

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Paulo Roberto Lemos Martins

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO
DE CO₂ COM AMINAS UTILIZANDO HYSYS[®]**

Rio de Janeiro

2011

Paulo Roberto Lemos Martins

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO₂ COM AMINAS UTILIZANDO HYSYS[®]

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE
DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA ESCOLA DE
QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO
DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS EM TECNOLOGIA DE
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Orientadores:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof.^a Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Rio de Janeiro

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

M386a Martins, Paulo Roberto Lemos.

Avaliação do processo de absorção de CO₂ com aminas utilizando HYSYS® / Paulo Roberto Lemos Martins: UFRJ/EQ, 2011.
xxxi, 105 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2011.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares e Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

1. Aminas. 2. Absorção de CO₂. 3. Simulação 4. HYSYS® 5. – Teses. I. Tavares, Frederico Wanderley. (Orient.). II. Souza, Mariana de Mattos Vieira Mello. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

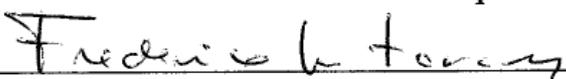
CDD: 665.89

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO₂ COM AMINAS UTILIZANDO HYSYS®

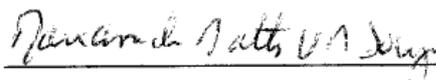
Paulo Roberto Lemos Martins

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS À OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

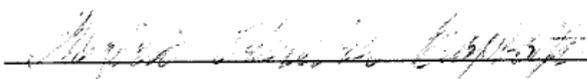
Aprovada por:



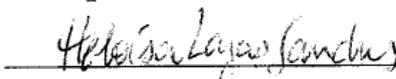
Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc. - Orientador



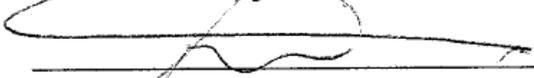
Prof.^a Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc. - Orientadora



Rogério Oliveira Esposito, D.Sc. – CENPES/PETROBRAS



Prof.^a Heloisa Lajas Sanches, D.Sc. – EQ-UFRJ



Prof. Márcio José Estillac de Mello Cardoso, D.Sc. – IQ-UFRJ

EQ-UFRJ

Rio de Janeiro – RJ – Brasil

25 - Fevereiro - 2011

A Deus, meus pais, Cinthia e Lucas.

“Até aqui nos ajudou o Senhor.” (1 Samuel 3,17)

AGRADECIMENTOS

Dedico toda minha gratidão:

- A Deus pela presença marcante em todos os momentos da minha vida.
- À Cinthia e Lucas, minha esposa e filho, pela compreensão, incentivo, auxílio e amor em todos os momentos, principalmente naqueles que dediquei nesse trabalho.
- Aos meus pais que, em memória, certamente celebram mais essa vitória.
- Aos professores Frederico Wanderley Tavares e Mariana de Mattos Vieira Mello Souza pela orientação e estímulo.
- A PETROBRAS por mais uma oportunidade que me proporciona de desenvolvimento.
- Aos todos os amigos da Reduc, em especial aos Técnicos de Operação César Augusto, Marcos Alexandre e a equipe de operação da U-1620, pelos ensinamentos que me proporcionaram ao longo desses cinco anos de trabalho em conjunto.

RESUMO

MARTINS, Paulo Roberto Lemos; Avaliação do processo de absorção de CO₂ com aminas utilizando HYSYS®. Rio de Janeiro, 2011. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011

Restrições ambientais e processos industriais apontam o tratamento de gases como etapa fundamental para obtenção das especificações desejadas, em especial na cadeia do petróleo. Os mais conhecidos são o adoçamento e a desidratação que consistem na remoção de H₂S/CO₂ e H₂O, respectivamente.

Os motivos para utilização desses processos envolvem a prevenção da formação de hidratos, redução da toxicidade e corrosão, como no caso do gás natural, ou atendimento de especificação de qualidade visando necessidades de processo ou de venda

Dentre os processos utilizados para remoção de impurezas os mais conhecidos são os que utilizam soluções com aminas no caso de H₂S e CO₂.

O uso de simuladores de processo no projeto ou otimização de plantas que utilizam esses processos é fundamental e muito difundido, porém requer uma série de cuidados, dentre eles a correta escolha do modelo termodinâmico que represente adequadamente o sistema, tendo em vista as reações químicas envolvidas nesses sistemas.

Desta forma o objetivo deste trabalho é avaliar o processo de remoção de CO₂ com solução de monoetanolamina aquosa em uma unidade industrial de geração de hidrogênio, sendo que inicialmente é feita uma revisão dos modelos termodinâmicos envolvidos nestes processos. Em seguida a unidade industrial é simulada e os resultados dos modelos mais apropriados são comparados. Finalmente, estende-se a análise para outras aminas e modificações de processo visando identificar os melhores resultados em termos de qualidade e consumo energético.

Palavras-chave: Aminas. Absorção. CO₂. Simuladores de Processo

ABSTRACT

MARTINS, Paulo Roberto Lemos; Avaliação do processo de absorção de CO₂ com aminas utilizando HYSYS[®]. Rio de Janeiro, 2011. Dissertação (Mestrado em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011

Environmental restrictions and industrial processes show treatment gas suck as a fundamental step to get the desired specification, specially in the oil supply. The best known are sweetening and dehydration that consist in removing H₂S/CO₂ and H₂O, respectively.

The reason to use these processes involving the hydrate formation prevention, toxicity reduction and corrosion, like in natural gas or in quality requirements to achieve process or sales necessities.

Among the utilized processes to remove impurities the best known are the ones that use amine solutions in the case of H₂S e CO₂.

The use of simulators in design or in optimization of plants that uses this process is fundamental and very known, but it needs some care like the correct choice of the thermodynamic model that shows the system appropriately, concerning the chemical reactions in these systems.

According to what has been said the aim of this work is considering the CO₂ removing process using monoetanolamyne aqueous solution in an industrial plant of hydrogen generation. Firstly a revision of thermodynamic models that are used in these processes is made. After that, the industrial unit is simulated and the results of the most appropriate models are compared. Finally, the analysis is extended to other amines and process modifications to search for the best results in quality and energetic consumption.

Key words: Amines. Absorption. CO₂. Process Simulators

SUMÁRIO

Capítulo 1 – INTRODUÇÃO	17
Capítulo 2 – TRATAMENTO DE GASES	20
2.1 - Importância do tratamento de gases	20
2.2 - Importância da absorção de CO ₂	27
Capítulo 3 – ABSORÇÃO GASOSA, MODELOS E SIMULAÇÃO	36
3.1 - Fundamentos da absorção gasosa	36
3.2 - Fundamentos da absorção de CO ₂	38
3.3 - Aspectos termodinâmicos da absorção de CO ₂ com aminas	43
3.4 - Uso de simuladores na absorção com aminas	56
Capítulo 4 – METODOLOGIA DA SIMULAÇÃO	62
4.1 - Dados da simulação	62
4.2 - Descrição dos modelos termodinâmicos do HYSYS [®]	64
4.2.1 - Kent & Eisenberg	64
4.2.2 - Li-Mather	69
4.3 - Determinação do número de estágios teóricos	73
Capítulo 5 – RESULTADOS	78
5.1 - Apresentação do caso base	78
5.2 - Influência do modelo termodinâmico	79
5.3 - Balanço de Energia x Modelos Termodinâmicos	83
5.4 - Influência da vazão circulante de amina	84
5.5 - Influência da temperatura de topo da absorvedora	86
5.6 - Influência da vazão de amina circulante na perda de água	87
5.7 - Influência do tipo e concentração de amina	88
5.8 - Avaliação da influência do resfriador de amina no hidrogênio tratado	91
5.9 - Avaliação da variação da temperatura de entrada da amina na regeneradora	93
Capítulo 6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	95

ÍNDICE de FIGURAS e TABELAS

- Tabelas

Tabela 2.1 - Processos onde a remoção de gases ácidos é necessária	21
Tabela 2.2 - Uso comercial de diferentes solventes em processos de tratamento de gases	22
Tabela 2.3 - Propriedades das principais aminas de uso industrial	25
Tabela 2.4 - Razões para remoção de CO ₂ e especificações	28
Tabela 3.1 - Constantes para o modelo simplificado	48
Tabela 3.2 - Constantes físicas dos complexos obtidas via método de Joback	54
Tabela 4.1 - Condições da carga da unidade	63
Tabela 4.2 - Composição da carga da unidade	63
Tabela 4.3 - Dados para cálculo das constantes de equilíbrio das reações	67
Tabela 4.4 - Valores sugeridos de HETP	74
Tabela 4.5 - Valores sugeridos de HETP	74
Tabela 4.6 - Valores sugeridos de HETP	75
Tabela 4.7 - Valores de HETP para o sistema em estudo conforme literatura	76
Tabela 4.8 - Valores de HETP calculados pelo HYSYS	76
Tabela 5.1- Dados de Projeto da Unidade de Processo (H ₂)	78
Tabela 5.2 - Dados de Projeto da Unidade de Processo (CO ₂)	79
Tabela 5.3 - Balanço de Energia por Modelo Termodinâmico	83
Tabela 5.4 - Balanço de Energia no caso MEA 15 % / MDEA 15 %	90

- Figuras

Figura 2.1 - Estrutura molecular das principais aminas de uso industrial	23
Figura 2.2 - Faixa de aplicação para processo de absorção	29
Figura 2.3 - Esquema simplificado de um sistema de absorção e regeneração	30
Figura 3.1 - Conjunto de reações envolvendo aminas	39
Figura 3.2 - Constante de equilíbrio do carbamato para soluções de amina	42
Figura 3.3 - Comparativo entre os modelos de equilíbrio e não equilíbrio	46
Figura 3.4 - Diferentes níveis de complexidade na modelagem de absorção reativa	60
Figura 4.1 - Esquema da unidade simulada no HYSYS	62
Figura 4.2 - Equilíbrio entre as fases líquido e vapor	66

Figura 4.3 - Definição do modelo termodinâmico no HYSYS	77
Figura 5.1 - Valores Típicos da Planta (Kent & Eisenberg – HYSYS)	80
Figura 5.2 - Valores Típicos da Planta (Li-Mather – HYSYS)	81
Figura 5.3 - Valores Típicos da Planta (Modelo NRTL sem reações)	82
Figura 5.4 - Concentração de CO ₂ /H ₂ x variação da vazão de amina	85
Figura 5.5 - % H ₂ no gás tratado x variação da temperatura de topo da absorvedora	86
Figura 5.6 - Reposição de água x variação da vazão de amina	87
Figura 5.7 - % molar de H ₂ (H ₂ Tratado) x vazão de amina (m ³ /h)	89
Figura 5.8 - Influência do desempenho do resfriador de amina na absorvedora	92
Figura 5.9 - Influência da temperatura de entrada da amina rica na regeneradora	93

SIMBOLOGIA

a	→ área interfacial entre gás e líquido
A_m	→ concentração da amina (gmol/litro)
$A_{n'n}$ e $A_{nn'}$	→ parâmetro de equação de estado
A_Φ	→ parâmetro de Debye-Hückel, que é função da temperatura, densidade e constante dielétrica da mistura de solventes
A_x	→ parâmetro de Debye-Hückel
B_{ca}	→ parâmetro de repulsão esférica entre íons
C_{Ai}	→ concentração do gás dissolvido na interface
C_{AL}	→ concentração do gás dissolvido no seio da fase líquida
C_{ij}, C_n	→ concentração molar do íon i e do solvente n
D	→ diâmetro
D_A	→ coeficiente de transferência de massa na fase líquida
F_a	→ fração de ânions
F_c	→ fração de cátions
g^{DH}	→ termo de interação eletrostática de longo alcance de Debye-Hückel
g^{ex}	→ energia livre de Gibbs em excesso
G_m^{*E}	→ energia de excesso de Gibbs da mistura
$G_m^{*E, Born}$	→ contribuição de Born para a energia de excesso de Gibbs da mistura
$G_m^{*E, lc}$	→ contribuição local para a energia de excesso de Gibbs da mistura
$G_m^{*E, PDH}$	→ contribuição de Pitzer-Debye-Hückel para a energia de excesso de Gibbs da
mistura	
g^s	→ expansão de Margules de curto alcance
H_{CO_2, H_2S}	→ constantes de Henry para H_2S e CO_2
H_i	→ constante de Henry
I	→ força iônica (em concentração molar)
I_x	→ força iônica (em fração molar)
k_1	→ difusividade do gás dissolvido na fase líquida
$k_{a,b,l-1}$	→ constante de equilíbrio reacional
K_{Am}	→ constante da taxa de 2ª ordem para a amina (litro/gmol.s)

k_L	→ coeficiente de transferência de massa no filme líquido
$\ln\gamma_i^*$	→ coeficiente de atividade do componente i
$\ln\gamma_i^{*Born}$	→ contribuição de Born - coeficiente de atividade do componente i
$\ln\gamma_i^{*lc}$	→ contribuição local - coeficiente de atividade do componente i
$\ln\gamma_i^{*PDH}$	→ contribuição de Pitzer-Debye-Hückel - coeficiente de atividade do componente i;
L_T	→ “load”
Mol	→ massa molar
N	→ número de estágios teóricos
P	→ pressão
P_C	→ pressão crítica
P_{CO_2, H_2S}	→ pressões parciais do H_2S e CO_2
R	→ constante universal dos gases
r	→ taxa de reação
Ra	→ taxa média de absorção por unidade de volume de dispersão gás/líquido
T	→ temperatura
T_C	→ temperatura crítica
t_D	→ tempo de difusão
T_{EB}	→ temperatura normal de ebulição
t_R	→ tempo de reação
T_r	→ temperatura reduzida
W_{nca}	→ parâmetro de interação íon- íon e íon-solvente
x_{H_2S, CO_2}	→ concentração molar na fase líquida de H_2S e CO_2
x_i	→ fração molar da espécie x na fase líquida
y_{H_2S, CO_2}	→ concentração molar na fase vapor de H_2S e CO_2
y_i	→ fração molar da espécie y na fase vapor
Z	→ altura do leito
z	→ fator de compressibilidade

SIMBOLOS GREGOS

ρ	→ Parâmetro de aproximação (“closest approach”)
γ_i^*	→ coeficiente assimétrico de atividade na fase líquida
Φ_i^V	→ coeficiente de fugacidade na fase vapor
ω	→ fator acêntrico
Φ	→ razão entre as taxas de difusão e reação (relação adimensional)

SUBSCRITOS

c, a, n e n'	→ cátion, ânion e espécies moleculares
l	→ fase líquida
v	→ fase vapor

SIGLAS

ACS	→ Amine Absorption Simulation Software
AMP	→ 2-amino-2-metil-1-propanol
COMPERJ	→ Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro
CSTR	→ Reator de mistura perfeita
DEA	→ Dietanolamina
DGA	→ Diglicolamina
DIPA	→ Diisopropanolamina
ELECTNRTL	→ Electrolyte NRTL Activity Coefficient Model

FCC	→ Craqueamento Fluido Catalítico
GLP	→ Gás Liquefeito de Petróleo
HDS	→ Unidade de Hidrodessulfurização
HCC	→ Unidade de Hidrocraqueamento Catalítico
HDT	→ Unidade de Hidrotratamento
HETP	→ Height Equivalent to a Theoretical Plate
MDEA	→ Metildietanolamina
MEA	→ Monoetanolamina
NRTL	→ Non random two liquid
PSA	→ Pressure Adsorption Swing
RNEST	→ Refinaria do Nordeste
SRK	→ Equação Cúbica de Soave-Redlich-Kwong
TEA	→ Trietanolamina
TGA	→ Triglicolamina
UCR	→ Unidade de Coqueamento Retardado
UGH	→ Unidade de Geração de Hidrogênio

1 - INTRODUÇÃO

O tratamento de gases é uma etapa fundamental em diversas indústrias, em especial na cadeia do petróleo. Dentre os processos mais conhecidos temos o adoçamento e a desidratação. O primeiro processo consiste na remoção de H_2S e/ou CO_2 , enquanto no segundo é feita a remoção de água.

A remoção desses compostos se faz necessária em função de problemas como formação de hidratos, toxicidade e corrosão no caso de gás natural ou exigências de especificação de qualidade de correntes gasosas visando atender necessidades de processo ou de venda.

Não obstante o desenvolvimento de fontes de energia renovável ou de origem nuclear, o paradigma vigente contempla que, a curto e médio prazo, se não todos, ao menos a maioria dos combustíveis fósseis deve continuar sendo explorada, de modo a tentar suprir a demanda mundial por energia. Mesmo a recente introdução do hidrogênio, como uma tecnologia energética nova e limpa, estará, em princípio, atrelada a uma produção centralizada e dependente de combustíveis fósseis. Consequentemente, as emissões industriais de CO_2 continuarão a aumentar sua concentração na atmosfera a níveis inaceitáveis – superiores aos atuais, já considerados críticos. Logo, a redução e/ou eliminação de suas emissões, mediante processos de captura, é imperiosa, com base no conceito da exploração responsável dos combustíveis fósseis (Mavroudi et al., 2003; Wang et al., 2004; Freni et al., 2004).

O sistema global de energia está focado no consumo de combustíveis fósseis – derivados de petróleo, gás natural e carvão – como fonte de energia primária para o transporte, o aquecimento e a eletricidade, em uso doméstico e industrial. Mediante a queima de combustíveis fósseis, como se sabe, há liberação de dióxido de carbono. Quando realizada em larga escala, como na condução de processos químicos industriais e na operação de usinas termoelétricas, tal atividade produz quantidades significativas desse gás poluente, cujas emissões a partir de tais fontes são consideradas como a mais séria causa de problemas ambientais em nível mundial. Dentre os mais graves efeitos sobre a mudança climática, associados à emissão atmosférica de CO_2 , destacam-se o aquecimento global, a partir do efeito estufa (Rangwala, 1996; Li e Teo, 1998).

Uma vez que, indiscriminadamente, tais emissões resultam em alterações climáticas de abrangência global, faz-se necessário que as indústrias responsáveis invistam em processos conduzidos sob uma maior responsabilidade ambiental, de modo a reduzir e/ou eliminar os

níveis de emissão atmosférica desse poluente gasoso (Rascol et al., 1996; Mavroudi et al., 2003).

Os cientistas estimam que o CO_2 é responsável por grande parte dos efeitos do aquecimento global. O aquecimento da Terra é consequência do acúmulo de gases na atmosfera, que impedem que o calor escape do planeta, no chamado efeito estufa. Antes da era industrial esta concentração já aumentou 30 % e continua aumentando a uma taxa de cerca de 0,4 % ao ano. Se essa taxa for mantida, por volta do ano 2080 se atingirá a concentração de 500 ppm, que é considerada concentração limite para manutenção da vida na Terra (Souza, 2009).

O efeito estufa tem sua origem na absorção do calor refletido pela superfície terrestre. Parte da radiação solar que chega à Terra é absorvida pela atmosfera, parte é refletida de volta para o espaço por gases, nuvens e aerossóis, enquanto o restante (cerca de 50 %) aquece a superfície do nosso planeta.

Nesse contexto é notória a relevância desses processos de remoção de impurezas, sendo o mais utilizado a absorção com soluções de aminas no caso de H_2S e CO_2 .

Assim o uso de simuladores de processo tanto no projeto como na otimização de plantas existentes é de grande utilidade e de uso corrente. O uso de simuladores requer, entre outros cuidados, uma boa escolha do modelo termodinâmico que melhor represente o sistema. Num sistema que utiliza aminas e que ocorre reação química essa escolha torna-se decisiva e reflete-se nos resultados obtidos.

O objetivo deste trabalho é estudar o processo de remoção de CO_2 com solução de aminas aquosas em uma Unidade de Geração de Hidrogênio. Inicialmente os modelos termodinâmicos envolvidos nestes processos serão revistos. A seguir, a planta será simulada em diversas condições. Finalmente, estende-se a análise para outras aminas visando identificar os melhores resultados em termos de qualidade e consumo energético.

A definição do melhor modelo termodinâmico será realizada com o uso de diferentes modelos existentes no simulador comercial de processos HYSYS[®] 3.2, em comparação com dados obtidos na unidade de processo.

O trabalho está dividido nos seguintes capítulos:

Capítulo 1: Contém a introdução e os objetivos.

Capítulo 2: Apresenta a importância do tratamento de gases e do CO₂, a importância e os impactos do CO₂

Capítulo 3: Apresenta a teoria acerca da absorção química de gases, abordagem termodinâmica e por fim uso da simulação no processo de absorção com aminas.

Capítulo 4: Apresenta a metodologia utilizada na simulação. Como neste trabalho utilizou-se um simulador comercial de processos, o HYSYS[®], neste capítulo é apresentado sucintamente a maneira como as simulações foram conduzidas e a descrição dos modelos termodinâmicos utilizados na absorção de CO₂ com aminas presentes no HYSYS[®].

Capítulo 5: Apresenta os resultados das simulações para o processo de absorção de CO₂ com aminas e definiu-se o melhor modelo a ser utilizado no processo, com a comparação com os dados da planta industrial. Definido o modelo termodinâmico, são apresentados resultados das simulações com outras aminas, além da MEA, e é realizada uma análise comparativa dos resultados obtidos.

Capítulo 6: Apresenta a conclusão e as sugestões para estudos futuros.

2 – TRATAMENTO DE GASES

2.1. Importância do tratamento de gases

Diversos processos industriais tratam gases com o intuito de remover compostos indesejáveis presentes. Os processos utilizados nesse tratamento podem envolver desde simples operações de lavagem a complexos sistemas com reciclo. A dificuldade envolvida no processo está relacionada à necessidade de se recuperar os contaminantes ou na reutilização do material usado na remoção. A Tabela 2.1 mostra alguns exemplos (Astarita et al., 1983).

Dentre os contaminantes encontrados nos gases industriais temos o CO_2 e o H_2S que estão presentes em concentrações que variam de 5 a 50 %, no gás natural, gás de síntese, etc.

O sulfeto de hidrogênio, presente no gás natural, é indesejável por sua toxicidade. Em diversos países que importam gás natural, a quantidade máxima permitida de impurezas pode variar de 2 a 5 ppm (em volume) para o H_2S e de 0,5 a 3 % (em volume) para o CO_2 .

Dependendo do uso do gás a ser tratado pode-se remover apenas um dos contaminantes, caso o outro esteja em pequena concentração, evitando assim a elevação do custo de remoção.

Entretanto, em alguns casos, é necessária a purificação de gases altamente ácidos, onde a concentração de CO_2 pode chegar a 60 % ou mais.

Plantas de síntese de amônia requerem uma corrente de H_2 com concentrações de CO_2 próximas a 10 ppm, visando evitar a contaminação de catalisadores. Grandes quantidades de CO_2 devem ser removidas de gases utilizados em combustão, visando aumentar seu poder calorífico.

Tabela 2.1: Processos onde a remoção de gases ácidos é necessária

<i>Processo</i>	<i>Gases para tratamento</i>	<i>Especificação (% gás)</i>
Produção de hidrogênio	CO ₂	< 0,01 CO ₂
Liquefação do carvão	CO ₂ , H ₂ S e COS	10 ppm H ₂ S
Fabricação de Amônia (mistura N ₂ / H ₂)	CO ₂ CO ₂ + H ₂ S + COS	< 16 ppm CO ₂ + CO 0,01 ppm H ₂ S
Purificação Gás Natural Alimentação LNG	CO ₂ , H ₂ S e COS RSH, etc	< 4 ppm H ₂ S; < 1 % CO ₂ 1-2 ppm H ₂ S; < 50 ppm CO ₂
Gás de síntese para compostos químicos		< 500 ppm CO ₂ ; < 0,01 ppm H ₂ S;
Gaseificação do carvão SNG (gás de alto “Btu”)	CO ₂ , H ₂ e COS	< 500 ppm CO ₂ ; 0,01 ppm H ₂ S;
Gás de baixo “Btu”		100 ppm H ₂ S
Tratamento de gás de refinaria	CO ₂ , H ₂ S e COS	100 ppm H ₂ S
Fabricação de etileno (tratamento de gás de craqueamento)	CO ₂ , H ₂ S	~ 1 ppm H ₂ S; 1 ppm CO ₂
Dessulfurização de gás Utilidades (eletricidade) Refinarias, etc	SO ₂	90 % de remoção

Há vários processos de tratamento e dependendo da especificação desejada da corrente tratada, pode-se optar entres os processos de absorção, adsorção e conversão química.

O processo de absorção é o mais utilizado no tratamento de gases, em especial no caso em que se deseja reduzir concentrações altas a partes por milhão, ou seja, para grandes quantidades removidas. A absorção de gases em solventes líquidos pode ser um fenômeno puramente físico ou envolver reações químicas. O solvente utilizado deve possuir grande capacidade de absorção, seletividade e possibilidade de regeneração.

A adsorção e separação criogênica são aplicadas geralmente em plantas de pequeno porte.

A Tabela 2.2 mostra os diversos processos de purificação, solventes utilizados e as instalações existentes (Astarita et al., 1983).

Tabela 2.2: Uso comercial de diferentes solventes em processos de tratamento de gases

<i>Solvente</i>	<i>Número de instalações</i>
Remoção de gases ácidos Alcanolamina aquosa MEA, DEA, DGA, DIPA	> 1000
Carbonato de potássio promovido a quente Promotores orgânicos Promotores inorgânicos	> 740
Solvente orgânico – alcanolamina Sulfolana/DIPA/MeOH/MEA/DEA	> 130
Solução aquosa de sal de potássio de aminoácidos	~ 100
Solventes orgânicos Carbonato de propileno Diaquil-éter de polietileno glicol Metanol	73
Dessulfurização de gás suspensão de partículas de cal em água sulfito de sódio	~ 200

Observa-se que as soluções aquosas de alcanolaminas e carbonato de potássio promovido a quente são os processos mais utilizados. A absorção química está presente em mais de 2000 instalações, enquanto menos de 100 fazem uso de solventes orgânicos.

Os processos de tratamento de gases com solventes podem ter sua importância aumentada no futuro à medida que os custos de energia continuem a crescer. No campo dos solventes as tendências são a ampliação do uso deste para tratamento de gases a baixa pressão (< 445 kPa) e para altas pressões onde a regeneração térmica do solvente represente uma utilização atrativa do calor residual (Astarita et al., 1983).

Um aspecto relevante no tratamento de gases com solventes líquidos é a taxa de circulação do solvente. Essa variável define o dimensionamento dos equipamentos como bombas, tubulações, trocadores de calor e torres; logo, está diretamente ligada ao custo de capital da planta. A taxa de circulação também impacta na quantidade de vapor necessária à regeneração do solvente no refeedor da torre. A corrosividade e o custo do solvente têm impacto sobre o custo operacional do processo.

O processo de tratamento com aminas se enquadra na categoria dos processos de tratamento regenerativos, em que se emprega uma solução aquosa de uma ou mais aminas como solvente. Tem por objetivo remover componentes ácidos, principalmente H_2S e CO_2 , das correntes a serem tratadas, sendo que outros contaminantes que apresentem reações ácidas em soluções aquosas são passíveis de sofrerem remoção parcial através desse tratamento.

As etanolaminas são preparadas a partir da reação do óxido de etileno com NH_3 . Obtém-se a mistura das três aminas, que são separadas por destilação a vácuo. Industrialmente, destacam-se as aminas primárias – e.g. monoetanolamina (MEA), - as aminas secundárias – e.g. dietanolamina (DEA) e diisopropanolamina (DIPA) -, e as aminas terciárias – e.g. metildietanolamina (MDEA) (Figura 2.1). A mais empregada no tratamento de correntes ácidas na refinaria é a DEA. Isso porque é a amina que melhor combina uma boa reatividade, apresenta uma corrosividade moderada (não exigindo uma metalurgia especial na maioria dos equipamentos) e um nível intermediário de energia necessário para regeneração da solução quando comparada as demais aminas, o que a torna competitiva para diversas aplicações. A trietanolamina (TEA) não tem aplicação no tratamento de correntes ácidas.

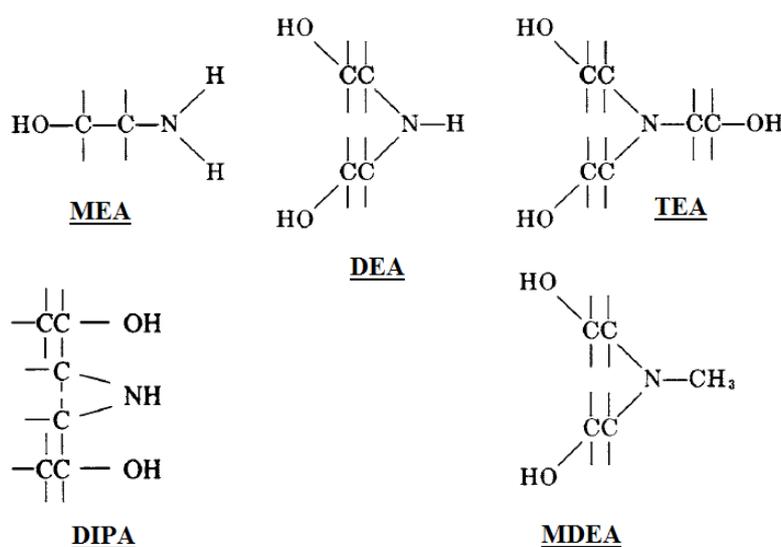


Figura 2.1: Estrutura molecular das principais aminas de uso industrial.

Cabe destacar que a MEA e a DEA são fabricadas no Brasil, enquanto a MDEA só é produzida no exterior. Dessa forma, com a entrada em operação das unidades a base de MDEA, principalmente nas novas refinarias, será preciso equacionar a logística de suprimento dessa amina, pois a operação dessas refinarias será fortemente impactada na eventual indisponibilidade desse produto.

A diglicolamina (DGA) começou a ser utilizada no final da década de 60 e foi muito empregada até a década de 80 por permitir aumentar a capacidade de plantas de tratamento de gás natural, já que era possível operar com soluções de até 50 a 60% em peso, mantendo a corrosividade do sistema sob controle e apresentando ótima estabilidade térmica. Assim como a MEA, a DGA pode fazer a reversão dos sais estáveis via destilação e isso contribui para reduzir a reposição da amina. Essa etapa de reversão ocorre em função da formação de compostos de degradação da amina e que são eliminados através da regeneração da solução num equipamento presente nas unidades conhecido como “reclaimer”, onde a solução de amina é destilada e purificada. Traz como inconveniente uma maior capacidade de absorver hidrocarbonetos durante o tratamento de correntes gasosas, piorando a qualidade do gás ácido a ser enviado para a planta de recuperação de enxofre.

Atualmente essa amina tem pouco uso em tratamento de correntes ácidas. O custo da DGA é superior ao das outras etanolaminas.

A diisopropanolamina (DIPA) é a amina utilizada no processo “SULFINOL”, de propriedade da SHELL. Esse processo emprega a DIPA em mistura com sulfolana e é usado no tratamento de gás natural, principalmente quando o gás contém COS. A sulfolana tem grande afinidade pelo COS e permite a remoção quase completa desse contaminante, o que não é conseguido com o tratamento utilizando solventes apenas a base de aminas. O custo do solvente SULFINOL é bem superior ao custo das etanolaminas.

A metildietanolamina (MDEA) vem sendo muito utilizada para o tratamento de correntes contendo componentes ácidos, tanto para remoção seletiva de H₂S em presença de CO₂, quanto para o tratamento de correntes ricas em CO₂. Quando comparada com outras aminas, a MDEA requer uma menor quantidade de energia na etapa de regeneração. Conforme citado anteriormente, a MDEA vem ganhando espaço no tratamento de correntes geradas nas refinarias, substituindo a DEA. Como razões principais, podemos destacar: sua maior resistência a degradação aliada a uma menor pressão de vapor, causando uma menor reposição da amina; menor utilização energética para sua regeneração, reduzindo os custos operacionais do tratamento; maior concentração da amina em solução, levando a menores

circulações do solvente e permitindo instalações de investimentos mais reduzidos. Caso seja possível aumentar o teor de CO₂ do gás combustível gerado nos processos de FCC e Coqueamento, pode-se fazer uso da capacidade seletiva da MDEA e rejeitar-se o CO₂ durante a etapa de absorção dessas correntes. Isso trará como benefícios uma redução ainda maior no investimento desses sistemas de tratamento, devido a uma menor circulação de solução e resultará em uma corrente de gás ácido mais rica em H₂S, com impactos positivos no projeto e operação da Unidade de Recuperação de Enxofre.

A Tabela 2.3 fornece as propriedades físico-químicas das aminas mais usadas industrialmente (Rosa, 2008).

Tabela 2.3: Propriedades das principais aminas de uso industrial

	MEA	DEA	DGA	MDEA	DIPA
Peso Molecular	61,08	105,14	105,14	119,16	133,19
Densidade, 20/20°C	1,0179	1,0919*	1,0550	1,0418	0,989*
Ponto de ebulição@ 760 mm Hg, °C	171	269	221	247	249
Ponto de congelamento, °C	10,6	27,8	-12,2	-22,8	42,2
Pressão de vapor, mm Hg @ 20°C	0,36	0,01	0,01	0,01	0,01
Calor de reação, Kcal/kg					
H ₂ S	306 - 372	278 - 333	374	250 - 289	--
CO ₂	344 - 389	322 - 361	472	317 - 333	--

(*) densidade a 30/30° C

As etanolaminas e propanolaminas exibem certas vantagens para utilização na absorção de gases ácidos. Dentre elas temos: (i) caráter básico em solução aquosa; (ii) boa solubilidade em água; (iii) baixa volatilidade; (iv) possibilidade de regeneração da solução absorvente por esgotamento; (v) facilidade de preparação via hidrólise de óxidos etileno/propileno. Essas alcanolaminas têm competido com outra classe de aminas para o tratamento de gás ácido. A mais conhecida desta classe é a 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) (Barbosa, 2004).

De todas as aminas mencionadas a MEA distingue-se por sua maior reatividade. Contudo, seu custo de operação é significativamente maior, devido à grande quantidade de energia requerida para regeneração do solvente e por problemas operacionais relacionados à degradação e corrosão dos sistemas de absorção e de regeneração da amina.

Outras aminas também estão propensas a problemas de corrosão e degradação, embora apresentem reatividades moderadas, especialmente com o CO_2 . A MDEA, por sua vez é pouca reativa com CO_2 e mostra-se menos propensa a problemas operacionais. Devido à sua baixa reatividade com o CO_2 a MDEA tem sido utilizada na remoção seletiva de H_2S de correntes gasosas que também contem CO_2 . Vantagens adicionais do uso de soluções de MDEA incluem ainda a alta capacidade de absorção e o baixo custo de regeneração, por não formar carbamato estável com CO_2 (Barbosa, 2004).

Nas refinarias da Petrobras, quase todas as unidades de tratamento de gases oriundos de FCC e HDT em operação com aminas faz uso da DEA; dentre as unidades que utilizam MEA, estão as Unidades de Geração de Hidrogênio (UGH) em que a etapa de purificação do gás de síntese é realizada com absorção química com aminas e não por adsorção física (PSA). Outro processo presente em refinarias que utiliza a MEA é a purificação de etano para petroquímica. No primeiro caso o tratamento visa à remoção de H_2S das correntes com o envio deste para unidade de recuperação de enxofre, enquanto nas UGHs o objetivo é remover CO_2 do gás de síntese gerando hidrogênio com maior pureza (Rosa, 2008).

As novas refinarias em fase de projeto, mais especificamente a Refinaria do Nordeste (RNEST) e o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ), já seguem a tendência mundial, tendo sido escolhidos sistemas de tratamento a base de MDEA. Estudos econômicos apontaram uma vantagem significativa tanto nos investimentos das unidades de tratamento, quanto nos custos operacionais (Rosa, 2008).

Outro uso da absorção de CO_2 com aminas que vem sendo estudado com grande interesse é a utilização desse processo no tratamento das correntes oriundas do pré-sal tendo em vista a elevada concentração de CO_2 nessas correntes. O CO_2 obtido da regeneração pode ser reinjetado nos poços visando controlar a pressão dos reservatórios.

Recentemente, a aplicação de soluções aquosas de misturas de aminas tem ganhado força, pois reúne as qualidades desejadas de cada amina. Estudos com misturas MDEA/MEA e MDEA/DEA têm apontado ganhos na absorção e na economia de energia na etapa de regeneração, quando comparados a sistema com uma amina apenas (Joong et al., 2007).

Atualmente os sistemas a base de MDEA tem se mostrado mais atrativos que aqueles a base de MEA. Um dos processos que vem ganhando destaque é o chamado MDEA ativada, que envolve o uso de um aditivo para aumentar a capacidade de absorção de CO_2 pela solução da amina. Nesse processo, o componente ativador é a piperazina.

Esses processos são patenteados e estão disponíveis no mercado através de licenciamento. Já existem nas refinarias da Petrobras casos de utilização desse processo em substituição a MEA com ganhos representativos.

O processo é dito regenerativo porque o tratamento não envolve o consumo contínuo da solução de amina. O processo contempla, então, uma etapa de regeneração do solvente, onde todo componente ácido removido da corrente que está sendo tratada é liberado do solvente, restituindo, assim, sua capacidade de tratamento. Essa etapa de regeneração demanda uma quantidade significativa de energia e representa um percentual muito alto do custo operacional do tratamento.

Considerando os teores de componentes ácidos passíveis de serem tratados com solução de amina, estes podem variar numa faixa extremamente ampla, sendo que quanto maior o teor dos contaminantes, tanto mais atrativo se torna o tratamento com aminas. Para teores muito baixos, tais como poucos ppm, outros processos passam a ser mais competitivos, como aqueles que envolvem adsorção em sólidos (zeólitas, carvão ativado, argilas) ou reação química com outros compostos (óxido de zinco, óxido de ferro, metanação).

Quanto aos teores máximos dos componentes ácidos no produto tratado, estes vão depender da pressão e da temperatura de tratamento, da amina empregada e do grau de regeneração do solvente.

Valores tão baixos quanto poucos ppm's de componentes ácidos podem ser alcançados nos produtos tratados com solução de amina. Entretanto, quando é requerido alcançar teores muito restritivos no produto tratado, torna-se necessário colocar outro processo de polimento a jusante do tratamento com amina. O mesmo esquema deve ser aplicado quando qualquer fuga da especificação requerida, mesmo por curto período, possa comprometer seriamente o processamento posterior. É o que ocorre quando os processos a jusante empregam catalisadores sensíveis aos componentes ácidos.

2.2. Importância da Absorção de CO₂

Na fabricação de amônia e hidrogênio a partir de hidrocarbonetos ou carvão, a remoção do CO₂ do gás de síntese é fundamental para o processo.

Em plantas petroquímicas e de fertilizantes, por exemplo, a remoção de CO₂ das correntes de alimentação das unidades de polimerização e de síntese de amônia é prática rotineira e extremamente importante, cujo principal objetivo é evitar o envenenamento de

catalisadores.

Outros processos que também utilizam a remoção de CO₂ são a fabricação de gelo seco, fabricação de metanol e gasolina sintética, fabricação de dióxido de carbono para indústrias de compostos químicos orgânicos como ácido acetilsalicílico; fabricação de carbonato de potássio, bicarbonato de sódio, fabricação de acetileno e olefinas por craqueamento de frações de petróleo (etano e propano). As razões para remoção do CO₂ e o grau de especificação desejado variam e dependem do uso final dos gases separados. As razões para remoção e especificações típicas são mostradas na Tabela 2.4 (Astarita et al., 1983).

Tabela 2.4: Razões para remoção de CO₂ e especificações

<i>Razões para remoção de CO₂</i>	<i>Especificação em CO₂</i>
1. Veneno para catalisadores	
a. Síntese de NH ₃	5-10 ppm (vol.)
b. Hidrocraqueamento	50-100 ppm (vol.)
2. Recuperação de CO ₂ para processo subsequente	
a. Fabricação de ureia	98-99 %
b. CO ₂ e gelo seco	83-99 %
3. Poder calorífico de gás de combustão (aumento em Btu: Numero de Wobbe)	
a. Gás natural com alto teor de CO ₂	1-3 %
4. Ajuste na composição do gás	
a. Síntese de metanol	15
b. Síntese Oxo	0,1-0,6 %
c. Redução “ore” do ferro (processo FIOR)	1 %
d. Fischer-Tropsch	1-2 %
5. Evitar entupimento com CO ₂ em plantas criogênicas	
a. Lavagem do nitrogênio do gás de síntese de NH ₃	1 ppm
b. Plantas de separação de ar	
c. Gás natural liquefeito	50 – 150 ppm (vol.)
6. Remoção de CO ₂ do gás natural	1-3 %

A Figura 2.2 (Astarita et al., 1983) mostra as faixas aproximadas de aplicação de diferentes processos de absorção. Os tratamentos “físicos” combinados com aminas são, em geral, preferidos quando a pressão parcial do CO_2 no gás de alimentação é relativamente baixa e/ou quando o teor de CO_2 deve ser reduzido a um nível muito baixo no gás tratado. Absorção física é utilizada em altas pressões no gás alimentado e quando não é requerida a remoção de uma grande quantidade de CO_2 . Processos com carbonato de potássio promovido são utilizados quando se tem pressões parciais de CO_2 intermediárias.

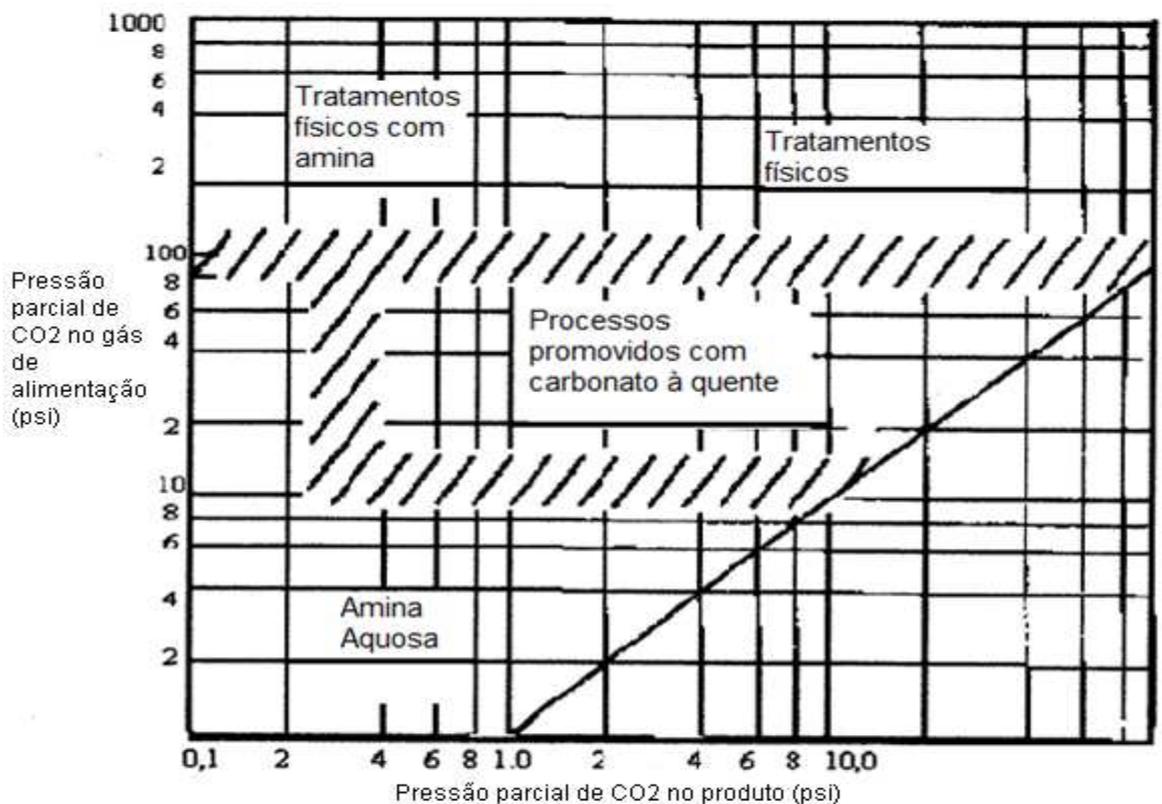


Figura 2.2: Faixa de aplicação para processo de absorção

Correntes gasosas e correntes líquidas de baixa densidade podem ser tratadas com solução de amina. A faixa de pressão de operação para o tratamento é praticamente ilimitada, podendo variar desde pressões quase atmosféricas até 150 kgf/cm^2 , dependendo das condições disponíveis da corrente de processo. A temperatura de operação, no entanto, fica limitada na faixa da temperatura ambiente até cerca de 60°C , já que para temperaturas maiores a qualidade do produto tratado piora significativamente.

Os fatores que são considerados na escolha do solvente líquido para a remoção de CO_2 são os mesmos que para qualquer tratamento de gases. É interessante que o solvente tenha

grande capacidade de dissolver o CO_2 , pois isso impacta a taxa de circulação de solvente líquido. Outro aspecto importante é a capacidade de regeneração e a absorção específica, que expressa o número de moles de gás para cada mol de solvente utilizado.

O arranjo dos processos de absorção de CO_2 é integrado, tanto em energia como em massa, visando à operação com maior eficiência energética e otimização de custos. Deve-se ter em mente o nível de especificação que se deseja para o CO_2 separado, qual seu uso final e como será feita a recuperação de calor no sistema.

Plantas de geração de hidrogênio e amônia geralmente usam o calor sensível e latente do gás tratado para aquecer a corrente que alimenta o sistema de remoção de CO_2 . Essa combinação do calor disponível no efluente do reator e as necessidades de calor no refeedor da coluna de regeneração são os motivos para os processos com carbonato promovido a quente e com aminas serem muito utilizados em remoção de CO_2 (Astarita et al., 1983).

Um arranjo típico do sistema que utiliza aminas como solvente é apresentado na Figura 2.3

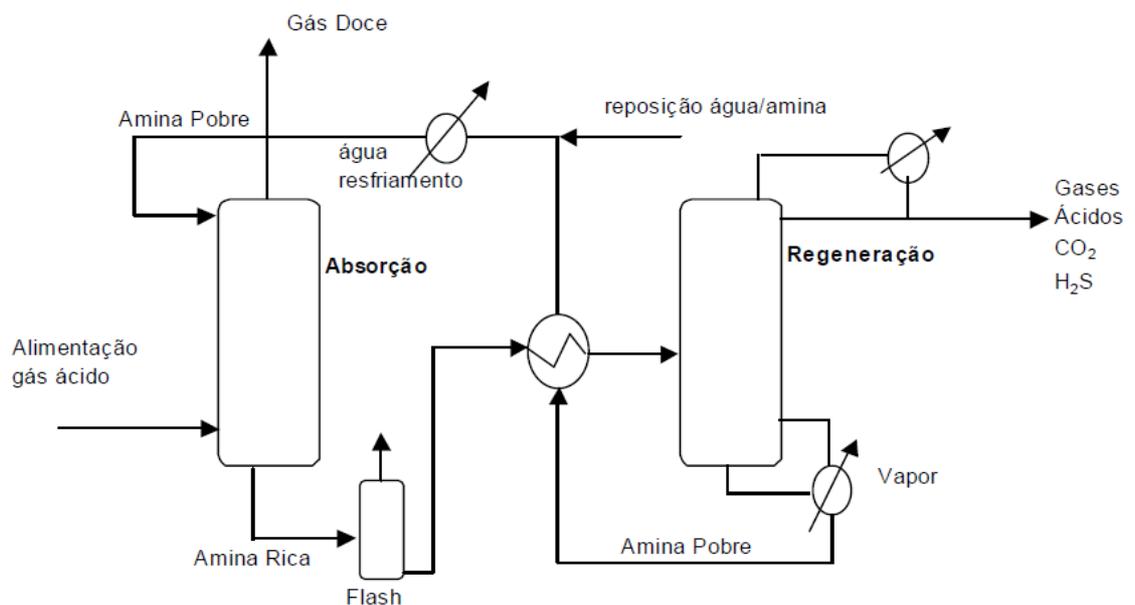


Figura 2.3: Esquema simplificado de um sistema de absorção/regeneração com aminas

O gás ácido é alimentado no fundo de uma coluna absorvedora, a qual pode ser de pratos ou recheio, e a solução de amina, conhecida como Amina Pobre, é alimentada pelo topo. A corrente de fundo, conhecida como Amina Rica, segue para um vaso de “flash”, onde os hidrocarbonetos absorvidos são eliminados.

Em seguida, passa por um trocador de calor, onde será aquecida com a corrente de fundo do regenerador, para, enfim, alimentar o regenerador.

O topo do regenerador consiste numa corrente rica em CO_2 e H_2S , enquanto que o fundo é a Amina Pobre. O regenerador é uma coluna de pratos ou recheio, com condensador de topo e refeedor no fundo. Na operação do regenerador, normalmente, emprega-se refluxo no topo.

Os efeitos da temperatura na solubilidade do dióxido de carbono e o equilíbrio químico em soluções carbonatadas são tais que é necessário operar a torre de regeneração a uma temperatura mais alta do que a torre de absorção, de maneira que se possa regenerar o solvente (Danckwerts et al., 1967).

Geralmente o tratamento com aminas é utilizado dentro da refinaria para conferir qualidade ao produto tratado, ou seja, remover os componentes ácidos até os níveis exigidos pela especificação daquele produto. Em alguns casos, porém, o tratamento está ligado ao processamento posterior do produto, viabilizando ou otimizando tal processamento. Como aplicações típicas, podemos destacar:

- Tratamento da corrente gasosa de hidrocarbonetos leves gerada nos processos de Craqueamento Catalítico Fluido (FCC), Coqueamento Retardado (UCR) e Hidroprocessamento (HDS, HDT e HCC);

- Tratamento da corrente de GLP produzida nos processos de Destilação, FCC, UCR e HCC;

- Tratamento do gás de reciclo de alta pressão de unidades de HDT e HCC.

A primeira razão para utilização de aminas é intuitiva, ou seja, como se quer remover compostos ácidos, nada melhor do que utilizar uma base. Entretanto, essa base tem que ser forte o suficiente para reagir com os ácidos fracos contaminantes das correntes de interesse e, ao mesmo tempo, ser de tal maneira fraca que permita a sua regeneração a custos razoáveis.

Cabe ressaltar que processos envolvendo solventes contendo produtos químicos de custo elevado, de alguma maneira tóxicos ou que agridem o meio ambiente, só são exequíveis quando tais processos concebem uma etapa de regeneração do solvente. As aminas de uso industrial no tratamento de correntes contendo componentes ácidos apresentam as características adversas mencionadas acima e, portanto, requerem um processo regenerativo.

Um segundo requisito importante é que a base fraca selecionada seja muito pouco volátil, pois só assim poderemos ter uma perda praticamente nula durante o tratamento da corrente e, principalmente, na etapa de regeneração, onde são atingidas temperaturas mais altas.

As aminas, em particular as de peso molecular mais elevado, reúnem as características mencionadas acima. Entretanto, apresentam o inconveniente de serem pouco solúveis em água, impedindo a preparação de soluções aquosas em uma faixa ampla de concentração. A introdução dos amino-alcoóis veio contornar essa dificuldade, visto que o grupamento hidroxila confere uma solubilidade total do composto em água.

Como aspectos desfavoráveis dessa classe de compostos, podemos citar:

- Possuem uma relativa reatividade, reagindo com outros contaminantes carregados pelas correntes ácidas, formando compostos não regeneráveis nas condições da etapa de regeneração. Isto caracteriza, assim, uma degradação química do solvente a base de amino-alcoóis;
- Degradam-se termicamente a temperaturas imediatamente superiores as da etapa de regeneração, requerendo controle rigoroso do processo;
- As soluções de aminas carregadas com componentes ácidos se tornam corrosivas, agredindo equipamentos e tubulações, com geração de grande quantidade de sujeira e comprometendo, assim, a operação do sistema de tratamento.

Industrialmente, os processos destinados à captura de CO₂ contam, principalmente, com sua absorção reativa em solventes específicos. Esse processo, normalmente, é conduzido em equipamentos convencionais para o contato gás-líquido, como colunas de borbulhamento (pratos), de *spray* ou de recheio (Li et al., 1998; Kim et al., 2000 e Lee et al., 2001). Porém, a dispersão das fases fluidas ao longo de tais equipamentos é fonte de conhecidos problemas operacionais como, por exemplo, inundação da coluna e formação de espuma, os quais comprometem a sua total aplicação. Nesse sentido, módulos de membrana têm sido considerados como uma tecnologia alternativa e mais adequada para a captura de CO₂. Devido às suas características de extensiva área interfacial, flexibilidade operacional, facilidade de escalonamento e baixo consumo de energia; módulos de membrana – com destaque para os de configuração em fibras ocas – podem ser empregados com vantagens, em relação a equipamentos tradicionais de transferência de massa, para o contato gás-líquido (Freni et al., 2004).

Outro aspecto em que as tecnologias de absorção de CO₂ ganham importância é a sua associação ao armazenamento geológico de CO₂ como forma de se reduzir o impacto ambiental causado por esse poluente. Cerca de dois terços das emissões de CO₂ de origem

humana vem de combustíveis fósseis usados para gerar eletricidade industrialmente. Se injetado em algumas das maiores fontes desses combustíveis, como camadas de carvão e campos de gás e petróleo, a atmosfera se veria livre de milhões de toneladas de CO₂ por ano.

Assim a captura e estocagem geológica de CO₂ surgem como opção de grande potencial, sobretudo se associada a alternativas, como desenvolvimento de novas fontes de energia renovável e obtenção de maior eficiência energética.

A captura é feita ainda nas fontes de combustão, antes de entrar na atmosfera. Em seguida o gás é comprimido e transportado em estado líquido para ser armazenado na estrutura geológica adequada.

A aplicação de captura de CO₂ em plantas de geração de energia pode reduzir as emissões drasticamente quando comparada a uma planta sem esse objetivo. Dentre as tecnologias disponíveis a absorção química é a mais amadurecida devido a sua eficiência e baixo custo quando comparada as demais, sendo a absorção com aminas a técnica mais utilizada para esse propósito.

A necessidade de redução dos problemas relacionados ao aquecimento global e de poluição ambiental tem resultado em preocupações com o controle de emissões industriais. Sendo assim, estabelecem-se diretrizes e normas mais restritivas, que certamente, afetam o projeto, construção, operação e custo de novas plantas industriais (Barbosa, 2004).

A redução das emissões dos gases causadores do efeito estufa exige mudanças no paradigma energético, como o aperfeiçoamento e desenvolvimento de tecnologias menos consumidoras de energia e novas fontes energéticas. Uma alternativa para a redução dessas emissões seria aumentar a eficiência de utilização dos combustíveis fósseis, seja através da cogeração no setor elétrico ou por redução no consumo de combustível fósseis.

O CO₂ é um gás necessário a vida na Terra, pois participa dos ciclos respiratórios de plantas e animais e faz parte do ciclo do carbono, que ao longo tempo mantém os níveis desse gás na atmosfera constantes, porém a atividade humana e utilização de combustíveis fósseis produz mais CO₂ do que a natureza absorve, o que causa um desequilíbrio que contribui com o efeito estufa.

O CO₂ é um gás ligeiramente tóxico, inodoro e incolor. O CO₂ não é combustível e nem alimenta a combustão. É 1,4 vezes mais pesado que o ar e evapora a -78 °C, a 1 atm. O CO₂ por suas características ácidas pode interagir com bases fortes.

Dentre as algumas aplicações industriais do CO₂ temos:

- Expansão de espumas de poliuretano:

O gás é injetado em conjunto com os produtos químicos, permitindo melhor distribuição do material na forma e facilitando o ajuste da densidade final do produto.

- Lavagem de polpa de celulose e papel:

A lavagem da polpa de papel com CO₂ é uma tecnologia introduzida pela Linde no início dos anos 90. Esta tecnologia oferece melhorias consideráveis na qualidade da lavagem e reduz o impacto sobre o meio ambiente.

- Atmosfera Controlada na Estocagem:

O princípio da Atmosfera Controlada é baseado na redução dos níveis de Oxigênio (O₂) e aumento dos níveis de CO₂. Desta maneira, retarda-se a taxa de respiração do produto e, conseqüentemente, o seu processo de envelhecimento e perda de qualidade.

- Fertilização Carbônica:

Na atmosfera há somente 330 ppm de CO₂ (0,03% em volume). Como as plantas "respiram" CO₂ durante a fotossíntese, se a concentração for aumentada, o desenvolvimento das plantas pode ser acelerado. Isto é possível, normalmente em estufas, onde a concentração de CO₂ pode ser elevada até níveis de 1300 ppm.

- Fumigação:

Processo de inertização de silos, tanques ou containeres, com CO₂ (ou N₂) visando exterminar insetos e larvas contidas em grãos, farinhas ou produtos correlatos. A fumigação com CO₂ ou N₂ são os processos indispensáveis quando se trabalha com produtos orgânicos.

- Transporte Refrigerado:

Consiste na utilização de gelo seco (CO₂ no estado sólido) para o transporte de produtos perecíveis. Acondicionado em veículos isotérmicos ou containeres, o gelo seco, produto a -79 °C com alta capacidade de refrigeração garante a manutenção das temperaturas baixas, ideais para a preservação de carnes, laticínios, frutas e congelados ampliando sua área de distribuição e diminuindo as perdas por deterioração.

- Carbonatação:

A crescente aceitação por bebidas carbonatadas deve-se ao uso do Gás Carbônico. O CO₂, além da efervescência e do efeito refrescante, transmite à bebida um paladar insuperável.

O CO₂ também é bacteriostático e por isso conserva as características originais do produto. A carbonatação consiste na dissolução do CO₂ no meio líquido, aos níveis especificados.

- Neutralização de Efluentes com CO₂:

O CO₂ substitui com vantagens os ácidos utilizados na neutralização de efluentes alcalinos.

- Produção de hidrogênio:

Uma aplicação industrial que nos últimos anos vem sendo largamente explorada é a produção de hidrogênio através de reforma com CO₂ e que possui grande apelo ambiental, pois reduz as emissões de CO₂ e CH₄. Alguns processos industriais que utilizam a reforma com CO₂ já estão em operação, como o processo CALCOR[®] da Caloric GmbH e o processo SPARG[®] da Haldor-Topsoe (Souza, 2009).

3 – ABSORÇÃO GASOSA, MODELOS E SIMULAÇÃO

3.1. Fundamentos da Absorção Gasosa

Absorção é um processo físico-químico de separação amplamente utilizado industrialmente. Consiste basicamente na transferência de massa de um componente (soluto) de uma fase gasosa para uma fase líquida (solvente).

As fases gasosa e líquida geralmente escoam em contracorrente. A presença de torres recheadas serve para proporcionar maior contato entre as fases, o que favorece a transferência de massa. O diâmetro de uma torre de absorção depende da vazão, das propriedades das correntes de gás e de líquido e do tipo de recheio utilizado. A altura de uma torre e o volume total de recheio depende da mudança de concentração requerida e da taxa de transferência de massa por unidade de volume de recheio.

Quando é possível escolher o solvente, a preferência é dada aos líquidos em que o soluto possua alta solubilidade; uma alta solubilidade reduz a quantidade de solvente no processo. O solvente deve ser não volátil, barato, não corrosivo, estável, não viscoso e preferencialmente não inflamável. A saída de gás normalmente está saturada em solvente, esta perda pode ser significativa e pode causar problemas de contaminação ao meio ambiente (Perry et al., 1997).

No caso em que ocorre reação química, a absorção é chamada reativa, pois envolve a combinação de uma ou mais reações químicas e o transporte de massa entre fases.

A absorção física envolve basicamente três etapas: difusão do gás na direção da superfície líquida, dissolução no líquido e transporte do gás dissolvido da superfície ao seio da fase líquida.

A equação da taxa média de absorção por unidade de volume de dispersão gás/líquido (R_a) é dada por:

$$R_a = k_L a (C_{Ai} - C_{AL}) \text{ (eq. 3.1)}$$

onde k_L é o coeficiente de transferência de massa no filme líquido, na ausência de reação; a é a área interfacial entre gás e líquido, por unidade de volume de dispersão; C_{Ai} é a concentração do gás dissolvido na interface e C_{AL} é a concentração do gás dissolvido no seio da fase líquida.

A influência da hidrodinâmica do sistema sobre o processo de absorção é representada pelos parâmetros a e k_L , logo, se estes puderem ser obtidos para uma dada condição, as taxas de absorção dos diferentes gases podem ser calculadas desde que se tenha os dados físico-químicos necessários.

Dentre os modelos matemáticos desenvolvidos para descrever a transferência de massa através de uma interface gás-líquido estão a Teoria do Filme, a Teoria da Penetração e a Teoria da Renovação da Superfície.

Quando há absorção com reação química as etapas envolvidas são as seguintes: difusão do gás do seio da fase gasosa para a interface, onde se considera que o equilíbrio físico é imediatamente alcançado; difusão do gás dissolvido, da interface para o seio da fase líquida; difusão do reagente líquido do seio líquido para a interface; reação química dentro da fase líquida e difusão dos produtos de reação de dentro para fora da fase líquida.

A reação atua aumentando a taxa de absorção na fase líquida, que é maior do que nos processos com absorção física. Um dos motivos para isso ocorrer é o fato do consumo do gás absorvido pela reação reduzir a pressão parcial de equilíbrio do gás, aumentando o gradiente de concentração existente entre a interface e o seio da fase gasosa. Outro ponto a ser considerado é o aumento do coeficiente de transferência de massa na fase líquida pela ocorrência da reação.

A transferência de massa seguida de reação química pode ocorrer em duas escalas de tempos (tempos distintos para ocorrência dos dois fenômenos). Um é o chamado tempo de difusão (t_D) e o outro de tempo de reação (t_R). O tempo de difusão é igual a D_A/k_L^2 , sendo k_L^2 o coeficiente de transferência de massa na fase líquida (sem reação), D_A a difusividade do gás dissolvido na fase líquida. O tempo de reação t_R é o inverso da constante aparente (k_1), considerando a reação de pseudo 1ª ordem.

A relação adimensional entre essas duas grandezas é uma razão entre as taxas de difusão e reação e simbolizado por Φ , conforme a expressão abaixo:

$$\Phi = (t_D/t_R) = ((D_A k_L)^{1/2}/k_1) \text{ (eq. 3.2)}$$

A razão entre as taxas de transferência de massa com e sem reação química, para uma dada força motriz, é conhecida como “fator de intensificação” (“rate enhancement factor”). Quando esse fator é muito menor que 1, a reação é muito lenta e a reação química não apresenta impacto significativo sobre a taxa global de absorção. Já quando o fator é muito

maior que 1 há uma interação maior entre os fenômenos de transferência de massa e cinética de reação. Caso a reação seja muito rápida o gás se difunde numa pequena distância dentro do líquido antes que ocorra reação.

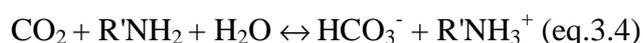
3.2. Fundamentos da absorção de CO₂

Uma descrição resumida das reações encontradas no sistema MEA-CO₂ são as seguintes (Pintola et al., 1993):

Formação do carbamato



Formação do bicarbonato



Reversão do carbamato



A reação do CO₂ com a água seguida pela dissociação do ácido carbônico também deve ser considerada nesse sistema, porém suas velocidades são muito baixas, exceto em valores baixos de pH.

As reações químicas nesses sistemas levam a formação de carbonatos, bicarbonatos e carbamatos dependendo do tipo de amina utilizada, conforme visto anteriormente. As reações globais que ocorrem são normalmente mais complexas que o esperado, porém entende-se que um conjunto similar de reações ocorra para todos os tipos de amina, entre elas a protonação e a ionização de diferentes espécies em solução.

Outro mecanismo proposto para reações envolvendo a formação de um anfótero (“zwitterion”) a partir de aminas primária e secundária com CO₂ envolve as duas reações a seguir (Wang et al., 2004):



onde b representa H_2O , OH^- e a amina em estudo ($\text{R}_1\text{R}_2\text{NH}$). As aminas terciárias seguem outro mecanismo tendo em vista que não há hidrogênio disponível ligado ao nitrogênio.

Um resumo das reações que ocorrem entre aminas e CO_2 pode ser representado pela Figura 3.1 (Fan et al., 2008):

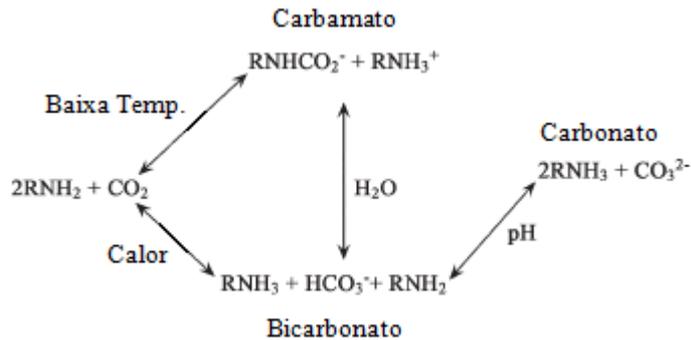
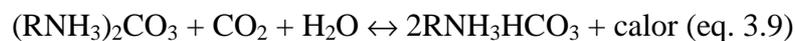


Figura 3.1: Conjunto de reações envolvendo aminas (Fan et al., 2008)

Não considerando as formas iônicas, as reações que ocorrem quando CO_2 é absorvido em uma solução aquosa contendo amina podem ser representadas por (Rosa, 2008):



As reações acima estão representadas por uma amina primária, mas são válidas também para aminas secundárias e terciárias, com exceção da reação (3.10), que não ocorre com as aminas terciárias.

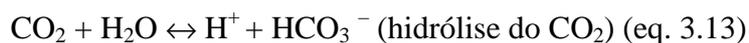
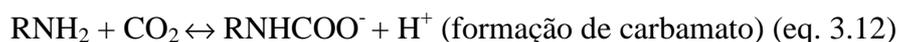
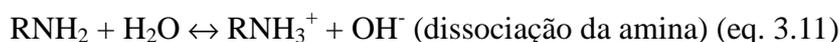
Quanto à velocidade de reação, as reações (3.8) e (3.9) são lentas quando comparadas as que ocorrem com o H_2S e a reação (3.10) apresenta velocidade moderada.

Pela reação (3.10), a amina reage diretamente com o CO_2 formando carbamato. As aminas terciárias não formam carbamato e isso explica porque elas permitem absorver seletivamente H_2S , já que as reações (3.8) e (3.9) entre aminas e CO_2 são lentas.

As reações são exotérmicas e são deslocadas no sentido da absorção com a redução da temperatura e no sentido da regeneração da amina, com liberação do CO_2 , com o aumento da temperatura.

Se observarmos em mais detalhes como essas reações ocorrem em fase aquosa, veremos uma série de espécies iônicas em equilíbrio na solução, sendo que o componente ácido na fase vapor está em equilíbrio com a espécie livre correspondente na fase líquida. Na etapa de absorção, portanto, é importante manter as reações deslocadas para direita, pois as espécies livres, CO_2 , permanecerão em baixa concentração, fazendo com que os componentes ácidos da fase vapor migrem para a fase líquida. Por outro lado, na etapa de regeneração é importante manter altas concentrações da espécie livre na fase aquosa, a fim de deslocar os componentes ácidos preferencialmente para a fase vapor.

Dessa forma, podemos representar as reações iônicas envolvidas no tratamento de componentes ácidos com soluções de aminas conforme mostrado a seguir:



A taxa global do processo de transferência de massa é uma combinação das taxas individuais de cada etapa. Geralmente, uma delas é bem mais lenta que as demais, constituindo, assim, a etapa controladora do processo. No caso do tratamento de correntes gasosas com soluções de aminas primárias e secundárias a transferência de massa na fase gasosa é a etapa controladora. Já para soluções de aminas terciárias tratando CO_2 , a cinética das reações passa a ter um peso importante na taxa global do processo.

Reações envolvendo CO_2 e soluções alcalinas não são instantâneas e o fato do CO_2 ser um ácido de Lewis, que necessita ser hidratado antes de reagir com uma base, faz com que a transferência de massa ocorra no regime rápido de reação.

O regime rápido de reação tem como característica marcante a independência da taxa de transferência de massa da taxa de difusão na fase líquida. Em suma, a taxa de transferência de massa é independente do tempo de difusão.

No caso de uma unidade piloto onde se conheça a área interfacial, as taxas de transferência de massa para um sistema onde se dá o regime rápido de reação, é possível calcular os valores de k_L . Se as taxas de transferência de massa globais são medidas para o

mesmo sistema, numa unidade de área interfacial desconhecida, esta última pode ser calculada, pois o valor do k_L será o mesmo em ambas as unidades piloto.

Para um regime rápido o valor de k_L precisa ser conhecido no caso de projeto do equipamento. A maneira de calcular k_L a partir de valores conhecidos de k_{La} é medir a independentemente.

A reação do CO_2 com amônia ou aminas primárias e secundárias forma carbamato. As aminas terciárias, por não possuírem átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio, não formam carbamato e sim bicarbonatos.

Assim temos que:



A reação é de segunda ordem, sendo sua taxa dada pela seguinte equação:

$$r = K_{Am} \cdot [\text{Am}] \cdot [\text{CO}_2] \text{ (eq. 3.17)}$$

onde K_{Am} é a constante da taxa de 2ª ordem para a amina (litro/gmol.s) e $[\text{Am}]$ é a concentração da amina (gmol/litro).

Dentre os modelos propostos existem os que propõem a possibilidade do CO_2 estar distribuído de três formas diferentes, como íon carbamato, carbonato ou bicarbonato. A necessidade de se conhecer a composição da fase líquida no equilíbrio, bem como a pressão parcial de equilíbrio do componente a ser eliminado da fase gasosa, no caso o CO_2 , passa pelo conhecimento de como este se distribui entre essas espécies anteriormente propostas.

A importância das reações depende das suas constantes de taxa e das concentrações dos grupos RNH_2 e OH^- , que dependem da concentração total da amina e da razão de concentração, r_c (mol de CO_2 / mol de MEA). Quando esta relação é menor que 0,5, ocorre absorção com reação química rápida de segunda ordem produzindo íon carbamato. No caso da relação maior que 0,5, ocorre absorção química lenta de pseudo-primeira ordem. Outras abordagens mostram que, no último caso, o que ocorre é a formação de bicarbonato através da reversão do carbamato a amina livre e CO_2 , seguindo-se uma reação do CO_2 com íons hidroxila. Este mecanismo foi comprovado experimentalmente (Astarita et al., 1963).

A transição entre as duas regiões de razão da carbonatação não é abrupta, mas uma solução aproximada pode ser utilizada para obtenção das concentrações dos componentes não voláteis presentes no sistema; para as outras concentrações em que a solução aproximada não é adequada, pode-se utilizar as condições de equilíbrio apropriadas. Com isso, é possível obter as pressões parciais de equilíbrio para o CO₂ nas duas regiões consideradas.

Um parâmetro decisivo para o estudo da reação é a estabilidade do carbamato medida pelo valor da constante termodinâmica K_2 . Os valores de K_2 para diferentes aminas estão apresentados na Figura 3.2 (Astarita et al., 1983).

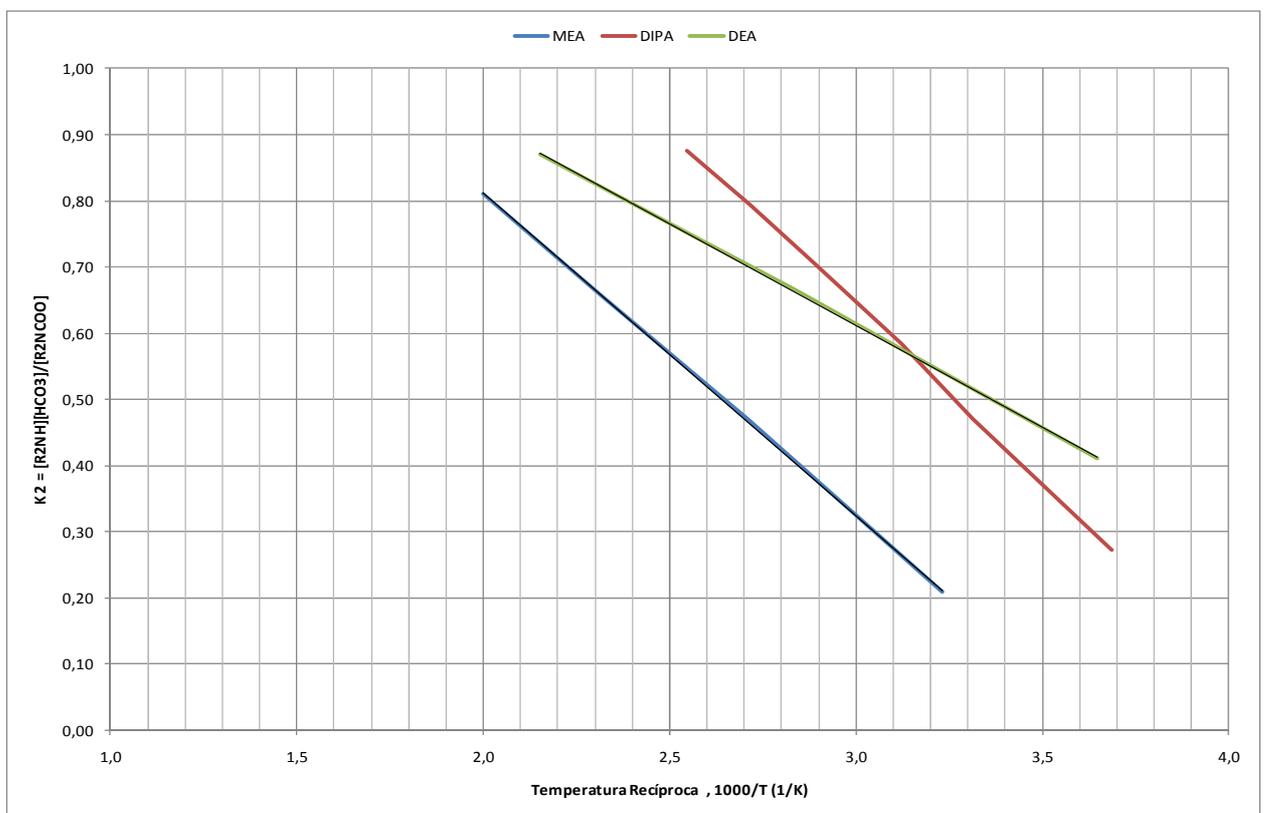


Figura 3.2: Constante de equilíbrio do carbamato para soluções de amina

No caso de aminas primárias, quando o rc (também conhecido com “load”) é menor que 0,5; a concentração do carbamato tende a aumentar com o aumento de rc , enquanto que quando o rc é maior que 0,5, ela decresce com o aumento de rc .

Nos equipamentos existentes na indústria, o tempo de residência do líquido não é suficiente para que ocorra a reação de hidrólise do carbamato, que é lenta. Isso significa que apenas as reações rápidas podem ser consideradas em estado de equilíbrio.

Quando se quer trabalhar com razões de carbonatação maiores, o que leva a maior capacidade da solução absorver CO_2 pode-se pensar em fazer um aumento da velocidade da reação secundária de reversão de carbamato. Cabe lembrar que é de se esperar um aumento da corrosividade e que pode ser necessário o uso de inibidores de corrosão.

A pressão de vapor do CO_2 para baixas temperaturas é relativamente baixa, assim quando se usa monoetanolamina é possível obter um teor residual de CO_2 no gás a ser tratado baixo, podendo atender especificações mais rígidas de qualidade.

3.3. Aspectos termodinâmicos da absorção de CO_2 com aminas

Em geral, a modelagem de colunas de separação divide a mesma em um número discreto de estágios e cada um deles é modelado individualmente segundo o conceito de equilíbrio ou de não equilíbrio.

A utilização de modelos de equilíbrio na resolução de problemas de separação vem sendo adotada desde que Sorel utilizou pela primeira vez o conceito na destilação do álcool, há mais de um século atrás, porém cabe lembrar que processos de separação como destilação e absorção normalmente operam fora das condições de equilíbrio (Taylor et al., 2003).

A diferença entre as duas abordagens é que o modelo de não equilíbrio leva em conta que apenas a interface entre as duas fases está em equilíbrio e que o processo que governa o sistema é a transferência de massa (Taylor et al., 1994).

Em 1985 Krishnamurthy e Taylor publicaram um trabalho descrevendo o modelo de um estágio de não-equilíbrio para separação multicomponente. Em estudos mais recentes surgiram outras contribuições para a literatura com relação a esta abordagem. Dentre elas, os autores apontam os trabalhos de McNulty e Chatterjee (1992), em que a utilização de modelos de não-equilíbrio é discutida para o projeto de leitos recheados de zonas de refluxo circulante de torres de destilação de petróleo; de Sivasubramanian e Boston (1990), em que é descrita uma implementação para um modelo de não-equilíbrio; de Gorak et al. (1991) em que foi simulada a destilação a vácuo de alcoóis superiores usando o modelo de não-equilíbrio; de Lao et al. (1989) em que são descritos modelos de não equilíbrio para extração líquido-líquido e de Kooijman et al. (1992), em que são apresentados resultados preliminares obtidos com um modelo de estágio de não-equilíbrio dinâmico (Taylor et al., 1994).

As equações que modelam um estágio de equilíbrio são conhecidas como as equações MESH, em que MESH é um acrônimo referente aos diferentes tipos de equações utilizadas:

- M se refere ao balanço material no estágio;
- E se refere às relações de equilíbrio;
- S se refere ao somatório das frações molares como sendo igual à unidade;
- H se refere ao balanço energético no estágio.

Os modelos baseados no conceito de estágio de equilíbrio são conceitualmente simples, matematicamente elegantes e são usados nos simuladores comerciais. Na realidade, porém, devido às resistências ao transporte de massa e calor intra e inter fases, o equilíbrio não é atingido em cada prato ou ao longo do leito recheado de uma coluna real. As limitações inerentes à modelagem do prato ou camada do recheio como um estágio em equilíbrio já são conhecidas de longa data.

Visando contornar limitações em colunas de pratos foi introduzido um fator de correção chamado eficiência do estágio. Diversos tipos de eficiências têm sido utilizadas na modelagem, simulação e projeto de colunas, entre elas a global, de Hausen e de Murphree. Para leitos recheados o conceito utilizado é o da altura equivalente a um prato teórico, ou HETP (*Height Equivalent to a Theoretical Plate*) (Taylor et al., 2003).

A abordagem tradicional para sistemas de absorção com reações leva em conta, tanto na modelagem quanto na simulação, o modelo de estágios de equilíbrio que divide as colunas em segmentos usando o conceito de HETP e assume o equilíbrio entre as correntes que deixa cada estágio (Taylor et al., 2003).

De forma geral, valores para eficiências de pratos são avaliados experimentalmente para sistemas simples. Na prática, utiliza-se a mesma eficiência para todos os componentes em cada prato, e não raramente a mesma eficiência para vários ou todos os pratos da coluna.

O cálculo de HETP utiliza correlações empíricas ou semi-empíricas, desenvolvidas para alguns sistemas específicos. Em ambos os casos é comum a definição de valores baseados exclusivamente na experiência pessoal do projetista.

Estes diferentes tipos de eficiência objetivam compensar o quanto um prato real em uma coluna de pratos (ou mesmo a coluna inteira) se afasta da condição de equilíbrio.

Entretanto há alguns pontos a serem considerados no uso dos conceitos de eficiência e HETP em uma simulação baseada em estágios de equilíbrio (Taylor et al., 2003):

- Não existe consenso a respeito de qual definição de eficiência é a melhor, embora muitos especialistas em destilação admitam a preferência pela eficiência de Murphree;
- A eficiência de Murphree da fase vapor não é igual à da fase líquida para um mesmo prato (a eficiência de Hausen não compartilha dessa propriedade);
- A eficiência geral de Hausen é a fundamentalmente mais sólida, porém é pouco prática devido a sua complexidade de cálculo e dificilmente é usada;
- Eficiência de vaporização, favorecida por alguns no passado devido à relativa facilidade de ser incluída em algoritmos, não é utilizada com frequência hoje em dia;
- Eficiências variam para cada componente e para cada prato em misturas multicomponentes e raramente este fato é levado em conta em modelos de simulação que usam eficiências;
- O número de estágios é uma função da altura e do HETP em uma coluna empacotada e geralmente este fato não é levado em conta nos simuladores convencionais.

Recentemente uma nova abordagem para a modelagem de processos de destilação e absorção se tornou disponível, o chamado modelo de não-equilíbrio. O modelo de não-equilíbrio trata estes processos de separação em estágios levando em conta a transferência de massa e de calor.

O modelo de não-equilíbrio é regido pelas equações MERSHQ, em que:

- M representa o balanço material no estágio;
- E representa o balanço energético no estágio;
- R representa as equações de taxa de transferência de calor e massa;
- S se refere ao somatório das frações molares, sendo igual à unidade;
- H representa as equações hidráulicas para a perda de carga;
- Q representa as relações de equilíbrio na interface.

A Figura 3.3 mostra uma comparação entre o equacionamento necessário para as modelagens baseadas nos conceitos de estágios de equilíbrio e de não-equilíbrio.



Figura 3.3: Comparativo entre os modelos de equilíbrio e não equilíbrio (Taylor et al., 2003)

A abordagem de equilíbrio tem sido usada com mais frequência para sistemas não reativos, mas encontra aplicação em sistemas com reação. Assumem-se estágios de equilíbrio teóricos em que as fases atingem o equilíbrio. O desempenho de cada estágio é então ajustado aplicando um fator de correção de eficiência.

Cabe ressaltar que simuladores como o HYSYS[®] e o UniSim[®] utilizam uma abordagem de não equilíbrio para os estágios das colunas, que leva em conta as taxas de absorção/dessorção dos gases ácidos da solução de amina e a relação destas com parâmetros cinéticos e de equilíbrio.

O modelo incorpora uma eficiência de Murphee modificada para considerar as taxas de transferência de massa individuais dos gases ácidos. Essa eficiência é função das constantes cinéticas das reações entre a amina e o gás ácido, das propriedades físico-químicas da solução de amina, da pressão, da temperatura e variáveis relacionadas ao projeto mecânico do prato (diâmetro, altura e comprimento do vertedor,...). As eficiências podem ser calculadas pelo simulador ou elas podem ser especificadas pelo usuário (UniSim, 2007).

Em sistemas que envolvem reações, como é o caso com aminas, utiliza-se também a abordagem de não equilíbrio via taxa de reação e de transporte (“*Rate-Based Models*”). Essa abordagem baseia-se na descrição de estágios reais com transferência interfacial multicomponente de massa e calor, via balanços de massa e energia para cada fase. Os balanços são inter-relacionados por equações de equilíbrio na interface líquido-gás (Teoria

dos Dois Filmes). As taxas de reação influenciam os balanços em fase líquida. Para tanto é necessário conhecer os diversos parâmetros e propriedades como difusividades, solubilidades e, principalmente, as cinéticas das reações envolvidas na absorção, além de fatores hidrodinâmicos específicos do equipamento, como coeficientes de transferência de massa, área interfacial e *hold-ups* (Barbosa, 2004).

Vários modelos estão disponíveis para analisar a solubilidade do CO₂ em soluções aquosas de aminas e para correlacionar o equilíbrio entre o CO₂ e essas soluções. Dentre os modelos mais utilizados estão Kent e Eisenberg (Kent et al., 1976), o NRTL eletrolítico de Chen e Evans (Chen et al., 1986) e o de Deshmukh e Mather (Desmunk et al., 1981).

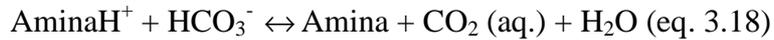
O trabalho mais importante e completo feito para prever o equilíbrio líquido-vapor de soluções de aminas contendo componentes ácidos (H₂S e CO₂) foi desenvolvido por Kent e Eisenberg em meados da década de 1970. Os autores trabalhavam na EXXON nessa época e usaram o extenso banco de dados da empresa, contendo dados experimentais e de plantas industriais, além de outras fontes de dados disponíveis. Até hoje é a correlação mais empregada e confiável para previsão do equilíbrio líquido-vapor de soluções de aminas carregadas com componentes ácidos. O modelo de Kent e Eisenberg é o mais simples destes e as não idealidades do sistema são englobadas nos valores das constantes de equilíbrio. Apesar da simplicidade este representa com boa precisão os dados experimentais. Os principais simuladores de processo comerciais utilizam o modelo de Kent-Eisenberg nos seus pacotes termodinâmicos especiais para cálculos de sistemas envolvendo soluções aquosas de aminas (Rosa, 2007).

Benamour et al. (1998) utilizaram o modelo de Kent e Eisenberg para analisar dados de solubilidade de CO₂ em soluções de DEA, MDEA e suas misturas. Entretanto, foram realizados ajustes nas expressões para as constantes de equilíbrio na reação de protonação de amina e a formação de carbamato pela DEA, como proposto originalmente por Kent e Eisenberg, para incluir a dependência da concentração de gás livre na solução e a concentração de amina como evidenciado pelos dados experimentais (Aroua et al., 2005).

Hu et al. (1990) e Kritpiphat et al. (1996) usaram este modelo para analisar dados de solubilidade de CO₂ e H₂S em soluções de AMP, onde não há formação de carbamato.

Na faixa de “load” de 0,2 a 0,7 mols de gás ácido por mol de amina o modelo fornece bons resultados, apresentando algumas limitações quando se usa misturas de aminas (Kohl et al., 1985).

Rochelle et al. (1996) apresentaram um modelo simples e similar ao proposto por Kent e Eisenberg por não considerar os coeficientes de atividade. Esta abordagem considera uma reação combinada ao invés do conjunto de reações considerado por Kent e Eisenberg, conforme eq. 3.18:



Considerando a constante de equilíbrio da reação acima (K'_{CO_2}), a lei de Henry, expressando as concentrações de Amina e AminaH^+ como função do “load” (L_T) e explicitando o termo referente ao CO_2 (aq.) temos a seguinte equação do modelo:

$$P_{\text{CO}_2} = K_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2} \frac{L_T}{(1 - L_T)} \quad (\text{eq. 3.19})$$

A constante K_{CO_2} é a combinação de K'_{CO_2} com a constante da Lei de Henry. Esta constante é função da temperatura, do “load” (L_T) e da concentração de amina e é calculada pela equação 3.20:

$$\ln K_{\text{CO}_2} = A + B/T + CL_T X^0_{\text{Amina}} + D(L_T X^0_{\text{Amina}})^{0,5} \quad (\text{eq. 3.20})$$

onde: P_{CO_2} é a pressão parcial de CO_2 , X_{CO_2} é a fração molar de CO_2 na fase líquida e X^0 é a fração molar da amina livre.

As constantes A, B, C e D são determinadas no artigo para alguns sistemas e estão na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Constantes para o modelo simplificado (Rochelle et al., 1996)

	A	B	C	D
MDEA- CO_2	$32,45 \pm 0,43$	-7440 ± 146	33 ± 5	$-18,5 \pm 1,6$
MDEA- H_2S	$24,97 \pm 0,64$	-5554 ± 207	$-16,8 \pm 7,0$	$-1,8 \pm 2,1$
DEA- H_2S	$21,54 \pm 0,92$	-4552 ± 314	$1184 \pm 11,2$	$-8,25 \pm 3,6$

Como as concentrações de carbonato e hidroxila são muito baixas, o modelo desconsidera essas espécies. Os resultados desse modelo descrevem com muita precisão os

dados experimentais disponíveis na literatura, mostrando que esses modelos são capazes de descrever a absorção com aminas com facilidade e pouco esforço computacional e de levantamento de parâmetros.

O modelo Li-Mather contido no HYSYS[®] usa a equação de energia livre de Gibbs em excesso para prever o equilíbrio vapor-líquido usando parâmetros de interação obtidos de dados experimentais e para prever as interações eletrostáticas. O modelo prevê concentrações de várias espécies iônicas e moleculares na fase líquida quando se tem um gás dissolvido em uma solução de amina aquosa (Kohl et al., 1985).

Há uma grande variedade de modelos baseados em atividade e estes são bem complexos. Dentre os mais simples temos o modelo de Desmukh-Mather que é o mais utilizado. Este modelo utiliza uma extensão da equação de Debye-Hückel dada por Guggenheim para prever todos os coeficientes de atividade, com exceção da água em que se assume comportamento ideal (Hessen et al., 2009).

Nesses modelos um termo referente às forças eletrostáticas é adicionado ao modelo de excesso de energia de Gibbs por conta da presença de íons na fase líquida. Os modelos baseados em energia livre de Gibbs em excesso mais conhecidos são apresentados por Desmukh-Mather, Clegg-Pitzer e Austgen et al. (1985). A fase vapor é modelada com uma equação de estado apropriada. (Huttenhuis et al., 2007). A abordagem contida no modelo de Deshmukh-Mather usa o mesmo conjunto de reações na fase aquosa que o modelo de Kent-Eisenberg e a fugacidade e coeficientes de atividades são estimados e usados na determinação das constantes de equilíbrio da fase líquida e na aplicação da lei de Henry para o equilíbrio vapor-líquido. Os pontos chave para esse modelo são: (i) as constantes de equilíbrio; (ii) constantes da lei de Henry para o CO₂ em água; (iii) coeficientes de fugacidade para a fase vapor e (iv) coeficientes para todas as espécies em solução.

Desmukh e Mather (1981) desenvolveram um modelo com coeficientes de atividade e fugacidade calculados com base na teoria de Debye-Hückel e equações de Guggenheim. Na equação proposta por Guggenheim, um dos termos considera forças de Van der Waals e, neste termo, encontra-se um parâmetro de interação binário, para o qual Desmukh e Mather (1981) propuseram uma metodologia de obtenção a partir de dados experimentais de equilíbrio. Aroua e Benamor (2005) utilizaram o modelo de Desmukh e Mather (1981) para obter novos parâmetros de interação e, também, constantes de equilíbrio, a partir de uma nova metodologia proposta para determinação dos carbamatos.

O simulador ASPENPLUS[®] tem um pacote para sistemas envolvendo aminas e que é chamado de ELECTNRTL (“*Electrolyte NRTL Activity Coefficient Model*”) e usa no cálculo do equilíbrio líquido vapor coeficientes de atividade na fase líquida calculados pelo modelo NRTL (“*non random two liquid*”) e a equação de Redlich Kwong para obtenção da fugacidade na fase vapor. Este modelo é capaz de determinar os coeficientes de atividade para espécies iônicas e moleculares, em sistemas aquosos com eletrólitos em larga faixa de concentração e também pode ser utilizado em sistemas com misturas de solventes. O modelo se reduz ao NRTL convencional quando as concentrações dos eletrólitos são nulas.

O modelo NRTL foi proposto por Renon e Prausnitz em 1968 e é uma extensão da equação originalmente proposta por Wilson. Utiliza a mecânica estatística e a teoria de célula para representar a estrutura do líquido. Esses conceitos, associados ao modelo de composição local de Wilson, fornecem uma equação capaz de representar o comportamento de fases dos equilíbrios vapor-líquido, líquido-líquido e vapor-líquido-líquido.

Mesmo tendo sido desenvolvido para trabalhar em meio eletrolítico, o modelo ELECTNRTL do ASPENPLUS[®] não é capaz de gerar as constantes de equilíbrio das reações envolvidas. Para tanto é necessário que o usuário identifique quais os produtos sofrem dissociação para que o simulador considere as respectivas reações de equilíbrio.

O modelo ELECTNRTL foi proposto por Chen et al. (1982) e a seguir foi ampliado para sistemas eletrolíticos com misturas de solventes. O modelo é baseado em duas hipóteses:

- Repulsão entre íons de mesma carga: estabelece que a composição local dos cátions em torno deles próprios é zero; o mesmo é válido para os ânions. Este fato é decorrente da hipótese de que as forças repulsivas entre íons da mesma carga são muito grandes;
- Eletroneutralidade local: a distribuição de cátions e ânions ao redor de uma espécie molecular é tal que a carga iônica líquida na região seja nula.

Os mesmos autores propuseram uma expressão para a energia livre de Gibbs com duas contribuições: uma para interações íon-íon de longo alcance (“*long-range*”), que existem além das vizinhanças imediatas entre o centro das espécies iônicas, e outra relacionada a interações locais que existem imediatamente nas vizinhanças de qualquer espécie central.

O modelo NRTL eletrolítico utiliza solução aquosa à diluição infinita como estado de referência para íons. Chen e Evans (1986) introduziram a equação de Born, estendendo a aplicabilidade do modelo para modelar sistemas eletrolíticos mistos.

A expressão de Pitzer-Debye-Hückel e a equação de Born são utilizadas para representar a contribuição para as interações do tipo íon - íon de longo alcance e a teoria NRTL é utilizada para representar as interações locais. Estas contribuições juntas fornecem a equação 3.21:

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{*E,lc}}{RT} \text{ (eq. 3.21)}$$

onde:

G_m^{*E} = Energia de excesso de Gibbs da mistura,

$G_m^{*E,PDH}$ = Contribuição de Pitzer-Debye-Hückel para a energia de excesso de Gibbs da mistura,

$G_m^{*E,Born}$ = Contribuição de Born para a energia de excesso de Gibbs da mistura;

$G_m^{*E,lc}$ = Contribuição local para a energia de excesso de Gibbs da mistura;

R = Constantes dos gases,

T = Temperatura.

A qual leva a equação 3.22:

$$\ln\gamma_i^* = \ln\gamma_i^{*PDH} + \ln\gamma_i^{*Born} + \ln\gamma_i^{*lc} \text{ (eq. 3.22)}$$

onde:

$\ln\gamma_i^*$ = coeficiente de atividade do componente i;

$\ln\gamma_i^{*PDH}$ = contribuição de Pitzer-Debye-Hückel-coeficiente de atividade do componente i;

$\ln\gamma_i^{*Born}$ = contribuição de Born - coeficiente de atividade do componente i;

$\ln\gamma_i^{*lc}$ = contribuição local - coeficiente de atividade do componente i.

Em suma, o modelo de Chen e Evans usa uma combinação da teoria de Debye-Hückel (eletrólito – contribuição de longo alcance) e a equação NRTL (contribuição de curto alcance) para calcular os coeficientes de atividade, sendo muito aplicado em sistemas com espécies moleculares e iônicas em larga faixa de concentração (Aroua e Benamor, 2005).

Independentemente do sistema envolvendo soluções aquosas de aminas para absorção de H₂S e CO₂, o trabalho de Chen et al. (1982) e o trabalho de Chen e Evans (1986) são referências importantes para sistemas com eletrólitos, pois estes autores adaptaram o modelo *non-random-two-liquid* (NRTL) para este tipo de sistema. Austgen et al. (1989) desenvolveram um modelo para a absorção de CO₂ e H₂S em soluções de aminas com base nos trabalhos de Chen *et al.* (1982) e de Chen e Evans (1986).

Barreau et al. (2006) realizaram um levantamento de dados experimentais para sistema CO₂-H₂S-DEA utilizando o modelo NRTL para a fase líquida e a equação de estado Peng-Robinson para descrever a fase vapor. Os parâmetros do modelo NRTL são determinados em dados experimentais de pressão parcial do sistema estudado.

Há trabalhos mais recentes que envolvem modelos termodinâmicos. Kontogeorgis et al. (2005) obtiveram os valores de CO₂ em soluções de aminas usando uma correlação simples, em que se considera apenas uma reação de equilíbrio e as fases gasosa e líquida tem comportamento ideal. Os resultados obtidos apresentam-se muito próximos aos experimentais.

Como já mostrado nas reações usadas para descrever o sistema, existe a participação de várias espécies iônicas ((HCO₃⁻, H⁺N(CH₃)(C₂H₄OH)₂, ...) que são geradas por reações reversíveis de dissociação dos eletrólitos fracos em fase aquosa. Essas considerações são válidas para descrever esse sistema, entretanto toda essa complexidade leva a uma intensa busca de vários parâmetros e grandezas físico-químicas de difícil determinação, o que pode algumas vezes inviabilizar ou dificultar a simulação desses sistemas.

Sendo assim, há outra abordagem que considera a chamada Teoria Química (Prausnitz et al., 1986; Barbosa, 2004) que propõe reações químicas de equilíbrio entre espécies reais (solutos, aminas e água) havendo a formação de espécies fictícias – complexos. Estes possuem estrutura não especificada, porém fórmula molecular definida pela associação de uma molécula de soluto, uma de água e uma de amina.

Cada complexo corresponde a uma reação estequiometricamente relevante e independente no sistema molecular de absorção/regeneração, ou seja, o conjunto dessas reações é completo e não redundante para as transformações necessárias, tanto no que diz respeito à absorção dos solutos ácidos quanto à regeneração do solvente.

Os complexos são não iônicos e não voláteis. Em outras palavras, complexos tem pressão de vapor nula e não participam diretamente do equilíbrio líquido-vapor. Todavia, possuem grande influência sobre a distribuição de fugacidades na fase aquosa, sendo capazes

de deslocar, apreciavelmente, tantos os equilíbrios líquido-vapor como os químicos.

Na resolução das equações de equilíbrio, fugacidades devem ser determinadas tanto para as espécies reais quanto para os complexos. Sendo assim é necessário determinar às constantes críticas destes complexos (T_c , P_c , ω) via método de Joback. Para um cenário não iônico as equações de estado (Peng Robinson e SRK) são utilizadas em ambas as fases, demandando, por outro lado constantes críticas de todos os compostos presentes.

A simplificação permite dispensar as onerosas resoluções numéricas de equações diferenciais de transferência interfacial multicomponente de massa/calor conjugada ao equilíbrio líquido-vapor interfacial. Dispensa-se também a utilização da termodinâmica necessária quando se tem espécies iônicas, isso parece razoável se considerarmos que os eletrólitos presentes nesse sistema são eletrólitos fracos.

Além disso, a calibragem desse modelo depende apenas de dados de absorção sob equilíbrio e que são fáceis de serem obtidos na literatura, fatos que não acontece com os dados em não equilíbrio, como já foi dito.

Há uma grande variedade de dados de equilíbrio disponível na literatura para sistema envolvendo CO_2 e aminas, entre eles temos Kent e Eisenberg (1976), Sidi-Boumedime et al. (2004) e Kohl et al. (1985), por exemplo.

Essa abordagem é uma simplificação do problema real e conseqüentemente mais simples que os modelos baseados em taxas. Essa proposta pode ser considerada exata em sistemas como esse e está sustentada pelos princípios de equilíbrio químico.

No trabalho de Barbosa (2004), a formulação foi calibrada satisfatoriamente via estimação de parâmetros a partir de dados experimentais obtidos na literatura.

Um resumo da abordagem de equilíbrio na absorção reativa inclui as seguintes premissas:

- Equilíbrio líquido-vapor apenas para as espécies (CO_2 , H_2O e aminas envolvidas);
- Equilíbrio químico das reações de formação dos complexos;
- Complexos confinados na fase líquida, devido a pressões de vapor nulas;
- Propriedades termodinâmicas em ambas as fases rigorosamente calculadas via equação de estado convencional – SRK.

As reações consideradas na formação dos complexos são as seguintes:



As constantes físicas dos complexos são mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Constantes físicas dos complexos obtidas via método de Joback (Barbosa, 2004)

	Mol	T _C (K)	P _c (bar)	Ω	Z _c	T _B (K)
CO ₂ .MEA.H ₂ O	123,11	861,9	62,6	1,714	0,140	671,8
CO ₂ .MDEA.H ₂ O	189,19	952,3	43,3	2,005	0,115	772,6

Os modelos mais rigorosos para representar sistemas com aminas podem ser divididos em dois tipos: Energia livre de Gibbs em excesso ou modelos de atividade e os modelos que utilizam equação de estado (Hessen et al., 2009).

A aplicação de equações de estado é mais restrita ainda e poucos autores utilizaram essa abordagem na descrição desses sistemas. Todos citam a equação de estado apresentada por Furst e Renon (1993). Neste modelo as fases líquida e vapor são representadas por uma equação de estado. Termos adicionais considerando as forças resultantes da presença de íons são adicionados a equação (Huttenhuis et al., 2007).

Chunxi et al. (2000) desenvolveram modelos baseados em equações de estado eletrolíticas, desenvolvidas por Furst e Renon (1993).

Yasavege et al. (2001) realizaram a previsão de solubilidade de CO₂ e H₂S em soluções de MEA e MDEA utilizando o modelo UNIQUAC eletrolítico e que apresentou bons resultados quando comparado aos dados disponíveis na literatura.

Blauwhoff et al. (1982) realizaram um estudo experimental das taxas de reação do CO₂ com diversas aminas em solução aquosa. Barth et al. (1984) fazem uma revisão da cinética da reação com MDEA e analisam o mecanismo de reação da DEA com CO₂ e valores das constantes cinéticas obtidas são comparados.

Danckwerts et al. (1978) compararam as taxas de reação obtidas por vários autores e algumas discrepâncias são apontadas em função de algumas considerações como o intermediário “zwitterion” na formação do carbamato e no fato da reação da DEA ser

catalisada por bases.

A modelagem cinética desses sistemas é difícil por algumas razões e destacam-se: inconsistência de vários conjuntos de dados publicados, grande número de espécies iônicas e moleculares produzidas pelo mecanismo de absorção e essas espécies muitas vezes encontram-se em equilíbrio químico (Barbosa, 2004).

Na literatura encontramos modelos rigorosos para esse tipo de sistema que se baseiam em taxas de transferência multicomponente de massa e calor, e em modelos cinéticos de reações reversíveis de formação de íons fracos. Esses modelos são tidos como baseados em taxas ("rated based non equilibrium models").

Bolhar-Nordenkampf et al. (2004) propõem um modelo misto para processos envolvendo a MDEA baseado em taxa de transporte de massa e calor, equilíbrio de algumas reações e cinética de outras. Os autores adotam a Teoria dos Dois Filmes e assumem equilíbrio termodinâmico na interface gás-líquido e não nas camadas internas dos filmes, onde há gradientes de temperatura e concentração. Reações em equilíbrio e não equilíbrio existem apenas no seio do líquido, mas não no filme líquido. Toda a transferência de massa é modelada usando-se coeficientes de transferência calculados a priori, combinados com o modelo de intensificação, que leva em conta as reações químicas. Para cálculo dos fatores hidrodinâmicos ("*hold-up*" e área interfacial) foram empregadas correlações disponíveis na literatura. A fase gasosa é modelada com a equação cúbica SRK e na fase líquida emprega-se a equação eletrólito NRTL para obtenção dos coeficientes de atividade.

Al-Baghli et al. (2001) apresentam um modelo baseado em taxas para colunas de absorção de gases com MDEA/DEA, com transferência interfacial descrita pela Teoria dos Dois Filmes. No seio líquido considera-se equilíbrio químico. O modelo adota cálculos prato a prato tratando cada um como um reator de mistura perfeita (CSTR).

3.4. Uso de simuladores na absorção com aminas

O uso de simuladores comerciais de processo é bastante útil tanto no projeto como na avaliação e/ou otimização de plantas existentes. A obtenção de dados de qualidade em simuladores requer alguns cuidados quanto à escolha do modelo termodinâmico correto visando à melhor representação do sistema e a escolha adequada do método de cálculo dos equipamentos envolvidos. No caso do processo com aminas, onde ocorre a absorção com reação química em meio eletrólito, a escolha do modelo é fundamental; além disso, o método de simulação afeta bastante os resultados.

Thiele et al. (2007) apresentaram uma simulação realizada em Fortran utilizando um modelo rigoroso que considera a transferência de massa, calor e as reações envolvidas na absorção de gases ácidos com aminas em torres recheadas. A equação de Pitzer modificada é utilizada para estimar os coeficientes de atividade na solução e para estimar o equilíbrio químico.

Coelho et al. (2007) apresentaram uma metodologia para analisar os diferentes modelos de equilíbrio aplicáveis aos processos de adoçamento e desidratação e selecionaram os melhores depois da comparação com dados experimentais disponíveis na literatura. Dentre os modelos avaliados, o NRTL eletrolítico com a adição das reações de equilíbrio envolvidas representa bem os dados experimentais. Depois de realizada a escolha dos melhores modelos, foi introduzida uma nova metodologia para o cálculo da eficiência, desenvolvida por Barros (1997), a qual é utilizada na simulação junto com o método de estágio de equilíbrio. A escolha desta metodologia é uma alternativa ao uso do método baseado na taxa de transferência de massa, a qual demanda um esforço computacional bem maior. As simulações sem o uso da eficiência resultaram numa absorção praticamente completa dos gases H_2S e CO_2 . Além disso, os valores destes componentes na corrente de gás tratado não são afetados com alterações nos parâmetros que, normalmente, afetam na absorção. Ao se levar em conta a eficiência, foi possível identificar a influência destes parâmetros na absorção.

Douglas et al. (2004) apresentaram um método de simulação para processo de absorção e regeneração usando o Aspen Plus[®]. O diferencial está na simulação decomposta desses processos visando contornar dificuldades encontradas na convergência das simulações, em função da presença de ciclos o que leva a necessidade de interações. O modelo usado é o Aspen Ratefrac[®] que é baseado em condições de não equilíbrio que se comporta de maneira não linear.

A absorção e regeneração são sensíveis a mudanças nas correntes de entrada; como a maior parte da solução utilizada é reciclada, um grande número de interações é necessário para convergir a simulação. O método de decomposição apresentado diminui o esforço na modelagem, fornece melhorias no processo e estimativas para iniciar a simulação conjugada dos processos. Os autores consideram que, entre outros motivos, o desenvolvimento de solventes mais eficientes faz com o processo de simulação torne-se uma etapa crítica na maximização do desempenho desses sistemas.

Mirzaei et al. (2009) analisaram a absorção de CO₂ com MEA e MDEA utilizando os simuladores ASPEN[®] e HYSYS[®]. Os pacotes utilizados foram o ELECTNRTL e Pacote de Aminas visando analisar a influência da temperatura, da taxa de circulação de solvente e da concentração da amina.

Chakma et al. (1995) realizaram um estudo comparativo de aminas no processo de absorção de CO₂ utilizando o HYSIM[®] e concluíram, entre outros pontos, que a MEA apresentou melhores resultados no caso de purificação de gases de combustão oriundos de plantas de geração de energia.

Dave et al. (2009) apresentaram uma simulação realizada no ASPEN[®] para absorção de CO₂ de uma corrente de uma planta de geração de energia. As aminas avaliadas foram a MEA, AMP e MDEA e foram comparadas com absorção em amônia aquosa. Os coeficientes globais de transferência e os “loadings” para as soluções de amônia aquosa foram gerados experimentalmente.

Oi (2007) simulou o processo de absorção com aminas acoplado a um ciclo simplificado de geração de energia (turbina a gás). A simulação foi realizada no ASPENHYSYS[®] e usou o pacote de aminas (Li-Mather e Kent/Eisenberg). Esse simulador ainda dispõe de pacote para eletrólitos em solução aquosa onde se pode usar diversos modelos de equilíbrio e de um módulo para coluna (Ratefrac) que leva em conta a cinética das reações envolvidas em cada estágio da coluna. A simulação utiliza a eficiência de Murphree para cada estágio, tanto para colunas de pratos ou recheadas. Os autores sugeriram a possibilidade da combinação de um modelo para a planta de geração de energia e outro para a planta de absorção como ponto de melhoria na otimização energética e de custos.

Mohamadbigy et al. (2005) apresentaram uma simulação utilizando o Fortran (intitulada pelos autores como ACS – Amine Absorption Simulation Software), com uma variação do modelo matemático baseado em transferência de massa proposto por Leye e Froment (1985). Nele todos os balanços materiais e transferências de massa nas fases são

resolvidos simultaneamente em oposição ao mecanismo passo a passo proposto originalmente. Os resultados obtidos foram comparados aos obtidos no simulador comercial PRO II, que utiliza equações de equilíbrio apresentando resultados ligeiramente melhores.

Sohbi et al. (2007) simularam uma planta de absorção de CO₂ e H₂S de gás natural utilizando o HYSYS[®] (Pacote de Aminas) com intuito de avaliar a utilização de misturas de aminas (MDEA, MEA e DEA) em diversas proporções buscando os melhores resultados em termos de eficiência da remoção, temperatura de absorção e perda de água.

Van Elk et al. (2009) apresentaram uma ferramenta de simulação que permite projeto, simulação e análise do processo. Segundo os autores, a ferramenta é de simples manuseio e incorpora uma modelagem termodinâmica rigorosa, equações cinéticas, transferência de massa baseada em taxas e engloba todas as operações unitárias envolvidas no processo. O programa contém um extenso conjunto de dados termodinâmicos, de coeficientes de interação e da cinética reacional que são utilizados na previsão do equilíbrio líquido-vapor, propriedades termodinâmicas e físicas. O programa utiliza a equação de estado proposta por Furst e Renon (1993):

$$\left(\frac{\Delta\alpha}{RT}\right) = \left(\frac{\Delta\alpha}{RT}\right)_{RF} + \left(\frac{\Delta\alpha}{RT}\right)_{SR1} + \left(\frac{\Delta\alpha}{RT}\right)_{SR2} + \left(\frac{\Delta\alpha}{RT}\right)_{LR} \text{ (eq. 3.25)}$$

onde os dois primeiros termos são baseados na equação cúbica de Soave-Redlich-Kwong e os outros consideram as interações da solvatação (SR2) e eletrostáticas (LR).

Segundo os autores esse modelo prevê melhor o comportamento do sistema que os modelos convencionais que utilizam as equações de Kent-Eisenberg ou os mais complexos baseados nos modelos de atividade como Pitzer, Deshmukh-Mather ou ELECTNRTL. A motivação do desenvolvimento se dá pelo fato dos simuladores comerciais disponíveis (Aspen Plus[®], Pro-II[®], HYSYS[®]) serem caros e pouco detalhados na descrição do processo de absorção no tratamento de gases. Além disso, a quantidade de simuladores com o detalhamento apresentado é limitada e os existentes são de uso acadêmico e de interface e uso complicados para o público em geral.

O programa ainda dispõe de uma base de dados de vários tipos de pratos e recheios, além de modelos hidrodinâmicos e de transferência de massa, que permitem uma simulação completa do processo de absorção mesmo com configurações mais complexas envolvendo ciclos e novos solventes.

Haji-Sulaiman et al. (2002) obtiveram dados adicionais de solubilidade de CO₂ em MDEA, AMP e suas misturas, além de avaliar a aplicabilidade do modelo ELECTNRTL do AspenPlus[®] na previsão do sistema. Dados experimentais das aminas foram utilizados na obtenção dos parâmetros do modelo disponível no simulador. Como resultado observou-se que a AMP apresenta melhor desempenho que a MDEA e que a adição desta a MDEA melhora os resultados de absorção.

Leye e Froment (1985) utilizaram uma modelagem matemática rigorosa na solução de absorção reativa em um programa chamado A-Tower que possui dois módulos um para recheio (A-Pack) e outro para pratos (A-Tray). O modelo fornece não só perfis de concentração, pressão e temperatura ao longo da coluna, como também perfis de concentração nas fases vapor e líquido em qualquer ponto da torre.

Park et al. (1994) desenvolveram um software (Agres 2.0) para simulação de absorção de CO₂ e H₂S utilizando MEA, DEA e carbonato de potássio a quente. O programa pode ser utilizado tanto para torres recheadas como de pratos. Os resultados obtidos são comparados com outros simuladores como AMSIM[®], PROCESS[®], ASPENPLUS[®] e DESIGN II[®]. No cálculo do número de estágios ideais todos os programas forneceram resultados similares, entretanto no cálculo de estágios reais apenas o AMSIM[®] e Agres foram efetivos. Na comparação o AMSIM[®] não foi capaz de calcular recheios e colunas com mais de 22 estágios, enquanto o Agres superou essa limitação.

Dentre os artigos encontrados na literatura que simularam o fenômeno de absorção com aminas com o ASPENPLUS[®] utilizando o pacote ELECNRTL, temos Kim et al. (2004), Dave et al. (2009), Desideri et al. (1999), entre outros.

Entre os autores que propuseram modelos mais rigorosos considerando a cinética e a transferência de massa temos Pintola et al. (1992), Kenig et al. (2003), Gomez et al. (2003), Rascol et al. (1996), entre outros.

Bullin et al. (2006) apresentaram um simulador (TSWEET[®]) para sistemas envolvendo CO₂ e H₂S e aminas, onde as pressões de vapor são calculadas pelo modelo de Kent e Eisenberg modificado e um cálculo rigoroso prato a prato usando o método de Ishii-Otto é utilizado no projeto de colunas de regeneração e absorção. Um modelo cinético é desenvolvido para prever o efeito do tempo de residência, temperaturas, concentrações, pressões e do tipo de amina na taxa de absorção de CO₂. Esse mesmo programa foi utilizado por Mackenzie et al. (1987) no projeto e simulação de uma planta de adoçamento de gás natural.

Wang et al. (2008) avaliaram a absorção de CO_2 com MEA comparando a abordagem baseada em condições de equilíbrio e a baseada em taxas utilizando o ASPENPLUS[®] e o gPROMS, respectivamente. Os modelos foram validados com auxílio de um banco de dados do Centro de Pesquisas da Universidade do Texas. O modelo baseado em taxas forneceu previsões ligeiramente mais próximas aos dados experimentais que o baseado em condições de equilíbrio.

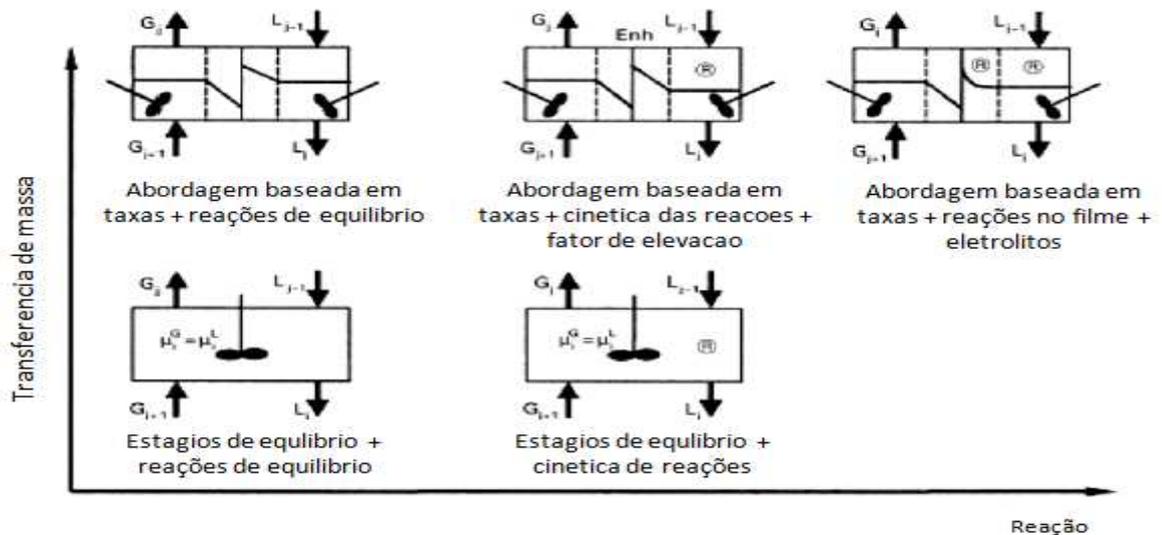


Figura 3.4: Diferentes níveis de complexidade na modelagem de absorção (Wang et al., 2008)

A Figura 3.4 mostra os diferentes níveis de complexidade presentes na absorção reativa, indo do mais simples, considerando apenas estágios teóricos em que líquido e vapor atingem o equilíbrio, podendo ou não considerar a cinética das reações envolvidas. Em um nível de complexidade maior, a cinética das reações é modelada, assim como a transferência de massa, inclusão de coeficiente de atividade de eletrólitos e a configuração da coluna; isso permite a previsão de perfis de concentração e temperatura através da implementação das taxas de reação nas equações de balanço e de transporte nos filmes e no seio dos filmes. Os autores comparam a abordagem de estágios de equilíbrio e a baseada em taxas com reações de equilíbrio.

Jobsom et al. (2004) apresentam um modelo simplificado para absorção reativa considerando que os modelos rigorosos são muito complexos e de solução difícil. O modelo apresentado é baseado no equilíbrio químico vapor-líquido, porém a transferência de massa e as taxas de reação são alojadas na utilização de eficiência dos componentes e se restringe as reações iônicas da fase líquida sem considerar a formação de novos compostos. Os resultados apresentados são bons quando comparado aos métodos rigorosos.

Os autores consideram que os fenômenos de transferência de massa e cinética são relevantes e não devem ser desconsiderados e propõem um modelo envolvendo a eficiência dos componentes em cada estágio. A eficiência dos componentes é uma função complexa que depende da pressão, temperatura e da hidrodinâmica do sistema. Nesse modelo os componentes são agrupados em duas classes chamadas de chaves: os componentes que possuem um desvio significativo do equilíbrio (chaves) e os que atingem o equilíbrio em cada estágio (não-chaves). Especificamente alguns gases não condensáveis presentes no sistema e os líquidos não voláteis estão efetivamente no equilíbrio vapor líquido. As premissas do modelo de transferência de massa são que a eficiência do componente chave é uniforme em cada prato ou ao longo da seção da coluna, as composições dos componentes chave são relacionados com o equilíbrio pela equação da eficiência de Murphee e os componentes não chave participam do equilíbrio líquido vapor segundo o Método de Kremser (Seader e Henley, 1998). No que tange as reações o modelo considera a variação na solubilidade ou volatilidade dos componentes ao longo da seção da coluna, o calor de reação afeta o perfil de temperatura da coluna e os fluxos molares de líquido e gás não são constantes devido aos efeitos das reações e do calor envolvido.

A validade do modelo é comprovada comparando os resultados obtidos nele com os obtidos, nas mesmas condições, utilizando o HYSYS[®] (Pacote de Aminas).

4 – METODOLOGIA DA SIMULAÇÃO

4.1. Dados da simulação

O programa utilizado neste trabalho foi o HYSYS[®] 3.2 e a seguir é apresentada a metodologia e considerações utilizadas na simulação da unidade industrial.

A simulação contempla a seção de tratamento de gás de síntese oriundos dos reatores de “shift” da unidade de geração de hidrogênio (U-1620) da Refinaria Duque de Caxias.

O trabalho foi realizado com o uso de dados operacionais obtidos da unidade industrial, do simulador comercial de processos HYSYS[®] e de planilhas de cálculo.

A corrente oriunda da seção de reforma passa nos reatores de “shift” (alta e baixa temperatura) e é tratada na unidade de MEA visando purificar o hidrogênio que será exportado para os consumidores da refinaria. O CO₂ obtido na regeneração da MEA é enviado para consumidor externo onde recebe uma purificação adicional (concentração final de CO₂ – 99,99 %) e é vendido, em sua maior parte, para fábricas de refrigerantes.

A Figura 4.1 mostra a tela da unidade simulada no HYSYS com todos os seus detalhes.

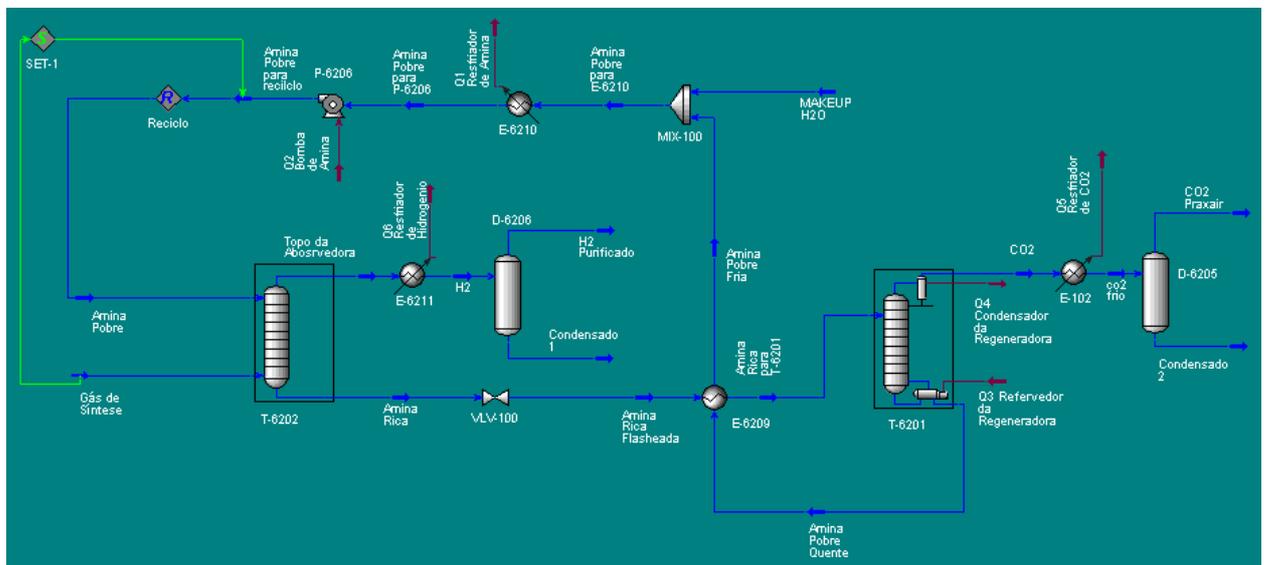


Figura 4.1: Esquema da unidade simulada no HYSYS[®]

As condições de temperatura, pressão, composição e vazão são as mesmas da planta industrial e as Tabelas 4.1 e 4.2 apresentam as condições da carga da unidade de tratamento.

Tabela 4.1: Condições da carga da unidade

Gás de Síntese	
Temperatura	50 °C
Pressão	25,79 bar
Vazão Molar	176,5 kmol/h
Vazão Mássica	2281 kg/h

Tabela 4.2: Composição molar da carga da unidade

CO	0,002550
CO ₂	0,244855
CH ₄	0,034514
H ₂	0,713460
H ₂ O	0,004591

O gás é tratado numa torre (T-6202) que opera numa pressão de 26,3 kgf/cm² de onde sai pelo topo com um percentual de hidrogênio de 95 %.

A solução de MEA utilizada na purificação dessa corrente possui uma concentração 15 a 20 % e uma vazão de 55 m³/h.

A regeneração da MEA é feita na T-6201 que opera numa pressão de 0,3 kgf/cm² e gera no topo uma corrente com aproximadamente 94 % de CO₂.

A solução de MEA rica (isto é, a solução próxima do equilíbrio com o dióxido de carbono) é transferida do fundo da absorvedora para o topo da retificadora de CO₂ (T-6201) a uma vazão de projeto de 57 m³/h e a uma temperatura de 98°C.

Na retificadora o CO₂ é removido da MEA rica por meio de vapor, em leitos recheados de Selas Intalox, o vapor de retificação inverte a reação de absorção onde ocorre a decomposição do complexo MEA/CO₂.

A mistura vapor-dióxido de carbono deixando o topo da retificadora é resfriada no condensador de topo da regeneradora E-6208. O condensado formado é separado do CO₂ no D-6205 e reciclado por meio da bomba de refluxo P-6205 A/B para o topo da retificadora.

A solução pobre de MEA aquecida é bombeada do fundo da retificadora sob troca de calor com a solução rica em MEA no E-6209 A/B/C, e pelo resfriador de solução pobre E-6210 indo em seguida para o topo da absorvedora de CO₂.

Antes de trocar calor no trocador de MEA rica/pobre, parte da solução (aproximadamente 10% da vazão total de solução pobre) é continuamente filtrada no F-6210 de modo a manter a quantidade de sólidos abaixo do nível em que espuma possa ser formada.

As duas torres utilizam recheios randômicos cerâmicos de Selas Intalox (1 ½”) e suas dimensões e características foram adicionadas a simulação.

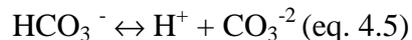
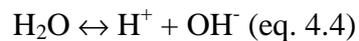
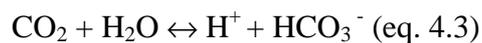
A T-6201 (Torre Regeneradora) é composta de duas seções com recheios de Cerâmica Intalox 1 ½” (4150 e 4130 mm), possui um diâmetro de 1.620 mm e altura de 18.200 mm.

A T-6202 (Torre Absorvedora) é composta de duas seções com recheios de Cerâmica Intalox 1 ½” (2880 e 3000 mm), possui um diâmetro de 991 mm e altura de 14.350 mm.

4.2. Descrição dos modelos termodinâmicos do HYSYS[®] utilizados nas simulações

4.2.1 – Kent & Eisenberg

O modelo de Kent e Eisenberg presente no HYSYS[®] adota as reações descritas a seguir como representativas do equilíbrio iônico na fase aquosa e que os componentes ácidos na fase vapor estariam relacionados com a fase líquida através da lei de Henry (eqs 4.6 e 4.7).



onde, $P_{\text{H}_2\text{S}}$ e P_{CO_2} são as pressões parciais do H_2S e CO_2 na fase vapor; $H_{\text{H}_2\text{S}}$ e H_{CO_2} são as constantes de Henry para o H_2S e CO_2 e $[\text{H}_2\text{S}]$ e $[\text{CO}_2]$ são as concentrações molares das espécies livres em solução.

Cada uma das reações iônicas consideradas por Kent e Eisenberg pode ser equacionada através da respectiva constante de equilíbrio, definida por:

$$K = \prod [\text{espi}]^a_{\text{produtos}} / \prod [\text{espj}]^b_{\text{reagentes}} \text{ (eq. 4.8)}$$

onde, $[\text{espi}]_{\text{produtos}}$ é a concentração molar da espécie i produto da reação; $[\text{espj}]_{\text{reagentes}}$ é a concentração molar da espécie j reagente da reação e a e b são os coeficientes estequiométricos das espécies i e j .

Os autores definiram, também, que as constantes de equilíbrio das reações, bem como as constantes de Henry para o H_2S e CO_2 , eram funções apenas da temperatura absoluta, dadas pela seguinte relação:

$$K = \exp (A+BT+CT^2+DT^3+ET^4) \text{ (eq. 4.9)}$$

onde, A , B , C , D e E são constantes e T a temperatura absoluta.

Equacionando as reações de (4.1) a (4.5) através da relação (4.8), utilizando as equações (4.6 e 4.7), impondo a condição de eletroneutralidade, ou seja, que o somatório dos íons positivos e negativos tem que ser nulo, e resolvendo o sistema de equações resultantes, é possível obter todas as concentrações das espécies iônicas em solução, bem como as pressões parciais CO_2 em equilíbrio, para uma dada temperatura.

Como as soluções que apresentam ionização têm comportamento bastante afastado da idealidade, o resultado do modelo usando apenas os dados das constantes de equilíbrio encontrados na literatura não representou bem os dados de equilíbrio líquido-vapor disponíveis. Sendo assim, para corrigir a não idealidade do sistema, os autores mantiveram os valores das constantes de equilíbrio de todas as reações conforme apresentados pela literatura, com exceção das reações (4.1) e (4.2), que foram ajustadas aos dados existentes. Assim, o ajuste das constantes das reações relativas a amina possibilitou construir um modelo com um grau de qualidade muito bom, numa faixa ampla de concentrações e de temperatura.

O modelo semi-empírico desenvolvido por Kent e Eisenberg inicialmente foi aplicado apenas para MEA e DEA, mas o mesmo procedimento pode ser estendido a qualquer outra amina, desde que se tenham os dados de equilíbrio líquido-vapor para a amina de interesse. Para aminas terciárias o procedimento se torna mais simples, uma vez que a reação de formação de carbamato não ocorre.

Há a possibilidade de determinação do equilíbrio líquido-líquido usando a abordagem desenvolvida por Kent e Eisenberg. Tal previsão tem um grau de importância alto, já que muitos sistemas de tratamento com DEA nas refinarias operam com correntes de GLP (Gás Liquefeito de Petróleo).

Para entender as considerações necessárias para derivar o modelo para o equilíbrio líquido-líquido, deve-se tomar como base a Figura 4.2.

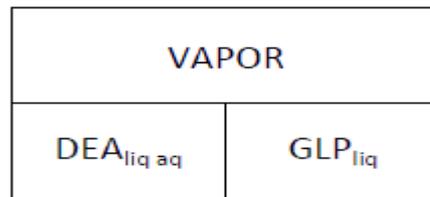


Figura 4.2: Equilíbrio entre as fases líquida e vapor

Se contarmos GLP contendo componentes ácidos, como, por exemplo, H₂S, com solução DEA pobre, tudo em fase líquida, e deixarmos algum tempo, o H₂S migrará do GLP para a fase aquosa de DEA até atingir o equilíbrio. Se a pressão do sistema for reduzida até aquela que representa o ponto de bolha da fase GLP, aparecerá uma fase vapor com a composição do ponto de bolha e a composição da fase líquida orgânica permanecerá a mesma inicial. Como o H₂S estava em equilíbrio entre as fases DEA_{liq} e GLP_{liq} e, agora, entre a fase Vapor e GLP_{liq}, e as composições das fases líquidas não se alteraram, necessariamente o H₂S da fase vapor estará em equilíbrio com a fase DEA_{liq}. Segundo este artifício, portanto, podemos prever o equilíbrio líquido-líquido utilizando um sistema líquido-vapor equivalente. Precisamos então, saber calcular o sistema líquido-vapor equivalente, o que será discutido a seguir.

A relação entre as composições de H₂S entre a fase DEA_{liq} e a fase GLP_{liq} pode ser definida como:

$$[\text{H}_2\text{S}]^{\text{DEA}} = K \cdot x_{\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{eq. 4.10})$$

onde $[\text{H}_2\text{S}]^{\text{DEA}}$ é a concentração livre de H₂S na fase solução DEA; $x_{\text{H}_2\text{S}}$ é a concentração molar de H₂S na fase GLP.

Para o equilíbrio líquido-vapor da fase orgânica, podemos escrever:

$$y_{\text{H}_2\text{S}} = k_{\text{H}_2\text{S}} \cdot x_{\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{eq. 4.11})$$

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = y_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{bolha}} \quad (\text{eq. 4.12})$$

Para o equilíbrio líquido-vapor para solução DEA, podemos escrever:

$$p_{\text{H}_2\text{S}} = H_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}_2\text{S}]^{\text{DEA}} \quad (\text{eq. 4.13})$$

Com a combinação das equações 4.5, 4.4 e 4.3, temos:

$$K = k_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{bolha}} \cdot [\text{H}_2\text{S}]^{\text{DEA}} / p_{\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{eq. 4.14})$$

E, finalmente, combinando as equações 4.13 e 4.14 chegamos a expressão que representa a equivalência entre os sistemas líquido-vapor e líquido-líquido:

$$K = k_{\text{H}_2\text{S}} \cdot P_{\text{bolha}} / H_{\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{eq. 4.15})$$

Assim o equilíbrio líquido-vapor trabalha com a equação 4.13 e o equilíbrio líquido-líquido com a equação 4.10, onde K é determinado pela equação 4.15.

De modo análogo, podemos escrever a equação para o CO_2 :

$$K = k_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{bolha}} / H_{\text{CO}_2} \quad (\text{eq. 4.16})$$

A Tabela 4.3 mostra os valores para o sistema amina- CO_2 e que constam no artigo original dos autores. Os parâmetros A, B, C, D, e E são ajustados com dados experimentais. As constantes K_3 , K_4 e K_5 são as constantes das reações (4.3) a (4.5).

Tabela 4.3: Dados para cálculo das constantes de equilíbrio das reações (Kent e Eisenberg, 1976)

	A	$B \times 10^{-4}$	$C \times 10^{-8}$	$D \times 10^{-11}$	$E \times 10^{-13}$
$K_1(\text{MEA})$	-3,36	-1,05	0	0	0
$K_1(\text{DEA})$	-2,55	-1,01	0	0	0
$K_2(\text{MEA})$	6,69	-0,55	0	0	0
$K_2(\text{DEA})$	4,82	-0,33	0	0	0
K_3	-241,81	53,68	-4,81	1,94	-2,96
K_4	39,55	-17,78	1,84	-0,85	-1,42
K_5	-294,74	65,58	-5,96	2,42	-3,71
H_{CO_2}	22,28	-2,48	0,22	-0,09	0,12

Na abordagem de Kent e Eisenberg contida no HYSYS[®], o coeficiente de fugacidade das espécies moleculares é calculado através da equação de estado de Peng-Robinson:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (\text{eq. 4.17})$$

onde:

$$a = \alpha (0,45724)R^2T_c^2/P_c \quad (\text{eq. 4.18})$$

$$b = (0,07780)RT_c/P_c \quad (\text{eq. 4.19})$$

O termo α se relaciona com a temperatura de seguinte forma:

$$\alpha^{1/2} = 1 + \alpha_1 (1 - \sqrt{T_r}) + \alpha_2 (1 - T_r)(0,7 - T_r) \quad (\text{eq. 4.20})$$

Os parâmetros α_1 e α_2 são determinados através de regressão a partir de dados disponíveis.

Para misturas, os parâmetros a e b são estimados pelas regras de mistura a seguir:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (\text{eq. 4.21})$$

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) (1 - l_{ij}) \quad (\text{eq. 4.22})$$

Em suma, a abordagem de Kent e Eisenberg é baseada na definição das reações de equilíbrio da fase líquida, utiliza a equação de Peng-Robinson no cálculo do coeficiente de fugacidade e busca o ajuste a dados experimentais através de tratamento de duas das constantes de equilíbrio como variáveis, a da reação de dissociação da amina e a de formação de carbamato.

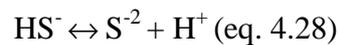
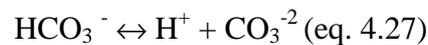
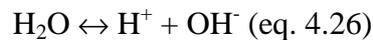
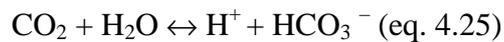
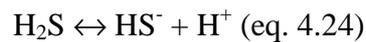
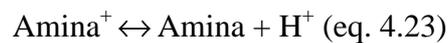
O HYSYS[®] também permite que o usuário execute as simulações considerando a fase vapor ideal (coeficiente de fugacidade igual a 1).

4.2.2 – Li - Mather

Outro modelo contido no pacote de aminas do HYSYS[®] é o Li-Mather e as considerações deste modelo são descritas a seguir (Li e Mather, 1994 e UniSim, 2007).

O pacote de aminas é modificado para simular o comportamento trifásico. Para simular as três fases os valores de K obtidos pela equação de Peng-Robinson são combinados com os valores K para o equilíbrio líquido-líquido e vapor-líquido do pacote de aminas.

As reações químicas do modelo são as seguintes:



O fundamento termodinâmico do pacote é o equilíbrio das fases líquido-vapor e o equilíbrio químico na fase líquida.

O equilíbrio líquido-vapor das espécies moleculares é dado por:

$$y_i \Phi_i^V P = H_i x_i \gamma_i^* \text{ (eq. 4.29)}$$

onde H_i é a constante de Henry, P é a pressão do sistema, x_i e y_i são as frações molares das espécies na fase líquida e vapor, Φ_i^V é o coeficiente de fugacidade na fase vapor e γ_i^* é o coeficiente assimétrico de atividade na fase líquida.

Os coeficientes de fugacidade são obtidos pela equação de Peng-Robinson em que os parâmetros são obtidos de software específico (EQUI-PHASE EQUI90TM). Os coeficientes de atividade são calculados pela equação de Clegg-Pitzer (Clegg et al., 1992).

A equação original de Pitzer não considerava a interação das moléculas de solvente do sistema. Sendo assim não é considerada adequada para descrição de sistemas envolvendo misturas de solventes.

Os termos de longo e curto alcance permanecem inalterados em relação à equação original de Pitzer. O excesso de energia de Gibbs livre (g^{ex}) consiste de um termo de interação eletrostática de longo alcance de Debye-Hückel, g^{DH} e de uma expansão de Margules de curto alcance, g^s :

$$g^{ex} = g^{DH} + g^s \text{ (eq. 4.30)}$$

$$\frac{g^{DH}}{RT} = \frac{4I_x A_x}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ac} g(\alpha I_x^{1/2}) \text{ (eq. 4.31)}$$

$$\frac{g^s}{RT} = \sum_c \sum_a a_{ij} x_i x_j + \sum_i \sum_j \sum_k a_{ijk} x_i x_j x_k \text{ (eq. 4.32)}$$

$$\frac{g^s}{RT} = x_l \sum_n x_n \sum_c \sum_a F_c F_a W_{nca} + \sum_n \sum_{n'} x_n x_{n'} (A_{nn'} x_{n'} + A_{n'n} x_n) \text{ (eq. 4.33)}$$

onde:

$$A_{nn'} = 2a_{nn'} + 3a_{n'n} \text{ (eq. 4.34)}$$

$$A_{nn'} = 2a_{nn'} + 3a_{nn'n'} \text{ (eq. 4.35)}$$

$$W_{nca} = (2w_{nc} + 2w_{na} - w_{ca} + 2u_{nc} + 2u_{na})/4 \text{ (eq. 4.36)}$$

$$w_{ij} = 2a_{ij} + 3/2 (a_{ijj} + a_{iji}) \text{ (eq. 4.37)}$$

$$u_{ij} = 3/2 (a_{ijj} - a_{iji}) \text{ (eq. 4.38)}$$

As expressões para um solvente N e íon M^+ são as seguintes:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_n &= \frac{2 A_x I_x^{3/2}}{1 + \rho I_x^{1/2}} - \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} \exp(-\alpha I_x^{1/2}) + x_I (1 - x_N) \sum_c \sum_a F_c F_a W_{Nca} \\ &- x_1 \sum_n x_n \sum_c \sum_a F_c F_a W_{Nca} + \sum_n x_n [A_{Nn} x_n (1 - 2x_N) + 2A_{nN} x_N (1 - x_N)] \\ &- 2 \sum_n x_n x_n (A_{nn} x_n + A_{n'n} x_n) \text{ (eq. 4.39)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_M^+ &= -z_M^2 A_x \left[\frac{2}{\rho} \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + \frac{I_x^{1/2} (1 - 2 \frac{I_x}{z_M^2})}{1 + \rho I_x^{1/2}} \right] + \sum_a x_a B_{ma} g(\alpha I_x^{1/2}) \\ &- \sum_c \sum_a x_c x_a B_{ca} \left[\frac{z_M^2 g(\alpha I_x^{1/2})}{2 I_x} + \left(1 - \frac{z_M^2}{2 I_x}\right) \exp(-\alpha I_x^{1/2}) \right] + 2 \sum_n x_n \sum_a F_a W_{nMa} \\ &- \sum_n x_n (1 + x_I) \sum_c \sum_a F_c F_a W_{nca} - 2 \sum_a F_a W_{2Ma} + \sum_c \sum_a F_c F_a W_{2ca} \\ &- 2 \sum_n x_n x_n (A_{nn} x_n + A_{n'n} x_n) \text{ (eq. 4.40)} \end{aligned}$$

onde os termos contendo c, a, n e n' representam o cátion, ânion e as espécies moleculares. Os termos contendo o índice 2 na equação referem-se a água.

A fração total de íons x_I dada pela equação:

$$x_I = 1 - \sum x_n \text{ (eq. 4.41)}$$

As frações de cátions e ânions (F_c e F_a) são definidas para um sistema eletroliticamente simétrico como:

$$F_c = 2x_c / x_I \text{ (eq. 4.42)}$$

$$F_a = 2x_a / x_I \text{ (eq. 4.43)}$$

A força iônica é definida como:

$$I_x = \frac{1}{2} \sum z_i^2 x_i \text{ (eq. 4.44)}$$

A função $g(x)$ pode ser definida como:

$$g(x) = 2[1 - (1+x)\exp(-x)]/x^2 \text{ (eq. 4.45)}$$

onde:

$$x = \alpha I_x^{1/2} = 2I^{1/2} \text{ (eq. 4.46)}$$

$$I = 1/2 \sum z_i^2 C_i \text{ (eq. 4.47)}$$

A_x é o parâmetro de Debye-Hückel e é definido pela equação:

$$A_x = A_\Phi (\sum C_n)^{1/2} \text{ (eq. 4.48)}$$

onde:

C_{ij} , C_n = concentração molar do íon i e do solvente n , respectivamente;

I = força iônica (em fração molar);

A_Φ = Parâmetro de Debye-Hückel, que é função da temperatura, densidade e constante dielétrica da mistura de solventes;

ρ = “parâmetro de aproximação” (*closest approach*);

$A_{n'n}$ e $A_{nn'}$ = parâmetro de equação de estado - medida das forças atrativas entre as moléculas;

B_{ca} = parâmetro de repulsão esférica entre íons;

W_{nca} = parâmetro de interação íon- íon e íon-solvente;

Parâmetros $A_{n'n}$, $A_{nn'}$, B_{ca} , e W_{nca} seguem a mesma relação de dependência da temperatura descrita abaixo:

$$Y = a + b/T \text{ (eq. 4.49)}$$

A equação de Clegg-Pitzer apresentada não contém termos como o de quarta ordem, que é omitido do modelo. Somente os parâmetros $A_{n'n}$, $A_{nn'}$, B_{ca} , e W_{nca} aparecem nas expressões e são tratados como parâmetros ajustáveis. Neste modelo a água e amina são tratadas como solventes. O estado padrão de cada solvente é líquido puro na temperatura e pressão do sistema. O estado de referência adotado para as espécies moleculares e iônicas é a idealidade e diluição infinita (UniSim, 2007).

4.3. Determinação do número de estágios teóricos

Dentre as informações e definições necessárias para a simulação da unidade temos a do número de estágios ideais tendo em vista que essa é uma informação necessária a convergência das simulações.

A eficiência do recheio em colunas é comumente expressa pela altura equivalente de um prato teórico (HETP). Em uma coluna recheada, a eficiência de transferência de massa está relacionada ao contato contínuo contracorrente e com as taxas de transferência entre as fases líquida e vapor, de modo que a modelagem do fenômeno é mais representativa se for feita por meio de balanços em um elemento diferencial de altura do recheio e integrada ao longo de toda a altura.

No entanto, a sistemática mais usada para a determinação da eficiência do recheio de uma coluna é a HETP, que é definida como:

$$Z = \text{HETP} \cdot N \text{ (Z é altura do leito e N é o número de estágios teóricos) (eq. 4.50)}$$

A utilização da equação (4.50) é fundamental visto que é necessário definir na simulação o número de estágios ideais para iniciar a convergência das torres.

O HYSYS[®] no pacote de aminas utiliza uma abordagem específica que permite a simulação de colunas conforme o número de estágios reais. O modelo calcula as eficiências dos componentes (H₂S e CO₂) com base nas informações de dimensão fornecidas e nas condições internas calculadas nas torres. A eficiência desses componentes é função da pressão, temperatura, composição de fases, vazões, propriedades físicas, das dimensões dos recheios e torre, bem como de parâmetros cinéticos e de transferência de massa. Ou seja, quando se utiliza o pacote de aminas no HYSYS[®] é necessário fornecer o número de estágios reais e as dimensões dos mesmos que o modelo baseado em transferência de massa calcula as eficiências dos componentes.

Há basicamente quatro metodologias para se determinar a HETP (Caldas et al., 2003):

1. Através de correlações empíricas, obtidas em estudos de caso específicos e também fornecidas pelos fabricantes de recheios;
2. Uso de modelos de transferência de massa teóricos ou semiteóricos;
3. Extrapolação de dados experimentais, obtidos numa planta piloto, realizando um Scale-up (aumento de escala);
4. Comparação com um sistema similar no qual os dados de eficiência são conhecidos.

Há na literatura aberta registro de mais de 2350 dados de HETP para diversos sistemas (Piche *et al.*, 2002).

Visando determinar o valor do HETP foram consideradas algumas correlações empíricas da literatura.

A Tabela 4.4 contém alguns valores de HETP para alguns sistemas que utilizam recheios estruturados e randômicos (Peters *et al.*, 1991).

Tabela 4.4: Valores sugeridos de HETP (Peters *et al.* (1991))

Tipo de recheio	Área Livre	Área Superficial, m ² /m ³	HETP aprox., m
25-mm Anéis Raschig - Cerâmico	0,73	190	0,6-0,12
25-mm Selas Intalox - Cerâmico	0,78	256	0,5-0,9
25-mm Selas Berl – Cerâmico	0,69	259	0,6-0,9
25-mm Anéis Pall – Plástico	0,90	267	0,4-0,5
25-mm Anéis Pall – Metálico	0,94	207	0,25-0,3
50-mm Norpac [®]	0,94	102	0,45-0,6
50-mm Anéis Highflow [®]	0,93	108	0,4-0,6

Gagliardi *et al.* (1989) sugeriram alguns valores de HETP para sistema com recheios que operam em unidades de geração de hidrogênio (Tabela 4.5).

Tabela 4.5: Valores sugeridos de HETP (Gagliardi *et al.* (1989))

Serviço	Tipo de Recheio	HETP Típico, ft
Absorvedora	1 ½ in. high eff. rings	10
Absorvedora	2 in. high eff. rings	12
Absorvedora	Saddle packing	10-16
Stripper	1 ½ in. high eff. rings	2-3
Stripper	2 in. high eff. rings	3-4
Stripper	Saddle packing	3-6

Strigle et al. (1979) apresentaram dados de HETP para recheios de sela Intalox, conforme Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Valores sugeridos HETP (Strigle et al. 1979)

Tipo de Recheio	HETP Projeto, ft
2 in. Pall Rings	2,32
2 in. Intalox Saddles	2,50
#50 Intalox Metal Packing	2,12
#40 Intalox Metal Packing	1,74
1 ½ in. Pall Rings	1,78
1 ½ in. Intalox Saddles	1,87
#40 Intalox Metal Packing	1,74
#25 Intalox Metal Packing	1,38

Uma das mais simples e antigas regras empíricas diz que $(HETP) = D$ e é claro, no entanto, que esta correlação não pode ser generalizada e serve apenas para torres de pequenos diâmetros (Caldas et al., 2003).

Com o passar dos anos, diversas regras empíricas vêm sendo propostas para prever a eficiência dos recheios. Além disso, valores de HETP são recomendados pelos fabricantes de recheios e têm como base a experiência.

Os dados da planta em questão (fluxo mássico de gás e líquido) não se encontram dentro das faixas propostas na metodologia sugerida por Piche et al. (2002). Sendo assim não fornecem resultados válidos de HETP, conforme verificados na planilha de cálculo do publicada pelo mesmo.

A Tabela 4.7 apresenta um resumo dos valores de HETP encontrados para as torres absorvedora e regeneradora.

Tabela 4.7: Valores de HETP (em m) para o sistema em estudo conforme literatura.

	Absorvedora	Regeneradora
Peters et al. (1991)	0,5 < HETP < 0,9	0,5 < HETP < 0,9
Gagliardi et al. (1989)	4,88	1,8
Strigle et al. (1979)	0,57	0,57

Os valores obtidos apresentam algumas divergências. A Tabela 4.8 apresenta os valores calculados pelos HYSYS[®] de acordo com os dados de processo e das torres da unidade industrial da Refinaria Duque de Caxias (dimensões e tipos de recheios).

Tabela 4.8: Valores de HETP calculados pelo HYSYS[®]

	Diâmetro [m]	Delta P Max [kPa/m]	Inundação Máx. [%]	Correlação (recheio)	HETP [m]	Recheio (tipo)
T-6202	1,62	0,409	70	Robbins	0,578	Selas Intalox (Cerâmica, randômico) 1 ½ in
T-6201	0,991	0,409	70	Robbins	0,499	Selas Intalox (Cerâmica, randômico) 1 ½ in

O HETP é calculado pela correlação de Robbins (“default”) e é válida para fluxo mássico menor que 12,4 kg/m.s² (fluxo mássico do sistema = 5,02 kg/m².s), para valores maiores deve ser utilizada a correlação SLE (Sherwood-Leva-Eckert).

Com os valores de HETP calculados pelo HYSYS[®] é possível obter o número de estágios teóricos, conforme equação 4.44.

O valor de Z é dado para as duas torres (8,28 m e 5,88 m), assim temos:

$$N (T-6201) = 8,28/0,5779 = 14,3 \text{ Estágios Teóricos}$$

$$N (T-6202) = 5,88/0,4986 = 11,8 \text{ Estágios Teóricos}$$

Com as informações anteriormente levantadas e definido o modelo termodinâmico foram realizadas as simulações, cujos resultados são apresentados no capítulo a seguir.

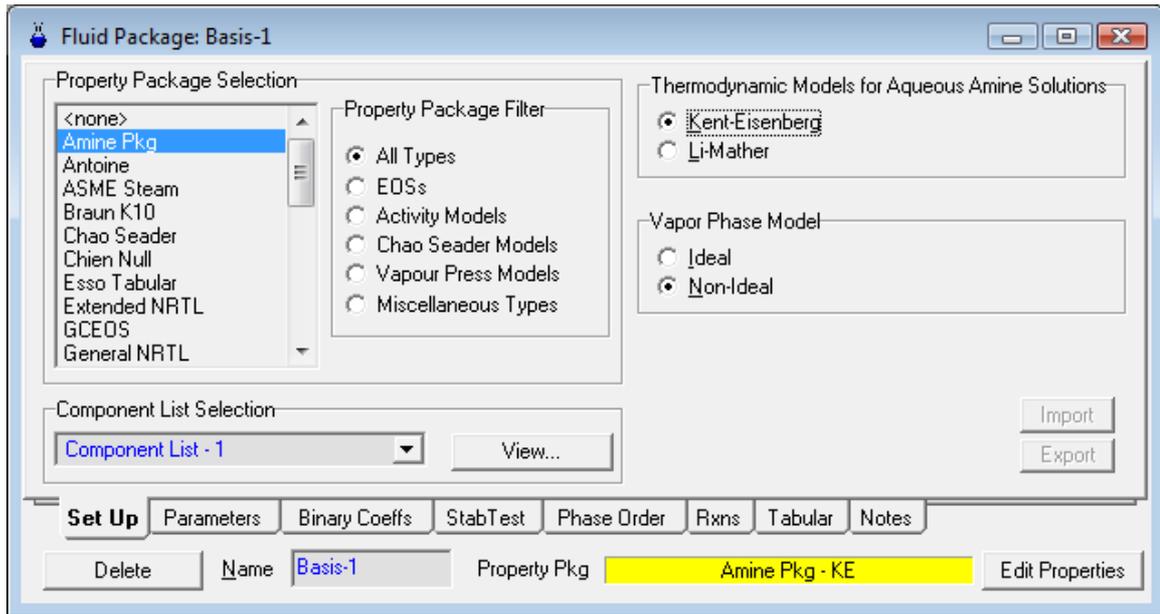


Figura 4.3: Definição do modelo termodinâmico no HYSYS®

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Apresentação do caso base

Nesse capítulo são apresentados os dados das simulações nos modelos contidos no HYSYS®.

Os dados de projeto da unidade de processo são apresentados na Tabela 5.1. Esses dados são obtidos na planta usualmente, em sua operação normal, e servem como caso base de especificação do produto efluente do sistema de absorção com amina.

Tabela 5.1: Dados de projeto da unidade de processo (hidrogênio)

Componente	kmol/h	% molar
H ₂	125,89	94,8
CO	0,45	0,339
CO ₂	0,07	0,053
H ₂ O	0,34	0,256
CH ₄	6,09	4,584
Total	132,84	100

No caso do gás carbônico o projeto original previa uma pureza menor, pois não havia comercialização do mesmo. Alguns anos depois da partida da planta foi instalado um vaso adicional para remoção de condensado e foram realizados ajustes operacionais visando aumentar a pureza desta corrente. Os valores esperados para os componentes estão na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Dados de projeto da unidade de processo (gás carbônico)

Componente	kmol/h	Gás Carbônico	
		(proj. original % vol.)	(proj. modificado % vol.)
H ₂	-	-	5,5 (máx.)
CO	-	-	0,5 (máx.)
CO ₂	43,14	88,9	94 (máx.)
H ₂ O	5,38	11,1	
CH ₄	-	-	0,3 (máx.)
Total	48,52	100	

A alteração de projeto ainda prevê um teor de N₂ + O₂ de 1%.

A unidade foi simulada no Pacote de Aminas considerando os modelos de Kent & Eisenberg e Li-Mather (não ideal) que são os mais apropriados para sistemas envolvendo absorção de gases ácidos (H₂S e CO₂) com amina. Adicionalmente foi realizada uma avaliação utilizando o pacote NRTL sem considerar as reações do sistema e cuja aplicação é amplamente descrita na literatura. A comparação busca ressaltar a importância de se considerar as reações químicas nesses sistemas.

As condições de temperatura, pressão, vazão e configuração do processo utilizadas nas simulações são as mesmas encontradas usualmente na unidade industrial.

5.2. Influência do modelo termodinâmico

As Figuras 5.1, 5.2 e 5.3 apresentam uma comparação da composição molar do hidrogênio e gás carbônico tratados na planta, obtidos na simulação com os três modelos selecionados (Kent & Eisenberg, Li-Mather e NRTL sem reações).

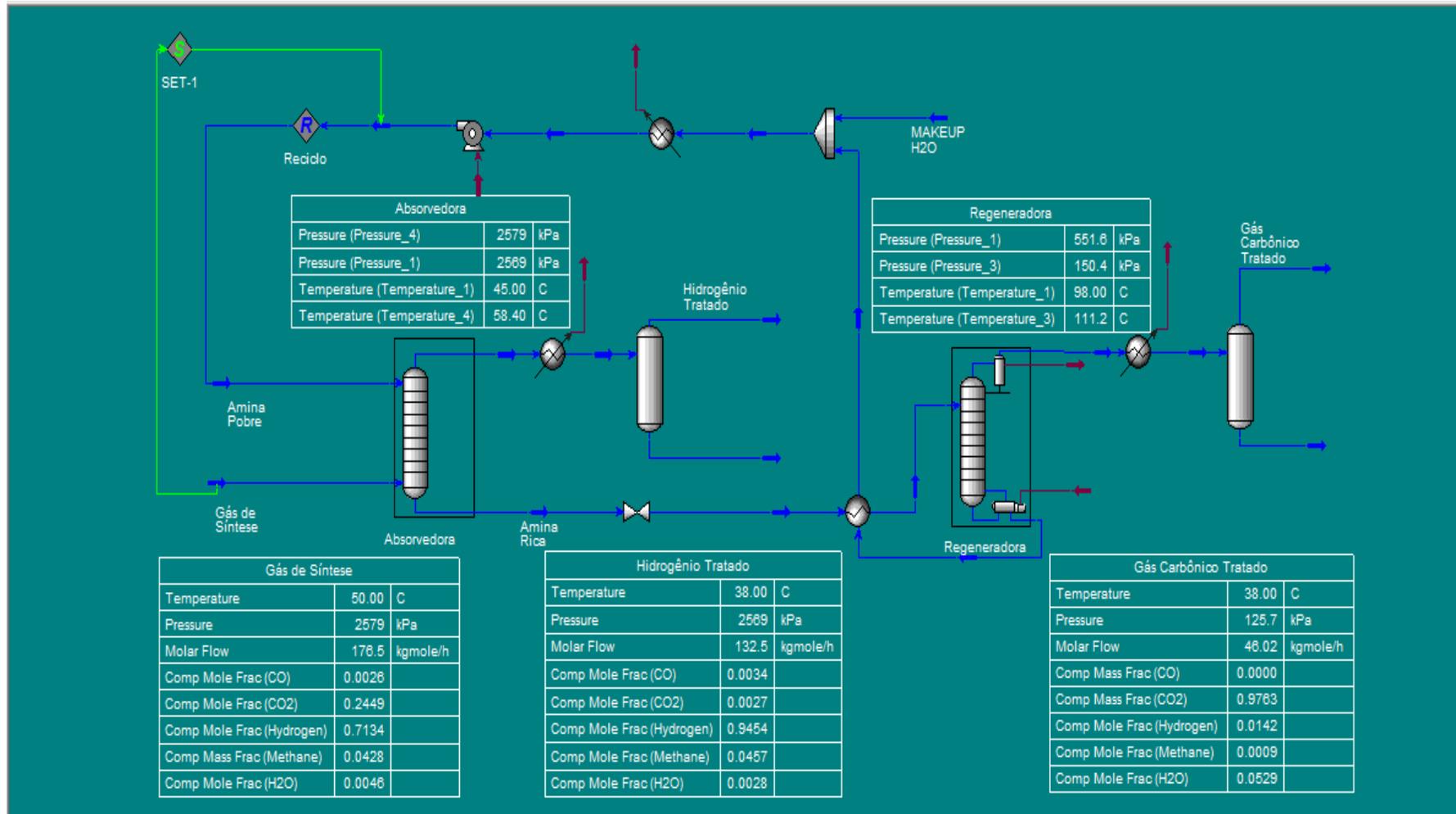


FIGURA 5.1: Valores típicos da planta – caso base (Modelo Kent & Eisenberg)

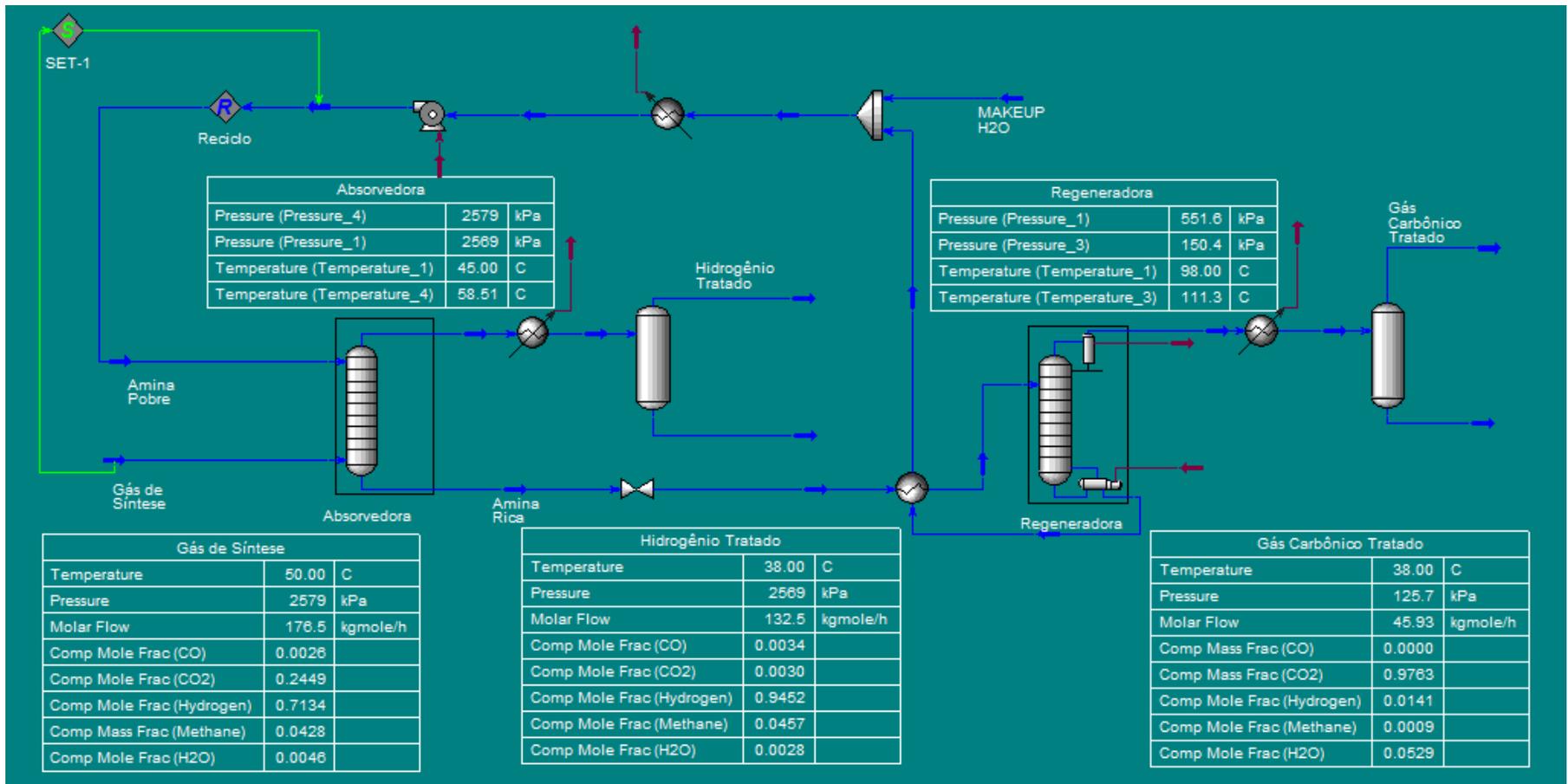


FIGURA 5.2: Valores típicos da planta – caso base (Modelo Li-Mather)

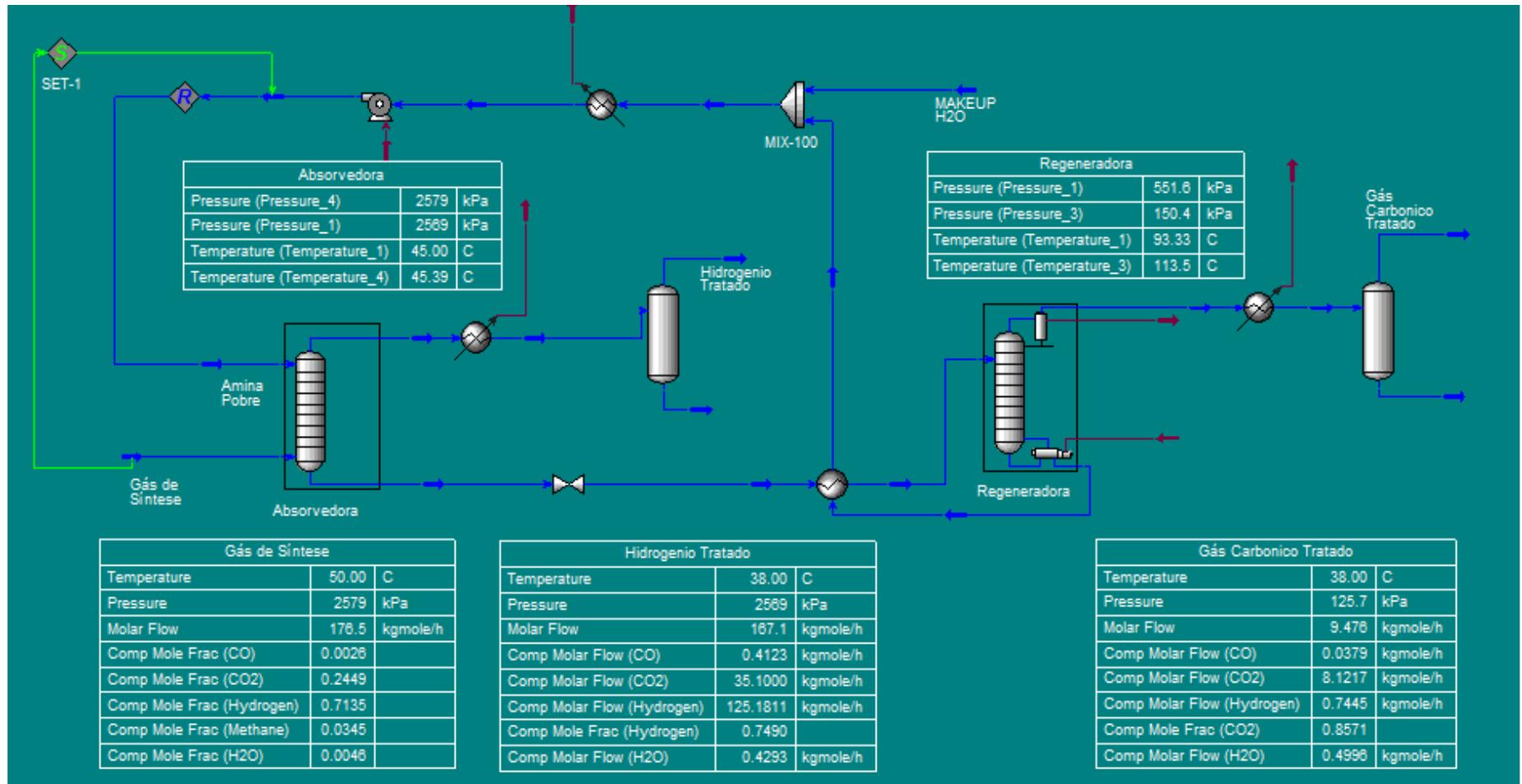


FIGURA 5.3: Valores típicos da planta – caso base (Modelo NRTL Sem Reações)

Os resultados obtidos (Figuras 5.1 a 5.3) demonstram que os modelos Kent e Eisenberg e Li-Mather fornecem valores muito próximos de composição quando comparados entre si. Esse dois modelos são os que fornecem também os dados mais próximos aos da unidade industrial.

O modelo NRTL (sem reações) fornece resultados muito divergentes dos demais, em especial no que diz respeito à vazão e concentração de CO₂, o que mostra a falta de capacidade desse modelo, sem considerar reação química, para descrever os sistemas envolvendo reações de gases ácidos com aminas, conforme descrito na literatura, por exemplo, em Chen et al. (1986) e Barreau et al. (2006). Esse modelo NRTL, no entanto, mostra bons resultados quando utiliza as reações envolvidas no sistema conforme demonstrado por Coelho et al. (2007) na modelagem e simulação do processo de adoçamento e desidratação de gás natural utilizando o Aspen Plus.

5.3. Balanço de Energia x Modelos Termodinâmicos

Em função da demanda considerável de energia tanto nas etapas de absorção e regeneração foi realizada uma comparação do balanço energético dos diferentes modelos.

A Tabela 5.3 mostra uma comparação entre os modelos utilizados no que se refere ao balanço de energia da planta simulada com o caso base.

Tabela 5.3: Balanço de energia por modelo termodinâmico (kJ/h)

	Li Mather	Kent & Eisenberg	NRTL (sem reação)
Q ₁ Resfriador da Amina	- 6.034.671	-5.981.700	-4.736.470
Q ₂ Bomba de Amina	181.446	181.303	193.141
Q ₃ Refervedor Regeneradora	8.577.484	8.578.756	5.096.086
Q ₄ Condensador Regeneradora	-2.537.506	-2.596.631	-511.879
Q ₅ Resfriador de CO ₂	-114.822	-115.554	-23.352
Q ₆ Resfriador de Hidrogênio	-33.257	-33.439	-44.066
Total (kJ/h)	38.675	32.734	-26.540

Observa-se uma proximidade dos valores obtidos entre os modelos Li-Mather e Kent & Eisenberg, como ocorreu na comparação das composições.

As maiores divergências encontradas estão nos condensadores da torre regeneradora e ocorrem também em função das diferenças de composição entre os modelos.

O modelo NRTL (sem reações), que utiliza os coeficientes de atividade considerando o meio eletrolítico, não fornece resultados próximos aos modelos próprios para sistemas com aminas. Essa divergência mostra claramente que a escolha do modelo interfere diretamente nos resultados. Através dos resultados obtidos, os modelos mais indicados para o estudo de uma unidade de aminas são os modelos Kent & Eisenberg e o Li-Mather. Ou seja, é necessário considerar explicitamente as reações químicas existentes no processo.

5.4. Influência da vazão circulante de amina

Foram realizadas avaliações da unidade através das variações na vazão da amina utilizada atualmente (MEA 20 % m/m), utilizando o modelo Li-Mather não ideal.

Uma variável que pode ser manipulada no sistema é a vazão de amina, que tem seu valor típico em 55 m³/h. Utilizando a ferramenta “Case Studies” do Hysys foi analisada a influência da variação (± 5 m³/h) desta vazão na composição dos gases tratados, sendo a concentração mantida constante (20 % m/m).

A vazão de amina circulante de 55 m³/h é utilizada na planta quando operando na vazão máxima de gás para tratamento (132,8 kmol/h). Essa vazão de amina representa a maior vazão de amina da unidade e não é usada normalmente para ajustes de composição, por exemplo, quando se opera a UGH na vazão máxima de gás natural, que é a utilizada no caso base.

A Figura 5.4 mostra que, nessa faixa de operação, o aumento da vazão leva a uma pequena queda de pureza no CO₂ e H₂ tratado devido à alteração do tempo de residência necessário às reações na torre regeneradora.

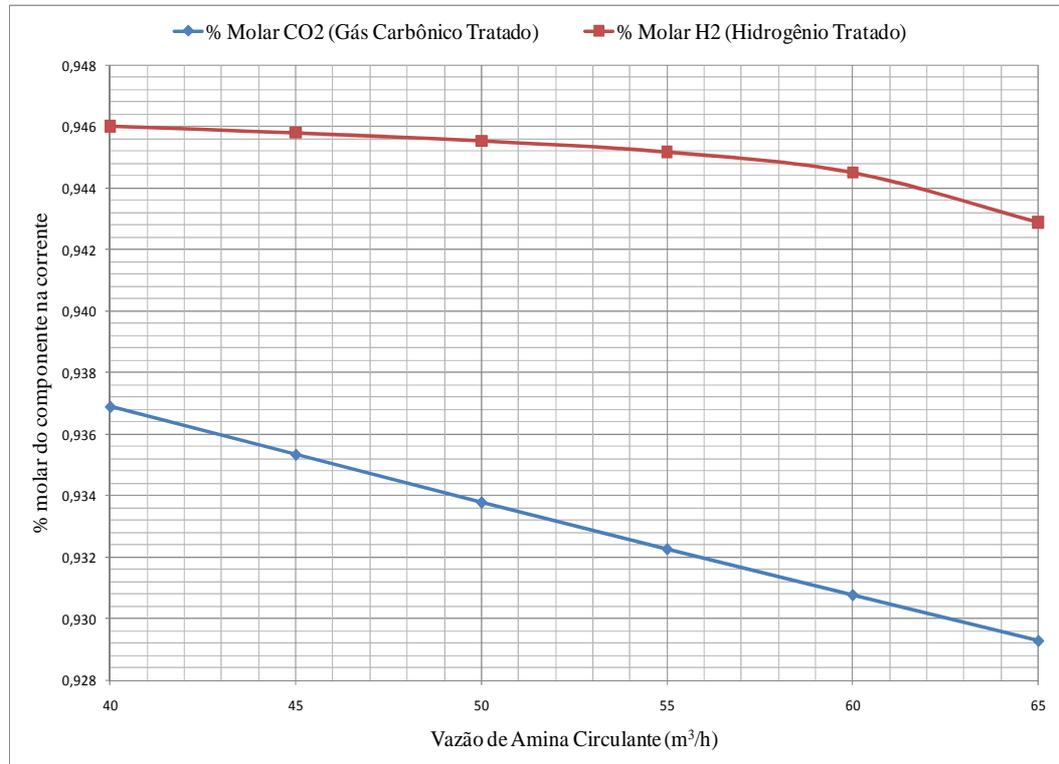


FIGURA 5.4: Concentração de CO₂/H₂ x variação da vazão de amina.

Ambas as correntes apresentam uma pequena variação em suas composições tendo em vista que mantida a vazão de gás para tratamento fixa no seu valor máximo, não se observam alterações relevantes ao se variar a vazão de amina para a absorvedora. Um ponto que deve ser destacado é que vazões maiores tendem a elevar o consumo de energia e o arraste físico de solução junto com a corrente de gás carbônico tratado.

Isso é observado em vários resultados presentes na literatura. Sohbi et al. (2007) mostraram que, na simulação de um planta para remoção de H₂S de gás natural, a vazão de amina tem pouca influência para algumas aminas (MDEA e MEA) e suas misturas, em determinadas faixas de vazão e concentração. Lee et al. (2008) mostraram resultados de planta piloto onde também se observa um aumento na recuperação de CO₂ com o aumento da vazão de circulação, porém para algumas aminas, inclusive a MEA, observa-se que em determinadas faixas de vazões não se obtém ganhos significativos na recuperação de CO₂. Isso ocorre porque nessas condições trabalha-se próximo a condição de equilíbrio e o aumento da circulação não aumenta a recuperação de CO₂, apenas contribui para aumentar o dispêndio de energia, o processo corrosivo e os custos operacionais.

5.5. Influência da temperatura de topo da absorvedora

A Figura 5.5 mostra que um aumento da temperatura do topo da torre absorvedora leva a um aumento muito discreto na pureza do hidrogênio tratado. Esse aumento está de acordo com o aumento das taxas de reação que ocorrem em temperaturas maiores. Oi (2007) apresentou resultados similares ao avaliar o aumento da temperatura na absorvedora sobre a recuperação de CO_2 .

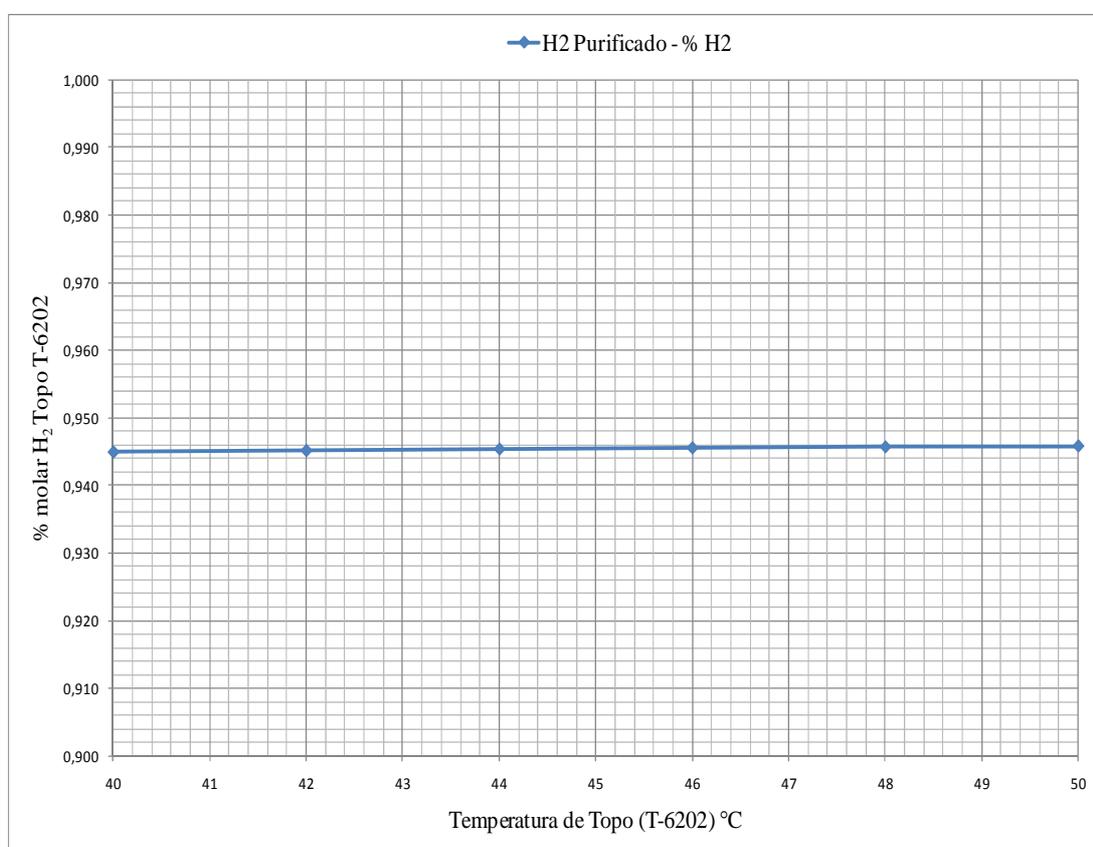


FIGURA 5.5: % H₂ no gás tratado x variação da temperatura de topo da absorvedora.

5.6. Influência da vazão de amina circulante na perda de água

Os resultados da Figura 5.6 mostram que as perdas de água aumentam até a vazão de amina circulante de 55 m³/h e a partir desse valor observa-se uma redução na perda da ordem de 1 % quando a vazão circulante é 65 m³/h.

Sohbi et al. (2007) mostraram que a relação entre essas variáveis, apesar de não ser linear, é de aumento da perda de água com o aumento da circulação de amina, com uma tendência assintótica. O que se observa na Figura 5.6 está de acordo com essa referência.

A perda de água no processo sofre influência direta da vazão de circulação de amina, conforme observado por Sohbi et al. (2007) utilizando o HYSYS. Essa avaliação é importante, pois acarreta em custos devido à maior necessidade de reposição de água.

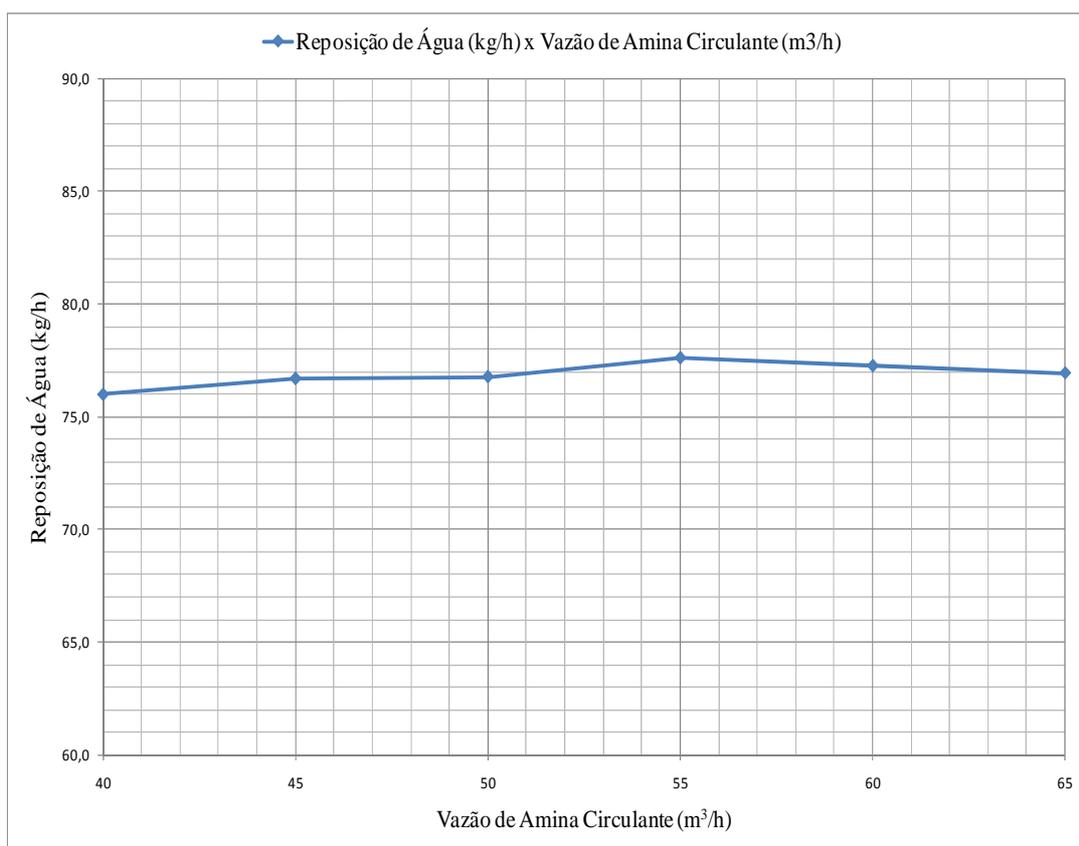


FIGURA 5.6: Reposição de água x variação da vazão de amina.

5.7. Influência do tipo e concentração de amina

Visando avaliar o impacto do uso de outras aminas na planta existente foi realizada uma avaliação dessa alteração na composição do hidrogênio tratado.

As aminas avaliadas foram DIPA (20 %), DGA (55 %), MDEA (40 %) e a mistura MEA+MDEA (15 % m/m de cada uma).

As concentrações utilizadas seguem as recomendadas para uso no HYSYS[®] conforme manual do software. As demais condições de processo (temperatura, pressão e vazões) foram mantidas constantes. Essa análise é similar a que foi realizada por Sohbi et al. (2007) e mostra a influência da mudança da amina utilizada na pureza do gás tratado na planta utilizando o HYSYS[®] com o Pacote de Aminas.

Foram simulados cinco cenários de vazão de amina para cada uma das aminas escolhidas visando analisar a influência dessa alteração na concentração de hidrogênio no gás tratado pela unidade.

A Figura 5.7 mostra os resultados da composição da corrente de H₂ tratado (% base molar) variando as vazões das aminas DIPA, DGA, MDEA e MEA/MDEA. Não se utilizou a DEA visto que esta não é a melhor opção para remoção de CO₂ e sim de H₂S.

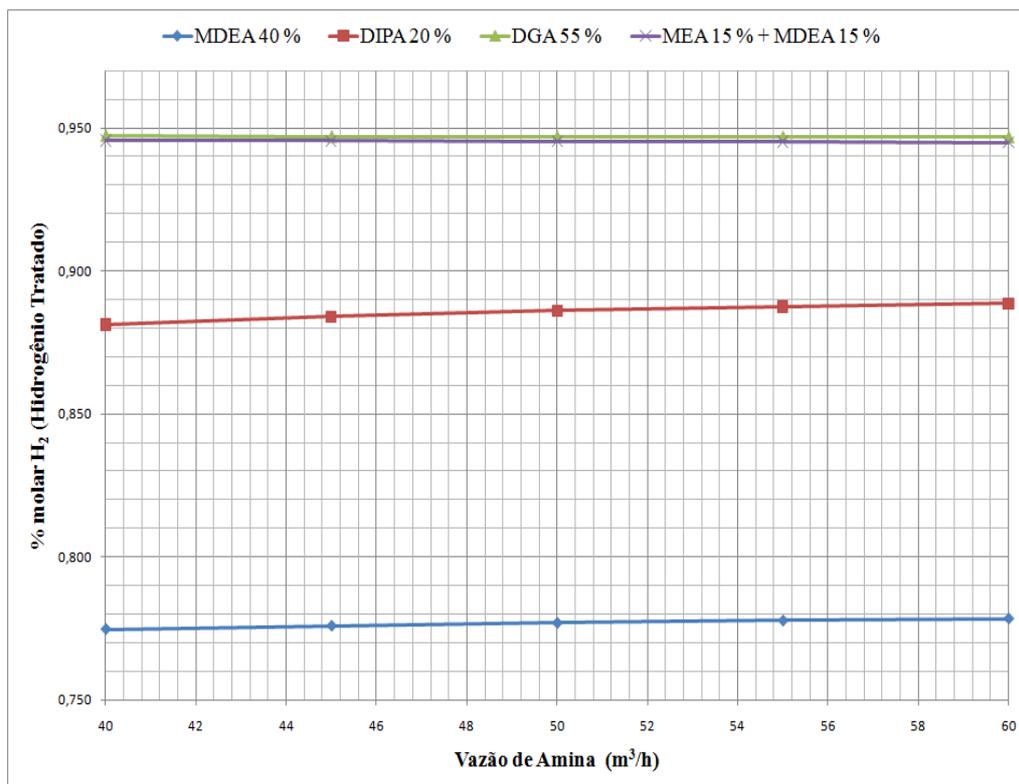


FIGURA 5.7: % molar de H₂ (H₂ Tratado) x vazão de amina (m³/h)

Observa-se que a pureza do hidrogênio tratado cai com a utilização de outras aminas com a mesma concentração da utilizada como caso base (MEA 20 %), sendo os maiores valores de concentração de hidrogênio obtidos com a DGA 55 % e a mistura MDEA+MEA 15 % cada.

Mofarahi et al. (2008) mostraram comparativamente que soluções de DGA apresentam desempenho equivalente ao das soluções de MEA, porém utilizando vazões de circulação bem menores, o que do ponto de vista energético é interessante. Esse trabalho também aponta que algumas aminas (ex. MEA 30 % e DGA 70 %) não apresentam alterações significativas nas taxas de absorção com o aumento da vazão circulante, conforme observado também nas simulações.

Os melhores resultados em termos de pureza do hidrogênio tratado em ordem decrescente, conforme Figura 5.7, foram obtidos com as seguintes soluções: DGA 55 %, MEA 15%/MDEA 15%, DIPA 20 % e MDEA 40 %.

As misturas de MDEA/MEA mostraram um desempenho acima do obtido com o uso das aminas puras. Nas faixas de vazão circulante consideradas observa-se que o aumento da vazão mostra uma maior recuperação de CO₂ quando se usa MDEA 40 % e DIPA 20 %. Isso indica que

há possibilidade de se obter melhores recuperações desde que seja possível utilizar vazões maiores. No caso das soluções de DGA 55 % e MEA 15%/MDEA 15% o comportamento é similar ao observado na solução de MEA 20 %, havendo uma pequena redução na pureza do gás tratado com o aumento da vazão circulante de amina. Mofarahi et al. (2008) e Lee et al. (2008) mostraram na avaliação das aminas que em determinadas faixas de vazão não se observa um aumento considerável na recuperação de CO₂.

Os resultados das simulações mostraram apenas o desempenho do sistema em termos de qualidade do gás tratado, cabe também uma avaliação quanto aos custos e ganhos com a redução dos processos corrosivos para decidir qual é a melhor opção. Em termos de custos, Kohl et al. (1985) mostraram que a DGA custa cerca de 75 % a mais que a MEA e que MDEA custa mais de 200 % que a MEA. Os custos da DEA e TEA são equivalentes. Sendo assim esses aspectos devem ser considerados na decisão de qual é a melhor solução a ser aplicada.

O balanço de energia foi realizado para um dos casos em que se obteve a maior pureza no hidrogênio tratado, ou seja, MEA 15 % / MDEA 15 %.

A Tabela 5.4 mostra um consumo de energia 51 % menor quando comparado ao caso base (MEA 20 %), o que representa uma oportunidade de redução de consumo de energia e de utilidades considerável. Mofarahi et al. (2008) mostraram em seu estudo comparativo resultado similar, sendo a mistura MEA/MDEA menos dispendiosa em termos de energia que a MEA isoladamente.

Tabela 5.4: Balanço de energia no caso MEA 15 % / MDEA 15 %

	Li Mather
Q ₁ Resfriador da Amina	- 5.563.000
Q ₂ Bomba de Amina	179.600
Q ₃ Refervedor Regeneradora	8.576.000
Q ₄ Condensador Regeneradora	-3.027.000
Q ₅ Resfriador de CO ₂	-114.100
Q ₆ Resfriador de Hidrogênio	-31.720
Total (kJ/h)	19.780

5.8. Avaliação da influência do resfriador de amina na qualidade do hidrogênio tratado

O impacto do desempenho de equipamentos na especificação das correntes tratadas pode ser avaliado com o uso do simulador de processo.

Um aspecto frequente de preocupação ao longo da campanha das unidades é a perda de eficiência de troca térmica, por problemas relacionadas à redução de área por acúmulo de sujeira e indisponibilidade parcial e/ou total dos mesmos por problemas relacionados a corrosão.

Essa avaliação utilizando simulador é muito útil, pois fornece informações importantes do desempenho da planta para uma situação que pode ocorrer ao longo da campanha. Sendo assim pode-se avaliar o momento mais propício para que se realize uma intervenção visando restabelecer as condições típicas da planta, baseada em informações tecnicamente consistentes.

Nesse cenário avaliou-se a variação na carga térmica do resfriador de amina e a consequente variação da temperatura de topo da torre absorvedora.

A Figura 5.8 mostra que um aumento na temperatura de amina pobre na saída dos trocadores que resfriam o solvente para a torre absorvedora tem um impacto positivo na pureza do gás efluente do tratamento. Um aumento da temperatura da torre absorvedora favorece as reações de equilíbrio no topo da coluna e reduz o teor do contaminante ácido (CO_2) no produto tratado.

Com as demais variáveis mantidas constantes não se observam alterações significativas na qualidade do CO_2 tratado, apenas um discreto aumento na vazão molar da corrente de CO_2 , o que está de acordo com Oi (2007) e Rosa (2008).

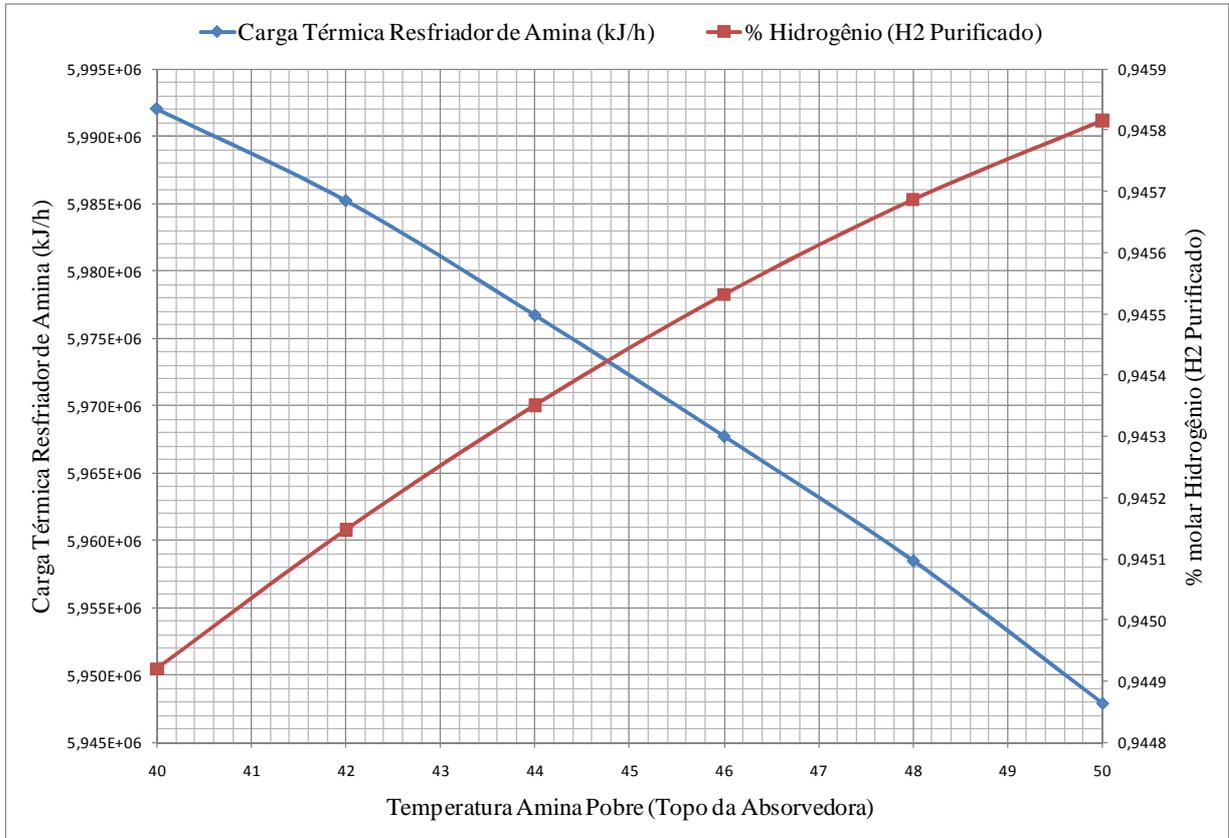


FIGURA 5.8: Influência do desempenho do resfriador de amina na absorvedora

5.9. Avaliação da variação da temperatura de entrada da amina rica na torre regeneradora

A temperatura de entrada de amina rica na torre regeneradora tem influência em duas variáveis importantes: a temperatura da amina pobre efluente do fundo da torre regeneradora que troca calor com esta corrente de entrada na torre e a carga térmica do condensador de topo.

Visando avaliar a influência da variação da temperatura de entrada dessa corrente na torre regeneradora foram simulados os casos que constam na Figura 5.9.

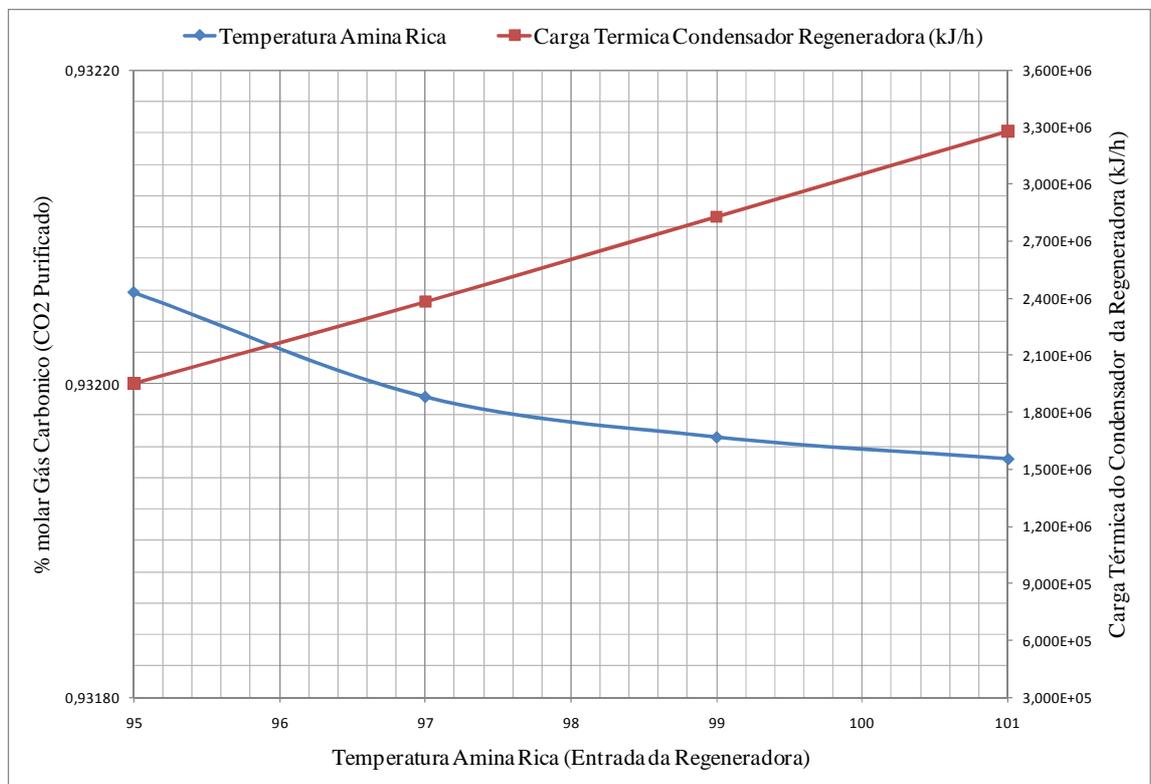


FIGURA 5.9: Influência da temperatura de entrada da amina rica na regeneradora

Os resultados das simulações mostram que um aumento na temperatura da corrente de entrada da torre aumenta a carga térmica dos condensadores de topo visto que essa corrente entra no topo da torre. O impacto dessa variação na especificação do gás carbônico tratado que sai pelo topo da torre é praticamente inexistente para a faixa de temperatura considerada.

Nesse ponto cabe ressaltar que minimizar as temperaturas de operação da regeneradora é uma boa forma de reduzir a degradação térmica da amina e as taxas de corrosão da torre regeneradora.

6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O tratamento de correntes que contém contaminantes como água, H_2S e/ou CO_2 é largamente utilizado em diversos segmentos da indústria, em especial na área de petróleo e gás. Esse assunto, embora bastante abordado na literatura, é ainda carente de estudo. Por um lado, o sistema é bastante complicado de descrever com exatidão entre outros motivos pelo fato de envolverem reações químicas e pela presença de eletrólitos. Há vários trabalhos que mostram a modelagem termodinâmica envolvida no processo. Mas poucos trabalhos apresentam comparações de dados de simuladores com dados de planta industrial.

O uso de simuladores de processo comerciais nessa área é bem restrito e em geral os pacotes de aminas estão disponíveis apenas nas versões mais completas e com custos mais elevados, sendo seu uso e domínio relativamente pequenos.

Os resultados obtidos com o pacote de aminas do HYSYS[®] (Li-Mather e Kent-Eisenberg - fase vapor não ideal) mostraram-se muito próximos aos obtidos na unidade industrial que foi simulada nessa dissertação de mestrado.

Já quando se usa o modelo NRTL (sem reações) os resultados (pureza e vazões) são muito diferentes dos dados industriais, o que está de acordo com a literatura visto que esse é um sistema governado pelas reações químicas envolvidas no processo e não é perfeitamente descrito por esse modelo.

O simulador mostrou-se como uma forma muito útil para avaliação e otimização de plantas existentes, bem como no projeto de novas. Isso pode ser visto nas avaliações que foram realizadas nessa dissertação, tais como alterações nas vazões, tipo e concentrações de amina circulante, bem como nas alterações realizadas na carga térmica do resfriador de amina.

A dissertação envolveu não só a utilização pura e simples do simulador, mas também realizou uma revisão dos pacotes termodinâmicos utilizados nas simulações de unidades com aminas. O conhecimento e uso do modelo mais apropriado são fundamentais para obtenção de bons resultados, como ficou demonstrado. Além disso, conhecer detalhadamente os modelos termodinâmicos disponíveis é fundamental para o uso correto do simulador, bem como da interpretação dos dados obtidos.

Esse ponto é essencial visto que a facilidade de manuseio e a velocidade de execução dos cálculos levam os usuários a não se preocuparem com a correta definição do modelo a ser utilizado, o que pode acarretar numa falta de capacidade de análise dos resultados obtidos.

Os resultados obtidos mostraram que há uma economia de energia quando se utiliza uma mistura de MDEA+MEA (15 % para cada uma), além de se obter um gás tratado com maior concentração de hidrogênio. Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura e servem como sugestão de uma otimização da unidade industrial.

Outro aspecto importante explorado nesse trabalho foi a avaliação do uso de outras aminas observando o impacto na composição do gás tratado. O que se observou é que em alguns casos não houve melhora ou esta foi imperceptível, como por exemplo, no caso da DIPA 20 % e MDEA 40 %. Os melhores resultados em termos de pureza do hidrogênio tratado em ordem decrescente foram obtidos com as seguintes soluções: MEA 15%/MDEA 15%, DGA 55 %, DIPA 20 % e MDEA 40 %.

A influência da variação das condições operacionais da planta industrial na composição do gás tratado também foi avaliada. O que se observou foi que no caso da vazão de amina circulante sua variação tem um impacto pequeno na composição dos gases tratados e na perda de água da unidade. O mesmo se observou na variação da temperatura de topo da regeneradora.

Como pontos de oportunidade de desenvolvimento futuro pode-se citar:

1. Simular a planta com outros recheios e/ou pratos utilizando as condições que forneceram melhores resultados em termos de consumo energético e qualidade. O objetivo é buscar melhores alternativas de operação da planta visando manter e/ou melhorar a qualidade dos produtos com um menor consumo energético, menor perda de carga nas torres (menores pressões e temperaturas de operação) e melhor fracionamento. A avaliação utilizando simulador é mais rápida, permite cobrir vários cenários e pode ser comparada com o caso base da unidade utilizado nessa dissertação de mestrado.

2. Introdução no HYSYS[®] de reações para esses sistemas (CO₂/Aminas) utilizando componentes hipotéticos como sendo o produto da reação da amina com o CO₂, em conjunto com dados de equilíbrio e o modelo NRTL (meio eletrolítico) e comparação desses resultados com os fornecidos pelos modelos de Li-Mather e Kent&Eisenberg. Essa abordagem foi utilizada por Barbosa (2004), mas não com um simulador comercial. Essa proposta serve como uma alternativa de uso dos simuladores, caso não se disponha da versão completa com o pacote de aminas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Baghli, N.A., Yesavage, M., Pruess, S. A., Selim, S. “A rate-based model for the design of gas absorbers for the removal of CO₂ and H₂S using aqueous solutions of MEA and DEA” *Fluid Phase Equilibria* **2001**, 185, 31–43.
- Aroua, M.K., Benamor, A. “Modeling of CO₂ solubility and carbamate concentration in DEA, MDEA and their mixtures using the Deshmukh–Mather model” *Fluid Phase Equilibria* **2005**, 231, 150–162.
- Astarita, G., Savage, D.W., Bisio, A. “Gas treating with chemical solvents”. New York: Wiley, **1983**, 1-128, 144-153, 201-228, 389-404, 446-464.
- Austgen, D. M., Rochelle, G.T., Peng, X., Chen, C. C. “Model of vapour liquid equilibria for aqueous gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation”. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1989**, 28, 1060.
- Barbosa, L. C. “Uma abordagem de equilíbrio para absorção de CO₂ e H₂S em soluções aquosas de etanolaminas”. Dissertação de Mestrado, **2004**, EQ-UFRJ, Rio de Janeiro/RJ.
- Barreau, A., Bouhelec Le Blanchon, E., Habchi, K. N., Tousni, K. N. H., Mogni, P., Lecomte, F. “Absorption of H₂S and CO₂ in Alkanolamine Aqueous Solution: Experimental Data and Modeling with the Electrolyte-NRTL Model” *Oil & Gas Science and Technology* **2006**, 61, 3, 345-361.
- Barros, A.A.C. “Desenvolvimento de modelo de estágios de não equilíbrio e proposição de correlações de eficiência para os processos de destilação convencional e extrativa”. Tese de Doutorado, **1997**, UNICAMP, Campinas/SP.

- Barth, D., C. Tondre, C., J.-J. Delpuech, J.J. “Kinetics and mechanisms of the reactions of carbon dioxide with alkanolamines: A discussion concerning the cases of MDEA and MEA” *Chem. Eng. Sci.* **1984**, 39, 12, 1753-1757.
- Benamor, A., Aroua, M., K., Haji-Sulaiman, M.K. “Analysis of equilibrium data of CO₂ in aqueous solutions of DEA, MDEA and their mixtures using the modified Kent Eisenberg model” *Trans IChemE.* **1998**, 76, Part A.
- Blauwhoff, P. M. M., Versteeg, G. F., Van Swaaij, W. P. M. “A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions” *Chemical Engineering Science* **1984**, 39, 2, 205-225.
- Bolhar-Nordenkamp, M., Freidl, A., Koss, U., Tork, T. “Modeling selective H₂S absorption and desorption in an aqueous MDEA-solution using a rate-based non-equilibrium approach” *Chemical Engineering and Processing* **2004**, 43, 701–715.
- Bullin, J. A., Polasek, J. “Selective absorption using amines” Bryan Research and Engineering Inc. - Technical Papers **2006**, Texas.
- Caldas, J. N., Lacerda, A. I., Veloso, E., Paschoal, L.C. M. “Internos de Torres: Pratos e Recheios”. Rio de Janeiro: Ed. UERJ, **2003**, 466 p.
- Chakma, A., Mehrotra, A.K., Nielsen, B. “Comparison of chemical solvents for mitigating CO₂ emissions from coal-fired power plants” *Heat Recovery Systems & CHP* **1995**, 15, 2, 231-240.
- Chen, C.C., Evans, L. B. “A local composition model for excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems” *AICHE J.* **1986**, 32, 444.
- Chunxi, L., Furst, W. “Representation of CO₂ and H₂S in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state” *Chem. Eng. Sci.* **2000**, 55, 588.

- Clegg, S. L., Pitzer, K. S. "Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: Generalized equations for symmetrical electrolytes" *Journal of Physical Chemistry* **1992**, 96, 3513-3520.
- Coelho, A.M., Moraes, E.B., Maciel, M.R.W. "Modelagem e simulação dos processos de adoçamento e desidratação de gás natural" *4° PDPETRO* **2007**, Campinas.
- Danckwerts, P.V. "The reaction of CO₂ with ethanolamines" *Chem. Eng. Sci.* **1979**, 34, 443-446.
- Danckwerts, P. V., McNeil, K.M. "The absorption of carbon dioxide into aqueous amine solutions and the effects of catalysis" *Chem. Eng.* **1967**, 45, 32.
- Dave, N., Do, T., Puxty, R., Feron, P.H.M., Atalla, M.I. "CO₂ capture by aqueous amines and aqueous ammonia – A Comparison" *Energy Procedia* **2009**, 1, 949–954.
- Deshmukh, R.D., Mather, A.E. "A mathematical model for equilibrium solubility of hydrogen sulfide and carbon dioxide in aqueous alkanolamine solutions" *Chem. Eng. Sci.* **1981**, 36, 355–362.
- Desideri, U., Paolucci, A., "Performance modeling of a carbon dioxide removal system for power plants" *Energy Conversion & Management* **1999**, 40, 1899-1915.
- Douglas, P.L., Croiset, E., Backham, L., Alie, C. "Simulation of CO₂ capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method" *Energy Conversion and Management* **2005**, 46, 475–487.
- Fan, M., Yang H., Gupta, R., "Progress in carbon dioxide separation and capture: A review" *Journal of Environmental Sciences* **2008**, 20, 14–27.
- Feron, P.H.M., Versteeg, G. F., Mohammad, R.M., Schneiders, L.H.J., Niederer, J.P.M., "CO₂ capture from power plants Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine" *International Journal of Greenhouse Gas Control I* **2007**, 37-46

- Freni, S., Cavallaro, S., Donato, S., Chiodo, V., Vita, A. "Experimental Evaluation on the CO₂ Separation Process Supported by Polymeric Membranes" *Materials Letters* **2004**, 58, 1865-1872.
- Furst, W., Renon, H. "Representation of excess properties of electrolyte solutions using a new equation of state". *AICHE J.* **1993**, 39, 335.
- Gagliardi, C. R., Smith, D. D., and Wang, S. I. "Strategies to Improve MEA CO₂-Removal Detailed at Louisiana Ammonia Plant" *Oil and Gas J.* **1989**, 44-49.
- Gomez, C., Borio, D. O., Schbib, N. B. "Simulation of an industrial packed column for reactive absorption of CO₂" *Latin American Applied Research* **2003**, pp 201-205.
- Gorak A., G. Wozny G. and L. Jeromin, "Industrial application of the rate-based approach for multicomponent distillation simulation" *Proc. 4th World Congress in Chemical Engineering* **1991**, Karlsruhe, Germany.
- Haji-Sulaiman, M. Z., Ramasamy, K., Aroua, M. K. "Modeling of carbon dioxide absorption in aqueous solutions of AMP and MDEA and their blends using Aspenplus" *Separation and Purification Technology* **2002**, 29, 153-162.
- Hessen, E. T., Haug-Warberg, T. Svendsen, H. F. "Thermodynamic models for CO₂-H₂O-alkanolamine systems, a discussion" *Energy Procedia* **2009**, 1, 971-978.
- Huttenhuis, P.J.G., Agrawal, N.J., Hogendoorn, J.A., Versteeg, G.F. "Gas solubility of H₂S and CO₂ in aqueous solutions of N-methyldiethanolamine" *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2007**, 55, 122-134.

Hu, W., Chakma, A. "Modelling of equilibrium solubility of CO₂ and H₂S in aqueous amino methyl propanol (AMP) Solutions" *Chem. Eng. Commun* **1990**, 94, 53–61.

HYSYS[®] Version 3.2, Tutorials and Applications, HYPROTECH, **2002**.

Jobson, M., Patil, P. "Simplified Model for Reactive Absorption Processes" *Computer Aided Chemical Engineering* **2004**, 18, 457-462.

Joong O. K., Choi J. W., Cho, C. K., Lee, S. S., Shim, G. J., Hwang, R. H., Park, W. S. "Removal of carbon dioxide by absorption into blended amines: kinetics of absorption into aqueous AMP/HMDA, AMP/MDEA, and AMP/piperazine solutions" *Green Chem.* **2007**, 9, 594–598.

Kent, R. L., Eisenberg, B. "Better data for amine treating" *Hydrocarbon Process.* **1976**, 55, 87.

Kenig, Y.E., Gorak, A., Muller, I., Kucka, L. "On the modelling and simulation of sour gas absorption by aqueous amine solution" *Chemical Engineering Science* **2003**, 58, 3571 – 3578.

Kim, S., Kim, H-T. "Aspen simulation of CO₂ absorption system with various amine solutions" *Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **2004**, 49, 1, 251-252.

Kim, Y.S., Yang, S.M. "Absorption of carbon dioxide through hollow fiber membranes using various aqueous absorbents" *Separation and Purification Technology* **2000**, 21, 101-109.

Kohl, A. L., Riesenfeld, F.C. "Gas Purification". Houston, Gulf Publishing Co, 4th Edition, **1985**.

Kontogeorgis, G. M., Gabrielsen, J., Michelsen, M. L. Stenby, E. H. "A Model for estimating CO₂ solubility in aqueous alkanolamines" *Ind. Eng. Chem.* **2005**, 44, 3348-3354.

- Kooijman H. A., Taylor, R. "ChemSep-Another software package for the computer simulation of multicomponent separation processes" *CACHE News* **1992**, 35, 1-9.
- Krishnamurthy, R., Taylor, R. "A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes. Part III: the influence of unequal component efficiencies in process design problems" *AIChE J.* **1985**, 31, 1973-1985.
- Kritiphat, W., Tontiwachwuthikul, P. "New modified Kent- model for predicting carbon dioxide solubility in aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) solutions" *Chem. Eng. Commun.* **1996**, 144, 77-83.
- Lao, M., Kingsley, J. P., Krishnamurthy, R., Taylor, R. "A nonequilibrium stage model of multicomponent separation processes. VI: simulation of liquid-liquid extraction" *Comp. Chem. Comm.* **1989**, 86, 73-89.
- Lee, Y., Noble, R. D., Yeom, B.Y., Park, Y.I., Lee, K.H. "Analysis of CO₂ removal by hollow fiber membrane contactors" *Journal of Membrane Science* **2001**, 194, 57-67.
- Lee, S., Maken, S., Park, J., Song, H., Park, J.J., Shim, J., Kim, J., Eum, H., "A study on the carbon dioxide recovery from 2 ton-CO₂/day pilot plant at LNG based power plant" *Fuel* **2008**, 87, 1734-1739.
- Leye, L.D., Froment, G.F. "Rigorous Simulation and Design of Columns for Gas Absorption and Chemical Reaction" *Computers & Chemical Engineering* **1986**, 10, 493-504.
- Li Y.G., Mather A.E. "Correlation and prediction of the solubility of carbon dioxide in a mixed alkanolamine solution" *Industrial and Engineering Chemistry Research* **1994**, 33, 2006-2015.
- Li, K., Teo, W. K. "Use of Permeation and Absorption Methods for CO₂ Removal in Hollow Fibre Membrane Modules" *Separation and Purification Technology* **1998**, 13, 79-88.

- Mackenzie, D. H., Prambil, F.C., Daniels, C.A., Bullin, J. A. "Design and operation of a selective sweetening plant using MDEA" *Energy Progress* **1987**, 31-36.
- Mavroudi, M., Kaldis, S. P., Sakellaropoulos. G. P. "Reduction of CO₂ Emissions by a Membrane Contacting Process" *Fuel* **2003**, 82, 2153-2159.
- McNulty, K. J., S. G. Chatterjee. "Simulation of atmospheric crude towers including packed bed pump-around zones using a rate-based simulator". *The Institution of Chemical Engineers Symp.* **1992**, 329-344.
- Meisen, A., Dawodu, O. F. "Solubility of carbon dioxide in aqueous mixtures of alkanolamines" *J. Chem. Eng. Data* **1994**, 39, 548-552.
- Mirzaei, S., Aliabad, Z. "Removal of CO₂ and H₂S using aqueous alkanolamine solutions" *Engineering and Technology* **2009**, 37, 194-203.
- Mofarahi, M., Khojasteh, Y., Khaledi, H., Farahnak, A. "Design of CO₂ absorption plant for recovery of CO₂ from flue gases of gas turbine" *Energy* **2008**, 33, 1311– 1319.
- Mohamadbegy, K., Bazmi, M., Behradi, R., Bineshi, R. "Amine absorption column design using transfer rate simulation" *Petroleum & Coal* **2005**, 47, 2, 39-46.
- Park, K.Y, Kang, T. W. "Computer simulation of H₂S and CO₂ absorption process" *Korean J. of Chem. Eng.* **1995**, 12, 29-35.
- Piché, S. et al. "Prediction of HETP for randomly packed towers operation: integration of aqueous and non-aqueous mass transfer characteristics into one consistent correlation" *Separation and Purification Technology*, **2003**, v. 33, p. 145-162.
- Perry, R. H., Green, D. W. "Chemical Engineers Handbook". 7th. Edition. New York: McGraw-Hill, **1997**.

- Peters, M.S., Timmerhaus, K.D. "Plant Design and economics for chemical engineers" 4th Ed., Mc Graw Hill, New York, **1991**, p. 690.
- Pintola, T., Tontiwachwuthikult, P., Meisen, A. "Simulation of pilot plant and industrial CO₂-MEA absorbers" *Gas Separation & Purification* **1993**, 7, 47-52.
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R.N., Azevedo. "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria". USA, 2nd, Ed, Prentice-Hall, **1986**.
- Rangwala, H. A. "Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions Using Hollow Fiber Membrane Contactors" *Journal of Membrane Science* **1996**, 112, 229- 240.
- Rascol, E., Meyer, M., Prevost, M. "Simulation and parameter sensitivity analysis of acid gas absorption into mixed alkanolamine solutions", *Computers Chemical Engineering* **1996**, 20, 1401-1406.
- Rochelle, T.G., Posey, L.M., Tapperson, K.G. "A simple model for prediction of acid gas solubilities in alkanolamines" *Gas. Sep. Purif* **1996**, 10, 3, 181-186.
- Rosa, C. A. R. "Curso de Tratamentos Convencionais de Derivados de Petróleo", Sandetch, **2008**.
- Seader, J. D., Henley, E. J. "*Separation Process Principles*" New York, Wiley and Sons, **1998**.
- Sidi-Boumedine, R., Horstmann, S., Fischer, K., Provost, E., Furst, W., Gmehling, J. "Experimental determinations of hydrogen sulfide solubility data in aqueous alkanolamine solutions" *Fluid Phase Equilibria* **2004a**, 218, 149-155.
- Sivasubramanian, M. S., Boston, J.F. "The heat and mass transfer rate-based approach for modeling multicomponent separation processes" *Computer Applications in Chemical Engineering* **1990**, 331-336.

- Sohbi, B., Meakaff, M. Emtir M., Elgarni, M. “The Using of Mixing Amines in an Industrial Gas Sweetening Plant” *World Academy of Science, Engineering and Technology* **2007**, 301-305.
- Souza, M.M.V.M. Tecnologia do Hidrogênio, Rio de Janeiro, Ed. Synegia: FAPERJ, **2009**.
- Stephen K. “What we can do with carbon dioxide?” *Chemical Engineering News* **2007**, 85, 18, 11-17.
- Strigle, R. F., Rukovena, F. *Chem. Eng. Prog* **1979**, Vol. 75, p. 86.
- Taylor, C., Kooijman, H., Krishna, R. “Real-World Modeling of Distillation” *Chemical Engineering Progress* **2003**, 98, 7, 28–39.
- Taylor, R., Kooijman, A., Hung, J-S. “A second generation nonequilibrium model for computer simulation of multicomponent separation processes” *Computers Chem. Eng.* **1994**, 18, 3, 205-217.
- Thiele, R., Faber, R., Repke, J.U., Thielert, H., Wozny, G. “Design of industrial reactive process in sour gas using rigorous modeling and accurate experimentation” *Chemical Engineering Research and Design* **2007**, 85(A1), 74–87.
- UniSim[®] DESIGN, Simulation Basis Reference Guide, HONEYWELL, **2007**.
- Van Elk, E. P., Arendsen, A. R. J., Versteeg, G. F. “A new flowsheeting tool for flue gas treating” *Energy Procedia 1* **2009**, 1481–1488.
- Wang, R., Li, D. F., Liang, D. T. “Modeling of CO₂ Capture by Three Typical Amine Solutions in Hollow Fiber Membrane Contactors”. *Chemical Engineering and Processing*, **2004**, 43, 849–856.

Wang, M., Lawal, A., Stephenson, P., Yeung, H. “Dynamic modeling of CO₂ absorption for post combustion capture in coal-fired power plants” *Fuel* **2008**.

Oi, L. E., “Aspen HYSYS Simulation of CO₂ Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant” *Telemark University College Norway* **2007**, 73-81. Disponível em < <http://www.ep.liu.se/ecp/027/008/ecp072708.pdf>>. Acesso em 20 jun. 2010, 16:30.