

2 Revisão Bibliográfica

No presente capítulo é apresentada revisão dos diversos métodos de análise e o projeto de processamento da absorção de CO_2 com reação química.

A idéia, nesta revisão, não é apresentar todos os artigos publicados sobre o assunto, mas realizar uma amostragem da gama de procedimentos existentes, fornecendo uma visão geral do que foi encontrado na literatura mais atual.

A apresentação desses procedimentos é didaticamente dividida em vários tipos diferentes, de acordo com a abordagem utilizada em cada método.

2.1 Transferência de Massa com Reação Química

A absorção com reação química simultânea é utilizada amplamente na indústria para captura de gases ácidos, como, por exemplo, CO_2 e H_2S presentes no gás natural e em misturas inertes (Glasscock e Rochelle, 1989)..

No caso de absorção com reação química, a reação ocorre de forma imediata, aumentando a taxa de absorção. Ela aumenta o coeficiente global de transferência de massa e, conseqüentemente, cresce a eficiência do processo, podendo levar a uma redução nas dimensões da coluna. Por outro lado, a reação química pode aumentar significativamente a solubilidade do gás, reduzindo a quantidade de solvente requerida no processo de absorção (Glasscock e Rochelle, 1989)..

MEA é um dos reagentes específicos utilizados para captura de CO_2 . Ele reage preferencialmente com o mesmo na mistura, podendo ser utilizado para remoção seletiva. Um exemplo deste processo é a remoção seletiva do CO_2 , quando uma mistura de CO_2 e H_2S é passada através de uma coluna utilizando solução aquosa de MEA, que reage imediatamente com o CO_2 e lentamente com o H_2S . Outro exemplo de aplicação é remover H_2S usando a solução aquosa de MDEA, por reação química com o H_2S (Glasscock e Rochelle, 1989).

Um dos estudos de transferência de massa para misturas de gás-líquido é o de Bosch et al., (1989). Foi desenvolvido um método numérico para a separação de H₂S e CO₂ em solução aquosa utilizando mistura de MEA e MDEA. A prática industrial tem mostrado alta atratividade com o uso dessas aminas, uma vez que elas combinam elevada solubilidade da MDEA com elevada taxa de reação da MEA. Outra vantagem é que, variando-se a proporção dessas aminas na mistura, altera-se a seletividade na captura de H₂S, controlando-se assim o processo.

Os resultados das simulações obtidos como as taxas de absorção dos gases ácidos foram comparadas com os resultados experimentais de Crichfiel e Rochele (1987), mostrando que para se calcular a taxa de absorção de CO₂ por mistura de aminas, é necessária levar-se em conta todas as reações reversíveis das espécies (água, aminas e carbonatos) ocorrendo simultaneamente no processo de absorção Bosch et al., (1989)..

Onda et al., (1970) e Decourey (1982) usaram o método de linearização para resolver os modelos de filme e penetração, e obter a taxa de absorção do H₂S e CO₂ em solução aquosa de MEA ou de dietanolamina (DEA).

Posteriormente, Versteeg et al., (1989) utilizaram outro método numérico, melhorando a resolução dos modelos de filme e de penetração, na presença de reações químicas reversíveis complexas que ocorrem na absorção. Todavia, para sistemas com reações irreversíveis, este método não pode ser aplicado, uma vez que as correlações empíricas utilizadas foram para reações reversíveis.

Observaram também que no método melhorado, a simulação com linearização pode levar a resultados errôneos. Concluíram que a linearização é de uso restritivo, e não pode ser aplicada de maneira indistinta.

O método de Versteeg et al., (1989) pode ser aplicado para o cálculo da taxa de transferência de massa em ampla faixa de processos e condições, desde que considere expressões de cinética química complexa e reações de equilíbrio químico. Pode ser demonstrado que a reversibilidade da reação contribui para o aumento da taxa de absorção de H₂S ou CO₂. Este método permite também prever de modo satisfatório taxas de absorção para soluções de aminas, determinadas experimentalmente por Crichfiel e Rochele (1987).

2.2

Simulação de Absorção de CO₂ com Solução de MEA

Migita et al., (2005) apresentaram estudo experimental de um novo protótipo para o projeto convencional de coluna de absorção com diâmetro de 70 mm. Ela acomoda 109 varetas verticais de 0,88 mm de diâmetro, alinhadas uma a uma e separadas entre si por 6 mm, onde o filme anular de líquido absorvente escoava de cima para baixo em contracorrente com a mistura de gases (CO₂/N₂).

Testou-se a absorção de CO₂ usando solução aquosa de MEA, variando a concentração de MEA com 15% e 30% em peso, e as velocidades de líquido e de gás. O teste foi realizado à pressão atmosférica e temperatura de 25°C ± 1°C. Os resultados foram comparados com os de uma coluna de leito de recheio convencional (*packed bed column*) e mostraram grande diferença na pressão de trabalho, já que a pressão com recheio convencional é cerca de uma a duas vezes maior. Este fato mostra a vantagem da coluna projetada por Migita et al., (2005) tendo a mesma eficiência da coluna convencional.

A eficiência do processo de absorção, E , é determinada pela relação entre as concentrações de CO₂ no lado do líquido, no fundo e no topo da coluna, respectivamente, $C_{A_saída}$ e $C_{A_entrada}$, e a diferença entre solubilidade de CO₂ em MEA C_{sat} e a concentração de líquido na saída.

$$E = \frac{C_{A_saída} - C_{A_entrada}}{C_{sat} - C_{A_saída}} \quad (2.1)$$

Kim et al., (2006) apresentaram simulações de um processo de absorção, demonstrando que a melhor escolha para colunas de absorção e dessorção é coluna de 3 leitos de recheio (*packed bed column*). As simulações foram realizadas com o código computacional ASPEN Plus[®], com as seguintes aminas: MEA, DEA, TEA e MDEA.

Nas simulações variaram-se as vazões e concentrações das aminas mantendo-se fixas as concentrações dos gases de combustão (13,98 mol % de CO₂, 82,56 mol % de N₂ e 3,55 mol % de O₂). A solução de MEA a 30% em peso foi a amina que apresentou a mais alta eficiência de absorção, capturando 99% de CO₂.

Conforme Kim et al., (2006), o consumo de energia no processo de regeneração da MEA foi quase o mesmo quando comparado com os de outras aminas. Por outro lado, o resultado mostrou que se a temperatura na região do líquido aumentar, a absorção de CO_2 decresce, uma vez que o solvente perde a propriedade de absorver ao ser aquecido.

Determinou-se a temperatura ótima de trabalho na coluna como sendo menor ou igual a 298 K, e a faixa de pressão de 2 a 3 atm. Acima de 4 atm, o processo mostrou-se ineficiente.

Outro trabalho importante para a avaliação da absorção química de CO_2 foi o de Akanksha et al., (2007). Eles estudaram experimental e numericamente a absorção de CO_2 em solução aquosa de MEA, numa coluna de filme líquido anular em contracorrente com mistura de gás. Primeiramente, encontraram uma correlação empírica para o coeficiente global de transferência de massa de CO_2 nas concentrações de 12, 22 e 32 mol %.

O trabalho experimental se fez necessário, pela falta de dados na literatura. Com os resultados acima, foi possível então realizar o acoplamento das equações diferenciais e condições de contorno que governam o modelo.

As avaliações, numérica e experimental, para taxas de absorção de CO_2 com as velocidades de gás e líquido, foram feitas mantendo-se constante a concentração de MEA em 30% em peso, variando-se as concentrações de CO_2 na entrada da coluna em 12, 22 e 32 mol %.

O processo foi realizado para filme líquido em regime laminar e pressão atmosférica. A influência da temperatura no aquecimento do filme mostrou-se desprezível, uma vez que a coluna utiliza água de resfriamento escoando em uma camisa externa. Isso faz com que a eficiência de absorção seja alta, os resultados da simulação numérica mostraram apreciável concordância com os resultados experimentais.