capacidade de absorção inferior mas razoavelmente próxima das primeiras, 0,844 mol CO₂/mol amina. Por outro lado, a solução aquosa de MEA é a que apresenta menor capacidade de absorção de CO₂, 0,440 mol CO₂/mol amina, durante a saturação da solução. Deste modo, pode-se concluir, relativamente à estrutura da molécula de amina, que uma diamina secundária (PZ) e uma diamina primária de cadeia longa (HDA) são mais favoráveis ao processo de absorção, tais estudos podem ser comparados e comprovados através de [30], onde se estudou o efeito da estrutura molecular das aminas na absorção de CO₂.

3.1.3. REGENERAÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE AMINAS SATURADAS DE CO₂

Nos ensaios de regeneração fez-se aquecer, em banho-maria, as soluções aquosas de aminas saturadas de CO₂. A partir de 30 °C aumentou-se a temperatura do banho de 5 em 5 °C até 90 °C para se descobrir a temperatura ao qual o CO₂ se desabsorve da solução aquosa de amina.

Registou-se o volume de CO₂ desabsorvido, o tempo que decorre a desabsorção bem como as temperaturas iniciais e finais de desabsorção, Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados para estudo da regeneração das soluções de aminas saturadas de CO₂.

Solução Aquosa Amina	Tinicial (°C)	Tfinal (°C)	Vtotal (mL)	t (min)
MEA	63,9	85,2	90	75
EDA	*	*	*	*
HDA	*	*	*	*
PZ	*	*	*	*

* Valores não registados uma vez que até à temperatura máxima do banho, 90°C, não ocorreu desabsorção de CO₂.

Deste modo, pode-se constatar, através da Tabela 3.3, que a amina que necessita de menor temperatura para ocorrer a desabsorção de CO₂ é a MEA uma vez que começa a desabsorver CO₂ a partir de 63,9 °C. Todas as outras aminas em estudo necessitam de uma temperatura superior a 85°C (temperatura máxima a que a solução aquosa esteve sujeita, uma vez que a temperatura do banho-maria não poderia exceder os 90 °C) para que ocorra desabsorção de CO₂.

3.1.3.1. REGENERAÇÃO EM BANHO DE GLICERINA

Como não foi possível observar a desabsorção de CO₂, em banho-maria, por parte das aminas HDA, EDA e PZ, realizou-se a regeneração de CO₂ através de um banho com glicerina. Nestes ensaios foi possível registar a temperatura de desabsorção de CO₂ por parte de cada solução aquosa de amina, ou seja, a temperatura ao qual a solução aquosa começa a formar bolhas à superfície (libertação do CO₂), Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados para o estudo da regeneração das soluções de aminas saturadas de CO₂ através de um banho com glicerina.

Solução Aquosa Amina	T_{desabsorção} (°C)
MEA	69
EDA	89
HDA	93
PZ	88

Através da Tabela 3.4 pode-se concluir que a amina que necessita de menor temperatura para ocorrer a desabsorção de CO₂ é a MEA (69 °C). As soluções aquosas de EDA e PZ começam a desabsorver CO₂ a partir de temperaturas bastante próximas, 89 e 88 °C, enquanto a solução aquosa de HDA é a que necessita de uma temperatura mais elevada para conseguir desabsorver o CO₂ (93 °C).

Ao fim de cada ensaio de desabsorção de CO₂ foi observada a solução aquosa de cada amina no balão. Observou-se que, as soluções aquosas de MEA e EDA, que inicialmente eram incolores, apresentavam-se bastante amareladas, enquanto as soluções aquosas de HDA e PZ permaneceram com a mesma tonalidade das soluções iniciais, incolor e amarelada respectivamente.

Nestes ensaios verificou-se ainda, através da diferença de peso, peso inicial e final do balão, qual a amina que maior quantidade de peso consegue perder ao fim do ensaio de regeneração. Assim, inicialmente registou-se, o peso do balão com a solução aquosa de amina saturada de CO₂ e no fim do ensaio, registou-se o peso do balão com a solução aquosa de amina sem CO₂. Esta diferença de peso indica a quantidade de CO₂ que foi desabsorvido por cada uma das aminas em estudo, Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Resultados obtidos nos ensaios experimentais relacionados com a diferença de peso.

Solução Aquosa	p_{desabsorção}	α_{desabsorção}
Amina	(g)	(mol CO₂ /mol amina)
MEA	1,98	0,138
EDA	1,30	0,089
HDA	2,09	0,276
PZ	5,18	0,507

Através da Tabela 3.5, pode-se constatar que a solução aquosa de amina que maior quantidade de CO₂ consegue desabsorver é a PZ, 0,507 mol CO₂/mol amina. Seguidamente as soluções aquosas de HDA e MEA são as que apresentam maiores capacidade de absorção com 0,276 e 0,138 mol CO₂/mol amina, respectivamente. A solução aquosa de EDA é a que apresenta maiores dificuldades na desabsorção de CO₂ uma vez que não consegue desabsorver mais que 0,089 moles de CO₂ por cada mole de amina.

3.1.4. ABSORÇÃO DE CO₂ ATRAVÉS DE SOLUÇÕES DE AMINAS TENDO-SE UTILIZADO COMO SOLVENTE DMSO

Nestes ensaios utilizou-se um solvente polar aprótico, dimetilsulfóxido (DMSO), em vez da água destilada, para comparar os solventes no que diz respeito à absorção de CO₂ por parte das aminas.

A primeira observação comparativamente aos solventes utilizados foi a dissolução das aminas sólidas. A amina HDA com DMSO, igualmente como se sucedeu com a água destilada, tem uma dissolução lenta. Mas, ao contrário do que se sucede com a água destilada, a dissolução da PZ com o novo solvente é bastante lenta e difícil.

Ao fim de cada ensaio foi observada a solução no balão após saturação. Observou-se que as soluções de todas as aminas em estudo estavam relativamente quentes, devido à ocorrência da reacção exotérmica do CO₂ com as soluções aminadas, mas cada uma apresentava características bastante diferentes, Figuras 3.2 a 3.5.



Figura 3.2 – Ensaio de absorção de CO₂ numa solução de MEA com DMSO.

A solução de MEA com DMSO, Figura 3.2, ao fim do ensaio de absorção de CO₂ apresentava-se como uma solução incolor.

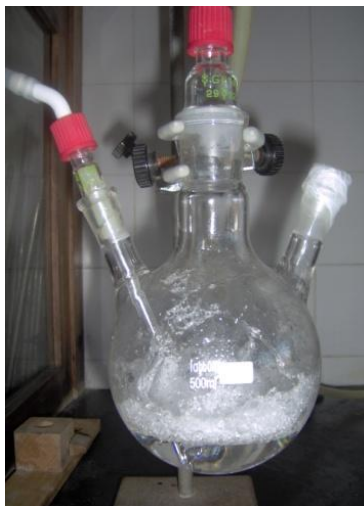


Figura 3.3 – Ensaio de absorção de CO₂ numa solução de EDA com DMSO.

A solução de EDA com DMSO, Figura 3.3, apresentava-se incolor mas durante o ensaio formou-se uma camada espessa com imensas bolhas à superfície, dando a ideia de que o CO₂ não consegue ser bem absorvido por parte da solução. Para além disso, esta camada espessa de bolhas que se forma aquando da absorção com CO₂, põe em causa o facto se seria possível utilizar esta solução na instalação piloto sem a danificar ou a entupir. De qualquer modo prosseguiu-se com os restantes ensaios para esta solução.



Figura 3.4 – Ensaio de absorção de CO₂ numa solução de HDA com DMSO.

A solução de HDA com DMSO, Figura 3.4, solidificou na totalidade formando-se um precipitado de cor branca. Pode-se concluir, então, que o solvente DMSO com a amina HDA não é uma boa combinação para estudos futuros pois a saturação da solução solidifica podendo causar danos de entupimento numa instalação. Deste modo, não se prosseguiu com os restantes ensaios de absorção e regeneração.



Figura 3.5 – Ensaio de absorção de CO₂ numa solução de PZ com DMSO.

A solução de PZ com DMSO, Figura 3.5, solidificou parcialmente ao fim do ensaio, ou seja, apresentava-se como uma solução opaca de cor branca que continha precipitado no fundo do balão. Assim, e pelas mesmas razões como do ensaio anterior, da HDA com o DMSO que solidifica totalmente, não se prosseguiu com os restantes ensaios de absorção e regeneração.

Através das observações das soluções de aminas após saturação com CO₂, pode ser dito que, comparativamente com a água destilada, o DMSO não é, de todo, um bom solvente para a absorção de CO₂ por parte das aminas em estudo.

Na Tabela 3.6 apresentam-se os resultados obtidos, por cada solvente, relativos à diferença de peso do balão ao fim de cada ensaio de absorção, com o respectivo cálculo do número de moles de CO₂ que foi absorvido por cada mole de amina.

Tabela 3.6 – Dados obtidos nos ensaios de absorção de CO₂ relativos a cada solvente.

Amina	ÁGUA	p _{absorção} (g)	DMSO
	α (mol CO ₂ /mol amina)		α (mol CO ₂ /mol amina)
MEA	0,440	8,14	0,566
EDA	0,844	3,77	0,257
HDA	1,023	5,18	0,684
PZ	1,036	4,26	0,417

Através da Tabela 3.6, podemos constatar que a solução de amina que maior quantidade de moles de CO₂ consegue ser absorvida por cada mole de amina, utilizando-se o solvente DMSO, é a HDA, 0,684 mol CO₂/mol amina. As soluções de aminas, MEA e PZ, apresentam valores próximos mas inferiores ao da solução de HDA, 0,566 e 0,417 mol CO₂/mol amina respectivamente. A solução de amina EDA é a que consegue absorver menor quantidade de CO₂ com 0,257 mol CO₂/mol amina.

Na Figura 3.6 apresentam-se estes resultados obtidos utilizando-se como solvente DMSO e os obtidos anteriormente relativamente à água.

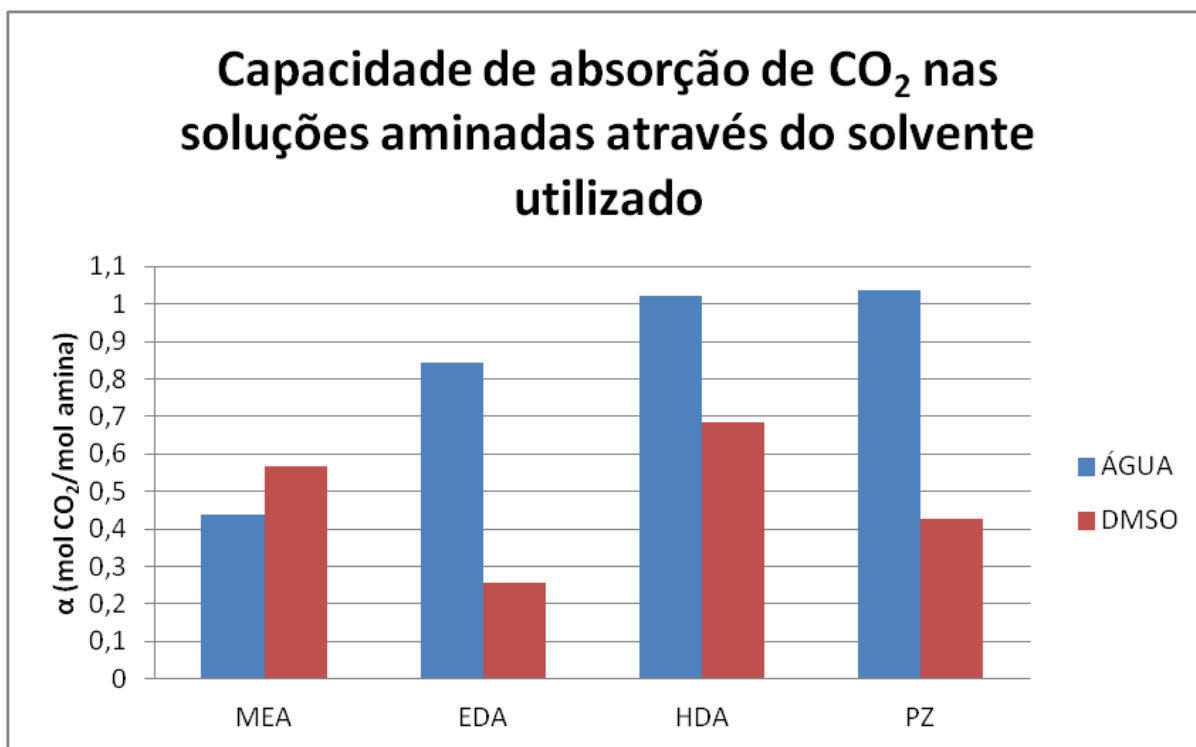


Figura 3.6 - Capacidade de absorção de CO₂ nas soluções aquosas de amina para cada solvente utilizado.

Relativamente ao solvente utilizado, Figura 3.6, pode-se constatar que os valores obtidos nos ensaios de absorção de CO₂ com o DMSO são inferiores para as soluções de EDA, HDA e PZ. A solução de MEA é a única que apresenta valor de capacidade de absorção superior aquando da utilização do solvente DMSO. Assim, pode-se interpretar que apenas para a solução de MEA, a utilização de um solvente polar aprótico é favorável à absorção de CO₂ comparativamente à utilização de água destilada.

3.1.5. REGENERAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE AMINA COM DMSO E SATURADAS DE CO₂

Na regeneração, em banho-maria, das soluções de aminas saturadas de CO₂, utilizando-se como solvente DMSO, observou-se que até 85°C não houve desabsorção de CO₂ por parte de nenhuma solução de amina, logo, todas as soluções das aminas em estudo necessitam de uma temperatura superior a

85 °C para que ocorra a desabsorção de CO₂. Deste modo, não se pode constatar qual a solução de amina que necessita de menor temperatura para ocorrer a desabsorção de CO₂ aquando da utilização do novo solvente.

Constata-se, assim, que é necessária uma temperatura superior a 85°C para que ocorra desabsorção de CO₂ por parte da solução de MEA bem como das restantes aminas em estudo enquanto com a água destilada, foi constatado anteriormente, que a solução de MEA consegue desabsorver CO₂ a partir de 63,9 °C. Deste modo, encontrou-se mais uma desvantagem aquando da utilização deste novo solvente quando comparado com a água destilada.

3.1.5.1. REGENEREAÇÃO EM BANHO DE GLICERINA DAS SOLUÇÕES DE AMINAS COM DMSO

Determinaram-se as temperaturas às quais as aminas desabsorvem CO₂ através de um banho de glicerina, uma vez que até 85 °C, em banho-maria, não foi possível a sua observação, Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados para estudo da regeneração das soluções de aminas dissolvidas com DMSO e saturadas de CO₂ através de um banho com glicerina relativo a cada solvente.

Amina	Água	DMSO
	T _{desabsorção} (°C)	T _{desabsorção} (°C)
MEA	69	110
EDA	89	130
HDA	93	-
PZ	88	-

Através da Tabela 3.7 pode-se concluir que a solução de amina que necessita de menor temperatura para ocorrer a desabsorção de CO₂ é a MEA, 110 °C. De modo contrário, e visto que não foram realizados os ensaios para as soluções de HDA e PZ, a solução de amina que apresenta maior temperatura para que consiga desabsorver CO₂ é a EDA, 130 °C.

Em termos de comparação dos solventes utilizados, constata-se mais uma vez que a água destilada é mais favorável que o DMSO. Neste caso concreto, as soluções de aminas com água destilada conseguem desabsorver CO₂ a temperaturas bastante mais inferiores do que quando é utilizado o novo solvente.

Ao fim de cada ensaio de desabsorção de CO₂, utilizando-se como solvente DMSO, foi observada a solução de cada amina. Observou-se que, as soluções de MEA e EDA, que inicialmente eram incolores, apesar da solução de EDA durante o ensaio de absorção ter formado uma camada espessa com imensas bolhas à superfície, apresentavam-se amareladas e com um cheiro muito intenso.

Ainda nestes ensaios, verificou-se através da diferença de peso do balão no fim de cada ensaio de regeneração, qual a massa que cada amina em estudo consegue desabsorver, Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Dados obtidos nos ensaios de regeneração relacionados com a diferença de peso obtido relativo a cada solvente.

Amina	ÁGUA		DMSO
	$\alpha_{\text{desabsorção}}$ (mol CO ₂ /mol amina)	$\rho_{\text{desabsorção}}$ (g)	$\alpha_{\text{desabsorção}}$ (moles CO ₂ /mol amina)
MEA	0,138	4,87	0,338
EDA	0,089	0,21	0,014
HDA	0,276	-	-
PZ	0,507	-	-

Através da Tabela 3.8, pode-se constatar que a solução de amina que maior quantidade de moles de CO₂ consegue desabsorver por cada mole de amina é a MEA, 0,338 mol CO₂/mol amina. Por outro lado, a solução de EDA apenas consegue desabsorver uma quantidade mínima de moles de CO₂ por cada mole de amina, 0,014 mol CO₂/mol amina. Apesar de se obter para a solução de MEA melhores quantidades de desabsorção de CO₂ com o solvente DMSO, de todo será melhor solvente quando comparado com a água destilada para o processo de regeneração devido ao que se sucede com as restantes aminas em estudo.

3.1.6. EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

Através destes ensaios preliminares, e para o estudo futuro de operação na instalação piloto que funcionará em contínuo, é interessante analisar qual a amina que promove uma maior eficiência energética. Ou seja, qual a solução aquosa de amina que melhor absorve a frio ($T_{\text{absorção}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e que a quente desabsorve CO₂ a uma menor temperatura. Assim, através da Tabela 3.9, são apresentados os valores de absorção de CO₂ por parte de cada solução aquosa de amina, mol CO₂/mol amina, bem como os valores de temperatura ao qual ocorre a desabsorção.

Tabela 3.9 – Resultados obtidos nos ensaios de absorção de CO₂ em comparação com os valores de temperatura de desabsorção obtidos para cada solução aquosa de amina.

Solução Aquosa Amina	α (mol CO₂/mol amina)	$\alpha_{\text{desabsorção}}$ (mol CO₂ /mol amina)	T_{desabsorção} (°C)
MEA	0,440	0,138	69
EDA	0,844	0,089	89
HDA	1,023	0,276	93
PZ	1,036	0,507	88

Através da Tabela 3.9, podemos observar que a solução aquosa de amina que necessita de uma menor temperatura para ocorrer o processo de desabsorção é a MEA, 69 °C, mas é a que absorve menores quantidades de CO₂, 0,441 mol CO₂/mol amina. Por outro lado, as soluções aquosas de PZ e HDA são as que absorvem maiores quantidades de CO₂ (1,036 e 1,023 mol CO₂/mol amina, respectivamente) mas apresentam temperaturas mais elevadas (88 e 93 °C, respectivamente). No entanto, é de salientar que para além de absorver também são as que maiores quantidades conseguem desabsorver (0,507 e 0,276 mol CO₂/mol amina, respectivamente) apesar das mais elevadas temperaturas de desabsorção,

Deste modo, a solução aquosa de amina que irá promover uma maior eficiência energética é a solução aquosa de PZ, apresentando um ΔT (T_{desabsorção} - T_{absorção}) aproximadamente de 63 °C, pois é a que absorve as maiores quantidades de CO₂ por cada mole de amina a frio e a quente é das que desabsorve CO₂ a uma menor temperatura.

3.1.7. ANÁLISE DE CUSTOS

No sentido de se realizar uma análise de custos a estes ensaios preliminares, pesquisou-se o valor de cada amina no mercado nacional e relacionou-se com a quantidade de CO₂ que consegue absorver, Figura 3.7.

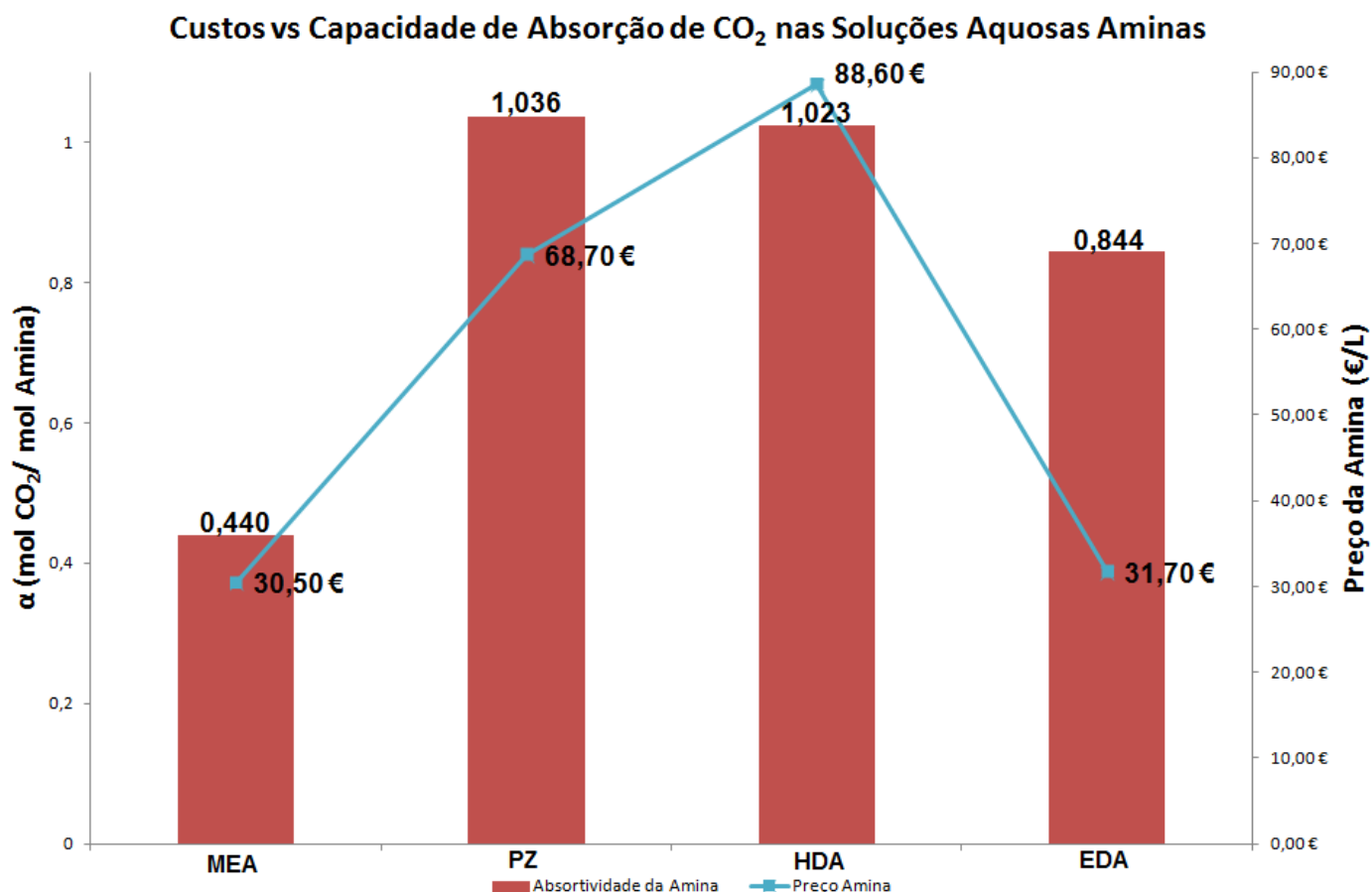


Figura 3.7 - Custos versus Capacidade de Absorção de CO₂ nas soluções aquosas de aminas utilizadas nos ensaios preliminares.

NOTA: O preço das aminas apresentado na Figura 3.7 corresponde ao preço da amina pura. Nestes ensaios utilizaram-se todas as soluções aquosas de amina com concentração 20% em massa logo não foi necessário entrar com o factor de diluição das soluções no preço destas. Para além disso, este preço corresponde ao custo mais baixo que se conseguiu encontrar a nível nacional.

Como se pode constatar, através da Figura 3.7, a solução aquosa de MEA, apesar de ser a mais barata no mercado, 30,50 €/L, é a que consegue absorver menor quantidade de CO₂, 0,440 mol CO₂/mol amina. Por outro lado, as soluções aquosas de PZ e HDA, como já foi referido anteriormente, são as que apresentam maiores quantidades de absorção de CO₂ até saturação das soluções (1,036 e 1,023 mol CO₂/mol amina, respectivamente), no entanto, são as aminas que apresentam um custo mais elevado no mercado, 68,70 e 88,70 €/L, respectivamente. A solução aquosa de EDA apresenta capacidade de absorção inferior mas razoavelmente próxima das primeiras, 0,844 mol CO₂/mol amina, e a um preço significativamente inferior, 31,70 €/L. Assim, a amina que apresenta melhor razão custo versus quantidade, é sem dúvida, a solução aquosa de EDA, pois para se absorver a mesma quantidade que a solução aquosa de PZ será apenas necessário gastar 38,91 €/L face aos 68,70 €/L da PZ, conseguindo-se, assim, poupar 29,79 € por cada litro de amina.

3.2. INSTALAÇÃO-PILOTO

3.2.1. ESTUDOS DE ABSORÇÃO DE CO₂ EM SOLUÇÕES AMINADAS

Para determinar a capacidade de absorção de CO₂ por parte das soluções aquosas de aminas recorreu-se a um método de precipitação. A quantidade de precipitado formado através da adição de BaCl₂.2H₂O foi usado para calcular a capacidade de absorção de CO₂, em termos de moles de CO₂ por mole de amina através das equações 2.5; 2.6; 2.7 e 2.8, Tabela 3.10, 3.11 e 3.12.

Tabela 3.10 – Resultados obtidos na absorção de CO₂ por parte de cada solução aquosa de amina a 10% (m/m) através do método de precipitação das amostras.

Tempo de Absorção (minutos)	Solução Aquosa de Amina 10% (m/m)	MDEA	DEA
		n_{amina} (mol)	0,017
30	m_{filtrado} (g)	2,960	2,368
	n_{CO_2} (mol)	0,015	0,012
	α (mol CO ₂ /mol amina)	0,882	0,613
60	m_{filtrado} (g)	3,157	3,354
	n_{CO_2} (mol)	0,016	0,017
	α (mol CO ₂ /mol amina)	0,961	0,877
90	m_{filtrado} (g)	3,354	3,294
	n_{CO_2} (mol)	0,017	0,017
	α (mol CO ₂ /mol amina)	1,020	0,877
120	m_{filtrado} (g)	3,093	3,749
	n_{CO_2} (mol)	0,016	0,019
	α (mol CO ₂ /mol amina)	0,961	0,982
150	m_{filtrado} (g)	3,421	3,664
	n_{CO_2} (mol)	0,017	0,019
	α (mol CO ₂ /mol amina)	1,020	0,982
180	m_{filtrado} (g)	3,275	3,768
	n_{CO_2} (mol)	0,017	0,019
	α (mol CO ₂ /mol amina)	1,020	0,982

Através da Tabela 3.10 pode-se verificar que a capacidade de absorção por parte de cada solução aquosa de amina aumenta ao longo do tempo. Ou seja, as soluções aquosas de aminas inicialmente encontram-se sem CO₂ absorvido e à medida que se vai aumentando o tempo de contacto, na instalação-piloto, entre as soluções com o CO₂ maiores quantidades de CO₂ vão sendo absorvidas por parte de cada solução, como seria de esperar. Para o método utilizado, de um modo geral, a solução aquosa de MDEA apresenta valores relativamente superiores de capacidade de absorção comparativamente à solução aquosa de DEA.

Para uma melhor interpretação e compreensão dos resultados obtidos segue-se a seguinte figura:

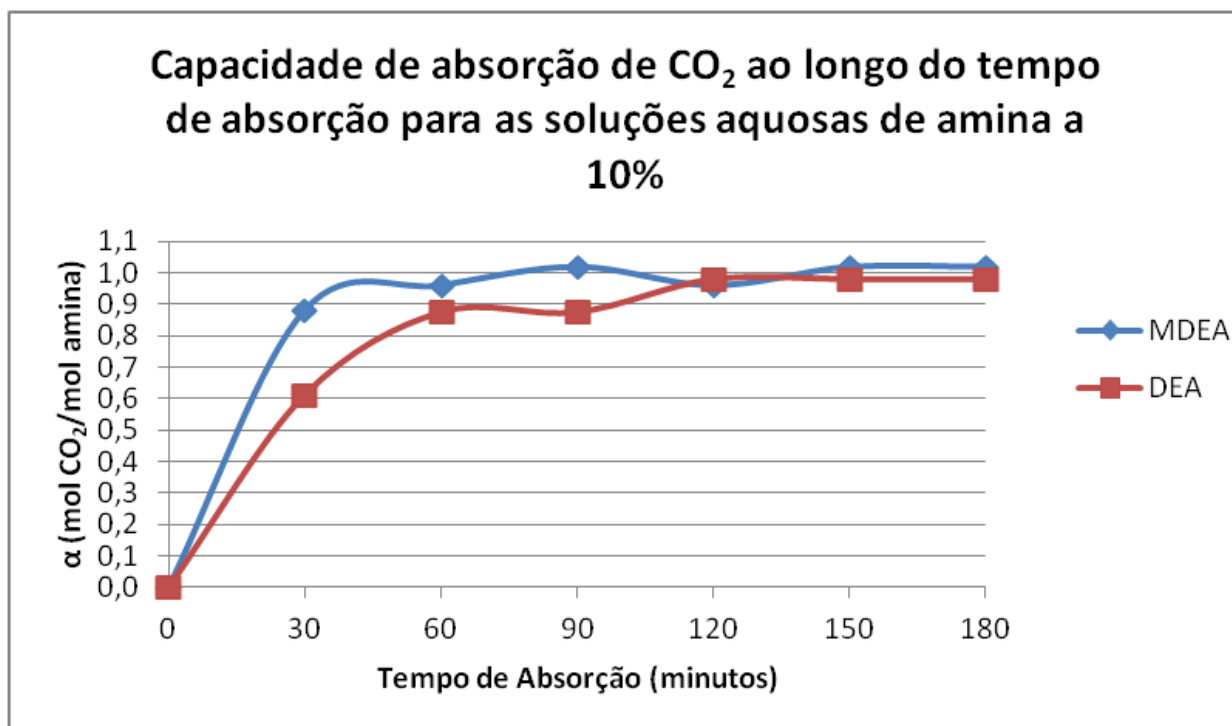


Figura 3.8 - Resultados obtidos da capacidade de absorção das soluções aquosas de MDEA e DEA a 10% ao longo do tempo de absorção.

Através da Figura 3.8 pode-se observar que a amina terciária, MDEA, consegue absorver, desde o início do processo de absorção, maiores quantidades de CO₂ que a amina secundária DEA. Para além disso, a amina MDEA a 10% satura ao fim de 90 minutos de absorção na instalação enquanto a DEA a 10% só consegue ficar saturada ao fim de 120 minutos.

As soluções aquosas de aminas deveriam apresentar exactamente o mesmo valor de capacidade de absorção ao fim da saturação de cada solução, uma vez que foi atingido o equilíbrio, e o mesmo não acontece (MDEA nos 120 minutos) oscilando muito pouco. Isto deve-se ao facto de apresentarem erros experimentais associados, pois o processo de filtração do precipitado e secagem do mesmo estão sujeitos a alguns erros experimentais.

Tabela 3.11 – Resultados obtidos na absorção de CO₂ por parte de cada solução aquosa de amina a 20% (m/m) através do método de precipitação das amostras.

Tempo de Absorção (minutos)	Solução Aquosa de Amina 20% (m/m)	MDEA	DEA
		n_{amina} (mol)	0,034
30	m_{filtrado} (g)	3,584	2,786
	n_{CO_2} (mol)	0,018	0,014
	α (mol CO₂/mol amina)	0,529	0,368
60	m_{filtrado} (g)	4,547	3,870
	n_{CO_2} (mol)	0,023	0,020
	α (mol CO₂/mol amina)	0,676	0,526
90	m_{filtrado} (g)	5,538	5,466
	n_{CO_2} (mol)	0,028	0,028
	α (mol CO₂/mol amina)	0,824	0,737
120	m_{filtrado} (g)	5,623	8,017
	n_{CO_2} (mol)	0,028	0,041
	α (mol CO₂/mol amina)	0,824	1,079
150	m_{filtrado} (g)	6,588	8,189
	n_{CO_2} (mol)	0,033	0,041
	α (mol CO₂/mol amina)	0,971	1,079
180	m_{filtrado} (g)	6,989	8,335
	n_{CO_2} (mol)	0,035	0,042
	α (mol CO₂/mol amina)	1,029	1,105
210	m_{filtrado} (g)	7,409	8,623
	n_{CO_2} (mol)	0,037	0,044
	α (mol CO₂/mol amina)	1,089	1,158
240	m_{filtrado} (g)	7,497	8,472
	n_{CO_2} (mol)	0,038	0,043
	α (mol CO₂/mol amina)	1,118	1,132

Continuação da Tabela 3.11 – Resultados obtidos na absorção de CO₂ por parte de cada solução aquosa de amina a 20% (m/m) através do método de precipitação das amostras.

270	m_{filtrado} (g)	7,525	8,667
	n _{CO₂} (mol)	0,038	0,044
	α (mol CO₂/mol amina)	1,118	1,158
300	m _{filtrado} (g)	7,510	8,926
	n _{CO₂} (mol)	0,038	0,045
	α (mol CO₂/mol amina)	1,118	1,184

Através da Tabela 3.11 pode-se verificar que a solução aquosa de DEA apresenta valores ligeiramente superiores de capacidade de absorção comparativamente à solução aquosa de MDEA. Relativamente à saturação de CO₂ por parte das soluções aquosas de aminas são necessários, aproximadamente, 240 minutos de absorção.

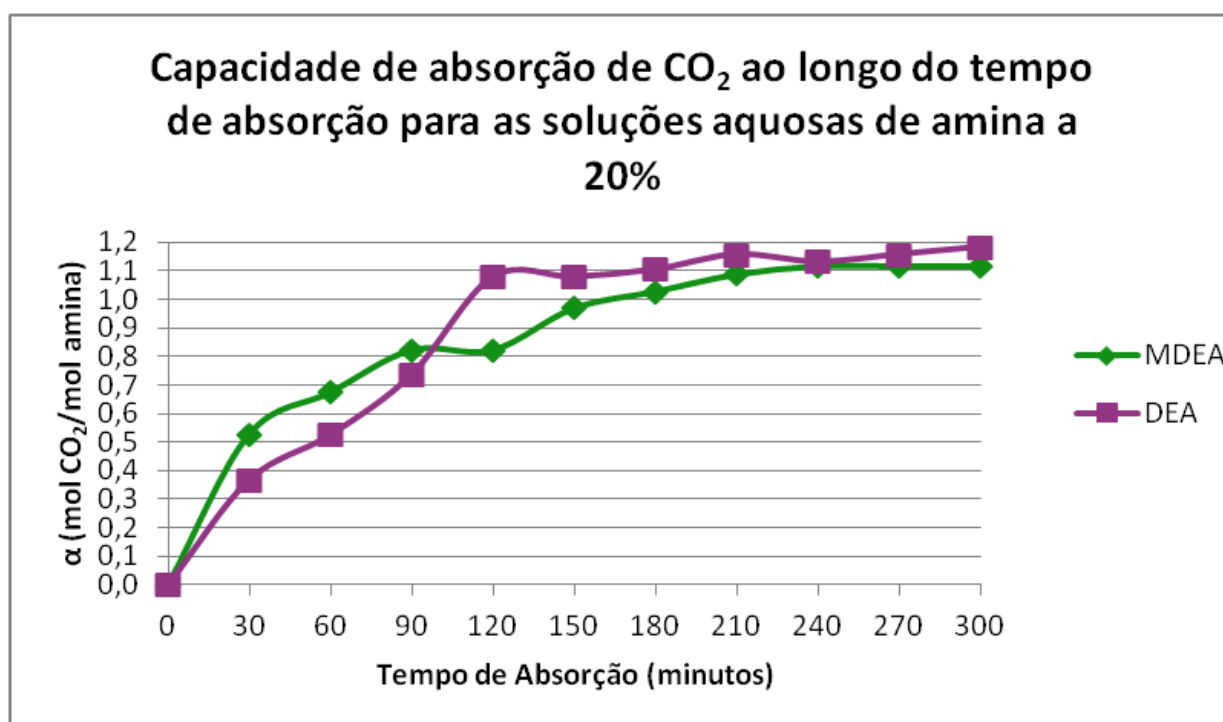


Figura 3.9 - Resultados obtidos da capacidade de absorção das soluções aquosas de MDEA e DEA a 20% ao longo do tempo de absorção.

Através da Figura 3.9 pode-se observar que a amina MDEA consegue absorver, desde o início do processo de absorção até ao fim de 90 minutos, maiores quantidades de CO₂ que a amina secundária mas a partir desse instante a DEA ultrapassa os valores de capacidade de absorção de CO₂ obtidos pela amina terciária e fica saturada. De qualquer modo, e apesar dos valores obtidos na recolha das duas amostras nos 120 minutos estarem sujeitos a erros experimentais, as duas aminas a 20% saturam ao fim de 210 minutos de absorção na instalação apresentando valores próximos de capacidade de absorção de CO₂ entre as duas soluções.

Tabela 3.12 – Resultados obtidos na absorção de CO₂ por parte de cada solução aquosa de amina a 30% (m/m) através do método de precipitação das amostras.

Tempo de Absorção (minutos)	Solução Aquosa de Amina 30% (m/m)	MDEA	DEA
		n_{amina} (mol)	0,051
30	m_{filtrado} (g)	5,506	2,974
	n_{CO_2} (mol)	0,028	0,015
	α (mol CO ₂ /mol amina)	0,549	0,263
60	m_{filtrado} (g)	7,324	3,363
	n_{CO_2} (mol)	0,037	0,017
	α (mol CO ₂ /mol amina)	0,725	0,298
90	m_{filtrado} (g)	7,208	5,805
	n_{CO_2} (mol)	0,037	0,029
	α (mol CO ₂ /mol amina)	0,725	0,509
120	m_{filtrado} (g)	7,826	6,592
	n_{CO_2} (mol)	0,040	0,033
	α (mol CO ₂ /mol amina)	0,784	0,579
150	m_{filtrado} (g)	9,087	8,433
	n_{CO_2} (mol)	0,046	0,043
	α (mol CO ₂ /mol amina)	0,902	0,754
180	m_{filtrado} (g)	9,669	10,041
	n_{CO_2} (mol)	0,049	0,051
	α (mol CO ₂ /mol amina)	0,962	0,895

Continuação da Tabela 3.12 – Resultados obtidos na absorção de CO₂ por parte de cada solução aquosa de amina a 30% (m/m) através do método de precipitação das amostras.

210	m_{filtrado} (g)	10,459	10,339
	n _{CO₂} (mol)	0,053	0,052
	α (mol CO₂/mol amina)	1,034	0,912
240	m _{filtrado} (g)	11,840	11,798
	n _{CO₂} (mol)	0,060	0,060
	α (mol CO₂/mol amina)	1,176	1,053
270	m _{filtrado} (g)	12,432	13,024
	n _{CO₂} (mol)	0,063	0,066
	α (mol CO₂/mol amina)	1,235	1,158
300	m _{filtrado} (g)	12,235	13,625
	n _{CO₂} (mol)	0,062	0,069
	α (mol CO₂/mol amina)	1,216	1,211
330	m _{filtrado} (g)	12,444	13,616
	n _{CO₂} (mol)	0,063	0,069
	α (mol CO₂/mol amina)	1,235	1,211
360	m _{filtrado} (g)	12,410	13,580
	n _{CO₂} (mol)	0,063	0,069
	α (mol CO₂/mol amina)	1,235	1,211

Através da Tabela 3.12 pode-se verificar que a solução aquosa de MDEA apresenta valores ligeiramente superiores de capacidade de absorção comparativamente à solução aquosa de DEA. Relativamente à saturação de CO₂ por parte das soluções aquosas de aminas são necessários, aproximadamente, 300 minutos de absorção.

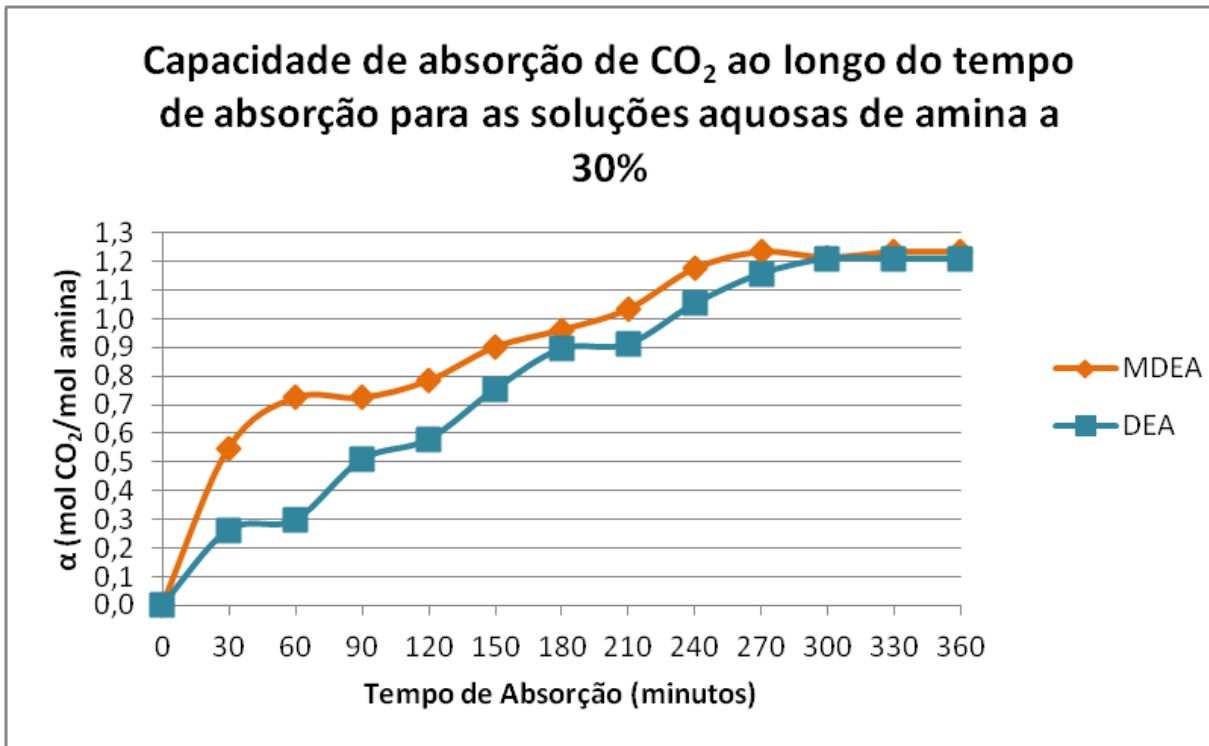


Figura 3.10 - Resultados obtidos da capacidade de absorção das soluções aquosas de MDEA e DEA a 30% ao longo do tempo de absorção.

Através da Figura 3.10 pode-se observar que a amina terciária, MDEA, consegue absorver, desde o início do processo de absorção, maiores quantidades de CO₂ que a amina secundária DEA. Para além disso, a amina MDEA satura ao fim de 270 minutos de absorção na instalação enquanto a DEA só consegue ficar saturada ao fim de 300 minutos.

Fazendo, por fim, um balanço global dos resultados obtidos nesta fase de absorção de CO₂ por parte das soluções aquosas de aminas a três diferentes concentrações podemos verificar que a amina terciária MDEA, independentemente da sua concentração, é a que desde o início do processo de absorção consegue logo absorver melhores e maiores quantidades de CO₂, demorando menos tempo para atingir a saturação, tais factos podem ser suportados através do artigo [17]. No entanto, ambas as soluções não apresentam valores muito distantes de capacidade de saturação em CO₂ ao fim da saturação das soluções, Figura 3.11.

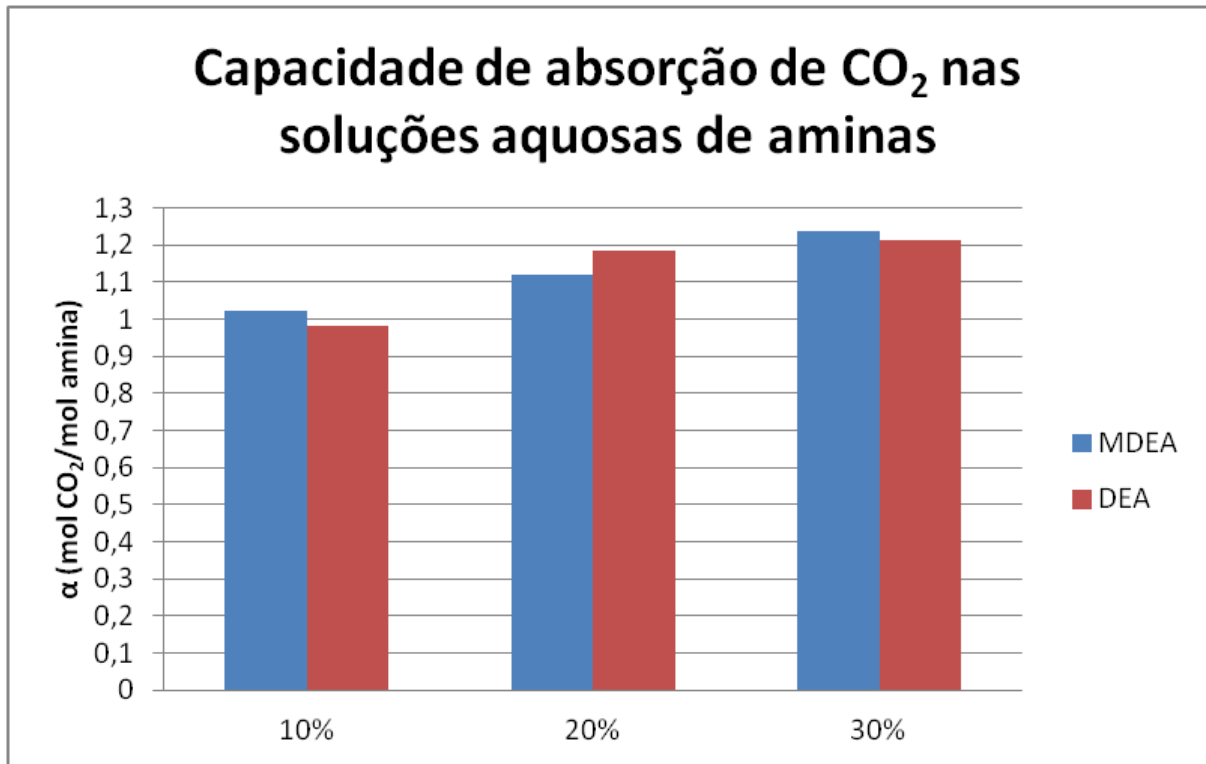


Figura 3.11 - Capacidade de absorção de CO₂ nas soluções aquosas de aminas.

3.2.2. ESTUDOS DE REGENERAÇÃO DE CO₂ EM SOLUÇÕES AMINADAS

Nos ensaios de regeneração fez-se aquecer as soluções aquosas de aminas saturadas de CO₂, 250 mL, na coluna de regeneração da instalação piloto. Aumentou-se gradualmente a temperatura da coluna para se descobrir a temperatura ao qual o CO₂ se desabsorve da solução aquosa de amina.

Registou-se o volume de CO₂ desabsorvido, que corresponde ao volume lido através da proveta invertida, o tempo que decorre a desabsorção bem como a temperatura que cada solução aquosa de amina começa a desabsorver o CO₂. O volume de CO₂ lido na proveta foi usado para calcular a capacidade de absorção de CO₂, capacidade de desabsorção, em termos de moles de CO₂ por mole de amina através das equações 2.9 e 2.10, Tabela 3.13.

Tabela 3.13 – Resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados para a precipitação das amostras saturadas de CO₂.

Solução Aquosa de Amina	MDEA			DEA		
	10%	20%	30%	10%	20%	30%
n_{amina} (mol)	0,017	0,034	0,051	0,019	0,038	0,057
$T_{\text{desabsorção}}$ (°C)	50	45	40	60	54	47
V_{proveta} (mL)	400	830	1480	380	810	1450
Tempo (minutos)	45	60	85	40	50	55
n_{CO_2} (mol)	0,017	0,035	0,061	0,016	0,034	0,060
$\alpha_{\text{desabsorção}}$ (mol CO ₂ /mol amina)	0,976	1,029	1,196	0,842	0,895	1,055

Através do Tabela 3.13 pode-se constatar que a solução aquosa de MDEA, independentemente da sua concentração, é a melhor amina neste processo de regeneração do solvente, pois é a que consegue desabsorver maiores quantidade de CO₂ necessitando de menores valores de temperatura.

3.2.3. EFICIÊNCIA ENERGÉTICA

É interessante analisar, ao fim destes ensaios na instalação, qual das duas aminas promove uma maior eficiência energética na instalação. Ou seja, qual a solução aquosa de amina que melhor absorve a frio ($T_{\text{absorção}} = 25^{\circ} \text{C}$) e que a quente desabsorve CO₂ a uma menor temperatura. Assim, através da Tabela 3.14, são apresentados os valores de absorção de CO₂, mol CO₂/mol amina, bem como os valores de temperatura ao qual ocorre a desabsorção das duas soluções aquosas de aminas.

Tabela 3.14 – Resultados obtidos nos ensaios de absorção de CO₂ em comparação com os valores de temperatura de desabsorção obtidos para cada solução aquosa de amina.

Solução Aquosa de Amina	MDEA			DEA		
	10%	20%	30%	10%	20%	30%
α (mol CO ₂ /mol amina)	1,020	1,118	1,235	0,982	1,184	1,211
$\alpha_{\text{desabsorção}}$ (mol CO ₂ /mol amina)	0,976	1,029	1,196	0,842	0,895	1,055
$T_{\text{desabsorção}}$ (°C)	50	45	40	60	54	47

Através da Tabela 3.14, podemos observar que a solução aquosa de amina que necessita de uma menor temperatura para ocorrer o processo de desabsorção é a MDEA a 30% (m/m), 40°C, para além de absorver a maior quantidade de CO₂, 1,235 mol CO₂/mol amina. É de salientar que para além de absorver também é a que maior quantidade consegue desabsorver (1,196 mol CO₂/mol amina).

Deste modo, as soluções aquosas de amina que irão promover uma maior eficiência energética são as soluções aquosas de MEDA, apresentando um ΔT ($T_{\text{desabsorção}} - T_{\text{absorção}}$) aproximadamente de 15° C, pois é a que absorve as maiores quantidades de CO₂ por cada mole de amina a frio e a quente é das que desabsorve CO₂ a uma menor temperatura.

3.2.4. ANÁLISE DE CUSTOS

No sentido de se realizar uma análise de custos a estes estudos na instalação piloto, pesquisou-se o valor de cada amina no mercado nacional e relacionou-se com a quantidade de CO₂ que consegue absorver, Figura 3.12.

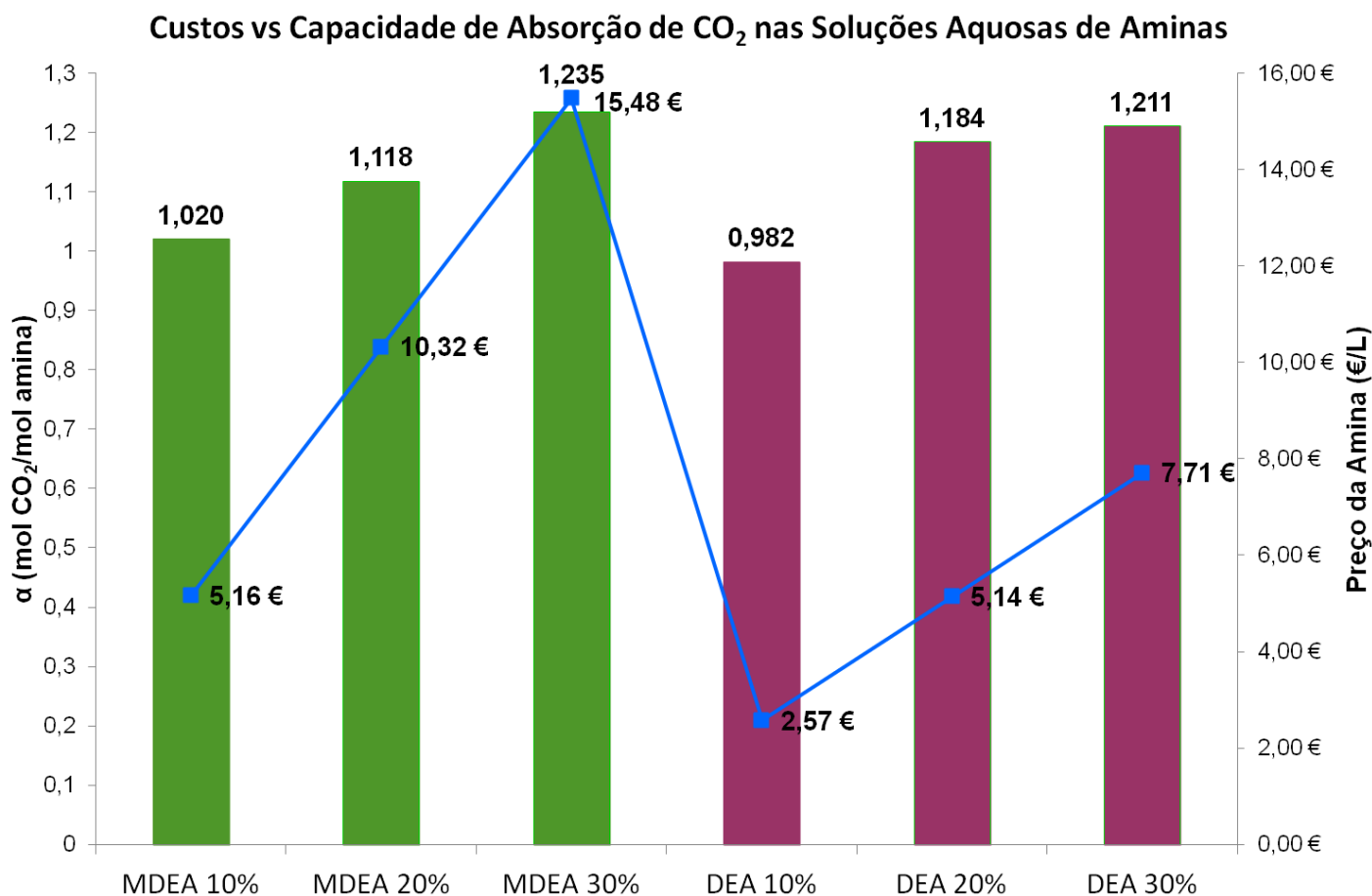


Figura 3.12 - Custos versus Capacidade de Absorção de CO₂ nas soluções aquosas de aminas utilizadas nos ensaios da instalação piloto.

NOTA: O preço das aminas apresentado na Figura 3.12 corresponde ao preço mais baixo que se conseguiu encontrar no mercado nacional.

Como se pode constatar, através da Figura 3.12, a solução aquosa de DEA, apesar de ser a mais barata no mercado, 25,70 €/L, é a que consegue absorver menor quantidade de CO₂, independentemente da percentagem mássica da solução. Por outro lado, a solução aquosa de MDEA, como já foi referido anteriormente, é a que apresenta maiores quantidades de absorção de CO₂ até saturação das soluções, no entanto, apresenta um custo mais elevado no mercado, 51,60 €/L. Assim, a amina que apresenta melhor razão custo versus quantidade, é a solução aquosa de DEA a 30%, uma vez que a quantidade que consegue absorver relativamente à solução aquosa de MDEA

não é significativa, para além de que será apenas necessário gastar 7,71 €/L face aos 15,48 €/L da MDEA, conseguindo-se, assim, poupar 7,77 € por cada litro de amina.

4. CONCLUSÕES

4.1. ENSAIOS PRELIMINARES

Nestes ensaios preliminares verificou-se que, nenhuma amina se encontrou no estado sólido, no final dos ensaios de observação do estado físico das aminas no estado puro até saturação com CO₂. Assim, garante-se poder trabalhar com as quatro aminas no estado puro em estudos futuros, na instalação piloto, garantindo que não ocorrerão danos a nível de entupimento. Aquando da utilização do solvente água destilada, as melhores soluções aquosas de aminas são a HDA e a PZ, uma vez que absorvem as maiores quantidades de CO₂ após saturação das soluções, 1,023 e 1,036 mol CO₂/mol amina, respectivamente, bem como são as conseguem desabsorver maiores quantidades de CO₂, 0,276 e 0,507 mol CO₂/mol amina mas, pelo contrário, necessitam de maiores valores de temperatura para que ocorra desabsorção, 93 °C e 89 °C, respectivamente. A solução aquosa de MEA é que apresenta piores resultados relativamente às quantidades de CO₂ que a solução aquosa consegue absorver até saturação da solução, 0,440 mol CO₂/mol amina, bem como ao valor de desabsorção, 0,138 mol CO₂/mol amina mas, pelo contrário, é a que apresenta uma temperatura mais baixa para ocorrer a desabsorção de CO₂, 69 °C. Deste modo, pode-se concluir, relativamente à estrutura da molécula de amina, que uma diamina secundária (PZ) e uma diamina primária de cadeia longa (HDA) são mais favoráveis ao processo de absorção e regeneração de CO₂. No entanto, e devido a essa mesma estrutura molecular, necessitam de maiores valores de temperaturas para desabsorver o CO₂.

Relativamente à utilização de um solvente polar aprótico, DMSO, e comparativamente com a água destilada, verificou-se que a única vantagem é referente às maiores quantidades absorvidas de CO₂ bem como as desabsorvidas por parte da solução de MEA, 0,566 e 0,338 mol CO₂/mol amina, respectivamente. As restantes soluções de aminas, EDA, HDA e PZ, ou não conseguem obter boas quantidades de absorção de CO₂ ou solidificam. Para além de que, nos ensaios de regeneração as soluções de

aminas necessitam de maiores valores de temperatura para ocorrer a desabsorção de CO₂. Assim, podemos concluir que um solvente polar aprótico não é um solvente favorável para estes estudos.

Numa análise em termos de eficiência energética das soluções aquosas de aminas utilizadas nestes ensaios preliminares, concluiu-se que a amina que irá promover uma maior eficiência energética na instalação piloto em contínuo é a solução aquosa de PZ, apresentando um ΔT de 63 °C, pois é a que absorve maior quantidade de CO₂ por cada mole de amina a frio, 1,036 mol CO₂/mol amina, em função da temperatura de desabsorção de 88 °C.

Através da análise de custos realizada para estas soluções aquosas de aminas, a amina que apresenta melhor razão custo versus quantidade de absorção de CO₂ é a solução aquosa de EDA com uma capacidade de absorção de CO₂ de 0,844 mol CO₂/mol amina e um preço de 31,70 €/L.

4.2. INSTALAÇÃO-PILOTO

Nestes ensaios na instalação piloto verificou-se que a amina terciária MDEA consegue absorver logo desde o início do processo de absorção melhores e maiores quantidades de CO₂, independentemente da sua concentração mássica, relativamente à amina secundária DEA. No entanto, ambas as soluções demoram praticamente o mesmo tempo a atingir a saturação em CO₂, não apresentando valores muito distantes de capacidade de absorção em CO₂.

Nos estudos realizados para a regeneração do solvente, a amina terciária é a que consegue desabsorver maiores quantidade de CO₂ a menores valores de temperatura, sendo então mais fácil de regenerar com menor perda de capacidade de absorção do que a amina secundária.

Numa análise em termos de eficiência energética das soluções aquosas de aminas utilizadas nestes ensaios preliminares, concluiu-se que a amina que consegue promover uma maior eficiência energética é a solução aquosa de MDEA a 30% (m/m), apresentando um ΔT de 15 °C, pois é a que absorve maior quantidade de CO₂ por cada mole de amina a frio, 1,235 mol CO₂/mol amina, em função da temperatura de desabsorção de 40 °C.

Através da análise de custos realizada para estas soluções aquosas de aminas, a amina que apresenta melhor razão custo versus quantidade de absorção de CO₂ é a solução aquosa de DEA a 30% (m/m) com uma capacidade de absorção de CO₂ de 1,211 mol CO₂/mol amina e um preço de 7,71 €/L.

De referir ainda que alguns dos resultados obtidos no âmbito deste trabalho foram objecto de uma comunicação apresentada na CHEMPOR – 11th *International Chemical and Biological Engineering Conference*, que teve lugar na Universidade Nova de Lisboa, no Monte da Caparica em Setembro de 2011, conforme se apresenta no Anexo 8.

5. PRESPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

Como foi visível ao longo deste trabalho, e devido às preocupações ambientais com o aquecimento global e as mudanças climáticas, cada vez mais existe uma motivação para a investigação no sentido de se desenvolverem processos mais eficientes para a captura de CO₂ a partir de grandes fontes pontuais de emissão de CO₂. Deste modo, existem muitos outros trabalhos complementares que podem ser realizados de modo a aumentar o conhecimento neste âmbito.

Assim e tendo em conta o alinhamento deste trabalho, são seguidamente apresentadas algumas sugestões de possíveis trabalhos futuros:

- Realizar pequenos ajustes necessários para funcionar com a instalação piloto em contínuo (absorção e regeneração em simultâneo);
- Trabalhar com efluentes gasosos simulados, ou seja, uma mistura de CO₂ e ar de modo a poder-se obter uma concentração de CO₂ semelhante à concentração de CO₂ que é encontrada nas centrais termoelétricas;
- Desenvolver soluções adequadas ao processo de captura de CO₂ de efluentes gasosos (concentrações, temperaturas e tempos de contacto), baixando os custos do processo;
- Estudar a utilização de CO₂ como matéria-prima para obtenção de polímeros.

BIBLIOGRAFIA

1. Figueroa J., Fout T., Plasynski S., McIlvried H., Srivastava R., Advances in CO₂ capture technology - The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2(1), 9–20, 2008.
2. Kothandaraman A., Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study, Department of Chemical Engineering, PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, June 2010.
3. M. Panahi, S. Skogestad, Economically Efficient Operation of CO₂ Capturing Process Part I: Self-optimizing Procedure for Selecting the Best Controlled Variables, *Chemical Engineering and Processing*, 50(3), 247-253, 2010.
4. T. Greer, A. Bedelbayev, J. M. Igreja, J. F. Gomes, B. Lie, A simulation study on the abatement of CO₂ emissions by deabsorption with monoethanolamine, *Environmental Technology*, 31(1), 107-115, 2010.
5. Gáspár, J., Cormos, A.-M., Dynamic modeling and validation of absorber and desorber columns for postcombustion CO₂ capture, *Computers and Chemical Engineering*, 35(10), 2044-2052, 2011.
6. Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Sidders, J., Ramshaw, C., Post-combustion CO₂ Capture with Chemical Absorption: A State-of-the-art Review, *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1609-1624, 2011.
7. S. Dash, A. Samanta, A. Samanta and S. Bandyopadhyay, Absorption of carbon dioxide in piperazine activated concentrated aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol solvent, *Chemical Engineering Science*, 66(14), 3223-3233, 2011.
8. A. Samanta, S. Bandyopadhyay, Absorption of carbon dioxide into piperazine activated aqueous N-Methyldiethanolamine, *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 734-741, 2011.

9. A. Rao, E. Rubin, A Technical, Economic, and Environmental Assessment of Amine-Based CO₂ Capture Technology for Power Plant Greenhouse Gas Control, *Environmental Science and Technology*, 36(20), 4467-4475, 2002.
10. H. Svendsen, E. Hessen, T. Mejdell, Carbon dioxide capture by absorption; challenges and possibilities., *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 718-724, 2011.
11. Chen, X., Rochelle, G., Aqueous Piperazine Derivatives for CO₂ Capture: Accurate Screening by a Wetted Wall Column, *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1693-1710, 2011.
12. U. Aronu, S. Gondal, E. Hessen, T. Haug-Warberg, A. Hartono, K. Hoff, H. Svendsen, Solubility of CO₂ in 15, 30, 45 and 60 mass% MEA from 40 to 120 °C and model representation using the extended UNIQUAC framework, *Chemical Engineering Science*, 66(24), 6393-6406, 2011.
13. <http://www.merck-chemicals.com.pt> (Consultado a 27/4/2010).
14. H. Dang, G. Rochelle, CO₂ Absorption Rate and Solubility in Monoethanolamine/Piperazine/Water, First National Conference on Carbon Sequestration, Washington, DC, May 14-17, 2001.
15. Zhang, J., Nwani, O., Tan, Y., Agar, D.W., Carbon Dioxide Absorption Into Biphasic Amine Solvent With Solvent Loss Reduction, *Chemical Engineering Research and Design*, 89(8), 1190-1196, 2011.
16. A. Gaur, J. Park, J. Jang, H. Song, Precipitation of barium carbonate from alkanolamine solution – study of CO₂ absorption from landfill gas (LFG), *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86, 153–156, 2011.
17. F. Pouryousefi, R. Idem, New Analytical Techniques for CO₂ Capture Solvents, *EIC Climate Change Technology*, May2006, 1-8, 2006.
18. J. Choi, S. Oh, M. Jo, Y. Yoon, S. Jeong, S. Nam, Absorption of carbon dioxide by the mixed aqueous absorbents using 2-methylpiperidine as a promoter, *Chemical Engineering Science*, 72, 87-93, 2012.
19. R.J. Littel, W. P. M. van Swaaij, G. F. Versteeg, Kinetics of carbon dioxide with tertiary amines in aqueous solutions, *AIChE Journal*, 36(11), 1633-1640, 1990.

20. G. Versteeg, W. Van Swaaij, On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions - II. Tertiary Amines, *Chemical Engineering Science*, 43(3), 587-591, 1988.
21. A. Benamor, M. Aroua, An experimental investigation on the rate of CO₂ absorption into aqueous methyldiethanolamine solutions, *Korean Journal Chemical Engineering*, 24(1), 16-23, 2007.
22. A. Benamor, B. Ali, M. Aroua, Kinetic of CO₂ absorption and carbamate formation in aqueous solutions of diethanolamine, *Korean Journal Chemical Engineering*, 25(3), 451-460, 2008.
23. Gomes, J., Sequestração de CO₂ - Uma visão integrada das tecnologias químicas disponíveis, Lisboa: Lição de Síntese apresentada para obtenção do Título de Agregado em Engenharia Química, 2010.
24. L. Raynal, P. Bouillon, A. Gomez, P. Broutin, From MEA to demixing solvents and future steps; a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture, *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 742-752, 2011.
25. J. Baek and J. Yoon, Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1,3-propanediol, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 43(4), 635-637, 1998.
26. Lin, S., Shyu, C., Carbon Dioxide Absorption by Amines: System Performance Predictions and Regeneration of Exhausted Amine Solution, *Environmental Technology*, 21(11), 1245-1254, 2000.
27. W. Zhang, Q. Wang, M. Fang, Z. Luo, Experimental Study on CO₂ Absorption and Regeneration of Aqueous Solutions of Potassium Glycinate, *Journal of East China Jiaotong University*, 2009-04.
28. Costa, J., Projecto e simulação de uma instalação para estudo da absorção de CO₂ com soluções de aminas, Lisboa: Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2010.
29. M. Li, B. Chang, Solubilities of Carbon Dioxide in Water + Monoethanolamine + 2 -Amino-2-methyl-1-propanol, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 39(3), 448-452, 1994.

30. P. Sigh, J. Niederer, G. Versteeg, Structure and Activity Relationships for amine-based CO₂ absorbents - II, *Chemical Engineering Research and Design*, 87(2), 135-144, 2009.

ANEXOS

➤ ANEXO 1 - ORÇAMENTO DA COLUNA DE ABSORÇÃO

Proposta de Orçamento

João Ramos, Serralharia e Alumínios, Lda.

Rua de S. Patrício, 10, 2700-762 Amadora

Contribuinte: 505414872

Contacto telefónico (José Eduardo Reis): 93 844 51 44

e-mail: reis.jose.eduardo@gmail.com

Assunto: atualização de proposta de orçamento **Data:** 21 Março 2011

Orçamento n.º: 17/2011

A/c: Instituto Superior Técnico - Prof. João M. Bordado

Contribuinte n.º: 501507930

Exmo. Sr. Prof. João M. Bordado,

Conforme solicitado por V.Exa., apresentamos a nossa melhor proposta para fornecimento do seguinte equipamento:

- **Coluna de absorção gasosa:**
 - Altura – 150 cm
 - Diâmetro interno – 5.05 cm
 - Espessura – 0.2 cm
 - Pressão de funcionamento – 1 a 3 atm
 - Material – aço inox AISI 316
 - Enchimento – palha-de-aço inox

- **Custos:**

	Valor s/ IVA	Valor c/ IVA
Valor total	1.250,00€	1.537,50€

- **Prazo de entrega**
25 dias úteis;
- **Condições de pagamento**
30 dias após a data da fatura;
- **Validade do orçamento**
90 dias;

Sem mais assunto, ficamos disponíveis para quaisquer esclarecimentos ou dúvidas que possam surgir e a aguardar a vossa melhor resposta.

Melhores cumprimentos,

José Eduardo Reis

➤ ANEXO 2 - ORÇAMENTO DA SECÇÃO SUPERIOR DA COLUNA DE REGENERAÇÃO

Proposta de Orçamento

João Ramos, Serralharia e Alumínios, Lda.

Rua de S. Patrício, 10, 2700-762 Amadora

Contribuinte: 505414872

Contacto telefónico (José Eduardo Reis): 93 844 51 44

e-mail: reis.jose.eduardo@gmail.com

Assunto: proposta de orçamento

Data: 26 de Setembro 2011

Orçamento n.º: 25/2011

A/c:

Instituto Superior Técnico

Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa

Contribuinte n.º: 501507930

Exmos. Senhores,

Junto envio a V. Exa., a nossa melhor proposta para fornecimento do equipamento solicitado:

- **Secção superior para coluna de regeneração em aço inox;**
- **Custos:**

Desc. dos produtos	Valor s/ IVA	Valor c/ IVA
Secção superior para coluna de regeneração em aço inox	490,00€	602,70€

- **Prazo de entrega**
30 dias úteis;
- **Condições de pagamento**
30 dias após a data da fatura;
- **Validade do orçamento**
90 dias;

Sem mais assunto, ficamos disponíveis para quaisquer esclarecimentos ou dúvidas que possam surgir e a aguardar a vossa melhor resposta.

Melhores cumprimentos,
José Eduardo Reis

➤ ANEXO 3 - ORÇAMENTO DO COMPRESSOR



Processado por computador
MANUTAN
 O SEU PARCEIRO
ORÇAMENTO

MANUTAN UNIPessoal, Lda.
 Avenida do Forte, n.º 3
 Edif. Suécia IV
 2794 - 042 CARNAXIDE
 Tel: 21 / 424.10.60
 Fax: 21 / 416.08.15
 Email: info@manutan.pt
 Internet: www.manutan.pt

Destinário	N.º ORÇAMENTO	Data
INSTITUTO SUPERIOR TECNICO AVENIDA ROVISCO PAIS 1 1049-001 LISBOA	000035101	05-05-2011
Transitário	Cliente	
	INSTITUTO SUPERIOR TECNICO AVENIDA ROVISCO PAIS 1 1049-001 LISBOA	

Vossa referência	Origem	Data	Código cliente	Contribuinte
PROF. JOÃO M BORDADO	E MAIL	29-04-2011	00430181	PT501507930
Prazo de garantia	Meio de transporte	Condições de venda	Embalagem	
3 ANOS	TRANSPORTE LISBOA	FRANCO DE PORTE/EMBA	CARTAO	

CÓDIGO ARTIGO	DESCRIÇÃO E REFERÊNCIA DO ARTIGO	PAUTA ADUAN.	OR	UV	QTD. ENCOM.	PREÇO UNITÁRIO	PREÇO TOTAL
1587Y60	COMPRESSOR DE AR COM ÊMBOLO S/ ÓLEO CUBA 6L 14m3/H 2CV *** PRAZO DE ENTREGA : 3 SEMANAS *** *** A SOLUÇÃO PARCEIRO PLUS: A OPÇÃO DE TRANQUILIDADE! POR APENAS 34 EUROS s/IVA, NO ACTO DA SUA ENCOMENDA A SOLUÇÃO PARCEIRO PLUS OFERECE : 1. EXTENSÃO DE GARANTIA ATÉ 5 ANOS 2. PROLONGAMENTO DO PRAZO DE TROCA OU REEMBOLSO ATÉ 60 DIAS 3. CUSTOS DE DEVOLUÇÃO EM PORTUGAL CONTINENTAL SUPORTADOS PELA MANUTAN PARA MAIS INFORMAÇÕES CONSULTE-NOS *** *** O PRODUTO NÃO LHE CONTEM ? A MANUTAN ORGANIZA O TRANSPORTE PARA A DEVOLUÇÃO DO MATERIAL EM PORTUGAL CONTINENTAL POR UM VALOR DE 20 EUROS s/IVA PARA MAIS INFORMAÇÕES CONSULTE-NOS ***	84148022	FR	UN	2	196,00	392,00
						TOTAL A TRANSPORTAR	392,00

PÁGINA: 1	ATENÇÃO, Este documento é um orçamento !	TOTAL S/IVA
-----------	---	--------------------

Condições de pagamento :	Valor IVA :
	Total C/IVA :
Nota: Os produtos especiais não serão devolvidos nem trocados.	
	Data limite desta oferta :

MARCAS	CLÁUSULAS PARTICULARES
LISBOA, 05-05-2011	<p>Em caso de confirmação de encomenda, agradecemos indicação da referência deste orçamento</p> <p>Entrega gratuita em Portugal Continental</p> <p>Instalação e montagem : consulte-nos</p> <p style="text-align: right;">< info@manutan.pt ></p>



Processado por computador
MANUTAN
 O SEU PARCEIRO

ORÇAMENTO

MANUTAN UNIPessoal, Lda.
 Avenida do Forte, n.º 3
 Edif. Suécia IV
 2794 - 042 CARNAXIDE
 Tel: 21 / 424.10.60
 Fax: 21 / 416.08.15
 Email: info@manutan.pt
 Internet: www.manutan.pt

Destinário	N.º ORÇAMENTO	Data
INSTITUTO SUPERIOR TECNICO AVENIDA ROVISCO PAIS 1 1049-001 LISBOA	000035101 GM	05-05-2011
Transitário	Cliente	
	INSTITUTO SUPERIOR TECNICO AVENIDA ROVISCO PAIS 1 1049-001 LISBOA	

Vossa referência	Origem	Data	Código cliente	Contribuinte
PROF. JOÃO M BORDADO	E MAIL	29-04-2011	00430181	PT501507930
Prazo de garantia	Meio de transporte	Condições de venda	Embalagem	
3 ANOS	TRANSPORTE LISBOA	FRANCO DE PORTE/EMBA	CARTAO	

CÓDIGO ARTIGO	DESCRIÇÃO E REFERÊNCIA DO ARTIGO	PAUTA ADUAN.	OR	UV	QTD. ENCOM.	PREÇO UNITÁRIO	PREÇO TOTAL
	CONDICÕES DE PAGAMENTO : 30 DIAS DA DATA DA FACTURA					TRANSPORTE	392,00
FÁGINA: 2	ATENÇÃO, Este documento é um orçamento !					TOTAL S/IVA EUR	392,00

Condições de pagamento : CHEQUE ou TRANSFERENCIA BANCARIA 30 DIAS FIM DE MES	Valor IVA : 90,16 Total C/IVA : 482,16	Data limite desta oferta : 28-07-2011
---	---	---------------------------------------

MARCAS	CLÁUSULAS PARTICULARES
LISBOA, 05-05-2011	<p>Em caso de confirmação de encomenda, agradecemos indicação da referência deste orçamento</p> <p>Entrega gratuita em Portugal Continental</p> <p>Instalação e montagem : consulte-nos</p> <p style="text-align: right;">Gonçalo MAIA < info@manutan.pt ></p>

MANUTAN UNIPessoal, Lda. - Capital Social: 100.000 Euros - Contribuinte n.º PT 504 779 079 - Registada SIRPEEE n.º PT000432 - Registada Cons.Reg.Com.Cascais n.º 13118 - BNP PORTUGAL LISBOA - IBAN: PT50 0034 0109 0013 3440 1644 4 - BIC: BNPAPTPL

➤ ANEXO 4 - ORÇAMENTO DOS ROTÂMETROS

MegaControl - INSTRUMENTAÇÃO, EQUIPAMENTOS E SISTEMAS INDUSTRIAIS, LDA.

OURESSA PARQUE, EDIF. 12
AV. ALMIRANTE GAGO COUTINHO
2725-685 MEM MARTINS

TEL.: 219 245 230 FAX.: 219 245 239

CONT. NR. (VAT PT) 503291854

C.R.C. CASCAIS SOB O Nº 17200 /

CAPITAL SOCIAL € 9.975,96

e-mail : megacontrol@megacontrol.pt

www.megacontrol.pt



Factura Proforma Nº1100004

INSTITUTO SUPERIOR TÉCNICO

Avenida Rovisco Pais

1049-001 LISBOA

V/Nº Contribuinte: 501507930

Nº Cliente : 10247

Local de carga: Nossas Instalações

Data: 03.05.2011 Hora: 11:11

Local de descarga: Vossas Instalações

Modo de Expedição: Nosso carro

Matricula da Viatura:

N/ Ref: Conforme pedido pelo PROF. JOÃO M. BORDADO

Referência	Designação	Quant	Un.	Pr. Unitário	Desconto	Total
	Proposta nº 1000985 de 02.05.2011					
RMA-151-BV/SSV	DWYER*ROTÂMETRO AR 5..50 cc/min C/VÁLVULA	2,00	un	68,33		136,66
RMA-11-BV/SSV	DWYER*ROTÂMETRO AR 30..240 cc/min C/VÁLVULA	2,00	un	68,33		136,66
MMA-38	DWYER*ROTÂMETRO MMA 50-500CCMIN ÁGUA	3,00	un	48,00		144,00

NOTA: SÓ SE ACEITAM RECLAMAÇÕES QUANDO JUSTIFICADAS E NO PRAZO DE 8 DIAS, APÓS A DATA DO FORNECIMENTO. Página 1 de 1

**** ESTE DOCUMENTO NÃO CONFERE DIREITO À DEDUÇÃO DO IVA ****
Documento Processado por Computador

Taxa	Base de Incidência	Valor do I.V.A.
0,00%	0,00	0,00
13,00%	0,00	0,00
20,00%	0,00	0,00
21,00%	0,00	0,00
23,00%	417,32	95,98
	417,32	95,98

NOSSOS DADOS BANCARIOS

NIB BCP : 0033 0000000 15625376 03

NIB CGD : 0035 2145000 28162830 23

NIB TOTTA : 0018 0000365 13623001 63

Factura Proforma Nº 1100004

Total das Linhas: 417,32

Total Iliquido	417,32
Desconto Comercial	0,00
Desconto Financeiro	0,00
Base de Incidência de I.V.A.	417,32
Total de I.V.A.	95,98

TOTAL EURO (€) 513,30

➤ ANEXO 5 - ORÇAMENTO DO ANALISADOR DE CO₂



INSTITUTO SUPERIOR TECNICO (IST)
(A/C Prof João Carlos Bordado)
LISBOA (Portugal)

VAT No. PT501507930

FACTURA PROFORMA Nº 014/2011

02/08/2011

Posiçloenes	Nº de Referencia/ Descripción del material	Unidades	Preio €	Importe €
1	Analizador de gas PA 8.0 CO2, versión P. - analizador de sobremesa para el análisis continuo de CO2 con sensor infrarrojo y conector salida de alarmas - presión mínima de entrada: 0,3 bar - presión máxima de entrada: 10,0 bar - rango de medición: 0 - 100% - pantalla inclinada	1	2.727,00	2.727,00 -20% 2.181,60
1	Portes	1	75,00	75,00
Accesorio de instalación-nitro				
TOTAL PRO FORMA				2.256,60

VAT REG No. DE12682685 * EORI - No. DE12682685 * TAX OFFICE REF. 34859440804

Condiçloenes de pago: 30 dias fecha factura
País de origen: Alemania
Plazo de entrega: 90 dias aprox. fecha aceptación pedido
Validez ecta oferta: 120 dias

Nuestros datos bancarios:

COMMERZBANK WITTEN

IBAN: DE56 4524 0056 07 8476 9200
CODIGO SWIFT: COBADE33452
Código Entidad: 452 400 56

DEUTSCHE BANK WITTEN

IBAN: DE34 4307 0061 0846 9660 00
CODIGO SWIFT: DEUTDE33
Código Entidad: 430 700 51

Postfach 2550
D-58415 Witten

Sälinger Feld 4-8
D-58454 Witten

☎ 0 23 02/89 01-0
Fax 0 23 02/89 01-3

Email: mail@witgas.com
http://www.witgas.com



WITT-Gasetechnik GmbH & Co. Produktions- und Vertriebs-KG HFA 950 AG Witten • Persönlich haftende Gesellschaftern
Brenning Beteiligungs-GmbH HRB 1162 AG Witten • Geschäftsführer: Dieter Brenning, Dr. Richard Brenning

➤ **ANEXO 6 - BALANÇO GLOBAL DOS CUSTOS**

Equipamento/Material	Custos Totais (€)
Coluna Absorção	1.537,50
Bombas*	1.936,00
Secção Superior da Coluna de Regeneração	602,70
Compressores	482,16
Rotâmetros (gases e líquidos)	513,30
Analizador de CO ₂	2.268,80
Tubagens + Adaptadores	350,00
Aminas* (ensaios preliminares)	731,62
TOTAL	8.422,08

*Equipamento/Material que já tinha sido encomendado através de [28].

➤ **ANEXO 7 - RESULTADOS OBTIDOS NA ABSORÇÃO DE CO₂ POR PARTE DE CADA SOLUÇÃO AQUOSA DE AMINA ATRAVÉS DO MÉTODO DA TITULAÇÃO**

Tempo de Absorção (minutos)	Solução Aquosa de Amina (% mássica)	MDEA			DEA		
		10%	20%	30%	10%	20%	30%
	V _{branco} (mL)	14,1	28	42	14,9	30,2	47,5
30	V _{HCl} (mL)	5,4	14,1	16,8	13,7	26,4	29,9
	α (mol CO₂/mol amina)	0,617	0,496	0,6	0,081	0,126	0,371
60	V _{HCl} (mL)	5,4	11,7	17,8	10,2	23,7	26,1
	α (mol CO₂/mol amina)	0,617	0,582	0,576	0,315	0,215	0,415
90	V _{HCl} (mL)	5,4	10,7	15,3	7,7	16,0	27,3
	α (mol CO₂/mol amina)	0,617	0,618	0,636	0,483	0,470	0,425
120	V _{HCl} (mL)	5,3	12,3	17,7	5,8	12,5	24,8
	α (mol CO₂/mol amina)	0,624	0,561	0,579	0,611	0,586	0,478
150	V _{HCl} (mL)	4,1	13,2	18,2	6,0	14,6	24
	α (mol CO₂/mol amina)	0,709	0,529	0,567	0,597	0,517	0,495

➤ ANEXO 8 - TEXTO DA COMUNICAÇÃO APRESENTADA NA CHEMPOR 2011, SETEMBRO 2011, NA FCT-UNL

Book of Abstracts of the 11th International Chemical and Biological Engineering Conference, Lisbon, Portugal, 5-7 September 2011

Study on the activity of new amine based absorbents for CO₂ capture

João F. Gomes^{a,b*}, José J. Costa^a, Andreia Estrela^a and João C. Bordado^b

^aChemical Engineering Dept., ISEL-Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, R. Cons. Emídio Navarro, 1959-007 Lisboa, Portugal

^bCentre for Biological and Chemical Engineering, IBB-Institute for Biotechnology and Bioengineering, IST-Instituto Superior Técnico/UTL-Technical University of Lisbon, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal
*jgomes@deq.isel.ipl.pt

CO₂ capture from gaseous effluents is, nowadays, one of the great challenges faced by chemical and environmental engineering, as the increase of CO₂ levels in the Earth atmosphere is endangering the support of living species in this planet and might also be responsible for dramatic climate changes [1]. From the existing capture technologies, the only proven and mature technology is, currently, chemical absorption using aqueous amine solutions [2]. This is due to the fact that gas absorption has been used extensively, since the 50s, for treatment of natural gas thus removing sour gases such as CO₂ and H₂S. By that time, the main reason for treating those gases was related with obtaining more pure gaseous streams stripped from these acidified species that are bound to create corrosion problems and also decrease the gas heating value. Also, further economic benefits could be obtained by obtention of purified CO₂ [3]. Although this is a proven process, within the natural gas industry, other problems take place when this technology is to be applied to the treatment of gaseous effluents from power plants. In these cases: i) the gas temperature is usually high, around 150 °C; ii) the pressure is low, usually slightly higher than atmospheric pressure; iii) apart from CO₂ the gas also contains other acid contaminants such as SO₂, NO_x and fine particulate; iv) has a low CO₂ content. The CO₂ content depends mainly on the nature of the fuel burned in the power plant ranging from 3% in a natural gas fired power plant to 15% in a coal fired power plant [4].

All these characteristics do not favour chemical absorption, particularly bearing in mind the high flow of gaseous effluent to be treated, which usually ranges hundreds of millions of kg/h. The low CO₂ content does not originate a high CO₂ partial pressure needed to create a high concentration gradient which is a prime condition to increase mass transfer [5]. Apart from this, there are still other operational problems to overcome, namely those resulting from solvent degradation, precipitation, corrosion and foaming. Another problem is related with the high energy consumption of the whole process: the capture process includes a first column where absorption takes place by contacting, in countercurrent, with the amine solution and, in a second column, the process is reversed releasing the previously absorbed CO₂, and regenerating the amine solution so that it can be used again to promote absorption in the first column. It should be noted that the energy consumed in the second column is inversely proportional to the reactivity of the amine in terms of CO₂ absorption. In fact, for better CO₂ capture it would be desired to use a very reactive amine, such as a primary amine, whereas for amine regeneration, thus releasing CO₂, it would be more convenient to use less reactive amines, such as secondary or tertiary amines, resulting in lower energy consumption in the second column [6]. In fact, the chemical absorption mechanism involves the reaction of CO₂ with the amine, originating ammonium carbamate, which, in aqueous phase is converted to bicarbonate, thus fixing CO₂ [7].

It has been shown previously [8-10] that relationships exist between the amine structure and the activity and capacity for CO₂ absorption. Apparently, the introduction of amine substituents at the α -carbon creates a carbamate instability, which causes the hydrolysis to go faster, thus increasing the amount of bicarbonate, allowing for higher CO₂ loadings [8]. To obtain a better understanding of the structure-activity relationship it is necessary to perform solvent screening experiments, in order to investigate the effect of variables such as chain length, increase in number of functional groups, side chain at α -carbon position, alkyl group position in cyclic amine and side effect of cyclic amine with different functional groups.

The description of these effects, in a quantitative way, on the initial rate of absorption for CO₂, as well as the capacity of various solvents for CO₂ absorption will greatly benefit on designing more efficient absorption systems for CO₂ capture from flue gases.

For this purpose, a pilot test facility is being used that includes an absorption column, as well as a stripping column, an heat exchanger between the two columns, a reboiler for the stripping column,

pumping systems, surge tanks and all necessary instrumentation and control systems, as shown in figure 1. This facility was designed as a small pilot installation which is aimed to perform not only absorption/stripping tests with synthetic gas mixtures containing CO₂, using different amine solutions, but it can also be transported to industrial sites, thus allowing the execution of tests using real effluent gases emitted from power plants. Prior to its construction, the operation was simulated in ASPEN/HYSYS considering the main process characteristics of Sines power plant, one of the major Portuguese coal fired power plants, located in Southern Portugal. The obtained early results are quite promising in what regards the search for more efficient absorbents for CO₂ capture from flue gases. Up to now, the study is only partial as it considered only the absorption of CO₂ in an absorption column thus lacking the regeneration of the absorbing solution in the stripping column, that is to be tested at a later stage. Also further tests will include the determination of absorption/stripping cycle characteristics for real gaseous effluents instead of simulated gases. This experimental set-up will be able to provide important information for process optimization such as data on amine solution degradation as well as corrosion characteristics.

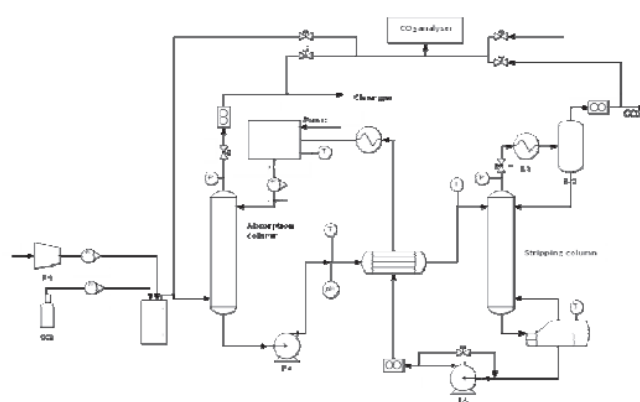


Figure 1 – Flowsheet of pilot installation

References

- [1] H. Yang, Z. Xu, F. Maohong, R. Gupta, R. Slimane, A. Bland, I., Wright, I., Progress in carbon dioxide separation and capture: a review, *J. Env. Sci.*, 20 (2008) 14-27.
- [2] J. Figueroa, T. Fout, S. Plasynski, H. McIlvried, R. Srivastava, Advances in CO₂ capture technology – The US Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2 (2008) 9-20.
- [3] K. Johnsen, K. Helle, T. Myhrvold, Scale-up of CO₂ capture processes: The role of technology qualification, *Energy Procedia*, 1 (2009) 163-170.
- [4] T. Wall, Combustion processes for carbon capture, *Proc. Combustion Institute*, 31 (2007) 31-47.
- [5] G. Puxty, R. Rowland, M. Attalla, Comparison of the rate of CO₂ absorption into aqueous ammonia and monoethanolamine, *Chem. Eng. Sci.*, 65 (2010) 915-922.
- [6] S. Paul, A. Ghoshal, B. Mandal, Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-(1-Piperazinyl)ethylamine and N-methyldiethanolamine, *Chem. Eng. Sci.*, 64 (2009) 313-321.
- [7] M. Gray, Y. Soong, K. Champagne, H. Pennline, J. Baltrus, R. Stevens, R. Khatri, S. Chuang, T. Filburn, CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents, *Fuel Process. Technol.*, 86 (2008) 1449-1455.
- [8] A. Chakraborty, G. Astarita, K. Bischoff, CO₂ absorption in aqueous solutions of hindered amines, *Chem. Eng. Sci.*, 41 (1986) 997-1000.
- [9] P. Singh, J. Nieder, G. Versteeg, Structure and activity relationships for amine based CO₂ absorbents – I, *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 1 (2007) 5-10.
- [10] P. Singh, J. Nieder, G. Versteeg, Structure and activity relationships for amine based CO₂ absorbents – II, *Chem. Eng. Res. Des.*, 87 (2009) 135-144.