HENRY ALEXANDER RODRIGUEZ FLORES

ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS
DE AMINAS EM UMA COLUNA DE PAREDE MOLHADA
COM PROMOTOR DE PELÍCULA

São Paulo
2011

HENRY ALEXANDER RODRIGUEZ FLORES

ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM SOLUÇÕES AQUOSAS
DE AMINAS EM UMA COLUNA DE PAREDE MOLHADA
COM PROMOTOR DE PELÍCULA

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. José Luís de Paiva

São Paulo
2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 25 de março de 2011.

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Rodriguez Flores, Henry Alexander

Absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas em uma coluna de parede molhada com promotor de película / H.A. Rodriguez Flores. -- ed.rev. -- São Paulo, 2011. 120 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Absorção 2. Aminas 3. Solubilidade 4. Reação química
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Dedico este trabalho:

À Deus, por me amparar, iluminar meu caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.

aos meus queridos pais, Silvério Rodriguez Fernandez e Maria Maura Flores Quispe pelo apoio incondicional, suas orações, força, incentivo e amizade. Sem eles nada disso seria possível.

aos meus queridos irmãos, Robert, Wilmer, Madlen, Miguel e Gabriel, pelas suas orações e amizade que sempre foram um apoio para mim.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Jose Luis de Paiva pelo intenso apoio, colaboração, dedicação e orientação incondicional para a realização deste trabalho. Agradeço também pela amizade e confiança depositada em mim.

Ao Professor Dr. Wilson Salvagnini pelo apoio e sugestões ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Dra. Maria Elena Santos Taqueda pelo apoio e assessoramento na elaboração do Projeto Fapesp.

Ao Professor Dr. José Pires de Camacho pelo apoio e amizade.

A Caio e Denise pelo apoio e pela amizade demonstrada.

A Lílian pela amizade e pelo apoio constante durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus companheiros de trabalho no bloco 22: Vera, Sandra, e Evelin.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela oportunidade e concessão da bolsa e Fapesp pelo apoio financeiro.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo pela oportunidade de realizar o Curso de Mestrado.

E, a todas as pessoas que colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

O processo de absorção do CO_2 em soluções aquosas de alcanolaminas foi estudado em uma coluna de parede molhada empregando-se uma tela metálica, de 28 mesh, como promotor de película e operando em contracorrente. As alcanolaminas testadas nos diferentes experimentos foram: monoetanolamina (MEA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) e piperazina (PZ). Os experimentos de absorção foram realizados nas soluções aquosas individuais da MEA e AMP; e, nas misturas MEA:AMP e AMP:PZ; visando avaliar a velocidade de absorção do CO_2 em diferentes vazões do líquido, a saber: $3 \cdot 10^{-7}$, $6 \cdot 10^{-7}$ e $10 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$. O presente sistema de absorção foi caracterizado através da determinação dos principais parâmetros de transferência de massa: área interfacial efetiva, coeficiente de transferência individual da fase gasosa e o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa. Determinou-se a área interfacial efetiva da coluna, por meio da absorção do CO_2 diluído em ar em uma solução aquosa de NaOH, para as diferentes vazões de líquido, sendo os resultados obtidos igual a 106, 126 e 144 m^2/m^3 , respectivamente. O coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase gasosa foi determinado por meio da absorção de SO_2 diluído em ar em uma solução aquosa de NaOH. Os resultados experimentais mostram que o coeficiente volumétrico individual de transferência de massa e a área interfacial são função da vazão do líquido. As velocidades de absorção do CO_2 diluído em ar, em soluções de aminas e suas misturas foram determinadas experimentalmente para diferentes vazões de líquido, sendo os resultados expressos na forma de coeficientes globais de transferência de massa e parâmetros cinético-difusivos da fase líquida. As velocidades de absorção em MEA são bem superiores aos de AMP e NaOH. No caso das misturas foram obtidas velocidades superiores em comparação às das aminas individuais. A velocidade de absorção em AMP é fortemente incrementada na presença de PZ, mesmo em baixa concentração.

Palavras chaves: absorção, transferência de massa, área efetiva, alcanolaminas, difusão.

Abstract

The CO₂ absorption process in alkanolamine aqueous solutions was studied in a wetted wall column employing a film promotor of thin stainless steel woven wire, 28 mesh, which was operated in countercurrent. The tested alkanolamines were monoethanolamine (MEA), 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and piperazine (PZ). The absorption experiments were performed in individual aqueous solutions of MEA and AMP and the mixtures MEA:AMP and AMP:PZ, with the aim of evaluating the CO₂ absorption rate in different liquid flow rates, namely: $3 \cdot 10^{-7}$, $6 \cdot 10^{-7}$ e $10 \cdot 10^{-7}$ m³/s. This absorption system was characterized through determining of the main parameters of mass transfer: effective interfacial area, individual mass transfer coefficient of the gas phase and the average overall mass transfer volumetric coefficient. The effective interfacial area was determined by the absorption of CO₂ diluted in air into an aqueous solution of NaOH for the different liquid flow rates, and the results obtained are 106, 126 and 144 m²/m³, respectively. The mass transfer volumetric coefficient of the gas phase was determined by chemical method of the absorption of SO₂ diluted in air into an aqueous solution of NaOH. The experimental results show that the individual mass transfer coefficient and interfacial area are a function of liquid flow rate. On the other hand, the results of the performance of CO₂ absorption into amine aqueous solutions were expressed in function of the average overall mass transfer volumetric coefficient and liquid phase diffusive – kinetic parameters, which were measured experimentally for different liquid flow rates. The absorption rate in MEA are higher in comparison with AMP and NaOH. In the case of the blended, the absorption rate in AMP is enhanced by piperazine, even in low concentration.

Key words: absorption, mass transfer, effective interfacial area, alkanolamines, diffusion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Perfil de concentração na interface gás – líquido.....	6
Figura 2.2 - Esquema das concentrações em um processo com reação química instantânea e irreversível, segundo o modelo do filme duplo	9
Figura 2.3 - Classificação de regimes reacionais para o processo de absorção com reação química.....	11
Figura 2.4 - Fator de aumento para uma reação de segunda ordem, em função do número de Hatta.....	13
Figura 2.5 - Estrutura para diferentes tipos de aminas: a) amina primária, b) amina secundária, c) amina terciária.....	18
Figura 2.6 - Tipos de dispositivos para alimentação do líquido em coluna de parede molhada.....	29
Figura 3.1 - Vista frontal da coluna de absorção.....	33
Figura 3.2 - Dispositivo de distribuição do líquido.....	33
Figura 3.3 - Vista do dispositivo de recebimento do líquido.....	34
Figura 3.4 – Vista frontal da peça de malha metálica.....	34
Figura 3.5 - Esquema do dispositivo experimental: Coluna de parede molhada.....	35
Figura 3.6 - Esquema do sistema de absorção.....	36
Figura 4.1 - Resultados experimentais do coeficiente de transferência de massa volumétrico, k_{Ga} , para diferentes velocidades do líquido, para $Re_G = 950$	58
Figura 4.2 - Diagrama de blocos simplificado para o cálculo da área efetiva.....	61
Figura 4.3 - Área interfacial efetiva em função da vazão do líquido.....	62
Figura 4.4 - Fração molar do CO_2 na saída da coluna em função do tempo.....	65
Figura 4.5 - Efeito da vazão do líquido sobre o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa – $CO_2/NaOH$ e CO_2/MEA	67
Figura 4.6 - Efeito da vazão do líquido sobre o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, CO_2 -AMP.....	75
Figura 4.7 - Coeficientes médios de transferência de massa em função da vazão do líquido – aminas MEA, AMP e MEA:AMP	80
Figura 4.8 – Efeito do aumento da concentração de MEA na mistura MEA:AMP sobre o parâmetro $\overline{K_{Ga}}$	84

Figura 4.9 - Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa da fase gasosa – CO ₂ /AMP:PZ	87
Figura 4.10 - Parâmetro cinético – difusivo em função da vazão do líquido para a mistura AMP:PZ.....	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Correlações para coeficientes de transferência de massa da fase do gás.....	17
Tabela 2.2 - Estudos experimentais da absorção de CO ₂ em diferentes aminas.....	22
Tabela 2.3 - Reações de desprotonação do zwitterion referente à equação (2.37).....	24
Tabela 2.4 - Classificação de absorvedores segundo o tipo do escoamento das fases gás-líquido.....	28
Tabela 4.1 - Resumo das condições experimentais do ensaio de absorção de SO ₂ em NaOH.....	57
Tabela 4.2 - Estimativa dos erros relativos na determinação experimental do k _{Ga}	59
Tabela 4.3 - Características e condições operacionais da coluna de parede molhada.....	59
Tabela 4.4 - Estimativa dos erros relativos das variáveis associadas à determinação da área efetiva.....	64
Tabela 4.5 – Estimativa dos erros experimentais relativos às variáveis associadas à determinação do parâmetro $\overline{K_G}a$	66
Tabela 4.6 - Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa da fase gasosa no sistema CO ₂ -NaOH.....	66
Tabela 4.7 - Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa da fase do gás no sistema CO ₂ -MEA.....	67
Tabela 4.8 – Absorção de CO ₂ em MEA em colunas de escala laboratório: comparação com dados da literatura.....	69
Tabela 4.9 - Coeficiente de transferência de massa individual no gás, sistema CO ₂ -NaOH.....	70
Tabela 4.10 - Coeficiente de transferência de massa individual no gás, sistema CO ₂ -MEA.....	71
Tabela 4.11 - Estimativa do erro relativo para o parâmetro $\overline{K_G}a$, sistema CO ₂ -AMP.....	74
Tabela 4.12 - Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa no sistema CO ₂ -AMP.....	74

Tabela 4.13 – Absorção de CO ₂ em AMP em colunas de laboratório: comparação com dados da literatura.....	76
Tabela 4.14 - Parâmetro cinético - difusivo para o sistema CO ₂ -AMP.....	77
Tabela 4.15 - Proporção e concentração total das misturas das soluções aquosas de aminas MEA/AMP.....	78
Tabela 4.16 – Estimativa do erro relativo das variáveis associadas à determinação do parâmetro $\overline{K_{Ga}}$, sistema MEA:AMP.....	79
Tabela 4.17 - Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa $\overline{K_{Ga}}$, para o sistema CO ₂ – MEA:AMP.....	79
Tabela 4.18 – Parâmetro cinético - difusivo referente à fase líquida, mistura MEA:AMP.....	82
Tabela 4.19 – Proporção molar das aminas nas diferentes soluções aquosas da mistura MEA:AMP.....	83
Tabela 4.20 – Resultados dos parâmetros de transferência de massa para a absorção em diferentes proporções da mistura MEA:AMP.....	83
Tabela 4.21 – Análise de reprodutibilidade na determinação do coeficiente volumétrico global médio, $\overline{K_{Ga}}$	85
Tabela 4.22 – Análise da t de student para o conjunto de resultados do coeficiente volumétrico global de transferência de massa.....	85
Tabela 4.23 – Erro relativo associado as variáveis principais na determinação do parâmetro $\overline{K_{Ga}}$, no sistema CO ₂ – AMP:PZ.....	86
Tabela 4.24 - Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa $\overline{K_{Ga}}$, para o sistema CO ₂ – AMP:PZ.....	87
Tabela 4.25 – Parâmetro cinético – difusivo para a mistura AMP:PZ.....	89

Notação

a	área efetiva de transferência de massa específica, m^2/m^3
A	área da secção transversal da coluna, m^2
A_i	área interfacial, m^2
C_i	concentração molar da espécie química i , kmol/m^3
D	diâmetro da coluna, m
D_{A-B}	difusividade de massa da espécie A em B , m^2/s
E	fator de aumento definido pela equação 2.10
E_i	fator de aumento para reação instantânea expresso pela equação 2.21
$f_1(kT/\epsilon)$	função de colisão.
G	vazão volumétrica de gás, m^3/s
$\tilde{G}_I$	fluxo molar do gás inerte, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \text{ s})$
$\tilde{G}$	vazão molar do gás, kmol/s
Ha	número de Hatta
H_i	constante de Henry para a espécie química i , $(\text{N}/\text{m}^2) \text{ m}^3/\text{mol}$
k_1	constante cinética da velocidade de reação referente à equação 2.36
k_{-1}	constante cinética da velocidade de reação referente à equação 2.36
k_B	constante cinética da velocidade de reação para desprotonação do zwitterion, equação 2.37, $\text{m}^3/(\text{kmol s})$
k_{OH}	constante cinética da velocidade de reação entre o CO_2 e OH^- , equação 2.51, $(\text{m}^3/(\text{kmol s}))$
k_S	constante cinética da velocidade de reação referente à equação 2.52, $1/\text{s}$
k_{bo}	constante cinética da velocidade de reação para desprotonação do zwitterion com o solvente, equação 2.41 ($1/\text{s}$)
k_{b1}	constante cinética da velocidade de reação para desprotonação do zwitterion quando a base é o íon hidroxila, equação 2.42, $\text{m}^3/(\text{kmol s})$
k_{b2}	constante cinética da velocidade de reação para desprotonação do zwitterion quando a base é a amina, equação 2.43, $\text{m}^3/(\text{kmol s})$
k_{global}	constante cinética global da velocidade de reação referente à equação 2.57, $1/\text{s}$
k_{ap}	constante cinética aparente referente à equação 2.60
k_G	coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, m/s

k_G'	coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, k_G/RT , $\text{mol}/(\text{Pa m}^2 \text{ s})$
k_{Ga}	coeficiente de transferência de massa volumétrico da fase gasosa, s^{-1}
k_L	coeficiente de transferência de massa da fase líquida, m/s
k_{La}	coeficiente de transferência de massa volumétrico da fase líquida, s^{-1}
k_{mn}	constante cinética da velocidade de reação definida na equação 2.13, $(\text{m}^3)^{m+n}/(\text{kmol}^{m+n} \text{ s})$
K_G	coeficiente global de transferência de massa referido à fase gasosa, $\text{kmol}/(\text{kPa m}^2 \text{ s})$
K_{Ga}	coeficiente global volumétrico de transferência de massa referido a fase gasosa, $\text{kmol}/(\text{kPa m}^3 \text{ s})$
L	vazão volumétrica de líquido, m^3/s
$\tilde{L}$	vazão molar do líquido, kmol/s
$\dot{m}$	vazão mássica, kg/s
$\dot{n}_i$	vazão molar do componente i , mol/s
M	parâmetro referente à equação 2.14
M_i	massa molecular da espécie i .
M_G	massa molecular da mistura gasosa.
n_i	número de mols do componente i
N_G	fluxo molar na fase gasosa, $\text{kmol}/(\text{m}^2 \text{ s})$
N_i	fluxo molar da espécie química i , $\text{kmol}/(\text{m}^2 \text{ s})$
$P_{B,M}$	media logarítmica da pressão parcial do gás inerte, B avaliada entre a entrada e saída da coluna
P	pressão, N/m^2
R	constante universal dos gases, $8,314 \text{ Pa m}^3/(\text{mol K})$
Re_G	número adimensional de Reynolds do escoamento da fase gasosa, $Re_G = (G \cdot \rho_G / A) \cdot D / \mu_G$
Re_D	número adimensional de Reynolds do escoamento da fase gasosa baseado no diâmetro da coluna
Re_L	número adimensional de Reynolds do escoamento da fase líquida, definida pela equação 2.64
r_i	velocidade de reação da espécie i , $\text{kmol}/(\text{m}^3 \text{ s})$
s	taxa de renovação de superfície referente a equação 2.6, $1/\text{s}$
Sc_G	número adimensional de Schmidt da fase gasosa

t_c	tempo de contato definido pela equação 2.4, s
T	temperatura, K
T_c	temperatura crítica do componente i, (K)
x_i	fração molar da espécie química i na fase líquida
u_G	velocidade superficial do gás na coluna, $u_G = G/A$, m/s
U_{x_j}	erro absoluto referente a equação 2.66
$\vec{v}$	velocidade do escoamento, m/s
V_i	volume do componente i, m^3
V_c	volume crítico do componente i, cm^3/mol
y_i	fração molar da espécie química i na fase gasosa
z	altura da coluna, m
Z	concentração do zwitterion

Letras gregas

δ_L	espessura do filme líquido referente à teoria do filme
δ_G	espessura do filme de gás referente à teoria do filme
ε	energia de atração molecular
κ	constante de Boltzmann
μ_i	viscosidade da espécie i, $kg/(m\ s)$
μ_G	viscosidade da mistura gasosa, $kg/(m\ s)$
ρ_G	densidade da mistura gasosa, kg/m^3
$\tilde{\rho}$	concentração molar da fase gasosa, $kmol/m^3$
$\sum v$	somatória dos volumes atômicos estruturais de todos os elementos que formam a molécula, $m^3/kgatom$
Γ	vazão mássica do líquido por perímetro molhado do tubo, $kg/(m\ s)$

Índices inferiores

A	componente A
B	componente B
G	referente à fase gasosa
I	gás inerte
j	componente j referente à equação 2.16
m	ordem em relação ao componente A na equação 2.13
n	ordem em relação ao componente B na equação 2.13

Índices superiores

i	interface
b	seio da fase considerada
*	em equilíbrio com a concentração principal na outra fase

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	3
1.1.1 Objetivo Geral	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
2 REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1 Aspectos gerais sobre absorção de gases	4
2.2 Absorção física	4
2.3 Teoria da absorção com reação química	7
2.4 Regimes de reação e número de Hatta	10
2.4.1 Reação lenta	13
2.4.2 Reação rápida	14
2.4.3 Reação intermediária entre lenta e rápida	14
2.4.4 Reação instantânea	15
2.5 Coeficiente de transferência de massa	15
2.5.1 Correlações para cálculo do coeficiente de transferência de massa individual do gás, k_G	17
2.6 Reação do dióxido de carbono com alcanolaminas	18
2.6.1 Modelo cinético	23
2.7 Características básicas dos absorvedores	27
2.8 Cálculo de propagação de erro	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 Descrição do equipamento experimental	32
3.2 Procedimento experimental	37
3.2.1 Estimativa da área interfacial efetiva de transferência de massa	37
3.2.1.1 Procedimento operacional da coluna de absorção	38
3.2.1.2 Procedimento para a amostragem da fase gasosa	39
3.2.1.3 Amostragem e análise da fase líquida do ensaio de absorção CO_2 – NaOH	39
3.2.2 Procedimento operacional dos ensaios de absorção de CO_2 em aminas e suas misturas	39

3.2.2.1 Procedimento operacional para os ensaios de absorção.....	40
3.2.3 Determinação do coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa k_{Ga} , pelo método químico de absorção de SO_2 em NaOH.....	41
3.2.3.1 Amostragem e análise da fase gasosa.....	41
3.2.3.2 Procedimento operacional do ensaio e análise da fase líquida.....	42
3.3 MÉTODO DE CÁLCULO.....	43
3.3.1 Determinação da composição da fase gasosa.....	44
3.3.1.1 Estimativa do erro do $y_{CO_2,E}$	44
3.3.2 Determinação da composição da fase líquida para o ensaio de absorção CO_2 –NaOH.....	45
3.3.3 Determinação da composição na amostra líquida para o ensaio de absorção CO_2 -Amina.....	45
3.3.3.1 Estimativa do erro na determinação experimental de CO_2 na fase líquida.....	47
3.3.4 Determinação da composição da fase gasosa na saída do gás da coluna.....	47
3.3.4.1 Estimativa do erro para a fração molar, $y_{CO_2,S}$	48
3.3.5 Cálculo das propriedades físicas da fase gasosa.....	48
3.3.5.1 Viscosidade da mistura gasosa.....	48
3.3.5.2 Densidade específica da mistura gasosa.....	49
3.3.5.3 Difusividade do CO_2 na fase gasosa.....	49
3.3.6 Determinação do coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, $\overline{K_G a}$	49
3.3.6.1 Estimativa do erro para o parâmetro $\overline{K_G a}$	50
3.3.7 Determinação do parâmetro, k_{Ga} , para a fase gasosa.....	51
3.3.7.1 Estimativa do erro do parâmetro k_{Ga}	52
3.3.8 Cálculo da área efetiva de transferência de massa.....	52
3.3.8.1 Estimativa do erro da área interfacial efetiva, a	55
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	56
4.1 Coeficiente de transferência de massa volumétrico individual da fase gasosa – k_{Ga}	56
4.2 Área efetiva de transferência de massa.....	59

4.3 Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa para as aminas individuais.....	64
4.3.1 Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa da fase gasosa, $\overline{K}_{Ga}$, para os sistemas CO ₂ -NaOH, CO ₂ – MEA.....	64
4.3.1.1 Coeficientes de transferência de massa individuais, k_G , sistemas CO ₂ – NaOH e CO ₂ – MEA.....	70
4.3.2 Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa da fase gasosa - $\overline{K}_{Ga}$ para o sistema CO ₂ -AMP.....	73
4.4 Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa da fase do gás - $\overline{K}_{Ga}$ para as misturas de aminas.....	78
4.4.1 Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa para a mistura MEA:AMP.....	79
4.4.1.1 Resultados dos ensaios de absorção realizados na mistura MEA:AMP em referentes proporções.....	83
4.4.1.2 Análise de reprodutibilidade de dados para a mistura MEA:AMP.....	85
4.4.2 Coeficiente volumétrico global médio, $\overline{K}_{Ga}$, para a mistura AMP:PZ.....	86
5 CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
ANEXO.....	99

1) INTRODUÇÃO

A remoção de gases ácidos, tais como CO_2 , NO_x , SO_2 , H_2S , é uma operação industrial importante, principalmente por razões técnicas e econômicas. Este é o caso do CO_2 que é produzido em grandes quantidades em processos industriais importantes tais como: química, petroquímica e processos de combustão (ASTARITA et al., 1983). Além disso, o aumento da concentração do CO_2 na atmosfera terrestre desde séculos passados é parte da causa da mudança climática global causada pelo efeito estufa, o que é considerado como uma das questões mais importantes e desafiadoras, motivando intensa pesquisa sobre a captura e sequestro do CO_2 (McCANN et al., 2009).

Em 1992, com a Convenção das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas, realizada no Rio de Janeiro, e, em 1997, com o protocolo de Kyoto, ampliaram-se os esforços para minimizar ou estabilizar a emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa, principalmente o CO_2 (DEY e AROONWILAS, 2006).

Atualmente, existem diferentes tecnologias para a remoção de gases, tais como: absorção, adsorção, método criogênico e separação com membranas. Os três primeiros são mais tradicionais, dentre as quais o processo de absorção química é o mais utilizado, apresentando alta taxa de remoção (RAO e RUBIN, 2002).

O processo de absorção química em um solvente líquido específico é provavelmente a técnica mais importante na purificação de gases e tem uma ampla utilização na indústria, sendo empregada com bastante eficácia para separar o CO_2 a partir de uma corrente gasosa. Sistemas baseados em soluções aquosas de alcanolaminas proporcionam a remoção eficiente do CO_2 de correntes gasosas diluídas (inferior a 15 % CO_2), e em condições de operação à temperatura ambiente e pressão próxima da atmosférica (KOHL e RIESENFELD, 1985).

As alcanolaminas podem ser classificadas em três categorias químicas: primárias, secundárias e terciárias. A alcanolamina primária usada amplamente na indústria é a monoetanolamina (MEA), caracteriza-se pela rápida reação com o CO_2 . Embora menos reativas, a dietanolamina (DEA), a diisopropanolamina (DIPA), alcanolaminas secundárias, e a metildietanolamina (MDEA), alcanolamina terciária, também são comumente empregadas industrialmente, pois demandam menores custos

operacionais de regeneração. A reatividade das alcanolaminas decai com o aumento do grau de substituição dos átomos de hidrogênio por grupos alquila, no grupo funcional amina; assim, as aminas terciárias, $((R_1R_2R_3)-N)$, são menos reativas que as secundárias, (R_1R_2-NH) , que por sua vez são menos reativas que as primárias, (R_1-NH_2) . Embora mais reativas, as aminas primárias e secundárias demandam maior quantidade de energia no processo de regeneração, outras desvantagens são a degradação dessas aminas e problemas de corrosão em equipamentos. As aminas terciárias, por outro lado, embora menos reativas, demandam menores custos operacionais de regeneração (AROONWILAS e VEAUWAB, 2004).

Recentemente, o uso de misturas de aminas tem sido proposto para produzir absorventes com excelentes características de absorção; a grande vantagem no uso de misturas de aminas é a possibilidade de combinar as diferentes características das aminas, reduzindo as características desfavoráveis, principalmente a referida à demanda térmica para a sua regeneração. Exemplos dessas misturas são: monoetanolamina (MEA) – metildietanolamina (MDEA); monoetanolamina – dietanolamina (DEA); monoetanolamina – 2-amino-2-metil-1-propanolamina (AMP); metildietanolamina - piperazina (PZ) e outros (SEO e HONG, 2000; SAKWATTANAPONG et al., 2009; BOUGIE e ILIUTA, 2010).

O presente trabalho compreende a caracterização da coluna de parede molhada com promotor de película, e a determinação da velocidade de absorção de CO_2 em soluções de alcanolaminas puras e suas misturas. O promotor de película consiste de uma tela metálica de abertura de malha igual a 28 mesh, que reveste a parede interna da coluna. Como não há dados na literatura sobre absorção de CO_2 neste tipo de dispositivo, foi necessária a caracterização dos seguintes parâmetros de transferência de massa na coluna: a área efetiva de transferência de massa, “a”; o coeficiente de transferência de massa individual médio do gás, k_G ; e o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, $\overline{K_G a}$, para diferentes vazões de líquido. Embora, neste estudo os aspectos térmicos não tenham sido contemplados, buscou-se a caracterização e seleção de misturas com velocidade de absorção potencialmente viáveis para colunas industriais.

1.1) OBJETIVOS

1.1.1) OBJETIVO GERAL

- Estudar o processo de absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas, empregando-se uma coluna de parede molhada com promotor de película.

1.1.2) OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a área efetiva de transferência de massa referente à coluna de parede molhada com promotor de película.
- Determinar o coeficiente volumétrico de transferência de massa individual da fase gasosa.
- Estudar o processo de absorção de CO_2 em diferentes aminas: monoetanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol e piperazina, e nas misturas deles.
- Determinar o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa para a coluna de parede molhada com promotor de película para as diferentes soluções absorventes.
- Comparar o desempenho de absorção do CO_2 nas diferentes aminas escolhidas.

2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na presente revisão, inicialmente, nos itens 2.1 a 2.5 faz-se uma breve apresentação dos conceitos gerais da absorção de gases em processos com e sem reação química. No item 2.6, são apresentados, de maneira sumarizada o estudo referente à cinética de absorção de CO_2 em alcanolaminas. No item 2.7, são apresentados as características básicas dos absorvedores. Finalmente no item 2.8 apresenta-se a abordagem para o cálculo da propagação de erro.

2.1) Aspectos gerais sobre absorção de gases

A absorção de gases é um processo com o objetivo de remover preferencialmente um ou mais componentes de uma mistura gasosa por contato com uma corrente líquida na qual esses componentes se dissolvem. O processo de absorção pode ser puramente físico ou seguido de reação química, reversível ou não, entre o gás dissolvido e um reagente presente no solvente líquido. Em geral, o efeito da reação química é o de aumentar a velocidade de absorção, bem como a capacidade do solvente líquido em dissolver o soluto (gás), comparado com os sistemas onde a absorção é puramente física (ZARZYCKI e CHACUK, 1993).

A velocidade de absorção do gás é determinada pelas condições físico-químicas (solubilidade do gás; difusividades do gás dissolvido e do reagente na solução; cinética da reação; viscosidade e densidade do líquido) e pelas condições hidrodinâmicas do sistema (vazão e geometria do equipamento).

Apresentam-se na sequência, os principais conceitos referentes à absorção física e química.

2.2) Absorção física

A transferência de massa é o processo de transporte onde existe a difusão de uma ou mais espécies químicas em um determinado meio, podendo ser um sólido, um líquido ou gás. O transporte das espécies químicas pode ser feito por dois mecanismos: difusão e/ou convecção. A absorção física de um gás em um líquido pode ser descrita em três etapas:

- a) Difusão/convecção do gás na direção da superfície líquida;
- b) Solubilização no líquido;
- c) Transporte do gás dissolvido da superfície para o seio do líquido, por difusão/convecção.

O fluxo de transferência de massa do componente A (soluto) que é transferido do gás para o líquido é dado por (TREYBAL, 1981):

$$N_A = k_G' P (y_A^b - y_A^i) = k_L (C_A^i - C_A^b) \quad (2.1)$$

Onde, y_A^b e y_A^i representam a fração molar do componente A no seio do gás e na interface gás - líquido, respectivamente; C_A^i a concentração molar do componente A na interface no lado do líquido e C_A^b a concentração molar de A dissolvido no seio do líquido; k_G' , o coeficiente de transferência de massa individual no lado do gás; k_L , o coeficiente de transferência de massa individual no lado do líquido, e P , a pressão total do sistema.

Geralmente, o fluxo de transferência de massa é expresso em termos do coeficiente global de transferência de massa, K_G , e a fração molar do componente A (y_A^*) que estaria em equilíbrio com a fase líquida:

$$N_A = K_G P (y_A^b - y_A^*) \quad (2.2)$$

Sendo y_A^b e y_A^* as frações molares de A no seio do gás e em equilíbrio com o líquido.

No modelo do filme, proposto por Lewis e Whitman (1924) admite-se a existência de dois filmes estagnados, representados na Figura 2.1. Sendo um na fase gasosa e outro na fase líquida, junto à interface gás – líquido, nos quais considera-se que a transferência de massa ocorra apenas por difusão. No filme líquido, de espessura δ_L , a concentração do gás solúvel decresce de C_A^i até C_A^b (a partir da interface), permanecendo igual a C_A^b no seio do líquido.

Figura 2.1 - Perfil de concentração na interface gás – líquido.

Fonte: SHERWOOD e PIGFORD (1975)

Neste modelo, o coeficiente de transferência de massa é expresso por:

$$k_L = \frac{D_{A-B}}{\delta_L} \quad (2.3)$$

A teoria do filme indica que k_L é proporcional à difusividade de A em B, e o valor da espessura do filme (δ_L) não é previamente especificado e caracteriza a hidrodinâmica da fase considerada.

O modelo de Higbie (1935), considera que, pequenas porções de líquido são transportadas continuamente desde o seio do líquido até a interface, onde permanecem em contato com a fase do gás (na interface) durante um tempo de contato, t_c , na qual ocorre a transferência de massa por difusão, sendo, então, transportados para o seio do líquido, onde se misturam. Considera-se que todos os elementos que alcançam a interface, são expostos ao gás pelo mesmo intervalo de tempo, t_c , e conseqüentemente, absorvem a mesma quantidade de gás por unidade de superfície. Neste modelo, o coeficiente k_L é expresso por:

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_{A-B}}{\pi \cdot t_c}} \quad (2.4)$$

que indica k_L é proporcional à $D_{A-B}^{1/2}$.

Em 1951, Danckwerts propôs o modelo conhecido como a teoria da renovação da superfície, baseado no modelo de Higbie. Na qual, assume-se que a interface está composta por pequenas porções de líquido, dando a aparência de um mosaico, onde, cada um dos quais movimentam-se continuamente desde o seio da fase líquida para a interface, sendo expostos ao gás pelo mesmo intervalo de tempo, t_c . Posteriormente, os elementos retornam ao seio da fase líquida onde se misturam, sendo substituídos por outros elementos, vindos do seio do líquido. Portanto, considera-se, “s”, como a taxa de renovação de superfície. Neste modelo, o fluxo de transferência médio é expresso por:

$$N_A = \sqrt{D_{A,B} \cdot s} (C_A^i - C_A^b) \quad (2.5)$$

E, portanto:

$$k_L = \sqrt{D_{A,B} \cdot s} \quad (2.6)$$

As variáveis: δ_L , t_c , e s , nas três teorias, são variáveis que dependem das condições hidrodinâmicas do sistema, e estão relacionados diretamente com o coeficiente de transferência de massa individual referente à fase líquida: k_L .

A teoria do filme indica que k_L é proporcional à difusividade do gás no líquido; enquanto que, a teoria da penetração, e, a teoria de renovação de superfície, indicam que k_L é proporcional à raiz quadrada da difusividade, D_{A-B} .

2.3) Teoria da absorção com reação química

No caso de ocorrência de reação química na fase líquida com consumo do gás dissolvido, as etapas consideradas são:

- a) Difusão do gás solúvel do seio da fase gasosa para a interface, onde se considera que o equilíbrio físico é imediatamente estabelecido;
- b) Difusão do gás dissolvido da interface para o seio do líquido; paralelamente o reagente líquido difunde-se desde o seio do líquido para a interface;
- c) Reação química do soluto com os reagentes presentes na fase líquida;
- d) Difusão dos produtos da reação, dentro da fase líquida.

O efeito da reação química na fase líquida produz um aumento da velocidade de absorção do gás soluto.

Por exemplo, no caso de uma reação química instantânea e irreversível, que ocorre na fase líquida, pode-se admitir que o soluto A é absorvido desde uma mistura de gases por uma solução líquida de uma substância B, e reagem entre si, de acordo com a seguinte reação:

O componente A difunde-se até a interface, onde se dissolve. A partir daí tem-se a difusão de A no líquido, no sentido contrário à difusão de B. Simultaneamente tem-se a formação de C que se difunde na direção do seio do líquido. O consumo rápido de B devido à reação química, na região próxima à superfície, permite que o soluto A (gás) difunda-se em uma parte do filme líquido, na qual reage rapidamente com B. Estabelece-se assim uma região onde acontece a reação entre A e B, próximo da interface gás – líquido, ocupando uma posição estacionária segundo a teoria do filme duplo, de modo que a velocidade de difusão de A é igual à velocidade de difusão de B (SHERWOOD e PIGFORD, 1975).

Na Figura 2.2 apresenta-se um esquema simplificado do perfil das concentrações dos diferentes componentes que participam da reação química, para o sistema considerado.

Figura 2.2 – Esquema das concentrações em um processo com reação química instantânea e irreversível, segundo o modelo do filme duplo
Fonte: SHERWOOD e PIGFORD (1975).

Neste gráfico, o eixo da ordenada pode representar tanto a pressão ou as concentrações dos componentes A, B e C, e a abscissa representa a posição dentro do filme. PQ representa o plano da interface entre a fase do gás e a fase líquida. VW e UT definem os limites dos filmes do gás e do líquido, respectivamente. SR representa o plano da zona de reação, onde, o componente A e o componente B reagem, e, é formado o componente C. O componente A difunde-se através do filme do gás devido à força motriz ($p - p'$), e pela fase líquida devido a força motriz ($C_A^i - C_A^b$). A concentração C_A^b é igual a zero, por causa da reação química instantânea. Simultaneamente, o componente B difunde-se desde o seio do líquido para a zona de reação, sob a influência da força motriz q ; e, o produto da reação, C, difunde-se para o seio do líquido, pelo efeito da força motriz $m - (n - q)$. O produto da reação, C, tende a difundir-se desde a zona de reação para a fase gasosa, assim como, para o seio do líquido; mas, assume-se que C é um componente não volátil, portanto, sua concentração manter-se-ia constante através da região QS do filme líquido (SHERWOOD e PIGFORD, 1975).

De maneira geral, o fluxo molar do componente que é transferido para a fase líquida é igual ao produto do coeficiente de transferência de massa pela força motriz:

$$N_A = k_L (C_A^i - C_A^b) \quad (2.8)$$

Para uma mesma diferença de concentração na fase líquida e mesmas condições hidrodinâmicas, a relação entre a velocidade de absorção com reação química e a velocidade de absorção física é denominada “fator de aumento”, E.

$$\frac{(N_A)_{\text{quim}}}{(N_A)_{\text{fis}}} = \frac{(k_L)_{\text{quim}} (C_A^i - C_A^b)}{(k_L)_{\text{fis}} (C_A^i - C_A^b)} = \frac{(k_L)_{\text{quim}}}{(k_L^o)_{\text{fis}}} \quad (2.9)$$

Onde, E pode ser expresso por:

$$E = \frac{(k_L)_{\text{quim}}}{(k_L^o)_{\text{fis}}} \quad (2.10)$$

Portanto, o fluxo de transferência de massa, N_A , passa a ser expresso por:

$$N_A = E k_L^o (C_A^i - C_A^b) \quad (2.11)$$

Nesta última equação o subscrito “fis” é subentendido. O fator de aumento é uma função do processo reativo - difusivo na fase líquida, e, portanto de parâmetros tais como: concentração, constante cinética, difusividade e o coeficiente de transferência de massa (ZARZICKY e CHACUK, 1993).

O fator de aumento indica a proporção de incremento na velocidade de transferência de massa com reação química em relação à velocidade de transferência de massa por absorção física.

2.4) Regimes de reação e número de Hatta

Considerando uma reação química irreversível na fase líquida, de ordem m e n em relação aos componentes A e B, respectivamente; onde o soluto A é absorvido e reage com uma espécie química B, não volátil e presente em excesso, expresso na equação (2.12):

Considera-se a equação cinética expressa por:

$$r_A = k_{mn} C_A^m C_B^n \quad (2.13)$$

Sendo r_A , a velocidade de reação; m e n , as ordens da reação química em relação ao componente A e B, respectivamente; e, C_A e C_B , as concentrações de A e B, respectivamente. Segundo Astarita et al. (1983), dependendo das velocidades relativas de reação e difusão, na fase líquida, o sistema descrito pode ser classificado conforme os regimes de reação apresentados na Figura 2.3:

Figura 2.3 - Classificação de regimes reacionais para o processo de absorção com reação química. Fonte: ASTARITA et al. (1983)

A aplicação da teoria do filme leva a uma definição de um parâmetro que relaciona a velocidade de reação química máxima possível no filme líquido e a velocidade de absorção física máxima através do mesmo filme (CHARPENTIER, 1981).

$$M = \frac{\text{velocidade_de_reação_química}}{\text{velocidade_de_absorção_física}} = Ha^2 \quad (2.14)$$

O número adimensional Ha é denominado número de Hatta, e é utilizado como indicação para o regime em que a reação acontece. A equação para o número de Hatta é expressa por (CHARPENTIER, 1981):

$$Ha = \frac{1}{k_L} \left[\left(\frac{2}{m+1} \right) \cdot k_{mn} D_{A-B} C_A^{m-1} C_B^n \right]^{1/2} \quad (2.15)$$

Sendo: m e n , as ordens da reação em relação ao componente A e B, respectivamente; k_{mn} é a constante cinética de velocidade de reação; D_A difusividade de massa de A na fase líquida; C_A^i , concentração na interface do componente A; C_B^b , concentração de B no seio do líquido e k_L , o coeficiente de transferência na fase líquida.

Por outro lado, a equação de conservação de massa para cada uma das espécies químicas referente à equação (2.12), pode ser escrita na seguinte forma, para cada espécie j :

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla C_j = \nabla^2 C_j + r_j \quad (2.16)$$

Onde: r_j corresponde à velocidade da reação química, referente a cada espécie j ; C_j , a concentração do componente j ; v , a velocidade do escoamento; e, t , o tempo.

A “teoria do filme duplo” proposta por Lewis e Whitman (1924) supõe a existência de dois filmes estagnados, um na fase gasosa e outro na fase líquida separados pela interface, nos quais ocorrem os processos de transferência de massa, em regime permanente; assim, tem-se $v = 0$ e $\partial C_j / \partial t = 0$. Deste modo no caso unidimensional, a equação (2.16) pode ser expressa por:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dx^2} - k_{mn} C_A^m C_B^n = 0 \quad (2.17)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dx^2} - z k_{mn} C_A^m C_B^n = 0 \quad (2.18)$$

Onde, x é a direção normal à interface gás - líquido. Van Krevelen e Hoftijzer (1948), segundo Charpentier (1981), computaram um conjunto de soluções aproximadas para as equações (2.17) e (2.18), para o caso de uma reação irreversível e de segunda ordem. Desta forma o fator de aumento (E) pode ser expresso como uma função do número de Hatta (Ha) expresso por $\sqrt{M}$, e do fator de aumento instantâneo, E_i , e está expresso na forma gráfica apresentada na Figura 2.4:

Figura 2. 4 - Fator de aumento para uma reação de segunda ordem, em função do número de Hatta. Fonte: DANCKWERTS (1970).

Com base em Danckwerts (1970), Astarita et al. (1983), e, Zarzycki e Chacuk (1993), a seguir, são apresentados os equacionamentos para as reações lenta, intermediária entre lenta e rápida, e rápida para o sistema definido pelas equações (2.12) e (2.13). Para simplificação, desconsiderou-se a análise da fase gasosa.

2.4.1) Reação lenta

Neste regime, o processo é essencialmente de absorção física, seguido de reação no seio do líquido e com velocidade controlada pela difusão de A no líquido; praticamente não há reação no filme líquido, e, a concentração de A no seio do líquido é considerada nula. Neste caso, a condição a ser satisfeita é:

$$Ha < 0,3 \quad (2.19)$$

E, portanto, o fator de aumento é, $E = 1$, o que corresponderia à região A, da Figura 2.4. O fluxo molar de A, passa a ser expresso por:

$$N_A = k_L C_A^i \quad (2.20)$$

2.4.2) Reação rápida

A reação é rápida o suficiente para que A reaja completamente no filme líquido. A concentração de A no seio do líquido é considerada nula. Este regime da reação é representado pela região C na Figura 2.4. A condição a ser satisfeita é:

$$3 < Ha < \frac{Ei}{2} = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{D_B C_B^b}{z D_A C_A^i} \right] \quad (2.21)$$

Sendo o fator de aumento, $E = Ha$. Nesta condição o fluxo molar de A é expresso por:

$$N_A = k_L C_A^i Ha \quad (2.22)$$

É importante destacar que, nesta condição, tem-se, a partir da equação (2.15) e (2.22):

$$N_A = C_A^i \cdot \left[\left(\frac{2}{m+1} \right) k_{mn} D_{A-B} (C_A^i)^{m-1} (C_B^b)^n \right]^{1/2} \quad (2.23)$$

Explicita-se nesta expressão a independência do fluxo de transferência de massa em relação ao coeficiente de transferência de massa individual do líquido, k_L .

2.4.3) Reação intermediária entre lenta e rápida

A reação é rápida o suficiente para que uma parte substancial de A reaja no filme líquido e a concentração no seio do líquido seja praticamente nula. Este regime é representado pela região B na Figura 2.4. Logicamente, a condição a ser satisfeita é intermediária entre a reação lenta e rápida:

$$0,3 < Ha < 3 \quad (2.24)$$

Uma boa aproximação para expressar o fluxo molar é (ZARZYCKI e CHACUK, 1993)

$$N_A = C_A^i \frac{Ha}{\tanh(Ha)} \quad (2.25)$$

2.4.4) Reação instantânea

A reação é o suficientemente rápida, considerada como instantânea, portanto, a resistência à transferência de massa da fase líquida é desprezível, e o processo de absorção passa a ser dependente da transferência de massa da fase gasosa. Nesta condição o fator de aumento é igual ao fator de aumento instantâneo; este regime é representado pela região D na Figura 2.4.

2.5) Coeficiente de transferência de massa

A velocidade de absorção do gás é determinada pelas condições físico-químicas: solubilidade do gás, difusividades do gás dissolvido e do reagente (se existir algum) na solução, cinética da reação, viscosidade e densidade do líquido; e pelas condições hidrodinâmicas do sistema (vazão, geometria do equipamento).

Admitindo-se o equilíbrio na interface gás-líquido para uma solução diluída, a relação entre o coeficiente global de transferência de massa e os coeficientes individuais de transferência de massa é expressa pela equação (2.26):

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \quad (2.26)$$

Sendo H, a constante da lei de Henry; k_L , o coeficiente de transferência de massa no lado do líquido; K_G , o coeficiente global de transferência de massa; e, k_G o coeficiente de transferência de massa individual na fase gasosa.

No caso de absorção química, tal como absorção de CO_2 em soluções de aminas, o coeficiente global pode ser expresso como função do “fator de aumento”, E:

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{E k_L^0} \quad (2.27)$$

Onde k_L^0 denota o coeficiente de transferência de massa na ausência de reação química. Em equipamentos de absorção de gases tais como colunas com recheio, a

área interfacial efetiva (a) é considerada outro parâmetro importante. Portanto, é mais útil apresentar as taxas de absorção em termos de coeficientes de transferência baseados em unidades de volume da coluna de absorção, da seguinte forma:

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{H}{E k_L^o a} \quad (2.28)$$

A influência das condições hidrodinâmicas do sistema sobre o processo de absorção é representada pelas velocidades de transferência de massa, tanto no lado do líquido quanto do gás; e, pela área interfacial efetiva (a). Estes parâmetros puderam ser obtidos para uma dada condição hidrodinâmica, a partir de correlações semi-empíricas disponíveis na literatura (PERRY, 1963).

Aparentemente, o coeficiente global ($K_G a$) pode ser diretamente determinado da equação (2.28). No entanto, este enfoque não é extensamente usado porque a determinação dos coeficientes de transferência de massa individuais envolve o uso de técnicas mais complexas. Uma abordagem mais prática pode ser usada para determinar o coeficiente global, por exemplo, realizando-se experimentos de absorção onde o perfil de concentração do componente absorvido é medido ao longo da coluna de absorção ou simplesmente medindo-se a concentração do soluto na fase gasosa, e na fase líquida, tanto na entrada como na saída da coluna (AROONWILAS e VEAUWAB, 2004).

Para tal fim, considera-se um elemento de volume diferencial da coluna com área de seção transversal constante e altura dz , o balanço de massa do componente A na fase gasosa pode ser expresso por:

$$N_A \cdot dA_i = \tilde{G}_I \cdot A \cdot d \left(\frac{y_A}{1-y_A} \right) \quad (2.29)$$

$$N_A \cdot a \cdot A \cdot dz = \tilde{G}_I \cdot A \cdot d \left(\frac{y_A}{1-y_A} \right) \quad (2.30)$$

Sendo $\tilde{G}_I$ a vazão molar do inerte na corrente do gás.

A partir da equação (2.2), para o fluxo de transferência de massa em função do coeficiente volumétrico global de transferência de massa, tem-se:

$$K_G a \cdot P \cdot (y_A - y_A^*) \cdot dz = \tilde{G}_I \cdot d\left(\frac{y_A}{1-y_A}\right) \quad (2.31)$$

Explicitando-se, o coeficiente de transferência de massa global por unidade de volume de leito ($K_G a$) tem-se:

$$K_G a = \frac{\tilde{G}_I}{P(y_{A,G} - y_{A,G}^*)} \frac{d\left(\frac{y_A}{1-y_A}\right)}{dz} \quad (2.32)$$

Assim, a equação (2.32) expressa o coeficiente volumétrico global de transferência de massa em função da fração molar do gás ao longo da coluna.

2.5.1) Correlações para cálculo do coeficiente de transferência de massa individual do gás, k_G

Apresentam-se, neste item, as principais correlações para o cálculo do coeficiente individual de transferência de massa para a fase do gás, escoando através de um tubo cilíndrico. As equações apresentadas são, na sua maioria, semi - empíricas e baseadas na compilação de dados de diferentes trabalhos experimentais.

Tabela 2.1 – Correlações para coeficientes de transferência de massa da fase do gás

Correlação	Regime de escoamento	Fonte	Eq. N°
$\frac{k_G D}{D_{A-B}} = 3,66 + \frac{0,0668 \cdot (D/z) Re_D Sc}{1 + 0,04 \cdot \left[\frac{D}{z} Re_D Sc\right]^{2/3}}$	Laminar	Hausen, 1943 apud Maddox e Hines, 1985.	(2.33)
$\frac{k_G D}{D_{A-B}} \frac{P_{B,M}}{P} = 0,0081 (Re_D)^{0,83} (Sc)^{0,44} \left(\frac{4\Gamma}{\mu}\right)^{0,15}$	Laminar ¹	Kafesjian et al., 1961 apud Maddox e Hines, 1985.	(2.34)
$\frac{k_G D}{D_{A-B}} \frac{P_{BM}}{P} = 0,023 \cdot Re_D^{0,83} \cdot Sc^{0,44}$	Turbulento	Gilliland e Sherwood (1934)	(2.35)

1) Inclui o termo de correção adicional no caso de formação de ondas no filme líquido, $(4\Gamma/\mu)^{0,15}$.

A correlação de Hausen (1943) apud Maddox e Hines (1985), equação (2.33), considera o perfil de velocidade totalmente desenvolvido, escoamento em regime laminar, e concentração do soluto na interface constante.

A equação (2.34), proposta por Kafesjian et al. (1961) apud Maddox e Hines (1985), equação (2.34), foi obtida, partindo-se de um modelo que considera também o escoamento do filme líquido descendente pela parede interna de um tubo. Considera-se a possibilidade de formação de ondas no filme líquido expresso por um fator de correção, em função do número de Reynolds da fase líquida.

Para um número de Reynolds do filme líquido igual a 1000, a equação (2.34) recai na equação (2.35) proposta por Gilliland e Sherwood (1934), a qual é aplicada para regime turbulento, e limitadas às seguintes condições: $2000 < Re_G < 35000$, e número de Schmidt: $0,6 < Sc_G < 2,5$, para uma pressão de operação de 0,1 a 3 atm.

2.6) Reação do dióxido de carbono com alcanolaminas

As aminas são uma classe de compostos químicos orgânicos nitrogenados, derivados da amônia (NH_3), e, resultam da substituição parcial ou total dos hidrogênios da amônia por radicais alquila ou arila, frequentemente abreviados pela letra R. Se forem substituídos um, dois ou três átomos de hidrogênio, tem-se aminas primárias, $R-NH_2$; secundárias, R_1R_2NH ; ou terciárias, $R_1R_2R_3N$, respectivamente. As fórmulas estruturais para estas aminas estão apresentadas na Figura 2.5 (SOLOMONS, 1996):

Figura 2.1 - Estrutura para diferentes tipos de aminas: a) amina primária, b) amina secundária, c) amina terciária.

As aminas são substâncias moderadamente polares, bases relativamente fracas; mais fortes do que a água, mas muito mais fracas do que as bases como os íons hidroxila. As moléculas de aminas primárias e secundárias tendem a formar pontes

de hidrogênio entre elas e com a água. As moléculas das aminas terciárias não podem formar pontes de hidrogênio entre si, mas tendem a formar pontes de hidrogênio com a água. Esta mesma tendência apresenta as alcanolaminas, outro grupo que pertence às aminas; a diferença entre uma amina e uma alcanolamina é que, as alcanolaminas possuem o grupo funcional OH ligado a um átomo de carbono que forma parte da cadeia de carbonos (SOLOMONS, 1996).

Destaca-se a importância da aplicação industrial das alcanolaminas, como absorventes mais usados para a remoção de gases ácidos em escala industrial, que é o caso da absorção de dióxido de carbono (KOHL e RIESENFELD, 1985).

Algumas das alcanolaminas mais usadas são: as primárias, monoetanolamina (MEA) e diglicolamina (DGA); as secundárias, dietanolamina (DEA) e diisopropanolamina (DIPA); e as terciárias, metildietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA) (VAIDYA e KENIG, 2007). Das alcanolaminas, a MEA é a mais usada, pois proporciona maior velocidade de reação na absorção do CO₂, e por consequência colunas de absorção menores que às necessárias para outras aminas. Em geral, essas alcanolaminas são usadas em soluções aquosas (AROONWILAS e VEAUWAB, 2004).

Recentemente, uma nova classe de aminas, tem recebido considerável importância, pelas seguintes características: maior capacidade de absorção; maior resistência à degradação; e principalmente baixa demanda de energia térmica requerida para sua regeneração, em comparação com aquelas aminas convencionais (MEA, MDEA, DEA, e outros). Estas aminas são chamadas de aminas estericamente impedidas, pois o átomo de nitrogênio da amina está ligado a um átomo de carbono secundário ou terciário, o qual origina a dificuldade estrutural, para a combinação do átomo de nitrogênio com outras moléculas. Exemplos dessas aminas são: 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP); ácido 2-amino-2-metilpropiónico; ácido 1-amino-1-ciclopentanocarboxílico; e, o 2 piperidinetanol (PE) (SARTORI e SAVAGE, 1983; BOSCH et al., 1990; XU et al., 1996).

O aproveitamento destas aminas na remoção de gases ácidos foi originalmente sugerido por Sharma (1964) apud Bosch et al. (1990). No início dos anos 1980's, este conceito foi retomado e expandido por Sartori e Savage (1983), e

Savage et al. (1984). Outros trabalhos também foram desenvolvidos por Chakraborty et al. (1986); Zioudas e Dadach (1986), para o estudo da absorção de CO_2 em alcanolaminas estericamente impedidas, especificamente o AMP. O AMP é considerado como uma das alcanolaminas mais importantes dentro deste grupo, no processo de tratamento de gases industriais (SAHA e BANDYOPADHYAY, 1995).

Consequentemente, tem-se estudado o uso de misturas de alcanolaminas na absorção de CO_2 com o objetivo de combinar as características favoráveis de cada alcanolamina individual e diminuir as características desfavoráveis (SEO e HONG, 2000; BISHNOI e ROCHELLE, 2000; SAKWATTANAPONG et al., 2009; BOUGIE e ILIUTA, 2010). Três das principais características podem ser aproveitadas: a primeira é a combinação da alta velocidade de reação das aminas primárias e secundárias com a baixa velocidade de reação das aminas terciárias e/ou aminas estericamente impedidas; a segunda é combinar a maior proporção estequiométrica das aminas terciárias e/ou aminas estericamente impedidas (1 mol CO_2 / 1 mol Amina) com a menor proporção estequiométrica das aminas primárias e/ou secundárias (0,5 mol CO_2 / 1 mol Amina); e, a terceira está relacionada à combinação dos aspectos térmicos, em relação à demanda de energia térmica para recuperar o líquido absorvente (SEO e HONG, 2000; MANDAL e BANDYOPADHYAY, 2006; SAKWATTANAPONG et al., 2009; BOUGIE e ILIUTA, 2010).

Alguns estudos do caso de mistura de alcanolaminas foram desenvolvidos por Chakravarty et al. (1985) mostraram que a adição de pequenas quantidades de amina primária a aminas terciárias convencionais, proporciona uma maior velocidade de absorção de CO_2 . Glasscock et al. (1991) apresentaram dados experimentais para a velocidade de absorção de CO_2 em misturas de MEA:MDEA e DEA:MDEA; Rangwala et al. (1992) estudaram o processo de absorção de CO_2 em misturas de MEA-MDEA e MEA-TEA. Mais recentemente, um outro grupo de amina tem recebido considerável importância, devido ao seu efeito acelerador da velocidade da absorção de CO_2 , a piperazina. Esta amina tem uma estrutura molecular cíclica, e possui dois átomos de nitrogênio na sua estrutura. É, considerado como um dos promotores da velocidade de absorção de CO_2 mais efetivos, em relação às aminas primárias ou secundárias (BISHNOI e ROCHELLE, 2000; DERKS et al., 2006; SAMANTA e BANDYOPADHYAY, 2007).

Apresenta-se na Tabela 2.2 uma lista com os principais trabalhos experimentais sobre o processo de absorção de CO_2 em aminas, em diferentes dispositivos de contato gás – líquido.

Tabela 2.2 - Estudos experimentais da absorção de CO₂ em diferentes aminas

Amina	Concentração da amina (kmol/m ³)	Concentração do CO ₂ (% mol/mol)	T (K)	Tipo de dispositivo	Fonte
MEA NaOH AMP	1,2 – 3,8 1,2 – 2,5 2	11,5 – 19,5	287 - 293	Coluna com recheio 12,7 mm Berl Saddles	Tontiwachwuthikul et. al (1992)
AMP	0,5 – 2,0	5,0 – 15,0	294; 301,5; 311,5; 318	Coluna de parede molhada	Saha e Bandyopadhyay (1995)
AMP	1,1 – 3,0	3,0 – 10,0		Coluna com recheio estruturado tipo EX	Aroonwilas e Tontiwachwuthikul (1998)
MEA DEA	0,02 – 0,5 0,1 – 0,5	0,041	298	Coluna com recheio randomizado (anéis de tela de arame de aço inox, 4 mm x 4 mm)	Luo et al. (2003)
MEA, DEA, DIPA, MDEA e AMP	3,0	10,0		Coluna com recheio estruturado (Sulzer DX)	Aroonwilas e Veawab (2004)
PZ	0.2–0.8	Acima de 4,9	298–313	Coluna de parede molhada	Samanta e Bandyopadhyay (2007)
MEA MEA - MDEA	3,0 – 7,0 3,0 – 7,0	3,7 – 15,2	303 - 323	Coluna com recheio estruturado tipo DX	Setameteekul et al. (2008)
MEA	3,0; 5,0; 7,0	5,0; 10,0; 15,0	298	Coluna tipo spray	Kuntz e Aroonwilas (2008)
PZ AMP	0,1 – 0,4 1	1-15	300	Separação por membrana	Lin et al. (2008)
MEA:AMP	3,0 – 5,0	5,0 – 15,0	298-323	Coluna com recheio estruturado DX	Dey e Aroonwilas (2009)
MEA	4,9	12,0		Coluna com recheio 16 mm Anéis Pall	Levente et. al (2011)

Desenvolveram-se muitos estudos dos mecanismos e da cinética da reação do dióxido de carbono e alcanolaminas em sistemas aquosos (ASTARITA et al., 1983). Apresenta-se na sequência uma descrição sucinta dos aspectos relevantes destes estudos.

2.6.1) Modelo cinético

O modelo cinético aqui apresentado foi originalmente proposto por Caplow (1968) e retomado por Danckwerts (1979). Considera-se que a reação entre o CO_2 e uma alcanolamina primária ou secundária em meio aquoso (a partir de agora a palavra alcanolamina será substituída por amina) produz um complexo intermediário denominado “zwitterion”, seguido pela desprotonação deste zwitterion por uma base, B, conforme expresso pelas seguintes reações:

As velocidades de reação de formação do zwitterion; e da reação inversa, equação (2.36) podem ser expressas por:

$$r_1 = k_1 [\text{CO}_2][\text{AmH}] \quad (2.38)$$

$$r_{-1} = k_{-1} [\text{Z}] \quad (2.39)$$

Sendo k_1 e k_{-1} , as respectivas constantes cinéticas da reação de formação e reação inversa do zwitterion; $[\text{CO}_2]$, $[\text{AmH}]$ e $[\text{Z}]$, as concentrações do dióxido de carbono, amina e o zwitterion, respectivamente.

Se a base “B”, na reação (2.37) for a própria amina, tem-se como reação global:

Esta reação é considerada de primeira ordem com relação ao CO_2 , e, de primeira ordem com relação à amina, ou seja, uma reação de segunda ordem global, e, é classificada como reação rápida. A reação de desprotonação do zwitterion, expressa por (2.37), pode ocorrer com diferentes bases presentes na solução

aquosa da amina, a saber: íons hidroxila (OH^-); água, H_2O ; e, a própria amina (DANCKWERTS, 1979; BLAUWHOFF et al., 1984; GLASSCOCK et al., 1991; VERSTEEG e van SWAAIJ, 1988a). Apresentam-se na Tabela 2.3 as reações e as respectivas expressões cinéticas, para as bases citadas.

Tabela 2.3 Reações de desprotonação do zwitterion referente à equação (2.37)

	Reação de desprotonação do zwitterion	Velocidade de reação	Nº equação
1)	$\text{AmH}^+\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{bo}} \text{AmCOO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$r_{\text{H}_2\text{O}} = k_{bo} [\text{Z}]$	2.41 ⁽¹⁾
2)	$\text{AmH}^+\text{COO}^- + \text{OH}^- \xrightarrow{k_{b1}} \text{AmCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$	$r_{\text{OH}^-} = k_{b1} [\text{Z}][\text{OH}^-]$	2.42
3)	$\text{AmH}^+\text{COO}^- + \text{AmH} \xrightarrow{k_{b2}} \text{AmCOO}^- + \text{AmH}_2^+$	$r_{\text{AmH}} = k_{b2} [\text{Z}][\text{AmH}]$	2.43

⁽¹⁾ Segundo Blauwhoff et al. (1984), geralmente, o solvente está em grande excesso e, portanto, a reação é assumida como de pseudo-primeira ordem.

Observa-se que as reações (2.41), (2.42) e (2.43) ocorrem simultaneamente em forma sequencial (em série) à equação (2.36). A somatória das velocidades de reação de desprotonação do complexo intermediário, $\text{AmH}^+\text{COO}^- = \text{Z}$, é expresso por (DANCKWERTS, 1979; BLAUWHOFF et al., 1984):

$$R_Z = r_1 - r_{-1} - r_{\text{OH}^-} - r_{\text{H}_2\text{O}} - r_{\text{AmH}} \quad (2.44)$$

Substituindo-se as velocidades de reação pelas respectivas equações cinéticas tem-se:

$$0 = k_1 [\text{CO}_2][\text{AmH}] - k_{-1} [\text{Z}] - k_{b1} [\text{Z}][\text{OH}^-] - k_{bo} [\text{Z}] - k_{b2} [\text{Z}][\text{AmH}] \quad (2.45)$$

Agrupando-se variáveis, e isolando-se a variável referente à concentração do zwitterion, resulta em:

$$[\text{Z}] = \frac{k_1 [\text{CO}_2][\text{AmH}]}{k_{-1} + k_{b1} [\text{OH}^-] - k_{bo} - k_{b2} [\text{AmH}]} \quad (2.46)$$

Por outro lado, a velocidade total de consumo de CO_2 para a reação da equação (2.36), é expressa por:

$$R_{\text{CO}_2} = r_1 - r_{-1} \quad (2.47)$$

Substituindo-se as equações (2.37) e (2.38) em (2.47), tem-se:

$$R_{\text{CO}_2} = k_1 [\text{CO}_2][\text{AmH}] - k_{-1} [\text{Z}] \quad (2.48)$$

Substituindo-se a equação (2.46) em (2.48), tem-se:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_1 [\text{AmH}][\text{CO}_2]}{1 + \frac{k_{-1}}{k_{b0} + k_{b1}[\text{OH}^{-1}] + k_{b2}[\text{AmH}]}} \quad (2.49)$$

A equação (2.49), comumente é apresentada na forma da seguinte equação geral:

$$R_{\text{CO}_2} = \frac{k_1 [\text{CO}_2][\text{AmH}]}{1 + \frac{k_{-1}}{\sum k_b [\text{B}]}} \quad (2.50)$$

A equação (2.50) representa a velocidade global de reação do CO_2 com a amina, considerando-se a formação do zwitterion; a reversão do zwitterion; e o efeito do mecanismo com que o zwitterion pode ser desprotonado pelas diferentes bases presentes na solução (expresso pelo termo $\sum k_b [\text{B}]$).

Reações de consumo de CO_2 paralelas à equação (2.36) são expressas por (2.51) e (2.52); a importância relativa delas depende das suas respectivas velocidades (DANCKWERTS, 1979; BLAUWHOFF et al., 1984; GLASSCOCK et al., 1991; VERSTEEG e van SWAAIJ, 1988a; McCANN et al., 2009):

As velocidades das reações (2.51) e (2.52) podem ser expressas por:

$$r_2 = k_{\text{OH}^-} [\text{CO}_2][\text{OH}^-] \quad (2.53)$$

$$r_3 = k_s [\text{CO}_2] \quad (2.54)$$

Considerando-se estas reações paralelas, a velocidade total de consumo de CO_2 é a soma das velocidades (2.49), (2.53) e (2.54):

$$R = \sum_{i=1}^3 r_i \quad (2.55)$$

$$R = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] [\text{CO}_2] + k_s [\text{CO}_2] + \frac{k_1 [\text{CO}_2] [\text{AmH}]}{1 + \frac{k_{-1}}{k_{b0} + k_{b1} [\text{OH}^-] + k_{b2} [\text{AmH}]}} \quad (2.56)$$

Que pode ser expressa por:

$$R = k_{\text{global}} [\text{CO}_2] \quad (2.57)$$

Sendo:

$$k_{\text{global}} = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_s + \frac{k_1 [\text{AmH}]}{1 + \frac{k_{-1}}{k_{b0} + k_{b1} [\text{OH}^-] + k_{b2} [\text{AmH}]}} \quad (2.58)$$

E,

$$k_{\text{global}} = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_s + k_{\text{ap}} \quad (2.59)$$

Sendo k_{ap} a constante cinética aparente, expressa por:

$$k_{\text{ap}} = \frac{[\text{AmH}]}{\frac{1}{k_1} + \frac{k_{-1}}{k_1 (k_{b0} + k_{b1} [\text{OH}^-] + k_{b2} [\text{AmH}])}} \quad (2.60)$$

Segundo Blauwhoff et al. (1984), e McCann et al. (2009), como a concentração dos íons hidroxila é muito baixa em uma solução de amina, a contribuição da reação de formação do bicarbonato, equação (2.51), na somatória das diferentes velocidades de reação, na equação (2.56), pode ser desprezada.

Segundo Blauwhoff et al. (1984) e McCann et al. (2009), a reação entre o CO_2 e a H_2O , expresso pela equação (2.52) é de pseudoprimeira ordem, sendo uma reação lenta comparada às reações (2.39) e (2.51) em $\text{pH} > 9$, e, portanto, pode ser também desprezada na equação (2.56).

A velocidade de desprotonação do zwitterion é relativamente rápida quando comparada à velocidade de reação inversa; a partir da equação (2.60) matematicamente esta consideração é expressa por (DANCKWERTS, 1979):

$$(k_{b0} + k_{b1}[\text{OH}^-] + k_{b2}[\text{AmH}]) \gg k_{-1} \quad (2.61)$$

Ou:

$$\frac{k_{-1}}{k_{b0} + k_{b1}[\text{OH}^-] + k_{b2}[\text{AmH}]} \ll 1 \quad (2.62)$$

A implicação física desta desigualdade indica que o efeito da desprotonação do zwitterion é maior comparada à reação para formar CO_2 e a amina. Por conseguinte, com base nas considerações anteriores, nos quais despreza-se a formação de bicarbonato (equação 2.51); a formação de ácido carbônico (equação 2.52); a reação inversa do zwitterion, equação (2.62); A equação (2.56) é simplificada, e expresso pela equação (2.63):

$$R = k_1 [\text{CO}_2][\text{AmH}] \quad (2.63)$$

Assim, a reação de consumo de CO_2 , equação (2.63) é de primeira ordem em relação, ao CO_2 e à amina, portanto, de segunda ordem global. Esta equação é considerada válida para amina primária ou secundária (DANCKWERTS, 1979; BLAUWHOFF et al., 1984; GLASSCOCK et al., 1991; VERSTEEG e van SWAAIJ, 1988a).

2.7) Características básicas dos absorvedores

O processo de absorção física ou com reação química, pode ser realizado em diferentes tipos de absorvedores; e existem vários critérios para classificá-los. Um deles, amplamente usado, baseia-se no critério de funcionamento do equipamento, sendo que as duas fases, gás ou líquido, podem estar na forma de escoamento contínuo ou escoamento disperso. Com base neste critério, os diferentes tipos de absorvedores podem ser classificados nos grupos apresentados na Tabela 2.4 (ZARZYCKI e CHACUK, 1993):

Tabela 2.4 - Classificação de absorvedores segundo o tipo do escoamento das fases gás-líquido

Escoamento contínuo: fases do gás e do líquido	Escoamento contínuo: fase líquida. Escoamento disperso: fase do gás.	Escoamento contínuo: fase do gás. Escoamento disperso: fase líquida.
Colunas recheadas	Coluna de pratos	Coluna spray
Coluna de parede molhada	Coluna de pratos com recheio	Lavadores Venturi
Dispositivo de contato com superfície plana	Coluna de borbulhamento	
Jato laminar	Coluna de borbulhamento com recheio	
Colunas de disco e esferas	Absorvedores com agitação mecânica	

Industrialmente, o equipamento mais comumente empregado é a coluna com recheio, por apresentar alta área interfacial, e, geralmente, maior taxa de absorção. Neste tipo de absorvedor o escoamento das fases do gás ou do líquido, podem ser em contracorrente ou em paralelo. O tipo de recheio pode ser randômico ou estruturado. (ZARZYCKI e CHACUK, 1993). Segundo Hikita et al. (1979), Treybal (1981) e Sherwood e Pigford (1975), o funcionamento do processo de absorção em contracorrente é mais eficiente, em termos de transferência de massa, comparado ao processo de absorção em paralelo.

Um outro tipo de equipamento empregado para absorção é a coluna de parede molhada, porém, é empregada praticamente em escala laboratório. A vantagem principal refere-se a que a área interfacial é igual à área geométrica, no caso de ser, um filme totalmente uniforme. Emprega-se esta coluna com o objetivo de estudar e determinar parâmetros cinéticos para diferentes sistemas de reações; assim como, a difusividade e solubilidade de um componente dissolvido em um tipo de solvente. A coluna de parede molhada consiste, fundamentalmente, de um tubo circular cilíndrico, onde a fase líquida escoar sobre a superfície interna, molhando a parede interna da coluna, formando um filme ou película descendente; e, pelo espaço oco do tubo escoar a fase do gás em sentido ascendente, tendo-se um processo de absorção em contracorrente (SPEDDING e JONES, 1988).

A alimentação de líquido na coluna de parede molhada afeta a formação do filme descendente de líquido, sendo um fator importante para que, este líquido possa ser distribuído uniformemente sobre a superfície interna ou externa do tubo, e dar origem a um escoamento com espessura uniforme. Alguns tipos de distribuidores são apresentados na Figura 2.6 (Malewski (1968) apud Cheremisinoff (1986)):

Figura 2.6 - Tipos de dispositivos para alimentação do líquido em coluna de parede molhada

Um dos sistemas usados para obter um filme de líquido descendente é por transbordamento (Figura 2.6 - a) que apresenta a vantagem da fácil fabricação. Uma diferença de nível no líquido resulta em níveis variáveis do líquido no distribuidor, permitindo o transbordamento, e, conseqüentemente a formação do filme líquido (YIH apud CHEREMISINOFF, 1986).

A caracterização do regime de escoamento do filme líquido está baseada no número de Reynolds, expresso pela seguinte equação:

$$Re_L = \frac{4\Gamma}{\mu} = \frac{4 \cdot \dot{m}}{\pi D \cdot \mu} \quad (2.64)$$

O fator 4 na equação (2.64) é devido à escolha do diâmetro da coluna como o diâmetro hidráulico. Fulford (1964) salienta que o escoamento laminar liso ocorre somente em uma região bastante curta, na ordem de alguns centímetros, e, para número de Reynolds baixo, na ordem de dez. Em números de Reynolds maiores, ondas de pequena amplitude de forma sinusoidal regular aparecem na superfície livre.

O funcionamento de uma coluna de parede molhada é simples, e uma importante vantagem é que, a área interfacial é a própria área geométrica, no caso de um filme

totalmente uniforme; esta circunstância pode ser obtida em colunas bem curtas, 10 a 20 cm de comprimento (SPEDDING e JONES, 1988).

Salvagnini e Taqueda (2004) estudaram uma coluna de parede molhada longa (1,5 m) empregando-se um tipo de promotor de película. Este consiste de uma malha metálica colocada justaposta à parede interna da coluna, com objetivo de incrementar a irrigação da superfície ao longo de todo o comprimento e a renovação do filme líquido que escoia pela malha, e, quantificar a taxa de evaporação da água em uma corrente de ar. Neste caso, o filme descendente é promovido pela rede metálica.

2.8) Cálculo de propagação de erro

Todas as medidas ou observações feitas estão afetadas de erros de diferentes classes. A maioria das grandezas físicas não pode ser medida a partir de uma única observação direta. O procedimento envolve geralmente dois passos distintos. O primeiro passo consiste na determinação experimental de uma ou mais grandezas que podem ser medidas diretamente. Em um segundo passo, efetua-se então o cálculo da grandeza pretendida recorrendo aos valores medidos (BOX et al., 1978; VUOLO, 1992; MILLS e CHANG, 2004).

Sempre que uma experiência envolve estes dois passos, a estimativa dos erros será também um procedimento com dois passos; em primeiro lugar, devemos estimar os erros nas grandezas medidas diretamente, e, posteriormente, determinar como é que esses erros se propagam através dos cálculos para originar o erro no resultado final. Para determinar como é que os erros se propagam para o valor final utiliza-se uma ferramenta designada por lei de propagação dos erros. Este procedimento possibilita determinar qual é a variável responsável pela maior contribuição para a incerteza do resultado final.

Para percebermos a forma analítica da lei da propagação dos erros pode-se considerar o caso na qual tem-se uma função, F , que depende de outras variáveis, x_j :

$$F = f(x_1, x_2, \dots, x_j) \quad (2.65)$$

A equação acima é uma equação de redução de dados utilizada para determinar o valor F , a partir dos valores medidos das variáveis, x_j . Desconsiderando-se a existência de correlação entre as diferentes variáveis x_j , a incerteza no resultado é dada por:

$$U_F = \left[\left(\frac{\partial F}{\partial x_1} U_{x_1} \right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} U_{x_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial x_j} U_{x_j} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.66)$$

Onde U_{x_j} é a incerteza associada as variáveis x_j . Esta última equação é denominada por lei de propagação dos erros para uma função de multivariáveis (BOX et al., 1978; VUOLO, 1992; MILLS e CHANG, 2004)

3) MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo tem como objetivo apresentar os procedimentos experimentais e métodos de cálculo aplicados a esta dissertação. Descreve-se, no item 3.1, o equipamento experimental que consiste essencialmente da coluna de parede molhada com promotor de película. No item 3.2, descrevem-se os procedimentos operacionais e as técnicas de amostragem e análise dos ensaios de determinação dos parâmetros de transferência de massa para os diferentes testes experimentais. No item 3.3, apresentam-se os métodos de cálculo dos parâmetros de transferência de massa.

3.1) Descrição do equipamento experimental

Para a realização dos experimentos, foi usada uma coluna de vidro, apresentada na Figura 3.1 e esquematizada na Figura 3.5. Constituí-se de quatro peças: (A), corpo principal de 1,16 m de altura e 0,022 m de diâmetro interno, envolvido por uma camisa, usada para a circulação do banho da água; o distribuidor do líquido, (B), conectado, através de uma junta esmerilhada, na extremidade superior do corpo principal, na qual, se localiza a saída do gás (Figura 3.2); na parte inferior do corpo principal, está conectado o acessório de juntas esmerilhadas, para a introdução do gás (C) (Figura 3.3); e na parte inferior de toda a coluna, está conectado um balão de três bocais, (D) (Figura 3.3), para a recepção e amostragem do líquido.

O promotor do filme líquido consiste de uma malha metálica de arame de aço inoxidável de abertura 28 mesh, a qual foi cortada em peças de uma altura máxima de 0,1 m, e largura igual ao perímetro interno do tubo. Cada peça foi moldada de forma circular como mostrado na Figura 3.4, e fixada sobre a parede interna do tubo, de forma a promover a formação do filme líquido ao longo da coluna.

O equipamento experimental é composto de vários dispositivos, a saber: acessórios para a obtenção da mistura do gás (dióxido de carbono e ar) na composição desejada; sistema de amostragem de gás; o distribuidor de líquido; e sistema de amostragem do líquido.

O tipo de distribuidor do líquido usado é um dispositivo que permite o transbordamento do líquido, e, conseqüentemente a formação do filme descendente ao longo da parede interna da coluna com a ajuda do promotor de película.

Figura 3.1 - Vista frontal da coluna de absorção

Figura 3.2 - Dispositivo de distribuição do líquido

Figura 3.3 - Vista do dispositivo de recebimento do líquido

Figura 3.4 – Vista frontal da peça de malha metálica

Figura 3.5 - Esquema do dispositivo experimental: Coluna de parede molhada

Apresenta-se na Figura 3.6 um esquema simplificado do sistema de absorção experimental.

T1: Tanque de alimentação da solução líquida; B1: Bomba dosadora do líquido; C1: Coluna de absorção; T2: Tanque de recepção da solução líquida; M1: Misturador do CO₂ e Ar; V1: Válvula; V2: Válvula; T3: Cilindro de CO₂ puro; R1: Rotâmetro para ar; B2: Compressor para ar.

Figura 3.6 - Esquema do sistema de absorção

A solução líquida é carregada no recipiente T1, de capacidade máxima de 1 litro, e através de uma bomba peristáltica, B1 (modelo A-1860V-61, Flex Flo, Blue White industries, USA), é impulsionada para a parte superior da coluna, C1. A bomba peristáltica tem seu próprio botão regulador da vazão, para ajuste do valor desejado. Uma vez que o distribuidor do líquido é cheio com a solução absorvente, por efeito do transbordamento, inicia-se o escoamento através da parede interna da coluna. O líquido é coletado na parte inferior no tanque T2, de capacidade de 1 litro, localizado na parte inferior da coluna; na descarga do balão, tem-se uma válvula, pela qual se podem recolher as amostras da solução líquida.

O tubo interno é mantido à temperatura constante, através da circulação de água, pela camisa externa da coluna. A água é fornecida por um banho termostatzado. Pela parte inferior da coluna, uma corrente de gás ingressa em contracorrente ao líquido, sendo a corrente de ar suprida por meio de um compressor de ar, B2 (modelo 5KH33DN68HX, 1/6 HP, 1725 RPM, General Electrics Motors, USA), de capacidade máxima de 35 L/min; a vazão de ar é regulada por meio da válvula, V1, e medida através do rotâmetro, R1. O dióxido de carbono (pureza de 99,9 %, Linde Gás – Brasil) é suprido desde o cilindro, T3, e, a sua vazão é ajustada pela válvula reguladora de pressão, V2.

A dosagem do dióxido de carbono na corrente de ar é efetuada através do controle da pressão na saída do cilindro e o ajuste da vazão de CO₂, mediante o uso de duas agulhas hipodérmicas (tamanho 22G 1 1/2) conectadas em paralelo na linha do CO₂, que permitem obter vazões baixas do CO₂. A mistura de dióxido de carbono e ar é feita em um misturador estático, M1, que consiste de um tubo de vidro em forma de T. O ponto de amostragem do gás localiza-se após o misturador, M1, que consiste de outro tubo de vidro em forma de T.

3.2) PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Apresentam-se, neste item, os procedimentos experimentais para os ensaios de determinação dos seguintes parâmetros de transferência de massa: área efetiva, coeficiente individual da fase gasosa, k_G , e os coeficientes globais para os diferentes solventes para absorção de CO₂.

3.2.1) Estimativa da área interfacial efetiva de transferência de massa

O procedimento para a determinação da área interfacial efetiva da coluna com promotor de película foi realizado por meio da absorção de CO₂ diluído em ar (10 % mol/mol), em uma solução aquosa de NaOH, 2 N, em regime permanente. A área interfacial efetiva da coluna foi determinada para diferentes vazões do líquido. Descreve-se, na sequência, o procedimento operacional da coluna de absorção e o método de amostragem da fase gasosa e da fase líquida.

3.2.1.1) Procedimento operacional da coluna de absorção

A seguir, descreve-se simplificada e o procedimento operacional, através do roteiro dos ensaios:

- a) Preparar 2 litros de solução de NaOH, aproximadamente 2 N, alimentada ao tanque T1.
- b) Ajustar a temperatura do banho termostaticado e circular a água pela camisa do tubo.
- c) Após a estabilização da temperatura, injetar a corrente de CO₂ na linha de ar, ajustando-se a vazão pela válvula V2, localizada na saída do cilindro de CO₂.
- d) Coletar a primeira amostra da fase líquida do tanque, T1.
- e) Iniciar a alimentação do líquido para a coluna e, decorridos 3 minutos (determinado experimentalmente) do início da alimentação da mistura do gás, iniciar a amostragem do líquido, determinando-se, assim, o início do ensaio. Este tempo é o necessário para garantir a estabilização do filme líquido e a condição de regime permanente.
- f) Coletar a primeira amostra da fase líquida do tanque, T2, e sucessivamente as próximas amostras (triplicata).
- g) Durante o ensaio, medir as temperaturas das correntes de gás na entrada e saída da coluna, assim como na entrada e saída da fase líquida. Verificar também a temperatura do banho termostaticado.
- h) A amostragem do gás coletada na corrente de entrada da coluna é feita no início do ensaio e no final.
- i) Ao final do ensaio, interromper a injeção de CO₂, a circulação do líquido e a vazão de ar.
- j) Proceder à lavagem da coluna de absorção e do circuito de líquido, através da circulação da água. Terminada a lavagem secar a coluna com circulação de ar.

3.2.1.2) Procedimento para a amostragem da fase gasosa

Realiza-se a amostragem da corrente de gás em balões de Galliard na entrada da coluna durante os ensaios. Inicialmente, faz-se vácuo nos balões de Galliard até uma pressão de – 350 mmHg, para coletar aproximadamente 0,4 – 0,5 g de amostra de gás. Foi usado uma balança analítica (Mark 2200 - Bel Engineering, precisão de 0,02 g), de capacidade máxima de 2200 g.

A seguir, descreve-se sucintamente o procedimento para a amostragem e análise da fase gasosa.

- a) Preparar os balões de Galliard, adicionando-se 25 mL de solução de hidróxido de bário 0,3 N.
- b) Evacuar os balões até -350 mmHg e pesá-los.
- c) Para a coleta da amostra, conecta-se uma mangueira de polietileno entre o tubo de entrada do bulbo e o ponto de amostragem na coluna. A amostragem é efetuada abrindo-se e fechando-se rapidamente a torneira do balão.
- d) Pesar o balão e manter em repouso pelo menos 12 horas.
- e) No mesmo bulbo, fazer a titulação com uma solução de ácido clorídrico, 0,5 N, empregando-se fenolftaleína como indicador.
- f) Calcular o CO₂ absorvido, e assim, determinar a concentração do CO₂ na corrente gasosa.

3.2.1.3) Amostragem e análise da fase líquida do ensaio de absorção CO₂ – NaOH

Para a fase líquida, a amostra inicial é coletada do tanque, T1, e as outras amostras são coletadas no fundo da coluna do tanque de recepção, T2. As determinações de OH⁻ e CO₃²⁻ são realizadas por titulação com HCl, 0,5 N, usando-se fenolftaleína e alaranjado de metila como indicadores.

3.2.2) Procedimento operacional dos ensaios de absorção de CO₂ em aminas e suas misturas

Os ensaios de absorção de CO₂ em aminas foram feitos em três diferentes tipos de soluções aquosas de aminas: monoetanolamina, MEA, (grau p.a., Vetec - Brasil);

2-amino-2-metil-1-propanol, AMP, (grau p.a., Vetec - Brasil); e, piperazina, PZ (grau p.a., Vetec - Brasil); e também realizaram-se os ensaios de absorção em misturas delas.

Usou-se uma mistura de CO_2 e ar, que foi introduzida pela parte inferior da coluna. A vazão do ar foi controlada e medida por meio de um rotâmetro; e a vazão do CO_2 foi ajustada para resultar em uma concentração de 10 % (mol/mol) na mistura gasosa, concentração selecionada para efeito de comparação com a literatura.

O procedimento de amostragem e a análise da mistura gasosa foram realizados conforme o procedimento descrito no item 3.2.1.2.

A amostragem inicial da fase líquida foi realizada antes do início do ensaio de absorção, sendo coletada uma amostra em branco da solução de amina, do tanque T1, e as amostragens posteriores foram feitas após início do ensaio de absorção, no fundo da coluna, do tanque T2. Determinando-se as concentrações de amina livre e do carbamato formado, por meio da titulação com HCl, 1 N, usando-se fenolftaleína e alaranjado de metila como indicadores.

A seguir, é apresentado o procedimento operacional para um ensaio experimental.

3.2.2.1) Procedimento operacional para os ensaios de absorção

A seguir, apresenta-se o roteiro dos ensaios:

- a) Preparar 2 litros de solução aquosa de amina, 3 M, e transferir ao tanque, T1.
- b) Coletar a primeira amostra do líquido do tanque, T1.
- c) Ajustar a temperatura do banho termostatzado, e, circular a água pela camisa do tubo.
- d) Acionar a bomba peristáltica e ajustar à vazão desejada.
- e) Deixar decorrer a alimentação do líquido durante o tempo necessário para a formação e estabilização do filme líquido ao longo da tela metálica.
- f) Conectar o sistema de circulação da mistura gasosa para a coluna e deixar funcionando aproximadamente 3 minutos (determinado experimentalmente) para atingir a condição de estado estacionário.
- g) Proceder à coleta de amostras do líquido, no fundo da coluna, do tanque T2.
- h) Proceder a amostragem do gás, na entrada do gás na coluna, em triplicata.

- i) Terminada a amostragem, o ensaio é interrompido.
- j) Iniciar a lavagem da coluna de absorção e do circuito do líquido através da circulação de água. Terminada a lavagem, secar a coluna com circulação de ar.

3.2.3) Determinação do coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa, k_{Ga} , pelo método químico de absorção de SO_2 em NaOH

O método usualmente empregado para a determinação experimental de k_{Ga} é a absorção de SO_2 diluído em ar, em uma solução aquosa de NaOH. Trata-se de um sistema completamente controlado pela fase gasosa, por causa da característica de reação instantânea que acontece na fase líquida, portanto, a resistência à transferência de massa nesta fase pode ser considerada desprezível. A seguir, é descrito o roteiro operacional para a amostragem e análise química, tanto da fase gasosa como da fase líquida.

3.2.3.1) Amostragem e análise da fase gasosa

O coeficiente de transferência de massa volumétrico da fase gasosa, k_{Ga} , foi medido através da absorção de SO_2 diluído em ar (5 % mol/mol) em uma solução aquosa de NaOH de concentração 3 N.

A concentração de SO_2 na corrente de gás é determinada a partir da coleta de amostras na entrada do gás na coluna durante o ensaio de absorção, e a concentração de saída é determinada a partir do balanço de massa para o SO_2 , na fase líquida e na fase gasosa. A metodologia usada é descrita a seguir:

- a) Preparar os balões de Galliard, adicionando-se 25 mL de solução aquosa de peróxido de hidrogênio, preparado em uma concentração 5 % mol/mol.
- b) Evacuar os balões e pesá-los.
- c) Para coletar a amostra de gás, conectar na linha de gás um tubo de vidro em forma de T, conectar uma mangueira entre o balão e o tubo de vidro T. A coleta é feita abrindo-se e fechando-se a torneira do bulbo.
- d) Pesar os balões e deixar em repouso por 12 horas.
- e) Proceder à titulação do conteúdo dos balões com NaOH, 0,2 N e fenolftaleína como indicador. (Usar uma bureta de 10 mL, para uma leitura mais precisa dos volumes consumidos de NaOH)

f) Determinar a concentração de SO_2 na mistura gasosa a partir do consumo de NaOH.

3.2.3.2) Procedimento operacional do ensaio e análise da fase líquida

O procedimento realizado para amostragem e análise da fase líquida é descrito a seguir:

- a) Preparar uma solução de NaOH, 3 N, e carregar no tanque, T1.
- b) Proceder à amostragem do líquido do tanque, T1, como amostra inicial antes da absorção do SO_2 .
- c) Ajustar a temperatura do banho termostatizado e circular a água pela camisa do tubo.
- d) Ligar a bomba peristáltica, para começar a alimentação do líquido para a coluna.
- e) Deixar estabilizar a formação do filme líquido descendente.
- f) Injetar a corrente de SO_2 na linha de ar, ajustando a vazão com a ajuda de uma agulha hipodérmica e o regulador de pressão (localizado na saída do cilindro de SO_2).
- g) Iniciar a coleta de amostras do líquido no fundo da coluna (Tanque 2).
- h) Ao final do ensaio, interromper o escoamento de SO_2 , assim como a circulação do líquido e ar.
- j) Proceder à lavagem da coluna com a circulação de água e posterior secagem com circulação de ar.

3.3) MÉTODO DE CÁLCULO

O presente sistema de absorção pode ser interpretado através da teoria do modelo do filme duplo assumindo-se que:

- O efeito térmico associado ao processo de absorção do CO_2 nas diferentes soluções aquosas foi pequeno, sem causar alterações significativas de temperatura ao longo da coluna; isso se deve à utilização de soluções diluídas, tanto na fase gasosa como no líquido, e pelo processo de resfriamento do sistema.
- A fase líquida e a fase gás são formalmente tratadas como misturas ideais.
- Regime estacionário.
- A espessura do filme líquido é pequena comparada com o diâmetro da coluna.
- As propriedades do líquido são assumidas constantes, pois a variação da temperatura e a concentração podem ser consideradas pequenas, ao longo da coluna.
- A variação da pressão ao longo da coluna é considerada insignificante; verificou-se que a perda de carga na coluna de absorção corresponde a menos de 0,5 % da pressão na entrada da coluna.
- No processo de absorção de CO_2 nas diferentes soluções, a fase do gás é caracterizada principalmente pelo processo difusivo – convectivo; enquanto, na fase líquida, predomina o processo difusivo – reativo.

As seguintes variáveis do processo foram controladas e mantidas constantes em cada ensaio experimental:

- Pressão de operação
- Vazão de ar
- Concentração do CO_2 na corrente do gás alimentado à coluna
- Temperatura de operação
- Concentração do solvente na entrada da solução líquida alimentada à coluna

A cada ensaio estudou-se a influência da vazão do líquido sobre o processo de absorção do CO_2 nas diferentes aminas e suas misturas: monoetanolamina (MEA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), e piperazina (PZ).

3.3.1) Determinação da composição da fase gasosa

Determinou-se a composição da mistura gasosa a partir da coleta de uma amostra de gás, conforme descrito no item 3.2.1.2; o dióxido de carbono coletado é absorvido e reage com o hidróxido de bário (barita) em solução aquosa (PIETERS, 1948); esta reação química pode ser expressa por:

O hidróxido de bário residual é quantificado pela titulação com HCl, conforme a seguinte reação:

A partir do cálculo da quantidade residual de íons hidroxila, pode-se determinar, pela estequiometria da reação (3.1), a quantidade do CO_2 absorvido e, pelo conhecimento da massa de amostra do gás, calcula-se a fração molar do CO_2 na mistura gasosa.

$$y_{\text{CO}_2, \text{E}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{amostra, gás}}} \quad (3.3)$$

Sendo n_{CO_2} e $n_{\text{amostra, gás}}$, os números de mols de CO_2 absorvido na solução de barita, e, mols de amostra da mistura gasosa, respectivamente.

3.3.1.1) Estimativa do erro do $y_{\text{CO}_2, \text{E}}$

O erro relativo na determinação experimental da composição de entrada da fase gasosa, y_{CO_2} , é calculado por:

$$\left(\frac{U_{y_{\text{CO}_2, \text{E}}}}{y_{\text{CO}_2, \text{E}}} \right)^2 = \left(\frac{U_{n_{\text{CO}_2}}}{n_{\text{CO}_2}} \right)^2 + \left(\frac{U_{n_{\text{amostra}}}}{n_{\text{amostra}}} \right)^2 \quad (3.4)$$

Sendo $U_{y_{\text{CO}_2, \text{E}}}$, $U_{n_{\text{CO}_2}}$ e $U_{n_{\text{amostra}}}$ os erros absolutos associados à fração molar de CO_2 na entrada do gás na coluna, número de mols de CO_2 absorvido na solução de barita e número de mols da amostra do gás, respectivamente.

3.3.2) Determinação da composição da fase líquida para o ensaio de absorção CO₂ – NaOH

O método utilizado para a determinação da composição da amostra líquida consiste na titulação com ácido clorídrico 0,5 N. Por este método, foram determinadas a concentração do hidróxido de sódio livre residual e a concentração do carbonato formado. O procedimento analítico é descrito a seguir:

- a) Em uma amostra de 5 mL da fase líquida, adicionar 20 mL de água destilada para diluir a amostra.
- b) Titular a solução com ácido clorídrico para neutralizar os íons OH⁻ empregando-se fenolftaleína como indicador, e anotar o volume gasto de ácido clorídrico, V₁.
- c) Continuar a titulação com a adição de alaranjado de metila até viragem da cor alaranjada inicial para uma cor rosa suave, anotar o volume total, V_{Total}.

Durante o processo de absorção do CO₂ em hidróxido de sódio, ocorre a seguinte reação (POHORECKI e MONIUK, 1988):

No fundo da coluna as amostras líquidas retiradas contêm íons hidroxila residual e o carbonato formado, cujas concentrações são determinadas a partir das seguintes equações, obtidas das reações com o ácido clorídrico (KOBAL, 1982):

$$(V_1 - V_2) N = n^\circ \text{ de equivalentes de NaOH livre} \quad (3.6)$$

$$2 V_2 N = n^\circ \text{ de equivalente de Na}_2\text{CO}_3 \quad (3.7)$$

Sendo: V₁, o volume de ácido clorídrico usado até o primeiro ponto de viragem; V₂, o volume de ácido clorídrico usado desde o primeiro ponto até o segundo ponto de viragem (V_{Total} – V₁); e N, a normalidade do ácido clorídrico.

3.3.3) Determinação da composição na amostra líquida para o ensaio de absorção CO₂ – Amina

O procedimento para análise da fase líquida foi semelhante ao descrito no item 3.3.2, com a diferença da concentração da solução de ácido clorídrico, 1 N.

De acordo com a revisão bibliográfica descrita no item 2.6.1, a reação de absorção de CO_2 em soluções aquosas de aminas primárias é dada por:

Através da análise química de uma amostra líquida (retirada do fundo da coluna) as seguintes reações de neutralização são consideradas (CHANG, 1958):

a) Determina-se o primeiro ponto de viragem, no qual são neutralizadas tanto a amina livre e a metade do carbamato (Usou-se fenolftaleína como indicador).

Anota-se o volume gasto de HCl, V_1 .

b) Determina-se o segundo ponto de viragem, onde é liberado todo o CO_2 absorvido. (Usou-se alaranjado de metila como indicador).

Anota-se o volume gasto de HCl, V_2 , nesta etapa.

Pode ser observado que o volume gasto de HCl (V_2) na equação (3.10) é o equivalente à quantidade de CO_2 liberado, o que corresponde à quantidade de CO_2 absorvido; com base nesta consideração pode-se calcular a quantidade de CO_2 absorvido:

$$V_2 N = n_{\text{CO}_2, \text{abs}} \quad (3.11)$$

Sendo V_1 o volume de ácido clorídrico usado até o primeiro ponto de viragem, V_2 o volume de ácido clorídrico usado desde o primeiro ponto até o segundo ponto de viragem e N a normalidade do ácido clorídrico.

3.3.3.1) Estimativa do erro na determinação experimental de CO₂ na fase líquida

O erro relativo no cálculo do CO₂ absorvido na fase líquida, $n_{\text{CO}_2, \text{abs}}$, é dado por:

$$\left(\frac{U_{n_{\text{CO}_2, \text{abs}}}}{n_{\text{CO}_2, \text{abs}}} \right)^2 = \left(\frac{U_{V_2}}{V_2} \right)^2 + \left(\frac{U_N}{N} \right)^2 \quad (3.12)$$

Pode-se considerar que o erro associado à concentração do ácido clorídrico é bem pequeno, sendo desprezível no cálculo da propagação de erro. Sendo $U_{n_{\text{CO}_2, \text{abs}}}$; U_{V_2} e U_N , os erros absolutos associados ao número de mols de CO₂ absorvido e ao volume adicionado de HCl (V_2) e à concentração normal de HCl, respectivamente.

3.3.4) Determinação da composição da fase gasosa na saída do gás da coluna

A determinação da concentração de CO₂ na saída do gás não foi por amostragem e análise, como fora para a concentração de entrada. Procedeu-se ao cálculo da composição a partir do balanço da fase líquida, que apresenta maior precisão na determinação experimental. A composição do gás na saída da coluna foi calculada através do balanço de massa de carbonato na corrente do líquido e da concentração do CO₂ na corrente do gás na entrada da coluna. Portanto, o balanço de massa para o CO₂ é expresso por:

$$\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{S}} = \dot{n}_{\text{CO}_2, \text{E}} - L \cdot C_{\text{CO}_2, \text{abs}} \quad (3.13)$$

Sendo $\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{S}}$ e $\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{E}}$ as vazões molares do CO₂ na entrada e saída da coluna (mol/s), respectivamente, e, L e $C_{\text{CO}_2, \text{abs}}$, a vazão de líquido (m³/s) e a concentração do CO₂ absorvido na fase líquida (mol/m³), respectivamente.

Pode-se considerar que a vazão do ar é constante ao longo da coluna, portanto, a fração molar do CO₂ na saída do gás da coluna é expresso por:

$$y_{\text{CO}_2, \text{S}} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{S}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2, \text{S}} + \dot{n}_{\text{Ar}}} \quad (3.14)$$

Sendo $\dot{n}_{\text{Ar}}$ a vazão molar do ar na coluna.

3.3.4.1) Estimativa do erro de $y_{\text{CO}_2,\text{S}}$

O cálculo para propagação do erro relativo foi realizado por meio da seguinte expressão:

$$\left(\frac{U_{y_{\text{CO}_2,\text{S}}}}{y_{\text{CO}_2,\text{S}}} \right)^2 = \left[\left(\frac{U_{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{S}}}}{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{S}}} \right)^2 + \left(\frac{U_{\dot{n}_{\text{Ar}}}}{\dot{n}_{\text{Ar}}} \right)^2 \right] \cdot \left(\frac{\dot{n}_{\text{Ar}}}{\dot{n}_{\text{Ar}} + \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{S}}} \right)^2 \quad (3.15)$$

Sendo $U_{y_{\text{CO}_2,\text{S}}}$ e $U_{\dot{n}_{\text{CO}_2,\text{S}}}$ os erros absolutos associados à fração molar do CO_2 e à vazão molar do CO_2 na saída do gás da coluna e $U_{\dot{n}_{\text{Ar}}}$ o erro absoluto na vazão molar do ar, respectivamente.

3.3.5) Cálculo das propriedades físicas da fase gasosa

3.3.5.1) Viscosidade da mistura gasosa

A viscosidade de misturas gasosas a baixas pressões pode ser obtida a partir da viscosidade dos componentes puros. A equação proposta por Herning e Zipperer (1936) apud Reid et al. (1988) tem sido muito utilizada para o cálculo da viscosidade de misturas gasosas diluídas em baixas pressões, sendo expressa por:

$$\mu_G = \frac{\sum y_i \cdot \mu_i \cdot M_i^{1/2}}{\sum y_i \cdot M_i^{1/2}} \quad (3.16)$$

Sendo, μ_i , a viscosidade do componente puro que é calculada a partir da expressão (3.17) (REID et al., 1988):

$$\mu_i = \frac{0,00333 \cdot (M_i T_c)^{1/2} f_1 \left(\frac{kT}{\epsilon} \right)}{V_c^{2/3}} \quad (3.17)$$

Sendo, μ_i , a viscosidade do componente i puro (cp); M_i , T_c e V_c , a massa molecular, a temperatura crítica e volume crítico do componente i (cm^3/mol) respectivamente; $f_1(kT/\epsilon)$, função de colisão.

3.3.5.2) Densidade específica da mistura gasosa

A fase gasosa foi considerada ideal devido às condições de pressão atmosférica e temperatura constante dentro da coluna, 25 °C. A densidade da mistura é calculada pela lei dos gases ideais, que rearranjada pode ser apresentada como:

$$\rho_G = \frac{P \cdot M_G}{RT} \quad (3.18)$$

$$M_G = \sum_{i=1}^n y_i M_i \quad (3.19)$$

Sendo: ρ_G , a densidade específica da mistura gasosa (kg/m^3); P , a pressão do sistema (Pa); M_G , massa molecular da mistura gasosa; R , constante dos gases ideais; T , a temperatura do sistema (K); y_i , e M_i , a fração molar e a massa molecular do componente i , respectivamente.

3.3.5.3) Difusividade do CO_2 na fase gasosa

A difusividade do CO_2 na fase gasosa foi calculada pela correlação proposta por Fuller et al. (1966) apud Maddox e Hines (1985) representada na seguinte equação:

$$D_{A-B} = \frac{1 \cdot 10^{-9} T^{1,75}}{P \left[\left(\sum_1^i v \right)_A^{1/3} + \left(\sum_1^j v \right)_B^{1/3} \right]^2 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}} \quad (3.20)$$

Onde: $\sum v$ é a soma dos volumes atômicos estruturais de todos os elementos para cada molécula (m^3/kgmol); P , pressão do sistema, (atm); T , temperatura do sistema, (K); M_A e M_B pesos moleculares do CO_2 e ar, respectivamente; D_{A-B} , é o coeficiente de difusão (m^2/s).

3.3.6) Determinação do coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, $\overline{K_{Ga}}$

O coeficiente volumétrico global de transferência de massa médio é calculado a partir do balanço de massa para um elemento de volume diferencial da coluna, dV ,

conforme descrito no item 2.5, através da integração da equação (2.32), considerando-se a concentração, $y_{\text{CO}_2}^*$, igual a zero, no caso de uma reação rápida. Obtém-se a seguinte expressão:

$$\overline{K_{\text{Ga}}} = \frac{\tilde{G}_I}{P \cdot z} \left[\ln \left(\frac{y_{\text{CO}_2, \text{S}}}{y_{\text{CO}_2, \text{E}}} \right) - \ln \left(\frac{1 - y_{\text{CO}_2, \text{S}}}{1 - y_{\text{CO}_2, \text{E}}} \right) + \left(\frac{1}{1 - y_{\text{CO}_2, \text{S}}} - \frac{1}{1 - y_{\text{CO}_2, \text{E}}} \right) \right] \quad (3.21)$$

Assim, calcula-se o $\overline{K_{\text{Ga}}}$ a partir das seguintes medidas experimentais: pressão, temperatura; concentração do CO_2 na entrada do gás na coluna, vazão do ar e a concentração do CO_2 na saída do gás da coluna.

3.3.6.1) Estimativa do erro do $\overline{K_{\text{Ga}}}$

Para o cálculo do erro relativo considerou-se a seguinte equação:

$$\left(\frac{U_{\overline{K_{\text{Ga}}}}}{\overline{K_{\text{Ga}}}} \right)^2 = \left(\frac{U_{\tilde{G}_I}}{\tilde{G}_I} \right)^2 + \left(\frac{U_P}{P} \right)^2 + \left(\frac{U_z}{z} \right)^2 + \left\{ \left[\left(\frac{1}{y_{\text{CO}_2, \text{S}}} - \frac{1}{1 - y_{\text{CO}_2, \text{S}}} + \frac{1}{(1 - y_{\text{CO}_2, \text{S}})^2} \right) \cdot U_{y_{\text{CO}_2, \text{S}}} \right]^2 + \left[\left(-\frac{1}{y_{\text{CO}_2, \text{E}}} + \frac{1}{1 - y_{\text{CO}_2, \text{E}}} - \frac{1}{(1 - y_{\text{CO}_2, \text{E}})^2} \right) \cdot U_{y_{\text{CO}_2, \text{E}}} \right]^2 \right\} \cdot \left[\ln \left(\frac{y_{\text{CO}_2, \text{S}}}{y_{\text{CO}_2, \text{E}}} \right) + \ln \left(\frac{1 - y_{\text{CO}_2, \text{S}}}{1 - y_{\text{CO}_2, \text{E}}} \right) + \frac{1}{1 - y_{\text{CO}_2, \text{S}}} - \frac{1}{1 - y_{\text{CO}_2, \text{E}}} \right]^{-2} \quad (3.22)$$

Na equação (3.22) considerou-se que, matematicamente a contribuição do erro associado aos parâmetros: $\ln((1 - y_{\text{CO}_2, \text{S}})/(1 - y_{\text{CO}_2, \text{E}})) \approx 0$; $(-1/(1 - y_{\text{CO}_2, \text{S}}) + 1/(1 - y_{\text{CO}_2, \text{S}})^2) \approx 0$; $(1/(1 - y_{\text{CO}_2, \text{E}}) - 1/(1 - y_{\text{CO}_2, \text{E}})^2) \approx 0$; considerou-se, também, desprezíveis os erros relativos associados à medição da pressão e da altura, em comparação com os erros relativos das outras variáveis. Portanto, a equação simplificada é dada por:

$$\left(\frac{U_{\overline{K_{\text{Ga}}}}}{\overline{K_{\text{Ga}}}} \right)^2 = \left(\frac{U_{\tilde{G}_I}}{\tilde{G}_I} \right)^2 + \left[\left(\frac{U_{y_{\text{CO}_2, \text{S}}}}{y_{\text{CO}_2, \text{S}}} \right)^2 + \left(\frac{U_{y_{\text{CO}_2, \text{E}}}}{y_{\text{CO}_2, \text{E}}} \right)^2 \right] \cdot \left(\ln \left(\frac{y_{\text{CO}_2, \text{S}}}{y_{\text{CO}_2, \text{E}}} \right) \right)^{-2} \quad (3.23)$$

Sendo $U_{\tilde{G}_I}$, U_P e U_z , os erros absolutos associados à vazão molar do ar, à medição da pressão ambiente e a medição da altura da coluna, respectivamente. $U_{\overline{K_{\text{Ga}}}}$,

$U_{y_{\text{CO}_2, \text{E}}}$ e $U_{y_{\text{CO}_2, \text{S}}}$, são os erros absolutos associados ao coeficiente volumétrico

global de transferência de massa, e, as frações molares do CO_2 na corrente de gás na entrada e saída da coluna, respectivamente.

3.3.7) Determinação do parâmetro, k_{Ga} , para a fase gasosa

O coeficiente individual médio da fase do gás, k_{Ga} , foi determinado pelo método de absorção de SO_2 diluído em ar (5 % mol/mol), em uma solução aquosa de NaOH (3 N); neste processo, a resistência à transferência de massa da fase líquida é desprezível, por sua característica de reação instantânea e irreversível. Sendo, portanto, o sistema completamente controlado pela fase gasosa.

Como a absorção do SO_2 em NaOH é bastante rápida, as concentrações de SO_2 observadas na saída do gás na coluna são, geralmente, bastante baixas e, portanto, de difícil determinação. Assim, deve-se garantir que a concentração de SO_2 na saída do dispositivo seja considerável, caso contrário, pode-se incorrer em cálculos errôneos do k_{Ga} , como foi visto em testes preliminares deste trabalho.

O critério de reação muito rápida, admitida como instantânea ocorrendo na interface gás - líquido, e conseqüentemente com a resistência à transferência de massa apenas na fase gasosa, é expresso por (DANCKWERTS, 1970):

$$k_G a \tilde{p} y_{\text{SO}_2} < k_L a C_{\text{OH}}^b \frac{2D_{\text{OH}}}{D_{\text{SO}_2}} \quad (3.24)$$

Nas condições de pressão e temperatura constantes e sistema diluído, pelo balanço de massa de SO_2 para a fase gasosa e do fluxo molar de SO_2 pela interface, N_{SO_2} , no elemento de volume diferencial dV ($=Adz$), tem-se (DANCKWERTS, 1970):

$$-\tilde{p} u_G A dy_{\text{SO}_2} = N_{G,\text{SO}_2} adV = k_{G,\text{SO}_2} \tilde{p} (y_{\text{SO}_2} - 0) a Adz \quad (3.25)$$

Integrando-se a equação (3.25) ao longo da coluna de altura z , resulta:

$$k_G a = \frac{u_G}{z} \ln \left(\frac{y_{\text{SO}_2,E}}{y_{\text{SO}_2,S}} \right) \quad (3.26)$$

Sendo $y_{\text{SO}_2,E}$ e $y_{\text{SO}_2,S}$, as frações molares de SO_2 na corrente de gás na entrada e saída da coluna, determinadas experimentalmente.

3.3.7.1) Estimativa do erro do $k_G a$

O erro relativo na determinação experimental do coeficiente volumétrico de transferência de massa, $k_G a$, é calculado por:

$$\left(\frac{U_{k_G a}}{k_G a} \right)^2 = \left(\frac{U_{u_G}}{u_G} \right)^2 + \left[\left(\frac{U_{y_{SO_2, E}}}{y_{SO_2, S}} \right)^2 + \left(\frac{U_{y_{SO_2, E}}}{y_{SO_2, E}} \right)^2 \right] \cdot \left(\ln \left(\frac{y_{SO_2, S}}{y_{SO_2, E}} \right) \right)^{-2} \quad (3.27)$$

Onde o erro relativo associado à medição da altura da coluna, z , foi considerado desprezível em comparação com as outras variáveis consideradas na equação (3.27).

3.3.8) Cálculo da área efetiva de transferência de massa

A determinação experimental da área interfacial efetiva baseia-se no processo de absorção de uma corrente de CO_2 diluído em ar, em regime permanente, em uma solução aquosa de NaOH.

Na absorção de uma corrente de gás contendo CO_2 diluído em ar com concentração de aproximadamente 10 % mol/mol e, em contracorrente, com uma solução aquosa de NaOH, de concentração 2 N, determina-se as concentrações na entrada e saída da coluna de operação, tanto da fase gasosa como da fase líquida.

Neste processo, tem-se a seguinte reação, na fase líquida:

Considera-se que para solução de NaOH, 2 N, esta reação é considerada rápida e de pseudo-primeira ordem, observando-se o critério expresso no item 2.4.2, $3 < Ha < Ei/2$, sendo o fator de aumento igual ao número de Hatta:

$$E = Ha \quad (3.29)$$

Apresenta-se, na sequência, o equacionamento para o cálculo da área interfacial baseado no procedimento exposto por Paiva (1999).

No regime permanente, o balanço de massa para um elemento de volume diferencial da coluna, dV , pode ser expresso em termos molares por:

$$d(\tilde{G}y_{\text{CO}_2}) = -\frac{1}{2}d(\tilde{L}x_{\text{OH}^-}) \quad (3.30)$$

Sendo $\tilde{G}$ e $\tilde{L}$, respectivamente, as vazões molares das correntes de gás e líquido, y_{CO_2} a fração molar de CO_2 na fase gasosa e x_{OH} a fração molar de NaOH na fase líquida.

Considerando-se o sistema diluído e expressando-se as concentrações em termos de y_{CO_2} e da concentração molar para a fase líquida, C_{OH} , tem-se:

$$\tilde{\rho}Gdy_{\text{CO}_2} = \tilde{\rho}u_GAdy_{\text{CO}_2} = -\frac{1}{2}LdC_{\text{OH}} \quad (3.31)$$

Considerando-se a vazão de gás, a pressão e a temperatura constantes ao longo da coluna, a integração da equação (3.31) para uma altura genérica z , em um escoamento em contracorrente, fornece uma relação entre as concentrações de NaOH no seio do líquido, C_{OH} , de CO_2 no seio do gás, y_{CO_2} , e as concentrações no topo da coluna, $C_{\text{OH},E}$ e $y_{\text{CO}_2,S}$:

$$C_{\text{OH}} = \frac{2\tilde{\rho}u_GA}{L}(y_{\text{CO}_2,S} - y_{\text{CO}_2}) + C_{\text{OH},E} \quad (3.32)$$

A partir do balanço de massa na interface da fase gasosa e do fluxo molar de CO_2 , N_{CO_2} , no volume diferencial $dV (=Adz)$, tem-se:

$$-\tilde{\rho}u_GAdy_{\text{CO}_2} = N_{\text{G},\text{CO}_2}dV = K_{\text{G},\text{CO}_2}\tilde{\rho}(y_{\text{CO}_2} - 0)aAdz \quad (3.33)$$

Onde K_{G} é o coeficiente global de transferência de massa, que é expresso em termos dos coeficientes individuais das fases gasosa e líquida, conforme a equação (2.27). Sob a aplicação de condição de equilíbrio na interface (lei de Henry), e considerando-se que o fator de aumento é igual ao número de Hatta, esta equação é expressa por:

$$K_{\text{G},\text{CO}_2} = \frac{1}{\frac{1}{k_{\text{G},\text{CO}_2}} + \frac{H_{\text{CO}_2}}{RT\sqrt{D_{\text{CO}_2}k_{\text{OH}}C_{\text{OH}}}}} \quad (3.34)$$

Substituindo a equação (3.32) e (3.34) em (3.33), tem-se:

$$-u_G dy_{CO_2} = \frac{y_{CO_2} a}{\frac{1}{k_{G,CO_2}} + \frac{H_{CO_2}}{RT \sqrt{D_{CO_2} k_{OH} \left[\frac{2 \tilde{\rho} u_G A}{L} (y_{CO_2,S} - y_{CO_2}) + C_{OH,E} \right]}}} dz \quad (3.35)$$

Explicitando-se a área interfacial efetiva, a , e integrando-se a equação (3.35) para uma altura da coluna, z , desde uma concentração de CO_2 na entrada da coluna, $y_{CO_2,E}$, até a concentração de saída, $y_{CO_2,S}$, tem-se:

$$\int_{y_{CO_2,E}}^{y_{CO_2,S}} \left(\frac{C_1}{y_{CO_2}} + \frac{C_2}{y_{CO_2} \sqrt{C_3 - y_{CO_2}}} \right) dy_{CO_2} = - \int_0^z a dz \quad (3.36)$$

Onde:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{u_G}{k_{G,CO_2}} & C_2 &= \frac{H_{CO_2}}{RT} \sqrt{\frac{u_G L}{2 D_{CO_2} k_{OH} A \tilde{\rho}}} \\ C_3 &= y_{CO_2,S} + C_4 C_{OH,E} & C_4 &= \frac{L}{2 \tilde{\rho} u_G A} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Portanto, a área interfacial efetiva, a , passa a ser expressa por:

$$\begin{aligned} a &= \frac{C_1}{z} \ln \left| \frac{y_{CO_2,E}}{y_{CO_2,S}} \right| + \frac{C_2}{z \sqrt{y_{CO_2,S} + C_4 C_{OH,E}}} \cdot \\ &\ln \left[\frac{1 + \sqrt{1 + \frac{y_{CO_2,S}}{C_4 C_{OH,E}}}}{1 - \sqrt{1 + \frac{y_{CO_2,S}}{C_4 C_{OH,E}}}} \right] \cdot \left[\frac{\sqrt{1 + \frac{(y_{CO_2,S} - y_{CO_2,E})}{C_4 C_{OH,E}}} - \sqrt{1 + \frac{y_{CO_2,S}}{C_4 C_{OH,E}}}}{\sqrt{1 + \frac{(y_{CO_2,S} - y_{CO_2,E})}{C_4 C_{OH,E}}} + \sqrt{1 + \frac{y_{CO_2,S}}{C_4 C_{OH,E}}}} \right] \end{aligned} \quad (3.38)$$

Para uma estimativa preliminar da área efetiva pode-se obter uma equação simplificada, desconsiderando-se a resistência da fase gasosa ($1/k_G$) em comparação com a resistência total ($1/K_G$), matematicamente isto significa que pode-se considerar desprezível o parâmetro ($1/k_G$) na equação (3.34); portanto, a equação simplificada resultante para a área interfacial é expressa por:

$$a = \frac{u_G}{z \cdot K_G'' \sqrt{C_{OH^-,E}}} \ln \left| \frac{y_{CO_2,E}}{y_{CO_2,S}} \right| \quad \text{onde: } K_G'' = \frac{RT \sqrt{D_{CO_2} k_{OH}}}{H_{CO_2}} \quad (3.39)$$

3.3.8.1) Estimativa do erro da área interfacial efetiva, a

A estimativa do erro da área interfacial efetiva foi baseada na equação simplificada (3.39). Onde, na corrente, desprezou-se o erro relativo associado à medição da altura da coluna, z , em comparação com os erros relativos dos outros parâmetros da equação (3.39). A fração molar, $y_{CO_2,S}$, considerada na equação (3.39), corresponde à calculada a partir do balanço de massa, descrito no item 3.3.4. Assim, o erro na determinação de “ a ” é dada por:

$$\left(\frac{U_a}{a}\right)^2 = \left(\frac{U_{u_G}}{u_G}\right)^2 + \left(\frac{U_{C_{OH,E}}}{2C_{OH,E}}\right)^2 + \left[\left(\frac{U_{y_{CO_2,E}}}{y_{CO_2,E}}\right)^2 + \left(\frac{U_{y_{CO_2,S}}}{y_{CO_2,S}}\right)^2\right] \cdot \left(\ln\left(\frac{y_{CO_2,E}}{y_{CO_2,S}}\right)\right)^{-2} \quad (3.40)$$

Sendo U_{u_G} e $U_{C_{OH,E}}$, os erros absolutos associados à velocidade superficial do gás na coluna e à concentração do NaOH na entrada do líquido à coluna. U_a , $U_{y_{CO_2,E}}$ e $U_{y_{CO_2,S}}$ são os erros absolutos associados à área interfacial efetiva, às frações molares do CO_2 na entrada e saída do gás da coluna.

4) RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente serão apresentados os resultados experimentais das determinações dos principais parâmetros de transferência de massa, a saber: o coeficiente de transferência de massa volumétrico individual da fase gasosa, k_{Ga} , e a área efetiva de transferência de massa, a .

Na sequência serão apresentados os resultados experimentais para o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, $\overline{K_G}a$, dos diferentes ensaios de absorção de CO_2 nas diferentes soluções aquosas de aminas: monoetanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol e piperazina, e nas misturas delas.

Também serão apresentados os erros relativos, calculados para as diferentes determinações experimentais.

4.1) Coeficiente de transferência de massa volumétrico individual da fase gasosa – k_{Ga}

O coeficiente volumétrico de transferência de massa individual da fase gasosa, k_{Ga} , foi medido por meio do método químico de absorção de SO_2 em NaOH , 3 N. Como já observado, a reação entre estes dois componentes caracteriza-se por ser instantânea, e, nessa condição a resistência à transferência de massa na fase líquida pode ser considerada desprezível.

Na Tabela 4.1, estão sumarizadas as condições de realização dos ensaios experimentais para este sistema de absorção:

Tabela 4.1 - Resumo das condições experimentais do ensaio de absorção de SO₂ em NaOH

Variável	Valor
Vazão do líquido (m ³ /s)	3·10 ⁻⁷ ; 6·10 ⁻⁷ ; 10·10 ⁻⁷
Vazão do ar (m ³ /s)	3·10 ⁻⁴
T (K)	298,15
Pressão (Pa)	Atmosférica: 94·10 ³ Pa

O processo de absorção do SO₂ em NaOH é extremamente rápido, como de fato foi observado em ensaios preliminares, para uma concentração inicial de 2 % SO₂ (mol/mol) e nas condições experimentais descritas na Tabela 4.1. As concentrações obtidas do SO₂ na corrente de saída do gás da coluna, foram inferiores a 0,5 % mol/mol. Nesta condição a determinação analítica confiável da concentração do SO₂ na saída do gás na coluna, é discutível, o que comprometeria o valor calculado do parâmetro, k_{Ga} . Portanto, optou-se por aumentar a concentração de SO₂ no gás em até 5 % mol/mol, levando-se em consideração que neste nível de concentração, o efeito exotérmico desta reação foi baixo (< 0,5 °C).

Na Figura 4.1, são apresentados os resultados experimentais do k_{Ga} em função da vazão de líquido, e os resultados da área interfacial, os quais serão discutidos no seguinte item:

Figura 4.1 - Resultados experimentais do coeficiente de transferência de massa volumétrico, k_{Ga} , para diferentes velocidades do líquido, para $Re_G = 950$

A Figura 4.1 mostra que o parâmetro k_{Ga} , assim como a área interfacial, tem um ligeiro crescimento com a vazão do líquido, cujo comportamento está associada ao aumento da área interfacial com a vazão de líquido.

Na Tabela 4.2 são apresentadas as estimativas dos erros experimentais relativos, associados à determinação experimental do k_{Ga} , calculados pela equação (3.27).

Tabela 4.2 - Estimativa dos erros relativos na determinação experimental do k_{Ga}

Variáveis	Erro relativo (%)
u_G	2
z	0,2
$y_{SO_2,E}$	3
$y_{SO_2,S}$	10
k_{Ga}	15

Da Tabela 4.2, observa-se que a principal fonte de erro corresponde à determinação da concentração de SO_2 na saída do gás da coluna, o que se reflete no erro relativo do coeficiente volumétrico de transferência de massa, k_{Ga} .

4.2) Área efetiva de transferência de massa

Na Tabela 4.3, apresentam-se as características e as condições experimentais de operação para a determinação da área interfacial efetiva de transferência de massa na coluna de parede molhada que foi operada em contracorrente.

Estas determinações foram efetuadas para a coluna com promotor de película e sem promotor de película, ou seja, coluna de parede lisa.

Tabela 4.3 - Características e condições operacionais da coluna de parede molhada

Parâmetro	Valor
Diâmetro interno (m)	0,022
Altura da coluna (secção de transferência de massa) (m)	1,16
Pressão de operação (Pa)	Atmosférica: $94 \cdot 10^3$
Temperatura de operação (K)	298,15
Vazão do líquido (m^3/s)	$3 \cdot 10^{-7}$; $6 \cdot 10^{-7}$; $10 \cdot 10^{-7}$
Vazão do ar puro (m^3/s)	$3 \cdot 10^{-4}$

Como descrito no item 3.1, o tipo de distribuidor de líquido usado na coluna é do tipo “overflow”, por transbordamento, localizado no topo da coluna. Ele permite que o líquido seja distribuído sobre a superfície interna de forma a irrigar a tela metálica ao longo da coluna, minimizando a formação de caminhos preferenciais do líquido. Assim, tem-se a possibilidade de formação de filme descendente sobre a tela metálica, proporcionando uma área interfacial uniforme para a transferência de massa. De acordo com Banerjee et al. (1967), no escoamento de um filme de líquido sobre uma parede interna de uma superfície vertical ou inclinada, formam-se ondas, na ausência de agentes tensoativos. Benjamin (1957) e Yih (1963) previram, a partir da análise de instabilidade hidrodinâmica, que este escoamento é instável em todos os números de Reynolds, embora a taxa de amplificação da perturbação seja muito baixa para números de Reynolds inferior a 16.

A área interfacial gás - líquido foi determinada com base no método proposto por Danckwerts (1970), para absorção química controlada por meio de uma reação química na fase líquida entre CO_2 e NaOH , considerada como reação irreversível, rápida e pseudo-primeira ordem, sendo em tais condições, praticamente independente da hidrodinâmica da fase líquida (equacionamento deduzido no item 3.3.8). Este parâmetro foi determinado através da equação (3.38), para as diferentes vazões do líquido sob condições consideradas e listadas na Tabela 4.3, mantendo-se constante a vazão do gás para cada ensaio experimental.

O procedimento de cálculo para a determinação da área interfacial está apresentado na forma de um diagrama de blocos na Figura 4.2. Inicialmente, através das determinações experimentais foram determinadas algumas variáveis da equação (3.38), tais como: concentração de alimentação do NaOH , e, as frações molares do CO_2 na entrada e saída do gás da coluna.

Para o cálculo da área interfacial, a partir da equação (3.38), em primeira instância adota-se um valor do coeficiente de transferência de massa individual, k_G , estimado a partir do resultado experimental do coeficiente, k_{Ga} , através da adoção de um valor inicial da área interfacial, que pode ser a área geométrica:

$$k_G = \frac{k_{Ga}}{a} \quad (4.1)$$

Então, com o resultado da equação (4.1) calcula-se a área interfacial, pela equação (3.38), e de forma iterativa repete-se este procedimento, até que o valor da área interfacial, atinja um valor constante.

Figura 4.2 - Diagrama de blocos simplificado para o cálculo da área efetiva

Os resultados obtidos da área interfacial são apresentados graficamente na Figura 4.3:

AG: área geométrica ; CT: com tela metálica; ST: sem tela metálica

Figura 4.3 - Área interfacial efetiva em função da vazão do líquido

A partir dos resultados da Figura 4.3, constata-se que existe uma forte dependência entre a vazão do líquido e a área interfacial efetiva, em ambos os casos. No caso da coluna com a tela metálica, infere-se que, com o aumento da vazão do líquido tem-se maior irrigação da tela metálica, e, conseqüentemente uma maior superfície de contato disponível para a transferência de massa.

Os valores obtidos para a área interfacial efetiva são: 106, 126, e, 144 m²/m³, respectivamente, sendo inferiores à área geométrica da coluna, 182 m²/m³. Indicando, portanto, que a tela metálica não está sendo totalmente irrigada, nas condições das vazões do líquido usadas.

No caso da coluna sem a tela metálica, os valores obtidos são: 30, 38, e 55 m²/m³, respectivamente. Pela comparação destes dados conclui-se que a tela metálica incrementa a distribuição do líquido ao longo da parede interna da coluna.

Expressando-se a área efetiva em função da vazão do líquido (L , m³/s), para a faixa $3 \cdot 10^{-7} - 10 \cdot 10^{-7}$ m³/s, no caso da coluna com tela metálica, tem-se a relação empírica expresso por:

$$\frac{a}{a_g} = 26 \cdot L^{0,3} \quad ; R^2 = 0,99 \quad (4.2)$$

e, no caso para a coluna sem a tela metálica, tem-se:

$$\frac{a}{a_g} = 241 \cdot L^{0,5}; \quad R^2 = 0,96 \quad (4.3)$$

Aroowilas e Veawab (2004) determinaram a área interfacial efetiva em coluna recheada para sistemas de absorção de CO₂ em MEA e AMP, separadamente. Dependendo da amina empregada, obtiveram, assim, áreas distintas, para as mesmas vazões do gás e líquido. Pode-se associar esta diferença às propriedades do absorvente. Contudo, como analisado no item 3.3.8, este procedimento da determinação da área interfacial, pressupõe o conhecimento do parâmetro cinético – difusivo $\frac{\sqrt{k_2 D_{A-B}}}{H_E}$ para o solvente considerado. No entanto, a literatura fornece parâmetros D_{A-B}, k₂ e H_E, para os sistemas CO₂-MEA e CO₂-AMP bastante discrepantes, que limitariam a confiabilidade da determinação da área. Por outro lado, a cinética de absorção para o sistema CO₂ – NaOH foi extensamente estudada na literatura, sendo a indicada para este tipo de determinação, adotada no presente trabalho.

Os valores obtidos da área efetiva, expresso pela equação (4.2), serão considerados para os demais absorventes, apesar de eventuais diferenças nas propriedades da fase líquida (viscosidade, densidade) e propriedades interfaciais (tensão superficial sólido/líquido e líquido/gás).

O cálculo do número de Reynolds em função da vazão do líquido para os ensaios com tela metálica foi feito supondo a formação do filme líquido uniforme na área medida e o equivalente do perímetro molhado, apenas para fins comparativos. Os resultados obtidos foram: 15, 26 e 39, respectivamente. O valor máximo do número de Reynolds, 39, é próximo ao valor limite para que se considere escoamento laminar para o filme de líquido descendente (Re<35) em superfície lisa. No entanto, a interferência da malha pode induzir um escoamento mais complexo, com a formação de turbilhões locais, ondas sobre a rede metálica, e até mesmo zonas estagnadas, devido à aderência do líquido, entre a malha metálica e a parede da coluna. Uma das propostas do presente trabalho é estudar a influência do promotor de película na velocidade de absorção.

A estimativa dos erros experimentais relativos à determinação experimental da área interfacial efetiva, apresentados na Tabela 4.4, foram calculados a partir das equações (3.4), (3.15), e (3.40).

Tabela 4.4 - Estimativa dos erros relativos das variáveis associadas à determinação da área efetiva

Variáveis	Erro relativo (%)
u_G	2
z	0,2
P	0,1
$C_{OH,E}$	0,5
$y_{CO_2,E}$	3
$y_{CO_2,S}$	5
a	20

O valor alto do erro relativo da área interfacial, basicamente, deve-se à contribuição dos erros nas determinações das concentrações de CO_2 na fase gasosa, $y_{CO_2,E}$ e $y_{CO_2,S}$, e, à pequena diferença entre estas concentrações. Por outro lado, a incerteza associada as demais variáveis é relativamente pequena, podendo-se considerar desprezíveis a contribuição para a propagação do erro na determinação da área interfacial.

4.3) Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa para as aminas individuais

4.3.1) Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa da fase gasosa, $\overline{K_G a}$, para os sistemas CO_2 -NaOH, CO_2 – MEA

Testes preliminares foram realizados para a estimativa do tempo mínimo necessário para que os ensaios atinjam a condição de praticamente regime permanente, para as diferentes vazões do líquido. Mantendo-se as vazões de gás e líquido e a concentração de CO_2 na entrada constantes, mediu-se a concentração de CO_2 na saída do gás da coluna. Os resultados são apresentados na Figura 4.4:

L1: Vazão 1 do líquido; L2: Vazão 2 do líquido; L3: Vazão 3 do líquido.

Figura 4.4 - Fração molar do CO₂ na saída da coluna em função do tempo

Como pode ser visto na Figura 4.4, a concentração do CO₂ na saída do gás da coluna em função do tempo diminui até atingir uma concentração praticamente constante, para um tempo superior a 180 segundos, para a vazão mais baixa do líquido, L1, considerada a mais crítica. No caso da segunda e terceira vazão do líquido, atinge-se a condição de praticamente regime permanente para um tempo superior a 100 segundos. Conclui-se, então, que em um tempo superior a 180 segundos, pode-se iniciar a retirada de amostras do líquido para posterior análise química.

Apresentam-se, na Tabela 4.5, os resultados da estimativa dos erros relativos associados à determinação do coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, calculadas a partir das equações (3.4); (3.15) e (3.23).

Tabela 4.5 – Estimativa dos erros experimentais relativos às variáveis associadas à determinação do parâmetro $\overline{K_G}a$

Variáveis	Erro relativo (%)
$\tilde{G}_l$	2
$y_{CO_2,E}$	3
$y_{CO_2,S}$	5
$\overline{K_G}a$	13

Pode-se observar que a contribuição da incerteza associado ao parâmetro $\overline{K_G}a$ deve-se principalmente ao erro experimental associado na determinação das frações molares do CO_2 tanto na entrada e saída do gás da coluna.

A avaliação do desempenho de absorção do CO_2 nos diferentes absorventes foi feita através do coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, $\overline{K_G}a$, determinado a partir da equação (3.21).

Os resultados experimentais obtidos para o ensaio de absorção de CO_2 em NaOH (2 N) são apresentados na Tabela 4.6. Calcularam-se os coeficientes globais, $\overline{K_G}$, pela razão $\overline{K_G}a/a$, a partir da área determinada no item 4.2. O erro relativo associado a este parâmetro é de 25%.

Tabela 4.6 - Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa da fase gasosa no sistema CO_2 -NaOH

Vazão do líquido (m^3/s)	$\overline{K_G}a$ ($kmol/kPa\ m^3\ s$)	$\overline{K_G}$ ($kmol/kPa\ m^2\ s$)
$3 \cdot 10^{-7}$	$(5,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-7}$
$6 \cdot 10^{-7}$	$(10 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-7}$
$10 \cdot 10^{-7}$	$(11 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-7}$

No caso da absorção de CO₂ em MEA, o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa foi determinado nas condições operacionais descritas na Tabela 4.3, para uma concentração da solução absorvente (MEA) igual a 3 M, a qual foi selecionada para efeito de comparação com a literatura. E, a partir dos dados da área interfacial calculou-se o parâmetro $\bar{K}_G$. Os resultados obtidos, são apresentados na Tabela 4.7:

Tabela 4.7 - Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa da fase do gás no sistema CO₂-MEA

Vazão do líquido (m ³ /s)	$\bar{K}_G a$ (kmol/kPa m ³ s)	$\bar{K}_G$ (kmol/kPa m ² s)
$3 \cdot 10^{-7}$	$(13 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{-7}$	$(18 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
$10 \cdot 10^{-7}$	$(22 \pm 3) \cdot 10^{-5}$	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$

O coeficiente volumétrico global médio, $\bar{K}_G a$, em função da vazão do líquido para os dois absorventes são apresentados na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Efeito da vazão do líquido sobre o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa – CO₂/NaOH e CO₂/MEA

Observa-se que o coeficiente volumétrico global de transferência de massa é influenciado significativamente pela vazão do líquido em ambos casos, tendo-se valores de $\overline{K_G a}$ bem superiores para a MEA.

Os resultados experimentais do $\overline{K_G a}$ indicam o aumento significativo em função da vazão do líquido. Esta interferência está entre outros fatores, associada ao aumento na área interfacial, que é uma função da vazão do líquido como ilustrado na Figura 4.3.

A partir de dados da literatura (ASTARITA et al., 1964; ALVAREZ-FUSTER et al., 1980; LADDHA e DANCKWERTS, 1981; BLAUWHOFF et al., 1984; VERSTEEG e van SWAAIJ, 1988a), verifica-se que a reação entre o CO₂ e a MEA pode ser considerada rápida, e, nesta condição, o fator de aumento é igual ao numero de Hatta que por sua vez é proporcional à $\sqrt{C_{MEA}}$ (equação 3.34). Neste caso, como a concentração varia significativamente ao longo da coluna, se faz necessário o cálculo de uma concentração média representativa. No Anexo A é apresentada a dedução para o cálculo desta média. Assim os parâmetros $\overline{K_G a}$ e $\overline{K_G}$ são afetados significativamente pela concentração da MEA que varia ao longo da coluna, como mostram os resultados experimentais. Para a primeira vazão do líquido, a concentração da MEA ao longo da coluna varia desde 3 M no topo até 0,1 M no fundo da coluna; na segunda vazão do líquido, a concentração varia desde 3 M até 0,9 M, e na terceira vazão do líquido, varia desde 3 M até 1,6 M, respectivamente.

Na Tabela 4.8, são apresentadas os resultados de Aroonwilas e Veawab (2004) e Dey e Aroonwilas (2009), para absorção de CO₂ em MEA em colunas recheadas de laboratório, para comparação com o resultado do coeficiente volumétrico global, obtido para a segunda vazão do líquido no presente trabalho.

Tabela 4.8 – Absorção de CO₂ em MEA em colunas de escala laboratório: comparação com dados da literatura

Características	Aroonwilas e Veawab (2004)	Dey e Aroonwilas (2009)	Presente trabalho
Tipo de recheio	Recheio estruturado tipo Sulzer DX	Recheio estruturado tipo Sulzer DX	Tela metálica
Altura e diâmetro da coluna (m)	2; 0,02	0,5; 0,02	1,16; 0,022
[MEA], kmol/m ³	3	3	3
Área interfacial efetiva (m ² /m ³)	520	900 ¹	126
Fluxo do gás (mol/m ² s)	13	28	27
Fluxo do líquido (m ³ /m ² s)	2,8·10 ⁻³	1,1·10 ⁻³	2·10 ⁻³
Concentração do CO ₂ (%mol/mol)	10	10	10
$\overline{K_G}a$ (kmol/kPa m ³ s)	8,3·10 ⁻⁴	8,3·10 ⁻⁵	18·10 ⁻⁵
$\overline{K_G}$ (kmol/kPa m ² s)	1,6·10 ⁻⁶	0,9·10 ⁻⁷	1,4·10 ⁻⁶

¹ Referente à área geométrica

Considerando-se que as condições operacionais não são exatamente equivalentes, optou-se pela comparação dos valores de $\overline{K_G}$, estimados pela relação $\overline{K_G}a/a$. Desta forma tem-se um desempenho equivalente, comparando-se o trabalho de Aroonwilas e Veawab (2004) e o presente trabalho. No entanto, a diferença entre os valores de $\overline{K_G}$ para as colunas recheadas de Aroonwilas e Veawab (2004) e Dey e Aroonwilas (2009), é significativo. Os autores não explicitam a concentração da MEA no líquido que deixa a coluna, que tem forte influencia no valor de $\overline{K_G}$, como já observado. No trabalho de Dey e Aroonwilas (2009) observa-se que a relação L/G é baixa, e conseqüentemente a concentração de MEA na saída do líquido da coluna também seria baixa.

4.3.1.1) Coeficientes de transferência de massa individuais dos sistemas CO₂ – NaOH e CO₂ - MEA

O coeficiente de transferência de massa individual, k_G , foi obtido a partir dos resultados experimentais do coeficiente de transferência de massa volumétrico da fase gasosa, k_{Ga} , e, da área interfacial, a , sendo igual a $6,8 \cdot 10^{-3}$ m/s; este valor pode ser considerado constante e representativo para os diferentes ensaios de absorção, pois trabalhou-se com uma vazão constante do gás nas mesmas condições experimentais.

Com base na equação da teoria do filme duplo, e, a característica de reação rápida para as reações CO₂-NaOH e CO₂-MEA, calculou-se o parâmetro, $\frac{\sqrt{k_2 D_{A-B} C_B}}{H_E}$, referente à fase líquida, com erro relativo estimado em 22% e 36%, respectivamente. Nas Tabelas 4.9 e 4.10, são apresentados os valores calculados deste parâmetro para as diferentes vazões do líquido, e o resultado do coeficiente de transferência de massa individual k_G' , equivalente a k_G/RT :

Tabela 4.9 - Coeficiente de transferência de massa individual no gás, sistema CO₂-NaOH

Vazão do líquido (m ³ /s)	k_G' (kmol/m ² kPa s)	$\frac{\sqrt{k_2 D_{CO_2-NaOH} C_{NaOH}}}{H_E}$ (kmol/m ² kPa s)	$\frac{\sqrt{k_2 D_{CO_2-NaOH}}}{H_E}$ (kmol ^{0,5} /m ^{0,5} kPa s)
$3 \cdot 10^{-7}$	$(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(0,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(0,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{-7}$	$(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
$10 \cdot 10^{-7}$	$(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$

Tabela 4.10 - Coeficiente de transferência de massa individual no gás, sistema CO₂-MEA

Vazão do líquido (m ³ /s)	k_G' (kmol/m ² kPa s)	$\frac{\sqrt{k_2 D_{CO_2-MEA} C_{MEA}}}{H_E}$ (kmol/m ² kPa s)	$\frac{\sqrt{k_2 D_{CO_2-MEA}}}{H_E}$ (kmol ^{0,5} /m ^{0,5} kPa s)
$3 \cdot 10^{-7}$	$(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(2,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{-7}$	$(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(2,9 \pm 1,0) \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$
$10 \cdot 10^{-7}$	$(3,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$	$(3,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$	$(2,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$

O escoamento do gás nos ensaios de absorção CO₂-NaOH e CO₂-MEA é laminar, com número de Reynolds 900. No tipo de dispositivo empregado, operar na condição de regime turbulento teria como desvantagem a dificuldade na determinação do coeficiente volumétrico global de transferência de massa, pois ter-se-ia uma pequena variação da concentração do CO₂ entre a entrada e saída do gás da coluna, comprometendo-se assim a análise da fase do gás, e a caracterização do processo de absorção na coluna.

A investigação da influência da velocidade da fase gasosa não foi objeto do presente trabalho, pois nesta fase, tem-se um processo de transporte de massa essencialmente convectivo, sem reação química em uma geometria simples. Assim, o coeficiente convectivo k_G poderia ser calculado pelas correlações apresentadas no item 2.5.1.

Das Tabelas 4.9 e 4.10, pode ser observado que o parâmetro $\frac{\sqrt{k_2 D_{A-B} C_B}}{H_E}$ é também influenciado significativamente pela vazão do líquido, que, como já observado, está associado ao efeito da variação da concentração da base (NaOH ou MEA) ao longo da coluna. Considera-se que a constante cinética, k_2 , a difusividade, D_{A-B} , e, a constante da solubilidade, H_E são constantes, pois o processo é isotérmico, e com a simplificação adicional, desconsiderando a influência da concentração da base sobre as variáveis H_E e D_{A-B} . Assim, este parâmetro deve variar com a vazão de líquido devido às diferentes faixas de concentração da solução absorvente.

Pela teoria de absorção com reação, o parâmetro $\frac{\sqrt{k_2 D_{A-B} C_B}}{H_E}$ é independente da

hidrodinâmica do fluido do líquido na condição de regime de reação química rápida (ASTARITA, 1983; DUBOIS e THOMAS, 2009). Assim, este último parâmetro pode ser desmembrado, separando-se a variável concentração, considerando-se para esta um valor médio entre a entrada e saída do líquido da coluna, resultando em um novo parâmetro, $\frac{\sqrt{k_2 D_{A-B}}}{H_E}$, englobando o efeito tanto do processo cinético - difusivo,

assim como da solubilidade do gás. Desta forma, este parâmetro pode ser em uma primeira aproximação considerado constante ao longo da coluna e independente da vazão do líquido. Para o caso do NaOH, apresentados na Tabela 4.9, os valores para este parâmetro são da mesma ordem. E, para o caso da MEA (Tabela 4.10), constata-se que este parâmetro pouco varia com a vazão do líquido, tal variação pode ser associada ao erro experimental.

A partir dos parâmetros k_2 , D_{A-B} e H_E da literatura, pode-se calcular o parâmetro $\frac{\sqrt{k_2 D_{A-B}}}{H_E}$ para o caso da MEA. Do trabalho de Dubois e Thomas (2009) tem-se o valor

de $9,3 \cdot 10^{-7}$ ($\text{kmol}^{0,5}/\text{m}^{0,5} \text{ kPa s}$) para uma concentração 3 M. Calculando-se o mesmo parâmetro a partir de dados de Hikita et al. (1977) e Versteeg e van Swaaij (1988), obteve-se $1,5 \cdot 10^{-6}$ ($\text{kmol}^{0,5}/\text{m}^{0,5} \text{ kPa s}$). E, como pode ser observado na Tabela 4.10, o valor médio obtido, no presente trabalho é $2,1 \cdot 10^{-6}$ ($\text{kmol}^{0,5}/\text{m}^{0,5} \text{ kPa s}$), portanto, comparável aos da literatura, considerando-se o erro experimental.

Para o ensaio de absorção do CO_2 -NaOH, a resistência à transferência de massa no gás representa entre 20 a 30 % da resistência total, sendo, portanto, o processo limitado pela transferência de massa na fase líquida.

Por outro lado, no caso do ensaio de absorção do CO_2 -MEA, os valores da resistência à transferência de massa individual no gás representa de 40 a 60% da resistência total.

4.3.2) Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa da fase gasosa - $\overline{K_{Ga}}$ para o sistema CO₂-AMP

Os resultados do parâmetro, $\overline{K_{Ga}}$, para este sistema foram estimados com base nas mesmas condições operacionais descritas na Tabela 4.3, para uma concentração do 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) igual a 3 M, a qual foi selecionada para efeito de comparação com a literatura. Segundo a literatura (SARTORI e SAVAGE, 1983; CHAKRABORTY et al., 1986; YIH e SHEN, 1988; ALPER, 1990; SAHA et al., 1995; XU et al., 1996), a reação entre AMP e CO₂ ocorre em duas etapas, via mecanismo de formação de um complexo intermediário denominado “zwitterion”, expresso na equação (4.4):

Em uma segunda etapa, o produto intermediário “zwitterion” é desprotonado para formar, como produto principal, o bicarbonato, representado na equação (4.5):

A primeira etapa, a formação do zwitterion, é considerada limitante, por ser bem mais lenta. Portanto, a reação global pode ser representada por:

Esta reação é considerada de pseudo-primeira ordem no regime de reação rápida, de primeira ordem em relação ao CO₂ e AMP, e portanto, de segunda ordem global.

Os resultados do cálculo de propagação de erro na determinação do $\overline{K_{Ga}}$ são apresentados na Tabela 4.11. Assim como nos casos anteriores, o erro relativo relacionado ao parâmetro $\overline{K_{Ga}}$ deve-se principalmente ao erro associado à determinação das frações molares do CO₂, tanto na entrada e saída do gás da coluna, e, à pequena diferença entre estas concentrações.

Tabela 4.11 Estimativa do erro relativo para o parâmetro $\overline{K_G a}$, sistema CO₂-AMP

Variáveis	Erro relativo (%)
$\tilde{G}_l$	2
$y_{CO_2,E}$	3
$y_{CO_2,S}$	7
$\overline{K_G a}$	20

Na Tabela 4.12, são apresentados os resultados experimentais para os coeficientes $\overline{K_G a}$ e $\overline{K_G}$ em função da vazão do líquido, sendo 30% o erro relativo associado ao segundo parâmetro.

Tabela 4.12 - Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa no sistema CO₂-AMP

Vazão do líquido (m ³ /s)	$\overline{K_G a}$ (kmol/kPa m ³ s)	$\overline{K_G}$ (kmol/kPa m ² s)
$3 \cdot 10^{-7}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-7}$
$6 \cdot 10^{-7}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-7}$
$10 \cdot 10^{-7}$	$(6 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-7}$

Os resultados do coeficiente volumétrico global médio da Tabela 4.12 são mostrados graficamente em função da vazão do líquido na Figura 4.6:

Figura 4.6 - Efeito da vazão do líquido sobre o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, CO₂-AMP

Da Figura 4.6, pode-se observar que o coeficiente global de transferência de massa médio aumenta ligeiramente conforme a vazão do líquido é aumentada. Atribui-se em parte ao aumento da área interfacial e à da variação da concentração ao longo da coluna. Verifica-se, também, que a taxa de remoção do CO₂ é baixa quando comparado à absorção em NaOH e MEA. Desempenho similar foi obtida por Aroonwilas et al. (1999), para estes três tipos de absorventes: MEA, NaOH, AMP, empregando-se uma coluna com recheio estruturado (Sulzer EX, Sulzer BX e Gempak A4).

Dados da literatura referentes às velocidades de reação de CO₂ com AMP indicam constantes cinéticas, a 298,15 K, de 560 (m³/kmol s) (SAHA et al., 1995); e 520 (m³/kmol s) a 298 K (ALPER, 1990). Isto é, valores muito inferiores aos observados para a MEA, a 298 K, de 5920 (m³/kmol s) obtidos por Hikita et al. (1977).

Da mesma forma que nos casos da absorção em NaOH e MEA, conclui-se que o parâmetro $\overline{K_{Ga}}$, é uma função da concentração do AMP ao longo da coluna.

Os resultados experimentais mostram que a concentração do AMP variou desde 3 M (no topo da coluna) até 2,4 M (no fundo da coluna), para o caso da primeira vazão do líquido. Enquanto que, na segunda e terceira vazões de líquido verificaram-se variações de 3 M a 2,6 M; e, de 3 M a 2,8 M, respectivamente. Portanto, a variação da concentração do AMP ao longo da coluna é pequena.

Na Tabela 4.13 comparam-se resultados da literatura da absorção de CO₂ e AMP em colunas com recheio e o presente trabalho, para a segunda vazão do líquido.

Tabela 4.13 – Absorção de CO₂ em AMP em colunas de laboratório: comparação com dados da literatura

Características	Saha et al. (1995)	Aroonwilas e Tontiwachwuthikul (1997)	Presente trabalho
Tipo de recheio	Coluna de parede molhada	Recheio estruturado tipo EX	Tela metálica
Altura e diâmetro da coluna (m)	0,1 ; 0,0255	1,77; 0,019	1,17; 0,022
[AMP], kmol/m ³	2	1,1	3
Carga de CO ₂ (molCO ₂ /mol AMP)	0	0,15	0
Área geométrica (m ² /m ³)	157	1700	126 ¹
Vazão do gás (m ³ /s)	1,8·10 ⁻⁴	9,2·10 ⁻⁵	2,8·10 ⁻⁴
Vazão do líquido (m ³ /s)	3·10 ⁻⁶	7·10 ⁻⁷	6·10 ⁻⁷
Concentração do CO ₂ (%mol/mol)	10	8	10
$\overline{K_{Ga}}$ (kmol/kPa m ³ s)	-----	2·10 ⁻⁴	6·10 ⁻⁵
$\overline{K_G}$ (kmol/kPa m ² s)	2,83·10 ⁻⁷	1,2·10 ⁻⁷	4,8·10 ⁻⁷

¹ Referente à área interfacial

Considerando-se que as condições operacionais não são exatamente equivalentes, a comparação dos valores $\overline{K_G}$ estimados pela relação $\overline{K_{Ga}}/a$, indicam um desempenho equivalente entre os resultados dos trabalhos considerados. Como já observado, este parâmetro é dependente da concentração, e a diferença entre estes dados deve-se principalmente a variação da concentração ao longo da coluna em cada caso, por causa das diferentes vazões de líquido.

A partir da equação do filme duplo pode-se estimar o termo $\frac{\sqrt{k_2 D_{\text{CO}_2\text{-AMP}} C_{\text{AMP}}}}{H_E}$, relacionado à fase líquida, sendo que a estimativa do erro relativo foi de 35%. Estes valores estão apresentados em função da vazão do líquido na Tabela 4.14:

Tabela 4.14 – Parâmetro cinético - difusivo para o sistema CO₂-AMP

Vazão do líquido (m ³ /s)	$\frac{\sqrt{k_2 D_{\text{CO}_2\text{-AMP}} C_{\text{AMP}}}}{H_E}$ (kmol/m ² kPa s)	$\frac{\sqrt{k_2 D_{\text{CO}_2\text{-AMP}}}}{H_E}$ (kmol ^{0,5} /m ^{0,5} kPa s)
3·10 ⁻⁷	(7 ± 2)·10 ⁻⁷	(4 ± 1)·10 ⁻⁷
6·10 ⁻⁷	(6 ± 2)·10 ⁻⁷	(3 ± 1)·10 ⁻⁷
10·10 ⁻⁷	(5 ± 2)·10 ⁻⁷	(3 ± 1)·10 ⁻⁷

Observa-se que o parâmetro $\frac{\sqrt{k_2 D_{\text{CO}_2\text{-AMP}} C_{\text{AMP}}}}{H_E}$ variou pouco com a vazão do líquido, este fato pode estar associado com a pequena variação da concentração do AMP ao longo da coluna.

A partir do parâmetro, $\frac{\sqrt{k_2 D_{\text{CO}_2\text{-AMP}} C_{\text{AMP}}}}{H_E}$, pode-se obter o parâmetro, $\frac{\sqrt{k_2 D_{\text{CO}_2\text{-AMP}}}}{H_E}$, o qual é praticamente independente da concentração do AMP. Neste sentido, considerou-se um valor médio da variável C_{AMP}, determinado a partir dos valores da concentração do líquido na entrada e saída da coluna. Estes resultados estão apresentados na Tabela 4.14. O parâmetro $\frac{\sqrt{k_2 D_{\text{CO}_2\text{-AMP}}}}{H_E}$ representa essencialmente o processo cinético – difusivo, sendo praticamente constante ao longo da coluna no caso isotérmico. Observa-se uma pequena variação deste parâmetro com a vazão do líquido. Atribui-se tal variação ao erro experimental.

Poucos são os dados disponíveis na literatura dos parâmetros cinéticos – difusivos para o sistema CO₂/AMP. A partir dos trabalhos de Saha et al. (1993) e Saha et al. (1995), calculou-se o parâmetro $\frac{\sqrt{k_2 D_{\text{CO}_2\text{-AMP}}}}{H_E}$, obtendo-se o valor de 2,2·10⁻⁷ (kmol^{0,5}/m^{0,5} kPa s) para uma concentração 3 M (AMP). Trata-se de um valor comparável ao obtido (Tabela 4.14) no presente trabalho, 3–4·10⁻⁷ (kmol^{0,5}/m^{0,5} kPa s).

Os valores percentuais da resistência à transferência de massa do gás em relação à resistência total varia de 16% a 19%, portanto, sendo a fase líquida a etapa controladora do processo de absorção neste sistema.

4.4) Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa da fase do gás - $\overline{K_{Ga}}$ para as misturas de aminas

Neste item apresentam-se os resultados obtidos para os ensaios de absorção de CO_2 nas misturas das aminas: monoetanolamina, 2-amino-2-metil-1-propanol e a piperazina.

As condições operacionais para os diferentes ensaios experimentais das diferentes misturas de aminas são similares aos descritos na Tabela 4.3, para as mesmas vazões do líquido e do gás, e, a mesma concentração do CO_2 (10% mol/mol). Na Tabela 4.15 são apresentadas as proporções molares usadas para as diferentes aminas, e, a concentração total.

Tabela 4.15 - Proporção e concentração total das misturas das soluções aquosas de aminas MEA/AMP

Tipo de Mistura	Proporção molar	Concentração total (kmol/m ³)
MEA:AMP	2 : 1	3
AMP:PZ	2 : 0,3	2,3

O desempenho de absorção nas diferentes misturas de aminas é avaliado a partir dos resultados obtidos para o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa, $\overline{K_{Ga}}$.

4.4.1) Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa para a mistura MEA:AMP

Inicialmente, apresentam-se os resultados do cálculo de propagação de erro do $\overline{K_G a}$, obtidos a partir das equações (3.4); (3.15) e (3.23).

Tabela 4.16 – Estimativa do erro relativo das variáveis associadas à determinação do parâmetro $\overline{K_G a}$, sistema MEA:AMP

Variáveis	Erro relativo (%)
$\tilde{G}_l$	2
$y_{CO_2,E}$	3
$y_{CO_2,S}$	6
$\overline{K_G a}$	13

Os resultados experimentais do parâmetro, $\overline{K_G a}$, obtidos para o ensaio de absorção do CO_2 – MEA:AMP assim como os resultados do parâmetro $\overline{K_G}$ são apresentados em função da vazão do líquido na Tabela 4.17 e ilustrados na Figura 4.7. Estima-se o erro experimental relativo deste último parâmetro em 26%.

Tabela 4.17 - Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa $\overline{K_G a}$, para o sistema CO_2 – MEA:AMP

Vazão do líquido (m^3/s)	$\overline{K_G a}$ ($kmol/kPa \cdot m^3 \cdot s$)	$\overline{K_G}$ ($kmol/kPa \cdot m^2 \cdot s$)
$3 \cdot 10^{-7}$	$(11 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{-7}$	$(14 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
$10 \cdot 10^{-7}$	$(17 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$

Figura 4.7 - Coeficientes médios de transferência de massa em função da vazão do líquido – aminas MEA, AMP e MEA:AMP

Observa-se que o parâmetro $\overline{K_{Ga}}$ para a mistura MEA:AMP aumenta com a vazão do líquido, desempenho similar ao observado no caso das aminas individuais. Sabe-se que sob a condição de reação rápida, o fator de aumento é igual ao número Hatta, o qual está diretamente relacionado à concentração da amina. Nesta condição, segundo a equação (2.28), o parâmetro $\overline{K_{Ga}}$ dependeria da concentração da amina. Como já observado (itens 4.3.1 e 4.3.2) a influência da vazão do líquido sobre o parâmetro $\overline{K_{Ga}}$ não é apenas na área, mas está relacionado com a variação das concentrações da MEA e o AMP ao longo da coluna.

Na Figura 4.7, pode-se observar que a mistura MEA:AMP de proporção molar 2:1 tem uma velocidade de absorção inferior à da MEA, e, uma velocidade superior à de AMP. No caso da mistura MEA:AMP, os valores de $\overline{K_{Ga}}$ são inferiores aos obtidos com a MEA, ressaltando-se o emprego da menor concentração da MEA, igual a 2M, na mistura. Por outro lado, pode-se observar que a mistura, com uma concentração de AMP, 1 M, inferior à usada no ensaio com a amina individual, 3 M, obtiveram-se

valores mais altos do $\overline{K_{Ga}}$. Constatando-se que a mistura MEA:AMP, mesmo tendo uma menor concentração do AMP em relação a amina individual, teve uma maior velocidade de absorção de CO_2 .

O processo de absorção do CO_2 na solução aquosa da mistura MEA:AMP pode ser interpretado segundo o mecanismo de transferência de massa descrito por Astarita et al. (1981), na qual tem-se a difusão de cada uma das duas aminas até a interface gás-líquido, onde, em paralelo, reagem com o CO_2 , formando o intermediário “zwitterion”. Este é, então, desprotonado pelas diferentes bases presentes na solução (as próprias aminas, íon hidroxila, água) que competem para formar, principalmente, o carbamato (formado a partir da reação CO_2 -MEA) e o bicarbonato (formado pela reação do CO_2 -AMP), os quais se difundem até o seio do líquido. Segundo Ramachandran et al. (2006), a contribuição das diferentes bases para a desprotonação do zwitterion na mistura de aminas, depende principalmente da sua concentração e de sua força como base. Como a MEA tem uma velocidade de reação maior que o AMP, seria consumida em maior grau que o AMP.

Xiao et al. (2000); Mandal et al. (2001) e Choi et al. (2009) fazem referência ao fator de aumento para o caso de misturas de aminas, que seria igual ao número de Hatta, considerando-se que as reações da MEA e o AMP com o CO_2 acontecem em regime de reação rápida. Sendo, neste caso, o número Hatta expresso como $\frac{\sqrt{k_{\text{global}} D_{\text{CO}_2\text{-Amina}}}}{H_E}$,

definindo-se $k_{\text{global}} = \sum_i^n k_i C_i$, como a constante cinética referente a somatória das velocidades das reações das aminas com o CO_2 , que é uma função da concentração das aminas e da proporção destas.

A partir da equação do filme duplo, com base no resultado do coeficiente de transferência de massa individual, k_G' , e a partir do valor experimental do parâmetro $\overline{K_{Ga}}$, determinou-se o parâmetro $\frac{\sqrt{k_{\text{global}} D_{\text{CO}_2\text{-Amina}}}}{H_E}$ relacionado ao filme líquido, que engloba o efeito cinético da mistura MEA:AMP, a solubilidade e difusividade do CO_2 na mistura. A estimativa do erro associado a este parâmetro é de 30%.

Face à impossibilidade de quantificação da concentração de MEA e AMP, separadamente, o k_{global} , deve ser estimado. Para tanto, propôs usar a concentração da mistura em termos de uma das aminas, neste caso, essa concentração equivalente é expressa em termos de MEA, pois esta tem maior velocidade de reação, em relação ao AMP, e a concentração de AMP, pouco varia ao longo da coluna. Portanto, o parâmetro equivalente proposto é $k_{\text{global}} = k_{\text{global, eq}} C_{\text{MEA, eq}}$. Para estimativa do valor de $C_{\text{MEA, eq}}$, usou-se a média aritmética da raiz quadrada da concentração na entrada e saída do líquido da coluna (equação deduzida em Anexo A).

Na Tabela 4.18 são apresentados os valores do parâmetro $\frac{\sqrt{k_{\text{global, eq}} D_{\text{CO}_2\text{-Amina}}}}{H_E}$ em função da vazão do líquido:

Tabela 4.18 – Parâmetro cinético-difusivo referente à fase líquida, mistura MEA:AMP

Vazão de líquido (m ³ /s)	$\frac{\sqrt{k_{\text{global, eq}} C_{\text{MEA, eq}} D_{\text{CO}_2\text{-Amina}}}}{H_E}$	$\frac{\sqrt{k_{\text{global, eq}} D_{\text{CO}_2\text{-Amina}}}}{H_E}$
	(kmol/m ² kPa s)	(kmol ^{0,5} /m ^{0,5} kPa s)
3·10 ⁻⁷	(1,6 ± 0,5)·10 ⁻⁶	(1,3 ± 0,4)·10 ⁻⁶
6·10 ⁻⁷	(1,8 ± 0,5)·10 ⁻⁶	(1,2 ± 0,4)·10 ⁻⁶
10·10 ⁻⁷	(2,1 ± 0,6)·10 ⁻⁶	(1,3 ± 0,4)·10 ⁻⁶

Observa-se que o parâmetro, $\frac{\sqrt{k_{\text{global, eq}} C_{\text{MEA, eq}} D_{\text{CO}_2\text{-Amina}}}}{H_E}$, pouco varia com a vazão do

líquido. No topo da coluna, a solução da mistura entra com uma concentração total igual a 3 M, e ao longo da coluna, diminui devido à absorção. A concentração da amina na saída é expressa pela concentração equivalente.

O resultado do valor percentual da resistência à transferência de massa da fase gasosa está na faixa de 37 – 43 %, ou seja, não há uma resistência à transferência de massa preponderante.

4.4.1.1) Resultados dos ensaios de absorção realizados na mistura MEA:AMP em diferentes proporções

Com o objetivo de investigar a influência da proporção MEA/AMP na velocidade de absorção, determinaram-se os valores do coeficiente volumétrico global de transferência de massa para a mistura destas aminas, preparadas em diferentes proporções e mantendo-se a concentração total em 3 M. Estes ensaios foram realizados para o caso da segunda vazão do líquido. Na Tabela 4.19, apresentam-se as diferentes proporções da MEA e o AMP:

Tabela 4.19 – Proporção molar das aminas nas diferentes soluções aquosas da mistura MEA:AMP

Concentração (kmol/m ³)		Proporção molar
MEA	AMP	mol MEA/mol Total
0	3	0
1	2	1/3
2	1	2/3
3	0	1

Os resultados obtidos para o coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa para as diferentes proporções são apresentados na Tabela 4.20:

Tabela 4.20 – Resultados dos parâmetros de transferência de massa para a absorção em diferentes proporções da mistura MEA:AMP

mol MEA/mol total	$\overline{K}_{Ga}$ (kmol/kPa m ³ s)	$\overline{K}_G$ (kmol/kPa m ² s)	$\frac{\sqrt{k_{\text{global, eq}} C_{\text{MEA, eq}} D_{\text{CO}_2\text{-Amina}}}}{H_E}$ (kmol/m ² kPa s)	$\frac{\sqrt{k_{\text{global, eq}} D_{\text{CO}_2\text{-Amina}}}}{H_E}$ (kmol ^{0,5} /m ^{0,5} kPa s)
0	$(6,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	$(0,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$	$(0,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(0,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
0,33	$(10 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(0,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(0,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
0,67	$(14 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$	$(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
1	$(17 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(1,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$	$(2,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$

Figura 4.8 – Efeito do aumento da concentração de MEA na mistura MEA:AMP sobre o parâmetro $\overline{K}_{Ga}$

Da Figura 4.8, pode-se observar que o parâmetro $\overline{K}_{Ga}$ varia em função da proporção das aminas individuais na mistura, aumenta em função do aumento da proporção de MEA. Este fato também foi verificado por Dey e Aroonwilas (2009), que estudaram este processo de absorção em uma coluna com recheio estruturado, Sulzer DX, de diâmetro interno de 0,02 m e altura de 0,5 m, para diferentes proporções da mistura MEA:AMP, 1:0, 2:1, 1:1, 1:2, 1:5.

O parâmetro $\frac{\sqrt{k_{global,eq} D_{CO2-Amina}}}{H_E}$ apresenta um comportamento similar ao do $\overline{K}_{Ga}$ em função da proporção MEA/AMP. Este efeito deve estar relacionada à dependência do $k_{global,eq}$ com a concentração e proporção destas aminas.

4.4.1.2) Análise de reprodutibilidade de dados para a mistura MEA:AMP

Foi realizado para este sistema uma análise de reprodutibilidade de dados do $\overline{K_{Ga}}$ da mistura MEA:AMP. Realizaram-se quatro ensaios independentes nas mesmas condições operacionais descritas na Tabela 4.3, para a segunda vazão do líquido. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.21:

Tabela 4.21 – Análise de reprodutibilidade na determinação do coeficiente volumétrico global médio, $\overline{K_{Ga}}$

Fração molar do CO ₂ , $y_{CO_2,E}$	Fração molar do CO ₂ , $y_{CO_2,S}$	$\overline{K_{Ga}}$ (kmol/kPa m ³ s)
0,1 ± 0,03	0,068 ± 0,004	(12 ± 2) · 10 ⁻⁵
0,1 ± 0,03	0,064 ± 0,004	(14 ± 2) · 10 ⁻⁵
0,1 ± 0,03	0,063 ± 0,004	(14 ± 2) · 10 ⁻⁵
0,1 ± 0,03	0,064 ± 0,004	(13 ± 2) · 10 ⁻⁵

Para o resultado do coeficiente volumétrico global médio foi feita uma análise a partir do cálculo do desvio padrão. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.22:

Tabela 4.22 – Análise da t de student para o conjunto de resultados do coeficiente volumétrico global de transferência de massa

N	Media (kmol/kPa m ³ s)	Desvio padrão (kmol/kPa m ³ s)	T de Student	gl	95% Intervalo de confiança	
					Inferior	Superior
4	13 · 10 ⁻⁵	1 · 10 ⁻⁵	27,338	3	12 · 10 ⁻⁵	15 · 10 ⁻⁵

Pode-se observar que a reprodutibilidade experimental da determinação do coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa tem um desvio padrão médio de 1 · 10⁻⁵ (kmol/kPa m³ s), correspondendo a uma dispersão da ordem de 7% (erro relativo médio) em relação à média. Os resultados desta análise de reprodutibilidade podem ser considerados como estimativas para os demais ensaios experimentais.

4.4.2) Coeficiente volumétrico global médio, $\overline{K_{Ga}}$, para a mistura AMP:PZ

Estudou-se a absorção de CO_2 na mistura AMP:PZ, com concentração 2 M de AMP e 0,3 M da piperazina, PZ, para efeito de comparação com a literatura. O objetivo é investigar o efeito da PZ na solução de AMP na velocidade de absorção.

Inicialmente, apresentam-se os resultados do cálculo de propagação de erro, na Tabela 4.23:

Tabela 4.23 – Erro relativo associado as variáveis principais na determinação do parâmetro $\overline{K_{Ga}}$, no sistema CO_2 – AMP:PZ

Variáveis	Erro relativo (%)
$\tilde{G}_l$	2
$y_{\text{CO}_2, \text{E}}$	3
$y_{\text{CO}_2, \text{S}}$	6
$\overline{K_{Ga}}$	13

O erro relativo relacionado ao parâmetro $\overline{K_{Ga}}$ está associado principalmente ao erro relativo das frações molares do CO_2 , tanto na entrada como na saída do gás da coluna.

Os resultados obtidos para os parâmetros, $\overline{K_{Ga}}$ e $\overline{K_G}$, para a mistura AMP:PZ são apresentados em função da vazão do líquido na Tabela 4.24.

Tabela 4.24 - Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa $\overline{K_{Ga}}$, para o sistema CO_2 – AMP:PZ

Vazão do líquido (m^3/s)	$\overline{K_{Ga}}$ ($\text{kmol}/\text{kPa m}^3 \text{ s}$)	$\overline{K_G}$ ($\text{kmol}/\text{kPa m}^2 \text{ s}$)
$3 \cdot 10^{-7}$	$(9 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$(0,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{-7}$	$(16 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$
$10 \cdot 10^{-7}$	$(27 \pm 4) \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$

Os resultados do coeficiente volumétrico global médio, $\overline{K_{Ga}}$, são apresentados graficamente em função da vazão do líquido na Figura 4.9, assim como os resultados para o AMP pura.

Figura 4.9 - Coeficiente volumétrico global médio de transferência de massa da fase gasosa – CO_2 /AMP:PZ

Destaca-se que o parâmetro, $\overline{K_{Ga}}$, referente à mistura AMP:PZ é significativamente influenciada pela vazão do líquido. Este comportamento não está associado apenas à área interfacial, como pode ser verificado nos valores obtidos para

os $\overline{K_G}$'s (Tabela 4.24). Em parte é devido a variação da concentração da mistura AMP:PZ ao longo da coluna, e à proporção molar da mistura AMP:PZ.

Da Figura 4.9 observa-se que o parâmetro $\overline{K_{Ga}}$ da mistura AMP:PZ é bem superior à da amina AMP pura, e tem um desempenho quase similar à MEA pura. Este comportamento deve-se principalmente à piperazina, pois o AMP tem uma velocidade de reação baixa. Este efeito pode ser interpretado a partir do mecanismo de transferência descrito por Astarita et al. (1981). Neste mecanismo, supõe-se que as duas aminas, AMP e PZ, difundem-se até a interface e de forma paralela reagem com o CO_2 ; e, devido à alta reatividade da PZ, esta é consumida em maior grau que o AMP. Conforme constatação das constantes cinéticas das aminas puras, que indicam velocidade de reação da PZ bem superior à da AMP. O zwitterion formado a partir da reação da PZ com CO_2 é consumido em parte pela própria PZ, formando o carbamato (PZCOO^-), e em parte pela AMP. De forma paralela o zwitterion formado pela reação do CO_2 e AMP, é desprotonado em parte pelo próprio AMP, mas também pela PZ, formando o bicarbonato. Desta forma, a etapa limitante da reação do AMP com o CO_2 é substituída, em parte, pela formação do zwitterion gerado pela PZ. Paralelamente, o carbamato (PZCOO^-) reage com o CO_2 e a H_2O , formando o bicarbonato e regenerando-se assim a PZ que se difunde até a interface e reage com o CO_2 , desta forma aumentando-se a velocidade de absorção (ASTARITA et al. 1964).

A partir da equação do filme duplo pode-se estimar o parâmetro, $\frac{\sqrt{k_{\text{global}} D_{\text{CO}_2\text{-Amina}}}}{H_E}$,

relacionado à fase líquida. Este parâmetro representa o conjunto de variáveis associado ao efeito do processo cinético, a solubilidade e difusividade do CO_2 na mistura AMP:PZ. O erro relativo estimado deste parâmetro é de 31 %.

Tabela 4.25 – Parâmetro cinético – difusivo para a mistura AMP:PZ

Vazão de líquido (m ³ /s)	$\frac{\sqrt{k_{\text{global, eq}} C_{\text{AMP, eq}} D_{\text{CO2-Amina}}}}{H_E}$ (kmol/m ² kPa s)	$\frac{\sqrt{k_{\text{global, eq}} D_{\text{CO2-Amina}}}}{H_E}$ (kmol ^{0,5} /m ^{0,5} kPa s)
$3 \cdot 10^{-7}$	$(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^{-7}$	$(3,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-6}$	$(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$
$10 \cdot 10^{-7}$	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-6}$

Os resultados da Tabela 4.25 são apresentados graficamente na Figura 4.10:

Figura 4.10 - Parâmetro cinético – difusivo em função da vazão do líquido para a mistura AMP:PZ

Da Figura 4.10, pode-se observar que o parâmetro $\frac{\sqrt{k_{\text{global, eq}} D_{\text{CO2-Amina}}}}{H_E}$ é fortemente afetado pela vazão do líquido, provavelmente por causa da influência da constante cinética global, a qual é dependente da concentração e da proporção da mistura AMP:PZ ao longo da coluna.

Ressalta-se que o consumo de PZ no processo de absorção de CO₂ é bem superior à quantidade de AMP, ou seja, a piperazina atua como promotor da reação de absorção do CO₂ em AMP.

A influência da PZ, como promotor da reação de absorção, pode ser avaliada, também, comparando-se os valores dos parâmetros cinético-difusivos das aminas, determinados para a maior vazão de líquido, a saber: MEA (3M), $2,4 \cdot 10^{-6}$, AMP (3M), $3 \cdot 10^{-7}$ e AMP(2M)/PZ(0,3M), $6 \cdot 10^{-6}$ (kmol^{0,5}/m^{0,5} kPa s).

Para a primeira e segunda vazão do líquido a resistência à transferência de massa na fase gasosa, está entre 37 e 52 %. Enquanto que, para a terceira vazão do líquido a resistência à transferência de massa da fase gasosa corresponde a 77% da resistência total.

5) CONCLUSÕES

Na seqüência, apresentam-se as principais conclusões deste trabalho:

1- Quanto à caracterização dos parâmetros de transferência de massa da coluna de parede molhada com promotor de película.

- A área interfacial efetiva para a coluna de parede molhada com promotor de película é significativamente superior à coluna sem o promotor.
- A área interfacial efetiva é função da vazão de líquido, e os resultados são expressos por:

$$\frac{a}{a_g} = 26 \cdot L^{0,3}$$

- O coeficiente de transferência de massa volumétrico individual da fase gasosa, k_{Ga} , determinado para uma vazão fixa do gás, essencialmente é função da vazão do líquido, devido a área interfacial efetiva. Sendo, portanto, o coeficiente de transferência de massa individual, k_G , independente da vazão do líquido.

2- Quanto à determinação e avaliação dos coeficientes globais volumétricos de transferência de massa para as soluções de aminas e suas misturas.

- O coeficiente volumétrico global de transferência de massa para absorção em MEA é superior ao do AMP e NaOH.
- Para o sistema MEA:AMP, o coeficiente global e o parâmetro cinético – difusivo da fase líquida, variam significativamente com a proporção destas aminas.
- Os parâmetros cinético - difusivos para as diferentes aminas e misturas, com exceção da AMP:PZ, são praticamente independentes da vazão de líquido, característico de processos de reação rápida na fase líquida.
- A piperazina atua como promotor na absorção em AMP, proporcionando velocidade de absorção superior às da MEA e da própria AMP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALPER, E. Reaction mechanism and kinetics of aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol and carbon dioxide. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 29, n. 8, p. 1725-1728, Aug., 1990.

ALVAREZ-FUSTER, C.; MIDOUX, N.; LAURENT, A.; CHARPENTIER, J. C. Chemical kinetics of the reaction of carbon dioxide with amines in pseudo m-nth order conditions in aqueous and organic solutions. **Chemical Engineering Science**, London, v.35, n. 8, p. 1717-1723, Aug., 1980.

AROONWILAS, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. High efficiency structured packing for CO₂ separation using 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP). **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v.12, n. 1, p. 67-79, Sep., 1997.

AROONWILAS, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. Mass transfer coefficients and correlation for CO₂ absorption into 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP) using structured packing. **Industrial Engineering Chemical Resource**, Washington, v. 37, n. 2, p. 569-575, Feb., 1998.

AROONWILAS, A.; VEAUWAB, A.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. Behavior of the mass transfer coefficient of structured packing in CO₂ absorbers with chemical reactions. **Industrial and Engineering Chemical Research**, Washington, v.38, n. 5, p. 2044-2050, Apr., 1999.

AROONWILAS, A.; VEAUWAB, A. Characterization and comparison of the CO₂ absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, Washington, v.43, n. 9, p. 2228 - 2237, Apr., 2004.

ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W.; BISIO, A. Mass transfer with chemical reaction: Basic Concepts and mathematical layout. In: _____. **Gas treating with chemical solvents**. New York: John Wiley and Sons, 1983, p.98 -128.

ASTARITA, G.; MARRUCCI, G.; GIOIA, F. The influence of carbonation ratio and total amine concentration on carbon dioxide absorption in aqueous monoethanolamine solutions. **Chemical Engineering Science**, London, v. 19, n. 2, p. 95-103, Feb., 1964.

ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W.; LONGO, J. M. Promotion of CO₂ mass transfer in carbonate solutions. **Chemical Engineering Science**, London, v.36, n. 3, p. 581-588, Mar., 1981.

BANERJEE, S.; RHODES, E.; SCOTT, D. S. Mass transfer to falling wavy liquid films at low Reynolds numbers. **Chemical Engineering Science**, London, v. 22, n. 1, p. 43-48, Jan., 1967.

BENJAMIN, B. Wave formation in laminar flow down an inclined plane. **Journal of Fluid Mechanics**, London, v. 2, n. 6, p. 554-574, 1957.

BISHNOI, S.; ROCHELLE, G. T. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: reaction kinetics, mass transfer and solubility. **Chemical Engineering Science**, London, v. 55, n. 22, p. 5531-5543, Nov., 2000.

BLAUWHOFF, P. M. M.; VERSTEEG, G. F.; VAN SWAAIJ, P. M. A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions. **Chemical Engineering Science**, London, v. 39, n. 2, p. 207-225, Feb., 1984.

BOSCH, H.; VERSTEEG, G. F.; van SWAAIJ, W. P. M. Kinetics of the reaction of CO₂ with the sterically hindered amine 2-amino-2-methylpropanol at 298 K. **Chemical Engineering Science**, London, v. 45, n. 5, p. 1167-1173, May, 1990.

BOUGIE, F.; ILIUTA, M. C. Analysis of regeneration of sterically hindered alkanolamines aqueous solutions with and without activator. **Chemical Engineering Science**, London, v.65, n.16, p.4746–4750, Aug., 2010.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. Study of variation. In: _____. **Statistics for experiments**. New York: Jhon Wiley & Sons, 1978, p. 556 - 653.

CAPLOW, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.90, n. 24, p.6795 - 6803, Nov., 1968.

CHANG, Y. C. Potentiometric titration of free amine and amine carbonate in carbonated monoethanolamine solutions. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 30, n. 6, p. 1095-1097, June, 1958.

CHAKRABORTY, A.; ASTARITA, G.; BISCHOFF, K. B. CO₂ absorption in aqueous solutions of hindered amines. **Chemical Engineering Science**, London, v. 41, n. 4, p. 997-1003, Apr., 1986.

CHAKRAVARTY, T.; PHUKAN U. K.; WEILAND, H. Reaction of acid gases with mixtures of amines. **Chemical Engineering Progress**, New York, v. 81, n. 4, p. 32-36, Apr., 1985.

CHARPENTIER, J.C. Mass-transfer rates in gas-liquid absorbers and reactors. In: DREW, T. A. (Ed.) **Advances in chemical engineering Academic Press**. New York: Academic Press, 1981, v.11, p. 2-133.

CHEREMISINOFF, N. P. (Ed) **Handbook of Heat and Mass Transfer**. Houston: Gulf Publishing Company, 1986, v.2, p. 111-126.

CHOI, W. J.; SEO, J. B.; JANG, S. Y.; JUNG, J. H.; OH, K. J. Removal characteristics of CO₂ using aqueous MEA/AMP solutions in the absorption and regeneration process. **Journal of Environmental Sciences**, China, v.21, n. 7, p. 907–913, July, 2009.

DANCKWERTS, P. V. **Industrial Engineering Chemical**. In: _____. **Gas – liquid reactions**. New York: McGraw Hill, 1970.

DANCKWERTS, P. V. **Gas – liquid reactions**. New York: McGraw Hill, 1970.

DANCKWERTS, P.V. The reaction of CO₂ with ethanolamines. **Chemical Engineering Science**, London, v. 34, n. 4, p. 443-446, Apr., 1979.

DANG, H.; ROCHELLE, G. T. CO₂ Absorption Rate and Solubility in Monoethanolamine/ Piperazine/ Water. **Separation Science and Technology**, New York, v. 38, n. 2, p. 337-357, Jan., 2003.

DERKS, P. W. J.; KLEINGELD, T.; van AKEN, C.; HOGENDOORN, J. A.; VERSTEEG, G. F. Kinetics of absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine solutions. **Chemical Engineering Science**, London, v. 61, n. 20, p. 6837-6854, Oct., 2006.

DEY, A.; AROONWILAS, A. Carbon dioxide absorption characteristics of blended monoethanolamine and 2-Amino-2-methyl-1-propanol. **EIC Climate Change Technology, 2006 IEEE**, Faculty of Engineering, University of Regina, Canada, 2006. Disponível em:

http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=4057349&tag=1. Acesso em, 15 de junho, 2010.

DEY, A.; AROONWILAS, A. CO₂ absorption into MEA-AMP blend: mass transfer and absorber height index. **Energy Procedia**, Netherlands, v. 1, n. 1, p. 211-215, Feb., 2009.

DUBOIS, L; THOMAS, D. CO₂ absorption into aqueous solutions of monoethanolamine, Methyldiethanolamine, Piperazine and their Blends. **Chemical Engineering Technology**, Weinheim, v.32, n. 5, p.710-718, Jan., 2009.

FULFORD, G. D. The flow of liquids in thin films. In: DREW, T. A. (Ed) **Advances in Chemical Engineering**. New York: Academic Press, 1956, v. 5, p.151-236.

GILLILAND, E. R.; SHERWOOD, T. K. Diffusion of vapors into air streams. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v.26, n. 5, p. 516-523, May, 1934.

GLASSCOCK, D. A.; CRITCHFIELD, J. E.; ROCHELLE, G. T. CO₂ absorption – desorption in mixtures of methyldiethanolamine with monoethanolamine or diethanolamine. **Chemical Engineering Science**, London, v. 46, n. 11, p. 2829-2845, Jan., 1991.

HIGBIE, R. Trans. AIChE, v.31, p. 365, 1935. In: ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W.; BISIO, A. **Gas treating with chemical solvents**. New York: Jhon Wiley and Sons, 1986.

HIKITA, H.; ASAI, S.; ISHIKAWA, H.; HONDA, M. The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by a rapid mixing method. **The Chemical Engineering Journal**, Lausanne, v. 13, n. 1, p.7-12, 1977.

HIKITA, H; ISHIMI, K; ASANO, K; OHBA, Y. Simultaneous heat and mass transfer in turbulent gas streams in wetted wall columns. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Ottawa, v. 57, n. 5, p. 578-581, Oct., 1979.

KOBAL, J.; SARTORIO, L. Volumetria. In: _____. **Química Analítica Quantitativa**. 2 ed. São Paulo: Ed. Moderna, 1982, p. 55-58.

KOHL, A.; RIESENFELD, F. Alkanolamines for hydrogen sulfide and carbon dioxide removal. In: _____. **Gas Purification**. 4 ed. Houston: Gulf Publishing, 1985, p.29-109.

KUNTZ, J.; AROONWILAS, A. Performance of spray column for CO₂ capture application. **Industrial Engineering Chemical Resource**, Washington, v.47, n. 1, p. 145 - 153, Jan., 2008.

LADDHA, S. S.; DANCKWERTS, P. V. Reaction of CO₂ with ethanolamines: kinetics from gas-absorption. **Chemical Engineering Science**, London, v.36, n. 3, p. 479-482, Mar., 1981.

LEVENTE, L. S.; YANNICK, E.; GRAEME, P.; YULI, A.; KONRAD, H. Rate based modeling and validation of a carbon-dioxide pilot plant absorbtion column operating on monoethanolamine. **Chemical Engineering Research and Design**. Disponível em: <http://www.linkedin.com/in/leventesimon>. Acesso em: 5 de Janeiro, 2011.

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of Gas Absorption. **Industrial and Engineering Chemistry**, Washington, v.16, n. 12, p. 1215-1220, Dec., 1924.

LIN, S. H.; CHIANG, P. C.; HSIEH, C. F.; LI, M. H.; TUNG, K. L. Absorption of carbon dioxide by the absorbent composed of piperazine and 2-amino-2-methyl-1-propanol in PVDF membrane contactor. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, Amsterdam, v.39, n. 1, p.13–21, Jan., 2008.

LUO, P. C.; ZHANG, Z. B.; JIAO, Z.; WANG, Z. X. Investigation in the design of a CO₂ cleaner system by using aqueous solutions of monoethanolamine and diethanolamine. **Industrial Engineering Chemical Resource**, Washington, v. 42, n. 20, p. 4861-4866, Oct., 2003.

MADDOX, R; HINES, A. Convective Mass Transfer. In: _____. **Mass transfer, fundamentals and Applications**. Englewood Cliffs, New York: Prentice Hall, 1985.

MANDAL, B.P.; BANDYOPADHYAY, S. S. Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and monoethanolamine. **Chemical Engineering Science**, London, v.61, n. 16, p.5440-5447, Aug., 2006.

MANDAL, B. P.; GUHA, M.; BISWAS, A. K.; BANDYOPADHYAY, S. S. Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous MDEA/MEA and AMP/MEA solutions. **Chemical Engineering Science**, London, v.56, n. 21-22, p. 6217–6224, Nov., 2001.

McCANN, N.; PHAN, D.; WANG, X.; CONWAY, W.; BURNS, R. Kinetics and mechanism of carbamate formation from CO₂ (aq), carbonate species, and monoethanolamine in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, Washington, v.113, n. 17, p.5022-5029. Apr., 2009.

MILLS, A. F.; CHANG, B. H. Error analysis of experiments, A manual for engineering students, unpublished, 2004. Disponível em: http://www.seas.ucla.edu/mae/Error_Analysis_of_Experiments.pdf , Acesso em: 15 de dezembro, 2010

PAIVA, J. L. Estudo de recheio estruturado: determinação dos parâmetros de transferência de massa e aplicação à absorção de NO_x . 1999. 154 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.

PERRY, J. H. **Chemical Engineers` Handbook**. 4 ed. New York: McGraw-Hill, 1963.

PIETERS, J. Notes on analytical procedures. I. Determination of carbon dioxide. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v.2, p. 263-269, Feb., 1948.

POHORECKI, R; MONIUK, W. Kinetics of reaction between carbon dioxide and hydroxyl ions in aqueous electrolyte solutions. **Chemical Engineering Science**, London, v.43, n. 7, p.1677-1684, July, 1988.

RAMACHANDRAN, N.; ABOUDHEIR, A.; IDEM, R.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. Kinetics of the absorption of CO_2 into mixed aqueous loaded solutions of monoethanolamine and methyldiethanolamine. **Industrial Engineering Chemical Research**, Washington, v.45, n. 8, p. 2608-2616, Jan., 2006.

RANGWALA, H.A.; MORRELL, B.R.; MATHER, A.E.; OTTO, F.D. Absorption of CO_2 into aqueous tertiary amine/MEA solutions. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, Canada, v. 70, n. 3, p.482–490, June, 1992.

RAO, A. B.; RUBIN, E. S. A technical, economic, and environmental assessment of Amine-based CO_2 capture technology for power plant greenhouse gas control. **Environmental Science Technology**, Washington, v.36, p. 4467 - 4475, Oct., 2002.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. Viscosity. In: _____. **The properties of gas and liquids**. 3 Ed. MacGraw-Hill, 1988, p. 447-474.

SAHA, A. K.; BANDYOPADHYAY, S. S. Solubility and diffusivity of N_2O and CO_2 in aqueous solutions of 2-Amino-2-methyl- 1 –propanol. **Journal Chemical Engineering Data**, Washington, v.38, n. 1, p. 78-82, Jan., 1993.

SAHA, A. K.; BANDYOPADHYAY, S. S.; BISWAS, A. K. Kinetics of absorption of CO_2 into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol. **Chemical Engineering Science**, London, v.50, n. 22, p.3587-3598, Nov., 1995.

SAKWATTANAPONG, R.; AROONWILAS, A.; VEAUWAB, A. Reaction rate of CO_2 in aqueous MEA-AMP solution: Experiment and modeling. **Energy Procedia**, Amsterdam, v.1, n. 1, p. 217-224, Feb., 2009.

SALVAGNINI, W.; TAQUEDA, M. A falling-film evaporator with film promoters. **Industrial Engineering Chemistry Research**, Washington, v.43, n. 21, p.6832-6835, Sept., 2004.

SAMANTA, A.; BANDYOPADHYAY, S. S. Kinetics and modeling of carbon dioxide absorption into aqueous solutions of piperazine. **Chemical Engineering Science**, London, v.62, n. 24, p.7312-7319, Dec., 2007.

SARTORI, G.; SAVAGE, D. W. Sterically hindered amines for CO₂ removal from gases. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, Washington, v.22, n. 2, p.239-249, May, 1983.

SAVAGE, D. W.; SARTORI, G; ASTARITA, G. Amines as rate promoters for carbon dioxide hydrolysis. **Faraday Discussions Chemical Society**, Cambridge, v. 77, p.17-31, 1984.

SEO, D. J.; HONG, W. H. Effect of Piperazine on the kinetics of carbon dioxide with aqueous solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol. **Industrial Engineering Chemistry Research**, Washington, v.39, n. 6, p.2062-2067, May, 2000.

SETAMETEEKUL, A.; AROONWILAS, A; VEAUWAB, A. Statistical factorial design analysis for parametric interaction and empirical correlations of CO₂ absorption performance in MEA and blended MEA/MDEA processes. **Separation and Purification Technology**, Amsterdam, v. 64, n. 1, p. 16–25, Nov., 2008.

SHERWOOD, T; PIGFORD, R. Transfer of Material between Phases. In: _____. **Absorption and extraction**. New York: McGraw-Hill, 1975, p. 51-114.

SOLOMONS, G. T. W. **Organic Chemistry**. 6 ed. New York: John Wiley and Sons, 1996.

SPEDDING, P. L; JONES, M. T. Heat and mass transfer in wetted – wall columns: I. The **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v.37, n. 3, p.165-176, Mar., 1988.

TONTIWACHWUTHIKUL, P.; MEISEN, A.; LIM, C.J. CO₂ absorption by NaOH, monoethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions in a packed-column. **Chemical Engineering Science**, London, v.47, n. 2, p. 381–390, Feb., 1992.

TREYBAL, R. E. Mass transfer coefficients. In: _____. **Mass-Transfer Operations**. 3 ed, New York: McGraw-Hill, 1981, p.50-88.

VAIDYA, P.; KENIG, E. CO₂ – Alkanolamine reaction kinetics: a review of recent studies. **Chemical Engineering and Technology**, Weinheim, v.30, n. 11, p.1467-1474, Nov., 2007.

VERSTEEG, G. F; van SWAAIJ, W. P. M. Solubility and diffusivity of acid gases (CO₂, N₂O) in aqueous alkanolamine solutions. **Journal Chemical Engineering Data**, Washington, v.33, n. 1, p. 29-34, Jan., 1988.

VERSTEEG, G. F; van SWAAIJ W. P. M. On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions-I. Primary and secondary amines. **Chemical Engineering Science**, London, v.43, n. 3, p.573-587, Mar., 1988a.

VUOLO, J. H. **Fundamentos da teoria de erros**. 1 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1992.

XIAO, J.; LI C. W.; LI, M. H. Kinetics of absorption of carbon dioxide into aqueous solutions of 2-amino-2-methyl-1-propanol + monoethanolamine. **Chemical Engineering Science**, London, v.55, n. 1, p.161-175, Jan., 2000.

XU, S.; WANG, Y. W.; OTTO, F. D.; MATHER, M. A. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with 2-amino-2-methyl-1-propanol solutions. **Chemical Engineering Science**, London, v. 51, n. 6, p. 841-850, Mar., 1996.

YANG, R.; YOU, T. M. Non-absorbable gas effect on the wavy film absorption process. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, London, v.41, n. 22, p.3657-3668, Nov., 1998.

YIH, C. S. Stability of liquid flow down an inclined plane. **Physics of Fluids**, Woodbury, v.6, n. 3, p.321 – 334, Mar., 1963.

YIH, S. M. Modeling heat and mass transport in falling liquid films. In: CHEREMISINOFF, N. P. (Ed) **Handbook of Heat and Mass Transfer**. Houston: Gulf Publishing, 1986, v.2, p. 111-210.

YIH, S. M.; SHEN, K. P. Kinetics of carbon dioxide reaction with sterically hindered 2-amino-2-methyl-1-propanol aqueous solutions. **Industrial and Engineering Chemical Research**, Washington, v.27, n. 12, p.2237-2241, Dec., 1988.

ZARZYCKI, R; CHACUK, A. Simultaneous mass transfer with chemical reaction. In: _____. **Absorption, Fundamentals and applications**. Oxford, New York, Pergamon Press, 1993, p. 205-307.

ZIOUDAS, A. P.; DADACH, Z. Absorption rates of carbon dioxide and hydrogen sulphide in sterically hindered amines. **Chemical Engineering Science**, London, v.41, n. 2, p.405-408, Feb., 1986.

ANEXO A

Equacionamento deduzido para a média aritmética da raiz quadrada da concentração

Considerando-se um elemento diferencial, dz , da coluna, o balanço de massa para a fase líquida na interface é expresso por:

$$-L \cdot dC_B = N_A \cdot dA_i \quad (1)$$

Pela consideração de reação rápida, $E = Ha$, o fluxo de transferência de massa na interface, N_A , é expresso em função do fator de aumento, e tem-se a seguinte expressão:

$$N_A = Ek_L (C_A^i - C_A^*) = \sqrt{k_2 D_{A-B} C_B} \cdot (C_A^i - C_A^*) \quad (2)$$

Considerando-se que no seio do líquido a concentração C_A^* é igual a zero, por causa da reação química:

$$N_A = \sqrt{k_2 D_{A-B}} \cdot (C_A^i - 0) \cdot \sqrt{C_B} = \sqrt{k_2 D_{A-B}} \cdot \frac{P_A^i}{H_E} \cdot \sqrt{C_B} = C_1 \cdot \sqrt{C_B} \quad (3)$$

$$N_A = C_1 \cdot \sqrt{C_B} \quad (4)$$

Substituindo a equação (4) em (1) tem-se:

$$L \cdot dC_B = -C_1 \cdot \sqrt{C_B} \cdot aAdz \quad (5)$$

Integrando-se a equação (5) entre o topo e fundo da coluna:

$$\int_{C_{B,entrada}}^{C_{B,saida}} L \cdot \frac{dC_B}{\sqrt{C_B}} = - \int_0^H C_1 \cdot aAdz \quad (6)$$

$$\frac{2L}{C_1} \left(\sqrt{C_{B,entrada}} - \sqrt{C_{B,saida}} \right) = aAH \quad (7)$$

Pela integração da equação (1), obtém-se o fluxo de transferência médio, expresso por:

$$L \cdot (C_{B,entrada} - C_{B,saida}) = \tilde{N}_A \cdot aAH \quad (8)$$

$$\tilde{N}_A = \frac{L \cdot (C_{B,entrada} - C_{B,saida})}{aAH} \quad (9)$$

Pela substituição da equação (7) em (9) tem-se:

$$\tilde{N}_A = C_1 \left(\frac{\sqrt{C_{B, entrada}} + \sqrt{C_{B, saída}}}{2} \right)$$

ANEXO B

Resumo dos resultados experimentais para as diferentes aminas usadas
no presente trabalho: MEA, AMP e PZ

Sistema CO₂ – NaOH

Vazão de líquido (m ³ /s)	Fração molar, y _{CO₂,E}	Fração molar, y _{CO₂,S}	$\bar{K}_G a$ (kmol/kPa m ³ s)	$\bar{K}_G$ (kmol/kPa m ² s)	$\frac{\sqrt{k_2 D_{CO_2-NaOH}}}{H_E}$ (kmol ^{0,5} /m ^{0,5} kPa s)
3·10 ⁻⁷	0,1 ± 0,003	0,081 ± 0,004	(5,9 ± 0,8)·10 ⁻⁵	(5 ± 1)·10 ⁻⁷	(0,7 ± 0,2)·10 ⁻⁶
6·10 ⁻⁷	0,1 ± 0,003	0,076 ± 0,004	(10 ± 1)·10 ⁻⁵	(7 ± 2)·10 ⁻⁷	(0,9 ± 0,2)·10 ⁻⁶
10·10 ⁻⁷	0,1 ± 0,003	0,071 ± 0,004	(11 ± 1)·10 ⁻⁵	(8 ± 2)·10 ⁻⁷	(0,9 ± 0,2)·10 ⁻⁶

Sistema CO₂ – MEA

Vazão de líquido (m ³ /s)	Fração molar, y _{CO₂,E}	Fração molar, y _{CO₂,S}	$\bar{K}_G a$ (kmol/kPa m ³ s)	$\bar{K}_G$ (kmol/kPa m ² s)	$\frac{\sqrt{k_2 D_{CO_2-MEA}}}{H_E}$ (kmol ^{0,5} /m ^{0,5} kPa s)
3·10 ⁻⁷	0,11 ± 0,003	0,071 ± 0,004	(13 ± 2)·10 ⁻⁵	(1,2 ± 0,3)·10 ⁻⁶	(2,0 ± 0,7)·10 ⁻⁶
6·10 ⁻⁷	0,11 ± 0,003	0,059 ± 0,003	(18 ± 2)·10 ⁻⁵	(1,4 ± 0,4)·10 ⁻⁶	(2,1 ± 0,8)·10 ⁻⁶
10·10 ⁻⁷	0,11 ± 0,003	0,049 ± 0,002	(22 ± 3)·10 ⁻⁵	(1,6 ± 0,4)·10 ⁻⁶	(2,4 ± 0,9)·10 ⁻⁶

Sistema CO₂ – AMP

Vazão de líquido (m ³ /s)	Fração molar, y _{CO₂,E}	Fração molar, y _{CO₂,S}	$\overline{K_G} a$ (kmol/kPa m ³ s)	$\overline{K_G}$ (kmol/kPa m ² s)	$\frac{\sqrt{k_2 D_{CO_2-AMP}}}{H_E}$ (kmol ^{0,5} /m ^{0,5} kPa s)
3·10 ⁻⁷	0,096 ± 0,003	0,08 ± 0,004	(5 ± 1)·10 ⁻⁵	(5 ± 2)·10 ⁻⁷	(4 ± 1)·10 ⁻⁷
6·10 ⁻⁷	0,096 ± 0,003	0,078 ± 0,004	(6 ± 1)·10 ⁻⁵	(5 ± 1)·10 ⁻⁷	(3 ± 1)·10 ⁻⁷
10·10 ⁻⁷	0,096 ± 0,003	0,076 ± 0,004	(6 ± 1)·10 ⁻⁵	(4 ± 1)·10 ⁻⁷	(3 ± 1)·10 ⁻⁷

Sistema CO₂ – MEA:AMP

Vazão de líquido (m ³ /s)	Fração molar, y _{CO₂,E}	Fração molar, y _{CO₂,S}	$\overline{K_G} a$ (kmol/kPa m ³ s)	$\overline{K_G}$ (kmol/kPa m ² s)	$\frac{\sqrt{k_{global,eq} D_{CO_2-Amina}}}{H_E}$ (kmol ^{0,5} /m ^{0,5} kPa s)
3·10 ⁻⁷	0,10 ± 0,003	0,071 ± 0,004	(11 ± 1)·10 ⁻⁵	(1,0 ± 0,2)·10 ⁻⁶	(1,3 ± 0,4)·10 ⁻⁶
6·10 ⁻⁷	0,10 ± 0,003	0,064 ± 0,003	(14 ± 2)·10 ⁻⁵	(1,1 ± 0,3)·10 ⁻⁶	(1,2 ± 0,4)·10 ⁻⁶
10·10 ⁻⁷	0,10 ± 0,003	0,057 ± 0,003	(17 ± 2)·10 ⁻⁵	(1,2 ± 0,3)·10 ⁻⁶	(1,3 ± 0,4)·10 ⁻⁶

Sistema CO₂ – AMP:PZ

Vazão de líquido (m ³ /s)	Fração molar, y _{CO2,E}	Fração molar, y _{CO2,S}	$\overline{K}_G a$ (kmol/kPa m ³ s)	$\overline{K}_G$ (kmol/kPa m ² s)	$\frac{\sqrt{k_{\text{global, eq}} D_{\text{CO2-Amina}}}}{H_E}$ (kmol ^{0,5} /m ^{0,5} kPa s)
3·10 ⁻⁷	0,093 ± 0,003	0,067 ± 0,003	(9 ± 1)·10 ⁻⁵	(0,9 ± 0,3)·10 ⁻⁶	(1,1 ± 0,3)·10 ⁻⁶
6·10 ⁻⁷	0,093 ± 0,003	0,052 ± 0,003	(16 ± 2)·10 ⁻⁵	(1,3 ± 0,4)·10 ⁻⁶	(2,0 ± 0,6)·10 ⁻⁶
10·10 ⁻⁷	0,093 ± 0,003	0,034 ± 0,002	(27 ± 4)·10 ⁻⁵	(1,9 ± 0,6)·10 ⁻⁶	(6 ± 2)·10 ⁻⁶