

SOLVENTES DE AMINA PARA ABSORÇÃO DE GASES ÁCIDOS EM GÁS NATURAL

Mariana Araújo de Assis Ribeiro¹; Fernando Luiz Pellegrini Pessoa²; Ewerton Emmanuel da Silva Calixto³.

¹ Graduando em Engenharia Química; PRH 27.1 ANP – FINEP; mariana.assis_eng@gmail.com

² Doutor; Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; fernando.pessoa@fieb.org.br

³ Doutor; Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador-BA; ewerton.calixto@fieb.org.br

RESUMO

O gás natural (GN) apresenta como contaminantes os gases ácidos (GAs). Os mais recorrentes são o dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S), os quais são gases nocivos ao meio ambiente. Para a remoção desses gases por meio da absorção, é essencial analisar quais são os solventes recomendados. Assim, este trabalho tem como foco principal abordar os principais fatores dos solventes de amina para absorção de CO₂ e H₂S. Para isso, foram necessárias pesquisas com os termos sobre o tema dentro dos últimos 5 anos. Após filtrar os trabalhos encontrados, os solventes mais discutidos atualmente são monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA), diglicolamina (DGA), di-isopropanolamina (DIPA) e etildietanolamina (MDEA). Por fim, percebe-se que a existência de variados parâmetros de seleção de um solvente dificulta a escolha de uma única solução aquosa de amina.

PALAVRAS-CHAVE: Gás Natural; Purificação; Soluções Aquosas de Aminas.

1. INTRODUÇÃO

O GN é uma fonte energética, que compõe cerca de 11,3% do território nacional e 30,8% do setor químico. ¹ É proveniente dos reservatórios de petróleo, sendo formada pela deposição e, posterior conversão de matéria orgânica à elevadas temperaturas e pressões. Com isso, ocorre a formação de compostos de cadeias de hidrocarbonetos, nos quais, suas composições mais leves se encontram no estado gasoso. Esses compostos são formados de metano CH₄, etano (C₂H₆), propano (C₃H₈) e outros hidrocarbonetos. Entretanto, a produção do GN ocorre junto às substâncias como o nitrogênio (N₂), CO₂, H₂S e o sulfeto de carbonila (COS). Os gases ácidos são, mais frequentemente, encontrados na forma de CO₂ e H₂S. Na presença de água, esses gases resultam na corrosão dos tubos, tornando necessário o seu prévio tratamento para a remoção desses contaminantes.²

Um fator importante na característica desses dois componentes é que ambos impactam negativamente o meio ambiente, haja vista que o CO₂, por exemplo é um dos gases do efeito estufa (GEE). Já o H₂S é tóxico e pode, a depender de sua concentração, apresentar alto grau de risco à saúde e à segurança humana e ambiental.³ Uma das rotas de remoção de GAs é por intermédio de processos em que há a aplicação de solventes químicos.² A depender da tecnologia ou do tipo solvente, é possível ter um processo de tratamento com maior ou menor número de operações unitárias, e diferentes especificações de pressão e temperatura e fluxos das correntes. O processo tradicional e já de certa forma consolidado, emprega solventes à base de aminas, e cuja estrutura básica constitui-se de: coluna absorvedora para remoção de GAs com auxílio de um solvente, e a coluna regeneradora para separação do solvente e do GA absorvido.⁴ A determinação das demais especificações do processo, além das operações unitárias, depende das propriedades de cada solvente, tais como: temperaturas de fusão, ebulição e de operação, , pressão, volume críticos e massa molar.

Outros dois pontos-chave na caracterização dos solventes na remoção dos GAs, é a solubilidade e seletividade, que são propriedades dependentes do soluto envolvido. Esses dois fatores são influenciados pela estrutura dos solventes de amina que a distingue como do tipo primária, secundária ou terciária. Estas três categorias de grupos funcionais afetam diretamente a quantidade do contaminante a ser removido. Os solventes de aminas mostram seletividades distintas para cada GA, e seleção dessas substâncias afeta diretamente a eficiência do processo.⁵ Portanto, o objetivo desse trabalho é realizar um estudo comparativo entre soluções aquosas de aminas já existentes, e verificar quais propriedades controlam o rendimento do processo de remoção de CO₂ e H₂S.

2. METODOLOGIA

A fundamentação teórica foi selecionada mediante buscas feitas nas bases do *Science Direct* e *Google Scholar* com os artigos de maior relevância e os mais recentes entre os anos 2016 e 2020. Os termos aplicados na busca foram os seguintes: *treatment for natural gas*, *amine solvent for natural gas*, *removal acid gas with amine solvent* e *removal CO₂ and H₂S*.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Atualmente existem diversas pesquisas, que estudam quais as características essenciais de uma solução aquosa de amina na remoção de GAs. Assim, a partir dos termos pesquisados, foram obtidos os seguintes quantitativos: *treatment for natural gas* com 662.639, *amine solvent for natural gas* 32.653, *removal acid gas with amine solvent* com 28.291 e *removal CO₂ and H₂S* com 17.500. Com base na proximidade dos valores dos dois últimos resultados, percebe-se que o estudo de remoção de gases ácido com solvente de amina está vinculado à remoção de CO₂ e H₂S. Isso comprova a necessidade de estudar solventes capazes de remover estes contaminantes, sendo os de maiores destaques neste trabalho os seguintes: MEA, DEA, TEA, DGA, DIPA e MDEA. Cada uma dessas substâncias dispõe de estruturas moleculares diferentes e, conseqüentemente, performances diferentes no processo de tratamento do GN.⁶⁻¹¹

O MEA é um dos solventes de grande destaque no quesito de reatividade e taxa de absorção e, em razão disso, é muito empregado e considerado uma referência dentre os solventes à base de amina. No entanto, o MEA apresenta um grau mais elevado de corrosão, e por este motivo, o solvente mais indicado para reduzir esse teor é o DEA. Este, por sua vez, apresenta características semelhantes ao MEA, porém com uma reatividade menor quando em contato com os GAs. Com o objetivo de associar as principais vantagens presentes no MEA e DEA, criou-se o MDEA, o qual apresenta elevada capacidade de absorção do CO₂. Já o DGA performa com baixa taxa de circulação e apresenta um menor custo operacional.¹² Além disso, o DGA consegue trabalhar em uma ampla faixa de temperatura, que pode variar de 32 a 140 °C, facilitando as possibilidades operacionais do processo.¹³

Para facilitar a escolha do melhor solvente, são verificadas as características que indicam um melhor ou pior rendimento no processo. No que diz respeito às estruturas moleculares, as aminas classificam-se em primárias, secundárias e terciárias. Ao analisar as terciárias nota-se uma maior reatividade para o H₂S quando comparado ao CO₂, e com isso uma maior seletividade.¹⁴ Enquanto, isso as aminas primárias tendem a ter uma seletividade elevada para o CO₂ em relação ao H₂S, em função, também, da reatividade. Isso é explicado pela reatividade desses compostos.¹⁵ Um exemplo disso é com MDEA, que por ser amina terciária, obteve em uma das relações de fração molar absorvida 9% para CO₂ e 99% para H₂S.¹⁶ Em algumas pesquisas são aplicados dois tipos de aminas com intuito de aumentar o desempenho da absorção dos GAs.¹⁷ Neste sentido, existem pesquisas focadas na associação de tecnologias e um bom exemplo disso é a junção de membranas com solventes que proporcionam uma redução do custo operacional.¹⁸

Um fator interessante para escolha de solventes é o pKa que é calculado por meio do -log da constante de acidez, Ka. A relação do pKa com a taxa de absorção de CO₂ é diretamente proporcional, o que representa um fator relevante para seleção do solvente.¹⁹ A solubilidade é uma propriedade essencial para que ocorra a dissolução e captura dos contaminantes pelos solventes. Então, a definição de um solvente para o processo depende do grau de solubilidade do líquido em relação ao gás tratado. Existem algumas alternativas para o cálculo desta solubilidade, dentre as quais a que é feita considerando o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, que estima a capacidade de solubilização mútua das substâncias, conforme o grau de interação entre as moléculas de uma substância, a qual é representada por δ em MPa.²⁰ Além disso, há também o parâmetro de Hansen que aplica o mesmo conceito de Hildebrand, porém relacionando diretamente os dois compostos da dissolução.²¹

Todos os pontos analisados até agora são relacionados ao rendimento do processo. Apesar disso, a seleção dos solventes mais adequados, também, deve ser pautada na sua capacidade de degradação. A exposição de uma determinada faixa de calor pode provocar a degradação das soluções aquosas de amina. Em um certo tempo e concentração de O₂, ocorre a denominada degradação oxidativa. E outro tipo de degradação é pelo contato com contaminantes, por exemplo NOx. Um detalhe importante a ter cuidado é que à medida que aumenta a quantidade de aminas degradadas, aumenta a viscosidade e a tensão superficial.²²

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados obtidos, os solventes mais estudados são MEA, DEA, TEA, DGA, DIPA, MDEA. Além disso, percebe-se que os fatores foram amplamente estudados para os rendimentos do processo são os seguintes: o tipo de amina pela reatividade com o soluto, taxa de circulação e temperatura de operação em relação ao custo do processo, solubilidade para medir o nível de afinidade do solvente e do soluto, e os tipos de degradação como fator importante no quesito de sustentabilidade. Sendo assim, verifica-se que as variadas características dos solventes dificultam a escolha de um único solvente como ideal para remoção de CO₂ e de H₂S. Com isso, é mais indicado a escolha de um único fator como principal critério de seleção do solvente, e os demais fatores apenas como auxiliares do critério principal.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao PRH (Programa de Recursos Humanos) 27.1 da ANP e a FINEP pela oportunidade de desenvolver a pesquisa junto ao auxílio financeiro.

5. REFERÊNCIAS

- ¹ CNI Confederação Nacional da Indústria. **Impactos Econômicos da Competitividade do Gás Natural**. Brasília, 2019.
- ² MOKHATAB, Saeid; POE, William A.; MAK, John Y. **Handbook of natural gas transmission and processing: principles and practices**. Gulf professional publishing, 2018.
- ³ NAKHJIRI, Ali Taghvaie *et al.* Numerical simulation of CO₂/H₂S simultaneous removal from natural gas using potassium carbonate aqueous solution in hollow fiber membrane contactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104130, 2020.
- ⁴ SPEIGHT, J. G. Gas cleaning processes. **Natural Gas**, p. 277-324, 2019.
- ⁵ ZAHID, Umer; SAKHETA, Aban; LEE, Chul-Jin. Techno-economic analysis of acid gas removal from associated and non-associated sour gas using amine blend. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 98, p. 103078, 2020.
- ⁶ MADDOX, Robert Nott. **Gas conditioning and processing**. Campbell petroleum series, 1982.
- ⁷ WANDERLEY, Ricardo R.; PINTO, Diego DD; KNUUTILA, Hanna K. Investigating opportunities for water-lean solvents in CO₂ capture: VLE and heat of absorption in water-lean solvents containing MEA. **Separation and Purification Technology**, v. 231, p. 115883, 2020.
- ⁸ SAGHAFI, Hamidreza; ARABLOO, Milad. Modeling of CO₂ solubility in MEA, DEA, TEA, and MDEA aqueous solutions using AdaBoost-Decision Tree and Artificial Neural Network. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 58, p. 256-265, 2017.
- ⁹ ZAHID, Umer *et al.* Simulation and parametric analysis of CO₂ capture from natural gas using diglycolamine. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 57, p. 42-51, 2017.
- ¹⁰ MUKHTAR, Ahmad *et al.* CO₂ capturing, thermo-kinetic principles, synthesis and amine functionalization of covalent organic polymers for CO₂ separation from natural gas: a review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 77, p. 103203, 2020.
- ¹¹ ALKHATIB, Ismail II; PEREIRA, Luis MC; VEGA, Lourdes F. 110th Anniversary: Accurate Modeling of the Simultaneous Absorption of H₂S and CO₂ in Aqueous Amine Solvents. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 16, p. 6870-6886, 2019.
- ¹² SALVINDER, K. M. S. *et al.* An overview on control strategies for CO₂ capture using absorption/stripping system. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 147, p. 319-337, 2019.
- ¹³ PAL, Priyabrata *et al.* Removal of the total organic acid anions from an industrial lean diglycolamine solvent using a calcium alginate carbon adsorbent, and molecular modeling studies. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 82, p. 103516, 2020.
- ¹⁴ SHOUKAT, Usman; PINTO, Diego DD; KNUUTILA, Hanna K. Study of various aqueous and non-aqueous amine blends for hydrogen sulfide removal from natural gas. **Processes**, v. 7, n. 3, p. 160, 2019.
- ¹⁵ EJEH, Chukwugozie Jekwu; MAWUFEMOR, Goh Prince-Henry; RANSFORD, Annan. Sulfolane and di-isopropanol lean amine blend operating temperature and pressure effect to natural gas sweetening using process simulation. **SN Applied Sciences**, v. 2, n. 2, p. 1-11, 2020.
- ¹⁶ MMOIOLI, Stefania *et al.* Assessment of MDEA absorption process for sequential H₂S removal and CO₂ capture in air-blown IGCC plants. **Applied Energy**, v. 183, p. 1452-1470, 2016.
- ¹⁷ KARUNARATHNE, Sumudu S.; EIMER, Dag A.; ØI, Lars E. Density, viscosity and free energy of activation for viscous flow of CO₂ loaded 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), monoethanol amine (MEA) and H₂O mixtures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 311, p. 113286, 2020.
- ¹⁸ REZAKAZEMI, Mashallah; HEYDARI, Isa; ZHANG, Zhien. Hybrid systems: combining membrane and absorption technologies leads to more efficient acid gases (CO₂ and H₂S) removal from natural gas. **Journal of CO₂ utilization**, v. 18, p. 362-369, 2017.
- ¹⁹ BERNHARDSSEN, Ida M.; KNUUTILA, Hanna K. A review of potential amine solvents for CO₂ absorption process: Absorption capacity, cyclic capacity and pKa. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 61, p. 27-48, 2017.
- ²⁰ ALAVIANMEHR, M. M. *et al.* Further property of ionic liquids: Hildebrand solubility parameter from new molecular thermodynamic model. **Journal of Molecular Liquids**, v. 218, p. 332-341, 2016.
- ²¹ HU, Xiaoran *et al.* Solubility measurement, Hansen solubility parameter and thermodynamic modeling of etodolac in four binary solvents from 278.15 K to 323.15 K. **Journal of Molecular Liquids**, v. 318, p. 114155, 2020.
- ²² FLØ, Nina Enaasen *et al.* Results from MEA degradation and reclaiming processes at the CO₂ Technology Centre Mongstad. **Energy Procedia**, v. 114, p. 1307-1324, 2017.