

LILIAN CARDOSO DE MELLO

**ESTUDO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO DE CO₂ EM SOLUÇÕES
DE AMINAS EMPREGANDO-SE COLUNA RECHEADA**

São Paulo
2013

Aos meus pais,
Aos meus poucos e sinceros amigos

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores e amigos, Prof.(a) Dr.(a) Maria Elena Santos Taqueda e Prof. Dr. José Luís Paiva, por transmitir seu conhecimento e experiência profissional e de vida com dedicação e carinho, e guiar para além das teorias, das filosofias e das técnicas, expressei o meu maior agradecimento e profundo respeito, que sempre será pouco diante do muito que foi oferecido.

Ao meu amigo Prof. Dr. Roberto Nasser pelo encorajamento com relação ao trabalho, propondo ideias para a condução do trabalho.

Ao Prof. Dr. Wilson Miguel Salvagnini, pelas úteis discussões nas diversas etapas deste trabalho.

À minha amiga Denise Trigilo que compartilhou comigo os anos de dificuldades, estudos e expectativas no cotidiano da vida acadêmica, sabendo cultivar uma amizade que o tempo amadureceu o meu mais sincero - muito obrigado.

Ao Henry Rodrigues pela ajuda nos ensaios finais.

À Interpacking, através do Engenheiro Helmut Riemer, pelo auxílio técnico que sempre prontamente teve neste trabalho.

Ao Técnico mecânico Tadeu Frutuoso, pelo grande auxílio na construção do equipamento experimental.

Às empresas Dow e Huntsman que gentilmente ofereceram as aminas empregadas neste trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e a FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo auxílio financeiro para a execução deste trabalho.

À minha mãe pela compreensão e meu pai (em memória) pelo ensinamento de viver com dignidade, não bastaria um obrigado; a vocês que iluminam meus caminhos com afeto e dedicação e que se doaram inteiros e renunciaram aos seus sonhos, para que, muitas vezes eu pudesse realizar o meu sonho, não basta o meu muitíssimo obrigado.

Quatro anos são suficientes para se tecer o amanhã
para se dar um grito que contagie um grupo, um grito
em que os outros ouçam um boa mensagem e
repassem adiante.
Para que nossas sementes sejam lançadas,
germinem e gerem árvores frondosas.

João Cabral de Melo Neto

RESUMO

Objetivo deste trabalho foi o de caracterizar e estudar o processo de transferência de massa da absorção de CO_2 em soluções aquosas de aminas em coluna recheada operando em pressão atmosférica. Com este objetivo, construíram-se dois equipamentos, sendo um constituído de coluna em escala laboratório com recheio estruturado e outro de uma coluna em escala piloto com recheio randômico. Empregou-se a absorção de CO_2 , diluído em ar, em solução de NaOH, para a determinação da área interfacial efetiva. Os coeficientes globais de transferência de massa foram determinados para a absorção de CO_2 , diluído em ar, em diferentes soluções aquosas absorvedoras a base de aminas, a saber: 25% em massa de MEA, MEA-MDEA nas concentrações mássicas 5% MDEA 25% MEA, 10% MDEA 20% MEA e 15% MDEA 15% MEA. Constatou-se uma forte correlação entre a proporção da solução MDEA-MEA e o coeficiente global de transferência de massa. O planejamento dos ensaios em coluna piloto foi realizado com o emprego de simulador de processos, para a verificação hidrodinâmica da coluna e especificação das vazões de gás e de solução absorvente. Compararam-se, também, os resultados obtidos experimentalmente com os previstos pela simulação, no caso da absorção em MEA.

Palavras-chaves: Absorção de CO_2 , Transferência de massa com reação química, Colunas recheadas, Soluções de aminas.

ABSTRACT

The aim of the present work was to characterize and study the mass transfer process of the CO₂ absorption into single and blended alkanolamines in a packed column under atmospheric pressure. For this purpose, two systems were built, one of the columns is a laboratory structure packed column and the other is a pilot random packed column. The absorption of CO₂ into NaOH was performed to determine the effective mass-transfer area and the overall mass-transfer coefficient. The absorption performance was evaluated in terms of the overall mass-transfer coefficient for the absorption of CO₂ in air into single and blended alkanolamines: MEA 25% wt, and MEA-MDEA mixtures, MEA-MDEA (25% /5% wt), MEA-MDEA (20% /10% wt) and MEA-MDEA (15% /15% wt). The CO₂ absorption performance of MEA-MDEA mixture has a high correlation with the proportion MEA-MDEA. Experimental series were designed employing a process simulator for the hydrodynamic checking and determination of gas and liq flow rates. Comparison of the experimental data and simulation results was made for the absorption into MEA.

Keywords: CO₂ absorption, Mass transfer with chemical reaction, Packed towers, alkanolamine solutions.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Maturidade tecnológica e de uso para os processos de separação.....	16
Figura 2: Dispositivos de contato empregados em colunas de absorção.....	21
Figura 3: Diagrama para o balanço de material em uma coluna contracorrente. ..	23
Figura 4: Diagrama das linhas de operação e de equilíbrio para o processo de absorção.	25
Figura 5: Esquema para detectar a altura de recheio de uma torre de absorção..	27
Figura 6: Linha de operação e de equilíbrio para sistemas contracorrente.....	29
Figura 7: Perda de carga em colunas de recheio.....	31
Figura 8: Fator de aumento, Enhancement factor, em função do número de Hatta.	34
Figura 9: Fórmula estrutural da monoetanolamina (MEA).....	36
Figura 10: Fórmula estrutural da dietanolamina (DEA).	37
Figura 11: Fórmula estrutural da metildietanolamina (MDEA).....	37
Figura 12: Etapas fundamentais para a simulação de processos.	54
Figura 13: Esquema do sistema de absorção de laboratório, com coluna de 56 mm de diâmetro.	57
Figura 14: Recheio estruturado, modelo BX, utilizado na coluna de laboratório, fornecedor Interpacking.....	58
Figura 15: Esquema do sistema de absorção piloto, com coluna de 99,2 mm de diâmetro.	60
Figura 16: Coluna de absorção piloto e detalhe do leito recheado.....	60
Figura 17: Analisador de infravermelho médio. Detalhe das sondas para a fase gás e fase líquida.....	64
Figura 18: Analisador de infravermelho médio. Detalhe da sonda 2, específica para líquidos.....	64
Figura 19: Representação esquemática do sistema de absorção de CO ₂ em soda, adaptado de Paiva (1999).	66
Figura 20: Variáveis selecionadas para estabelecer a Fotografia do processo. ...	72

Figura 21: Árvore de decisões para seleção do modelo de equilíbrio para executar uma simulação.	73
Figura 22: Espectros de CO ₂ na análise em infravermelho médio empregando CO ₂ nas concentrações de 10%, 20% e 99% (padrão calibração, termo do fabricante) para determinar a curva de calibração.	76
Figura 23: Curva do teor de CO ₂ obtida no infravermelho médio em função do teor de CO ₂ com concentrações conhecidas, na fase gás.	77
Figura 24: Espectro da solução de MEA (nas concentrações 5,10,15,20,25,30,35 e 40%) na análise em infravermelho médio empregando soluções sintéticas, para a construção da curva de calibração e do modelo estatístico.	78
Figura 25: Curva de calibração do teor de MEA pelo infravermelho médio em função do teor de MEA em soluções sintéticas, concentrações conhecidas, na fase líquida.	78
Figura 26: Espectro da solução de MDEA (nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40%) na análise em infravermelho médio empregando soluções sintéticas, para a construção da curva de calibração e do modelo estatístico.	79
Figura 27: Espectro da mistura de MEA-MDEA (nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 30, 35 e 40%) na análise em infravermelho médio empregando soluções sintéticas para a construção da curva de calibração e do modelo estatístico.	79
Figura 28: Solubilidade o CO ₂ em água à pressão de 1 atm e acima deste valor.	81
Figura 29: Comportamento do processo de absorção do CO ₂ na presença de NaOH com o sistema operando com reciclo.	84
Figura 30: Comportamento do processo de absorção de CO ₂ em presença de NaOH com o sistema operando em reciclo.	90
Figura 31: Comportamento do processo de absorção de CO ₂ em presença de MEA com o sistema operando em reciclo.	92
Figura 32: Apresentação da condição inicial e final, após 1 hora de ensaio do processo de absorção de CO ₂ em presença de MEA. O espectro em	

azul representa a solução diluída de MEA antes da absorção. O espectro em vermelho representa a formação do carbamato.	93
Figura 33: Concentração da solução líquida no tanque de circulação - Absorção de CO ₂ em solução MEA 15%-MDEA 15%, com o sistema operando em reciclo. Ensaio 06 de fevereiro 2013.	97
Figura 34: Concentrações das soluções líquidas no tanque de alimentação do processo de absorção de CO ₂ em solução MEA 15%-MDEA 15%.....	97
Figura 35: Apresentação da condição inicial e final, após 1 hora de ensaio do processo de absorção de CO ₂ em presença de MEA. O espectro em azul representa a solução diluída da mistura MEA-MDEA antes da absorção do CO ₂ . O espectro em vermelho representa a formação do carbamato.	99
Figura 36: Evolução do ensaio de absorção de CO ₂ em presença de MEA-MDEA, ilustrando a formação do carbamato. O espectro em cor azul representa a solução de amina antes do processo de absorção. As demais apresentam o crescimento do carbamato.	100
Figura 37: Concentração da solução líquida no tanque de circulação. Absorção de CO ₂ em solução MEA 20%-MDEA 10%, com o sistema operando em reciclo. Ensaio 26 de abril 2013.	102
Figura 38: Apresentação da condição inicial e final, após 1 hora de ensaio do processo de absorção de CO ₂ em solução, MEA 20%-MDEA 10%. O espectro em azul representa a solução inicial diluída antes da absorção. O espectro em vermelho representa o residual de MEA/MDEA e a formação do carbamato.	102
Figura 39: Influência da proporção molar MEA/MDEA no coeficiente global de transferência de massa em coluna recheada.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Característica do processo para a escolha do processo de absorção. .	18
Tabela 2: Seleção do tipo de dispositivo de contato entre as fases, empregado em processos de absorção. Fonte: Adaptado de Khol e Nielsen (1997).	19
Tabela 3: Seleção do tipo de colunas empregadas no processo de absorção.	21
Tabela 4: Visão parcial do estado da arte – processo de absorção de CO ₂ em colunas de laboratório e piloto. Adaptado de Tan et al. (2012).	45
Tabela 5: Equações que representam as curvas do modelo da fase líquida para as soluções absorvedoras puras e para soluções de sais de amina.	80
Tabela 6: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO ₂ em água. Coluna de recheio estruturado.	81
Tabela 7: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO ₂ em água. Coluna piloto de recheio estruturado.	82
Tabela 8: Condições experimentais e resultados do ensaio de absorção do CO ₂ em NaOH. Coluna piloto, experimento realizado com reciclo da fase líquida.	83
Tabela 9: Estudo da verificação hidrodinâmica na coluna de recheio estruturado empregado no processo de absorção de CO ₂ . Coluna 2 da tabela: resultados obtidos para o MOC pelo simulador a partir das condições experimentais na coluna. Coluna 3 da tabela: parâmetros estimados pelo simulador para a coluna experimental não afogada.	85
Tabela 10: Resumo do estudo da verificação hidrodinâmica na coluna de absorção piloto (anéis de Pall). Condições operacionais pré definidas com o auxílio do simulador para realização dos ensaios de absorção.	87
Tabela 11: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO ₂ em NaOH. Coluna piloto, experimento realizado com a fase líquida em reciclo. ..	88
Tabela 12: Condições experimentais e resultados do ensaio de absorção do CO ₂ em NaOH. Coluna piloto, experimento realizado com a fase líquida em reciclo.	89

Tabela 13: Coeficiente global de transferência de massa médio e a área interfacial efetiva. Coluna piloto, experimento realizado com a fase líquida em reciclo.	89
Tabela 14: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO ₂ em MEA. Coluna piloto, experimento realizado com a fase líquida em reciclo. ..	91
Tabela 15: Balanço de massa da fase líquida no processo de absorção do CO ₂ em MEA. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo.....	92
Tabela 16: Coeficiente global de transferência de massa. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.	92
Tabela 17: Condições experimentais e resultados obtidos por simulação no Aspen. Ensaio de absorção do CO ₂ em MEA. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.	94
Tabela 18: Temperaturas das correntes de entrada e saída obtidas por simulação no Aspen. Ensaio de absorção do CO ₂ em MEA – Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.	94
Tabela 19: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO ₂ em MEA 15%/ MDEA 15 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo.	96
Tabela 20: Condições experimentais e resultados do ensaio de absorção do CO ₂ em MEA 15% - MDEA 15 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.....	96
Tabela 21: Coeficiente global de transferência de massa absorção do CO ₂ em MEA 15%-MDEA 15 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.....	96
Tabela 22: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO ₂ em MEA 25 %-MDEA 5 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo...	98
Tabela 23: Condições experimentais e resultados do ensaio de absorção do CO ₂ em MEA 25 % - MDEA 5 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.....	98

Tabela 24: Coeficiente global de transferência de massa absorção do CO ₂ em MEA 25%-MDEA 5 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.....	99
Tabela 25: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO ₂ em MEA 20 %-MDEA 10 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo.	100
Tabela 26: Condições experimentais e resultados do ensaio de absorção do CO ₂ em MEA 20% - MDEA 10 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.....	101
Tabela 27: Coeficiente global de transferência de massa absorção do CO ₂ em MEA 20%/ MDEA 10 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.....	101

LISTA DE ABREVIACOES

ATR reflectância total atenuada (*attenuated total reflectance*)

DEA dietanolamina (2,2'-Iminodietanol)

ELV equilíbrio líquido-vapor

FTIR transformada de Fourier no equipamento de infravermelho

HTU altura de uma unidade de transferência (*height of a transfer unit*)

MEA monoetanolamina (2-Aminoetanol)

MDEA metildietanolamina (Bis(2-hidroxietil)metilamina)

NUT número de unidades de transferência

PLS mínimos quadrados (*partial least squares*)

RR'R"NH representação do grupo amina

LISTA DE SIMBOLOS

a	área de interface por unidade de volume de recheio $[m^2.(m^3)^{-1}]$
a-a-a''	ânions Eq. (1.26) [-]
A_ϕ	constante de Debye-Hückel para o coeficiente osmótico Eq. (1.24)
B	base química
c	velocidade eletromagnética no vácuo Eq. (1.28) $[2,997.10^8 m.s^{-1}]$
c-c'-c''	cátions parâmetros da Eq. (1.26) [-]
C_0	concentração molar do componente presente na fase gás Eq. (1.12)
C_i	concentração molar do componente presente na fase gás na interface
C_{OH}	concentração do OH^- na velocidade de reação entre CO_2 e OH^- Eq. (2.3)
C_{OH}	concentração do OH^-
d_s	densidade do solvente Eq. (1.24)
E	taxa de aumento (<i>rate enhancement</i>) Eq. (1.13)
G	parâmetro da Eq. (1.26) [-]
G^{EX}	energia livre de Gibbs de excesso da Eq. (1.23) $[J/mol]$
I_x	força iônica Eq. (1.24) [-]
H	constante da Lei de Henry $[Pa]$
$H_i^{P_0}$	constante da Lei de Henry para o soluto i, no solvente puro Eq. (1.21) $[Pa]$
HTO_G	altura de unidade de transferência global referida à fase gás $[m]$
κ	constante Boltzmann Eq. (1.24) $[1.380 \times 10^{-16} erg k^{-1}]$
k	constantes cinéticas
K_{Ga}	coeficientes global de transferência de massa na fase gás $[kgmol.(h^{-1}.(m^3)^{-1}.atm^{-1})]$
$K_{L,a}$	coeficientes global de transferência de massa na fase líquido $[kgmol.(h^{-1}.(m^3)^{-1}.atm^{-1})]$
k_G	coeficiente individual de transferência de massa na fase gás $[m.s^{-1}]$

k_L	coeficiente individual de transferência de massa na fase líquido quando há reação química Eq. (1.12) [$m \cdot (s^{-1})$]
k_L^0	coeficiente de transferência de massa da fase líquida [$m^3 \cdot (m^2 \cdot s)^{-1}$]
k_{MEA}	constante cinética da Equação (1.18)
k_{MDEA}	constante cinética da Equação (1.20)
k_{OH}	constante cinética da Equação (1.19)
$\sum k_b [B]$	contribuição da remoção do próton por toda a base presente, reação do CO_2 com aminas primárias
L	vazão volumétrica de líquido [m^3/h]
M_H^2	número de Hatta
M_s	massa molecular do solvente [$g \text{ mol}^{-1}$]
MOC	máxima capacidade operacional [%]
N_A	fluxo de transferência da massa do componente [$kmol \cdot (s \cdot m^2)^{-1}$]
N_o	número de Avogrado Eq. (1.24)
NUT	número de unidades de transferência
P	pressão [Pa]
P^0	pressão de saturação [Pa]
Q_e	carga do elétron Eq. (1.24) [$4,803 \cdot 10^{-10}$ esu]
R	constante dos gases [$J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$]
S	área da seção transversal [m^2]
r_i	raio iônico [m]
T^0	temperatura de saturação [K]
T	temperatura [K]
t_F	tempo de duração do ensaio [h]
u_G	velocidade superficial do gás na coluna, $u_G = V/S$ [m/s]
V	vazão de gás [m^3/h]
V_L	volume do líquido [m^3]
X	fração molar efetiva da fase líquida $X = x \cdot C_j$ [-]
x	fração molar da fase líquida [-]
x_e^*	fração molar de equilíbrio com a fração molar do gás

y	fração molar da fase gás [-]
y^*	fração molar de equilíbrio com a composição da fase líquida
$y_{\text{CO}_2,e}$	fração molar do presente na corrente gasosa na entrada da coluna de absorção Eq. (2.1)
$y_{\text{CO}_2,s}$	fração molar do presente na corrente gasosa na saída da coluna de absorção Eq. (2.1)
Z_T	altura total da seção do recheio [m]

Letras gregas

γ	coeficiente de atividade Eq. (1.21) [-]
ϵ_s	constante dielétrica do solvente Eq.(1.25) [-]
ϵ_w	constante dielétrica da água Eq.(1.25) [-]
λ	comprimento de onda Eq. (1.28) [μm]
$\tilde{\nu}$	frequência Eq. (1.28) [s^{-1}]
\tilde{U}^∞	volume parcial de i para diluição infinita Eq. (1.21) [-]
v_s	volume molar do solvente puro Eq. (1.22) [-]
ν	número de onda Eq. (1.28) [cm^{-1}]
ρ	parâmetro de aproximação da Equação de Pitzer-Debye-Hückel [-]
$\tilde{\rho}$	concentração molar da fase gás Eq. (2.4) [kmol/m^3]
τ	parâmetro de energia de interação binário NRTL [-]
$\hat{\phi}$	coeficiente de fugacidade da mistura da fase vapor [-]
ϕ^0	coeficiente de fugacidade do solvente puro na fase vapor a pressão de saturação Eq. (1.22) [-]
ϕ_{Lt}	espaço de vazios do recheio [%]
ω	frequência angular [s^{-1}]

Índices

Born	contribuição de Born para a equação e-NRTL
E	entrada da coluna
G	fase gás
i	qualquer espécie
lc	contribuição local
LR	Long-range
m	molar
PDH	Pitzer-Debye-Hückel
S	saída da coluna
*	convenção anti-simétrica
∞	diluição infinita
~	molar

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	12
Motivação e Justificativa.....	12
Objetivo geral	14
Objetivos específicos.....	14
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
1.1 FUNDAMENTOS DA ABSORÇÃO DE GASES	16
1.1.1 Tipos de absorção.....	17
1.1.2 Seleção das formas de contato entre as fases	19
1.1.3 Colunas de absorção	20
1.1.4 Balanço de massa aplicado à coluna de absorção	22
1.1.5 Cálculo da altura de uma coluna de absorção.....	26
1.1.5 Hidrodinâmica	29
1.1.6 Transferência de massa com reação química	32
1.2 PRINCIPAIS SOLUÇÕES ABSORVEDORAS PARA O CO ₂	35
1.2.1 Monoetanolamina (2-aminoetanol)	35
1.2.2 Dietanolamina (2, 2' – Iminodietanol)	36
1.2.3 Metildietanolamina (Bis (2 - hidroxietil) metilamina)	37
1.2.4 Mistura de soluções absorvedoras	37
1.3 REAÇÕES QUÍMICAS NA FASE LÍQUIDA.....	38
1.3.1 Reações alcalinas	38
1.3.2 Reações com alcanolaminas primárias e secundárias	39
1.3.3 Reações com alcanolaminas terciárias.....	43
1.3.4 Reações com misturas de alcanolaminas	44
1.4 RESUMO DOS PRINCIPAIS ESTUDOS EXPERIMENTAIS DE ABSORÇÃO DE CO ₂ EM DIFERENTES ALCANOLAMINAS E MISTURAS.....	45
1.5 EQUILÍBRIO LÍQUIDO – VAPOR	46
1.6 MODELO DE EQUILÍBRIO ELETRÓLITO NRTL	47
1.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO.....	50
1.7.1 Teoria da espectroscopia no infravermelho	50
1.7.2 Interpretação dos resultados.....	51
1.7.3 Caracterização dos grupos funcionais.....	51
1.8 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS.....	53
2. MATERIAIS E MÉTODOS	55

2.1 SUBSTÂNCIAS E FLUIDOS UTILIZADOS NAS CORRENTES DE GÁS E LÍQUIDO	55
2.2 DESCRIÇÃO DA COLUNA DE RECHEIO ESTRUTURADO – ESCALA DE LABORATÓRIO	56
2.3 DESCRIÇÃO DA COLUNA DE RECHEIO RANDÔMICO – ESCALA PILOTO	58
2.4 PROCEDIMENTO OPERACIONAL DOS SISTEMAS DE ABSORÇÃO	61
2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS	62
2.6 ANALISADOR DE INFRAVERMELHO	63
2.7 CÁLCULO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA - K_{Ga}	65
2.8 SELEÇÃO DE VARIÁVEIS EMPREGADAS NA SIMULAÇÃO	71
2.9 ESCOLHA DO MODELO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	72
2.10 VERIFICAÇÃO HIDRODINÂMICA	73
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
3.1 MODELOS DAS FASES GÁS E LÍQUIDA	75
3.2 ENSAIOS REALIZADOS NA COLUNA COM RECHEIO ESTRUTURADO	80
3.2.1 Absorção em água	80
3.2.2 Absorção em NaOH	82
3.2.3 Absorção em MEA	84
3.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO EM COLUNA DE RECHEIO ESTRUTURADO	84
3.4 SIMULAÇÃO HIDRODINÂMICA DA COLUNA PILOTO	86
3.5 ENSAIOS NA COLUNA PILOTO	87
3.5.1 Absorção de CO_2 em solução de NaOH	87
3.5.2 Absorção de CO_2 em solução de MEA	90
3.5.3 Absorção de CO_2 em solução de aminas (MEA+MDEA)	95
4. CONCLUSÕES	104
5. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106

INTRODUÇÃO

Motivação e Justificativa

Dióxido de carbono (CO_2) é um componente natural encontrado na atmosfera terrestre e que está presente por muitas eras geológicas. Porém, desde a revolução industrial, sua concentração na atmosfera tem aumentado significativamente, e tende a crescer ainda mais durante os próximos anos.

Neste contexto, a redução na emissão de CO_2 é uma preocupação mundial desde 1992, com a Convenção das Nações Unidas, ECO 92, e, com a assinatura do Protocolo de Kyoto, ampliou-se à atuação dos países para minimizar a emissão dos gases de efeito estufa, com maior foco no CO_2 (DEY, 2006). Com a Rio + 20 tem-se voltado a explorar este tópico em busca de tecnologias que causem menos impactos ambientais e reduzam a emissão dos gases de efeito estufa.

No Brasil, em especial, com a descoberta do pré-sal, as empresas, envolvidas na extração do Petróleo e no seu processamento, vêm buscando alternativas para reduzir a emissão do CO_2 , presente no pré-sal, pois a quantidade estimada de CO_2 em campos de pré-sal é 8 % a 12 % , representando cerca 3,1 bilhões de toneladas de CO_2 , que não poderão ser emitidos para a atmosfera (SOARES, 2009).

Uma das tecnologias mundialmente aplicada para a remoção de gases ácidos de correntes gasosas é o emprego de soluções de alcianoaminas no processo de absorção e desabsorção (*stripping*). O processo é caracterizado pela transferência de massa com reação química entre o gás ácido e a solução de alcianoaminas, em pressões atmosféricas, formando um produto estável de baixa pressão parcial.

Entretanto, o interesse pela captura do CO_2 não é recente, pesquisas estão sendo realizadas há mais de 70 anos, algumas delas não estão relacionadas com as alterações climáticas, mas, visando à remoção de CO_2 de gases, em processos de combustão, de fabricação de hidrogênio e de amônia, e no tratamento de gás natural. A possibilidade de captura e armazenamento do CO_2 em reservatórios geológicos tem contribuído para o desenvolvimento do estudo deste processo (TOBIESEN et al., 2007).

As principais técnicas de remoção do CO₂ dos gases industriais são: absorção, desabsorção, separação por membranas e processos criogênicos (RAO, 2002).

A remoção de CO₂ por aminas usando a operação de absorção é amplamente utilizada nas indústrias de petróleo e de gás natural. Trata-se da tecnologia mais importante para a remoção e recuperação de CO₂ proveniente de gases de combustão, porque a remoção é eficiente para correntes gasosas diluídas (inferior a 15% de CO₂), o emprego de aminas é comercialmente viável e a operação pode ser realizada em pressão e temperaturas próximas da atmosférica (KHOL e NIELSEN, 1997; RAO, 2002).

Contudo, o processo de absorção apresenta altos custos de investimento e operacional, caracterizando-se pelo alto consumo de energia, principalmente na etapa de regeneração do absorvedor e da desabsorção (*stripping*) do CO₂. Outros aspectos a serem considerados são, o consumo de amina por degradação e problemas de corrosão em equipamentos. (KOHL e NIELSEN, 1997).

Por outro lado, o processo que requer o conhecimento do equilíbrio líquido-vapor do sistema gás-alcanoamina-água, ou seja, um bom modelo termodinâmico, que descreva o sistema empregado, é crucial na modelagem e nos ensaios de captura de CO₂ (AUSTGEN et al., 1989 e HESSEN et al., 2010). De fato, os modelos termodinâmicos aplicados a esses sistemas vêm sendo estudados há muito tempo. Pode-se citar, o modelo termodinâmico com base nos coeficientes de atividade, para sistemas aquosos, estudado por Pitzer (1973), Chen (1982), Austgen (1989), Aspen Plus e Hessen (2010).

Outro parâmetro fundamental é o coeficiente global de transferência de massa da coluna, que está diretamente associado ao número de unidades de transferência de massa e a hidrodinâmica da coluna (HESSEN et al., 2010; HUMPHREY, 1997). O estudo combinado da hidrodinâmica associada ao mecanismo de transferência de massa tem sido intensificado, principalmente com auxílio da simulação de processos (GLASSCOCK (1991) e HAGEWIESCHE (1995).

Dos diversos trabalhos de pesquisa sobre o tema, do ponto de vista de processo, destacam-se: o estudo do processo, por simulação em coluna de recheio, conduzidos por Abu-Zahra (2007), Cormos (2009) e Bishnoi (2000); a aplicação do modelo *rate based* por Simon (2011) e Padurean (2011); os trabalhos de Gaspar (2011) e Lawal

(2009) que descrevem a cinética de reação entre o CO_2 e as soluções absorvedoras de alcanolaminas; o trabalho de McCann (2009) que estuda a capacidade de absorção do CO_2 em presença de diferentes soluções absorvedoras de alcanolaminas.

Objetivo geral

O objetivo do presente trabalho é estudar o processo de absorção do CO_2 presente em uma mistura gasosa, usando soluções de aminas (MEA e MDEA e mistura destas duas aminas) como absorvedor em colunas recheadas.

Objetivos específicos

- a) Determinação da área interfacial do recheio empregando como solução absorvedora de hidróxido de sódio;
- b) Verificação hidrodinâmica realizada com o auxílio do simulador, para a determinação das vazões das fases gás e líquida e simulação termodinâmica complementada com a verificação hidrodinâmica;
- c) Verificação do desempenho do processo de absorção para as diferentes soluções absorvedoras por meio do coeficiente global de transferência de massa;
- d) Validação experimental da simulação para a absorção de CO_2 em soluções de NaOH e MEA.

A presente tese insere-se na linha de pesquisa em Processos de Absorção de CO_2 , desenvolvida no LSTM – Laboratório de Separação Térmicas e Mecânicas, do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP.

O texto da tese está estruturado da seguinte forma:

O capítulo 1 apresenta a revisão bibliográfica, que consiste essencialmente de: fundamentos de absorção, estudos das soluções absorvedoras e suas reações, modelos de transferência de massa e termodinâmicos, estudos de absorção em soluções de aminas e aspectos da análise por infravermelho.

O capítulo 2 apresenta os métodos analíticos, os procedimentos operacionais para os dois sistemas de absorção - laboratório e piloto, os métodos de cálculo e simulação dos processos.

O capítulo 3 apresenta os resultados dos ensaios e discussão, comparando-se as diferentes soluções absorvedoras a partir do cálculo do coeficiente global de transferência de massa. Apresenta-se também uma análise do comportamento hidrodinâmico e o estudo comparativo dos resultados experimentais com os obtidos na simulação para a absorção em MEA.

O capítulo 4 finaliza o presente trabalho com as conclusões e principais recomendações para trabalhos futuros.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão introduzidos os aspectos fundamentais para a composição desta tese. O objetivo principal, a motivação e a justificativa compõem este capítulo.

1.1 FUNDAMENTOS DA ABSORÇÃO DE GASES

Segundo Khol e Nielsen (1997) e Seader e Henly (2006), o processo de absorção de gases consiste na transferência de um componente presente na fase gás para fase líquida na qual este componente é solúvel.

Humphrey e Keller (1997) classifica a maturidade tecnológica e de uso para as diferentes operações de separação, inclusive da absorção, conforme expresso na Figura 1.

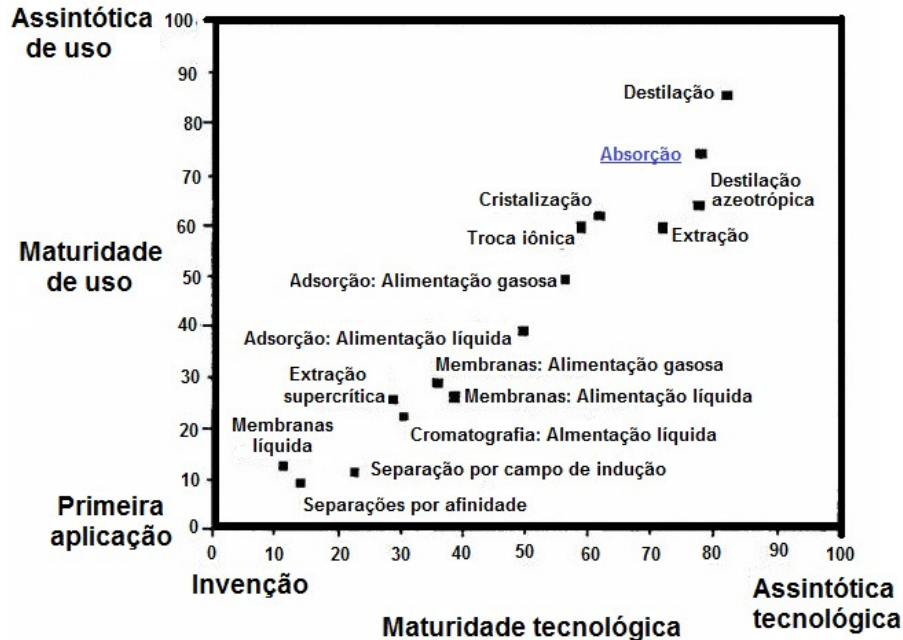


Figura 1: Maturidade tecnológica e de uso para os processos de separação.

Fonte: Adaptado de Humphrey e Keller (1997).

Embora a Figura 1 retrate a maturidade tecnológica do processo de absorção de CO₂, até 1997, pesquisas mais recentes, como a de McDowel et al. (2010) indicam que ainda há oportunidades de melhoria no processo de absorção, quanto à cinética de reação envolvendo misturas de alcanolaminas e a corrosão dos equipamentos empregados no processo.

1.1.1 Tipos de absorção

Baseado na natureza das interações entre a solução absorvedora e o gás contaminante presente na corrente de gás, a absorção pode ser classificada em: absorção física, absorção com reação reversível e absorção com reação irreversível.

Absorção física

Segundo Khol e Nielsen (1997) absorção física ocorre quando o contaminante da corrente gasosa (que se deseja purificar) apresenta maior solubilidade na solução absorvedora do que os outros componentes da referida corrente, sem, contudo, reagir com o meio absorvedor. A concentração de equilíbrio do contaminante absorvido na fase líquida é fortemente influenciada pela pressão parcial deste na fase gasosa. O projeto de equipamento para este tipo de absorção emprega técnicas relativamente simples. Como exemplo deste tipo de absorção, pode-se citar a absorção de H₂S e CO₂ em dimetil-éter de polietileno glicol (Processo Selexol).

Absorção química

Neste tipo de absorção tem-se pelo menos uma reação química na fase líquida, que pode ser irreversível ou reversível. A reação química ocorre entre o componente gasoso que é absorvido e os componentes da fase líquida.

No caso da absorção com uma reação irreversível, o produto de reação formado não se decompõe. Tem-se como exemplo a absorção do ácido sulfúrico em solução de ferro quelato onde há formação de uma pasta elementar contendo enxofre elementar.

Nesta absorção tem-se a reação química entre o gás que será absorvido e a solução absorvedora formando um produto de reação, cuja pressão de vapor é baixa (KHOL e NIELSEN, 1997).

Um exemplo clássico é a absorção do CO₂ em presença de soluções de aminas, na qual o processo pode ocorrer em baixas pressões, tendo a solução absorvedora uma alta capacidade de absorção do CO₂, bem como a possibilidade de regeneração (reação reversível) (DANCKWERTS, 1966; ASTARITA et al., 1983; IPCC 2005; WANG, 2011).

Indica-se o processo de absorção com reação química, quando as correntes gasosas apresentam baixas concentrações (da ordem de 1 a 10% em massa) e quando há necessidade de um gás mais purificado (KHOL e NIELSEN, 1997).

No processo de absorção com reação química são consideradas as velocidades de difusão e de reação química simultaneamente. (DANCKWERTS, 1970).

A Tabela 1 apresenta as principais características para a escolha do tipo de absorção a ser empregada em processos industriais.

Tabela 1: Característica do processo para a escolha do processo de absorção.

Fonte: Adaptado de Khol e Nieslen (1997).

Absorção física	Absorção química
Vantagens	
→ Altas concentrações na corrente gasosa (acima de 10% molar).	→ Baixas concentrações na corrente gasosa (entre 1 e 10% molar).
→ Pressões parciais acima de 13 atm.	→ Baixas pressões parciais. → Maior pureza do gás a ser tratado.
Desvantagens	
→ Maiores custos de investimentos operacionais.	→ Necessidade de altas concentrações de solvente. → Corrosão

1.1.2 Seleção das formas de contato entre as fases

Segundo Khol e Nielsen (1997), a principal função do dispositivo de contato entre as fases no processo de absorção é proporcionar uma maior área superficial de contato entre as fases gás e líquida, sob condições que favoreçam a transferência da massa, sendo os principais mecanismos:

- a. A dispersão do gás na forma de pequenas bolhas na fase líquida, como, por exemplo, em pratos com borbulhadores;
- b. Distribuição da solução absorvedora na forma de filme líquido em leitos recheados e com o escoamento da fase gás, como no caso de colunas de recheio;
- c. Dispersão da fase líquida na forma de pequenas gotículas em meio ao escoamento da fase gás contínua, como é o caso das câmaras de borrifo.

Os dispositivos de contato podem empregar mais de um destes mecanismos, mas, geralmente, um dos mecanismos pode prevalecer, caracterizando o equipamento específico.

Um guia para a escolha de um contactor (dispositivo de contato) está apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Seleção do tipo de dispositivo de contato entre as fases, empregado em processos de absorção. Fonte: Adaptado de Khol e Nielsen (1997).

Condições operacionais	Tipos de dispositivo de contato			
	Pratos valvulados	Pratos com borbulhadores	Recheio randômico	Recheio estruturado
Baixa pressão (< 100 mmHg)	2	1	2	3
Pressão moderada	3	2	2	1
Alta pressão (> 50% da crítica)	3	2	2	0
Fluxo de líquido baixo	1	3	1	2
Sistemas que espumam	2	1	3	0
Colunas com pequenos diâmetros	1	1	3	2

Tabela 2: Seleção do tipo de dispositivo de contato entre as fases, empregado em processos de absorção. Fonte: Adaptado de Khol e Nielsen (1997) (continuação).

Colunas com diâmetro entre 1 e 3 m	3	2	2	2
Colunas com grande diâmetro	3	1	2	1
Fluidos corrosivos	2	1	3	1
Fluidos viscosos	2	1	3	0
Baixa perda de carga	1	0	2	2
	0 - não	1- avaliar com	2 - usualmente	3 –melhor escolha

1.1.3 Colunas de absorção

O propósito destes equipamentos é promover um contato intenso entre as fases gás e líquida, com o propósito que ocorra a difusão interfacial do componente presente na fase gás (TREYBAL, 1980).

Para o processo de absorção são empregadas colunas verticais (torres) cilíndricas, cujos internos podem assumir diversas configurações como: recheios (randômicos ou estruturados) ou pratos. Os internos podem ser intercambiáveis, embora as características do processo possam favorecer um interno ou outro (KHOL e NIELSEN, 1997).

As principais diferenças de desempenho entre as colunas de pratos e as de recheio estão relacionadas com a hidrodinâmica das fases gás e líquida. Um guia para a escolha do tipo de coluna a ser empregada está apresentado na Tabela 3.

Com relação ao fluxo das correntes as colunas podem ser contracorrente, concorrente ou fluxo cruzado.

A Figura 2 apresenta as principais formas de contato entre as fases empregadas nas colunas de pratos e recheio usadas no processo de absorção.

Tabela 3: Seleção do tipo de colunas empregadas no processo de absorção.

Fonte: Adaptada de Khol e Nielsen, (1997).

Coluna de pratos	Coluna de recheio
Características do processo	
→ Para reações lentas	→ Baixa perda de carga
→ Diâmetros acima de 1m	→ Soluções absorvedoras que tendem a criar espuma
→ Pressões elevadas	→ Baixas pressões
	→ Fluidos corrosivos

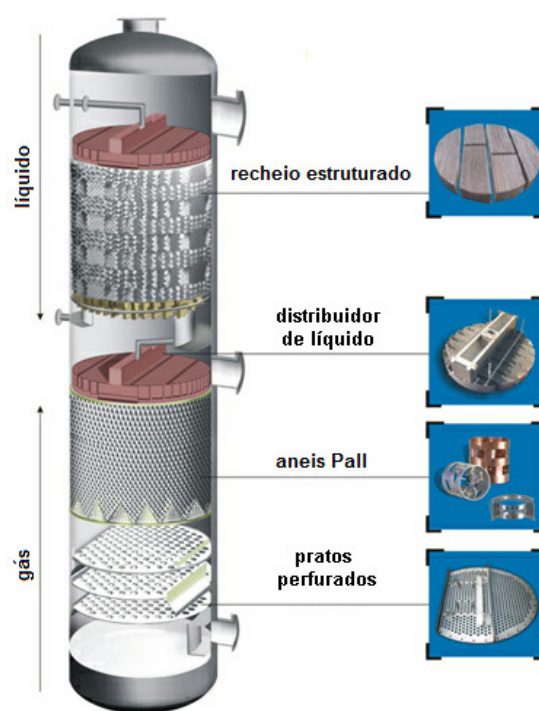


Figura 2: Dispositivos de contato empregados em colunas de absorção.

Fonte: Adaptado do catálogo da empresa Sulzer (2012)

1.1.4 Balanço de massa aplicado à coluna de absorção

Segundo McCabe (2005), os diâmetros das colunas de recheio dependem da vazão de gás, de suas propriedades e da razão entre as vazões das correntes de líquido e gás, (L/V) . A altura e o volume total do recheio dependem da magnitude das concentrações desejadas e das velocidades de transporte de massa por unidade de volume de recheio.

O cálculo da altura da coluna baseia-se nos balanços de massa e energia, da força motriz para transporte de massa e dos coeficientes de transporte de massa. O esquema da Figura 3 apresenta o diagrama esquemático para a estimativa do balanço de massa, de uma coluna de absorção, contracorrente, que pode conter tanto pratos quanto recheio. O volume de controle, empregado para esta estimativa, está contido pela linha tracejada, na cor vermelha, definida de maneira arbitrária. As correntes de entrada são vazões do gás a ser tratado (Gás rico) e solução absorvedora (Solução pobre), e as correntes de saída são vazões de gás pobre (Gás limpo) e (solução com a impureza absorvida) (Solução rica).

$$\text{Balanço global no volume de controle} \quad V + L_e = V_s + L \quad (1.1)$$

$$\text{Balanço do componente no volume de controle} \quad V \cdot y + L_e \cdot x_e = V_s \cdot y_s + L \cdot x \quad (1.2)$$

Estendendo-se o balanço para as correntes terminais, indicada em azul, no volume de controle, tem-se.

$$\text{Balanço global na coluna} \quad V_e + L_e = V_s + L_s \quad (1.3)$$

$$\text{Balanço do componente na coluna} \quad V_e \cdot y_e + L_e \cdot x_e = V_s \cdot y_s + L_s \cdot x_s \quad (1.4)$$

A linha de operação do processo de absorção (contato diferencial) é obtida a partir do balanço expresso pela Equação (1.2), e está apresentada na Equação (1.5), sendo análoga à linha de operação para uma coluna de estágios.

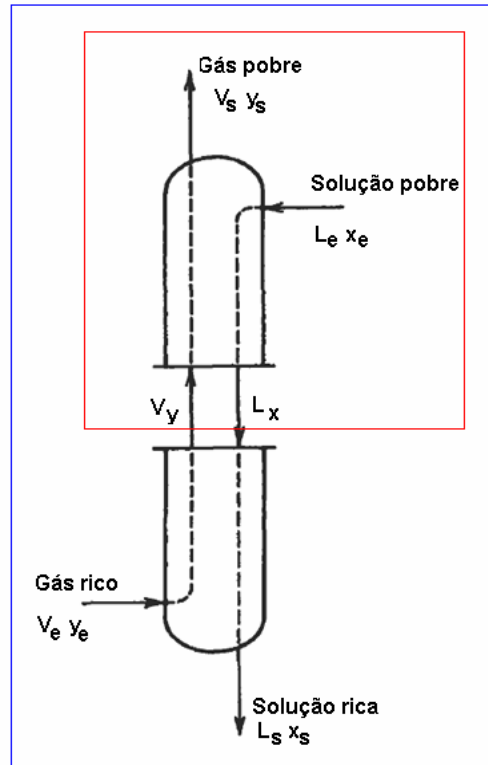


Figura 3: Diagrama para o balanço de material em uma coluna contracorrente.

Fonte: Adaptado de Khol e Nielsen (1997).

$$y = \frac{L}{V} \cdot x + \frac{V_s \cdot y_s - L_e \cdot x_e}{V} \quad (1.5)$$

Na Equação (1.5), x e y representam as composições no seio (*bulk*) do líquido e do gás em contato um com o outro, em uma dada seção da coluna. Considera-se que a composição a uma dada altura é independente da posição no recheio. Para misturas diluídas, contendo menos de 10% do gás solúvel, pode-se ignorar o efeito da mudança no fluxo total e os projetos são baseados nas taxas médias (McCabe et al. 2005).

A linha de operação em uma coluna de absorção não é uma reta porque a absorção de um componente solúvel em uma corrente gasosa faz diminuir esta corrente quando o gás escoar através da coluna, enquanto que, a vazão de líquido aumenta. Esta variação é que causa a leve curvatura da linha de operação. Para misturas diluídas contendo

menos que 10% do gás solúvel (gás contaminante) o efeito dessa variação é normalmente ignorado e o projeto se baseia nas vazões médias (BENNETT e MYERS, 1962; McCABE et al., 2005).

Segundo Khol e Nielsen (1997), embora os projetos de absorvedores possam ser acompanhados por correlações analíticas e programas computacionais (simulações) o desempenho de absorvedores em contracorrente podem ser melhor visualizados usando um diagrama como apresentado na Figura 4. Nesta figura as linhas de operação e equilíbrio estão representadas em termos das frações molares de gás e líquido, nas coordenadas x e y .

A inclinação da linha de operação é dada por (L/V) . Assim, para uma dada vazão de gás, V , a redução da vazão de líquido faz decrescer a inclinação da linha de operação. Quando esta última toca a linha de equilíbrio, tem-se a vazão mínima de líquido e esta é a linha de operação com inclinação mínima, isto é, com $(L/V)_{\min}$. No ponto de intersecção, W , é a fração molar de líquido. Khol e Nielsen (1997) relatam que, tipicamente a vazão de líquido, ou a razão (L/V) , são especificadas como sendo de 20 a 100% da vazão mínima ou $(L/V)_{\min}$. Nesta situação, a concentração de saída x_s é inferior a x_e^* como indicado no ponto denominado condição de Fundo indicado na Figura 4.

A razão (L/V) tem grande importância econômica, pois determina a força motriz de transferência de massa $(y_s - y_s^*)$, que é expressa pela distância entre a linha de operação e a linha de equilíbrio, na Figura 4. Essa força motriz aumenta quando (L/V) aumenta, exceto quando está próximo do topo. Isto é, razões (L/V) mais elevadas têm como consequência colunas de absorção com menores alturas. No entanto, o emprego de altas vazões de líquido resulta em um líquido mais diluído (em termos de produto de reação) o que torna mais difícil a recuperação do soluto por desabsorção (*stripping*). Os

custos envolvidos no processo podem ser melhorados entre o custo operacional e o custo fixo dos equipamentos (McCABE et al., 2005).

O projeto de uma coluna de absorção tem como base o coeficiente global referido à fase gás ($K_G a$), evitando, assim, a necessidade de assumir qualquer condição quanto à resistência da fase controladora.

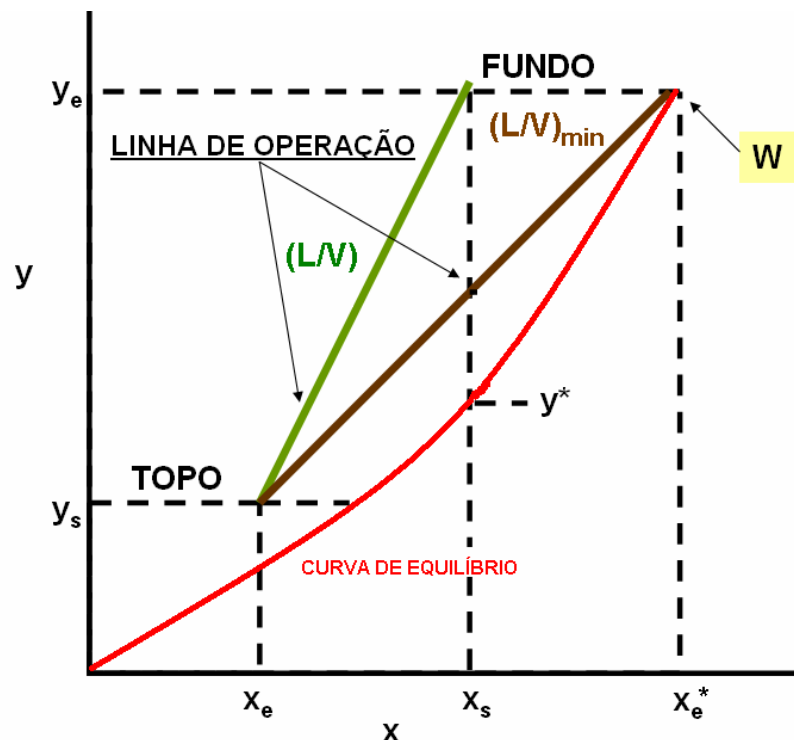


Figura 4: Diagrama das linhas de operação e de equilíbrio para o processo de absorção.

Fonte: Adaptado de McCabe et al. (2005).

Quanto ao tipo de recheio empregado, sabe-se que recheios randômicos e estruturados geralmente apresentam uma elevada área por unidade de volume, garantindo uma melhor troca de massa e uma baixa perda de carga no leito, o que é vital para a redução no consumo de energia (Billet, 1995; Humphrey e Keller, 1997). Para uma maior eficiência de qualquer tipo de recheio, é necessário que a fase líquida irrigue de forma uniforme a superfície do recheio, bem como, que as condições hidrodinâmicas sejam aceitáveis para proporcionar uma fração de vazios que garanta o escoamento das correntes de gás e líquido, sem prejuízo dos mecanismos de transporte de massa.

Recomenda-se, em um processo de absorção, um fluxo de líquido de no mínimo $10 \text{ m}^3.(\text{m}^2.\text{h})^{-1}$ (RIEMER, 2007 apud NASSER, 2009).

1.1.5 Cálculo da altura de uma coluna de absorção

Um absorvedor pode ser projetado com base nas equações da velocidade de absorção, mas o emprego do coeficiente do filme da fase gás ($K_G.a$), é mais usual, na execução deste projeto. Optando-se pelo coeficiente da fase gás não há necessidade de se assumir nenhuma hipótese simplificadora com relação à resistência controladora. É importante salientar que, mesmo que a fase líquida seja controladora, um projeto baseado no coeficiente do filme da fase gás terá a mesma acuracidade do projeto baseado no coeficiente do filme da fase líquida ($K_L.a$) (McCABE et al., 2005).

Considerando-se uma coluna de recheio, conforme a Figura 5, S é a área da seção transversal e $S.dZ$ é o volume diferencial na altura dZ .

Do balanço diferencial do soluto na fase gás, para uma vazão volumétrica G constante ao longo da coluna, a quantidade absorvida na altura dZ é igual à velocidade de absorção multiplicado pelo volume diferencial (AROONWILAS et. al., 1999; McCABE et al., 2005).

$$-V.dy = K_G.A.(y - y^*).S.dZ \quad (1.6)$$

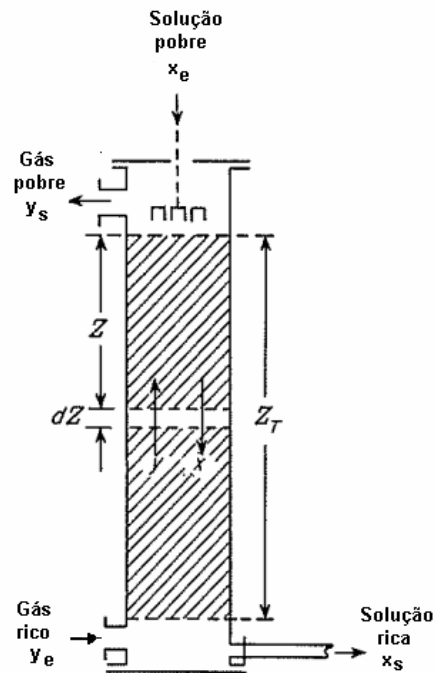


Figura 5: Esquema para detectar a altura de recheio de uma torre de absorção.

Fonte: Adaptado de McCabe et al. (2005).

rearranjando-se a Equação (1.6) e integrando-se ao longo da coluna, supondo-se $K_G \cdot a$ e V constantes, tem-se:

$$\frac{K_G \cdot A \cdot S}{V} \int dZ = \int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{(y - y^*)}$$

$$\frac{K_G \cdot A \cdot S \cdot Z_T}{V} = \int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{(y - y^*)} \quad (1.7)$$

A altura de uma coluna de absorção é definida a partir da Equação (1.7), sendo expresso por:

$$Z_T = \frac{\left(\frac{V}{S}\right)}{K_G \cdot A} \int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{(y - y^*)} \quad (1.8)$$

A integral da Equação (1.8) representa a variação da concentração no vapor dividida pela força motriz média, e é chamado de número de unidades de transferência (NUT). Este termo é baseado na força motriz global da fase gás. A outra parte do segundo membro da Equação (1.8), $[(V/S)/K_G \cdot A]$, é conhecida como altura de uma unidade de transferência (HTU, *height of a transfer unit*).

Tem-se, assim, uma maneira simples de se projetar uma coluna de absorção, a partir da determinação do NUT, pela linha de operação e de equilíbrio, e pelo HTU, obtido da literatura ou calculado por meio das correlações de transferência de massa, conforme a Equação (1.9).

$$Z_T = (\text{HTU})(\text{NUT}) \quad (1.9)$$

A Figura 6 apresenta um esquema onde estão representadas as linhas de operação e de equilíbrio, para uma operação de absorção em contracorrente, que no caso de sistemas diluídos tendem a um comportamento linear e o número de unidades de transferência (NUT) pode ser expresso pela Equação (1.10), que é função da média logarítmica das forças motrizes.

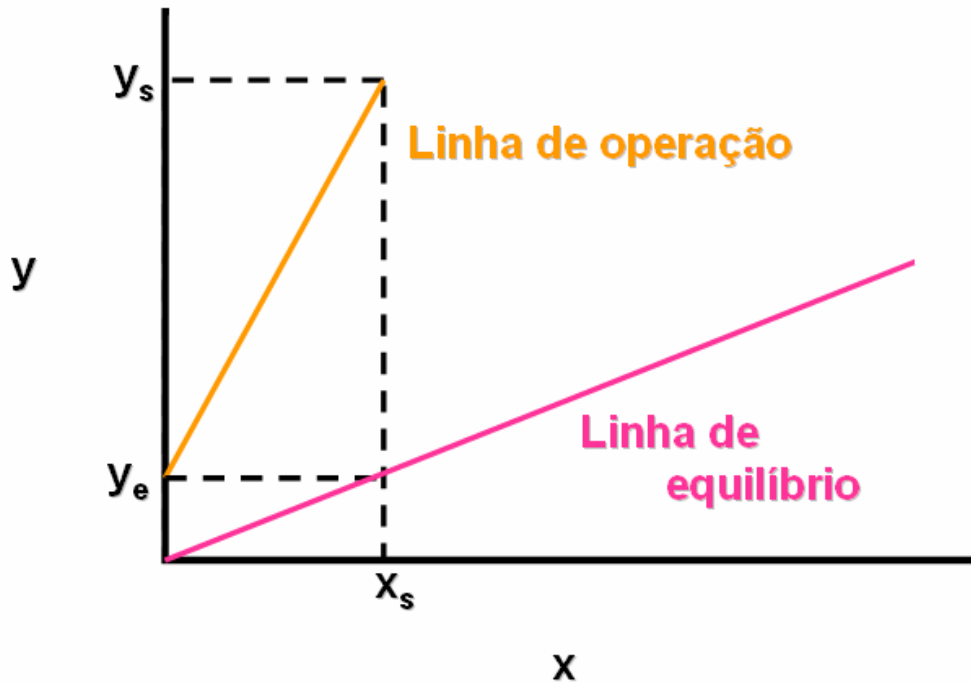


Figura 6: Linha de operação e de equilíbrio para sistemas contracorrente.

Fonte: Adaptado de McCabe et al. (2005).

$$NUT_v = \frac{(y_s - y_e)}{\ln\left(\frac{y_s - y_s^*}{y_e - y_e^*}\right)} \quad (1.10)$$

1.1.5 Hidrodinâmica

A hidrodinâmica é muito importante para avaliar o desempenho da coluna de absorção em função das seguintes variáveis: fluxos e característica dos fluidos empregados no processo sob as condições operacionais (temperatura, pressão, propriedades físico-químicas), do tipo de recheio empregado, considerando tamanho, forma e espaço vazio (BILLET, 1995). Do ponto de vista industrial, os parâmetros hidrodinâmicos são, perda de carga e *holdup* do líquido, que segundo Treybal (1980) é a quantidade de líquido que está retido no filme formado sobre as paredes do recheio que forma uma piscina

nas fendas entre os espaços vazios do recheio (HEYMES et al., 2006; RAZI et al., 2012).

A perda de carga é o principal parâmetro de desempenho que afeta o comportamento operacional da coluna recheada; o *holdup* pode ser de dois tipos:

- O *holdup* estático, que representa o volume de líquido por volume de recheio, que fica no leito depois que o contato entre as fases gás e líquido cessa e o leito é drenado. O *holdup* é influenciado pela área de superfície do recheio, rugosidade e pelo ângulo de contato entre a superfície do recheio e o líquido. (STRIGLE, 1987). Quando ocorre a absorção do gás contaminante (soluto), envolvendo a transferência do soluto entre o seio do líquido e o gás, o líquido do *holdup* estático rapidamente entra em equilíbrio com o gás adjacente e, subsequentemente, a superfície interfacial não contribui para a transferência da massa, exceto quando for substituído lentamente (TREYBAL, 1980).
- O *holdup* operacional refere-se ao líquido que escoar continuamente por sobre e através do recheio e de forma dinâmica renova o líquido (TREYBAL, 1980; STRIGLE, 1987).

O *holdup* determina a dinâmica da coluna, com influência na perda de carga do leito e no processo de transferência de massa (RAZI, 2012).

Para o escoamento das correntes de gás e líquido em contracorrente, o comportamento hidrodinâmico pode ser caracterizado em três situações:

- a. Abaixo do ponto de carregamento, o gás e o líquido não apresentam interação, o *holdup* é independente da velocidade do gás (HEYMES, 2006).
- b. No ponto de carga, verifica-se que a tensão de cisalhamento aumenta entre o gás e o líquido primeiramente de forma lenta e em seguida muito rápido até atingir o ponto de inundação, o *holdup* aumenta com o fluxo de gás (HEYMES, 2006).
- c. O ponto de inundação corresponde ao ponto estado crítico da hidrodinâmica, sendo que a perda de carga e o *holdup* do líquido aumentam bruscamente. A fase líquida torna-se uma fase contínua e preenche a coluna fazendo com que a fase gás se disperse nela provocando a inundação da coluna (RAZI, 2012).

A Figura 7 ilustra a perda em colunas recheadas.

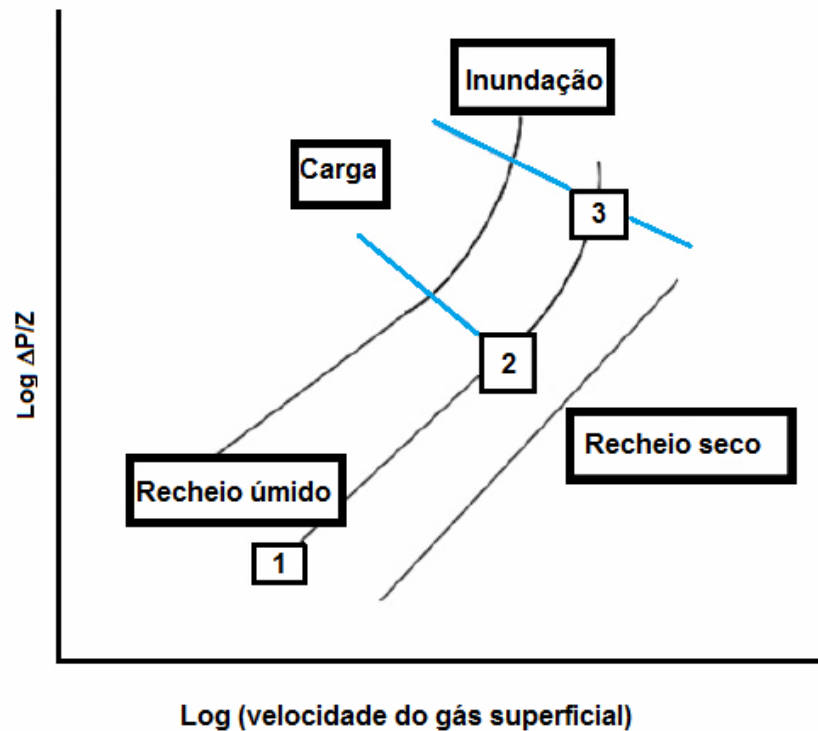


Figura 7: Perda de carga em colunas de recheio.

Fonte: Adaptado de Razi et al. (2012).

É importante salientar que para uma transferência de massa efetiva em colunas de recheio a distribuição do líquido é muito importante (Perry et al. (2007); Ludwig (1964)). Segundo Caldas e Lacerda (1988) para a maioria dos fabricantes de recheios o desempenho do mesmo está relacionado com a distribuição do líquido.

Para colunas recheadas recomenda-se que o diâmetro da coluna seja pelo menos 8 vezes a dimensão nominal do recheio, para evitar formação de caminhos preferências, devido à não uniformidade do leito e a grande quantidade de espaços vazios junto à parede da coluna (Baker e Chilton (1935) apud Perry et al. (2007)).

Os anéis de Pall, bem como os recheios estruturados, são considerados internos de coluna com bom desempenho. Contudo, este tipo de leito não corrige a distribuição inicial do líquido resultando na necessidade de distribuidores com no mínimo 100 pontos/m².

A escolha do distribuidor de líquido é de extrema importância e está diretamente relacionado com as vazões das fases gás e líquido. Buscando-se então distribuidores que promovam um espalhamento uniforme entre as fases e que seja compatível com o diâmetro da coluna empregada no processo.

1.1.6 Transferência de massa com reação química

A transferência de massa com reação química tem como base dois modelos clássicos, a teoria do filme, Whitman (1923 apud Seader e Henley 2006), e a teoria da penetração proposta por Higbie (1928 apud Seader e Henley 2006) e modificada por Danckwerts (1951).

Neste item, é importante considerar que toda a análise referente à taxa de transporte de massa é relativa a uma fase líquida bem agitada em contato com uma fase gás. A análise contempla o transporte de massa na fase líquida de um componente dissolvido quando a difusão e a reação química ocorrem simultaneamente.

Considera-se que a resistência da transferência de massa na fase gás não é zero, embora, ocasionalmente, possa ser desprezada, porém há uma influência dela na taxa global de transferência de massa (ASTARITA, 1983).

Assume-se, também, que o solvente químico, não é muito volátil e toda a reação acontece apenas na fase líquida.

Neste caso, o comportamento global de um sistema é afetado por dois efeitos distintos: O primeiro deles, para o caso da absorção, ocorre quando o contaminante é absorvido na fase líquida e consumido pela reação química e, por isso, sua concentração média (*bulk*) no líquido é mantida baixa. Conseqüentemente, a força motriz para a absorção adicional permanece mais alta do que se não houvesse a reação química. Inversamente, na desabsorção (*stripping*) a reação química produz o componente continuamente para ser desabsorvido, enquanto provém uma alta concentração dele no líquido e uma grande força motriz para a desabsorção. Em resumo, a função do primeiro efeito é manter uma força motriz alta, tanto para a absorção quanto para o *stripping*, para a transferência de massa na fase líquida (ASTARITA, 1983).

O segundo efeito é mais sutil. A uma dada força motriz, a taxa de transferência de massa real pode ser significativamente maior, se há reação química do que na ausência dela. Desta forma, o incremento na força motriz por ação da reação química é denominado taxa de aumento (*rate enhancement*), **E**. O valor de **E** é sempre maior ou igual a 1 (ASTARITA, 1983; LEVENSPIEL, 1999). Contudo, a taxa de aumento pode ser tão grande que a resistência na fase líquida pode ser desprezada quando comparada com a resistência na fase gás. O conceito de taxa de aumento, **E**, será apresentado a seguir.

Na ausência de reação química, a taxa de transferência de massa na fase líquida é dada pela Equação (1.11).

$$N_A = k_L^0 \cdot (c_i - c_0) \quad (1.11)$$

sendo k_L^0 o coeficiente de transferência de massa da fase líquida, expresso em $[m^3 \cdot (m^2 \cdot s)^{-1}]$, c_i a concentração molar do soluto na interface, transferido para a fase líquida e c_0 a concentração molar do soluto no seio da fase líquida.

Entretanto, na presença de reação química a taxa de transferência de massa pode ser maior do que o valor obtido na Equação (1.11) e o coeficiente de transferência de massa com reação química, k_L , é definido segundo a Equação (1.12).

$$N_A = k_L \cdot (c_i - c_0) \quad (1.12)$$

Partindo-se das Equações (1.11) e (1.12) tem-se a taxa de aumento, **E**, expressa pela Equação (1.13), que representa a razão entre a velocidade com reação química e a velocidade que seria observada sob as mesmas condições de força motriz sem a reação química.

$$E = \frac{k_L \cdot (c_i - c_0)}{k_L^0 \cdot (c_i - c_0)} \quad (1.13)$$

Segundo Versteeg (1996) e Levenspiel (1999), E , é um valor de difícil avaliação, que depende, principalmente, de dois parâmetros: E_i , que é a taxa de aumento para uma reação instantânea, que é limitada pela difusão na fase líquida e M_H^2 , também conhecido como número de Hatta, que representa a máxima conversão possível no filme comparada com o máximo transporte através do filme. A Figura 8 mostra a dependência de E em relação a estes dois parâmetros.

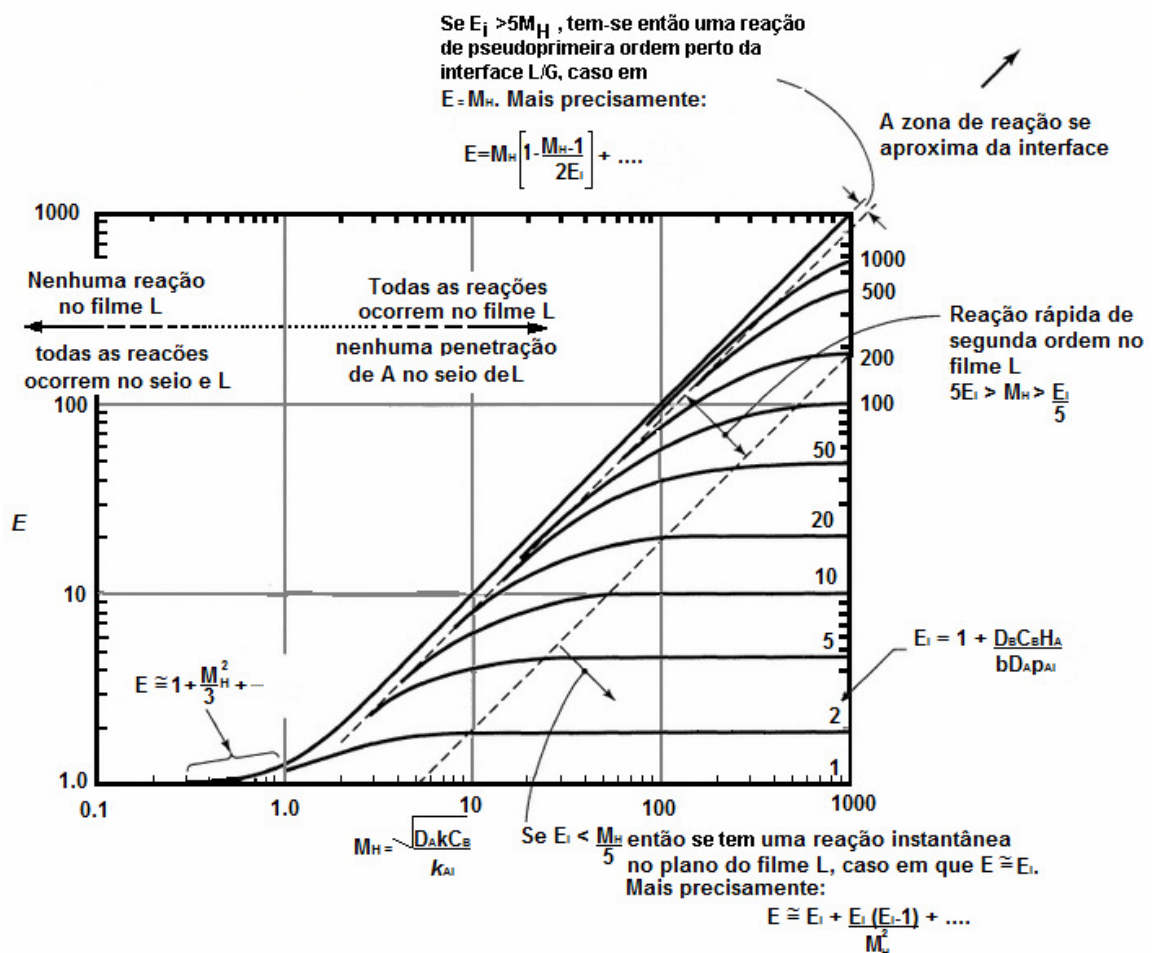


Figura 8: Fator de aumento, *Enhancement factor*, em função do número de Hatta.

Fonte: Adaptado de Levenspiel (1999).

1.2 PRINCIPAIS SOLUÇÕES ABSORVEDORAS PARA O CO₂

Um dos pontos críticos do processo de absorção é a escolha da solução absorvedora para se obter uma boa eficiência na separação. Se a preocupação é apenas a remoção de impurezas presentes em uma corrente de gás, a liberdade na escolha do solvente será maior.

Um dos fatores mais importantes a ser considerado é a solubilidade do soluto em relação à solução absorvedora, que deve ser alta para garantir maior velocidade de absorção e como consequência, uma redução no consumo da solução absorvedora.

Outras características importantes das soluções absorvedoras são: o aumento da capacidade de remoção do gás ácido, principalmente em baixas pressões; o aumento do coeficiente do transporte de massa, assegurando que a reação ocorra próximo da interface, garantindo uma absorção seletiva e cinética seletiva (ASTARITA et al., 1983).

Segundo Hikita et al. (1977) e Vaidya e Kenig (2007) as soluções de alcanolaminas são frequentemente usadas para a remoção do CO₂, proveniente de uma corrente de gás, devido à: baixa volatilidade do solvente, estabilidade térmica e alta reatividade.

Alcanolaminas são compostos orgânicos derivados da amônia (NH₃), com a presença de um álcool. São higroscópicas e apresentam uma alcalinidade média, reagindo, portanto, com ácidos (DOW, 2003). A substituição de um átomo de hidrogênio por um radical alquil gera uma amina primária. A substituição de dois hidrogênios por dois radicais alquil gera a amina secundária, e finalmente, a substituição dos três hidrogênios por três radicais alquil gera a amina terciária. As alcanolaminas de maior interesse industrial estão citadas e brevemente descritas, a seguir.

1.2.1 Monoetanolamina (2-aminoetanol)

Trata-se de uma amina primária, que atua como uma base fraca e é comercialmente denominada como MEA. É um líquido tóxico, inflamável, viscoso, incolor e corrosivo. A sua fórmula molecular é C₂H₇NO (massa molecular de 61,08 g.mol⁻¹). Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 9.

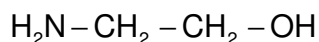


Figura 9: Fórmula estrutural da monoetanolamina (MEA).

Soluções aquosas de monoetanolamina (MEA) têm sido empregadas exaustivamente, há anos, no processo de absorção de gases ácidos (KHOL e NIELSEN, 1997). Sua preferência se torna justificável quando o gás a ser tratado está à baixa pressão e a remoção deve ser máxima. Devido à sua baixa massa molar, tem-se uma solução com alta capacidade de absorção em concentrações mássicas moderadas. Possui alta alcalinidade e é relativamente de fácil regeneração. Por outro lado, as aminas primárias apresentam algumas desvantagens, tais como (KHOL e NIELSEN, 1997):

- a. A irreversibilidade da reação quando a mesma reage com sulfeto de carbonila, também conhecido como COS (oxissulfeto de carbono), e também com dissulfeto de carbono, CS₂.
- b. A corrosividade em concentrações acima de 20%. Para evitar este problema são adicionados inibidores de corrosão que permitem que a concentração da solução exceda 20%. Entretanto, os inibidores empregados são eficientes quando se tem apenas a absorção de CO₂, contudo, havendo na corrente de gás a mistura H₂S-CO₂ a eficiência do inibidor fica comprometida (KOHL e NIELSEN, 1997).

O alto calor de reação com o CO₂, demandando alta carga térmica na etapa de regeneração da amina.

1.2.2 Dietanolamina (2, 2' – Iminodietanol)

Trata-se de uma amina secundária, diálcool, e atua como uma base, comercialmente denominada como DEA. É um líquido incolor, moderadamente tóxico, cheiro amoniacal e pouco volátil. Fórmula molecular C₄H₁₁NO₂. (massa molecular de 105,14 g.mol⁻¹). Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 10.



Figura 10: Fórmula estrutural da dietanolamina (DEA).

Como a MEA, esta amina vem sendo usada pela indústria com muita frequência. Entretanto, de acordo com Khol e Nielsen (1997) estas aminas têm uma baixa capacidade de absorção do CO_2 , pois ocorrem muitas reações irreversíveis com o CO_2 , formando produtos corrosivos.

1.2.3 Metildietanolamina (Bis (2 - hidroxietil) metilamina)

Trata-se de uma amina terciária, que atua como uma base, conhecida comercialmente como MDEA. É um líquido incolor, como odor amoniacal e não corrosiva. Fórmula molecular $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ (massa molecular de $119,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) Sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 11.

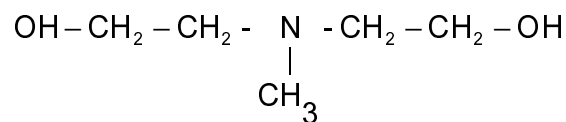


Figura 11: Fórmula estrutural da metildietanolamina (MDEA).

Esta solução absorvedora é aplicada para altas concentrações de CO_2 e H_2S . As aminas terciárias têm uma baixa pressão de vapor e alta resistência à degradação térmica, entretanto, apresentam baixa velocidade de reação com o CO_2 (KHOL e NIELSEN, 1997).

1.2.4 Mistura de soluções absorvedoras

O emprego de misturas tem como vantagem à redução do custo energético na etapa de recuperação do solvente.

Esta redução do custo, para a recuperação do solvente, é o ponto crucial, pois este processo pode representar 70% do custo operacional (SEMA et al., 2012). Charkravarty (1985 apud Sema 2012) foi o primeiro pesquisador a propor um sistema com misturas de aminas adicionando pequenas quantidades de aminas primárias ou secundárias com amina terciária.

O princípio de tais misturas aquosas está baseado na taxa de reação relativamente alta de absorção de CO₂, pelas aminas primárias e/ou secundárias, combinada com o baixo calor de reação do CO₂ com a amina terciária, que leva as maiores taxas de absorção na coluna absorvedora e baixo consumo de energia na regeneração, na seção de desabsorção (*stripper*). As misturas proporcionam uma maior flexibilidade quando comparadas com as soluções simples, pois, torna-se possível variar as concentrações de aminas (BOSCH et al., 1989). Nessas misturas, a amina primária e/ou secundária é denominada de “ativadora” (DERKS, 2006). Um dos ativadores mais comuns empregados na indústria é a metildietanolamina e a piperazina.

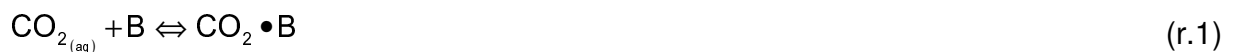
1.3 REAÇÕES QUÍMICAS NA FASE LÍQUIDA

A maioria dos processos de absorção do CO₂ envolve reações químicas e por esta razão deve-se entender a natureza das mesmas.

Segundo Danckwerts (1970) e Khol e Nielsen (1997) o maior interesse da indústria está justamente na reação do dióxido de carbono com soluções alcalinas e soluções de alcanolaminas.

1.3.1 Reações alcalinas

A química do CO₂ em soluções aquosas é bem complexa. A reação do CO₂ (ácido de Lewis) com uma base química B pode ser escrita de forma generalizada como a Reação (r.1) (ASTARITA, 1983).



O composto $[\text{CO}_2 \bullet \text{B}]$ pode ser interpretado como um complexo formado entre o CO_2 e a base.

Na indústria, duas reações podem ocorrer quando o CO_2 é absorvido por uma solução aquosa alcalina:



sendo a Reação (r.2) é de segunda ordem e a Reação (r.3) é de primeira ordem, (DANCKWERTS, 1970). Ainda, segundo o mesmo autor, em qualquer solução com concentração de OH^- maior que 10^{-4} g-íon/L ($\text{pH} > 10.0$) a taxa de reação de CO_2 será maior que $0,6 \text{ s}^{-1}$ e, portanto bem mais rápida que a Reação (r.3). Desta forma a velocidade da Reação (r.2) pode ser desconsiderada quando o CO_2 é absorvido em solução alcalina com $\text{pH} > 10.0$. A Reação (r.3) torna-se mais rápida do que a Reação (r.2) somente por ação catalítica.

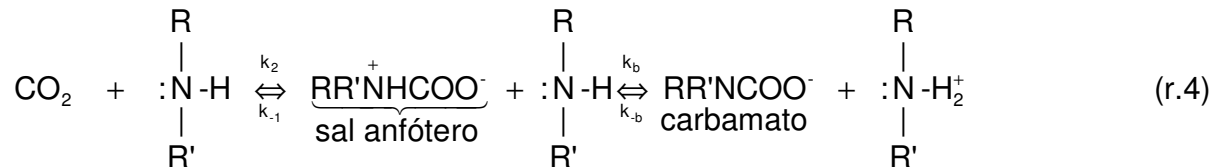
Além das Reações (r.2), (r.3) e as demais reações de CO_2 com as aminas de maior interesse no desenvolvimento deste trabalho estão detalhadas no item 1.3.2.

As soluções de hidróxido de sódio são frequentemente usadas para determinar a velocidade da absorção de CO_2 nos diferentes tipos de recheio. Por isto, testes de absorção usando NaOH são usados para determinar a área interfacial do recheio, que é o parâmetro mais importante para caracterizar a qualidade do recheio (ASTARITA, 1983).

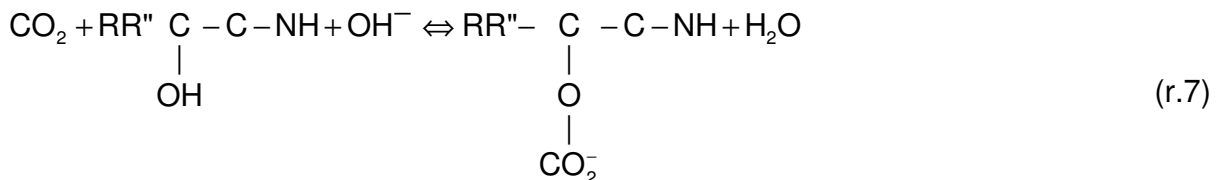
1.3.2 Reações com alcanolaminas primárias e secundárias

Semelhante ao que ocorre com o NaOH a reação global entre o CO_2 e as alcanolaminas pode ser descrita em duas etapas de reação, sendo que a primeira ocorre instantaneamente. Versteeg (1996) argumenta que este modelo é uma simplificação muito forte para o mecanismo de reação que realmente ocorre. Em outras

palavras o mecanismo de reação entre o CO₂ e as alcanolaminas não é tão direto como sugere a Reação (r.4).



O mecanismo desta reação foi proposto por Caplow (1968) e reintroduzido por Danckwerts (1970), que descreve a reação do dióxido de carbono com as aminas primárias e secundárias através da formação de um sal anfótero instável (*zwitterion*), seguido pela desprotonação da base. Na verdade, em conjunto com a Reação (r.4) ocorrem as Reações (r.5), (r.6) e (r.7), formando o bicarbonato, o ácido carbônico e o alquil carbonato.



Para as aminas, Astarita et al. (1983) e Blauwhoff et al. (1983) relatam que a Reação (r.6) é muito lenta comparada com as reações (r.4) e (r.5) em pH > 10.0. a Reação (r.7) pode ser desconsiderada quando o CO₂ estiver reagindo com a MEA e com a DEA em pH < 12.0, fato comprovado experimentalmente por Blauwhoff et al. (1983).

A reação (r.6) refere-se à formação do bicarbonato e esta contribui para a velocidade de absorção em situações quando a concentração da amina secundária for baixa, e é essencial no caso de aminas terciárias. A constante cinética da velocidade de reação é expressa pela Equação (1.14) (DANCKWERTS et al., 1966; ASTARITA et al., 1983; PINSENT et al. 1956 apud BLAUWHOFF, 1983).

$$\log_{10} k_{\text{OH}^-}^* = 13.635 - \frac{2895}{T} \quad [\text{L} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-1}] \quad (1.14)$$

sendo T a temperatura em K.

A Equação (1.15) representa a velocidade para a Reação (r.4). Nesta equação assume-se um regime pseudopermanente para a concentração do sal anfótero (BLAUWHOFF et al., 1983).

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{RR}'\text{NH}]}{1 + \frac{k_{-1}}{\sum k_b[\text{B}]}} \quad [\text{mol} \cdot (\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})] \quad (1.15)$$

em que $\sum k_b[\text{B}]$ é a contribuição da remoção do próton por toda a base presente na solução.

Nas duas situações assintóticas $\left(\frac{k_{-1}}{\sum k_b[\text{B}]} \ll \frac{1}{k_2} \text{ e } \frac{k_{-1}}{\sum k_b[\text{B}]} \gg \frac{1}{k_2} \right)$ a Equação (1.15)

pode ser simplificada, sendo a primeira, o sal anfótero é desprotonado relativamente rápido, assim que é formado, resultando em num k_{-1} muito pequeno quando comparado com o k_2 (MAHAJANI et al., 1988) e (BLAUWHOFF et al., 1983). Assim, a Equação (1.15) passa a ser expressa pela Equação (1.16), que é uma reação de segunda ordem em que a velocidade de reação é independente da concentração dos íons hidroxila.

$$r_{\text{CO}_2} = -k_2 \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{RR}'\text{NH}] \quad [\text{mol} \cdot (\text{m}^3 \cdot \text{s})^{-1}] \quad (1.16)$$

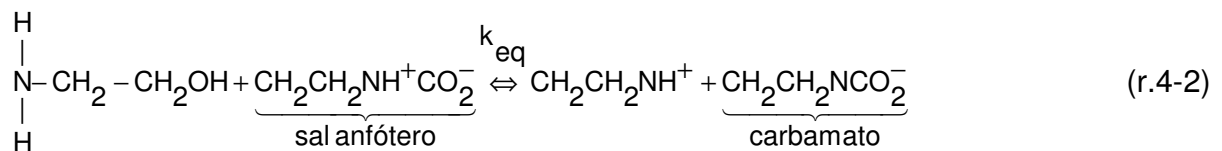
Na segunda assíntota, a desprotonação do sal anfótero é lenta quando comparada com a reversibilidade da amina e do CO_2 (MAHAJANI et al., 1988), o que resulta em uma reação de terceira ordem, expressa pela Equação (1.17):

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{k_2 k_{\text{RR'NH}}}{k_{-1}} \cdot [\text{CO}_2] \cdot [\text{RR'NH}]^2 \quad (1.17)$$

Na região intermediária, entre as duas assíntotas, a reação global varia sua ordem entre dois e três. Desta forma, o mecanismo proposto por Danckwerts (1979) considera a mudança de ordem da reação ente o CO_2 e as varias alcanolaminas primárias e secundárias.

Na sequência, são apresentados os casos particulares para as reações do CO_2 com a MEA e com a DEA:

- O CO_2 reage com a MEA segundo as reações (r.4-1) e (r.4-2).

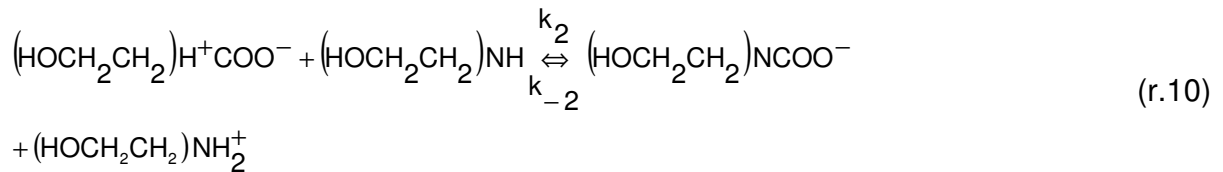
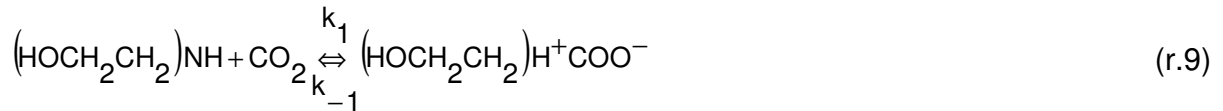


- A reação do CO_2 com a DEA é expressa por:



A Reação (r.8) é a reação global entre a DEA e o CO_2 , conforme estudos da literatura, ainda há uma incerteza com relação à ordem desta reação sendo que, muitos autores reportam que a ordem desta reação está entre um e dois, e, segundo Benamor et al. (2008), esta discrepância de resultados está associada à interpretação dos resultados obtidos nos ensaios experimentais.

A formação do carbamato na Reação (r.8) é dada pelas Reações (r.9) formação do sal anfótero e (r.10) remoção do próton pela base, conforme proposto por Caplow (1968).



Simultaneamente ocorrem as reações de hidratação do CO_2 (r.6) e a formação do bicarbonato (r.5).

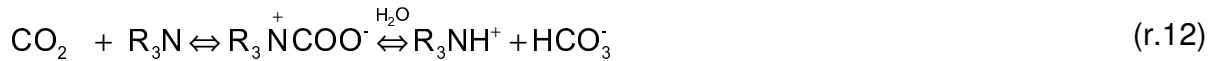
1.3.3 Reações com alcanolaminas terciárias

As aminas terciárias reagem com o CO_2 produzindo íons hidroxila, que a seguir reagem com o CO_2 para formar bicarbonato. Nesta reação, não há formação do carbamato, devido à falta de prótons livres (BLAUWHOFF et al., 1983). A sequência descrita está apresentada na Reação (r.11), de acordo com VERSTEEG et al., (1996).



Embora não haja a formação do carbamato, com as aminas terciárias, existe a possibilidade da formação de um sal anfótero com aminoalcoóis terciários, devido ao “efeito catalítico” segundo a Reação (r.12). Nesta reação, observa-se primeiramente que a amina reage com o CO_2 para formar um complexo instável, sal anfótero e em

seguida há uma reação de hidrólise homogênea, na qual a água reage com o complexo instável formando um bicarbonato.



1.3.4 Reações com misturas de alcanolaminas

A MDEA, sendo uma amina terciária, apresenta uma baixa reatividade com CO_2 . No entanto, esta velocidade pode ser aumentada se a MDEA for combinada com outras aminas de alta reatividade, tais como MEA, DEA ou Piperazina.

Liao e Li (2002) e Li et al. (2006) estudaram a cinética da reação do CO_2 com misturas de MDEA e MEA, e observaram que a presença de MEA acelera a reação com MDEA. Um modelo de reação considerando-se o mecanismo de formação do sal anfótero, para a reação com a MEA, e uma cinética de primeira ordem, para MDEA, foi usado para correlação de dados experimentais.

Diferente do modelo proposto por Liao e Li (2002) e Li et al. (2006), Ramachandran et al. (2006) propõem o mecanismo de reação CO_2 -MEA-MDEA, que inclui a participação dos íons OH^- , a cinética da reação global é, então expressa por:

$$r = [(k_{\text{OH}} C_{\text{OH}} + k_{\text{MEA}} C_{\text{MEA}}) C_{\text{MEA}} C_{\text{CO}_2}] + (k_{\text{MDEA}} C_{\text{MDEA}} C_{\text{CO}_2}) \quad (\text{r.13})$$

sendo as constantes cinéticas expressas por:

$$k_{\text{MEA}} = 9,56 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{3802,4}{T}\right) \quad (\text{1.18})$$

$$k_{\text{OH}} = 5,04 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{5411}{T}\right) \quad (\text{1.19})$$

$$k_{\text{MDEA}} = 2,58 \cdot 10^8 \exp\left(-\frac{3736,5}{T}\right) \quad (1.20)$$

Um outro importante sistema que promove a velocidade de absorção de CO₂ com MDEA, é a mistura MDEA-Piperazina.

1.4 RESUMO DOS PRINCIPAIS ESTUDOS EXPERIMENTAIS DE ABSORÇÃO DE CO₂ EM DIFERENTES ALCANOLAMINAS E MISTURAS

Muitos trabalhos foram desenvolvidos para o estudo dos mecanismos e velocidades da reação do dióxido de carbono e em alcanolaminas, em sistemas aquosos, em diferentes dispositivos de contato gás-líquido.

Particularmente, para a absorção em colunas recheadas em escala de laboratório e piloto, alguns trabalhos podem ser destacados a partir de Tan et al. (2012). Na Tabela 4, apresenta-se uma lista com alguns dos principais trabalhos experimentais.

Tabela 4: Visão parcial do estado da arte – processo de absorção de CO₂ em colunas de laboratório e piloto. Adaptado de Tan et al. (2012).

Absorvente(s)	Tipo de recheio	Diâmetro interno da coluna (mm)	Variáveis investigadas	Referência
MEA	Anéis de Pall Super Mini Ring	76	Tipo de recheio.	Habaki, 2007
MEA	Anéis de Raschig	250	Razão gás/líquido, pressão e dimensão do recheio.	Godini, 2008
Mistura de MDEA e PZ	Anéis de Raschig	20	Pressão parcial de CO ₂ , relação mássica dos solventes.	Zhang, 2003
AMP	Mellapak 250Y	150	Vazão de líquido, concentração do absorvente, concentração de CO ₂ na entrada, quantidade de CO ₂ na solução absorvente.	Gabrielsen, 2007

Tabela 4: Visão parcial do estado da arte – processo de absorção de CO₂ em colunas de laboratório e piloto. Adaptado de Tan et al. (2012). Continuação

NaOH, MEA, AMP	Sulzer EX Gempak 4A Sulzer BX	19	Vazão de gás, pressão parcial de CO ₂ , vazão do líquido, temperatura do líquido, concentração de solvente, tipo de solvente e tipos de recheio.	Aroonwilas, 1999
MEA	Mellapak 250Y	150	Temperatura do líquido e temperatura do gás.	Tobiesen, 2007
Absorvente(s)	Tipo de recheio	Diâmetro interno da coluna (mm)	Variáveis investigadas	Referência
AMP	Sulzer EX	19	Vazão de gás, pressão parcial de CO ₂ , vazão do líquido e concentração do solvente.	Aroonwilas, 1998
MDEA	Sulzer EX	25	Quantidade de CO ₂ na solução absorvente	Huttenhuis, 2009
MEA e mistura MEA/MDEA	Sulzer DX	20	Quantidade de CO ₂ na solução absorvente, pressão parcial de CO ₂ , concentração de solvente, vazão de líquido, concentração de CO ₂ na entrada, temperatura do líquido.	Setameteekul, 2008
MEA, AMP	Selas Intalox BX gauze Flexipac	76	Tipo de recheio e tipo de solvente.	Yeh, 2001
MEA	Anéis Pall Anéis IMTP A4-estruturado	101	Quantidade de CO ₂ na solução absorvente, concentração de CO ₂ na entrada, vazão de gás, concentração de solvente, vazão de líquido e tipo de recheio.	Aboudheir, 1998

1.5 EQUILÍBRIO LÍQUIDO – VAPOR

Na condição de equilíbrio químico o sistema amina-CO₂-água, é tratado como uma mistura de solvente eletrolítico, o equilíbrio vapor-líquido é definido, a uma dada temperatura e pressão por:

$$y_i \hat{\phi}_i^P = x_i \gamma_i H_i^{P^0} \exp\left(\frac{\bar{u}_i^\infty (P - P^0)}{RT}\right) \quad (1.21)$$

sendo $H_i^{P^0}$ a constante de Henry para o soluto i , no solvente puro, na temperatura do sistema e na pressão de saturação do solvente; γ_i o coeficiente de atividade do soluto i ; \bar{v}_i^∞ volume parcial de i para diluição infinita na mistura solvente, à temperatura e pressão de saturação T^0 e P^0 ; x_i a fração molar na fase líquida; y_i a fração molar na fase vapor; $\hat{\phi}_i$ a fugacidade de i , na fase vapor (PRAUSNITZ et al., 1986).

O volume molar parcial \bar{v}_i^∞ para o H_2S e CO_2 a diluição infinita foi estimado pela correlação de Brelvi & O'Connell (AUSTGEN et al. 1989).

Para a espécie solvente alcanolamina-água o equilíbrio líquido - vapor é dado por:

$$y_s \hat{\phi}_s P = x_s v_s P_s^0 \phi_s^0 \exp\left(\frac{v_s (P - P_s^0)}{RT}\right) \quad (1.22)$$

em que v_s é o volume molar do solvente puro na temperatura do sistema e pressão de saturação. Os dados de pressão de vapor do componente puro e da água são citados em (AUSTGEN et al. 1989).

1.6 MODELO DE EQUILÍBRIO ELETRÓLITO NRTL

Nas últimas décadas, têm-se verificado um progresso significativo na modelagem do equilíbrio líquido-vapor para sistemas de gases ácidos CO_2 e H_2S em soluções de alcanolaminas. Diferentes modelos termodinâmicos foram propostos e desenvolvidos. Particularmente, para o caso de sistemas com aminas, o modelo e-NRTL, proposto por Chen et al. (1986), tem sido muito aplicado. A partir do modelo e-NRTL, que representa a energia de excesso de Gibbs, podem-se calcular os coeficientes de atividade da fase líquida em sistema de misturas de solventes eletrolíticos. A Equação (1.23) é a equação geral para o modelo e-NRTL. A equação geral deste modelo está apresentada a seguir:

$$\frac{G_m^*E}{RT} = \frac{G_m^{*E,LR}}{RT} + \frac{G_m^{*E,lc}}{RT} \quad (1.23)$$

A Equação (1.23) está baseado em duas condições fundamentais (CHEN, 1982):

1. A composição local dos cátions (ânions) em torno do cátion (ânion) central é zero, o que equivale considerar que as forças repulsivas de mesmas cargas são extremamente grandes.
2. A distribuição dos cátions e dos ânions em torno de uma molécula central é tal que a carga iônica local é zero.

O modelo também propõe que a energia de excesso de Gibbs é a soma de duas expressões. Uma expressão é derivada da equação NRTL proposta por Renon e Prausnitz (1968), que considera a contribuição da interação local resultante das interações de curto (*short*) e longo (*long*) alcances que ocorre entre todas as espécies da vizinhança. A outra expressão é a de Pitzer-Debye-Hückel que leva em conta a contribuição da interação de longo alcance resultante das interações eletrostáticas íon-íon de longo alcance além da vizinhança imediata de um íon central.

Na equação (1.23), a interação de longo alcance (*long-range*) pode ser desdobrada em dois termos um deles é a expressão de Debye-Hückel reformulada por Pitzer (LIU, 1999; PITZER, 1973), mostrada na equação (1.24), e a outra é a expressão de Born, mostrada na equação (1.25). Esta última leva em conta a transferência da energia de excesso de Gibbs de uma diluição infinita em uma mistura de solvente para a diluição infinita em fase aquosa.

$$\frac{G_m^{*E,PDH}}{RT} = -\left(\sum_i x_i\right) \left(\frac{1000}{M_s}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{4A_\phi I_x}{\rho}\right) \cdot \ln\left(1 + \rho I_x^{1/2}\right) \quad (1.24)$$

$$A_\phi = \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{2\pi N_0 d_s}{1000}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{Q_e^2}{\epsilon_s kT}\right)^{3/2}$$

$$I_x = \frac{1}{2} \sum_i x_i z_i^2$$

$$\frac{G_m^{*E,Born}}{RT} = \frac{Q_e^2}{2kT} \left(\frac{1}{\epsilon_s} - \frac{1}{\epsilon_w} \right) \cdot \sum_i \frac{x_i z_i^2}{r_i} 10^{-2} \quad (1.25)$$

em que ϵ_w representa a constante dielétrica da água, r_i o raio da espécie iônica i . A interação local, curto alcance (*short-range*), é definido pelo conceito da composição local NRTL (*nonrandom two liquid*), proposto por Renon et al. (1968) para soluções aquosas de eletrólitos. Este modelo tem como base a repulsão íon-íon, íon comum (*like-ion*), e a eletroneutralidade local. A eletroneutralidade local requer que na vizinhança imediata de uma molécula a composição dos cations a ânions é tal que a carga elétrica local é zero, e a contribuição local, $\frac{G_m^{*E,lc}}{RT}$ é representada por:

$$\frac{G_m^{*E,NRTL}}{RT} = \sum_m X_m \frac{\sum_j X_j G_{jm} \tau_{jm}}{\sum_k X_k G_{km}} + \sum_C X_C \sum_{a'} \left(\frac{X_{a'}}{\sum_{a''} X_{a''}} \right) \frac{\sum_j X_j G_{jC,a'} \tau_{jC,a'}}{\sum_k X_k G_{kC,a'}} +$$

$$\sum_a X_a \sum_{C'} \left(\frac{XC}{\sum_{C''} XC''} \right) \frac{\sum_j X_j G_{ja,C'} \tau_{ja,C'}}{\sum_k X_k G_{ka,C'}} \quad (1.26)$$

Rearranjando as equações (1.24-1.26) na equação (1.23), o modelo para determinar o coeficiente de atividade da solução eletrólito é obtido. O detalhamento deste modelo está em Renon (1968), Austgen (1989), Liu (1999), Hessen (2010).

$$\frac{G_m^{*E}}{RT} = \frac{G_m^{*E,PHD}}{RT} + \frac{G_m^{*E,Born}}{RT} + \frac{G_m^{*E,lc}}{RT} \quad (1.27)$$

O coeficiente de atividade para qualquer espécie é determinado com base na derivada parcial aplicada na equação (1.27).

$$\ln \gamma_i^* = \ln \gamma_i^{*PDH} + \ln \gamma_i^{*Born} + \ln \gamma_i^{*lc} \quad (1.28)$$

1.7 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

1.7.1 Teoria da espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia na região do infravermelho baseia-se no fato que as ligações químicas das substâncias possuem frequência de vibrações específicas, que correspondem a níveis de energia da molécula (os chamados níveis vibracionais). A faixa da espectroscopia na região de infravermelho está no intervalo de 200-4000 cm^{-1} , e geralmente é caracterizado por seu número de onda ν (cm^{-1}), que por sua vez é função do comprimento de onda λ (μm), da frequência $\tilde{\nu}$ (s^{-1}) e da frequência angular ω (s^{-1}) segundo a Equação (1.28) (TOLSTOY et al. 2003).

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\tilde{\nu}}{c} = \frac{\omega}{2\pi \cdot c} \quad (1.29)$$

em que, o valor de c é $2,997493 \cdot 10^8$ m/s é a velocidade de onda eletromagnética no vácuo.

Com relação às vibrações moleculares, estas podem ser classificadas em deformações axiais e angulares:

- a. vibração de deformação axial- caracterizada por movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, que faz com que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente;
- b. vibração de deformação angular – corresponde a variações ritmadas de ligações que têm um átomo em comum, ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula, sem que as posições relativas dos átomos do grupo se alterem (HAACK, 2010).

1.7.2 Interpretação dos resultados

Segundo Silverstein et al. (2007), não há uma regra para a interpretação IR. Entretanto, algumas práticas são recomendáveis, a saber: o espectro deve ter resolução adequada e intensidade razoável, o composto a ser analisado deve ser razoavelmente puro, o espectrômetro deve ser calibrado utilizando padrões, e, o método de manipulação da amostra deve ser especificado.

1.7.3 Caracterização dos grupos funcionais

Segundo Sócrates (2001), soluções diluídas de aminas primárias têm a absorção no infravermelho na região de 3250 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} devido à deformação axial da ligação N-H assimétrica e simétrica.

Para as ligações com deformação angular simétrica de N-H, a faixa de absorção no infravermelho está na região entre 1650 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , que correspondem ao infravermelho de média a forte intensidade.

Em aminas secundárias, a deformação angular simétrica N-H não é facilmente visível, a absorção no infravermelho corresponde a uma absorção de média a forte intensidade, na região de 909 cm^{-1} a 666 cm^{-1} , que corresponde à deformação angular simétrica fora do agrupamento N-H (a posição desta deformação é sensível à formação da ligação hidrogênio).

A vibração de deformação axial C-N das aminas primárias, secundárias e terciárias não conjugadas aparecem entre 1250 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} , são bandas de intensidade média a fraca, referentes à deformação axial do grupo C-N e estão acopladas com a deformação axial das ligações adjacentes da molécula.

As soluções de aminas empregadas neste trabalho e suas respectivas características quanto à absorção no infravermelho estão apresentadas a seguir:

- Monoetanolamina (MEA) – C_2H_7NO é uma amina primária com a presença de um álcool primário. Segundo Silverstein et al. (2007), aminas primárias mostram duas bandas 3550 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} , devido à deformação axial da ligação N-H assimétrica e simétrica; já as vibrações de deformação angular simétrica de N-H podem ser observadas entre 1650 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , que corresponde à intensidade média a forte; já para a ligação C-N a vibração de forte intensidade está entre 1250 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} (CHEMISTRY, 2012).

- Dietanolamina (DEA) – $C_4H_{11}NO_2$ é uma amina secundária com dois grupos OH, portanto é tanto uma amina, quanto um diálcool. As aminas secundárias apresentam a ligação N-H na faixa de 3335 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} . Há, também, neste grupo de aminas uma vibração média da ligação N-H na faixa de 715 cm^{-1} . Entretanto, para esta família de aminas, a deformação angular simétrica do N-H não é tão facilmente identificada, quanto nas aminas primárias.

As aminas secundárias apresentam uma absorção de intensidade média a forte na região de 909 cm^{-1} e 666 cm^{-1} no espectro que corresponde à deformação angular simétrica fora do grupo N-H. A posição dessa banda é sensível à formação da ligação do hidrogênio; contudo, para a ligação C-N, a faixa de absorção está na mesma região das aminas primárias 1250 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} .

- Metil-Dietanolamina (MDEA) – $CH_3N(C_2H_4OH)_2$ é uma amina terciária para esta amina em especial, as ligações N-H não são absorvidas na região do infravermelho, apenas as ligações C-N (SILVERSTEIN et al., 2007; STUART, 2004; CHEMISTRY, 2012). Para as aminas terciárias, as bandas que são absorvidas pelo infravermelho correspondem à ligação C-N com vibração das moléculas adjacentes, esta faixa compreende 1350 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} (STUART, 2004; CHEMISTRY, 2012).

- Uretanos (sais de aminas) - os uretanos primários têm um número de absorção na região de 3450 a 3200 cm^{-1} ($2,90$ a $3,13\text{ }\mu\text{m}$) devido à vibração de estiramento da

ligação N-H. Uretanos secundários absorvem próximo de 3300 cm^{-1} ($3,03\text{ }\mu\text{m}$), se a ligação de hidrogênio ocorre e, a $3450\text{ a }3390\text{ cm}^{-1}$ ($2,92\text{ a }2,95\text{ }\mu\text{m}$) se a ligação hidrogênio está ausente (SOCRATES, 2001).

Uretanos primários têm uma banda de absorção de média a forte intensidade próxima de 1620 cm^{-1} ($6,17\text{ }\mu\text{m}$), devido à vibração de deformação do grupo NH_2 . Uretanos secundários associados absorvem fortemente entre $1540\text{-}1530\text{ cm}^{-1}$ ($6,49\text{ a }6,54\text{ }\mu\text{m}$), devido à vibração do grupo CHN, e, em soluções diluídas, esta banda é encontrada entre $1530\text{ a }1510\text{ cm}^{-1}$ ($6,54\text{ a }6,62\text{ }\mu\text{m}$) (SOCRATES, 2001).

- Dióxido de carbono – Jones e McLaren em 1958 reportaram primeiramente a medida do espectro da banda de absorção de infravermelho em soluções aquosas de CO_2 . Eles observaram uma intensa banda de absorção em 2342 cm^{-1} , devido à vibração de estiramento antissimétrico ν_3 do CO_2 . Entretanto, eles não consideraram possível o uso desta banda para propósitos analíticos (FALK et al., 1992).

Com o advento dos espectrômetros FT-IR (Infravermelho com transformada de Fourier), a qualidade do espectro infravermelho de soluções aquosas foram amplamente aperfeiçoadas. As bandas de absorção dos solutos como o CO_2 , presentes em baixas concentrações, que, antes eram mascaradas no espectro, agora podem ser registradas porque as razões sinal-ruído são suficientes altas para análises quantitativas. A vibração de estiramento antissimétrica fundamental, ν_3 , de CO_2 em água foi observada em $2342,9 \pm 0,1\text{ cm}^{-1}$ para o isótopo de ^{12}C e $2777,7 \pm 0,1\text{ cm}^{-1}$ para o isótopo ^{13}C , por Falk (1992).

1.8 SIMULAÇÃO DE PROCESSOS

A simulação de processos é uma ferramenta fundamental que permite a construção de um modelo que replique o comportamento de um processo real ou idealizado, usando as relações básicas de engenharia, sendo estes balanços de massa e energia, equilíbrio de fases e químicos e cinética de reação, fornecendo dados termodinâmicos e condições operacionais reais. A simulação de processos tem como objetivo entender

melhor o processo em estudo e avaliar a influência direta das variáveis operacionais no comportamento do processo (ASPEN PLUS, 1999; SALIBY, 1999).

A Figura 12 apresenta as etapas principais para a aplicação da simulação.

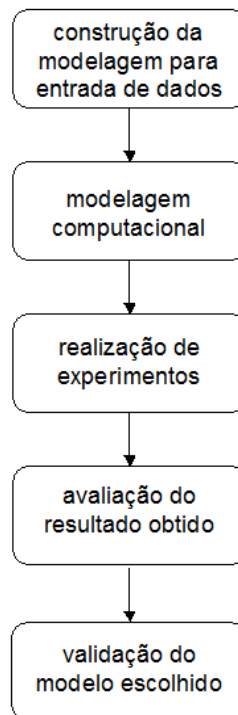


Figura 12: Etapas fundamentais para a simulação de processos.

Fonte: Adaptado de Saliby (1999).

A construção do modelo de simulação é elaborada segundo a sequência de especificações: dos componentes, do método de cálculo das propriedades, das correntes de entrada, dos modelos de operações unitárias.

Os componentes usados neste trabalho são: água, hidróxido de sódio, monoetanolamina, dietanolamina e metildietanolamina e misturas entre as aminas, dióxido de carbono e ar atmosférico.

A metodologia de cálculo de propriedades, em especial para o software Aspen Plus, inclui uma coleção de métodos e modelos utilizados pelo software para estimar as

propriedades termodinâmicas e de transporte. A escolha desta metodologia é etapa fundamental para a exatidão dos resultados da simulação (ASPEN PLUS, 1999).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo tem como objetivo apresentar os métodos e procedimentos teóricos e experimentais usados nesta tese.

No item 2.1, são apresentadas as soluções absorvedoras e as substâncias da corrente gasosa, empregadas nos ensaios de absorção.

Nos itens 2.2 e 2.3, descrevem-se, respectivamente, os equipamentos experimentais, que consistem, basicamente, de uma coluna de laboratório de recheio estruturado e uma coluna piloto de recheio randômico. Estes equipamentos foram construídos e instalados no Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP.

Os métodos analíticos e os procedimentos operacionais são apresentados nos itens 2.4, 2.5, 2.6.

Os itens 2.7 e 2.8, referem-se aos procedimentos de cálculo e simulação dos processos de absorção.

2.1 SUBSTÂNCIAS E FLUIDOS UTILIZADOS NAS CORRENTES DE GÁS E LÍQUIDO

A fase gás consistiu de corrente de ar ambiente, proveniente de um ventilador centrífugo, contendo teores controlados de dióxido de carbono (CO_2). O CO_2 foi fornecido pela Linde Gases, com 99 % de pureza e os seguintes teores de impurezas: $\text{O}_2 < 10$ ppm, $\text{N}_2 < 400$ ppm, $\text{H}_2 < 20$ ppm, $\text{CH}_4 < 20$ ppm, $\text{H}_2\text{O} < 20$ ppm.

Para a fase líquida, empregaram-se soluções aquosas de diferentes concentrações, preparadas a partir de: hidróxido de sódio, NaOH, fornecido pela Anidrol; monoetanolamina, MEA, 99,4% de pureza, fornecida pela Dow Química;

metildietanolamina, MDEA, 98,4% - 100% de pureza, fornecida pelas empresas Dow Química e Hustman, e água.

2.2 DESCRIÇÃO DA COLUNA DE RECHEIO ESTRUTURADO – ESCALA DE LABORATÓRIO

O esquema do equipamento experimental utilizado para o estudo da coluna de recheio estruturado está ilustrado na Figura 13.

A coluna de absorção consiste de um tubo de vidro com altura de 1000 mm e diâmetro interno de 56 mm. O leito recheado da coluna, de 730 mm de altura, é composto de uma tela metálica de aço inox 316L, modelo BX, fornecido pela empresa Interpacking, com área de geométrica de $344 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e 97,3% de volume vazio (Figura 14).

A corrente de gás é formada pela mistura de CO_2 (industrial) na concentração de 10% molar e 90 % molar de ar ambiente. O ar ambiente é suprido por um ventilador siroco, (11), com vazão máxima de $1476 \text{ m}^3/\text{h}$, pressão máxima de 99 mmCA e potência de 0,5 CV. Uma linha de PVC de 870 mm alimenta a mistura de ar na coluna, (6). O CO_2 é suprido por um cilindro, (12), dotado de um regulador de pressão, com pressão máxima de 3000 psig e uma válvula de esfera de 3/8". A vazão do CO_2 que será misturado a corrente de gás é controlado por uma rotâmetro calibrado, (10), Techmeter, para a mistura Ar- CO_2 , pressão de 1 atm, temperatura 24°C e vazão máxima de 6000 NL/h . A vazão da mistura de gases é medida a partir de uma placa de orifício, (7), F. Master, FE-03, material aço inox 316L, diâmetro nominal 38 mm e diâmetro interno de 23,099 mm, instalada na tubulação de PVC. O ponto de amostragem da mistura gasosa da entrada da coluna, (d), está localizado à montante da placa de orifício e esta mistura, por efeito da pressão, é impelida para o interior da sonda 1, (d), do analisador, (15), específica para gases, para quantificar a composição da mistura, conforme descrito no método analítico.

A circulação da solução absorvedora que alimenta a coluna no sentido descendente, em contracorrente com o gás, é efetuada por uma bomba centrifuga (2), cuja sucção está conectada à saída do tanque de PVC, (1), com capacidade de 20 litros, formando

um circuito fechado. Parte desta solução absorvedora é transferida por uma tubulação de retorno, para ajuste de vazão. Na descarga da bomba, tem-se uma linha de PVC dotada de uma válvula de globo, (4), e de um rotâmetro, (5), conectado ao distribuidor de líquido no topo da coluna. No tanque, (1), uma serpentina de aço inox de 15 mm de diâmetro e 2000 mm de comprimento encontra-se imersa no tanque. Esta serpentina está acoplada a um banho termostático, modelo Quimis Q-214M2, para garantir a manutenção da temperatura da solução absorvedora.

O distribuidor de líquido de uma coluna provida de recheios deve proporcionar uma distribuição uniforme de líquido a partir do topo da coluna garantindo uma operação eficiente. Segundo Strigle (1994), um distribuidor com bom desempenho deve ter um escoamento de líquido uniforme em cada ponto de alimentação e de um número de pontos por m^2 de leito para todo o leito. A distribuição mínima recomendada por recheios de dimensão inferior a 25,4 mm é de 1 ponto/ m^2 . Para a coluna utilizada esta recomendação foi atendida com apenas um ponto de alimentação.

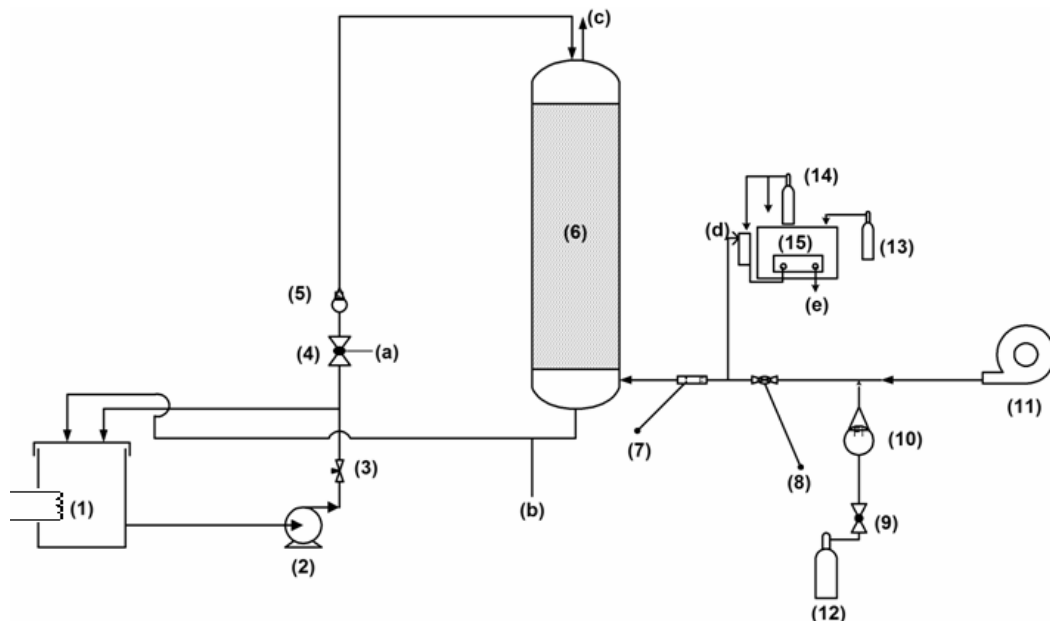


Figura 13: Esquema do sistema de absorção de laboratório, com coluna de 56 mm de diâmetro.

(1) tanque de PVC, capacidade de 20L; (2) bomba centrífuga – alimentação da fase líquida; (3) válvula de agulha; (4) válvula de globo; (5) rotâmetro, fase líquida, entrada; (6) coluna de recheio estruturado; (7) placa de orifício, F. Master; (8) válvula de esfera da linha ar; (9) válvula de esfera da linha de gás; (10) rotâmetro, fase gás, para misturar o CO_2 com a corrente de ar; (11) ventilador siroco; (12) e (13) cilindros de gases – CO_2 e N_2 ; (14) cilindro de N_2 líquido; (15) infravermelho, ReactIR 45m; (a) ponto de coleta, entrada da solução absorvedora; (b) ponto de coleta, saída da fase líquida, após processo de absorção; (c) ponto de saída do gás tratado; (d) sonda 1, ponto de coleta da fase gás entrada da coluna; (e) sonda 2, ponto para a injeção das amostras da fase líquida a ser analisada (entrada e saída).



Figura 14: Recheio estruturado, modelo BX, utilizado na coluna de laboratório, fornecedor Interpacking.

2.3 DESCRIÇÃO DA COLUNA DE RECHEIO RANDÔMICO – ESCALA PILOTO

O esquema do equipamento experimental piloto utilizado para o estudo da coluna de recheio randômico está ilustrado na Figura 15.

Esta coluna consiste de um tubo de vidro com altura de 1500 mm e diâmetro interno de 99,2 mm. O leito de recheio, de 1200 mm de altura, é formado por anéis de Pall, em aço inox 304L, fornecidos pela empresa Interpacking, tamanho de 16 mm, com área superficial de $341 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e 93,8 % de vazios. A Figura 16 apresenta a coluna piloto e o recheio empregado.

A corrente de gás é formada pela mistura de CO_2 (industrial) na concentração de 10% molar e 90 % molar de ar ambiente. O ar ambiente é suprido por um ventilador centrífugo, (12), com vazão máxima de $120 \text{ m}^3/\text{h}$, pressão máxima de 2000 mmCA e potência de 2,0 CV. Este ar ambiente passa por uma coluna de saturação, (11), composta de um leito de 150 mm de diâmetro e 500 mm de altura, recheado com anéis Pall de 16 mm. Por esta coluna, em contracorrente ao ar a ser saturado, esco a água. Parte da corrente de ar ambiente que será misturada com o CO_2 é transferida para por uma tubulação de retorno (14) para controle de vazão da do ar.

Uma linha de PVC alimenta a mistura de ar na coluna, (6). O CO_2 é suprido por um cilindro, (13), dotado de uma válvula reguladora de pressão, com pressão máxima de 3000 psig, e uma válvula de esfera de 3/8". A vazão do CO_2 misturado à corrente de ar

é controlado por um rotâmetro calibrado, (10), Techmeter. A vazão da mistura de gases é medida a partir de uma placa de orifício, (7), F. Master, FE-03, material aço inox 316L, diâmetro nominal 38 mm e diâmetro interno de 23,099 mm, na tubulação de PVC. O ponto de amostragem da mistura gasosa da entrada da coluna, (d), está localizado à montante da placa de orifício e esta mistura, por efeito da pressão, é impelida para o interior da sonda 1, (d), do analisador, (15), específica para gases, para quantificar a composição da mistura, conforme descrito no método analítico.

A circulação da solução absorvedora que alimenta a coluna de maneira descendente, em contracorrente com o gás, é efetuada por uma bomba centrífuga, (2), cuja sucção está conectada à saída do tanque de PVC, (1) com capacidade de 20 litros, formando um circuito fechado. Parte desta solução absorvedora é transferida por uma tubulação de retorno para controle de vazão. Na descarga da bomba uma linha de PVC dotada de uma válvula de globo, (4), e de um rotâmetro, (5), conecta-se ao distribuidor de líquido no topo da coluna. No tanque (1) uma serpentina de aço inox de 15 mm de diâmetro e 2000 mm de comprimento encontra-se imersa no tanque, acoplada a um banho termostático, modelo Quimis Q-214M2, que está acoplado a outro banho termostático, modelo Neslab RTE-211, para garantir a manutenção da temperatura da solução absorvedora.

Para a coluna piloto empregou-se, também, apenas um ponto de alimentação, que corresponde a 127 pontos/m², tentando garantir a homogeneidade da distribuição de líquido e a efetividade do processo de absorção.

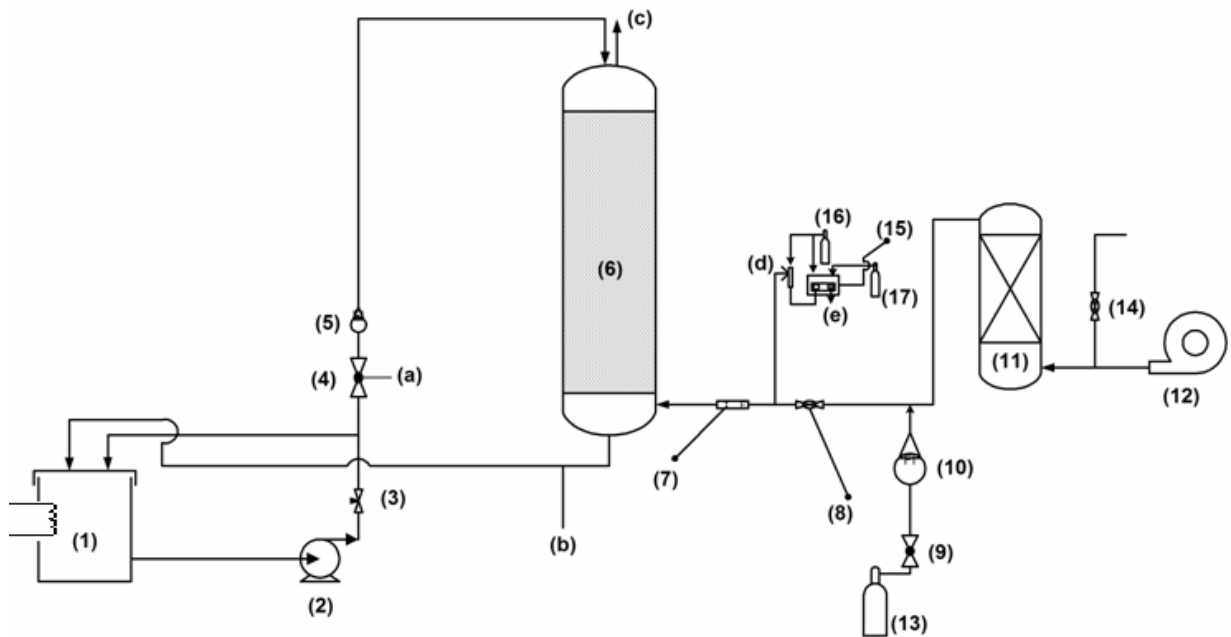


Figura 15: Esquema do sistema de absorção piloto, com coluna de 99,2 mm de diâmetro.

(1) tanque de PVC, capacidade de 20L; (2) bomba centrífuga – alimentação da fase líquida; (3) válvula de agulha; (4) válvula de globo; (5) rotâmetro, fase líquida, entrada; (6) coluna de recheio randômico; (7) placa de orifício, F. Master; (8) válvula de esfera; (9) válvula de esfera; (10) rotâmetro, fase gás, para misturar o CO_2 com a corrente de ar; (11) coluna de recheio randômico para saturação do ar; (12) ventilador centrífugo; (13) cilindro de CO_2 ; (14) válvula de esfera; (15) infravermelho, ReactIR 45m; (16) cilindro de N_2 ; (17) cilindro de N_2 líquido; (a) ponto de coleta, entrada da solução absorvedora; (b) ponto de coleta, saída da fase líquida, após processo de absorção; (c) ponto de saída do gás tratado; (d) sonda 1, ponto de coleta da fase gás entrada da coluna; (e) sonda 2, ponto para a injeção das amostras da fase líquida a ser analisada (entrada e saída).

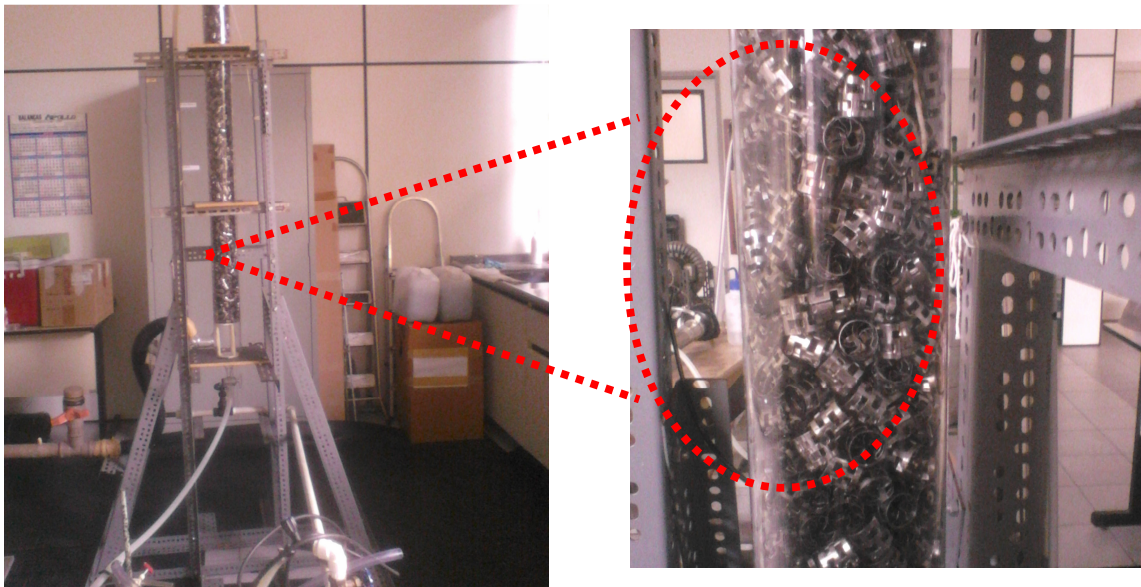


Figura 16: Coluna de absorção piloto e detalhe do leito recheado.

2.4 PROCEDIMENTO OPERACIONAL DOS SISTEMAS DE ABSORÇÃO

Os ensaios realizados, tanto na coluna com recheio BX, quanto na coluna de anéis de Pall, seguem o mesmo procedimento. A seguir tem-se o roteiro para a realização dos ensaios absorção:

- a. Preparou-se uma solução absorvedora alcalina (alcanolamina ou NaOH), cerca de 5 litros, na mesma concentração da solução absorvedora que será empregada no ensaio de absorção, para ambientar a coluna na qual será realizado o ensaio.
- b. Preparou-se uma solução absorvedora alcalina (alcanolamina ou NaOH), 20 litros, garantindo-se a concentração especificada para cada ensaio (alcanolamina - 30% em massa; NaOH - 2 M).
- c. Estabilizou-se a vazão da líquida que escoava pelo tanque e coluna. O tempo considerado para estabilização é de 20 minutos.
- d. Estabilizou-se termicamente o equipamento de infravermelho, ReactIR 45m, para monitoramento da corrente gasosa que está entrando na coluna.
- e. Estabilizada a corrente de líquido, injeta-se a corrente de ar isenta de CO₂ para ajuste da vazão de ar e coleta no analisador de infravermelho (*background*). Adotou-se por *background* o espectro do ar que deverá ser subtraído do espectro da mistura AR+CO₂, para a determinação efetiva da concentração de CO₂.
- f. Estabilizadas as vazões das fases líquida e gás e coletado o *background* da fase gás no analisador de infravermelho, iniciou-se a injeção do CO₂ gás à corrente de ar (mistura de Ar+CO₂), monitorando a concentração de CO₂ na mistura com o equipamento de infravermelho, garantiu-se uma concentração de no máximo 10% molar.
- g. O CO₂ gás adicionado à corrente de ar é proveniente de um cilindro com regulagem de pressão e vazão. O gás que saiu do cilindro sofreu o efeito de expansão e como consequência era resfriado, isto gera perturbações na quantidade de CO₂ que estava sendo agregado a corrente de ar, sendo assim para evitar esta

perturbação, o regulador de pressão é mantido à temperatura constante por meio de um soprador térmico portátil.

- h. Mediram-se as vazões das fases líquida (rotâmetro) e gás (placa de orifício).
- i. Coletou-se, em frascos de 80 mL, as amostras da fase líquida na entrada e na saída da coluna.
- j. Procedeu-se à amostragem contínua da corrente de gás, na entrada da coluna, que é enviada ao analisador.
- k. O tempo de duração do ensaio era de uma hora.
- l. Ao final do ensaio, interrompeu-se a injeção de CO₂, a circulação de líquido e o fluxo de ar.
- m. Procedeu-se a drenagem do tanque que contem a solução absorvedora.
- n. Iniciou-se a lavagem da coluna de absorção através da circulação de água. Terminada a lavagem, o leito era seco com circulação de ar.
- o. Procedeu-se o condicionamento das amostras da fase líquida para as análises químicas.

2.5 MÉTODOS ANALÍTICOS

A concentração de CO₂ na corrente de gás na entrada da coluna foi monitorada por análise num equipamento de infravermelho média, modelo ReactIR 45 m. A concentração de CO₂ na corrente de gás na saída da coluna foi determinada a partir do balanço de massa na coluna envolvendo as correntes de gás e líquido.

Analisou-se a fase líquida por meio de titulação potenciométrica, proposta por Chang (1958), em conjunto com a análise pelo ReactIR 45m. Determinando-se, assim, a concentração da solução absorvedora livre, que não reagiu com o CO₂, e a quantidade de absorvente consumida.

2.6 ANALISADOR DE INFRAVERMELHO

O espectrômetro de infravermelho, com princípio de funcionamento pela transformada de Fourier (*Fourier transform infrared spectroscopy*, FTIR), modelo ReactIR 45m, possui uma tecnologia de amostragem de interface, que permite o uso de uma sonda (sonda 1, específica para fase gás) com tecnologia de reflectância total atenuada (*attenuated total reflectance*, ATR), bem como o uso de uma fibra ótica, flexível, de iodeto de prata (AgX). Este equipamento possui também uma sonda (sonda 2, específica para a fase líquida) com tecnologia DS Dicomp (diamante), específica para monitoramento de fluxo contínuo de reações químicas. A velocidade de varredura é, em média, de 32 espectros por segundo. As informações coletadas pelas sondas são enviadas pelo espectrômetro a um computador. A manipulação dos espectros obtidos no ReactIR 45m, bem como a elaboração dos modelos de calibração e validações do modelo são efetuados através da ferramenta computacional IC QuantTM, versão 4.2.26. A Figura 17 ilustra o equipamento ora citado.

Os espectros referentes à fase gás por efeito da pressão de mistura foram impelidos e expandidos para o interior da sonda 1, modelo Multiplex IR SiComp, que está previamente evacuada e com temperatura controlada para evitar espectros de absorção com falta de intensidade adequada. Os espectros referentes à fase líquida após o término dos experimentos são injetados com uma seringa de vidro para o interior da sonda 2, modelo Multiplex Dicomp, também com temperatura controlada, ver o detalhe da sonda 2 na Figura 18.

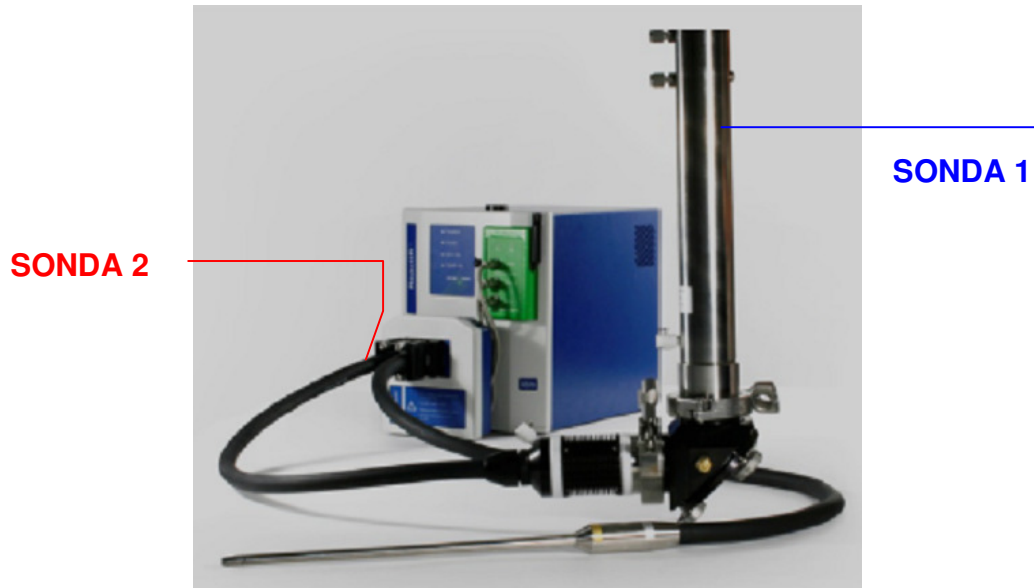


Figura 17: Analisador de infravermelho médio. Detalhe das sondas para a fase gás e fase líquida.

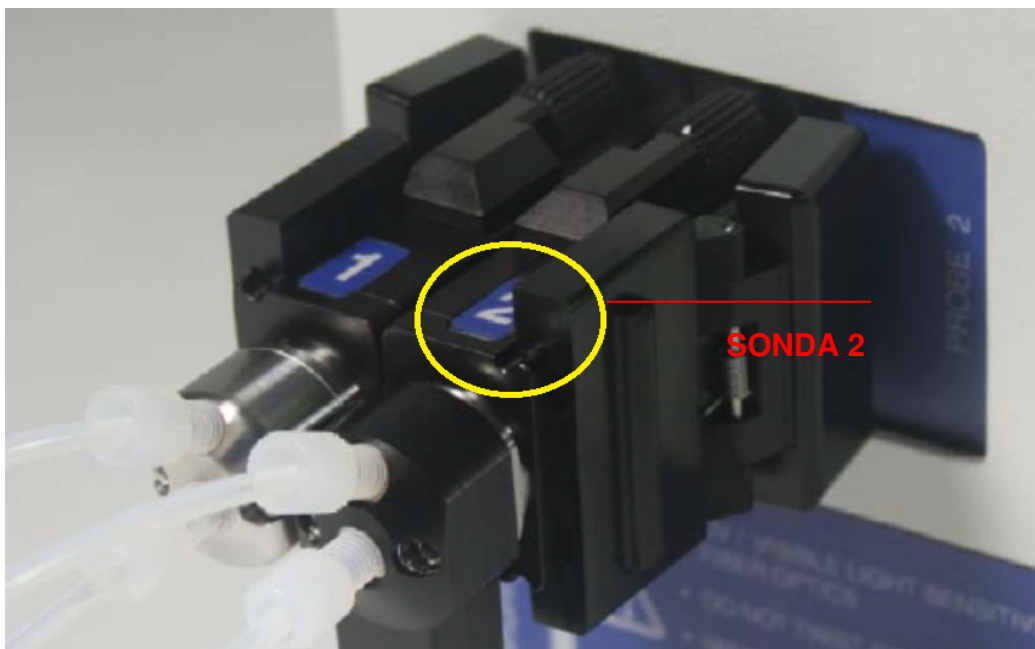


Figura 18: Analisador de infravermelho médio. Detalhe da sonda 2, específica para líquidos.

O uso deste equipamento de infravermelho pressupõe uma calibração prévia, a partir de misturas com composições bem conhecidas da substância de interesse. Com o auxílio da monitoração por infravermelho é possível quantificar os componentes

empregados no processo de absorção, esta quantificação é feita com base na Lei de Lambert-Beer, que considera uma relação linear entre a absorbância e a concentração da espécie. A calibração do sistema alcanolamina-CO₂-água é baseada na avaliação da(s) amplitude(s) do(s) pico(s) de absorbância em função do comprimento de onda, geralmente associado a uma única espécie. As concentrações químicas previstas nos modelos são determinadas com base no modelo dos mínimos quadráticos (*partial least squares*, PLS) sendo esta uma técnica bem empregada para monitoramento em tempo real. Esta técnica requer uma calibração bem definida e uma validação do conjunto de dados em uma dada pressão e temperatura (RICHNER, 2012).

2.7 CÁLCULO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA - K_{Ga}

A determinação experimental do coeficiente global de transferência de massa foi realizada através dos ensaios de absorção de CO₂ diluído em ar em diferentes soluções aquosas alcalinas (NaOH, MEA e MEA/MDEA).

Do balanço diferencial do soluto na fase gás, equacionado no item 1.1.5, tem-se a equação 1.7, que aplicada aos sistemas estudados considera-se $y^* = 0$, porque as velocidades na fase líquida são de regime rápido. Obtém-se, assim, a equação (2.1), para o cálculo de K_{Ga} a partir das vazões de gás e líquido e das concentrações de CO₂ na entrada e na saída da coluna.

$$K_G \cdot a = \frac{\tilde{V}}{A \cdot Z} \cdot \ln \left(\frac{y_{CO_2,e}}{y_{CO_2,s}} \right) \quad (2.1)$$

Lembrando que a concentração de CO₂ na saída da coluna de absorção pode ser calculada a partir do balanço de CO₂ na referida coluna, a partir do conhecimento das

concentrações e das vazões das correntes da fase líquida e gás. No entanto, na maioria dos ensaios, a diferença de concentração da fase líquida entre a entrada e saída é baixa, incorrendo-se em uma propagação de erro no cálculo do valor da concentração de saída do gás. Assim, adotou-se o procedimento de medida e cálculo em regime transiente, com a operação com reciclo total da fase líquida, de acordo com o estudo de Paiva (1999), para o caso da absorção em NaOH, como ilustrado na Figura 19. Neste trabalho, este mesmo esquema foi empregado, também, para os outros sistemas.

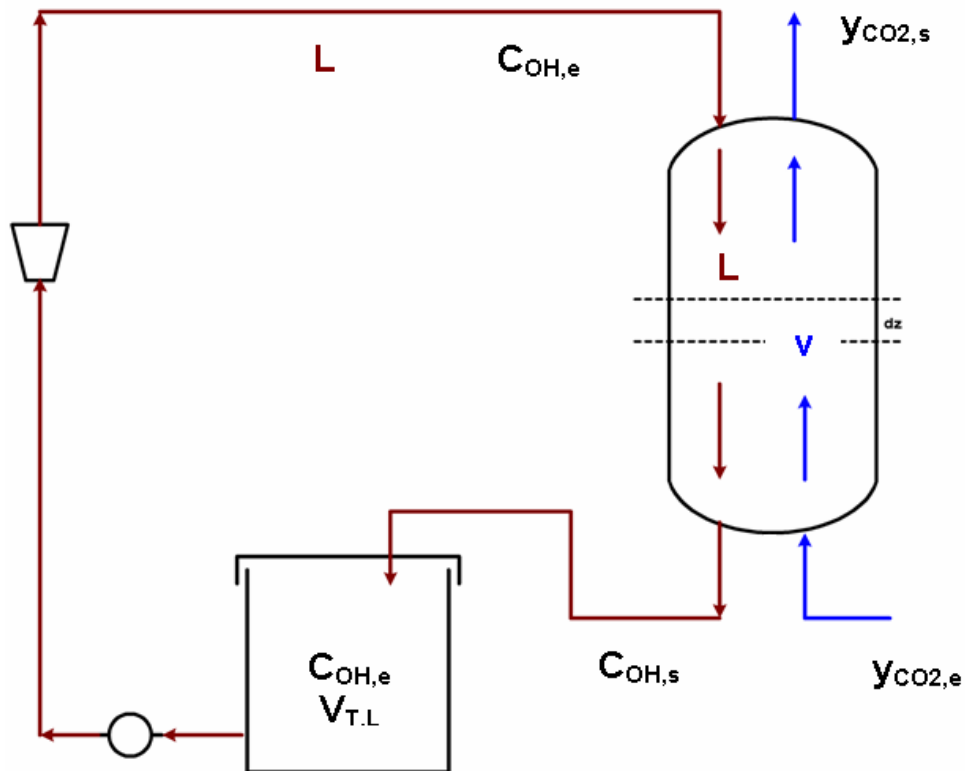
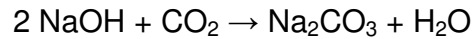


Figura 19: Representação esquemática do sistema de absorção de CO₂ em soda, adaptado de Paiva (1999).

A fase gás contendo CO₂ com concentração de 10%, diluído em ar ambiente, é alimentada numa coluna em contracorrente com uma solução aquosa de NaOH, com

concentração inicial de 2 N. Esta solução é totalmente recirculada para um tanque bem agitado.

Neste caso, tem-se, na fase líquida, a reação de neutralização do CO_2 :



No regime permanente, o balanço de massa, para um elemento de volume diferencial do leito recheado, $dV_{T,0}$, é expresso em termos molares por:

$$d(\tilde{V}y_{\text{CO}_2}) = -\frac{1}{2}d(\tilde{L}x_{\text{OH}}) \quad (2.2)$$

em que, \tilde{V} e \tilde{L} são, respectivamente, as vazões molares das correntes da fase gás e líquida, y_{CO_2} é a fração molar de CO_2 na fase gás e x_{OH} fração molar de NaOH na fase líquida.

Considerando-se um sistema diluído com um baixo *holdup*, e ainda que, a vazão de gás, a pressão e a temperatura sejam constantes ao longo do leito, tem-se:

$$\tilde{p}.V.dy_{\text{CO}_2} = \tilde{p}.u_G.A.dy_{\text{CO}_2} = \frac{1}{2}.L.dC_{\text{OH}} \quad (2.3)$$

A integração da equação (2.3) para uma altura geométrica z , num mesmo escoamento em contracorrente, fornece uma relação entre as concentrações de NaOH , C_{OH} , no seio do líquido e, de CO_2 , y_{CO_2} , no seio do gás, e as concentrações no topo do leito, $C_{\text{OH},e}$ e $y_{\text{CO}_2,s}$, como visto na Figura 19, tem-se a equação (2.4).

$$C_{OH} = \frac{2 \cdot \rho \cdot u_G \cdot A}{L} \cdot (y_{CO_2,s} - y_{CO_2}) + C_{OH,e} \quad (2.4)$$

Do balanço de massa de CO₂ para fase gasosa e do fluxo molar de CO₂ pela interface R_{CO₂}, no volume diferencial dV (= A.dZ), tem-se:

$$-\tilde{\rho} \cdot u_G \cdot A \cdot dy_{CO_2} = R_{G,CO_2} \cdot a \cdot dV = K_{G,CO_2} \cdot \tilde{\rho} \cdot (y_{CO_2} - 0) \cdot a \cdot A \cdot dZ \quad (2.5)$$

sendo o coeficiente de transferência de massa, K_G, expresso em função dos coeficientes das fases gás e líquida, de acordo com PAIVA (1999) e da relação de Henry, que fornece a condição de equilíbrio na interface, obtém-se a equação (2.6):

$$K_{G,CO_2} = \frac{1}{\frac{1}{k_{G,CO_2}} + \frac{H_{CO_2}}{RT \sqrt{D_{CO_2} \cdot k_{OH} \cdot C_{OH}}}} \quad (2.6)$$

Segundo Astarita (1970) a reação de CO₂ com NaOH pode ser considerada rápida e de pseudo-primeira ordem, satisfazendo o critério $3 < Ha < \frac{E_i}{2}$ e, substituindo as equações (2.4) e (2.6) em (2.5), tem-se:

$$-u_G \cdot dy_{CO_2} = \frac{y_{CO_2} \cdot a}{\frac{1}{k_{G,CO_2}} + \frac{H_{CO_2}}{RT \sqrt{D_{CO_2} \cdot k_{OH} \cdot \left[\frac{2 \cdot \tilde{\rho} \cdot u_G \cdot A}{L} \cdot (y_{CO_2,s} - y_{CO_2}) + C_{OH,e} \right]}}} \quad (2.7)$$

Colocando a área interfacial efetiva, a , em evidência e integrando-se a equação (2.7) para um leito recheado, de altura h , com concentração de CO_2 variando de $y_{\text{CO}_2,e}$ a $y_{\text{CO}_2,s}$, tem-se a equação (2.8):

$$\int_{y_{\text{CO}_2,e}}^{y_{\text{CO}_2,s}} \left(\frac{C_1}{y_{\text{CO}_2}} + \frac{C_2}{y_{\text{CO}_2} \sqrt{C_3 - y_{\text{CO}_2}}} \right) dy_{\text{CO}_2} \quad (2.8)$$

em que, $C_1 = \frac{u_G}{k_{G,\text{CO}_2}}$; $C_2 = \frac{H_{\text{CO}_2}}{RT} \cdot \sqrt{\frac{u_G \cdot L}{2 \cdot D_{\text{CO}_2} \cdot k_{\text{OH}} \cdot A \cdot \tilde{\rho}}}$; $C_3 = y_{\text{CO}_2,s} + C_4 \cdot C_{\text{OH},e}$ e

$$C_4 = \frac{L}{2 \cdot \tilde{\rho} \cdot u_G \cdot A}.$$

desta forma, a área interfacial efetiva a , é expressa por:

$$a = \frac{C_1}{h} \cdot \ln \left| \frac{y_{\text{CO}_2,e}}{y_{\text{CO}_2,s}} \right| + \frac{C_2}{h \cdot \sqrt{y_{\text{CO}_2,s} + C_4 C_{\text{OH},e}}} \cdot \ln \left[\frac{\left[1 + \sqrt{1 + \frac{y_{\text{CO}_2,s}}{C_4 C_{\text{OH},e}}} \right]}{\left[1 - \sqrt{1 + \frac{y_{\text{CO}_2,s}}{C_4 C_{\text{OH},e}}} \right]} \cdot \frac{\left[\sqrt{1 + \frac{(y_{\text{CO}_2,s} - y_{\text{CO}_2,e})}{C_4 C_{\text{OH},e}}} - \sqrt{1 + \frac{y_{\text{CO}_2,s}}{C_4 C_{\text{OH},e}}} \right]}{\left[\sqrt{1 + \frac{(y_{\text{CO}_2,s} - y_{\text{CO}_2,e})}{C_4 C_{\text{OH},e}}} + \sqrt{1 + \frac{y_{\text{CO}_2,s}}{C_4 C_{\text{OH},e}}} \right]} \right] \quad (2.9)$$

Admitindo-se que o tanque de circulação é perfeitamente agitado, com volume de líquido, $V_{\text{T},L}$, e densidade constantes, o balanço de massa de NaOH , no tanque de líquido, é expresso por:

$$V_{\text{T},L} \frac{dC_{\text{OH},e}}{dt} = L(C_{\text{OH},s} - C_{\text{OH},e}) \quad (2.10)$$

Com a hipótese de regime pseudo permanente, tem-se das equações (2.10) e (2.4):

$$\frac{dC_{OH,E}}{dt} = \frac{2\tilde{\rho}u_G S}{V_{o,L}} (y_{CO_2,S} - y_{CO_2,E}) \quad (2.11)$$

Para um ensaio de duração t_F , a concentração molar de NaOH no tanque varia de $C_{OH,I}$ a $C_{OH,F}$, e o balanço molar de NaOH pode ser expresso por:

$$V_L (C_{OH,I} - C_{OH,F}) = 2\tilde{\rho}u_G A (y_{CO_2,E} - \bar{y}_{CO_2,S}) t_F \quad (2.12)$$

No mesmo ensaio de duração t_F , considera-se que a concentração de CO_2 na entrada, $y_{CO_2,e}$, é mantida constante e, a concentração na saída, $y_{CO_2,s}$, varia pouco (no máximo 5%), de modo que, pode-se afirmar que a concentração determinada pela amostragem

contínua da corrente de gás na saída da coluna, corresponde a: $\bar{y}_{CO_2,s} = \frac{\int_0^F y_{CO_2} \cdot dt}{t_F}$.

Para o cálculo da área efetiva, considerando-se que a resistência da fase gasosa é geralmente inferior a 15% da resistência total ao transporte de massa e as seguintes

condições adicionais (PAIVA, 1999): $\frac{y_{CO_2,e}}{C_4} \ll 1$ e $y_{CO_2,e} < 0,1$

$$a = \frac{u_G}{hK_G'' \sqrt{C_{OH,E}}} \ln \left| \frac{y_{CO_2,E}}{\bar{y}_{CO_2,S}} \right| \quad (2.13)$$

$$\text{em que, } K_G'' = \frac{RT \sqrt{D_{CO_2} k_{OH}}}{H_{CO_2}}$$

Os valores de difusividade, solubilidade e cinéticos foram calculados a partir de correlações da literatura (DANCKWERTS, 1970).

2.8 SELEÇÃO DE VARIÁVEIS EMPREGADAS NA SIMULAÇÃO

Para o estudo de simulação, as variáveis de entrada a serem consideradas neste processo são classificadas em geral como, variáveis operacionais (vazões da fase líquida e gasosa, temperatura, pressão), variáveis de sistema (concentrações do contaminante na fase gasosa e a concentração do absorvedor na fase líquida) e variáveis geométricas para recheios estruturados (parâmetros fator imperial, fração de vazios, corrugação, área superficial, altura da dobra, base da dobra, tamanho nominal, peso, espessura, altura das camadas e ângulo de rotação) e para recheios randômicos (área superficial e fração de vazios). Foram selecionadas para o estudo as variáveis operacionais e de sistema e as variáveis geométricas foram mantidas constantes tanto, na coluna de recheio estruturado (escala de laboratório), quanto na coluna de recheio randômico.

Tanto para a coluna de escala de laboratório, quanto para a coluna em escala piloto, selecionaram as mesmas variáveis de processo e de sistema, a saber:

- a. concentrações da fase gás na entrada e na saída da coluna;
- b. vazão de gás,
- c. concentração dos absorvedores, fase líquida, na entrada e na saída;
- d. concentração do produto formado no processo de absorção com reação química, na saída,
- e. vazão de líquido;

A partir destas variáveis é possível criar uma Fotografia, Figura 20, do processo de absorção a ser estudado, que irá auxiliar na simulação. Pode se entender por Fotografia, o conjunto de resultados de modelagem, efetuado por qualquer meio de

cálculo científico que produza com fidelidade a situação operacional estudada para o método descrito de melhoria da verificação hidrodinâmica (NASSER, 2009).

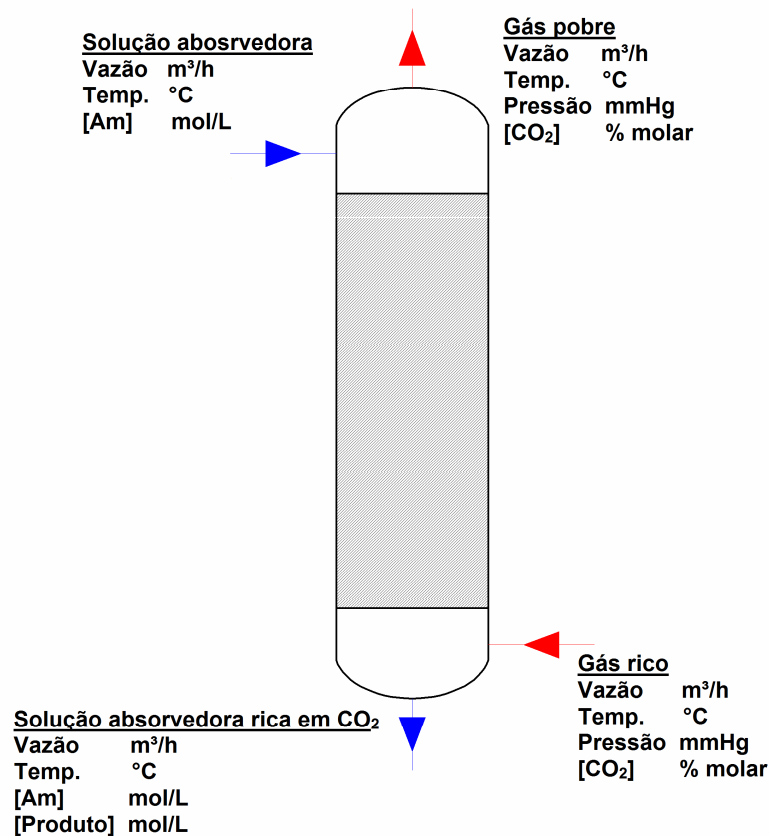


Figura 20: Variáveis selecionadas para estabelecer a Fotografia do processo.

Adaptado de Nasser (2009).

2.9 ESCOLHA DO MODELO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Para qualquer sistema, a escolha do modelo do equilíbrio líquido-vapor é extremamente importante, pois significa na correção dos desvios da idealidade, tornando a simulação mais confiável. Uma ferramenta de grande auxílio para definir qual o modelo de equilíbrio vapor-líquido indicado é a árvore de decisão (CARLSON, 1996).

Na Figura 21, apresenta-se à árvore de decisões. Para se navegar nesta árvore, se utilizam alguns passos.

- O componente empregado é Polar ou Apolar? Os componentes empregados são polares.

- O componente empregado é não eletrólito ou eletrólito? Para o sistema aqui empregado há eletrólitos (ASTARITA, 1983), o que leva a dois modelos de equilíbrio líquido-vapor, sendo estes *Electrolyte NRTL* ou Pitzer.

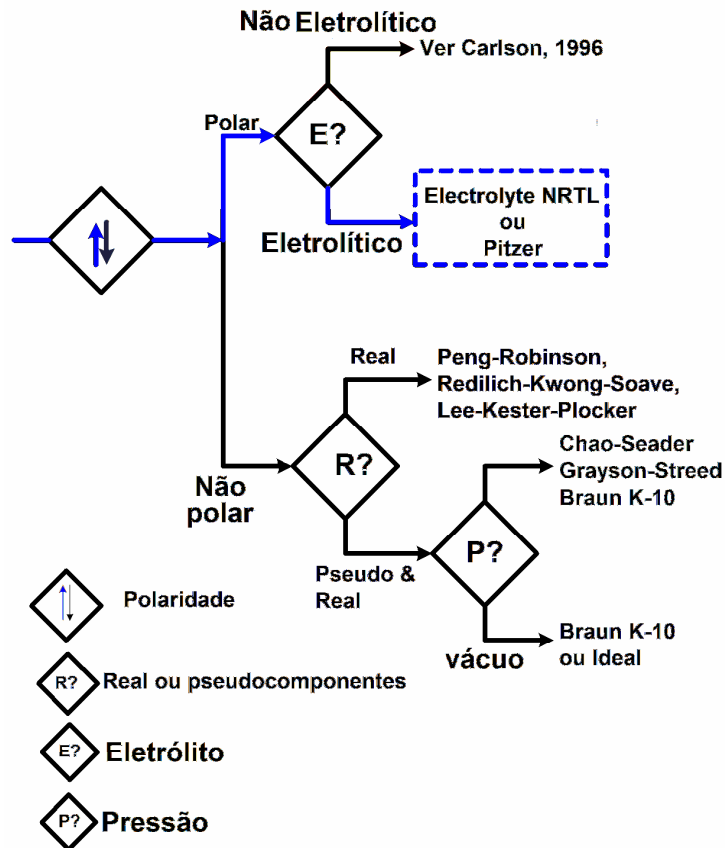


Figura 21: Árvore de decisões para seleção do modelo de equilíbrio para executar uma simulação.

Fonte: Carlson (1996)

Para o sistema amina-CO₂-água o modelo de equilíbrio vapor-líquido é o *Electrolyte NRTL* (AUSTGEN, 1989; LIU, 1999; HESSEN, 2010).

2.10 VERIFICAÇÃO HIDRODINÂMICA

Como já observado na revisão bibliográfica, o comportamento hidrodinâmico de uma coluna de absorção é caracterizado com base em duas especificações de vital

importância: o diâmetro da coluna e a altura da coluna, independente do dispositivo de contato.

Para colunas de pratos os simuladores de processo dispõem de informações suficientes, bem como todas as características geométricas necessárias para os diferentes tipos de pratos. Permitindo, assim, uma análise hidrodinâmica confiável, determinando a condição de afogamento e perda de carga.

A verificação hidrodinâmica para colunas providas de pratos no simulador Aspen é mais confiável, porque, todos os dados geométricos construtivos dos diferentes fabricantes estão armazenados em seu banco dados. Já para as colunas com recheios, as simulações com o Aspen apresentam desvios consideráveis, visto que, os fabricantes de recheios usuais Sulzer, Koch, Norton, etc, não fornecem as informações aos bancos de dados do simulador, com receio de cópia dos parâmetros de cálculo de projeto. Desta forma, para suprir esta deficiência detectada na verificação hidrodinâmica, sugere-se: partindo-se das correntes de entrada e saída da coluna, das vazões das fases gás e líquido, bem como, das propriedades físicas, das condições de equilíbrio líquido-vapor e com as fórmulas empíricas do fornecedor, como descrito em Nasser (2009), e sabendo-se que, o processo de absorção estudado é comandado pela fase gás (DANCKWERTS, 1970), calcula-se a altura de unidade de transferência, HTO_G (*height theoretical overwal gas phase*) (RENON, 1968; MCCABE, 2005).

Extraindo-se do simulador (item *profile*) o conjunto completo de dados hidráulicos de cada estágio de equilíbrio, a partir dos dados hidráulicos de cada estágio é feita adaptação nas equações empíricas do fornecedor para determinação do cálculo do HTO_G . Com este dado estima-se o número de estágios teóricos, retornando ao simulador com esta nova configuração. Repete-se esta sequência, até que as composições das saídas da simulação coincidam com os dados operacionais reais. Esta condição é a Fotografia do processo de absorção estudado. Para garantir as vantagens propostas pelo fabricante do recheio, algumas recomendações devem ser seguidas (HUMPHREY, 1997):

- A recomendação usual é de manter a capacidade máxima operacional (MOC) próxima de 70%, valores de MOC acima deste valor resultam em uma perda de

carga excessiva e abaixo indica uma baixa turbulência da fase gás, comprometendo a eficiência de transferência de massa e energia.

- O valor do fluxo de líquido deve ser igual ou maior que $10 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$, para garantir uma boa irrigação do leito.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo se fará uso da fundamentação abordada na revisão de literatura e relatada no item 1, especificamente, para o caso do processo de absorção com reação química. Assim, fazendo uso dos materiais e métodos descritos no item 2, foram desenvolvidos os experimentos e estudos, cujos resultados são aqui apresentados.

3.1 MODELOS DAS FASES GÁS E LÍQUIDA

Tomando como base o item 2.6, as curvas de calibração para análise das fases gás e líquida foram obtidos com o auxílio do IC-Quant. A regressão dos dados usados na construção das curvas fornece modelos estatísticos expressos como equações polinomiais, para cálculo das concentrações.

Para a fase gás, foram obtidas as curvas para o gás dióxido de carbono empregando cilindro com grau de calibração (99,9 %), em termos de dióxido de carbono nas concentrações 0% (apenas ar sintético), 10% de CO_2 e 90% de Ar sintético e 20% de CO_2 e 80% de Ar sintético.

Neste caso, a amostra de gás é impelida para a sonda 1, na qual tem-se efetivamente a análise, obtendo-se um espectro (Figura 22) este é armazenado no banco de dados e daí inserido na plataforma de modelagem, onde as bandas são caracterizadas por grupos funcionais, quando então, o equipamento é induzido pelo operador para calibração. Neste processo, procede-se: o ajuste da linha de base, este ajuste refere-se ao deslocamento do eixo x com relação ao espectro, de tal forma que o valor nesta posição é zero (*baseline*); escolha de pontos de referência, para que o programa

computacional estime a área de pico, que é função da concentração de CO₂ na corrente injetada. A Figura 23 apresenta a curva de calibração da fase gás.

A curva apresentada na Figura 23 pode ser representada pela equação: $\text{Predito} = 1,0011 \cdot (\text{real}) - 0,0736$. Esta equação mostra a verificação da curva de calibração obtida no PLS com coeficiente de determinação de 0,99781 e um R² de 0,99871, que, conforme critério de Codgill (2005) e Box (2005) pode ser considerado um bom ajuste.

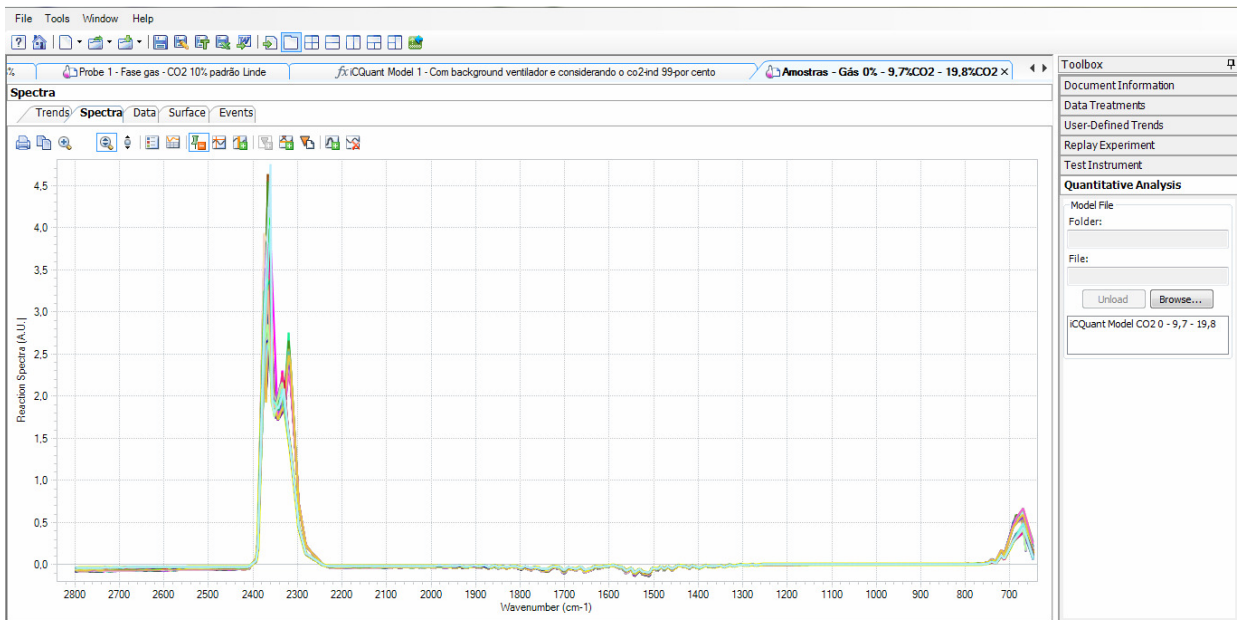


Figura 22: Espectros de CO₂ na análise em infravermelho médio empregando CO₂ nas concentrações de 10%, 20% e 99% (padrão calibração, termo do fabricante) para determinar a curva de calibração.

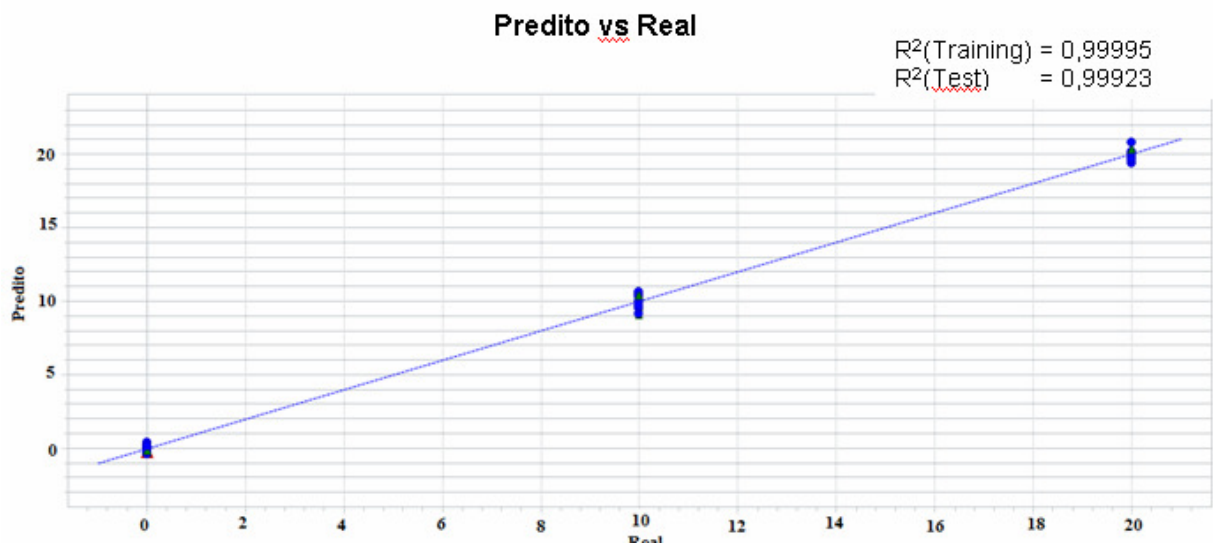


Figura 23: Curva do teor de CO₂ obtida no infravermelho médio em função do teor de CO₂ com concentrações conhecidas, na fase gás.

Na fase líquida, as curvas que representam os modelos para as soluções absorvedoras puras e para os sais de amina formados durante o processo de absorção foram obtidas partindo-se de concentrações conhecidas de soluções aquosas sintéticas.

Cada amostra foi injetada individualmente na sonda 2 e submetida ao infravermelho médio, fornecendo um espectro típico para cada “família” de amina. Na Figura 24, tem-se um exemplo do espectro da solução aquosa absorvedora de monoetanolamina (MEA) pura.

Este espectro (Figura 24) é armazenado no banco de dados e daí inserido na plataforma de modelagem, onde as bandas são caracterizadas por grupos funcionais quando então o equipamento é induzido pelo operador ao processo de calibração. Neste processo, procede-se: o ajuste da linha de base; a escolha de pontos de referência, para que o programa computacional estime a área de pico, que é função da concentração da solução absorvedora injetada. Este procedimento é executado para todas as soluções aquosas absorvedoras puras, bem como para os sais de amina. Na Figura (25) tem-se a curva de calibração da fase líquida para a solução aquosa absorvedora de MEA pura.

Na Figura (26) estão apresentados os espectros que geraram a curva de calibração para a solução aquosa absorvedora de MDEA pura e, na Figura 27), para a solução da mistura MEA-MDEA (proporção mássica 1/1).

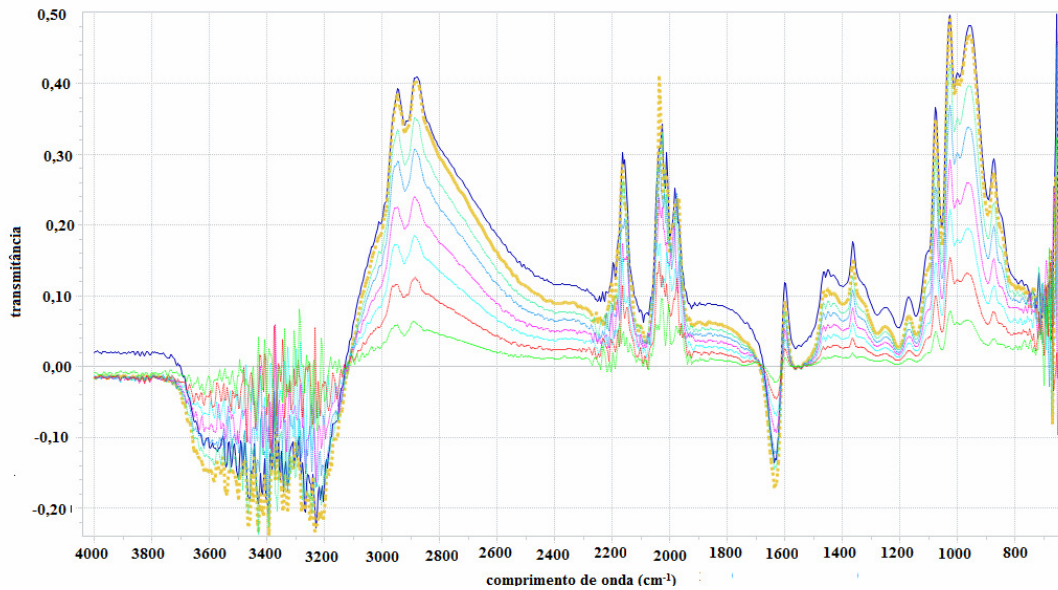


Figura 24: Espectro da solução de MEA (nas concentrações 5,10,15,20,25,30,35 e 40%) na análise em infravermelho médio empregando soluções sintéticas, para a construção da curva de calibração e do modelo estatístico.

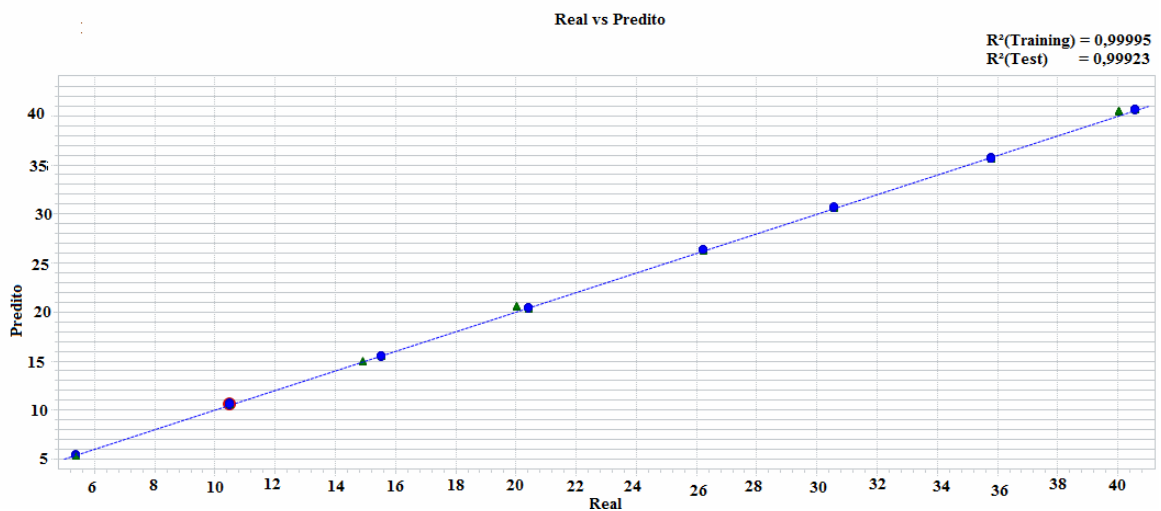


Figura 25: Curva de calibração do teor de MEA pelo infravermelho médio em função do teor de MEA em soluções sintéticas, concentrações conhecidas, na fase líquida.

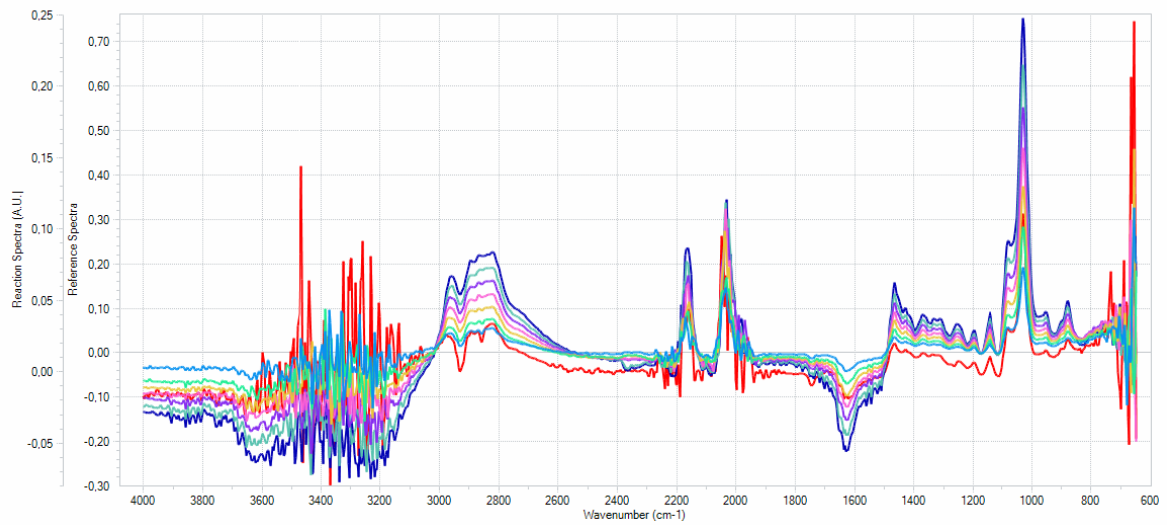


Figura 26: Espectro da solução de MDEA (nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 e 40%) na análise em infravermelho médio empregando soluções sintéticas, para a construção da curva de calibração e do modelo estatístico.

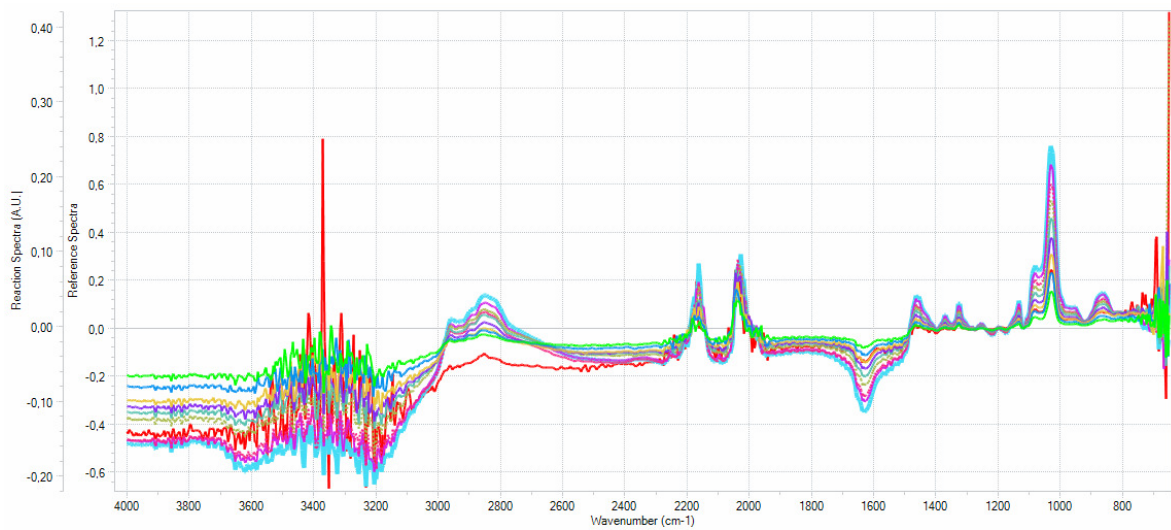


Figura 27: Espectro da mistura de MEA-MDEA (nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 30, 35 e 40%) na análise em infravermelho médio empregando soluções sintéticas para a construção da curva de calibração e do modelo estatístico.

Na Tabela 5 apresentam-se as equações das curvas de verificação da calibração obtida no PLS para as soluções absorvedoras puras e para os respectivos sais de amina, assim como os coeficientes de determinação de ajuste dos modelos.

Tabela 5: Equações que representam as curvas do modelo da fase líquida para as soluções absorvedoras puras e para soluções de sais de amina.

Equações das curvas que representam os modelos da fase líquida para as soluções absorvedoras puras	R ²	# eq.
MEA predita = 1,003 · (MEA real) – 0,0904	0,9999	(3.1)
MDEA predita = 0,999 · (MDEA real) – 0,0138	0,9999	(3.2)
Equações das curvas que representam os modelos da fase líquida para os sais de aminas		
Carb - MEA predito = 0,9589 · (Carb - MEA real) + 0,4179	0,9704	(3.3)
Carb - MDEA predito = 0,998 · (Carb - MDEA real) – 0,0198	0,9985	(3.4)

De acordo com o apresentado na Tabela 5, os modelos podem ser considerados bem ajustados devido aos elevados valores de coeficiente de determinação R² (CODGILL, 2005) e (BOX 2005).

3.2 ENSAIOS REALIZADOS NA COLUNA COM RECHEIO ESTRUTURADO

Na coluna de laboratório, com recheio estruturado, realizaram-se quatro ensaios que podem ser considerados como preliminares, todos de absorção de CO₂, diluído em ar, nas seguintes condições: a) absorção em água, sem reciclo do líquido, b) absorção em solução de NaOH, sem reciclo da solução, c) absorção em solução de NaOH, com reciclo da solução, d) absorção em solução de MEA, sem reciclo da solução.

Estes ensaios proporcionaram uma análise do sistema de absorção, considerando-se não apenas a operação da coluna, mas, também todos os procedimentos analíticos investigados. Apresentam-se na sequência a discussão de dois dos ensaios.

3.2.1 Absorção em água

Este ensaio teve como objetivo principal à avaliação de aspectos operacionais da coluna de recheio estruturado, e foi realizado nas condições operacionais indicadas na Tabela 6.

Observou-se, com este ensaio, que a absorção do dióxido de carbono em presença de água foi de $1,53 \times 10^{-3}$ mols/h, valor extremamente baixo, que corresponde a uma eficiência de absorção inferior a 5%. Este resultado corrobora aos dados apresentados por Khol e Nielsen (1997), Figura 28, em que se observa a baixa solubilidade do dióxido de carbono em água.

Tabela 6: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO₂ em água. Coluna de recheio estruturado.

Variáveis	
P (kPa)	93,5
T (°C)	26
Vazão de gás (m ³ /h)	23,7
Vazão de líquido (m ³ /h)	0,03
Y _{CO₂,e}	0,089

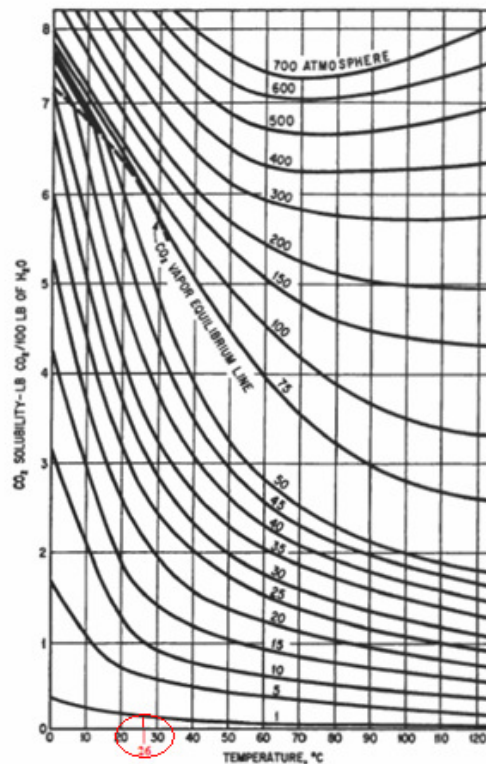


Figura 28: Solubilidade o CO₂ em água à pressão de 1 atm e acima deste valor.

Adaptado de Khol e Nielsen (1997).

3.2.2 Absorção em NaOH

O principal objetivo do estudo da absorção de CO_2 em solução de NaOH é a determinação da área específica de transferência de massa, informação de vital importância nos estudos de colunas recheadas (ASTARITA, 1983).

Realizaram-se dois ensaios de absorção em NaOH, sendo um sem reciclo da solução e outro com reciclo da solução e em condições hidrodinâmicas distintas.

Pode-se determinar o coeficiente global de transferência de massa e a área interfacial efetiva, a partir das concentrações do líquido na entrada e saída da coluna e da concentração de gás na entrada da coluna e das vazões de gás e líquido. A concentração de saída do gás foi calculada a partir do balanço de massa. No entanto, a diferença de concentração da fase líquida entre a entrada e saída é baixa, incorrendo-se em uma propagação de erro no cálculo do valor da concentração de saída do gás.

Esta situação foi observada no caso do ensaio sem recirculação. Decidiu-se, portanto, pela realização de ensaios em regime transiente, com recirculação da fase líquida, conforme discutido no item 2.7.

Na Tabela (7) estão apresentadas as condições experimentais do ensaio, e na Tabela (8), os resultados obtidos.

Tabela 7: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO_2 em água. Coluna piloto de recheio estruturado.

Variáveis	Com reciclo
P (kPa)	93,5
T (°C)	25
Vazão de gás (m^3/h)	16,0
Vazão de líquido (m^3/h)	0,042
$Y_{\text{CO}_2,e}$	0,04
$C_{\text{OH},E}$ (kmol/m^3)	0,9

Tabela 8: Condições experimentais e resultados do ensaio de absorção do CO₂ em NaOH. Coluna piloto, experimento realizado com reciclo da fase líquida.

Tempo (min)	ENTRADA		SAÍDA		K _{G.a} kmol.(h.m ³ .kPa) ⁻¹
	Líquido NaOH	Gás CO ₂	Líquido NaOH	Gás CO ₂ - balanço	
	(Frações molares)				
10	0,0161	0,0414	0,0158	0,0409	0,03
20	0,0158	0,0403	0,0136	0,0339	0,30
30	0,0136	0,0437	0,0134	0,0407	0,03
40	0,0134	0,0315	0,0121	0,0278	0,21
50	0,0121	0,0402	0,0116	0,0369	0,07
60	0,0116	0,0432	0,0111	0,0395	0,07
70	0,0111	0,0406	0,0104	0,0394	0,08

Observa-se que os valores do coeficiente global de transferência de massa, calculados a cada instante, não considerando o regime transiente, apresentam uma discrepância significativa, devido à pequena diferença entre as concentrações de líquido na entrada e saída da coluna. No entanto, o comportamento transiente é bem definido, como pode ser observado na Figura 29, que expressa as concentrações na fase líquida no tanque de circulação ao longo do ensaio. Pelo modelo transiente Equação (2.6), obtém-se um valor médio de $K_{Ga} = 0,36 \text{ kmol.}(h.m^3.kPa)^{-1}$ e uma área específica de $81 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Para torres com recheio estruturado a área interfacial específica é, numa primeira premissa, admitida como sendo igual à área de superfície do recheio (CALDAS, 1988). O recheio utilizado nesta instalação tem características similares ao recheio da Sulzer-Bx, no material de aço inox 316L, espaço vazios de 97,3% e área geométrica de $344 \text{ m}^2/\text{m}^3$, sendo assim, o valor obtido de área efetiva pode ser considerado baixo.

De fato, a observação visual do escoamento no interior do leito permitia inferir uma irrigação deficiente e baixa molhabilidade. Por tal motivo, operou-se com uma alta carga de líquido ($18.3 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$), de forma a incrementar a irrigação.

Para estudar o porquê desta baixa área específica efetiva, contactou-se o fabricante do recheio e em paralelo, usou-se o simulador, Aspen Plus, para estudar o comportamento hidrodinâmico da coluna, para um recheio estruturado similar.

Constatou-se que a montagem do recheio estava fora do padrão recomendado. E, adicionalmente, com o auxílio do simulador foi constatado que a coluna operou com uma vazão de gás excessiva, como será discutido no item 3.3.

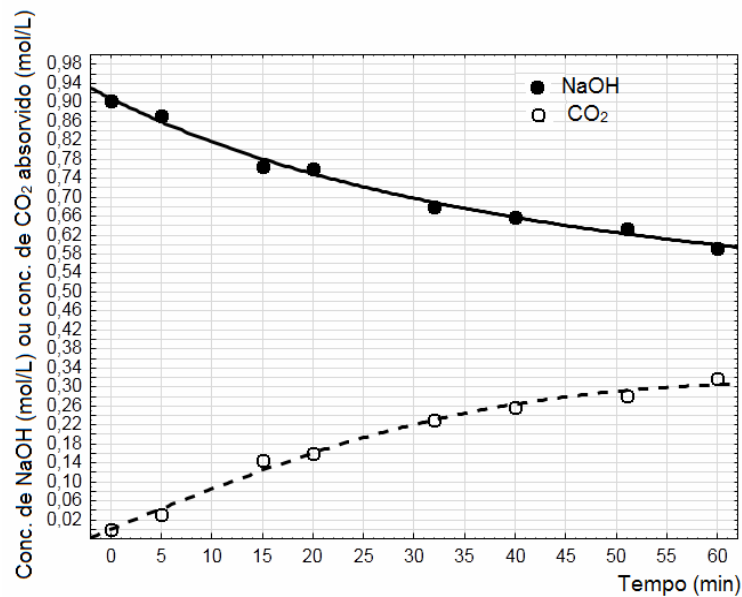


Figura 29: Comportamento do processo de absorção do CO₂ na presença de NaOH com o sistema operando com reciclo.

3.2.3 Absorção em MEA

O ensaio de absorção de CO₂ em MEA, na coluna de laboratório, foi realizado sem reciclo de solução. Verificaram-se dificuldades similares às relatadas no item 3.2.2, e também, outras decorrentes da implementação dos métodos amostragem e de análise. Sendo assim os resultados obtidos não serão apresentados.

3.3 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO EM COLUNA DE RECHEIO ESTRUTURADO

Conforme relatado no item 3.2.2, foi estudado o comportamento hidrodinâmico da coluna a partir de estudo de simulação, com base na definição da Fotografia da coluna, conforme descrito no item 2.4.

Tabela 9: Estudo da verificação hidrodinâmica na coluna de recheio estruturado empregado no processo de absorção de CO₂. Coluna 2 da tabela: resultados obtidos para o MOC pelo simulador a partir das condições experimentais na coluna. Coluna 3 da tabela: parâmetros estimados pelo simulador para a coluna experimental não afogada.

Simulação	Coluna, escala de laboratório	
	Estimativa da condição hidrodinâmica pelo simulador para condições experimentais	Estimativa dos parâmetros operacionais e do MOC para a coluna não afogada
Descrição dos	BX Interpacking	BX Interpacking
Diâmetro da coluna	5,6	5,6
Entrada da coluna		
Fase Gás		
vazão de entrada	16,02	10,98
[CO ₂] _G [%molar]	6,53	4,14
Fase Líquida		
vazão de entrada	4,20	3,18
[NaOH] [%molar]	4,07	2,19
Saída da coluna		
Topo		
[CO ₂] _G [%molar]	0,94	2,65
Fundo		
[Na ₂ CO ₃] [%molar]	1,29	0,35
Características		
N _T	2	2
Características		
MOC [%]	99,12	69,96
Δp/h [mmCA /m]	106,96	18,45
Taxa de líquido	18,27	13,83

Na Tabela 9, na coluna 2, observou-se que o sistema de absorção operou em condições extremas de vazões, com valor de MOC de 99,12%. Constatou-se também uma perda de carga por altura de recheio de 106,96 mmca, sendo o recomendado de 20 a 35 mmca e uma taxa de líquido de 18,27 m³/m².h, sendo que, industrialmente recomenda-se 10 m³/m².h. Na coluna 3, os valores obtidos para as condições operacionais seriam factíveis, porém com uma baixa absorção de CO₂.

Face às dificuldades operacionais observadas nos ensaios com a coluna de laboratório, e especificamente a necessidade de conciliar as condições hidrodinâmicas e de

transferência de massa, decidiu-se pela utilização de uma coluna de maior diâmetro, e a opção por um recheio de dimensão característica menor. Por esta razão, foi realizada a substituição por uma coluna piloto, de diâmetro interno de 99,2 mm e com leito de 1200 mm de altura, recheada com anéis de Pall, de aço, de 16 mm e área geométrica de 341 m^{-1} (fornecedor Interpacking).

3.4 SIMULAÇÃO HIDRODINÂMICA DA COLUNA PILOTO

Para a programação dos ensaios na coluna piloto, realizou-se, como etapa preliminar, a análise das condições hidrodinâmicas, como critério para a definição das vazões de gás e líquido. Para tanto, valeu-se do complemento hidrodinâmico do simulador, Aspen Plus. Informando-se as características geométricas do recheio randômico empregado e dimensões da coluna, tem-se, como resposta, a máxima capacidade operacional, expressa em porcentagem (MOC), a perda de carga no leito, perda de carga por unidade de altura do leito de recheio, tempo de residência da fase líquida no leito. Para confirmar a verificação hidrodinâmica obtido no Aspen Plus, parte-se dos dados hidráulicos obtidos no simulador, disponíveis para ambas as fases e com o auxílio de outros métodos publicados em centros de referência (FRI, 1996 apud NASSER, 2009), ou com o auxílio de correlações empíricas do fornecedor (RIEMER, 2007 apud NASSER, 2009).

A validação hidrodinâmica foi realizada previamente para cada ensaio realizado na coluna piloto de diâmetro interno 99,2 mm. A Tabela 10 apresenta o resumo das condições hidrodinâmicas esperadas para a execução dos ensaios de absorção do CO_2 em presença de NaOH, MEA e da mistura MEA-MDEA, que foram realizados na coluna com 99,2 mm de diâmetro interno.

Com os valores definidos na verificação hidrodinâmica garante-se a condição de operação ótima para a nova coluna empregada, neste contexto.

Tabela 10: Resumo do estudo da verificação hidrodinâmica na coluna de absorção piloto (anéis de Pall). Condições operacionais pré definidas com o auxílio do simulador para realização dos ensaios de absorção.

	NaOH	MEA	Mistura MEA-MDEA
Descrição dos internos	Anéis de Pall, Interpacking		
Diâmetro de coluna [mm]	99,2		
Entrada da coluna			
Fase Gás			
Vazão de entrada [m ³ /h]	29,13	30,56	30,56
[CO ₂] _G [% molar]	0,10	0,10	0,10
Fase líquida			
Vazão de entrada [m ³ /h]	0,26	0,19	0,19
[sol. absorvedora] [% molar]	2	25	15 MEA-15 MDEA
Saída da coluna			
Topo			
[CO ₂] _G [% molar]	-	-	-
Fundo			
[sol-absorvedora] [% molar]	0,0286	0,2000	-
Número de estágios de equilíbrio	3	3	3
Características Hidrodinâmicas			
MOC [%]	69,07	66,43	64,49
$\Delta p/h$ [mmca/m]	43,40	42,2	51,59
Liquid rate [m ³ /m ² .h]	34,08	25,62	26,16

3.5 ENSAIOS NA COLUNA PILOTO

Tomando como base os resultados definidos na simulação hidrodinâmica apresentados na Tabela 10, foram realizados os ensaios experimentais apresentados no item 3.5.1.

3.5.1 Absorção de CO₂ em solução de NaOH

O objetivo do primeiro ensaio foi a determinação da área efetiva de transferência de massa da coluna piloto. Na Tabela 11 estão apresentadas às condições experimentais do ensaio, e na Tabela 12, os resultados obtidos.

Determinou-se o coeficiente global de transferência de massa e a área interfacial efetiva, a partir das concentrações do líquido na entrada e saída da coluna e da concentração de gás na entrada da coluna. A concentração de saída do gás foi calculada a partir do balanço de massa. Da mesma forma que observado na coluna de laboratório, a diferença de concentração da fase líquida foi baixa, incorrendo-se em uma propagação de erro no cálculo do valor da concentração de saída do gás. Também, verificaram-se alguns problemas na determinação analítica, para as últimas amostras, a partir do instante 40 minutos.

Assim sendo, adotou-se o mesmo procedimento de medida e cálculo em regime transiente, adotado no item 3.3.2, com a operação com reciclo total da fase líquida, para o intervalo de tempo de 0 a 30 minutos. Os resultados obtidos para coeficiente global de transferência de massa médio e a área interfacial efetiva estão apresentados na Tabela 13.

Sendo o valor da área interfacial efetiva função das vazões de gás e líquido e das propriedades do sistema, considera-se o valor obtido como uma referência do desempenho do recheio. Deve-se frisar este ponto, pois para outros sistemas como soluções de MEA e MDEA, mesmo para as mesmas vazões, as áreas interfaciais são diferentes, em decorrência das diferentes propriedades físicas (viscosidade, densidade e tensão superficial) e características (molhabilidade do recheio).

Tabela 11: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO₂ em NaOH. Coluna piloto, experimento realizado com a fase líquida em reciclo.

Variáveis	
P (kPa)	93,5
T (°C)	30
V _L (L)	20
Vazão de gás (m ³ /h)	29,6
Vazão de líquido (m ³ /h)	0,24
Y _{CO₂,e}	0,0653
C _{OH,i} (kmol/m ³)	2,37
ΔP (mmCA)	51
MOC (%)	68

Tabela 12: Condições experimentais e resultados do ensaio de absorção do CO₂ em NaOH. Coluna piloto, experimento realizado com a fase líquida em reciclo.

Tempo (min)	ENTRADA		SAÍDA		K _G .a kmol.(h.m ³ .kPa) ⁻¹
	Líquido NaOH	Gás CO ₂	Líquido NaOH	Gás CO ₂ - balanço	
(Frações molares)					
0	0,0407				
10	0,0328	0,0653	0,0294	0,0444	0,47
20	0,0260	0,0653	0,0227	0,0453	0,45
30	0,0204	0,0578	0,0173	0,0388	0,49
40	0,0156	0,0447	0,0120	0,0208	0,97
50	0,0136	0,0397	0,0084	0,0065	2,44
60	0,0147	0,0271	0,0010	(-0,0536)	-
70	0,0138	0,0386	0,0029	(-0,0489)	-

Tabela 13: Coeficiente global de transferência de massa médio e a área interfacial efetiva. Coluna piloto, experimento realizado com a fase líquida em reciclo.

Variáveis		
K _G .a	[kmol.(h.m ³ .kPa) ⁻¹]	0,47
a	[m ² /m ³]	132

O comportamento do processo de absorção do CO₂ em NaOH em função do tempo, pode ser observado na Figura 30, que expressa as concentrações no tanque de circulação em função do tempo. Observa-se, que a taxa de consumo de NaOH decresce com o tempo, devido à queda na concentração de NaOH, como é de se prever, pois a cinética da reação é proporcional à (C_{OH})^{1/2}.

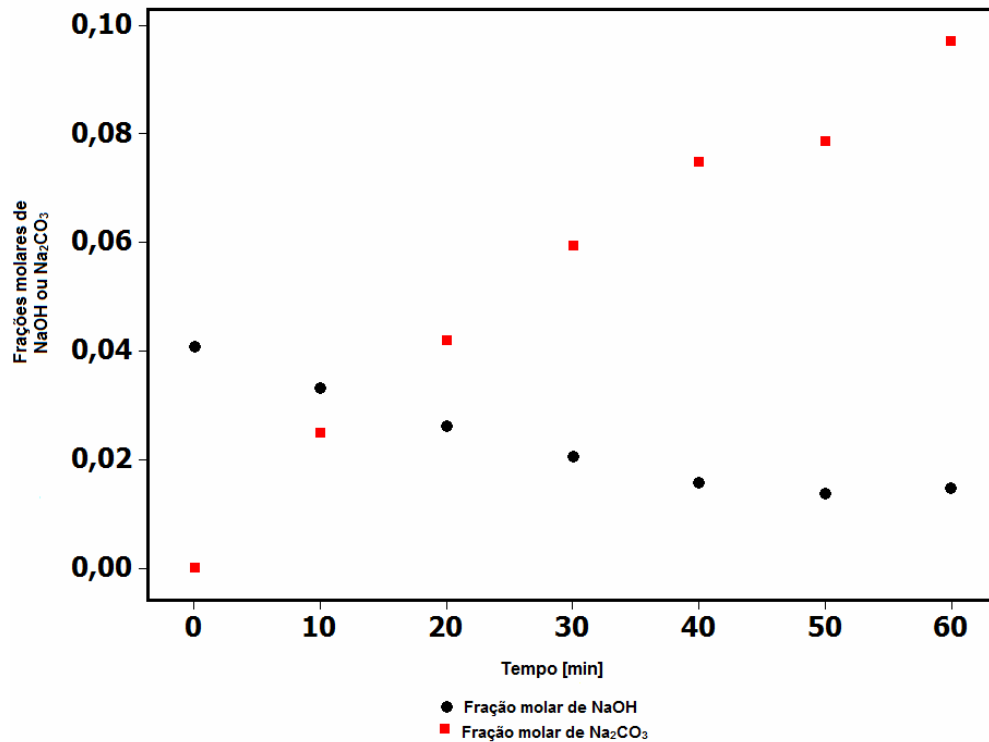


Figura 30: Comportamento do processo de absorção de CO₂ em presença de NaOH com o sistema operando em reciclo.

3.5.2 Absorção de CO₂ em solução de MEA

Neste ensaio foi avaliado o desempenho da solução absorvedora no processo de absorção de CO₂ em MEA, com reciclo do líquido. Na Tabela 14 estão apresentadas às condições experimentais do ensaio, e na Tabela 15, os resultados experimentais obtidos.

Observa-se que apesar do sistema de resfriamento do tanque de líquido, a temperatura de operação foi relativamente alta, devido ao comportamento fortemente exotérmico da reação do CO₂ com a MEA.

Determinou-se o coeficiente global de transferência de massa a partir das concentrações do líquido na entrada e saída da coluna e da concentração de gás na entrada da coluna. A concentração de saída do gás foi calculada a partir do balanço de massa. Assim como no caso da absorção em NaOH, tem-se o problema da propagação do erro de análise na fase líquida, assim os valores de K_{Ga}, apresentados

na Tabela 15, são apenas indicativos. No entanto, pode-se inferir a dependência com a quantidade de CO₂ presente na fase líquida (na forma de carbamato).

Adotou-se, também, o procedimento de cálculo em regime transiente, com a operação com reciclo total da fase líquida. O resultado obtido para coeficiente global de transferência de massa médio, calculado dessa forma, K_{Ga} , calculado dessa forma, está apresentado na Tabela 16

O comportamento do processo de absorção do CO₂ em MEA em função do tempo pode ser observado na Figura 31, que expressa as concentrações de MEA e carbamato no tanque de circulação, em função do tempo. Nesta figura, também está a comparação dos valores obtidos experimentalmente em relação ao previsto pelo simulador, e verifica-se o bom ajuste dos dados.

Tabela 14: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO₂ em MEA. Coluna piloto, experimento realizado com a fase líquida em reciclo.

Variáveis	
P (kPa)	93,5
T (°C)	32
V _L (L)	20
Vazão de gás (m ³ /h)	30,4
Vazão de líquido (m ³ /h)	0,22
Y _{CO₂,e}	0,098
C _{MEA,i} (kmol/m ³)	4,61
ΔP (mmCA)	54
MOC (%)	67

Tabela 15: Balanço de massa da fase líquida no processo de absorção do CO₂ em MEA. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo.

Tempo (min)	ENTRADA		SAÍDA		K _{G.a} kmol.(h.m ³ .kPa) ⁻¹
	líquido MEA	gás CO ₂	líquido MEA	Gás CO ₂ - balanço	
(Frações molares)					
0	0,0869	0,1020	0,0823	0,0576	0,66
10	0,0823	0,0960	0,0785	0,0576	0,59
20	0,0770	0,0930	0,0737	0,0638	0,44
30	0,0722	0,1027	0,0689	0,0738	0,38
40	0,0682	0,1011	0,0651	0,0738	0,36
50	0,0647	0,1031	0,0621	0,0818	0,27
60	0,0617	0,0909	0,0595	0,0688	0,33

Tabela 16: Coeficiente global de transferência de massa. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.

Variáveis		
K _{G.a}	kmol.(h.m ³ .kPa) ⁻¹	0,28

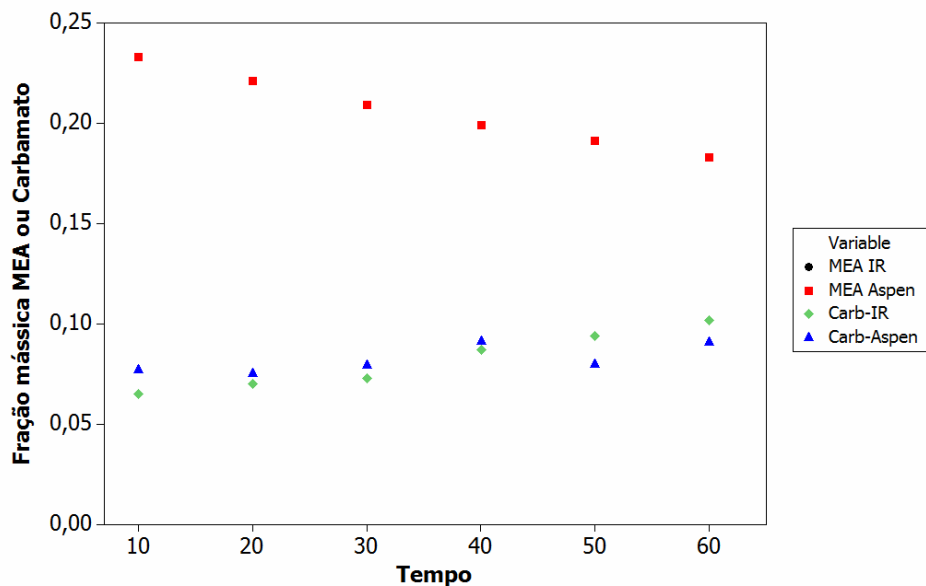


Figura 31: Comportamento do processo de absorção de CO₂ em presença de MEA com o sistema operando em reciclo.

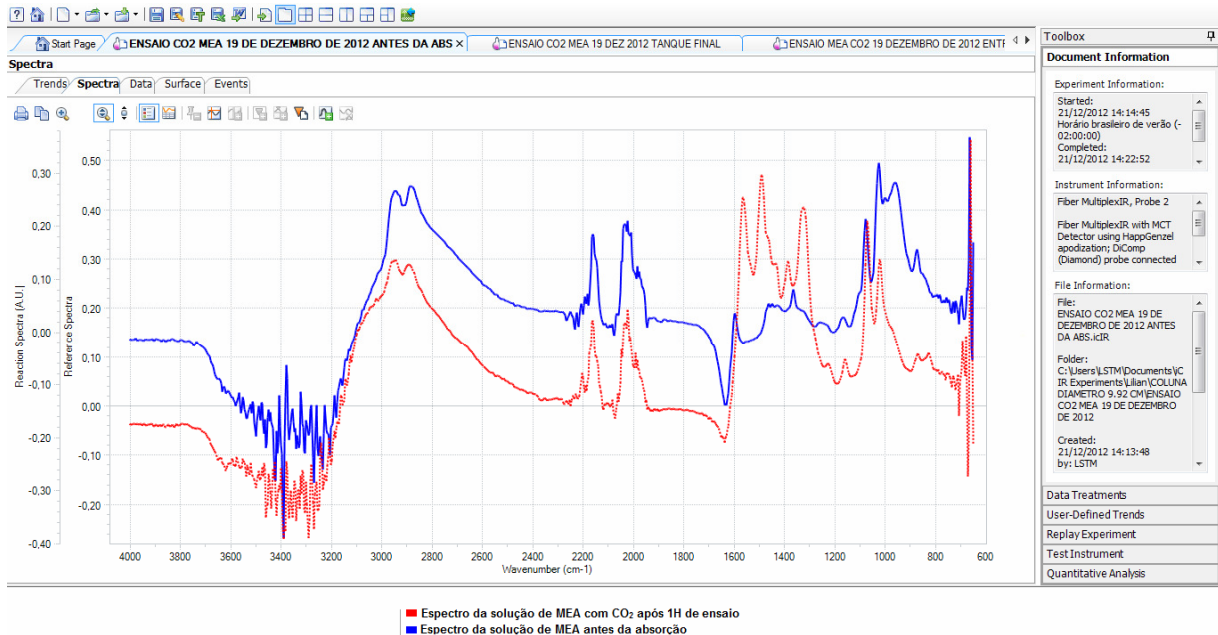


Figura 32: Apresentação da condição inicial e final, após 1 hora de ensaio do processo de absorção de CO_2 em presença de MEA. O espectro em azul representa a solução diluída de MEA antes da absorção. O espectro em vermelho representa a formação do carbamato.

Na Tabela 17 apresentam-se os resultados obtidos pela simulação em Aspen, considerando-se que cada instante especificado corresponde a uma condição de regime permanente, com as condições de entrada das correntes de gás e líquido especificadas. Os valores do coeficiente global, K_{GA} , apresentados na Tabela 17, não foram calculados explicitamente pelo simulador, mas calculados a partir dos valores das concentrações obtidas da simulação.

A diferença observada para o valor de K_{GA} experimental em relação ao obtidos a partir dos dados simulados é significativa. Uma possibilidade para explicar tal diferença, pode estar associada à especificação da área de transferência de massa no simulador e a real, condição do ensaio. Outro ponto importante é a influência da temperatura, que afeta parâmetros hidrodinâmicos, termodinâmicos, cinéticos e difusivos. No caso dos ensaios em laboratório, a condição é praticamente isotérmica, a variação da temperatura do líquido entre a entrada e saída foi, em média, de apenas $1,1 = 32,3 - 31,2$, enquanto que na simulação, onde considera-se coluna adiabática, a variação de

temperatura é maior, como pode ser observado na Tabela 18. Dados obtidos por Setameteekul (2008) indicam um aumento significativo do K_{Ga} com a temperatura, principalmente para soluções de MEA com pouco CO_2 incorporado (carbamato).

O efeito da quantidade de CO_2 presente na fase líquida (na forma de carbamato) no K_{Ga} pode ser observado nos resultados experimentais e simulados. Nota-se uma diminuição do K_{Ga} com o aumento da quantidade de CO_2 presente na fase líquida, isto pode também ser observado pela taxa de consumo de MEA, ilustrada pela curva da Figura 31. Trata-se de um comportamento muito observado na literatura (Aroonvilas (2004) e Setameteekul (2008)).

Tabela 17: Condições experimentais e resultados obtidos por simulação no Aspen. Ensaio de absorção do CO_2 em MEA. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.

Tempo (min)	ENTRADA		SAÍDA		$K_{G.a}$ $kmol.(h.m^3.kPa)^{-1}$
	líquido MEA	gás CO_2	líquido MEA	Gás CO_2	
(Frações molares)					
0	0,0869	0,1020	0,0823	0,0549	0,72
10	0,0823	0,0960	0,0718	0,0519	0,71
20	0,0770	0,0930	0,0663	0,0520	0,68
30	0,0722	0,1027	0,0607	0,0583	0,66
40	0,0682	0,1011	0,0571	0,0576	0,65
50	0,0647	0,1031	0,0527	0,0605	0,62
60	0,0617	0,0909	0,0527	0,0522	0,64

Tabela 18: Temperaturas das correntes de entrada e saída obtidas por simulação no Aspen. Ensaio de absorção do CO_2 em MEA – Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.

Tempo (min)	ENTRADA		SAÍDA	
	Líquido	Gás	Líquido	Gás
Temperatura (C)				
0	31,2	25,7	36,4	33,7
10	31,2	25,7	36,0	33,5
20	31,2	25,7	36,0	33,7
30	31,2	25,7	36,5	33,9
40	31,2	25,7	36,3	33,8
50	31,2	25,7	36,6	34,1
60	31,2	25,7	35,3	33,3

Os espectros obtidos no ReactIR 45m, estão apresentados na Figura 32, na qual observa-se a formação do carbamato após 1 hora de ensaio. O espectro de cor azul representa a solução de MEA antes do processo de absorção do CO₂ e o espectro em vermelho representa a solução depois de uma hora de ensaio, com a formação do carbamato.

3.5.3 Absorção de CO₂ em solução de aminas (MEA+MDEA)

Estes ensaios tiveram como objetivo avaliar o desempenho de soluções absorvedoras com a mistura de MEA e MDEA. Misturas a base de MDEA tem sido estudadas, principalmente, nos últimos anos. O emprego destas misturas tem como vantagem à redução do custo energético na etapa de recuperação do solvente. (SETAMETEEKUL , 2008).

Realizaram-se 3 ensaios de absorção de CO₂, com reciclo do líquido, variando-se a proporção da mistura MEA/MDEA.

Os procedimentos operacionais e de cálculo foram os mesmos adotados para os ensaios apresentados nos itens 3.4.1 e 3.4.2. No entanto, especificamente, as análises da solução absorvente demandaram procedimentos diferentes. As concentrações de CO₂ fixados na fase líquida foram determinadas por titulação potenciométrica. Não foi possível a determinação quantitativa específica de: MEA, MDEA, carbamatos, carbonatos e bicarbonatos. As análises por infravermelho foram consideradas apenas como procedimento semi quantitativo para a determinação de carbamato.

Na Tabela 19 estão apresentados às condições experimentais do ensaio de absorção de CO₂, em mistura contendo 15% MEA e 15% MDEA, em massa. Apresentam-se na Tabela 20 os resultados experimentais obtidos e os calculados, e na Tabela 21 tem-se o coeficiente global de transferência de massa, para a absorção do CO₂ na mistura de 15% MEA e 15% MDEA.

Tabela 19: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO₂ em MEA 15%/ MDEA 15 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo.

Variáveis	
P (kPa)	93,5
T (°C)	28
V _L (L)	20
Vazão de gás (m ³ /h)	30,5
Vazão de líquido (m ³ /h)	0,144
Y _{CO₂,e}	0,1004
C _{MEA,i} (kmol/m ³)	2,49
C _{MDEA,i} (kmol/m ³)	1,31
% em massa	MEA 15%/ MDEA 15 %
ΔP (mmCA)	52
MOC (%)	69

Tabela 20: Condições experimentais e resultados do ensaio de absorção do CO₂ em MEA 15% - MDEA 15 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.

Tempo (min)	ENTRADA		SAÍDA		K _{G.a} kmol.(h.m ³ .kPa) ⁻¹
	líquido carga de CO ₂ kmol/m ³	gás CO ₂ fração molar molar	líquido carga de CO ₂ kmol/m ³	gás CO ₂ - balanço fração molar	
0					
10	0,567	0,1042	0,803	0,0932	0,07
20	0,603	0,1130	0,774	0,0812	0,08
30	0,557	0,1200	0,774	0,0851	0,09
40	0,817	0,0910	0,967	0,0908	0,08
51	0,766	0,0790	0,881	0,0741	0,08
61	0,786	0,0890	1,160	0,0607	0,09

Tabela 21: Coeficiente global de transferência de massa absorção do CO₂ em MEA 15%-MDEA 15 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.

Variáveis	
K _{G.a} kmol.(h.m ³ .kPa) ⁻¹	0,08

O comportamento do processo de absorção do CO_2 em MEA 15%-MDEA 15 % MEA, em função do tempo, é observado na Figura 33, que expressa as concentrações de MEA-MDEA, e concentrações estimadas de carbamato no tanque de circulação, em função do tempo. O espectros obtidos no ReactIR 45m, para amostras do tanque em função do tempo (10 em 10 minutos) estão apresentados na Figura 34.

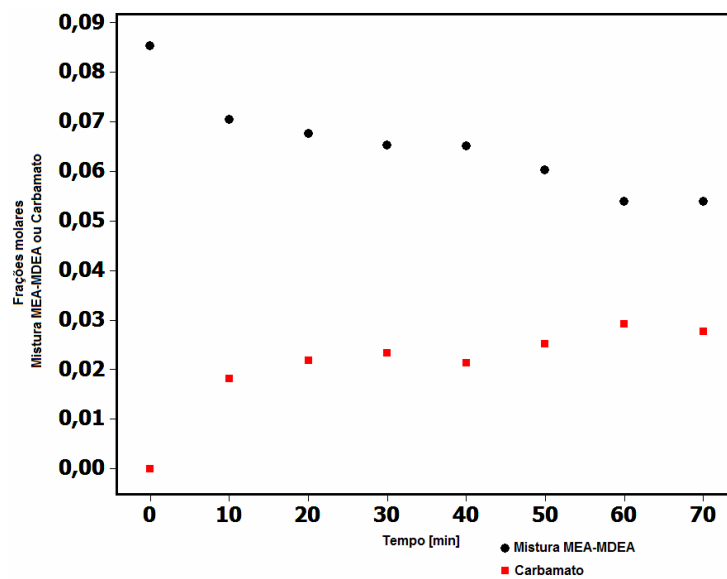


Figura 33: Concentração da solução líquida no tanque de circulação - Absorção de CO_2 em solução MEA 15%-MDEA 15%, com o sistema operando em reciclo. Ensaio 06 de fevereiro 2013.

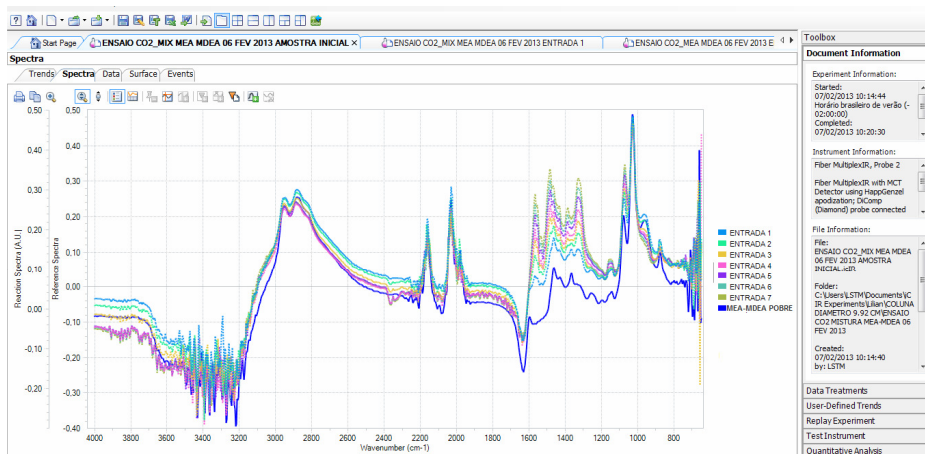


Figura 34: Concentrações das soluções líquidas no tanque de alimentação do processo de absorção de CO_2 em solução MEA 15%-MDEA 15%.

Na Tabela 22 estão apresentadas as condições experimentais do ensaio de absorção de CO₂, em mistura 25% MEA e 5% MDEA, em massa. Apresentam-se, na Tabela 23, os resultados experimentais obtidos e os calculados, e na Tabela 24 tem-se o K_{G.a} para a absorção de CO₂ na mistura 25% MEA e 5% MDEA.

Tabela 22: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO₂ em MEA 25 %-MDEA 5 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo.

Variáveis	
P (kPa)	93,5
T (°C)	28
V _L (L)	20
Vazão de gás (m ³ /h)	30,3
Vazão de líquido (m ³ /h)	0,144
Y _{CO₂,e}	0,0928
C _{MEA,i} (kmol/m ³)	4,37
C _{MDEA,i} (kmol/m ³)	0,79
% em massa	MEA 25%/ MDEA 5 %
ΔP (mmCA)	52
MOC (%)	69

Tabela 23: Condições experimentais e resultados do ensaio de absorção do CO₂ em MEA 25 % - MDEA 5 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.

Tempo (min)	ENTRADA		SAÍDA		K _{G.a} kmol.(h.m ³ .kPa) ⁻¹
	líquido carga de CO ₂	gás CO ₂	líquido carga de CO ₂	gás CO ₂ - balanço	
	kmol/m ³ molar	fração molar	kmol/m ³	fração	
10	0,15	0,0987	0,34	0,0808	1,37
20	0,29	0,0918	0,43	0,0668	0,43
30	0,58	0,0908	0,67	0,0839	1,02
40	0,52	0,0948	0,64	0,0811	0,16
50	0,80	0,0956	0,88	0,0867	0,28
60	0,90	0,0950	1,06	0,0767	0,24

Tabela 24: Coeficiente global de transferência de massa absorção do CO₂ em MEA 25%-MDEA 5 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido

Variáveis		
$K_G \cdot a$	$\text{kmol} \cdot (\text{h} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kPa})^{-1}$	0,18

O comportamento do processo de absorção do CO₂ em MEA 25%-MDEA 5 % MEA, após 1 hora de ensaio é apresentado na Figura (35), sendo a curva na cor azul a mistura absorvedora antes do processo de absorção e a curva em vermelho a mistura rica em CO₂ após o processo de absorção com reação química. O espectros obtidos no ReactIR 45m, para amostras do tanque em função do tempo (10 em 10 minutos) estão apresentados na Figura (36).

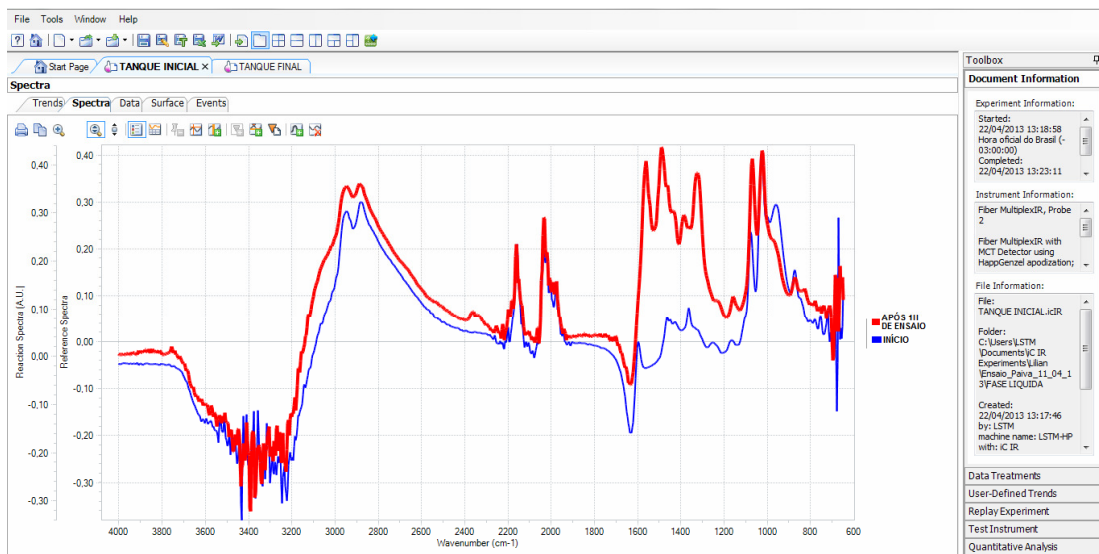


Figura 35: Apresentação da condição inicial e final, após 1 hora de ensaio do processo de absorção de CO₂ em presença de MEA. O espectro em azul representa a solução diluída da mistura MEA-MDEA antes da absorção do CO₂. O espectro em vermelho representa a formação do carbamato.

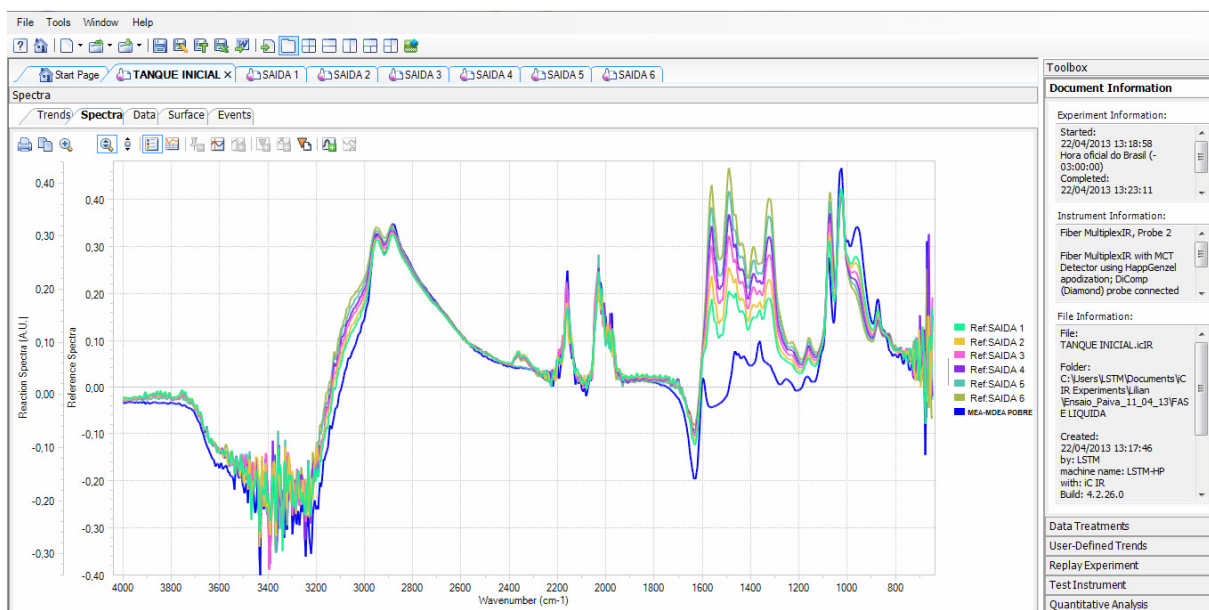


Figura 36: Evolução do ensaio de absorção de CO₂ em presença de MEA-MDEA, ilustrando a formação do carbamato. O espectro em cor azul representa a solução de amina antes do processo de absorção. As demais apresentam o crescimento do carbamato.

Apresentam-se, na Tabela 25, as condições experimentais do segundo ensaio de absorção de CO₂, em mistura 20% MEA e 10% MDEA, em massa, e, na Tabela 26, os resultados experimentais obtidos e os calculados. O resultado obtido para coeficiente global de transferência de massa médio, K_{GA} , está apresentado na Tabela 27.

Tabela 25: Condições experimentais do ensaio de absorção do CO₂ em MEA 20 %-MDEA 10 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo.

Variáveis	
P (kPa)	93,5
T (°C)	26
V _L (L)	20
Vazão de gás (m ³ /h)	31,5
Vazão de líquido (m ³ /h)	0,144
Y _{CO₂,e}	0,0906
C _{MEA,i} (kmol/m ³)	2,78
C _{MDEA,i} (kmol/m ³)	1,43
% em massa	MEA 20%/ MDEA 10 %
ΔP (mmCA)	52
MOC (%)	69

Tabela 26: Condições experimentais e resultados do ensaio de absorção do CO₂ em MEA 20% - MDEA 10 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.

Tempo (min)	ENTRADA		SAÍDA		K _{G.a} kmol.(h.m ³ .kPa) ⁻¹
	líquido carga de CO ₂	gás CO ₂	líquido carga de CO ₂	gás CO ₂ - balanço	
	kmol/m ³	fração molar	kmol/m ³	fração molar	
0	0,0				
10	0,168	0,0967	0,213	0,0932	0,05
20	0,318	0,0953	0,455	0,0812	0,20
30	0,488	0,0952	0,583	0,0851	0,14
40	0,578	0,0919	0,598	0,0908	0,02
51	0,641	0,0868	0,754	0,0741	0,20
61	0,711	0,0872	0,961	0,0607	0,46
71	0,891	0,0861	1,107	0,0627	0,40
81	0,916	0,0856	1,116	0,0631	0,38

Tabela 27: Coeficiente global de transferência de massa absorção do CO₂ em MEA 20%/ MDEA 10 %. Coluna piloto com experimento realizado em reciclo do líquido.

Variáveis		
K _{G.a}	kmol.(h.m ³ .kPa) ⁻¹	0,13

O comportamento do processo de absorção do CO₂ em MEA 20%/ MDEA 10 % MEA, em função do tempo, pode ser observado na Figura 37, que expressa as concentrações de MEA/MDEA e concentrações estimadas de carbamato no tanque de circulação, em função do tempo. O espectros obtidos no ReactIR 45m para amostras do tanque em função do tempo (10 em 10 minutos) estão apresentados na Figura 38.

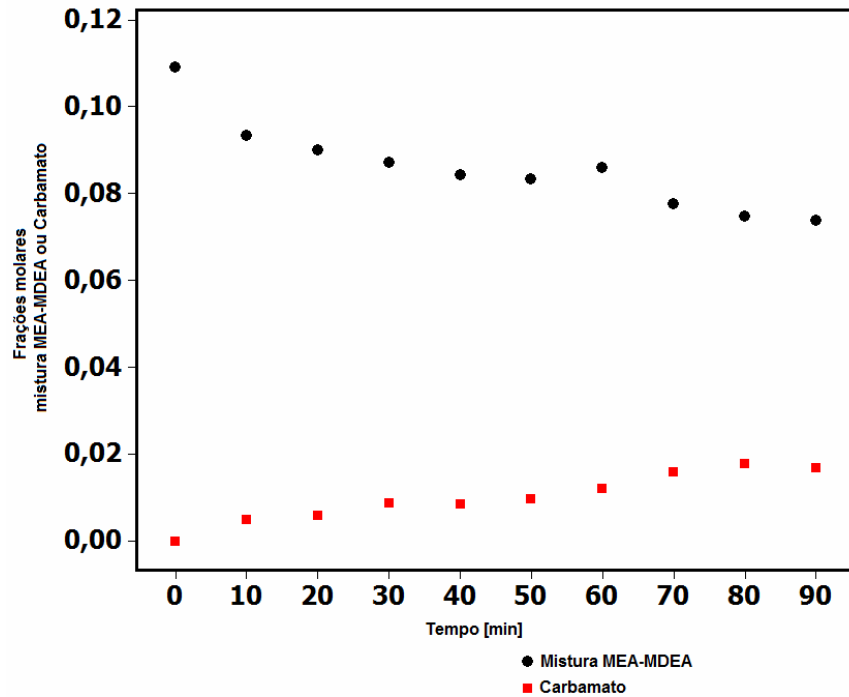


Figura 37: Concentração da solução líquida no tanque de circulação. Absorção de CO_2 em solução MEA 20%-MDEA 10%, com o sistema operando em reciclo. Ensaio 26 de abril 2013.

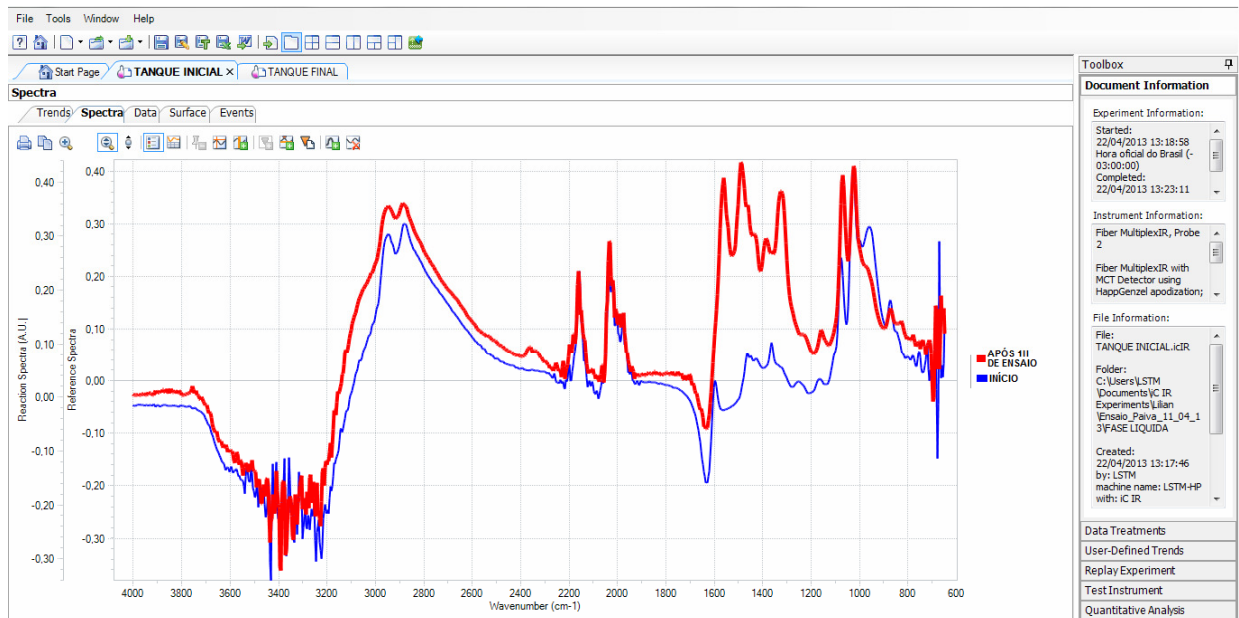


Figura 38: Apresentação da condição inicial e final, após 1 hora de ensaio do processo de absorção de CO_2 em solução, MEA 20%-MDEA 10%. O espectro em azul representa a solução inicial diluída antes da absorção. O espectro em vermelho representa o residual de MEA/MDEA e a formação do carbamato.

Apresenta-se na Figura 39 o comportamento do processo de transferência de massa, expresso em termos de K_{Ga} , em função da proporção molar MEA/MDEA, para as soluções estudadas neste trabalho. Os ensaios foram realizados com vazões muito similares, no entanto, a proporção molar do solvente afeta de forma determinante a velocidade de absorção. A presença de MDEA afeta a cinética das reações, mas também a viscosidade e difusividade na fase líquida e, por conseguinte, a velocidade de transporte de massa. Outro parâmetro provavelmente afetado é a área interfacial em função da variação das propriedades físicas da solução. Resultados obtidos por Aroonwilas (2004) mostram que a área efetiva varia de forma significativa com o tipo de alcianoamina empregada.

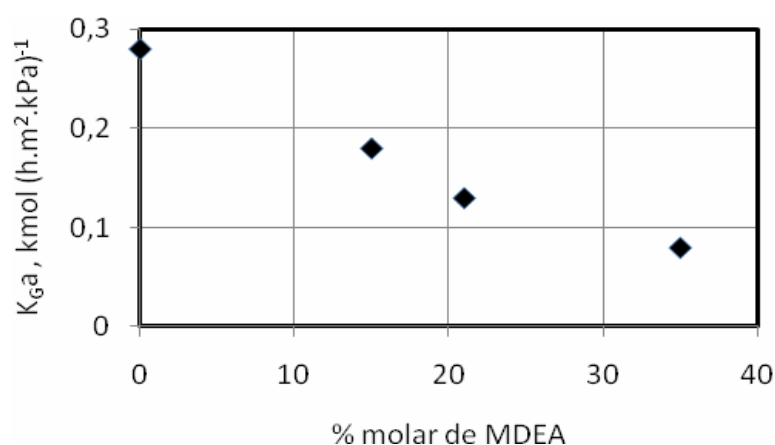


Figura 39: Influência da proporção molar MEA/MDEA no coeficiente global de transferência de massa em coluna recheada.

Observa-se na Figura 39, que o $K_{G.a}$ decresce com o aumento da concentração de MDEA, contudo o emprego de misturas com a MDEA, faz-se presente atualmente pelas indústrias, visando à redução do custo energético na etapa de regeneração da solução absorvedora, pois conforme descrito nos itens 1.2.3 e 1.2.4 o princípio de tais misturas está baseado na taxa de reação relativamente alta pela amina primária MEA combinado com o baixo calor de reação do CO_2 com a amina terciária MDEA.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho amplia o conhecimento dos processos de absorção de CO₂ em soluções aquosas de alcanolaminas empregando-se colunas recheadas. A determinação experimental do coeficiente global de transferência de massa permite a extrapolação para o projeto de colunas industriais.

O processo de absorção em regime transiente e o procedimento de cálculo do coeficiente global de transferência de massa, baseado nos balanços de massa e modelo de transferência de massa revelaram-se confiáveis e de baixo custo, se comparados com o processo em regime permanente.

O emprego de simulador de processos, para a verificação hidrodinâmica da coluna e especificação das vazões de gás e de solução absorvedora, configurou-se em uma importante ferramenta para análise dos ensaios na coluna de laboratório e para o planejamento dos ensaios na coluna piloto.

Em relação ao desempenho das soluções absorvedoras investigadas, constata-se que há uma forte correlação entre a proporção da solução MDEA/MEA e o coeficiente global de transferência de massa. Apesar disto, o emprego de aminas terciárias como a MDEA, é importante, porque visa a etapa seguinte a absorção, que é a regeneração da solução absorvedora, a desabsorção. As aminas terciárias tem um baixo calor de reação, o que favorece o processo de desabsorção a custo energético mais reduzido do que as aminas primárias puras.

5. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Apresentam-se algumas propostas para a continuação deste estudo em trabalhos futuros:

- a) Ampliar os estudos com relação à aplicação da técnica de infravermelho do analisador ReactIR 45m para a determinação quantitativa de soluções de alcanoaminas e os produtos carbonatados, com o objetivo de melhorar a interpretação dos mecanismos das reações.
- b) Implementar sistema para medida do perfil de temperatura ao longo da coluna e operação da mesma o mais próximo da condição admitida como adiabática.
- c) Estudar a etapa de recuperação das soluções de alcanoaminas e produtos em coluna recheada.
- d) Quantificar experimentalmente a influência da relação entre o diâmetro da coluna e a dimensão do recheio e o número de pontos por metro quadrado do distribuidor de líquido no topo da coluna.
- e) Construir as curvas experimentais da perda de carga por altura de recheio em função da vazão de ar para o leito seco e vazões de água.
- f) Com relação às simulações, melhorar as fotografias na repetição dos ensaios primeiramente elaborados na simulação, com este procedimento, melhora-se as precisões dos cálculos, permitindo extrapolações mais seguras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT_ Associação Brasileira de Normas Técnicas **Vidraria volumétrica de laboratório – método de aferição da capacidade e de utilização**, NBR 11588. Rio de Janeiro. 1989.

ABNT_ Associação Brasileira de Normas Técnicas. **Termometria – terminologia**, NBR 12550. Rio de Janeiro. 1998.

Aboudheir, A.; deMontigny, D.; Tontiwachwuthikul, P.; Chakma, A. **SPE Gas Technology Symposium**, Calgary, Alberta, Canada, 1998.

Abu-Zahra, M. R. M.; Schneidres, L. H. J.; Niedere, J. P.; Feron, P. H.; Versteeg, G. F. **CO₂ capture from power plants Part II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine**. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 1, n° 1. p. 37-46. 2007.

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 Chemistry Research, v. 37, n° 2. p. 569-575. 1998.

Aroonwilas, A.; Veawab, A.; Tontiwachwuthikul, P. **Behavior of the mass-transfer coefficient of structure packing in CO₂ absorbers with chemical reactions**. Industrial & Engineering Chemical Research, v. 38. p. 2044-2050. 1999.

Aroonwilas, A.; Veawab, A. Characterization and comparison of the CO₂ absorption performance into single and blended alkanolamines in a packed column. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 43. p. 2228 – 2237. 2004

Ataki, A.; Bart, H. J. **Experimental and CFD simulation study for the wetting of a structure packing element with liquids.** Chemical Engineering and Technology, v. 29. p. 336–347. 2006.

Astarita, G. D.; Savage, D. W.; Bisio, A. **Gas treating with chemical solvents.** 1 Edito. J. Wiley and Sons. 1983. 493 p.

Austgen, D. M.; Rochelle, T. G.; Peng, X.; Chen, C. **Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine system using the electrolyte-NRTL equation.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v.28. p.1060-1073. 1989.

_____ ASPEN PLUS®. **User guide Aspen Plus steady state simulation v.10.** Aspen Technology, Inc. 1999

_____ ASPEN PLUS® version 10.2. **Aspen plus user guide.** Aspen Technology, Inc. Fevereiro. 2000.

_____ ASPEN PLUS®. Aspen plus version 7.1. **Simulation software,** 2008.

Benamor, A.; Ali, B.; Aroua, M. K. **Kinetic of CO₂ absorption and carbamate formation in aqueous solutions of diethanolamine.** Korean Journal of Chemical Engineering, v. 25, n°. 3. p. 451-460. 2008

Bennet, C. O.; Myers, J. E. **Momentum, heat and mass transfer.** 1 Edito. McGraw-Hill. 1962. 697 p.

Billet, R.. **Packed Towers.** VCH. New York. 1995. 382 p.

Bishnoi, S.; Rochelle, G. T. **Physical and chemical solubility of carbon dioxide in aqueous methyldietanolamine.** Fluid Phase Equilib, v. 168. p. 241-258. 2000.

Blauwhoff, P. M. M.; Versteeg, G. F.; Van Swaaij, W. P. M. **A study on the reaction between CO₂ and alkanolamines in aqueous solutions.** Chemical Engineering Science, v. 38, n° 9. p.1411-1429. 1983.

Bosch, H.; Versteeg, G. F.; Van Swaaij, W. P. M. **Gas-liquid mass transfer with parallel reversible reactions – III. Absorption of CO₂ into solutions of blends of amines.** Chemical Engineering Science, v. 44, n° 11. p. 2745-2750. 1989.

Box, G. E. P.; Hunter, J. S.; Hunter, W. G. **Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery.** 2nd Edition. John Wiley & Sons, New York. 2005. 653 p.

Caldas, J. N.; Lacerda, A. I. Torres recheadas. 1° Edição. Editora Técnica, Ltda, Rio de Janeiro. 1988. 266 p.

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

Carlson, E. C. **Don't gamble with physical properties for simulations.** Chemical Engineering Process, v. 10. p 35 – 46. 1996.

Chang, Y. **Potentiometric titration of free amine and amine carbonate in carbonated monoethanolamine solutions.** Analytical Chemistry, v. 30, n° 6. p. 1095 – 1097 . 1958.

Chemistry, Michigan State University, Department of Chemistry.<<http://www.chemistry.msu.edu>>. Acesso em 23 de Abril de 2012.

Chen, C. C.; Britt, H. I.; Boston, J. F.; Evans, L. B. **Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte system. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems.** AIChE Journal, v. 28, n° 4. p. 588 – 596. 1982.

Chen, C. C.; Evans, L. B. **A local composition model for excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems.** AIChE Journal, v. 32, n° 3. p.444 - 454. 1986.

Cogdill, R. P. et al. **Process analytical technology case study: Part II: Development and validation of quantitative near-infrared calibration in support of a process analytical technology application for real-time release.** American Association of Pharmaceutical Scientists, v. 6, n°2. p. 273–283. 2005.

Cormos, Calin-Cristian. **Assessment of hydrogen and electricity co-production schemes based on gasification process with carbon capture and storage.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 34. p. 6065-6077. 2009.

Danckwerts, P. V. **Significance of liquid-film coefficients in gas absorption.** Industrial & Engineering Chemistry, v. 46, n° 6. p.1460-1647. 1951.

Danckwerts, P. V.; Sharma, M. M. **The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines (with some notes on hydrogen sulphide and carbonyl sulphide).** The chemical engineer, v. 44. p.244-280. 1966.

Danckwerts, P. V. **Gas liquid reactions.** 1 Edition. New York. McGraw-Hill. 1970. 276 p.

Danckwerts, P. V. **The reaction of CO₂ with ethanolamines.** Chemical Engineering Science, v. 34. p.443-446. 1979.

Derks, P. W. J. **Carbon dioxide absorption in piperazine actived n-methyldietanolamine.** 2006. 244 p. Tese (Doutorado). University of Twent. The Netherlands. 2006.

Dey, A.; Aroonwilas, A. **Carbon dioxide absorption characteristics of blended monoethanolamine and 2-Amino-2-methyl-1-propanol.** Faculty of Engineering, University of Regina. Canada S4S 0A2, 2006. Paginação irregular.

Evans, L. B.; Mock, B.; Chen, C. C. **Thermodynamic representation of phase equilibria of mixed-solvent electrolyte systems.** AIChE Journal, v. 32, n°. 10. p. 1655-1664. 1986.

Falk, M. et. al. **Infrared spectrum of carbon dioxide in aqueous solution.** Vibrational Spectroscopy, v. 4. p. 105-108. 1992.

Gaspar, J.; Cormos, Ana-Maria. **Dynamic modeling and validation of absorber and desorber columns for post-combustion CO₂ capture.** Computers and Chemical Engineering, n°. 35. p. 2044-2052. 2011.

Glasscock, D. A.; Critchfield, J. E.; Rochelle, G. T. **CO₂ Absorption/desorption in mixtures of methyldiethanolamine with monoethanolamine or diethanolamine.** Chemical Engineering Science, v. 46, n° 11. p. 2829-2845. 1991.

Gabrielsen, J. et al. **Experimental validation of a rate-base model for CO₂ capture using an AMP solution.** Chemical Engineering Science, v. 62, n° 9. p. 2397-2413. 2007.

Godini, H. R.; Mowla, D. **Selectivity study of H₂S and CO₂ absorption from gaseous mixtures by MEA in packed beds.** Chemical Engineering Research and Design, v. 86, n°. 4. p.401–409. 2008.

Haack, M. S. **Análise de materiais por espectroscopia no infravermelho dentro do sistema de gestão de qualidade conforme ABNT NBR ISO/IEC 17025.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química. Porto Alegre. 2010. 50p.

Habaki, H. et al. **CO₂ absorption behavior with a novel random packing: super mini ring.** Separation Science and Technology, v.42, n° 4. p. 701-716. 2007.

Hagewiesche, D. P. et al. **Absorption of carbon dioxide into aqueous blends of monoethanolamine and n-methyldiethanolamine.** Chemical Engineering Science, v. 50, n° 7. p. 1071-1079. 1995.

Hessen, E. T.; Haug-Warberg, T.; Svendsen, H. F. **The refined e-NRTL model applied to CO₂-H₂O-alkanolamine systems.** Chemical Engineering Science, v. 65. p. 3638-3648. 2010.

Heymes, F. et al. **Hydrodynamics and mass transfer in a packed column: Case of toluene absorption with a viscous absorbent.** Chemical Engineering Science, v. 61. p. 5094-5106. 2006.

Hikita, H.; Asai, S.; Ishikawa, H.; Honda, M.. **The kinetics of reactions of carbon dioxide with monoethanolamine, diethanolamine and triethanolamine by rapid mixing method.** The Chemical Engineering Journal, v. 13, n° 1. p. 7-12. 1977.

Hilliard, M. **A predictive thermodynamic model for an aqueous blend of potassium carbonate, piperazine, and monoethanolamine for carbon dioxide.** Ph.D. Thesis. The University of Texas at Austin. 2008.

Humphrey, J. L.; Keller, G. E. **Separation process technology.** 1 Edition. Texas. McGraw-Hill. 408 p. 1997.

Huttenhuis, P. J. G.; van Elk, E. P.; Versteeg, G. F. **Mass transfer in a small post-combustion flue gas absorber, experiment and modelling.** Energy Procedia, v. 1, n° 1. p. 1131–1138. 2009.

_____. IPCC, 2005. Intergovernmental Panel on Climate Change, UNEP. **Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Cambridge University press, Cambridge, UK.

le Bouhelec, E. B.; Mougin, P.; Barreau, A.; Solimando, R. **Rigorous modeling of the acid gas heat of the absorption in alkanolamine solutions**. Energy Fuels, v. 21. p. 2044-2055. 2007.

Khol, A. L.; Nielsen, R. B. **Gas purification**. 5 Edition. Texas. Gulf Publishing Company. 1997. 1414 p.

Khor, C. S. **Dissolving CO₂. Amine-based absorption technology**. A global village. Imperial College London. Issue 3. p. 12-13. 2011.

Lawal, A.; Wang, M.; Stephenson, P.; Yeung, H. **Dynamic modeling of CO₂ absorption for post combustion in coal fired power plants**. Fuel, n° 88. p. 2455-2462. 2009.

Levenspiel, O. **Chemical reaction engineering**. 3 Edition. New York. John Wiley & Sons. 1999. 684 p.

Li, Z.S.; Cai, N.S.; Huang, Y.Y. **Effect of Preparation Temperature on Cyclic CO₂ Capture and Multiple Carbonation–Calcination Cycles for a New Ca-Based CO₂ Sorbent**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 45. p. 1911–1917. 2006.

Liao, C.H.; Li, M.H. **Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of Monoethanolamine + N-Methyldiethanolamine**. Chemical Engineering Science, v. 57. p. 4569–4582. 2002.

Liu, Y.; Zhang, L.; Watanasiri, S. **Representing vapor-liquid equilibrium for an aqueous MEA-CO₂ system using the electrolyte nonrandom-two-liquid model.** Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 38. p.2080-2090. 1999.

Ludwig, E. E. **Design for chemical and petrochemical plants**, 1st Edition, v. 2. Gulf Publication Company. Texas. 236 p. 1964.

Mahajani, V. V.; Joshi, J. B. **Kinetics of reaction between carbon dioxide and alkanolamines.** Gas Separation & Purification, v. 2, n^o. 2. p. 50-64. 1988.

McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriot, P. **Unit operations of chemical engineering.** 7 Edition. New York. McGraw-Hill. 2005. 1114 p.

McCann, N.; Phan, D.; Wang, X.; Conway, W.; Bums, R.; Atalla, M., et al. **Kinetics and mechanism of carbamate formation from CO₂ (aq.) carbonate species and monoethanolamine in aqueous solution.** Journal of Physical Chemistry, n^o 11. p. 5022-5029. 2008.

Nasser, R. Jr. **Otimização das colunas de absorção da recuperação de acetona na produção de filter tow por meio de estudos fenomenológicos e análise estatística.** 2005. 223 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

Padurean, A.; Cormos, Calin-Cristian; Cormos, Ana-Maria; Agachi, Paul-Serban. **Multicriterial analysis of post-combustion carbon dioxide capture using alkanolamines.** International Journal of Greenhouse Gas Control, n^o 4, v. 5. p. 676-685. 2001.

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, R. H.; Green, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8 Edition. New York McGraw-Hill. 2007.

Pitzer, K. S. **Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations**. The Journal of Physical Chemistry, v. 77 (2). p. 268-277. 1973.

Prausnitz, J. M.; Lichtenthaler, R. N.; Azevedo, R. N. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. New York. Prentice-Hall.. 1986. 860 p.

Ramachandranet, N. et al. **Kinetics of the absorption of CO₂ into mixed aqueous loaded solutions of monoethanolamine and methyldiethanolamine**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 45. p. 2608–2616. 2006.

Rao, A. B.; Rubin, E. S. **A technical, economic, and environmental assessment of Amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control**. Environmental Science & Technology, v. 36, n° 20. p. 4467-4475. 2002.

Razi, N.; Bolland O.; Svendsen, H. **Review of design correlations for CO₂ absorption into MEA using structure packings**. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 9. p. 193-219. 2012.

Renon, H.; Prausnitz, J. M. **Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixture**. AIChE Journal, v. 14, n°1. p. 135 – 144. 1968.

Richner, G.; Puxty, G. **Assessing the chemical specification during CO₂ absorption by aqueous amines using in situ FTIR**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 51. p. 14317-14324. 2012.

SALIBY, E. **Tecnologia da Informação: Uso da simulação para obtenção de melhoria em processos logísticos**. Instituto de Logística e Supply Chain. 1999. << www.ilos.com.br>>. Acesso em 17/10/2012.

Seader, J. D.; Henley, E. J. **Separation process principles**. 2 Edition. New Jersey. John Wiley & Sons, Inc, 2006. 756 p.

Sema, T.; Naami, A.; Tontiwachwuthikul, P. **Comprehensive mass transfer and reaction kinetics studies of CO₂ absorption into aqueous solutions of blended MDEA-MEA**. Chemical Engineering Journal, v. 209. p. 501-512. 2012.

Setameteekul, A.; Aroonwilas, A.; Veawab, A. **Statistical factorial design analysis for parametric interaction and empirical correlations of CO₂ absorption performance in MEA and blend MEA/MDEA process**. Separations and Purification Technology, v. 64, n^o. 1. p. 16 - 15. 2008.

Silverstein, R. M.; Webster, F. X.; Kiemle, D. J., **Spectrometric identification of organics compounds**. Ed. 7th, John Wiley & Sons, Inc, New York, College of Environmental Science & Forestry. 2005. 550 p.

Simon, L. L.; Elias, Y.; Puxty, G.; Ornato, Y.; Hungerbuhler, H. **Raete based modeling and validation of a carbon dioxide pilot plant absorption column operating on monoethanolamine**. Chemical Engineering Research and Design, n^o 89. p. 1684-1692. 2011.

Soares, P. **Petrobras estuda “sumir” com CO₂ da camada pré-sal**. Folha de São Paulo, Rio de Janeiro, 31 de maio de 2009. Caderno Ciência. Disponível em:<http://www1.folha.uol.com.br/foalha/ciencia/ult306u574388.shtml>> Acesso em 5 de Fevereiro de 2013.

Socrates, G.; **Infrared and Raman characteristic group frequencies tables and charts**. Ed. 3rd, John Wiley & Sons, Inc, New York, Formerly of Brunel, The University of West London, Middlesex, UK. 2001. 347 p.

Stuart, B. **Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications**. 1 Edition, John Wiley & Sons, Inc, New York. 2004. 242 p.

Strigle, R. F. Jr. **Random packings and packed towers design and applications**. 1 Edition. Gulf. 1987. 283 p.

_____ Sulzer Chmetech, Tulsa, Oklahoma 74131 U.S.A. 2012.

Tan, L. S.; Shariff, A. M.; Bustam, M. A. **Factors affecting CO₂ absorption efficiency in packed column: A review**, v. 18. p. 1874–1883. 2012.

_____ Dow. The Dow Chemical Company, Midland, Michigan 48674 U.S.A. January, 2003.

Tobiesen, F. A., Svenden, H. F., Mejdell, T.. **Modeling of blast furnace CO₂ capture using amine absorbents**. Industrial. & Engineering Chemistry Research, v.46, n° 23. p. 7811-7819. 2007.

Tolstoy, V. P.; Chernyshova, I. V.; Skryshevsky, V. A. **Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films**. 1 Edition, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey. 2003. 750 p.

Treybal, R. E. **Mass-transfer operations**. 3 Edition. McGraw-Hill, New York. 1980. 784 p.

Vaidya, P. D.; Kenig, E. Y. **CO₂-alkanolamine reaction kinetics: a review of recent studies**. Chemical Energy Technology, v. 30, n°. 11. p.1467-1474. 2007.

Versteeg, G. F.; Van Dijck, L. A. J.; Van Swaaij. **On the kinetics between CO₂ and alkanolamines both in aqueous and non-aqueous solutions. An review**. Chemical Engineer Community, v. 44. p. 113-158. 1996.

Wang, M. **Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption. A state-of-the-art review**. Chemical Engineering Research and Design, v. 89. p. 1609-1624. 2011.

Yeh, J.T.; Pennline, H.W.; Resnik, K.P. **Study of CO₂ absorption and desorption in a packed column**. Energy & Fuels, v. 15, n°2. p. 274-278. 2001.

Zhang, X. et al. **Absorption rate into a MDEA aqueous solution blended with piperazine under a high CO₂ partial pressure**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 42, n°. 1. p. 118-122. 2003.