

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0619744-2 A2**

(22) Data de Depósito: 12/12/2006
(43) Data da Publicação: 08/01/2013
(RPI 2192)



(51) *Int.Cl.:*
B01D 53/14

(54) **Título:** PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

(30) **Prioridade Unionista:** 12/12/2005 EP 05027111.3

(73) **Titular(es):** Basf SE, JGC Corporation

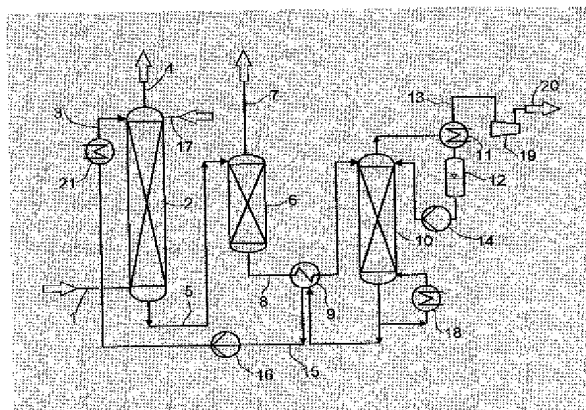
(72) **Inventor(es):** Hiroshi Umino, Koji Tanaka, Mark Claessen, Norbert Asprion, Ute Lichtfers

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2006069597 de 12/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/068695 de 21/06/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO Um processo para a recuperação de dióxido de carbono, que compreende: a) uma etapa de absorção de fazer com que uma corrente de alimentação gasosa que contém dióxido de carbono entre em contato gás-líquido com um fluido absorvente, sendo que pelo menos uma parte do dióxido de carbono presente na corrente gasosa seja absorvida no fluido absorvente para produzir (i) uma corrente gasosa refinada que tem um teor reduzido de dióxido de carbono (ii) um fluido absorvente rico em dióxido de carbono, b) uma etapa de regeneração de tratamento de fluido rico em dióxido de carbono a uma pressão maior do que 3 bar (pressão absoluta) de modo a liberar o dióxido de carbono e regenerar um fluido absorvente pobre em dióxido de carbono que é reciclado para uso na etapa de absorção, em que o fluido absorvente é uma solução aquosa de amina que contém uma alanol amina alifática terciária e uma quantidade eficaz de um promotor de absorção de dióxido de carbono, a alanol amina alifática terciária apresentando pequena decomposição sob condições específicas de temperatura e pressão sob co-existência com dióxido de carbono. A alanol amina alifática terciária não contém, em sua estrutura molecular, um átomo de nitrogênio que esteja substituído por mais do que um grupamento 2-hidroxietila ou um átomo de nitrogênio que esteja substituído tanto por um grupamento 2-hidroxietila como por um grupamento metila. As alanol aminas alifáticas terciárias preferidas são selecionadas do grupo que consiste de N-etil-dietanolamina, 2-(dimetilamino)-etanol, 2-(dietilamino)-etanol, 3-(dimetilamino)-1-propanol, 3-(dietilamino)-1-propanol, 1-(dimetilamino)-2-propanol e 2-(diisopropilamino)-etanol.



“PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO”

A presente invenção refere-se a um processo para a recuperação de dióxido de carbono partindo de correntes gasosas que contêm dióxido de carbono, em que o dióxido de carbono é recuperado a uma pressão acima da pressão atmosférica.

O gás natural produzido em um campo de gás habitualmente contém uma quantidade considerável de dióxido de carbono. Para reduzir o custo do transporte de tal gás natural desde o seu local de produção até um local remoto de consumo e de ajuste de seu valor calorífico até o padrão no local de consumo, uma parte do dióxido de carbono é removida anteriormente para produzir gás natural refinado com um teor reduzido de dióxido de carbono.

Em escala industrial, são freqüentemente usadas soluções aquosas de bases orgânicas, por exemplo, de alcanolaminas, como fluidos absorventes para remover o dióxido de carbono das correntes gasosas. Quando o dióxido de carbono se dissolve, formam-se produtos iônicos provenientes da base e do dióxido de carbono. O fluido absorvente pode ser regenerado por expansão até uma pressão mais baixa ou por extração, com os produtos iônicos reagindo de volta para liberar o dióxido de carbono e/ou o dióxido de carbono sendo extraído pelo vapor d'água. O fluido absorvente pode ser reutilizado depois do processo de regeneração. As alcanolaminas comuns usadas na remoção de impurezas do gás ácido proveniente de correntes gasosas de hidrocarboneto compreendem monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), dietiletanolamina (DEEA), diisopropilamina (DIPA), aminoetoxietanol (AEE) e metildietanolamina (MDEA).

Convencionalmente, o dióxido de carbono separado do gás natural no local da produção é raramente utilizado. Isto é, tal dióxido de carbono tem sido despejado diretamente para a atmosfera ou tem sido usado

raramente com um gás de injeção para recuperação terciária de óleo no campo de petróleo. Conseqüentemente, pouca consideração tem sido dada à pressão do dióxido de carbono separado pelo processo de refinação citado antes.

5 Nestes últimos anos, o aquecimento global devido a um aumento do dióxido de carbono atmosférico veio a ser considerado com um problema. Conseqüentemente, a situação atual é tal que o dióxido de carbono separado da maneira descrita acima deve ser pressurizado para injetá-lo em um aquífero subterrâneo com a finalidade de armazenagem permanente ou para usá-lo positivamente com a finalidade de melhorar a recuperação de
10 óleo.

No entanto, apesar do fato de que o gás natural a alta pressão é tratado, o dióxido de carbono separado do gás natural por um processo empregado convencionalmente tem uma baixa pressão próxima à pressão atmosférica. Isto é desvantajoso pelo fato de que, com a finalidade de
15 armazenagem permanente, ou melhor, recuperação de óleo, o dióxido de carbono deve ser pressurizado de uma baixa pressão até uma pressão em torno de 150 bar (pressão absoluta) que é necessária para injeção.

A técnica anterior divulga diversos processos nos quais o dióxido de carbono é recuperado a uma pressão mais alta do que a pressão
20 atmosférico. Uma vantagem da realização da etapa de regeneração acima da pressão atmosférica é que podem ser eliminados os estágios de compressão a baixa pressão.

Assim, a EP-A 768 365 ensina um processo para a remoção de dióxido de carbono altamente concentrado do gás natural a alta pressão que
25 compreende uma etapa de absorção de por o gás natural que tem uma pressão de 30 kg/cm^2 (pressão de 30 bar absolutos) ou maior em contato com gás-líquido com um fluido absorvente e uma etapa de regeneração de aquecimento do fluido absorvente rico em dióxido de carbono sem despressurizá-lo, sendo que é liberado o dióxido de carbono a alta pressão.

Exemplos específicos do fluido absorvente mencionado nesta referência são uma solução aquosa de N-metildietanolamina (MDEA), uma solução aquosa de trietanolamina e uma solução aquosa de carbonato de potássio. É afirmado que estas soluções podem ter um promotor de absorção de CO₂ (por exemplo, 5 piperazina) adicionado às mesmas.

A US 6.497.852 descreve um processo de recuperação de dióxido de carbono por absorção preferencial de dióxido de carbono de uma corrente de alimentação para um fluido absorvente líquido, pressurização da corrente resultante até uma pressão suficiente para permitir que a corrente 10 alcance o topo de um extrator a uma pressão de 35 psia (2,4 bar de pressão absoluta) ou maior e extração do dióxido de carbono da corrente no extrator a uma pressão de 35 psia (2,4 bar de pressão absoluta) ou maior. O fluido absorvente é de preferência uma solução aquosa de alcanolamina. Exemplos específicos mencionados são monoetanolamina, dietanolamina e N-metil-15 dietanolamina.

A WO 2004/082809 divulga um processo para a remoção de um gás ácido de uma corrente gasosa de alimentação que compreende uma etapa de regeneração de aquecimento do fluido absorvente rico em gás ácido a uma pressão maior do que a pressão atmosférica. O fluido absorvente 20 compreende uma solução aquosa de alquilaminas terciárias selecionadas entre diaminas, triaminas e tetraminas tais como tetrametiletilenodiamina, tetraetiletenodiamina, tetrametil-1,3-propanodiamina, tetraetil-1,3-propanodiamina, tetrametil-1,3-butanodiamina, tetrametil-1,4-butanodiamina, tetraetil-1,3-butanodiamina, tetraetil-1,4-butanodiamina, 25 pentametildietilenotriamina, pentaetildietilenotriamina, pentametildipropilenotriamina e pentametil-(2-aminoetil)-1,3-propanotriamina ou hexametiltrietilenotetramina e hexaetiltrietilenotetramina. É reivindicado que estas aminas têm uma grande estabilidade à temperatura de aquecimento da etapa de regeneração e têm um grande carregamento de gás ácido. No entanto, estas

aminas apresentem baixas taxas de transferência de dióxido de carbono.

A WO 2005/009592 refere-se a um processo de regeneração de gás ácido que é conduzido sob uma pressão que excede 50 psia (3,5 bar absoluto de pressão) e não excede 300 psia (20 bar absoluto de pressão). A corrente gasosa separada que emerge do regenerador é comprimida e injetada em um reservatório abaixo da superfície. O fluido absorvente como exemplificado nos exemplos de trabalho consiste de 43% em peso de N-metildietanolamina (MDEA) e 57% em peso de água.

A WO 03/076049 ensina um líquido de lavagem para desacidificar correntes gasosas, que contêm 3-dimetilamino-1-propanol e uma amina secundária como um ativador. A referência sugere que o líquido absorvente seja regenerado por uma destilação instantânea a uma pressão de desde 1 a 2 bar (pressão absoluta) ou por extração a uma pressão de desde 1 até 3 bar (pressão absoluta).

Quanto mais alta a pressão à qual é recuperado o dióxido de carbono na etapa de regeneração, mais alta a temperatura à qual deve ser aquecido o fluido absorvente rico em dióxido de carbono para liberar o dióxido de carbono e regenerar o fluido absorvente. Altas temperaturas provocam um esforço térmico para o fluido absorvente. Foi descoberto que, quando os processos conhecidos empregam soluções aquosas de alcanolamina, a capacidade de absorção do fluido absorvente é prejudicada a longo termo e não é recuperada completamente durante a regeneração. É provável que as aminas presentes no fluido absorvente gradualmente sofrem decomposição térmica.

É um objetivo básico da invenção especificar um fluido absorvente e um processo para desacidificar correntes gasosas, a capacidade de absorção do fluido absorvente sendo mantida a longo termo.

Em um primeiro aspecto, a invenção fornece um processo para a recuperação de dióxido de carbono, que compreende:

a) uma etapa de absorção de fazer com que uma corrente de alimentação gasosa que contém dióxido de carbono entre em contato gás-líquido com um fluido absorvente, sendo que pelo menos uma parte do dióxido de carbono presente na corrente gasosa seja absorvida no fluido absorvente para
5 produzir (i) uma corrente gasosa refinada que tem um teor reduzido de dióxido de carbono e (ii) um fluido absorvente rico em dióxido de carbono,

b) uma etapa de regeneração de tratamento do fluido absorvente rico em dióxido de carbono a uma pressão maior do que 3 bar (pressão absoluta) de modo a liberar o dióxido de carbono e regenerar um
10 fluido absorvente pobre em dióxido de carbono que é reciclado para uso na etapa de absorção,

em que o fluido absorvente é uma solução aquosa de amina que contém uma alcanol amina alifática terciária e uma quantidade eficaz de um promotor de absorção de dióxido de carbono,

15 a alcanol amina alifática terciária apresentando menos do que 5% de decomposição quando uma solução aquosa da alcanol amina alifática terciária a uma concentração de 4 mole/l for mantida durante 300 horas sob uma condição de equilíbrio de vapor-líquido a uma temperatura de 162°C e uma pressão total de 6,3 bar (pressão absoluta) sob co-existência da solução
20 aquosa e do dióxido de carbono.

Foram imaginados um teste para avaliar a compatibilidade de uma alcanol amina alifática terciária no processo da invenção. Este teste envolve manter uma solução aquosa da alcanol amina alifática terciária (sem a adição de um promotor de absorção de dióxido de carbono) a uma
25 concentração de 4 moles/l da alcanol amina alifática terciária durante 300 horas sob uma condição de equilíbrio de vapor-líquido a uma temperatura de 162°C e uma pressão total de 6,3 bar (pressão absoluta) sob co-existência da solução aquosa e do dióxido de carbono. Foram retiradas amostras da solução aquosa no início e depois de um período de 300 horas e são analisadas, por

exemplo, por cromatografia gasosa. A quantidade de amina inalterada é calculada partindo dos sinais detectados. As aminas adequadas apresentam uma decomposição menor do que 5% em peso da amina original, de preferência menor do que 3% em peso. O teste é descrito com mais detalhe nos exemplos de trabalho a seguir.

O teste de estabilidade de acordo com a invenção é conduzido na presença de dióxido de carbono altamente concentrado. Surpreendentemente, a estabilidade térmica das alanol aminas como determinada sob estas condições pode ser significativamente diferente da estabilidade térmica na ausência de dióxido de carbono. Portanto, o teste de acordo com a invenção permite uma avaliação válida da estabilidade das alanol aminas sob as condições encontradas na etapa de regeneração de uma regeneração a uma pressão média a alta de fluidos absorventes ricos em dióxido de carbonos.

Em um segundo aspecto, a invenção fornece um processo para a recuperação de dióxido de carbono, que compreende:

a) uma etapa de absorção de fazer com que uma corrente gasosa de alimentação que contém dióxido de carbono entre em contato gás-líquido com um fluido absorvente, sendo que pelo menos uma parte do dióxido de carbono presente na corrente gasosa seja absorvido no fluido absorvente para produzir (i) uma corrente gasosa refinada que tem um teor reduzido de dióxido de carbono e (ii) um fluido absorvente rico em dióxido de carbono,

b) uma etapa de regeneração de tratar op fluido absorvente rico em dióxido de carbono a uma pressão maior do que 3 bar (pressão absoluta) de modo a liberar dióxido de carbono e regenerar um fluido absorvente pobre em dióxido de carbono que é reciclado para uso na etapa de absorção,

em que o fluido absorvente é uma solução aquosa de amina que contém uma alanol amina alifática terciária sem ser a N-metildietanolamina e uma quantidade eficaz de um promotor de absorção de dióxido de carbono.

O fluido absorvente contém uma alanol amina alifática

terciária sem ser a N-metildietanolamina. Foi demonstrado que as alanol amina terciárias são superiores às alanol amina primárias e secundárias em termos de estabilidade sob condições de alta temperatura e alta pressão de dióxido de carbono.

5 A amina terciária usada na presente invenção é uma alanol amina, isto é, ela compreende, em sua estrutura molecular, um átomo de nitrogênio que é substituído por pelo menos um grupamento hidroxialquila. Em geral, a alanol amina alifática terciária compreende 4 a 12 átomos de carbono. De preferência, a alanol amina alifática terciária compreende um
10 único átomo de nitrogênio em sua estrutura molecular, isto é, a alanol amina alifática terciária de preferência é uma monoamina.

Tipicamente, o grupamento hidroxialquila tem 2 a 4 átomos de carbono, de preferência 2 ou 3 átomos de carbono. De preferência, o grupamento hidroxialquila é selecionado do grupo que consiste de 2-
15 hidroxietila, 3-hidroxipropila, 2-hidroxipropila e 2-hidroxibutila. O (s) substituinte (s) no (s) átomo (s) de nitrogênio afastado (s) do grupamento hidroxialquila são de preferência grupamentos alquila, de preferência de 1 a 3 átomos de carbono, tais como metila, etila, propila ou isopropila.

Verificou-se que uma alanol amina alifática terciária que
20 contém, em sua estrutura molecular, um átomo de nitrogênio que é substituído por mais do que um grupamento 2-hidroxietila ou um átomo de nitrogênio que é substituído tanto por um grupamento 2-hidroxietila como por grupamento metila, tal como, por exemplo, N-metildietanolamina (MDEA), tem estabilidade térmica limitada no processo definido acima.

25 Em modalidades preferidas, a alanol amina alifática terciária, portanto, não contém, em sua estrutura molecular, um átomo de nitrogênio que esteja substituído por mais do que um grupamento 2-hidroxietila.

Em outras modalidades preferidas, a alanol amina alifática terciária não contém, em sua estrutura molecular, um átomo de nitrogênio que

esteja substituído tanto por um grupamento 2-hidroxieta como por grupamento metila.

Em modalidades preferidas, a alcaol amina alifática terciária contém, em sua estrutura molecular, um único átomo de nitrogênio, o átomo de nitrogênio sendo substituído por um grupamento 2-hidroxiálquila e dois grupamentos álquila.

Exemplos específicos de alcaol amina alifáticas terciárias úteis incluem N-etildietanolamina (2-[etil-(2-hidroxieta)-amino]-etanol, EDEA), 2-(dimetilamino)-etanol (N, N-dimetilaminoetanol, DMEA), 2-(dietilamino)-etanol (N, N-dietiletanolamina, DEEA), 3-(dimetilamino)-1-propanol (DMAP), 3-(dietilamino)-1-propanol, 1-(dimetilamino)-2-propanol (N, N-dimetilisopropanolamina) e 2-(diisopropilaamino)-etanol (N, N-diisopropilaetanolamina).

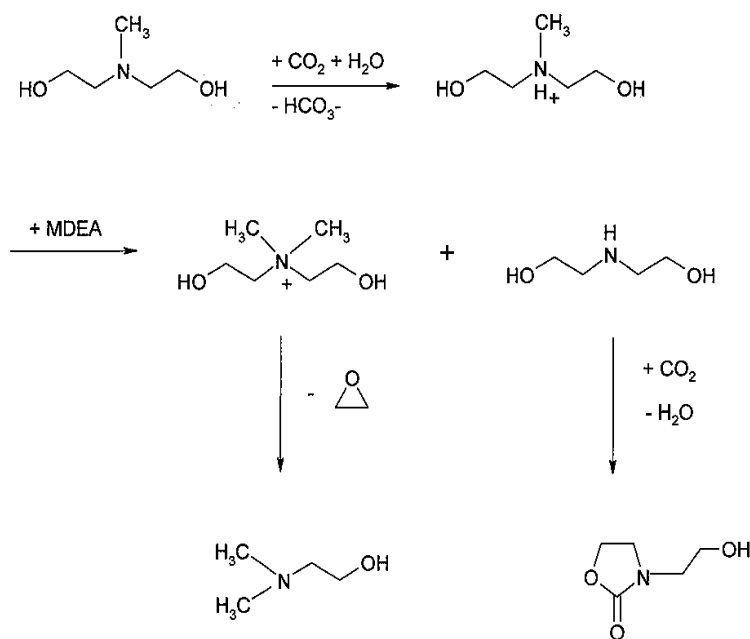
Uma alcaol amina alifática terciária particularmente preferida a ser usada na presente invenção é o 3-(dimetilamino)-1-propanol (DMAP). Uma outra alcaol amina alifática terciária preferida é a 2-(dietilamino)-etanol (N, N-dietiletanolamina, DEEA).

É útil designar o carbono que contém nitrogênio como α e o (s) átomo (s) de carbono (s) adjacente (s) a este como β . Supõe-se que, logo que o átomo de nitrogênio se torna protonado ou quaternizado, a reposição ou a substituição do nitrogênio no carbono α por um reagente nucleofílico seja envolvido em reações de degradação. A natureza dos substituintes, se houver, nos carbonos β tem uma influência na facilidade da substituição nucleofílica. É considerado que um grupo hidróxi no carbono β , tal como presente no grupamento 2-hidroxieta, serve de mediador em um tal ataque nucleofílico. Acredita-se ainda que o número de grupamentos hidroxieta ligados a um átomo de nitrogênio esteja relacionado à estabilidade das alcaolaminas. Os compostos que incorporam o (s) átomo (s) de nitrogênio que são substituídos por mais do que um grupamento 2-hidroxieta são mais suscetíveis à decomposição. Por

outro lado, se o carbono β contém, além do grupo hidróxi, um grupo alquila, tal como, por exemplo, no grupamento 2-hidroxipropila, o efeito β do grupo hidróxi é reduzido pelo efeito estérico do grupo alquila. Conseqüentemente, um grupamento 2-hidroxipropila ou um grupamento 2-hidroxibutila é um grupamento hidroxialquila preferido no contexto desta invenção.

O efeito de mediação do grupamento 2-hidroxietila também pode ser, pelo menos em parte, atribuído à facilidade com a qual é formada uma estrutura cíclica intermediária de 3 elementos. Como as estruturas cíclicas de 4 elementos são formadas menos facilmente, um grupamento 3-hidroxipropila não tem efeito de mediação significativo. Portanto, um grupamento 3-hidroxipropila é um grupamento hidroxialquila preferido no contexto desta invenção. Realmente, foi demonstrado por experimentos que quando o 3-(dimetilamino)-1-propanol for exposto a um esforço térmico suficiente, o grupamento 3-hidroxipropila é liberado como álcool alílico em vez de uma estrutura cíclica de 4 elementos.

Sem que se deseje ficar preso à teoria, acredita-se que as etapas iniciais de degradação de MDEA possam ser ilustradas pelo seguinte esquema de reação:



Desse modo, uma molécula de MDEA é inicialmente protonada por um próton ácido proveniente de ácido carbônico que é formado de dióxido de carbono e água. A molécula de MDEA protonada pode então transferir um de seus resíduos metila para uma outra molécula de MDEA para
5 fornecer um cátion di (2-hidroxietyl) dimetilamônio e uma molécula de dietanolamina. O cátion assim formado pode eliminar uma molécula de óxido de etileno (que por sua vez pode reagir com uma molécula de etileno glicol). A dietanolamina pode reagir com dióxido de carbono para formar a estrutura cíclica de 5 elementos de 3-(2-hidroxietyl) 1, 3-oxazolid-2-ona que sofre
10 decomposição adicional.

O fluido absorvente usado no processo da invenção também contém uma quantidade eficaz de um promotor de absorção de dióxido de carbono. O promotor de absorção é habitualmente selecionado entre aminas primárias ou secundárias, de preferência entre aminas secundárias e serve
15 para acelerar a captação de dióxido de carbono pela formação intermediária de uma estrutura de carbamato. Exemplos específicos de promotores de absorção úteis incluem piperazina, 2-metilpiperazina, N-metilpiperazina, N-etilpiperazina, N-hidroxietyl piperazina, N-(2-aminoetyl) piperazina, homopiperazina, piperidina e morfolina.

20 Em geral, o fluido absorvente contém 20 a 60% em peso, de preferência 25 a 55% em peso, da alcanol amina alifática terciária.

Em geral, o fluido absorvente contém 0.5 a 20% em peso, de preferência 1 a 15% em peso, do promotor de absorção de dióxido de carbono. A corrente gasosa de alimentação pode ser uma corrente gasosa de
25 alimentação de alta pressão, por exemplo, uma corrente de gás natural de alta pressão ou uma corrente gasosa de síntese. Alternativamente, a corrente gasosa de alimentação pode ser uma corrente gasosa de alimentação de baixa pressão, por exemplo, uma corrente gasosa de combustão de uma estação de energia ou de uma refinaria. Por corrente gasosa de alimentação de alta

pressão entende-se uma corrente gasosa que tenha uma pressão de 10 bar (pressão absoluta) ou maior, por exemplo, desde 10 bar até 150 bar. Por corrente gasosa de alimentação a baixa pressão entende-se a corrente gasosa que tenha uma pressão de ou próxima à pressão atmosférica.

5 Além do dióxido de carbono, a corrente gasosa pode compreender outros gases ácidos, em particular sulfeto de hidrogênio (H_2S) e /ou SO_2 , CS_2 , HCN , COS , dissulfetos ou mercaptanas. Se presentes, estes componentes ácidos são, pelo menos em parte, removidos da corrente gasosa juntamente com o dióxido de carbono quando a corrente gasosa for sujeita a

10 tratamento pelo processo de acordo com a invenção.

De preferência, a quantidade de dióxido de carbono na corrente gasosa de alimentação a alta pressão está na faixa de 1 a 95% em volume. Tipicamente, uma corrente de gás natural a alta pressão compreende 1 a 40% em volume de dióxido de carbono, de preferência 5 a 25% em

15 volume, por exemplo, 10 a 15% em volume. Adequadamente, a quantidade de sulfeto de hidrogênio na corrente de gás natural a alta pressão não refinada é de pelo menos 0,02% em volume (pelo menos 200 ppmv). Quando a corrente de gás natural refinada a alta pressão precisar ser transportada através de uma tubulação, por exemplo, para uma estação de energia de geração de

20 eletricidade ou para um sistema de distribuição de gás doméstico, é desejável reduzir a quantidade de dióxido de carbono corrente de gás natural refinada a alta pressão até um nível menor do que 3% em volume, de preferência menor do que 2% em volume. De preferência, a quantidade de dióxido de carbono na corrente de gás natural refinada a alta pressão pode ser reduzida ainda mais

25 com a utilização do processo da presente invenção. Por exemplo, quando a corrente de gás natural refinada a alta pressão precisar ser empregada como uma corrente de alimentação para uma unidade de processamento criogênico para gerar gás natural liquefeito (LNG), é desejável reduzir a quantidade de dióxido de carbono na corrente de gás natural refinada a alta pressão até um

nível menor do que 100 ppmv, de preferência até um nível de 50 ppmv ou menor. Em ambos os casos, é preferível reduzir a quantidade de sulfeto de hidrogênio na corrente de gás natural refinada a alta pressão até um nível menor do que 10 ppmv, mais preferivelmente de 4 ppmv ou menor.

5 A quantidade de dióxido de carbono na corrente gasosa de alimentação a baixa pressão é de pelo menos 1,5% em volume. De preferência, a quantidade de dióxido de carbono na corrente de gás natural refinada a baixa pressão é reduzida até um valor menor do que 100 ppmv, mais preferivelmente 50 ppmv ou menor.

10 Na etapa de absorção a corrente gasosa de alimentação que contém dióxido de carbono é posta em contato com o fluido absorvente. Para esta finalidade pode ser empregado qualquer dispositivo para absorção adequado. O dispositivo para absorção pode conter meios de contato tais como bandejas, leitos compactados ou outros dispositivo para contato que
15 forneçam contato íntimo entre a corrente gasosa e o líquido absorvente. A corrente gasosa pode ser introduzida na seção inferior do dispositivo para absorção e passar para o topo do dispositivo para absorção. O fluido absorvente pode ser introduzido na parte superior do dispositivo para absorção e passar para o fundo do dispositivo para absorção em
20 contracorrente à corrente gasosa.

 Na etapa de absorção, a temperatura do fluido absorvente não devia exceder 100°C, pois a temperaturas mais altas o carregamento de dióxido de carbono que se pode alcançar é menor e, geralmente, altas temperaturas causam corrosão indesejável. A etapa de absorção é, como
25 regra, realizada a uma temperatura de 60 ° a 80°C no topo do dispositivo para absorção, embora a temperatura possa ser tão alta quanto 95°C. A etapa de absorção também pode ser realizada a temperaturas mais baixas, por exemplo desde 40°C até mais altas; entretanto, temperaturas tão baixas resultam em um maior consumo de energia, particularmente se a regeneração for realizada

por extração. A temperatura do fundo do dispositivo para absorção não devia ser mais alta do que 100°C.

Na etapa de regeneração, o fluido absorvente rico em dióxido de carbono é tratado de modo a liberar o dióxido de carbono (e outros gases ácidos, se presentes na corrente gasosa de alimentação) e regenerar um fluido absorvente pobre em dióxido de carbono que é reciclado para uso na etapa de absorção. A etapa de regeneração requer o aquecimento do fluido absorvente rico em dióxido de carbono, tipicamente até uma temperatura acima de 130°C, de preferência acima de 150°C.

Quando a etapa de absorção for conduzida a uma alta pressão (tipicamente no tratamento de uma corrente gasosa de alimentação a alta pressão), a etapa de regeneração tipicamente compreende a expansão ou o “vaporização instantânea” do fluido absorvente rico em dióxido de carbono em consequência da alta pressão que reina no dispositivo para absorção até uma pressão inferior. A expansão de pressão pode ser realizada, por exemplo, com o uso de uma válvula de regulação. Adicionalmente ou alternativamente, o fluido absorvente pode ser passado através de uma turbina de expansão que pode acionar um gerador e produzir energia elétrica. Nesta etapa de “vaporização instantânea”, de preferência são liberados gases inertes, tais como os componentes absorvidos da corrente gasosa de alimentação.

Quando a etapa de absorção for conduzida a uma baixa pressão (tipicamente no tratamento de uma corrente gasosa de alimentação a baixa pressão), o fluido absorvente rico em dióxido de carbono deve ser pressurizado até pelo menos a pressão usada na etapa de regeneração, antes que o fluido absorvente rico em dióxido de carbono entre na etapa de regeneração.

De preferência, a etapa de regeneração compreende a extração do líquido absorvente com um fluido inerte. Para esta finalidade o líquido absorvente e um meio de extração (um gás inerte quente, sendo preferido o

nitrogênio ou o vapor d'água) são passados em corrente contrária através de uma coluna de dessorção dotada de recheio solto, recheio ordenado ou placas.

Antes de ser alimentado para o dispositivo para absorção, o fluido absorvente pobre em dióxido de carbono é habitualmente passado através de um trocador de calor e conduzido até a temperatura necessária para a etapa de absorção. O calor removido do fluido absorvente regenerado que sai da coluna de extração pode ser usado para pré-aquecer o fluido absorvente rico em dióxido de carbono que sai da etapa de absorção.

De acordo com a invenção, a etapa de regeneração é conduzida a uma pressão maior do que 3 bar, de preferência maior do que 3 bar até 10 bar, por exemplo, desde 3,5 bar até 10 bar.

De preferência, a corrente que compreende o dióxido de carbono que é liberado durante a etapa de regeneração é descarregada para a zona subterrânea com a finalidade de ser armazenada. Por exemplo, a corrente que compreende o dióxido de carbono pode ser injetada em uma formação subterrânea que contém hidrocarboneto, em particular, em uma formação subterrânea que contém óleo para a armazenagem e/ou melhor recuperação de óleo. A corrente gasosa liberada irá requerer a pressurização até uma pressão que seja suficientemente alta para permitir a injeção na zona subterrânea. Uma vantagem da realização da etapa de regeneração acima da pressão atmosférica é que os estágios de compressão a baixa pressão podem ser eliminados. Por exemplo, a realização da etapa de regeneração a uma pressão de 5 bar (pressão absoluta) permite que seja eliminado pelo menos um estágio de compressão, enquanto se realiza a etapa de regeneração a uma pressão de 9 bar tem o potencial para eliminar até 2 estágios de compressão quando comparado com a liberação do gás ácido à pressão atmosférica.

A invenção será agora descrita com mais detalhes na base das figuras anexas e dos exemplos aqui a seguir.

A FIG. 1 apresenta um arranjo preferido para a realização do

processo da invenção e

A FIG. 2 apresenta o arranjo utilizado para avaliar a estabilidade térmica de soluções aquosas de alcanol amina na presença de dióxido de carbono.

5 Com referência à FIG. 1, a corrente gasosa de alimentação, que é, por exemplo, gás natural a uma pressão de aproximadamente 50 bar e compreende gases ácidos tais como H_2S , CO_2 e COS , é passada por uma linha de alimentação 1 para uma coluna de absorção 2. A coluna de absorção 2 garante contato íntimo da corrente gasosa de alimentação com um fluido absorvente. O fluido absorvente é introduzido pela linha de alimentação 3 para a região de topo da coluna de absorção 2 e é passado em corrente contrária para a corrente gasosa de alimentação.

15 A corrente gasosa que é substancialmente liberada de constituintes gasosos ácidos sai da coluna de absorção 2 por uma retirada pelo topo 4.

O fluido absorvente rico em dióxido de carbono sai da coluna de absorção 2 pela linha 5 e passa para a região do topo de uma coluna de expansão 6. Na coluna de expansão 6, a pressão do fluido absorvente é subitamente reduzida até em torno de 5 a 9 bar de modo que os componentes mais leves da corrente gasosa possam evaporar do fluido absorvente. Estes componentes podem ser queimados ou recirculados para a coluna de absorção 2. O fluido absorvente sai da primeira coluna de expansão 6 pela linha 8 no fundo da coluna, enquanto os componentes vaporizados da corrente gasosa são removidos pela linha 7 no topo da coluna de expansão 6.

25 O fluido absorvente então passa para a coluna 10. O dióxido de carbono liberado na coluna 10 sai da coluna pelo topo da mesma. Um condensador de refluxo 11 com recipiente de coleta 12 faz recircular as gotículas de fluido absorvente arrastadas para a coluna 10. O dióxido de carbono é retirado pela linha 13 e pode ser comprimido por meio de um

dispositivo de compressão 19 e introduzido pela linha 20 em um dispositivo de armazenagem. Parte do fluido absorvente regenerado que sai da coluna 10 é aquecida por meio de um refulvedor 18 e recirculada para a coluna 10.

O fluido absorvente regenerado que sai do fundo da coluna 10 é bombeado por uma bomba 16 através de um trocador de calor 9 onde ele serve para pré-aquecer o fluido absorvente rico em dióxido de carbono passado através da linha 8. O fluido absorvente regenerado pode então passar pelo resfriador 21 sobre opcional onde a sua temperatura é ainda ajustada. O fluido absorvente entra na coluna de absorção 2 pela linha 3. O fluido absorvente novo pode ser suplementado na linha 17.

Com referência à FIG. 2, o arranjo usado para avaliar a estabilidade térmica das soluções aquosas de álcool amina compreende um reator 1 (que tem um volume de aproximadamente 1 litro), equipado com um agitador de pás 2 acionado eletricamente, uma linha de entrada de gás 3 com válvula para controle da pressão 4, uma linha de purga de gás 5 com uma válvula 6 e um termopar 7. O reator 1 pode ser mantido a uma temperatura controlada por meio de um aquecedor transparente (que não é apresentado) adaptado à superfície do recipiente. Podem ser retiradas amostras do conteúdo dos reatores pela linha de amostragem 8. Sinais de pressão e de temperatura podem ser alimentados continuamente a um gravador de dados (que não é apresentado) pelas linhas de dados 9 e 10.

Exemplo 1

É usado um arranjo como apresentado na FIG. 2 para os testes de estabilidade térmica. Para um experimento típico, 600 ml da solução de amina da concentração de amina desejada são colocados na autoclave com agitação. A autoclave e o líquido foram purgados com CO₂ gasoso pressurizando-se e despressurizando-se alternativamente a autoclave (0 a 5 bar acima da pressão atmosférica) com CO₂ dez vezes. A autoclave foi aquecida gradualmente e mantida à temperatura desejada. O CO₂ extraído foi

purgado e a pressão foi mantida no valor de pressão desejado. O vapor d'água evaporado foi resfriado até 5°C e a água condensada foi deixada sob refluxo na autoclave. Depois de estabilizadas a temperatura e a pressão na autoclave nos valores desejados, foi iniciada a corrida do teste de degradação. O procedimento de preparação antes da corrida do teste durou aproximadamente 30 minutos.

Foram retiradas amostras de líquido da autoclave a intervalos apropriados e foram analisadas por cromatografia no estado gasoso.

A corrida do teste de degradação foi realizada a uma temperatura de 162°C e a uma pressão (pressão absoluta) de 6,3 bar durante 300 horas. Não foi adicionado promotor de absorção de dióxido de carbono.

As condições usadas para cromatografia no estado gasoso foram as seguintes: Modelo: Shimadzu GC-14A equipado com uma coluna capilar TC-5 (30 m por 0,32 mm de diâmetro interno, GL Sciences Inc., Tóquio, Japão); Temperatura da coluna: 40°C (5 minutos) – 10°C/minuto – 280°C (15 minutos); Gás carreador: He; Volume de injeção da amostra: 1 µl; Detector: FID.

Os resultados estão resumidos na tabela 1 a seguir. C_0 representa a concentração de amina no início do experimento; c representa a concentração de amina inalterada depois de 300 horas.

Tabela 1: Estabilidade térmica de alcanol aminas alifáticas terciárias a 162°C e 6,3 bar

Amina	C_0 [mol/l]	C/C_0	Degradação [%]
MEA	3	0,68	32
DEA	3	0,32	68
DIPA	2	0,78	22
DMAP	4	0,99	1
MDEA	4	0,94	6
DMEA	4	0,96	4
DEEA	4	0,99	1
EDEA	4	0,99	1
DEAP	4	0,99	1

MEA representa 2-hidroxietilamina (também denominada Mono Etanol

Amina)

- DEA representa bis (2-hidroxietil) amina (também denominada dietanolamina)
- 5 DIPA representa 1-(2-hidroxipropilamino) propan-2-ol (também denominada diisopropanolamina)
- DMAP representa 3-dimetilamino-1-propanol
- MDEA representa 2-(2-hidroxietil-metil-amino) etanol (também denominada N-metildietanolamina)
- 10 DMEA representa 2-(dimetilamino) etanol (também denominada N,N-dimetiletanolamina)
- DEEA representa 2-(dietilamino) etanol (também denominada N,N-dietiletanolamina)
- EDEA representa (2-[etil-(2-hidroxietil)-amino]-etanol (também denominada N-etildietanolamina)
- 15 DEAP representa 3-dietilaminopropanol

Os resultados demonstram que a estabilidade de alanol aminas primárias e secundárias (tais como MEA, DEA ou DIPA) é significativamente inferior àquela das alanol aminas terciárias. O teste também demonstra que a MDEA (que tem dois grupamentos hidroxietila em

20 seu átomo de nitrogênio) é menos estável do que DMAP e DEAP (que tem apenas um grupamento 3-hidroxipropila) ou DMEA e DEEA (que tem apenas um grupamento 2-hidroxietila). Surpreendentemente, embora tanto MDEA como EDEA tenham dois grupamentos hidroxietila sobre seus respectivos átomos de nitrogênio, a EDEA prova ser mais estável do que a MDEA. Isto

25 pode ter contribuído para o fato de que a abstração ou a substituição de um grupo etila (como contido na molécula de EDEA) se processa com menos facilidade do que aquela de um grupo metila (como contido na molécula de MDEA).

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a recuperação de dióxido de carbono, caracterizado pelo fato de que compreende:

5 a) uma etapa de absorção de fazer com que uma corrente de alimentação gasosa que contém dióxido de carbono entre em contato gás-líquido com um fluido absorvente, sendo que pelo menos uma parte do dióxido de carbono presente na corrente gasosa seja absorvida no fluido absorvente para produzir (i) uma corrente gasosa refinada que tem um teor reduzido de dióxido de carbono e (ii) um fluido absorvente rico em dióxido de carbono,

10 b) uma etapa de regeneração de tratamento do fluido absorvente rico em dióxido de carbono a uma pressão maior do que 3 bar (pressão absoluta) de modo a liberar o dióxido de carbono e regenerar um fluido absorvente pobre em dióxido de carbono que é reciclado para uso na etapa de absorção,

em que o fluido absorvente é uma solução aquosa de amina que contém uma alcanol amina alifática terciária e uma quantidade eficaz de um promotor de absorção de dióxido de carbono,

20 a alcanol amina alifática terciária apresentando menos do que 5% de decomposição quando uma solução aquosa da alcanol amina alifática terciária a uma concentração de 4 moles/l for mantida durante 300 horas sob uma condição de equilíbrio de vapor-líquido a uma temperatura de 162°C e uma pressão total de 6,3 bar (pressão absoluta) sob co-existência da solução aquosa e do dióxido de carbono.

25 2. Processo para a recuperação de dióxido de carbono, caracterizado pelo fato de que compreende:

a) uma etapa de absorção de fazer com que uma corrente de alimentação gasosa que contém dióxido de carbono entre em contato gás-líquido com um fluido absorvente, sendo que pelo menos uma parte do

dióxido de carbono presente na corrente gasosa seja absorvida no fluido absorvente para produzir (i) uma corrente gasosa refinada que tem um teor reduzido de dióxido de carbono e (ii) um fluido absorvente rico em dióxido de carbono,

5 b) uma etapa de regeneração de tratamento do fluido absorvente rico em dióxido de carbono a uma pressão maior do que 3 bar (pressão absoluta) de modo a liberar o dióxido de carbono e regenerar um fluido absorvente pobre em dióxido de carbono que é reciclado para uso na etapa de absorção,

● 10 em que o fluido absorvente é uma solução aquosa de amina que contém uma alcanol amina alifática terciária e uma quantidade eficaz de um promotor de absorção de dióxido de carbono.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a alcanol amina alifática terciária não contém,
15 em sua estrutura molecular, um átomo de nitrogênio que está substituído por mais do que um grupamento 2-hidroxietila.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a alcanol amina alifática terciária não contém,
● 20 em sua estrutura molecular, um átomo de nitrogênio que está substituído tanto por um grupamento 2-hidroxietila como por um grupamento metila.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a alcanol amina alifática terciária contém, em sua estrutura molecular, um único átomo de nitrogênio, o átomo de nitrogênio sendo substituído por um grupamento hidroxialquila e dois
25 grupamentos alquila.

6. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o grupamento hidroxialquila é selecionado do grupo que consiste de 2-hidroxietila, 3-hidroxipropila, 2-hidroxipropila e 2-hidroxibutila.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a alanol amina alifática terciária é selecionada do grupo que consiste de N-etildietanolamina, 2-(dimetilamino)-etanol, 2-(dietilamino)-etanol, 3-(dimetilamino)-1-propanol, 3-(dietilamino)-1-propanol, 1-(dimetilamino)-2-propanol e 2-(diisopropilaamino)-etanol.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o promotor de absorção de dióxido de carbono é selecionado do grupo que consiste de piperazina, 2-metilpiperazina, N-metilpiperazina, N-etilpiperazina, N-hidroxietyl piperazina, N-(2-aminoetyl) piperazina, homopiperazina, piperidina e morfolina.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o fluido absorvente contém 20 a 60% em peso da alanol amina alifática terciária.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o fluido absorvente contém 0,5 até 20% em peso do promotor de absorção de dióxido de carbono.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que a etapa de regeneração é realizada a uma pressão maior do que 3 bar a 10 bar (pressão absoluta).

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que o dióxido de carbono liberado é introduzido em um dispositivo de compressão.

Fig. 1

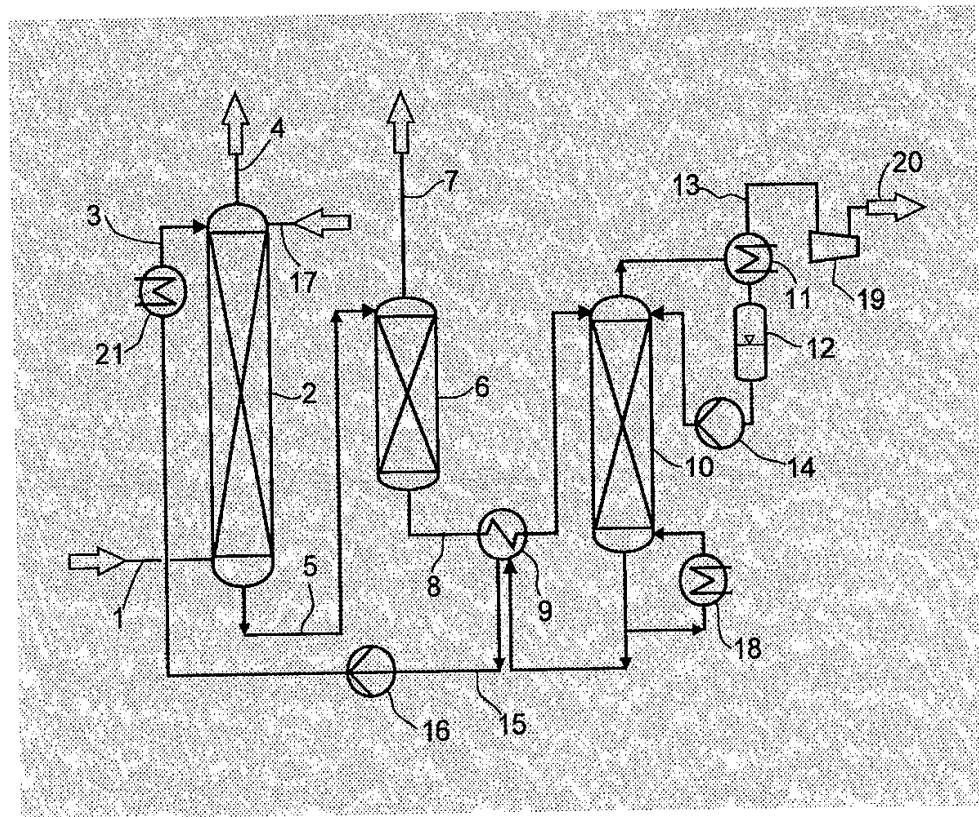
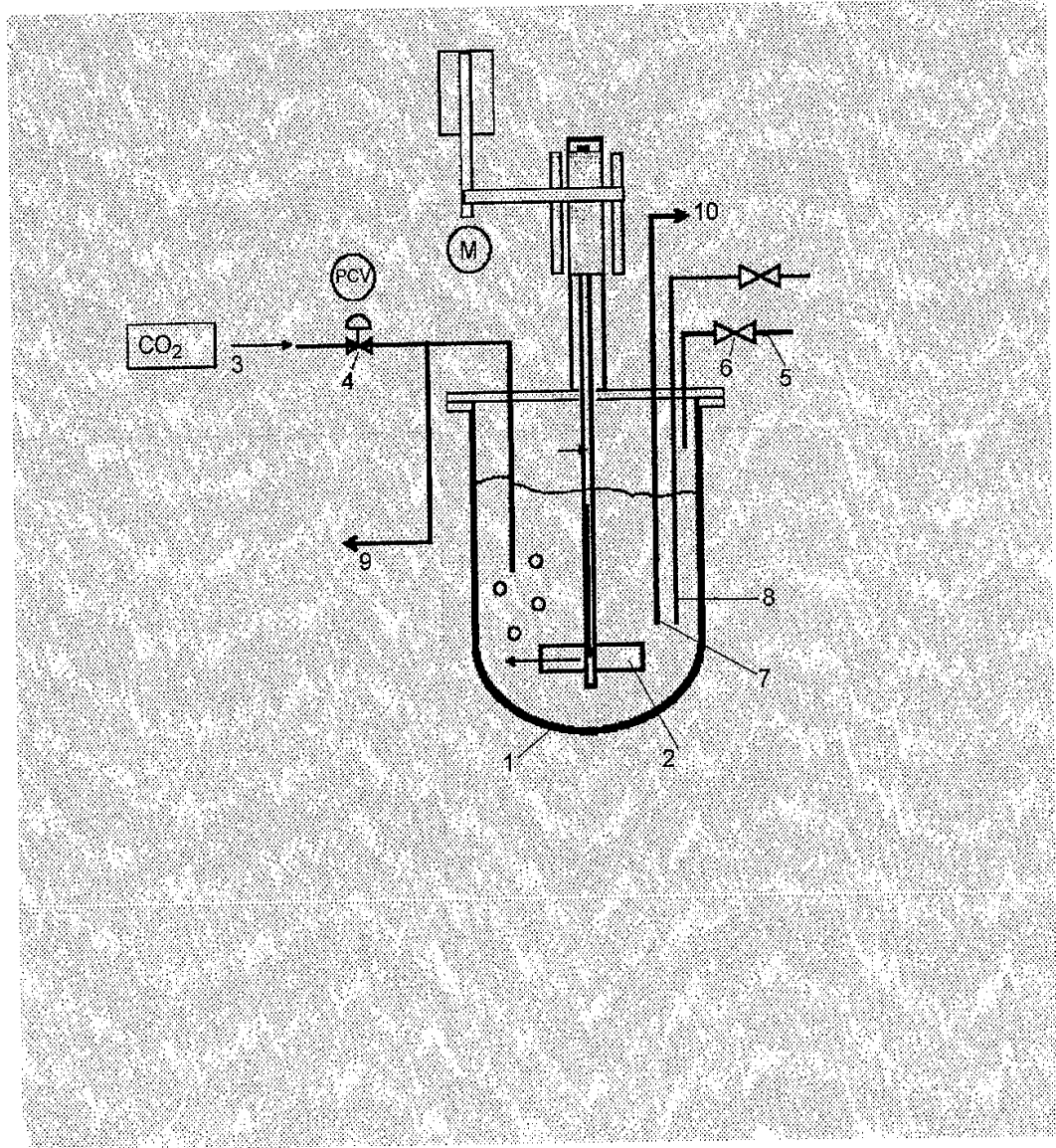


Fig. 2



RESUMO“PROCESSO PARA A RECUPERAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO”

Um processo para a recuperação de dióxido de carbono, que compreende: a) uma etapa de absorção de fazer com que uma corrente de alimentação gasosa que contém dióxido de carbono entre em contato gás-líquido com um fluido absorvente, sendo que pelo menos uma parte do dióxido de carbono presente na corrente gasosa seja absorvida no fluido absorvente para produzir (i) uma corrente gasosa refinada que tem um teor reduzido de dióxido de carbono e (ii) um fluido absorvente rico em dióxido de carbono, b) uma etapa de regeneração de tratamento do fluido absorvente rico em dióxido de carbono a uma pressão maior do que 3 bar (pressão absoluta) de modo a liberar o dióxido de carbono e regenerar um fluido absorvente pobre em dióxido de carbono que é reciclado para uso na etapa de absorção, em que o fluido absorvente é uma solução aquosa de amina que contém uma alcanol amina alifática terciária e uma quantidade eficaz de um promotor de absorção de dióxido de carbono, a alcanol amina alifática terciária apresentando pequena decomposição sob condições específicas de temperatura e pressão sob co-existência com dióxido de carbono. A alcanol amina alifática terciária não contém, em sua estrutura molecular, um átomo de nitrogênio que esteja substituído por mais do que um grupamento 2-hidroxietila ou um átomo de nitrogênio que esteja substituído tanto por um grupamento 2-hidroxietila como por um grupamento metila. As alcanol aminas alifáticas terciárias preferidas são selecionadas do grupo que consiste de N-etil-dietanolamina, 2-(dimetilamino)-etanol, 2-(dietilamino)-etanol, 3-(dimetilamino)-1-propanol, 3-(dietilamino)-1-propanol, 1-(dimetilamino)-2-propanol e 2-(diisopropilaamino)-etanol.