

3 Modelagem Física e Matemática

Como mencionado no capítulo introdução, o objetivo do presente trabalho consiste em identificar a importância dos mecanismos de absorção química para previsão da absorção de CO_2 em processo de pós-combustão de fontes fixas. O modelo matemático que governa a absorção envolve as equações de quantidade de movimento, transferência de massa e transferência de calor, juntamente com a lei de Fick e correlações empíricas envolvidas no processo.

A base do modelo de dois fluidos em contracorrente é a formulação de dois conjuntos de equações descrito por Akanksha et al., (2007), uma na região do gás e a outra na região do líquido. Na região do gás o conjunto de equações engloba a conservação de massa, conservação de energia e as condições de contorno na interface gás-líquido. Por outro lado, na região do líquido o conjunto das equações é formado pela conservação de massa, conservação de energia, a quantidade de movimento, as condições de contorno e termos de correlações empíricas. As correlações empíricas necessitam ser fornecida para fechar o conjunto de equações, e uma das correlações determina o coeficiente de transferência de massa calculado experimentalmente por Akanksha et al., (2007). Este coeficiente de transferência de massa exerce influência direta na análise de transferência de massa na interface.

Na Figura 3.1 descreve-se a coluna de filme líquido de absorção, com dimensões de diâmetro interno de 0,014 m e altura de 1 m. O solvente líquido (amina) escoar ao longo da coluna de forma anular, a amina pobre em CO_2 entra pelo topo da coluna e desce em contracorrente à mistura de gases (CO_2/N_2) saindo no fundo a amina rica em CO_2 . Na parte externa da coluna temos um sistema de esfriamento com água em escoamento anular externo à coluna e em contracorrente ao filme líquido. Por outro lado, temos a corrente gasosa rica em CO_2 alimentada no fundo da coluna, saindo no topo da coluna pobre em CO_2 .

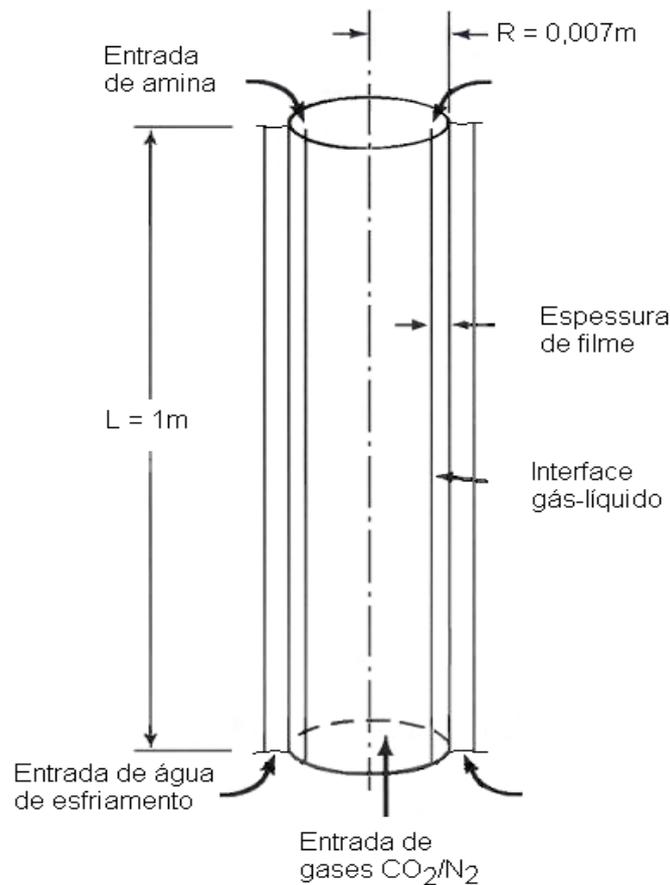


Figura 3.1- Descrição da coluna de filme líquido

3.1 Hipóteses Simplificadoras

As hipóteses consideradas na modelagem da absorção de CO_2 em solução de amina, de uma coluna cilíndrica vertical, onde o solvente desloca-se em contracorrente à corrente do gás (CO_2/N_2), são listadas abaixo.

1. As propriedades físicas do líquido são mantidas constantes em todo o filme líquido, independentemente da variação da concentração do líquido devido à absorção de CO_2 .
2. A espessura do filme é pequena comparada com o diâmetro da coluna.
3. O filme de líquido é simétrico em relação ao eixo da coluna.
4. A solubilidade de CO_2 , no líquido reagente e a reação dos produtos, seguem a lei de Henry, Akanksha, et al., (2007).

5. O líquido reagente é assumido como não sendo volátil na temperatura de trabalho.
6. Regime permanente.
7. Escoamento laminar no filme.
8. Gases de combustão (CO_2/N_2).
9. Escoamento desenvolvido.

Pode-se notar que a aproximação das propriedades na hipótese (1) é razoavelmente correta, desde que, a espessura do filme seja muito pequeno comparado com o raio da coluna. Espera-se que a mudança axial na composição do líquido do filme seja desprezível, visto que o fluxo é anular vertical e axi-simétrico. Assim, simplificamos o modelo do fluxo formulando-o como bidimensional em sistema de coordenadas cartesianas ao invés de coordenadas cilíndricas.

3.2 Formulação Matemática

Reação química

A reação química de CO_2 -MEA ainda não pode ser considerada como perfeitamente entendida, dada sua complexidade. A reação de CO_2 com amônia ou aminas primárias e secundárias produz sal de amina do ácido carbâmico. As aminas terciárias, por não possuírem átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio, não formam carbamatos, e sim bicarbonatos. Deste modo, a reação ocorre na fase líquida e pode ser expressa como:



onde R indica HCOH_2CH_2 . A reação total é da segunda ordem, isto é, de primeira ordem com relação a CO_2 e de segunda ordem com relação à MEA. A taxa de reação r_A , presente, definida como taxa molar de perda de CO_2 por unidade de volume, é expressa em termo de uma constante da taxa de reação k , e as concentrações molares (de dióxido de carbono C_A e monoetanolamina C_B), tendo a

equação cinética dada por:

$$r_A = kC_A C_B \quad (3.2)$$

onde k , pode ser calculado, usando a correlação empírica de Hikita et al., (1979) dada por:

$$\log k = 10,99 - \frac{2152}{T} \quad (3.3)$$

onde T é a temperatura da reação química CO₂-MEA.

Equações da modelagem

A modelagem inclui três processos, transferência de massa, quantidade de movimento e transferência de calor, para um estudo acoplado dos efeitos da temperatura e da concentração na taxa de absorção. As equações desenvolvidas são equações diferenciais ordinárias (EDO's) para região do gás e equações diferenciais parciais (EDP's) para região do líquido de natureza não linear.

As equações diferenciais parciais acopladas que representam os balanços de massa e calor para a reação da equação (3.4), onde, A_G é o gás ácido, B_L é o solvente líquido e b é o coeficiente estequiométrico.



pode ser escrito analisando por regiões de gás e de líquido no seguinte tópico

3.3 Região de Líquido

i) Balanço de massa.

Realizaremos o balanço de massa num elemento diferencial arbitrário do fluido, para duas espécies químicas de uma mistura binária e após estabelecer a equação de continuidade para cada espécie. A equação diferencial que representa o fenômeno de difusão com reação química simultânea em uma fase líquida pode ser escrita pela equação (3.5), que representa o componente (A), para massa específica (ρ) e difusividade de massa (D) constantes, desenvolvida por Bird et

al., (2002).

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \left(u \frac{\partial C_A}{\partial x} + v \frac{\partial C_A}{\partial y} + w \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = D_A \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) - r_A \quad (3.5)$$

onde Acumulação + Convecção = transporte molecular - taxa de reação

Podemos simplificar substancialmente mediante as hipóteses, regime permanente e escoamento desenvolvido.

$$w \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - r_A \quad (3.6)$$

Mas na equação (3.2) temos a r_A , substituindo este termo na equação (3.6) vem a equação final simplificada.

$$w \frac{\partial C_A}{\partial z} = D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k C_A C_B \quad (3.7)$$

Realizando a mesma análise para o componente B obtêm-se a seguinte equação.

$$w \frac{\partial C_B}{\partial z} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - r_B \quad (3.8)$$

onde r_B é definido como taxa molar da perda de MEA por unidade de volume, substituindo vem.

$$w \frac{\partial C_B}{\partial z} = D_B \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k b C_A C_B \quad (3.9)$$

onde D_B é o coeficiente de difusão molecular ou difusividade da massa do componente B na mistura.

ii) Balanço de energia

A equação diferencial de energia térmica para um fluido incompressível em função da temperatura e do calor específico utilizada na maioria das aplicações de engenharia é:

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\dot{q}}{\rho C_p} - \frac{1}{\rho C_p} \nabla \cdot \vec{q} + \frac{1}{\rho C_p} \tau : \nabla \vec{u} \quad (3.10)$$

Analisando esta equação termo a termo e simplificando por meio das hipóteses vem

$$\vec{q} = -K \nabla T \quad \text{lei de Fourier}$$

$$\alpha = \frac{K}{\rho C_p} \quad \text{difusividade térmica}$$

$$\frac{DT}{Dt} = \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla T \quad \text{da derivada material}$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \text{regime permanente}$$

$$\tau : \nabla \vec{u} = 0 \quad \text{dissipação viscosa considerada desprezível}$$

logo, a equação (3.10) fica

$$\vec{u} \cdot \nabla T = \frac{\dot{q}}{\rho C_p} + \alpha \nabla^2 T \quad (3.11)$$

Mas o calor de reação durante a absorção é definido como $\dot{q} = \Delta H_R k C_A C_B$, onde ΔH_R é o calor de reação entre os componentes, analisando em coordenadas cartesianas bidimensionais obtêm-se a seguinte equação final.

$$w \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \left(\frac{\Delta H_R}{\rho_L C_p} \right) k C_A C_B \quad (3.12)$$

onde C_p é o calor específico do líquido a pressão constante.

iii) Quantidade de movimento linear

Na região do líquido a equação de quantidade de movimento linear na forma vetorial é:

$$\rho \frac{D\vec{V}}{Dt} = \rho \vec{g} - \nabla p + \nabla \cdot \tau \quad (3.13)$$

onde \vec{V} é a velocidade do filme líquido, \vec{g} é a aceleração da gravidade, p é a pressão e τ é a tensão cisalhante.

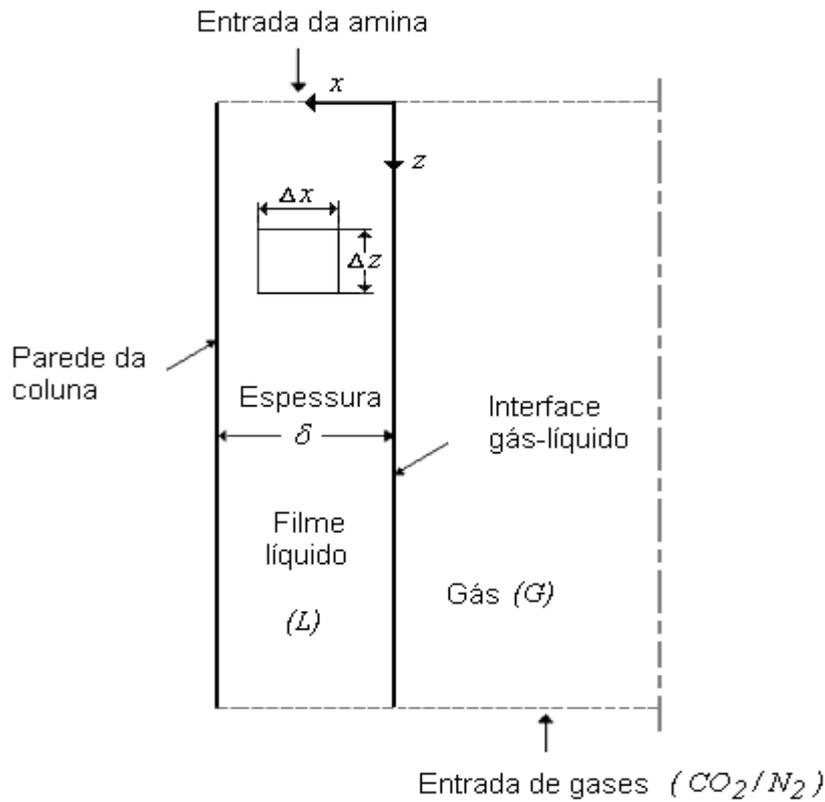


Figura 3.2- Descrição bidimensional da coluna de filme líquido

Ao considerar a espessura de filme (δ) muito pequeno comparado com o raio da coluna e o escoamento como axi-simétrico, é possível realizar a análise bidimensionalmente em coordenadas cartesianas de acordo à Figura 3.2.

Na direção radial x :

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \rho g_x + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + \frac{\partial p}{\partial x} \quad (3.14)$$

Na direção vertical z :

$$\rho \frac{Dw}{Dt} = \rho g_z + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} + \frac{\partial p}{\partial z} \quad (3.15)$$

Das hipóteses regime permanente e escoamento desenvolvido obtemos a seguinte equação.

$$\rho g_z + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} = 0 \quad (3.16)$$

Condições de contorno

A equação de quantidade de movimento linear precisa de condições de contorno para ser resolvido. As condições de contorno podem ser de dois tipos: informação sobre a velocidade na parede e informações sobre a tensão cisalhante que atua na interface gás-líquido.

Na interface gás-líquido.

$$x = 0 \rightarrow \tau_{xz} = \tau_{Li} = \tau_G \tag{3.17}$$

onde τ_{Li} é a tensão cisalhante do líquido na interface e τ_G é tensão cisalhante do gás.

Na parede.

$$x = \delta \rightarrow w_L = 0 \tag{3.18}$$

onde w_L é a velocidade do filme líquido. A tensão cisalhante do gás pode ser determinada por:

$$\tau_G = \frac{f\rho_G w_G^2}{2} \tag{3.19}$$

onde w_G é a velocidade do gás, ρ_G é a massa específica do gás. O fator de atrito f foi avaliado usando a relação proposta por Henstock et al., (1976), e leva em conta a irregularidade na superfície da camada líquida, e é dada por:

$$f = \left\{ \begin{array}{l} \frac{8}{Re_G} \dots\dots\dots Re_G < 2000 \\ \frac{Re_G^{0,33}}{3050} \dots\dots\dots 2000 < Re_G < 4000 \\ \frac{0,04}{Re_G^{0,25}} \dots\dots\dots Re_G > 4000 \end{array} \right\} \tag{3.20}$$

Os números de Reynolds são determinados, respectivamente, como, para o gás é:

$$Re_G = \frac{\rho_G w_G (d - 2\delta)}{\mu_G} \tag{3.21}$$

e para o líquido é

$$Re_L = \frac{2\delta \rho_G w_G}{\mu_L} \tag{3.22}$$

onde d é o diâmetro da coluna, μ_L é a viscosidade do líquido e μ_G é a viscosidade do gás. Integrando a equação (3.16) e usando as condições de contorno, temos a seguinte equação, a qual é apresentada graficamente na Figura 3.3.

$$w_L = \frac{\rho_L g \delta^2}{2\mu_L} \left[1 - \left(\frac{x}{\delta} \right)^2 \right] - \frac{\tau_G \delta}{\mu_L} \left[1 - \frac{x}{\delta} \right] \tag{3.23}$$

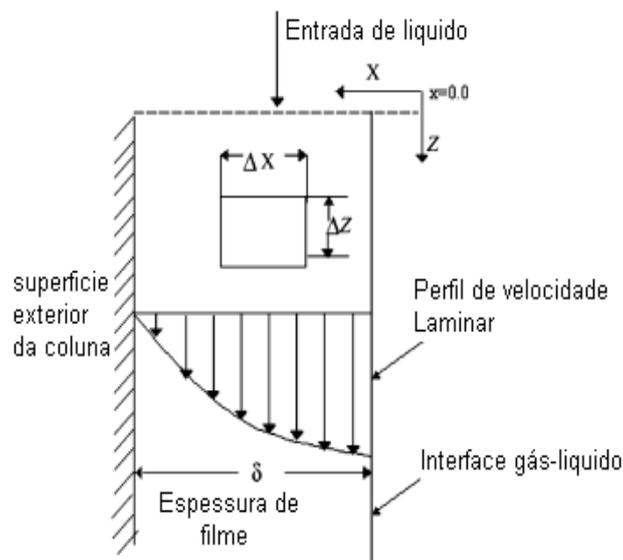


Figura 3.3: Modelo de fluxo de filme líquido na coluna Akanksha et al., (2007) Adaptação Vasquez (2009)

Integrando a equação (3.23) através da seção transversal da coluna obtemos a vazão do líquido Q_L .

$$Q_L = \pi d \left[\frac{\rho_L g}{3\mu_L} \delta^3 - \frac{\tau_G}{2\mu_L} \delta^2 \right] \quad (3.24)$$

3.4 Região de Gás

No interior de uma coluna, a transferência de massa ocorre à medida que o soluto CO_2 é absorvido pelo líquido. A Figura 3.4 representa um sistema deste tipo, onde ω é a fração molar de soluto CO_2 na fase gasosa, \tilde{m} é o fluxo molar por área de gás CO_2 passando através do volume de controle. O produto dos parâmetros $\tilde{m} \omega$ (para o gás) é o fluxo molar de CO_2 em qualquer ponto da coluna. A quantidade do produto $\tilde{m} \omega$ (para o gás) varia continuamente à medida que se movem ao longo da coluna, uma vez que o componente CO_2 está a ser permanentemente transferido da fase gasosa para a fase líquida. Assim, ao subir pela coluna, existe uma diminuição do fluxo molar de gás devido à redução da concentração de CO_2 na fase gasosa. Ao mesmo tempo, a fase líquida ao descer pela coluna, aumenta o seu fluxo molar devido ao aumento da concentração de CO_2 na fase líquida.

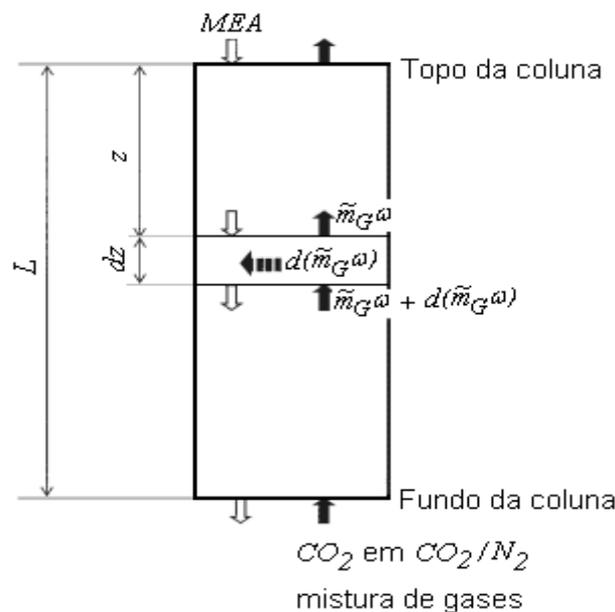


Figura 3.4: Balanço de massa unidimensional na seção de contato gás-líquido de uma coluna de absorção.

Solubilidade

A lei de Henry define que a solubilidade de um gás em um líquido é proporcional à pressão do gás sobre a solução. Há várias formas de descrever a solubilidade de um gás no líquido. Uma delas é definida como constante da lei de Henry em função de concentrações como Perry et al., (1997).

$$H_o = \frac{C_{Ai}}{C_{AG}} \quad (3.25)$$

onde C_{Ai} é a concentração do componente A na interface gás-líquido e C_{AG} é a concentração do componente A na fase gás.

i) Balanço de massa

Assumindo um escoamento contínuo permanente unidirecional da mistura de gases (CO_2/N_2) dentro de uma coluna, pode-se escrever a conservação de CO_2 em um volume de controle diferencial por meio da equação (3.26), que é esquematicamente mostrado na Figura 3.4.

$$d(\tilde{m}_G \omega) = k_G \tilde{\rho}_G a (\omega - \omega_i) dz \quad (3.26)$$

onde ω_i é a fração molar de CO_2 na interface, a é a área interfacial gás-líquido por unidade de volume, $\tilde{\rho}_G$ é a densidade molecular da mistura e k_G é o coeficiente de transferência de massa. Rearranjando a equação em termos de concentração (C), taxa de fluxo molar de gás por perímetro molhado (ϖ_G) e utilizando a equação (3.25) da constante de Henry no ponto de equilíbrio, obtém-se a seguinte EDO final.

$$\frac{d(\varpi_G C_{AG})}{dz} = \frac{a_c k_G \tilde{\rho}_G a A_{sup}}{P_m} (C_{AG} - C_{Ai} H_o) \quad (3.27)$$

onde a_c é o fator de correção para a área interfacial, A_{sup} é a área superficial, P_m é o perímetro molhado.

Para calcular o coeficiente de transferência de massa foi usada a correlação empírica desenvolvida por Akankasha. et al., (2007)

$$k_G = \frac{Q_G}{\pi(d - 2\delta)R_w L} \ln\left(\frac{C_{AG_entrada}}{C_{AG_saida}}\right) \quad (3.28)$$

onde L é a altura da coluna, Q_G é a vazão do gás, R_w é a razão da área interfacial em presença de ondas no plano da área interfacial. Este valor é igual a 1 para filme líquido plano e é maior do que 1 para filmes com ondulações na interface ou para altas vazões. Dado que o filme líquido na seção da interface não é plano, um fator de correção para a área interfacial é introduzido e definido na seguinte relação. Akankasha. et al., (2007)

$$a_c = \left(\frac{d - 2\delta}{d}\right)R_w \quad (3.29)$$

Reescrevendo a equação (3.28) e usando a equação (3.29), obtém-se.

$$k_G a_c L = \frac{Q_G}{\pi d} \ln\left(\frac{C_{AG_entrada}}{C_{AG_saida}}\right) \quad (3.30)$$

A correlação de número de Sherwood para os Reynolds ($Re_G \in [115 \text{ a } 350]$ e $Re_L \in [4 \text{ a } 32]$ a 298 K) foi desenvolvida empiricamente por Akankasha. et al., (2007) como.

$$Sh_G = 0,0387 Re_G^{0,66} Re_L^{0,115} Sc_G^{0,5} \quad (3.31)$$

onde a definição de número de Schmidt é:

$$Sc_G = \frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \quad (3.32)$$

e a definição de número de Sherwood é:

$$Sh_G = \frac{k_G a_c d}{D_G} \quad (3.33)$$

A correlação da área interfacial gás-líquido por unidade de volume foi desenvolvido por Bravo et al., (1982) como.

$$a = 6,249 a_T \frac{\sigma_L^{0,5}}{L^{0,4}} \left(\frac{\mu_L w_L}{\sigma_L} \right)^{0,392} \left(\frac{\rho_G w_G}{a_T \mu_G} \right)^{0,392} \quad (3.34)$$

onde σ_L é a tensão superficial do líquido, a_T é a área superficial específica gás-líquido por unidade de volume da coluna calculada por.

$$a_T = \frac{A_{sup}}{V_{total}} \quad (3.35)$$

onde V_{total} é o volume da coluna

ii) Balanço de energia

O balanço de energia no volume de controle infinitesimal é analisado na Figura 3.5.

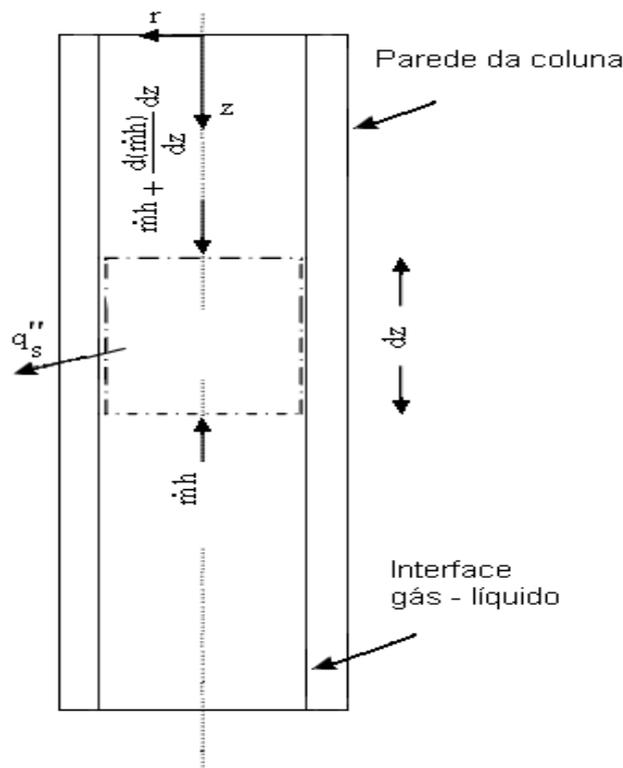


Figura 3.5: Balanço de energia unidimensional na seção de contato gás-líquido de uma coluna de absorção

Da figura 3.5 obtém-se a equação de energia, onde P_{aq} é o perímetro aquecido, q_s'' é o fluxo de calor na interface, m é o fluxo da massa e h é a entalpia.

$$\frac{\partial h}{\partial z} = \frac{P_{ap}}{\dot{m}} q_s \quad (3.36)$$

Sendo para gás ideal ou fluido incompressível temos a relação $h = C_{GP}T$, onde C_{GP} é o calor específico do gás a pressão constante, rearranjando a equação (3.36) em função de temperatura vem.

$$\frac{\partial(C_{GP}T)}{\partial z} = \frac{P_{ap}}{\dot{m}} h_G (T_{x=0} - T_G) \quad (3.37)$$

Substituindo a expressão de taxa de fluxo molar por perímetro molhado a equação fica.

$$\frac{\partial(\varpi_G C_{GP} T_G)}{\partial z} = h_G (T_{x=0} - T_G) \quad (3.38)$$

onde $T_{x=0}$ é a temperatura na interface gás-líquido, T_G é a temperatura do gás, h_G é o coeficiente de transferência de calor na fase gás.

A definição de número de Nusselt relacionado com h_G é dada por.

$$Nu_G = \frac{h_G (d - 2\delta)}{\lambda_G} \quad (3.39)$$

onde λ_G é a condutividade térmica da mistura de gases.

Para avaliação da eficiência de transferência de CO_2 , primeiro calculamos a vazão e após a taxa de absorção (R_A) baseada na massa, que foi definida como:

$$R_A = Q_G (C_{AG_entrada} - C_{AG_saida}) \quad (3.40)$$

onde C_{AG_saida} é a concentração média de CO_2 na saída da coluna, $C_{AG_entrada}$ é concentração média na entrada.

3.5 Condições Iniciais e de Contorno

A condição inicial e de contorno para o processo de absorção com reação química é obtida de Dabir et al., (1996) para um filme laminar. A Figura: 3.6 mostram as fronteiras das regiões.

Na parede da coluna

$$x = \delta \rightarrow w_L = 0$$

Para as concentrações dos componentes A e B são:

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = 0 \quad \cdot \quad \frac{\partial C_B}{\partial x} = 0$$

e para a temperatura é:

$$-k_\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = U(T_{x=0} - T_R) \quad (3.41)$$

onde U é o coeficiente global de transferência de calor por refrigeração com água, k_λ é a condutividade térmica de líquido, T_R é a temperatura de refrigeração com água

Na interface gás-líquido

$$x = 0$$

Para as concentrações dos componentes A e B são:

$$\frac{\partial C_B}{\partial x} = 0$$

$$k_G(C_{AG} - C_{Ai}H_O) = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (3.42)$$

e para a temperatura é:

$$h_G(T - T_G) - k_\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = (-\Delta H_S) \left[D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \right] \quad (3.43)$$

onde ΔH_S é o calor de solução e H_O é a constante de Henry.

Condição inicial

A condição inicial no topo da coluna é:

$$z = 0$$

$$C_A = 0 \quad C_B = C_B^O \quad T = T_O$$

onde C_B^O é a concentração do componente B , e T_O é a temperatura do componente B .

3.6 Balanço de Massa das Espécies

O balanço de massa das espécies (MEA, CO₂/N₂) é realizado para constatar a convergência dos resultados da simulação do modelo. A Figura 3.6 apresenta os balanços da massa nas regiões indicadas.

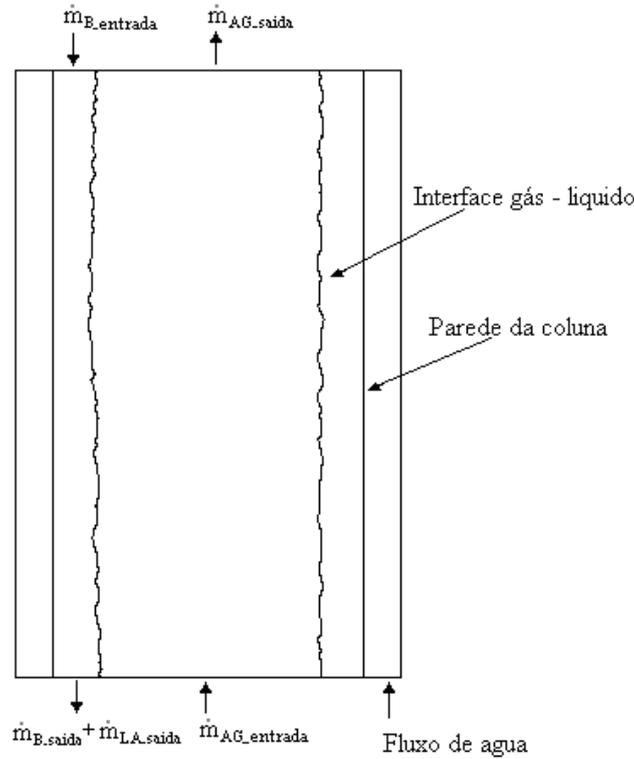


Figura 3.6: Balanço de massa no processo.

O fluxo mássico de amina que entra na coluna é descrito na equação adiante onde \bar{M}_B é a massa molecular da amina, \bar{w}_L é a velocidade média do líquido, A_L é a área transversal por onde esco o fluxo mássico de líquido.

$$\dot{m}_{B_entrada} = C_{B_entrada} \bar{M}_B \bar{w}_L A_L \quad (3.44)$$

E o fluxo mássico de saída é descrito a seguir.

$$\dot{m}_{B_saída} = \bar{C}_{B_saída} \bar{M}_B \bar{w}_L A_L \quad (3.45)$$

Para o cálculo do fluxo mássico na saída da região do líquido é necessário a concentração média da amina (\bar{C}_B) tal que

$$\bar{C}_{B_saída} = \frac{1}{\bar{w}_L A_L} \int w_L C_B dA \quad (3.46)$$

O fluxo mássico de CO₂ que entra na coluna é calculado pela equação

$$\dot{m}_{AG_entrada} = C_{AG_entrada} \bar{M}_{AG} \bar{w}_G A_G \quad (3.47)$$

onde \bar{M}_{AG} é massa molecular de CO₂, \bar{w}_G é velocidade média do gás, e A_G é a área transversal por onde escoo o fluxo mássico do gás.

O fluxo mássico de CO₂ na saída na região do gás é descrito pela equação.

$$\dot{m}_{AG_saída} = C_{AG_saída} \bar{M}_{AG} \bar{w}_G A_G \quad (3.48)$$

O fluxo mássico de CO₂ absorvido na saída na região do líquido é descrito por.

$$\dot{m}_{AL_saída} = C_{AL_saída} \bar{M}_{AL} \bar{w}_L A_L \quad (3.49)$$

A equação de balanço de massa das espécies é.

$$\dot{m}_{balanço} = \dot{m}_{B_saída} + \dot{m}_{AG_entrada} - \dot{m}_{AG_saída} - \dot{m}_{B_saída} - \dot{m}_{AL_saída} \quad (3.50)$$