



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS CERRO LARGO  
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL**

**THAÍS BREMM**

**ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS:  
MODELAGEM DA ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> UTILIZANDO ÁGUA COMO SOLVENTE**

**CERRO LARGO**

**2016**

**THAÍS BREMM**

**ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS:  
MODELAGEM DA ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> UTILIZANDO ÁGUA COMO SOLVENTE**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

**CERRO LARGO**

**2016**

**DGI/DGCI - Divisão de Gestão de Conhecimento e Inovação**

Bremm, Thaís

ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS: MODELAGEM DA ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> UTILIZANDO ÁGUA COMO SOLVENTE/ Thaís Bremm. -- 2016. 46 f.:il.

Orientador: Bruno München Wenzel.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia Ambiental , Cerro Largo, RS, 2016.

1. biogás. 2. enriquecimento. 3. absorção. 4. dióxido de carbono. 5. biometano. I. Wenzel, Bruno München, orient. II. Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

**THAÍS BREMM**

**ENRIQUECIMENTO DE BIOGÁS:  
MODELAGEM DA ABSORÇÃO DE CO<sub>2</sub> UTILIZANDO ÁGUA COMO SOLVENTE**


Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental da Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em: 27/06/2016

BANCA EXAMINADORA

  
Prof. Dr. Bruno München Wenzel – UFFS

  
Prof. Dr. Fabiano Cassol – UFFS

  
Prof. Me. Cássio Luiz Mozer Belusso – UFFS

Dedico este trabalho à minha família e à todas as pessoas que contribuíram com minha formação.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao professor Dr. Bruno München Wenzel pela orientação, apoio, compreensão, amizade e, por ter contribuído para que a realização do meu intercâmbio fosse possível.

Agradeço ao professor Dr. Ildemar Mayer por ter me introduzido à iniciação científica e ter me orientado durante dois projetos de pesquisa.

Agradeço aos demais professores do Curso de Engenharia Ambiental, da UFFS, campus de Cerro Largo, pelos ensinamentos.

Agradeço aos meus professores da Iowa State University, que contribuíram para a minha formação durante meu intercâmbio nos Estados Unidos.

Agradeço ao professor Dr. Richard O. Mines Jr. pela orientação durante meu estágio em pesquisa junto à Mercer University.

Agradeço à minha família pelo carinho e apoio nos momentos difíceis.

Agradeço ao meu companheiro Daniel Jeffrey Pluth pela paciência, amizade, apoio incondicional e confiança.

Agradeço aos meus amigos e colegas, espalhados em todos os cantos do mundo, pelo carinho e amizade.

Agradeço à Deus que ilumina o meu caminho durante todos os momentos.

“Educação é uma descoberta progressiva da nossa própria ignorância” (DURANT, 1965).

## RESUMO

A produção de biogás a partir de resíduos animais tem despertado grande interesse, pois é capaz de contribuir positivamente na solução de problemas de poluição ambiental no meio rural, além de gerar energia renovável. Dentre as opções disponíveis para a conversão energética do biogás destacam-se duas, capazes de agregar maior valor ao insumo: utilização em motores de combustão interna estacionários, acoplados a geradores de energia elétrica, e a produção de combustível veicular. Para não comprometer a vida útil dos componentes mecânicos, em ambos os casos, o ácido sulfídrico ( $H_2S$ ) e a água ( $H_2O$ ) presentes no biogás, devem ser obrigatoriamente removidos. Ainda, o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) deve ser removido para a produção de combustível veicular e, dependendo da quantidade de gás a ser processado, esta remoção pode ser vantajosa para a geração de energia elétrica, pois é capaz de proporcionar um aumento da eficiência dos motores. Em um trabalho prévio, fez-se a revisão bibliográfica detalhada acerca dos métodos e tecnologias disponíveis para a purificação e o enriquecimento de biogás, onde foram selecionadas, na seguinte ordem sequencial, as operações de absorção de  $CO_2$  (e remoção grosseira de  $H_2S$ ), a adsorção de  $H_2S$  utilizando óxido de ferro em leito fixo, e a condensação de água com uso de resfriamento da corrente gasosa. No presente trabalho, objetivou-se especificar e dimensionar o processo de absorção de  $CO_2$  utilizando água como solvente e obter um modelo simplificado para o cálculo da altura efetiva da coluna e da vazão de solvente. Dessa forma, foi proposto um modelo matemático aplicado ao caso da absorção do  $CO_2$  presente no biogás. Este modelo considera o mecanismo físico de absorção, através de abordagens macro e microscópicas. Visando obter um dimensionamento adequado de uma coluna de absorção, o modelo considera o efeito de diversas variáveis: pressão e temperatura de operação; fração molar de  $CO_2$  no biogás, na entrada e na saída da coluna; vazão de biogás; diâmetro da coluna; e diâmetro dos anéis de Pall (utilizados como recheio do leito). Foram realizadas simulações para o cálculo da altura efetiva da coluna e da vazão de água para diversas situações, baseado nas técnicas de delineamento experimental. Um modelo empírico simplificado para o cálculo da altura efetiva da coluna, bem como para o cálculo da vazão de solvente, funcionalmente dependentes das variáveis mencionadas anteriormente, puderam ser ajustados. Com isto, para a absorção de  $CO_2$  do biogás em pequena/média escala, o dimensionamento do equipamento pode ser facilmente especificado.

Palavras-chave: biogás; enriquecimento; absorção; dióxido de carbono; biometano.



## ABSTRACT

The production of biogas from animal waste has attracted attention because it is able to contribute positively in solving environmental pollution problems in rural areas. In addition, it can generate renewable energy. Among the available options for using biogas, we highlight two that are able to add more value to the feedstock: its use in stationary internal combustion engines coupled to electricity generators, and the production of vehicle fuel. In order not to compromise the useful life of mechanical components, in both cases, hydrogen sulfide ( $\text{H}_2\text{S}$ ) and water ( $\text{H}_2\text{O}$ ) present in biogas must be removed. Carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) must also be removed for the production of vehicle fuel. Depending on the amount of gas that will be processed; this removal is also advantageous for power generation, as it is able to increase motor efficiency. In a previous work, a detailed literature review on the methods and technologies available to purify and enrich biogas was presented. The following sequential order was selected:  $\text{CO}_2$  absorption (and rough removal of  $\text{H}_2\text{S}$ );  $\text{H}_2\text{S}$  adsorption using iron oxide fixed bed; water condensation through gaseous stream cooling. The present work aimed to specify and size the  $\text{CO}_2$  absorption process using water as a solvent, and obtain a simplified model for calculating the effective height of the column and flow of solvent. Thus, we proposed a mathematical model applied to the case of the  $\text{CO}_2$  absorption present in biogas. This model considers the physical mechanism of absorption through macroscopic and microscopic approaches. In order to obtain an accurate sizing of the absorption column, the model considered the effects of several variables: operation pressure and temperature; inlet and outlet mole fraction of  $\text{CO}_2$  present in biogas; biogas flow; column diameter; and Pall rings diameter (used as packing material). Simulations were performed to calculate the effective height of the column and water flow rate for different situations, based on experimental design techniques. Simplified empirical models for calculating the effective column height, as well as the solvent flow rate, functionally dependent on the variables mentioned above were adjusted. With these, the design of the absorption column used to remove  $\text{CO}_2$  from biogas on a small/medium scale can be easily determined.

Keywords: biogas; enrichment; absorption; carbon dioxide; biomethane.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática da sequência das etapas utilizadas para a purificação e enriquecimento de biogás .....	19
Figura 2 – Torre de recheio .....	20
Figura 3 – Alguns tipos de recheios randômicos.....	21
Figura 4 – Contato contracorrente .....	22
Figura 5 – Esquema gráfico usado no cálculo da razão mínima de solvente, considerando a linha de operação e linha de equilíbrio .....	24
Figura 6 – Movimento do soluto da fase $G \rightarrow L$ .....	25
Figura 7 – Efeitos normalizados para a altura efetiva da coluna.....	37
Figura 8 – Variação do coeficiente de correlação, coeficiente de correlação ajustado e respectivos números de parâmetros considerados para diversos efeitos críticos .....	38
Figura 9 – Comparação entre a altura efetiva calculada pelo modelo de absorção física e a altura efetiva calculada pelo modelo simplificado .....	39
Figura 10 – Superfícies de resposta do modelo simplificado para a altura da coluna.....	40
Figura 11 – Efeitos normalizados para a vazão de água.....	41
Figura 12 – Variação do coeficiente de correlação, do coeficiente de correlação ajustado e respectivos números de parâmetros considerados para diversos efeitos críticos para a correlação da vazão de água no processo .....	42
Figura 13 – Comparação entre a vazão de água calculada pelo modelo de absorção física e a vazão de água calculada pelo modelo simplificado.....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores das variáveis para os diversos níveis estudados .....	31
Tabela 2 – Valores de alguns parâmetros utilizados na resolução das equações .....	31
Tabela 3 – Resultados das simulações com o modelo de absorção física proposto .....	35
Tabela 4 – Parâmetros significativos e seus valores para o modelo simplificado da altura efetiva da coluna.....	38
Tabela 5 – Parâmetros significativos e seus valores para o modelo simplificado do cálculo da vazão de água.....	42

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CH <sub>4</sub>	Metano
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
LO	Linha de operação
LE	Linha de equilíbrio
MEA	Monoetanolamina
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NH <sub>3</sub>	Amônia
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrogênio
O <sub>2</sub>	Oxigênio
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	área interfacial específica para transferência de massa ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ )
$\mu$	viscosidade absoluta ( $\text{N s m}^{-2}$ )
$a_s$	área superficial do recheio seco ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ )
$a_w$	área molhada do recheio ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ )
$D_{AB}$	coeficiente de difusão do soluto A no meio B ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$d_s$	diâmetro nominal do recheio (m)
$Fr_L$	número de Froude na fase líquida
$g$	aceleração da gravidade ( $\text{m s}^{-2}$ )
$G$	fluxo molar da corrente gasosa ( $\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2}$ )
$h$	altura efetiva da coluna (m)
$H$	constante da Lei de Henry (MPa)
$K_G$	coeficiente global de transferência de massa referenciado à fase gasosa tendo a fração molar absoluta como força motriz ( $\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
$k_x$	coeficiente individual de transferência de massa da fase líquida tendo a fração molar como força motriz ( $\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
$k_X$	coeficiente individual de transferência de massa da fase líquida tendo a fração molar absoluta como força motriz ( $\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
$k_{Xa}$	coeficiente volumétrico individual de transferência de massa da fase L {mols/[(volume)(tempo)(força motriz)]}
$K_Y$	coeficiente de transferência de massa global na fase G, tendo a fração molar absoluta de A como força motriz ( $\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
$k_y$	coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa tendo a fração molar como força motriz ( $\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
$k_Y$	coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa tendo a fração molar absoluta como força motriz ( $\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
$K_{Ya}$	coeficiente volumétrico global de transferência de massa na fase G {mols/[(volume)(tempo)(força motriz)]}
$k_{Ya}$	coeficiente volumétrico individual de transferência de massa da fase G {mols/[(volume)(tempo)(força motriz)]}
$L$	vazão de água ( $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ )
$M$	massa molar ( $\text{kg (kgmol}^{-1}\text{)}$ )
$n$	números de resultados
$N_A$	taxa de transferência de massa ( $\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2}$ )
$P$	pressão total do sistema (MPa)
$R^2$	coeficiente de correlação
$Re_L$	número de Reynolds na fase líquida
$RSS_{\text{mod}}$	soma dos quadrados dos resíduos dos valores obtidos com o modelo rigoroso em relação aos preditos pelo modelo simplificado

$Sc$	número de Schmidt
$SS_{exp}$	soma dos quadrados dos desvios dos valores obtidos com o modelo rigoroso em relação à média dos dados
$T$	temperatura de operação (K)
$u$	velocidade superficial ( $m\ s^{-1}$ ): (L/área ou G/área) sendo área= área da seção transversal da coluna
$We_L$	número de Weber na fase líquida
$x_A$	fração molar do soluto no seio da fase L
$X_A$	fração molar absoluta do soluto no seio da fase L
$y_A$	fração molar do soluto no seio da fase G
$Y_A$	fração molar absoluta do soluto no seio da fase G
$z$	altura efetiva da coluna (m)
$\delta$	espessura de filme estagnado (m)
$\nu$	viscosidade cinemática ( $m^2\ s^{-1}$ )
$\rho$	massa específica ( $kg\ m^{-3}$ )
$\sigma_C$	tensão superficial crítica do material de que é feito o recheio ( $dina\ cm^{-1}$ )
$\sigma_L$	tensão superficial do líquido ( $dina\ cm^{-1}$ )

### Subscritos

1	base da torre
2	topo da torre
A	espécie química A
adj	ajustado
B	espécie química B
c	crítica
exp	do modelo rigoroso
G	fase gasosa; seio da fase gasosa
i	interface
L	fase líquida; seio da fase líquida
min	valor mínimo
p	do modelo simplificado
S	inertes
x	referente à fração molar do soluto na fase líquida
X	referente à fração molar absoluta do soluto na fase líquida
y	referente à fração molar do soluto na fase gasosa
Y	referente à fração molar absoluta do soluto na fase gasosa

$z$  plano qualquer da torre

**Sobrescrito**

\* em equilíbrio com a concentração no seio da outra fase

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>20</b>
2.1 BALANÇO DE MASSA.....	21
2.2 CÁLCULO DA TAXA ( $L_S/G_S$ ) REAL E MÍNIMA.....	23
2.3 CÁLCULO DA TAXA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ENTRE AS FASES ....	24
2.4 CÁLCULO DA ALTURA EFETIVA DE UMA COLUNA PARA OPERAÇÃO CONTÍNUA .....	26
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>28</b>
3.1 DADOS DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO.....	28
3.2 CORRELAÇÕES PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA .....	29
3.3 DADOS, PARÂMETROS E VARIÁVEIS ESTUDADAS .....	30
3.4 MODELO DE ABSORÇÃO FÍSICA .....	32
3.5 SIMPLIFICAÇÃO DO MODELO DE ABSORÇÃO FÍSICA.....	33
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>35</b>
4.1 RESULTADOS DO MODELO FÍSICO DE ABSORÇÃO .....	35
4.2 MODELO SIMPLIFICADO PARA OBTENÇÃO DA ALTURA EFETIVA DA COLUNA .....	37
4.3 MODELO SIMPLIFICADO PARA OBTENÇÃO DA VAZÃO DE ÁGUA NA COLUNA .....	40
<b>5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>44</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>45</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Atualmente a busca por um novo padrão de desenvolvimento baseado no conceito de sustentabilidade tem se tornado foco dos processos produtivos. Neste contexto, energia e meio ambiente apresentam-se como campos intimamente ligados e que estão demandando intensa atividade, tanto no âmbito da pesquisa e desenvolvimento, como na implantação de novas tecnologias.

Sistemas de biodigestão anaeróbia de matéria orgânica com geração de energia, mais especificamente a partir de resíduos animais, despontam como uma alternativa capaz de contribuir positivamente na busca por este novo padrão de desenvolvimento já que são capazes de solucionar os problemas de poluição ambiental causados pela disposição final inadequada desses resíduos. Além disso, o tratamento adequado da matéria orgânica em sistemas de biodigestão anaeróbica gera um gás combustível - o biogás, considerado um vetor energético renovável.

A conversão da energia química contida no biogás, mais especificamente no metano ( $\text{CH}_4$ ), em calor ou trabalho que, por sua vez, podem ser convertidos em energia elétrica, são possíveis através da combustão deste gás. Dentre as opções disponíveis para a conversão energética do biogás destacam-se duas, capazes de agregar maior valor ao insumo: sua utilização em motores de combustão interna estacionários, acoplados a geradores de energia elétrica e a produção de combustível veicular.

Outra forma de se aproveitar o conteúdo energético do biogás consiste no uso do calor gerado na combustão. Assim, ele pode ser utilizado como combustível em secadores de grãos e no aquecimento de ambientes, água, entre outros.

No caso da produção de energia elétrica, uma das opções é a utilização do biogás em motores de combustão interna (motores de ciclo Otto, ciclo Diesel ou ciclo Brayton), que convertem a energia química em energia mecânica (trabalho de eixo), e que são acoplados a geradores de eletricidade (geralmente geradores síncronos), os quais convertem a energia mecânica em energia elétrica.

Para todas as formas de utilização energética do biogás, a qualidade do gás é crucial, tanto a concentração de  $\text{CH}_4$  como a pureza. A pureza refere-se à presença de contaminantes em traço ou em quantidades mais elevadas, que dependem da matéria-prima de produção de biogás e as condições em que o mesmo será gerado (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008; ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009).

O biogás proveniente da biodigestão anaeróbia de resíduos animais em modelos

convencionais de biodigestores, apresenta a seguinte composição: entre 25 e 55 vol% de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), até 5 vol% de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), até 2 vol% de oxigênio ( $\text{O}_2$ ), traços de ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), além de o gás estar saturado de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ) (100% de umidade relativa). Desta forma, o teor de metano situa-se na faixa entre 45 e 75 vol% (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

Os contaminantes mais comuns encontrados no biogás são os compostos de enxofre, tais como o ácido sulfídrico. Outros contaminantes referem-se à amônia ( $\text{NH}_3$ ). A presença de  $\text{H}_2\text{S}$  no biogás está relacionada com a formação de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) e, na presença de umidade, com a formação de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Já a presença de  $\text{NH}_3$  fará com que, na combustão deste gás, óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e até ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) sejam formados. Todos esses são compostos altamente corrosivos, capazes de diminuir drasticamente a vida-útil dos equipamentos destinados à conversão energética do biogás, como é o caso dos motores de combustão interna (ABATZOGLOU e BOIVIN, 2009).

Portanto, a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$  do biogás torna-se uma obrigação para qualquer eventual utilização. Os teores destes contaminantes variam largamente, dependendo do material orgânico fermentado e do processo adotado. No caso do biogás proveniente da biodigestão anaeróbia de dejetos de animais obtido nos modelos convencionais de biodigestores, o teor de  $\text{H}_2\text{S}$  varia entre 1000 a cerca de 30000  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  e  $\text{NH}_3$  entre 0,01 e 2,50  $\text{mg}/\text{Nm}^3$  (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

Tendo em vista esta composição e os requisitos dos motores de combustão interna, observa-se a grande importância na remoção de  $\text{H}_2\text{S}$  destes gases, já que tipicamente os teores devem ser inferiores a 200  $\text{mg}/\text{Nm}^3$ . O teor de  $\text{NH}_3$  do biogás de dejetos animais deve ser controlado através do adequado manejo do biodigestor, onde se deve evitar valores elevados de pH – em geral maiores que 7,5 – (DEUBLEIN e STEINHAUSER, 2008).

Os demais componentes do biogás, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ , e  $\text{N}_2$  são considerados inofensivos aos sistemas de combustão. Entretanto, quantidades excessivas destes gases inertes reduzem o poder calorífico (conteúdo energético) do biogás e também a eficiência dos sistemas de conversão energética. No caso da aplicação em processos de combustão, como em motores de combustão interna, torna-se necessária a diminuição do teor de umidade para atender os requisitos específicos dos motores e, dependendo da escala, a remoção de  $\text{CO}_2$  torna o processo mais vantajoso.

Em algumas aplicações que geram energia com maior valor agregado, como é o caso do combustível veicular e o processamento de maiores quantidades de biogás em motores de combustão interna, o  $\text{CO}_2$  é separado, gerando uma corrente com elevados teores de  $\text{CH}_4$

(maior que 95 vol%) chamado biometano ou biogás enriquecido. À medida que o CO<sub>2</sub> do gás enriquecido é removido, a densidade relativa diminui e o poder calorífico aumenta (RYCKEBOSCH et al., 2011). Segundo Silva (2009), cada 10% de CO<sub>2</sub> no biogás corresponde a uma diminuição de, aproximadamente, 3.600 kJ m<sup>-3</sup> no seu poder calorífico.

Percebe-se que, para a aplicação do biogás proveniente da biodigestão de resíduos animais na geração de eletricidade com o uso de motores de combustão interna estacionários, a remoção de H<sub>2</sub>S e H<sub>2</sub>O é de fundamental importância. O uso de biogás com a qualidade necessária mantém o tempo de vida-útil dos componentes mecânicos do sistema em níveis adequados e toleráveis. Também, dependendo da quantidade de gás a ser processada, o enriquecimento do biogás, ou seja, a remoção de CO<sub>2</sub>, pode ser vantajoso através do aumento da eficiência dos motores. Com a separação de CO<sub>2</sub> do biogás, outra aplicação potencialmente viável é a utilização do biometano como combustível veicular.

Para conseguirmos um biometano, isto é, o biogás com mais de 95% de metano, operando em pequena/média escala, propôs-se, em um trabalho anterior, a utilização dos seguintes métodos para a purificação e enriquecimento do biogás, na seguinte ordem sequencial: absorção de CO<sub>2</sub> (e remoção grosseira de H<sub>2</sub>S) utilizando solução de monoetanolamina (MEA) como solvente; adsorção de H<sub>2</sub>S em sólidos (possivelmente o composto comercial Sulfatreat) utilizando leito fixo; condensação de água (método físico) com uso de resfriamento da corrente gasosa, ou então por expansão do gás (a definição dependerá dos requisitos de pressão nas etapas anteriores) (BREMM e WENZEL, 2013).

A ordem sequencial destas operações, mais especificamente a absorção de CO<sub>2</sub> e posteriormente a adsorção de H<sub>2</sub>S, baseia-se no fato de que, como o H<sub>2</sub>S é parcialmente removido no processo de absorção, o gás não chegará com concentração tão elevada na etapa de adsorção, poupando assim alguma quantidade de adsorvente. A definição pela etapa de secagem como última etapa do processo considera o fato de ser relatada a necessidade de uso de gás saturado na etapa de adsorção de H<sub>2</sub>S. Além disso, a etapa de absorção irá aumentar a umidade absoluta do gás – saindo saturado desta etapa.

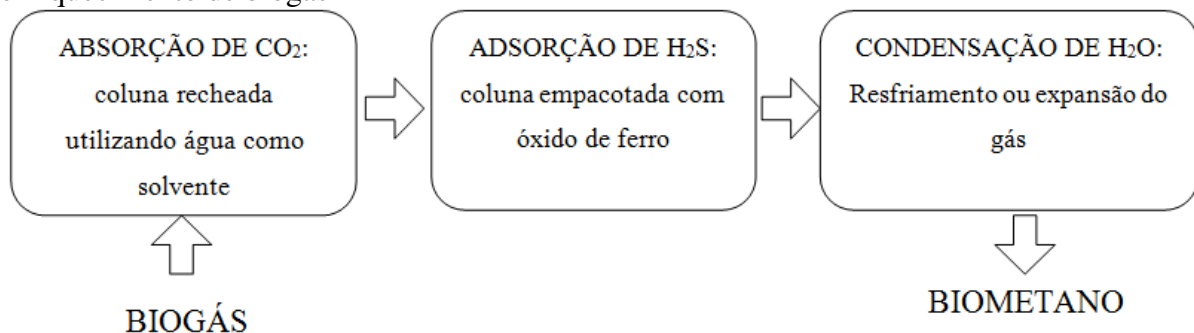
No trabalho desenvolvido por Bremm e Wenzel (2013), estudou-se a etapa de absorção de CO<sub>2</sub> utilizando solução de MEA como solvente do processo, através da modelagem de uma coluna com o intuito de contribuir para o projeto deste tipo de sistema. O uso de MEA para remover CO<sub>2</sub> de correntes gasosas vem sendo investigado para aplicação em diversos processos (GODINI e MOWLA, 2008; MOIOLI et al., 2012; TONG et al., 2012; WAGNER, et al., 2013; YE et al., 2013; LIU et al., 2014). Contudo, por se tratar de uma substância química relativamente onerosa e pela necessidade do uso de calor para regeneração

da corrente de MEA, a viabilidade econômica do processo pode ser questionada, principalmente em menores escalas. Outra desvantagem do uso de MEA é que a mesma exige cuidados especiais no seu manuseio, por se tratar de uma substância tóxica.

Como alternativa ao uso de solução de MEA para absorver  $\text{CO}_2$  do biogás está o uso de água pressurizada como solvente neste processo. Segundo Silva (2009), este método é geralmente aplicado e bastante eficiente, até mesmo para baixas produções de biogás. Outra vantagem do uso de água como solvente é que a corrente de saída da torre de absorção (água +  $\text{CO}_2$  e contaminantes) necessita apenas de uma torre de resfriamento para liberar o  $\text{CO}_2$  da corrente e possibilitar o reúso contínuo da água no sistema.

Dessa forma, o processo proposto por Bremm e Wenzel (2013) pode ser adaptado, resultando na representação esquemática da Figura 1, possibilitando a remoção de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  do biogás proveniente de resíduos animais. A principal diferença consiste na substituição da solução de MEA por água para absorver  $\text{CO}_2$ .

Figura 1 – Representação esquemática da sequência das etapas utilizadas para a purificação e enriquecimento de biogás



Fonte: adaptado de Bremm e Wenzel, 2013.

O objetivo central deste trabalho é modelar o processo de absorção de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2\text{O}$  e simular a operação, possibilitando a obtenção das variáveis de resposta (altura da coluna e vazão de água necessária). Foram selecionadas seis variáveis para a investigação de seu efeito sobre as variáveis de resposta: pressão absoluta da coluna (P), variando de 100 à 900 kPa; temperatura de operação (T), variando entre 5 e 35°C; fração molar de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa na entrada da coluna ( $y_1$ ), variando entre 0,35 e 0,65; fração molar de  $\text{CO}_2$  na fase gasosa na saída da coluna ( $y_2$ ), variando entre 0,01 e 0,07; vazão de biogás a ser processada (G), variando entre 14 e 56  $\text{Nm}^3 \text{h}^{-1}$ ; e diâmetro da coluna (D), variando entre 0,25 e 0,45 m.

Outro objetivo é o ajuste de um modelo simplificado para o cálculo da altura efetiva da coluna e da vazão de solvente, permitindo o dimensionamento deste tipo de equipamento.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Um equipamento comum usado para absorção de gás é a torre de recheio (Figura 2) em contracorrente. Ela consiste em uma coluna cilíndrica, ou torre, provida de uma entrada de gás e um espaço de distribuição no fundo; uma entrada de líquido e um distribuidor no topo; saídas de gás e de líquido no topo e no fundo, respectivamente; e um recheio que proporciona um aumento da área de contato entre o líquido e o gás e estimula o contato íntimo entre as fases.

O líquido de entrada, que pode ser um solvente puro ou uma solução diluída de soluto em solvente, é distribuído sobre a parte superior pelo distribuidor e, em uma operação ideal, umedece uniformemente a superfície do recheio. O distribuidor é um conjunto de tubos perfurados que, em grandes torres, são substituídos por bicos de pulverização.

Figura 2 – Torre de recheio



Fonte: Cremasco, 2002, p. 636.

O gás contendo soluto entra no espaço de distribuição abaixo do recheio e flui para cima através dos poros do recheio, em contracorrente ao fluxo do líquido. O soluto do gás é absorvido pelo líquido e o gás sai no topo. O líquido enriquecido em soluto flui para baixo e deixa o fundo da torre pela saída de líquido.

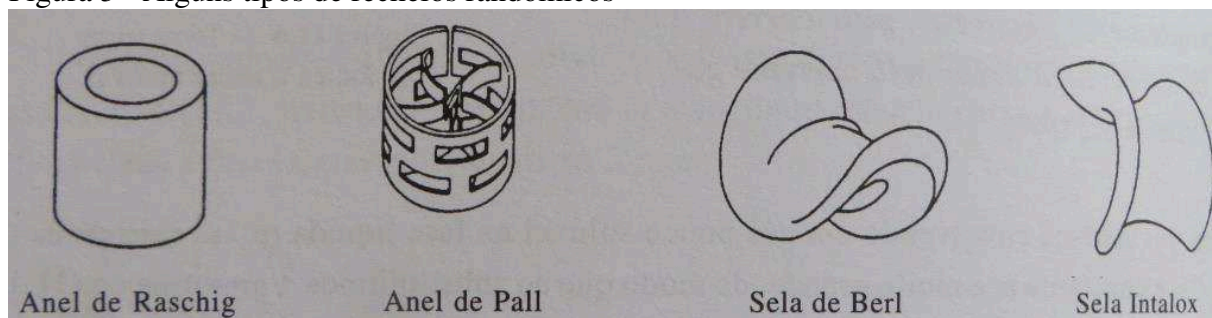
Os recheios, utilizados na torre, visam aumentar a superfície de contato entre as fases que escoam na coluna, elevando, com isso, as taxas de transferência de massa (CREMASCO, 2002). Existem dois grupos principais de recheios: os randômicos e os estruturados.

Os recheios estruturados, segundo McCabe et al. (1993), são menos utilizados. Eles são montados de forma ordenada, criando canais preferenciais para o escoamento das fases.

Os recheios randômicos são despejados ao acaso na coluna e são feitos de materiais baratos e inertes, como, por exemplo, porcelana ou polietileno. Às vezes, também são usados anéis metálicos de parede fina de aço ou alumínio. McCabe et al. (1993) também ressaltam que elevados espaços vazios e grandes passagens para os fluidos são alcançadas fazendo unidades irregulares ou ocas, de modo que eles se fixem em estruturas abertas com uma fração de porosidade de 60 a 90%.

Dentre os recheios randômicos mais comuns (Figura 3), pode-se destacar: anéis de Rashing, anéis Pall de plástico, anéis Pall de metais, sela Berl de cerâmica, sela Intalox de cerâmica, e sela Super Intalox de plástico. Suas características físicas são encontradas em diversos trabalhos, como por exemplo, em McCabe et al. (1993, p.689).

Figura 3 – Alguns tipos de recheios randômicos



Fonte: adaptado de McCabe et al., 1993, p. 688.

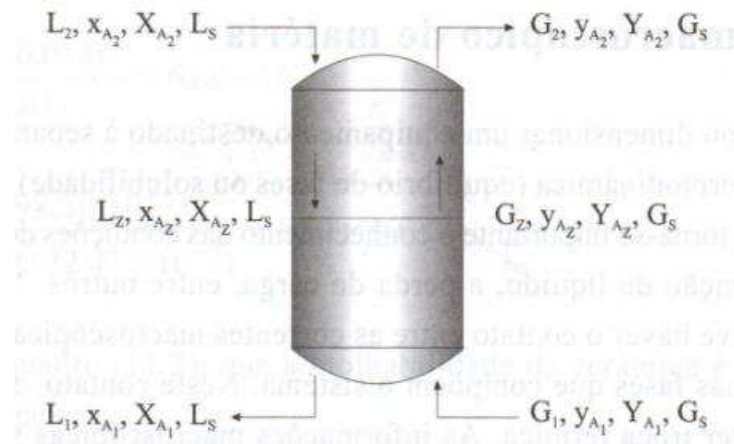
Para dimensionar um equipamento destinado à separação são necessárias informações sobre termodinâmica (equilíbrio de fases) e de transferência de massa (CREMASCO, 2002). Além disso, é imprescindível o conhecimento das condições de operação do equipamento, como as vazões de gás e de líquido. Os fundamentos teóricos fundamentais relacionados ao dimensionamento de equipamentos destinados à absorção contracorrente são abordados abaixo. Esta fundamentação teórica é baseada em Cremasco (2002).

## 2.1 BALANÇO DE MASSA

As informações macroscópicas sobre o fenômeno de transferência de massa advêm do balanço macroscópico de matéria, ou conservação de massa, como apresentado na Equação (1). Na Figura 4 observa-se como o fluxo de matéria acontece em uma torre de absorção com contato contracorrente.

$$\text{mols da substância A que entram na coluna} = \text{mols da substância A que saem da coluna} \quad (1)$$

Figura 4 – Contato contracorrente



Fonte: Cremasco, 2002, p. 648.

Assim, relacionando a Figura 4 e o balanço (1), temos para o soluto A:

$$G_1 y_{A1} + L_2 x_{A2} = G_2 y_{A2} + L_1 x_{A1} \quad (2)$$

onde  $G_1$  é o fluxo molar da corrente gasosa na base da torre ( $\text{mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ );  $y_{A1}$  é a fração molar absoluta do soluto A no seio da fase G na base da torre;  $L_2$  é a vazão de água na entrada da coluna ( $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ );  $x_{A2}$  é a fração molar do soluto A no seio da fase L no topo da torre;  $G_2$  é o o fluxo molar da corrente gasosa no topo da torre ( $\text{mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ );  $y_{A2}$  é a fração molar absoluta do soluto A no seio da fase G no topo da torre;  $L_1$  é a vazão de água na saída da coluna ( $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ); e  $x_{A1}$  é a fração molar do soluto A no seio da fase L na base da torre.

O balanço da Equação (2) pode ser aplicado em qualquer plano z da coluna. Logo:

$$G_1 y_{A1} + L_z x_{Az} = G_z y_{Az} + L_1 x_{A1} \quad (3)$$

onde  $L_z$  é a vazão de água em um plano qualquer da coluna ( $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ );  $x_{Az}$  é a fração molar do soluto A no seio da fase L em um plano qualquer da coluna;  $G_z$  é o fluxo molar da corrente gasosa em um plano qualquer da coluna ( $\text{mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ );  $y_{Az}$  é a fração molar absoluta do soluto A no seio da fase G em um plano qualquer da coluna.

Como os fluxos do soluto na fase gasosa (G) e fase líquida (L) variam ao longo da coluna, como consequência do transporte do soluto de uma corrente para a outra, as Equações (2) e (3) podem ser expressas em função dos fluxos de inertes (os quais são baseados nos fluxos de matéria das espécies que não participam da transferência de massa) e pelas frações molares absolutas do soluto. Assim, obtém-se:

$$G_S Y_{A1} + L_S X_{A2} = G_S Y_{A2} + L_S X_{A1} \quad (4)$$

onde  $G_S$  é o fluxo molar do inerte da corrente gasosa ( $\text{mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ );  $Y_{A1}$  é a fração molar absoluta do soluto A no seio da fase G na base da coluna;  $L_S$  é a vazão de inerte líquido ( $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ );  $X_{A2}$  é a fração molar absoluta do soluto A no seio da fase L no topo da coluna;  $Y_{A2}$  é a fração molar absoluta do soluto A no seio da fase G no topo da coluna;  $X_{A1}$  é a fração molar absoluta do soluto A no seio da fase L na base da coluna. As frações molares absolutas ( $Y_{Aj}$ ,  $X_{Aj}$ ), além dos fluxos molares de inerte ( $G_S$ ,  $L_S$ ), podem ser obtidos utilizando as Equações (5), (6), (7), e (8), respectivamente.

$$Y_{Aj} = \frac{y_{Aj}}{1-y_{Aj}} \quad j=1, 2 \text{ ou } z \quad (5)$$

$$X_{Aj} = \frac{x_{Aj}}{1-x_{Aj}} \quad j=1, 2 \text{ ou } z \quad (6)$$

$$G_S = G_j(1 - y_{Aj}) \quad j=1, 2 \text{ ou } z \quad (7)$$

$$L_S = L_j(1 - x_{Aj}) \quad j=1, 2 \text{ ou } z \quad (8)$$

## 2.2 CÁLCULO DA TAXA ( $L_S/G_S$ ) REAL E MÍNIMA

A taxa ( $L_S/G_S$ ) mínima é um valor teórico que relaciona o menor fluxo da corrente líquida que é necessária para remover um soluto A de uma corrente gasosa. Já a taxa ( $L_S/G_S$ ) real descreve as condições reais, ou seja, de operação.

Rearranjando a Equação (4), temos:

$$\frac{L_S}{G_S} = \frac{Y_{A1} - Y_{A2}}{X_{A1} - X_{A2}} \quad (9)$$

Para um plano arbitrário em  $z$ , basta substituir o subíndice 2 pelo subíndice  $z$  na Equação (9). Logo:

$$\frac{L_S}{G_S} = \frac{Y_{A1} - Y_{Az}}{X_{A1} - X_{Az}} \quad (10)$$

A Equação (10) é a expressão geral que descreve a relação entre as frações molares absolutas do soluto no seio da fase G e L em qualquer plano na altura da coluna de transferência de massa. Com essa equação definem-se as condições de operação, conhecidas como linha de operação.

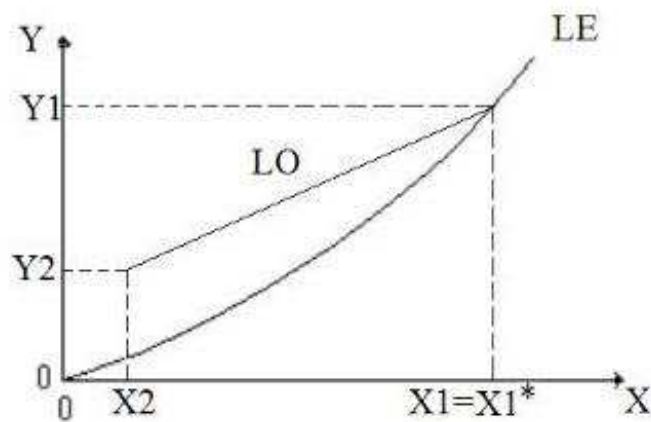
Conhecendo-se os valores do fluxo da corrente G, assim como as frações molares absolutas do soluto nesta fase, tanto na entrada como na saída da torre, além da fração molar absoluta do soluto na fase L na entrada do equipamento, é possível encontrar qual o menor fluxo da corrente líquida possível para proporcionar a remoção do composto A:



$$\left(\frac{L_s}{G_s}\right)_{\min} = \frac{Y_{A1} - Y_{A2}}{X_{A1} - X_{A2}} \quad (11)$$

Ao analisar a Equação (11), percebe-se que  $L_s$  é mínimo quando  $X_{A1}$  é máximo. Isso ocorre quando, na saída do líquido da coluna, a fase líquida está em equilíbrio com a corrente gasosa de entrada, ou seja, a linha de operação (LO) toca a linha de equilíbrio (LE), como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 – Esquema gráfico usado no cálculo da razão mínima de solvente, considerando a linha de operação e linha de equilíbrio



Fonte: adaptado de Cremasco, 2002.

Segundo Cremasco (2002), à medida que se diminui a quantidade de solvente, e, com isso ( $L_s/G_s$ ), se diminui a força motriz necessária para que o soluto migre da fase G para a fase L. Um efeito disso é o aumento da altura efetiva da coluna, que é aquela na qual há o contato entre as correntes L e G. Segundo Perry (1963), a taxa real líquido-gás é 25 a 100% maior do que a mínima.

### 2.3 CÁLCULO DA TAXA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ENTRE AS FASES

A taxa de transferência de massa entre as fases informa como ocorre o transporte do soluto que vai do seio da fase gasosa até a interface gás-líquido e desta ao seio da fase líquida. Esta interface depende das condições termodinâmicas associadas ao processo de separação (CREMASCO, 2002).

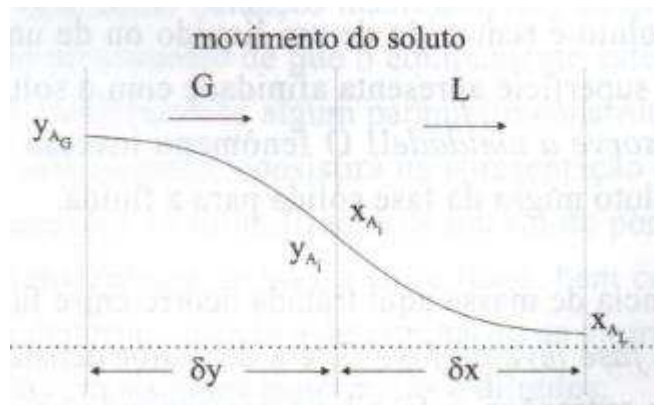
A taxa de transferência de massa varia ao longo do tempo e é proporcional à diferença entre a concentração no seio da fase e a concentração na interface, como pode ser visto na Equação (12):

$$N_{A,z} = k_Y(Y_A - Y_{Ai}) = k_X(X_{Ai} - X_A) \quad (12)$$

onde  $N_{A,z}$  é a taxa de transferência de massa em um plano qualquer da torre ( $\text{mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ );  $k_Y$  é o coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa tendo a fração molar absoluta como força motriz ( $\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ );  $Y_{Ai}$  é a fração molar absoluta do soluto A na interface gás;  $k_X$  é o coeficiente individual de transferência de massa da fase líquida tendo a fração molar absoluta como força motriz ( $\text{mol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ );  $X_{Ai}$  é a fração molar absoluta do soluto A na interface líquida.

A Figura 6 ilustra a situação em que o soluto A migra da fase G para a fase L. Supõe-se que as fases G e L estão situadas em filmes estagnados de espessuras  $\delta_y$  e  $\delta_x$ , respectivamente. Em cada uma dessas fases existem misturas binárias soluto/inerte, nas quais o soluto é o mesmo. Neste trabalho o soluto é o ( $\text{CO}_2$ ), enquanto os inertes são distintos entre si, em cada fase:  $\text{CH}_4$  na fase G e água na fase L.

Figura 6 – Movimento do soluto da fase G  $\rightarrow$  L



Fonte: Cremasco, 2002, p.628.

Na interface, supõe-se que ocorre equilíbrio termodinâmico. Desta forma, as frações molares na interface  $i$ ,  $Y_{Ai}$  e  $X_{Ai}$ , podem ser relacionadas através do conhecimento de dados de equilíbrio termodinâmico. Segundo Perry (1963), se a relação de equilíbrio  $Y_A^* = f(X_A)$  for simples, uma linha reta, por exemplo, a taxa de transferência de massa é proporcional à diferença de concentração no seio de uma fase e a concentração na mesma fase que estaria em equilíbrio com a concentração no seio da outra fase. Essa diferença é  $Y_A - Y_A^*$  e a outra é  $X_A^* - X_A$ . Quando isso ocorre, não há necessidade de encontrar as composições interfaciais, podendo ser resolvida conforme apresentado na Equação (13).

$$N_{A,z} = k_Y(Y_A - Y_{Ai}) = k_X(X_A - X_{Ai}) = K_Y(Y_A - Y_A^*) \quad (13)$$

onde  $K_Y$  é o coeficiente de transferência de massa global na fase G, tendo a fração molar absoluta de A como força motriz ( $\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) e  $Y_A^*$  é a composição absoluta de A em equilíbrio com  $X_A$ .

Segundo Cremasco (2002), quando trabalha-se com colunas recheadas, destinadas a qualquer técnica de separação, é necessário levar em consideração tanto a área interfacial específica de transferência de massa ( $a$ ), quanto os coeficientes individuais de transferência de massa. O produto entre esses dois parâmetros faz com que surjam os coeficientes volumétricos de transferência de massa. Multiplicando-se a Equação (13) pela área  $a$ , tem-se:

$$N_{A,z}a = k_Y a(Y_A - Y_{Ai}) = k_X a(X_A - X_{Ai}) = K_Y a(Y_A - Y_A^*) \quad (14)$$

onde  $k_{Ya}$  e  $k_{Xa}$  são os coeficientes volumétricos individuais de transferência de massa na fase G e L, respectivamente e  $K_{Ya}$  é o coeficiente volumétrico global de transferência de massa na fase G. Os coeficientes  $k_{Ya}$ ,  $k_{Xa}$  e  $K_{Ga}$  apresentam como unidade  $\{\text{mols}/[(\text{volume})(\text{tempo})(\text{força motriz})]\}$ .

## 2.4 CÁLCULO DA ALTURA EFETIVA DE UMA COLUNA PARA OPERAÇÃO CONTÍNUA

Se a separação  $G \rightarrow L$  ocorrer em um comprimento diferencial  $dz$  numa dada seção de contato, a Equação (14) é reescrita como:

$$N_{A,z}a dz = k_Y a(Y_A - Y_{Ai})dz = k_X a(X_A - X_{Ai})dz = K_Y a(Y_A - Y_A^*)dz \quad (15)$$

Para o contato contracorrente, a Equação (10) é reescrita em um comprimento diferencial  $dz$ . Logo,

$$L_S dX_A = G_S dY_A \quad (16)$$

Visto que as Equações (15) e (16) correspondem ao mesmo fluxo de A, pode-se reescrever:

$$G_S dY_A = L_S dX_A = k_Y a(Y_A - Y_{Ai})dz = k_X a(X_A - X_{Ai})dz = K_Y a(Y_A - Y_A^*)dz \quad (17)$$

Isolando  $dz$  na Equação (17), obtém-se:

$$dz = \frac{G_S dY_A}{k_Y a(Y_A - Y_{Ai})} = \frac{G_S dY_A}{k_X a(X_A - X_{Ai})} = \frac{G_S dY_A}{K_Y a(Y_A - Y_A^*)} \quad (18)$$

Integrando a Equação (18), tendo como limites de integração as frações molares absolutas do soluto A, na base e no topo da torre, a altura efetiva da coluna pode ser calculada através da Equação (19):

$$z = \frac{G_S}{a} \int_{Y_{A2}}^{Y_{A1}} \frac{dY_A}{k_Y(Y_A - Y_{Ai})} = \frac{G_S}{a} \int_{X_{A2}}^{X_{A1}} \frac{dX_A}{k_X(X_A - X_{Ai})} = \frac{G_S}{a} \int_{Y_{A2}}^{Y_{A1}} \frac{dY_A}{K_Y(X_A - Y_A^*)} \quad (19)$$

### 3 METODOLOGIA

Um dos objetivos deste trabalho é a especificação e o dimensionamento de uma coluna de absorção para o enriquecimento de correntes de biogás. Foi selecionada a utilização de água para promover a absorção do CO<sub>2</sub> em uma coluna de recheio preenchida com anéis de Pall de polietileno de 1 in.

No dimensionamento de colunas de absorção consideram-se as resistências à transferência de massa, de uma fase à outra, em filmes estagnados. Como o solvente utilizado neste trabalho é a água, apenas foram consideradas as resistências físicas que ocorrem em cada fase.

Dados representativos de equilíbrio termodinâmico são fundamentais para o cálculo confiável das variáveis que influenciam o processo de absorção. Neste trabalho, utilizou-se a Lei de Henry para descrever o equilíbrio termodinâmico.

Um fator complicante na absorção de CO<sub>2</sub> em correntes de biogás é que, na fase gasosa, por haver uma grande diminuição da quantidade de CO<sub>2</sub> ao longo da coluna (que proporciona uma diminuição da velocidade do escoamento, da densidade do gás e da viscosidade), o coeficiente de transferência de massa na fase gasosa ( $k_y$ ) teve de ser considerado variável ao longo da coluna. Para isso, é necessária a discretização da variação de concentração de CO<sub>2</sub> na fase gasosa.

#### 3.1 DADOS DE EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Dados representativos de equilíbrio termodinâmico são fundamentais para o cálculo confiável das variáveis que influenciam o processo de absorção. Percebeu-se que a Lei de Henry é vastamente utilizada na literatura para descrever o comportamento da solubilidade do CO<sub>2</sub> em determinados solventes, especialmente a água (CARROL et al., 1991).

A Lei de Henry é uma lei de gases formulada por Willian Henry em 1803 que afirma que, à uma temperatura constante, a quantidade de um dado gás que dissolve em um dado tipo e volume de líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás em equilíbrio com o líquido. Essa relação pode ser vista na Equação (20).

$$x_1 = \left(\frac{P}{H}\right) y_1 \quad (20)$$

onde H é a constante da Lei de Henry (dada em unidade de pressão), P é a pressão total do sistema.

A constante da Lei de Henry também é conhecida como a solubilidade de um dado soluto A em um determinado solvente. O sistema dióxido de carbono - água tem uma importância científica e tecnológica imensa. Por isso, dados deste sistema têm sido amplamente estudados. Carrol et al. (1991) fizeram uma compilação de aproximadamente 100 experimentos sobre dados de equilíbrio de CO<sub>2</sub> em água à pressões menores que 1 MPa e criaram uma correlação para a constante da lei de Henry em função da temperatura (Equação 21). Este modelo é válido para temperaturas entre 273 à 433 K (0 < T < 160 °C) e pressões menores que 1 MPa.

$$H = 1000e^{\left(-6,8346 + \frac{1,2817 \times 10^4}{T} - \frac{3,7668 \times 10^6}{T^2} + \frac{2,997 \times 10^8}{T^3}\right)} \quad (21)$$

onde H é a constante da Lei de Henry, dada em MPa, e T é a temperatura, em Kelvin.

### 3.2 CORRELAÇÕES PARA O CÁLCULO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Em cada um dos filmes estagnados há uma resistência ao transporte do soluto de uma fase para outra. Neste trabalho, apenas consideram-se as resistências físicas que ocorrem em cada fase, representadas pelos coeficientes de transferência de massa.

Utilizaram-se as correlações desenvolvidas por Onda et al. (1968) para estimar os coeficientes individuais de transferência de massa da fase gasosa ( $k_y$ ) (Equação 22) e da fase líquida ( $k_x$ ) (Equação 23). Estas correlações são válidas para recheios randômicos e recomendadas para líquidos não viscosos. O erro absoluto médio é de  $\pm 22\%$ .

$$k_y = 5,23 a_s D_{AB,G} (d_s a_s)^{-2} \left( \frac{\rho_G}{M_G} \right) \left( \frac{u_G}{a_s \nu_G} \right)^{0,7} Sc_G^{1/3} \quad (22)$$

$$k_x = 0,0051 \left( \frac{\rho_L}{M_L} \right) (g \nu_L)^{1/3} (d_s a_s)^{0,4} \left( \frac{a_s}{a_w} \frac{u_L}{a_s \nu_L} \right)^{2/3} Sc_L^{-1/2} \quad (23)$$

onde  $k_y$  e  $k_x$  são os coeficientes individuais de transferência de massa nas fases gasosa e líquida, respectivamente ( $\text{kgmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ );  $a_s$  é a área superficial do recheio seco ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ );  $D_{AB,G}$  é o coeficiente de difusão do soluto A no seio da fase gasosa ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );  $d_s$  é o diâmetro nominal do recheio (m);  $\rho_G$  e  $\rho_L$  são as massas específicas no seio das fases gasosa e líquida, respectivamente ( $\text{kg m}^{-3}$ );  $M_G$  e  $M_L$  são as massas molares no seio das fases gasosa e líquida, respectivamente ( $\text{kg (kgmol)}^{-1}$ );  $u_G$  e  $u_L$  são as velocidades superficiais no seio das fases gasosa e líquida, respectivamente ( $\text{m s}^{-1}$ );  $\nu_G$  e  $\nu_L$  são as viscosidades cinemáticas no seio das fases gasosa e líquida, respectivamente ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ );  $Sc_G$  e  $Sc_L$  são os números de Schmidt nas

fases gasosa e líquida, respectivamente;  $g$  é a aceleração da gravidade ( $m\ s^{-2}$ ); e  $a_w$  é a área molhada do recheio ( $m^2\ m^{-3}$ ).

Para os recheios randômicos, Onda et al. (1968) também propõem a correção (24) para o cálculo da razão entre a área interfacial molhada e a área interfacial seca do recheio.

$$\frac{a_w}{a_s} = 1,0 - \exp\left[-1,45\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L}\right)^{0,75} Re_L^{0,1} Fr_L^{-0,05} We_L^{0,2}\right] \quad 0,3 < \frac{\sigma_c}{\sigma_L} < 2 \quad (24)$$

onde  $\sigma_C$  é a tensão superficial crítica do material do qual é feito o recheio ( $dina\ cm^{-1}$ );  $\sigma_L$  é a tensão superficial do líquido ( $dina\ cm^{-1}$ );  $Re_L$  é o número de Reynolds da fase líquida;  $Fr_L$  é o número de Froude da fase líquida; e  $We_L$  é o número de Weber da fase líquida. Estes números adimensionais podem ser calculados pelas Equações (25), (26) e (27), respectivamente.

$$Re_L = \frac{u_L}{a_s v_L} \quad 0,04 < Re_L < 500 \quad (25)$$

$$Fr_L = \frac{a_s u_L^2}{g} \quad 2,5 \times 10^{-9} < Fr_L < 1,8 \times 10^{-2} \quad (26)$$

$$We_L = \frac{\rho_L u_L^2}{a_s \sigma_L} \quad 1,2 \times 10^{-8} < We_L < 0,27 \quad (27)$$

### 3.3 DADOS, PARÂMETROS E VARIÁVEIS ESTUDADAS

Seis variáveis foram selecionadas para a investigação de seus efeitos sobre as variáveis de resposta. São elas: pressão absoluta da coluna (P); temperatura de operação (T); fração molar de  $CO_2$  na fase gasosa na entrada da coluna ( $y_1$ ); fração molar de  $CO_2$  na fase gasosa na saída da coluna ( $y_2$ ); vazão de biogás a ser processada (G); e diâmetro da coluna (D). As principais variáveis de resposta foram a altura total da coluna (h) e a vazão de água (L) a ser adotada para a absorção de  $CO_2$ .

Tendo em vista a obtenção de um modelo de superfície de resposta quadrático, foram realizadas simulações com base em uma estratégia de planejamento de experimentos. Adotou-se um planejamento composto central de face centrada, donde obtém-se o número de simulações para o planejamento composto central igual a  $2^n$ , onde  $n$  é o número de variáveis estudadas. Como 6 variáveis foram estudadas, tem-se 64 simulações. Além disto, deve-se adicionar as simulações da face de cada plano de variáveis, resultando em mais 13 simulações. Os valores das variáveis adotadas em cada um dos níveis pode ser conferido na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores das variáveis para os diversos níveis estudados

Variável	Unidade	Símbolo	Níveis		
			-1	0	1
Pressão absoluta da coluna	kPa	P	100	500	900
Temperatura de operação	°C	T	5	20	35
Fração molar de CO <sub>2</sub> na fase gasosa na entrada da coluna	adm	y <sub>1</sub>	0,35	0,5	0,65
Fração molar de CO <sub>2</sub> na fase gasosa na saída da coluna	adm	y <sub>2</sub>	0,01	0,04	0,07
Vazão de biogás a ser processada	Nm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	G	14	35	56
Diâmetro da coluna	m	D	0,25	0,35	0,45

Algumas propriedades necessárias adotadas nos cálculos são apresentadas na Tabela 2, as quais consistem em propriedades necessárias à solução do problema.

Tabela 2 – Valores de alguns parâmetros utilizados na resolução das equações

Parâmetros	Valor	Unidade	Observações	Referência
Viscosidade absoluta, $\mu$ (CH <sub>4</sub> )	0,0018	Ns m <sup>-2</sup>	30°C e 1 atm	Perry (1963, p. 3-197)
Viscosidade absoluta, $\mu$ (CO <sub>2</sub> )	0,00155	Ns m <sup>-2</sup>	30°C e 1 atm	Perry (1963, p. 3-197)
Viscosidade cinemática, $\nu$ (água)	$\frac{1,78 \times 10^{-6}}{1 + 0,0337(T - 273) + 0,000221(T - 273)^2}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	T em (°C)	Foust (2006, p.738)
Coefficiente de difusão binária, D <sub>AB</sub> (CO <sub>2</sub> - H <sub>2</sub> O)	$1,77 \times 10^{-9}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	20°C, 1 atm	Foust (2006, p.743)
Coefficiente de difusão binária, D <sub>AB</sub> (CO <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub> )	$1,63 \times 10^{-5}$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	0°C, 1 atm	Perry (1963, p.14-22)
Tensão superficial, $\sigma_L$ (água)	72,47	dina cm <sup>-1</sup>		Cremaço (2002, p.641)
Tensão superficial, $\sigma_C$ (polietileno)	33	dina cm <sup>-1</sup>		Cremaço (2002, p.641)
Área superficial específica seca, as (anéis de Pall)	206,693	m <sup>2</sup> m <sup>-3</sup>	Para diâmetro do anel 1 in	Mc Cabe et al. (1993, p.689)

Alguns parâmetros do processo foram mantidos constantes. Optou-se por utilizar uma coluna de recheio preenchida com anéis de Pall de polietileno de 1 in de diâmetro. O solvente sugerido para utilização foi água, que é amplamente empregada. Considerou-se que, na entrada o solvente água não contém quantidades significativas de CO<sub>2</sub>, ou seja, x<sub>2</sub> = 0. Outra



condição mantida constante foi a razão líquido-gás, onde considerou-se que  $L_S/G_S = 1,5 (L_S/G_S)_{min}$ , ou seja, a inclinação da reta de operação com valor 50% acima do mínimo requerido.

### 3.4 MODELO DE ABSORÇÃO FÍSICA

Baseado nos resultados dos balanços macroscópicos apresentados anteriormente foi confeccionado um algoritmo para o cálculo da altura efetiva da coluna e da vazão de solvente necessária para a absorção do CO<sub>2</sub> em função dos parâmetros dispostos no item anterior.

Para o cálculo da vazão de líquido que deve ser alimentada à coluna, adotou-se o seguinte procedimento:

- (i) obtenção da fração molar absoluta de CO<sub>2</sub> na saída do líquido em equilíbrio com a concentração de entrada no gás ( $X_{A1, max}$ );
- (ii) cálculo da razão  $(L_S/G_S)_{min}$  utilizando a Equação (11);
- (iii) cálculo da razão  $L_S/G_S$  de operação – considerando 50% superior à mínima;
- (iv) a partir do valor de  $L_S$ , calcula-se a vazão de água em  $m^3 h^{-1}$  na entrada da coluna:  $L = (L_S M_{água}) / (1000 \rho_{água})$ ;
- (v) adicionalmente foi possível calcular a fração absoluta de CO<sub>2</sub> na saída do líquido ( $X_{A1}$ ) através da relação  $X_{A1} = X_{A2} + 1/(L_S/G_S) (Y_{A1} - Y_{A2})$ .

Considerou-se que o coeficiente de transferência de massa na fase líquida ( $k_x$ ) (Equação 23) não varia ao longo da coluna, assim como a área superficial específica molhada ( $a_w$ ) (Equação 24). Na fase gasosa, por haver uma grande diminuição da quantidade de CO<sub>2</sub> ao longo da coluna, que proporciona uma diminuição da velocidade do escoamento, da densidade do gás e da viscosidade, o coeficiente de transferência de massa na fase gasosa ( $k_y$ ) foi considerado variável ao longo da coluna. Para o cálculo da integral da Equação (19),  $dY_A$  foi discretizado em 100 intervalos, ou seja,  $dY_A = (Y_{A1} - Y_{A2})/100$ . A fase gasosa foi considerada ideal.

Tendo em vista que as correlações utilizadas são relativas aos coeficientes individuais de transferência de massa nas fases líquida e gasosa, em cada uma das 100 iterações a igualdade da Equação (14), acoplada com a relação de equilíbrio termodinâmico da interface  $Y_{Ai} = f(X_{Ai})$ , foi solucionada através do método de Powell híbrido, onde, em cada ponto da coluna, obtém-se a concentração de CO<sub>2</sub> na interface na fase gasosa. Com isto, a fração molar

absoluta de CO<sub>2</sub> na interface ( $Y_{Ai}$ ) pode ser calculada em cada ponto da coluna e, consequentemente, o coeficiente global de transferência de massa da fase gasosa ( $K_Y$ ).

Após a obtenção desta solução, os valores numéricos da função a ser integrada puderam ser calculados. Os resultados obtidos ao longo de toda a coluna foram integrados com a utilização do método dos trapézios repetidos. A Equação (19) foi utilizada para o cálculo da altura efetiva da coluna.

### 3.5 SIMPLIFICAÇÃO DO MODELO DE ABSORÇÃO FÍSICA

Com o objetivo de simplificar os resultados do modelo de absorção física, adotou-se a técnica de modelagem de superfície de resposta. As etapas descritas a seguir foram utilizadas.

Primeiramente, as variáveis independentes e os níveis de valores descritos na Tabela 1 foram considerados para simulações utilizando o modelo matemático rigoroso. Assim, as variáveis de resposta foram obtidas: altura total da coluna ( $h$ ) e a vazão de água ( $L$ ) a ser adotada para a absorção de CO<sub>2</sub>. As simulações foram realizadas por meio da combinação das variáveis independentes, de acordo com um planejamento fatorial completo com adição de pontos axiais em face centrada e ponto central.

Os resultados das variáveis de resposta ( $h$  e  $L$ ) foram utilizadas para determinação dos efeitos normalizados correspondentes a mudança de nível das variáveis independentes, conforme a técnica de superfície de resposta e testes estatísticos. Consideraram-se os efeitos de ordem zero, dos fatores de primeira ordem, de interações de segunda ordem e quadráticos.

Estabeleceram-se diferentes efeitos críticos, abaixo dos quais não foram considerados no modelo de superfície de resposta quadrático. Para cada um dos efeitos críticos adotados, foram calculados o coeficiente de correlação ( $R^2$ ) e o coeficiente de correlação ajustado ( $R_{adj}^2$ ), conforme apresentado nas Equações (28) e (29), respectivamente. Estes foram considerados os parâmetros indicativos do poder de predição do modelo simplificado.

$$R^2 = 1 - \frac{RSS_{mod}}{SS_{exp}} \quad (28)$$

$$R_{adj}^2 = 1 - \frac{RSS_{mod}/(n_{exp} - n_p)}{SS_{exp}/(n_{exp} - 1)} \quad (29)$$

Nas Equações (28) e (29),  $RSS_{mod} = \sum [(P)_{mod} - (P)_{exp}]^2$  é a soma dos quadrados dos resíduos dos valores obtidos com o modelo rigoroso (sub-índice *exp*) em relação aos preditos pelo modelo simplificado (sub-índice *mod*);  $P$  representa a variável de resposta ( $h$

ou  $L$ );  $SS_{exp} = \sum [(P)_{exp} - \overline{(P)}_{exp}]^2$  é a soma dos quadrados dos desvios dos valores obtidos com o modelo rigoroso em relação à média dos dados ( $\overline{(P)}_{exp}$ );  $n_{exp}$  e  $n_p$  são os números de resultados do modelo rigoroso considerados e os números do modelo simplificado, respectivamente.

Enquanto o  $R^2$  revela o ajuste puro do modelo simplificado aos dados obtidos através do modelo matemático rigoroso, o  $R_{adj}^2$  leva em conta o número de parâmetros do modelo, permitindo uma base de comparação entre modelos com diferentes números de parâmetros. Modelos com maior  $R_{adj}^2$  podem ser considerados como modelos nos quais os parâmetros são significativamente importantes para a descrição da variável de resposta.

Com base no  $R_{adj}^2$  obtido para cada efeito crítico considerado, foi possível inferir o número de parâmetros significativos, bem como quais os efeitos/parâmetros significativos para utilização no modelo simplificado.

Este procedimento foi realizado tanto para a obtenção do modelo simplificado da altura efetiva da coluna ( $h$ ), como para a vazão de água necessária para absorver  $\text{CO}_2$  ( $L$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 RESULTADOS DO MODELO FÍSICO DE ABSORÇÃO

Um algoritmo foi confeccionado para o cálculo da altura efetiva da coluna ( $h$ ), da vazão de solvente necessária para a absorção do  $\text{CO}_2$  ( $L$ ) e da fração molar de  $\text{CO}_2$  no líquido na saída da coluna ( $x_1$ ) em função dos parâmetros investigados. Os resultados deste algoritmo podem ser observados na Tabela 3. O código computacional que representa esta função foi escrito no software Scilab. A função foi calculada para cada uma das condições operacionais obtidas de um planejamento composto central de face centrada (77 diferentes situações).

Tabela 3 – Resultados das simulações com o modelo de absorção física proposto

Numeração	Variáveis independentes					Variáveis de resposta			
	P (kPa)	T (K)	y1	y2	G ( $\text{Nm}^3\text{h}^{-1}$ )	D (m)	h (m)	x1	L ( $\text{m}^3\text{h}^{-1}$ )
1	100	278	0,35	0	14	0,25	6,8344925	0,0002716	14,283375
2	900	278	0,35	0	14	0,25	3,3878934	0,0024471	1,5818676
3	100	308	0,35	0	14	0,25	5,3923506	0,0001156	33,576513
4	900	308	0,35	0	14	0,25	2,4023936	0,0010405	3,7255497
5	100	278	0,65	0	14	0,25	5,2427156	0,0005045	14,47221
6	900	278	0,65	0	14	0,25	2,5014495	0,0045494	1,598284
7	100	308	0,65	0	14	0,25	4,2596954	0,0002146	34,027246
8	900	308	0,65	0	14	0,25	1,8116892	0,0019332	3,7710658
9	100	278	0,35	0,1	14	0,25	3,4290421	0,0002716	12,521668
10	900	278	0,35	0,1	14	0,25	1,7217792	0,0024471	1,3867606
11	100	308	0,35	0,1	14	0,25	2,6780332	0,0001156	29,435197
12	900	308	0,35	0,1	14	0,25	1,214167	0,0010405	3,2660416
13	100	278	0,65	0,1	14	0,25	3,2536305	0,0005045	13,961597
14	900	278	0,65	0,1	14	0,25	1,5583549	0,0045494	1,5418929
15	100	308	0,65	0,1	14	0,25	2,6346306	0,0002146	32,826688
16	900	308	0,65	0,1	14	0,25	1,1268925	0,0019332	3,6380141
17	100	278	0,35	0	56	0,25	9,3054677	0,0002716	57,133498
18	900	278	0,35	0	56	0,25	4,2573403	0,0024471	6,3274704
19	100	308	0,35	0	56	0,25	7,7088085	0,0001156	134,30605
20	900	308	0,35	0	56	0,25	3,1062982	0,0010405	14,902199
21	100	278	0,65	0	56	0,25	7,0065812	0,0005045	57,888838
22	900	278	0,65	0	56	0,25	3,0455747	0,0045494	6,393136
23	100	308	0,65	0	56	0,25	6,0206172	0,0002146	136,10898
24	900	308	0,65	0	56	0,25	2,2819014	0,0019332	15,084263
25	100	278	0,35	0,1	56	0,25	4,6457532	0,0002716	50,086672
26	900	278	0,35	0,1	56	0,25	2,1589949	0,0024471	5,5470424
27	100	308	0,35	0,1	56	0,25	3,8083907	0,0001156	117,74079
28	900	308	0,35	0,1	56	0,25	1,5644738	0,0010405	13,064167
29	100	278	0,65	0,1	56	0,25	4,340637	0,0005045	55,846389

Tabela 3 (cont.) – Resultados das simulações com o modelo de absorção física proposto

Numeração	Variáveis independentes					Variáveis de resposta			
	P (kPa)	T (K)	y1	y2	G (Nm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	D (m)	h (m)	x1	L (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )
30	900	278	0,65	0,1	56	0,25	1,8930993	0,0045494	6,1675717
31	100	308	0,65	0,1	56	0,25	3,7186206	0,0002146	131,30675
32	900	308	0,65	0,1	56	0,25	1,4167234	0,0019332	14,552056
33	100	278	0,35	0	14	0,45	5,638294	0,0002716	14,283375
34	900	278	0,35	0	14	0,45	2,9381838	0,0024471	1,5818676
35	100	308	0,35	0	14	0,45	4,2790704	0,0001156	33,576513
36	900	308	0,35	0	14	0,45	2,0529934	0,0010405	3,7255497
37	100	278	0,65	0	14	0,45	4,4188335	0,0005045	14,47221
38	900	278	0,65	0	14	0,45	2,2367085	0,0045494	1,598284
39	100	308	0,65	0	14	0,45	3,4317351	0,0002146	34,027246
40	900	308	0,65	0	14	0,45	1,5901803	0,0019332	3,7710658
41	100	278	0,35	0,1	14	0,45	2,8363013	0,0002716	12,521668
42	900	278	0,35	0,1	14	0,45	1,4932901	0,0024471	1,3867606
43	100	308	0,35	0,1	14	0,45	2,1339984	0,0001156	29,435197
44	900	308	0,35	0,1	14	0,45	1,0386263	0,0010405	3,2660416
45	100	278	0,65	0,1	14	0,45	2,7441693	0,0005045	13,961597
46	900	278	0,65	0,1	14	0,45	1,3943282	0,0045494	1,5418929
47	100	308	0,65	0,1	14	0,45	2,1242632	0,0002146	32,826688
48	900	308	0,65	0,1	14	0,45	0,9895571	0,0019332	3,6380141
49	100	278	0,35	0	56	0,45	7,1218696	0,0002716	57,133498
50	900	278	0,35	0	56	0,45	3,4923804	0,0024471	6,3274704
51	100	308	0,35	0	56	0,45	5,6619771	0,0001156	134,30605
52	900	308	0,35	0	56	0,45	2,4852503	0,0010405	14,902199
53	100	278	0,65	0	56	0,45	5,444885	0,0005045	57,888838
54	900	278	0,65	0	56	0,45	2,5652379	0,0045494	6,393136
55	100	308	0,65	0	56	0,45	4,4629381	0,0002146	136,10898
56	900	308	0,65	0	56	0,45	1,8658712	0,0019332	15,084263
57	100	278	0,35	0,1	56	0,45	3,5708805	0,0002716	50,086672
58	900	278	0,35	0,1	56	0,45	1,7745593	0,0024471	5,5470424
59	100	308	0,35	0,1	56	0,45	2,8095518	0,0001156	117,74079
60	900	308	0,35	0,1	56	0,45	1,2555697	0,0010405	13,064167
61	100	278	0,65	0,1	56	0,45	3,3783513	0,0005045	55,846389
62	900	278	0,65	0,1	56	0,45	1,5976956	0,0045494	6,1675717
63	100	308	0,65	0,1	56	0,45	2,7597568	0,0002146	131,30675
64	900	308	0,65	0,1	56	0,45	1,1603574	0,0019332	14,552056
65	100	293	0,5	0	35	0,35	3,8691287	0,0002424	55,823636
66	900	293	0,5	0	35	0,35	1,7580606	0,0021838	6,184579
67	500	278	0,5	0	35	0,35	2,5327333	0,0019417	6,9574997
68	500	308	0,5	0	35	0,35	1,865597	0,0008257	16,378864
69	500	293	0,35	0	35	0,35	2,2344688	0,0008487	10,738877
70	500	293	0,65	0	35	0,35	1,8915428	0,0015767	11,365987
71	500	293	0,5	0	35	0,35	3,067561	0,0012126	11,515694
72	500	293	0,5	0,1	35	0,35	1,7539629	0,0012126	10,757584
73	500	293	0,5	0	14	0,35	1,8646853	0,0012126	4,4593939
74	500	293	0,5	0	56	0,35	2,3008883	0,0012126	17,837575

Tabela 3 (cont.) – Resultados das simulações com o modelo de absorção física proposto

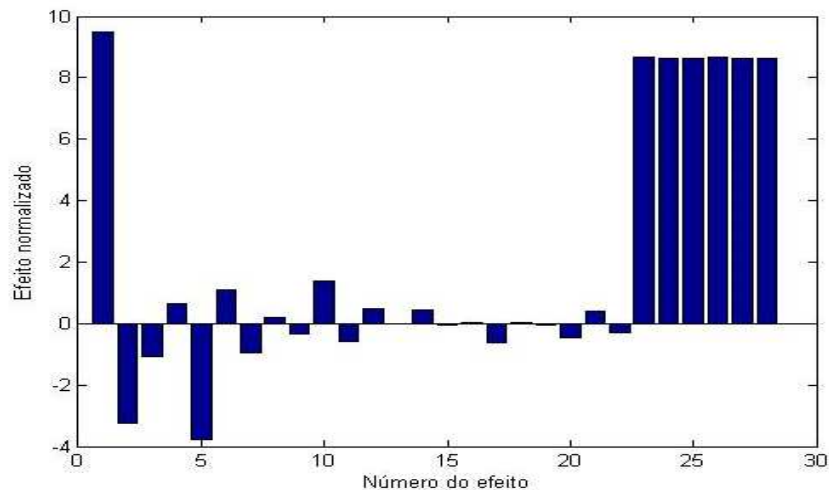
Numeração	Variáveis independentes					Variáveis de resposta			
	P (kPa)	T (K)	y1	y2	G (Nm <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	D (m)	h (m)	x1	L (m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )
75	500	293	0,5	0	35	0,25	2,3892435	0,0012126	11,148485
76	500	293	0,5	0	35	0,45	1,9688636	0,0012126	11,148485
77	500	293	0,5	0	35	0,35	2,1232604	0,0012126	11,148485

#### 4.2 MODELO SIMPLIFICADO PARA OBTENÇÃO DA ALTURA EFETIVA DA COLUNA

A partir dos resultados do modelo de absorção física, foi proposta uma simplificação do modelo, baseada na técnica de modelagem de superfície de resposta.

Primeiramente, foram considerados os seguintes efeitos dos fatores investigados: efeito de ordem zero, efeitos de primeira ordem, efeitos de interação de segunda ordem e efeitos quadráticos, resultando em um total de 28 efeitos. Os valores dos efeitos normalizados das variáveis podem ser conferidos na Figura 7. Observa-se que o efeito de ordem zero (efeito número 1) e os efeitos quadráticos (efeitos de números 23 à 28) são os mais significantes e, por isso, são os mais críticos para o modelo.

Figura 7 – Efeitos normalizados para a altura efetiva da coluna



Para determinação da significância do efeito crítico, a partir do qual o mesmo deve ser considerado no modelo simplificado, foi realizado um cálculo iterativo de ajuste de modelos para diferentes efeitos críticos, conforme apresentado na Figura 8. A partir dela, observou-se que o maior valor do coeficiente de correlação ajustado, que fornece uma indicação do melhor modelo, foi para um modelo com 23 parâmetros (Tabela 4). Assim, considerou-se apenas os 23 maiores efeitos, dentre os 28 efeitos originais.

Figura 8 – Variação do coeficiente de correlação, coeficiente de correlação ajustado e respectivos números de parâmetros considerados para diversos efeitos críticos

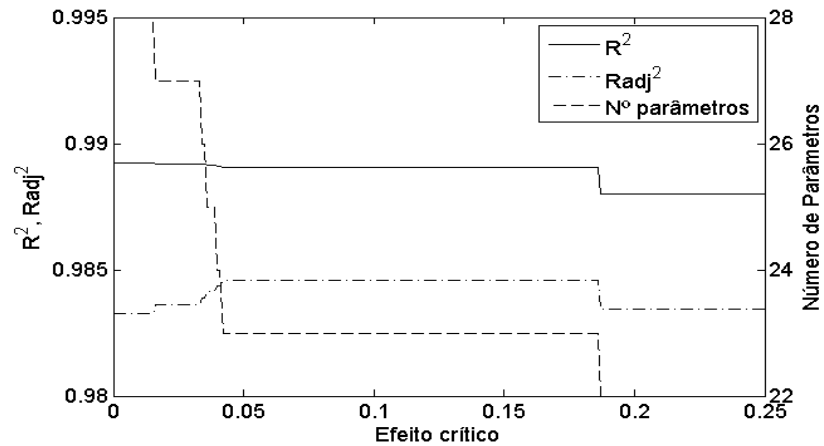
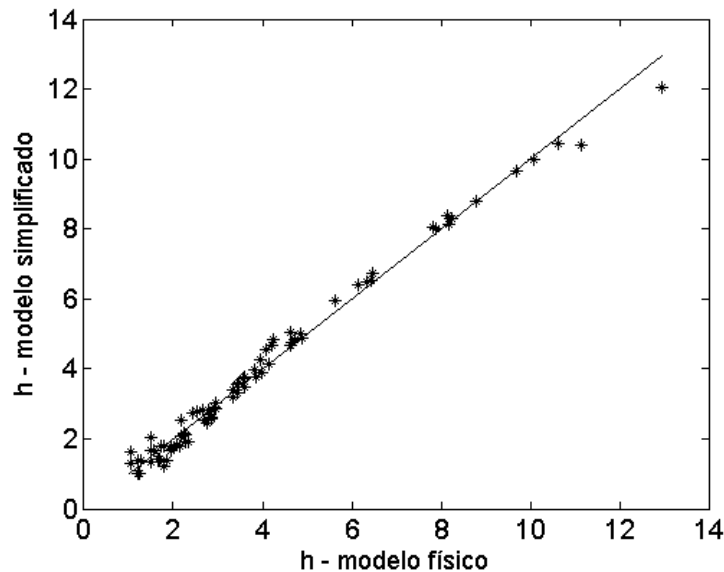


Tabela 4 – Parâmetros significativos e seus valores para o modelo simplificado da altura efetiva da coluna

Número do efeito	Efeitos	É significativo?	Valores dos parâmetros
1	coeficiente linear	Sim	2,1630
2	X1	Sim	-1,5739
3	X2	Sim	-0,5168
4	X3	Sim	0,3144
5	X4	Sim	-1,8205
6	X5	Sim	0,5344
7	X6	Sim	-0,4574
8	X1 X2	Sim	0,0931
9	X1 X3	Sim	-0,1655
10	X1 X4	Sim	0,6986
11	X1 X5	Sim	-0,2845
12	X1 X6	Sim	0,2433
13	X2 X3	Não	
14	X2 X4	Sim	0,2202
15	X2 X5	Não	
16	X2 X6	Não	
17	X3 X4	Sim	-0,3214
18	X3 X5	Não	
19	X3 X6	Não	
20	X4 X5	Sim	-0,2377
21	X4 X6	Sim	0,2031
22	X5 X6	Sim	-0,1377
23	$X1^2$	Sim	0,8080
24	$X2^2$	Sim	0,1610
25	$X3^2$	Sim	0,0712
26	$X4^2$	Sim	0,8561
27	$X5^2$	Sim	0,0384
28	$X6^2$	Sim	0,1399

Na Figura 9, observa-se um gráfico da altura efetiva da coluna calculada pelo modelo de absorção física, em comparação com o modelo simplificado com 23 parâmetros. O modelo simplificado em questão é representado pela Equação (30), a qual possui um coeficiente de correlação igual a 0,9890.

Figura 9 – Comparação entre a altura efetiva calculada pelo modelo de absorção física e a altura efetiva calculada pelo modelo simplificado



$$\begin{aligned}
 h = & 2,1630 - 1,5739 X_1 - 0,5168 X_2 + 0,3144 X_3 - 1,8205 X_4 + 0,5344 X_5 - 0,4574 X_6 \\
 & + 0,0931 X_1 X_2 - 0,1655 X_1 X_3 + 0,6986 X_1 X_4 - 0,2845 X_1 X_5 + 0,2433 X_1 X_6 \\
 & + 0,2202 X_2 X_4 - 0,3214 X_3 X_4 - 0,2377 X_4 X_5 + 0,2031 X_4 X_6 - 0,1377 X_5 X_6 \\
 & + 0,8080 X_1^2 + 0,1610 X_2^2 + 0,0712 X_3^2 + 0,8561 X_4^2 + 0,0384 X_5^2 \\
 & + 0,1399 X_6^2
 \end{aligned} \quad (30)$$

onde as variáveis codificadas ( $X_i$ ) relacionam-se com as variáveis reais, da seguinte forma:

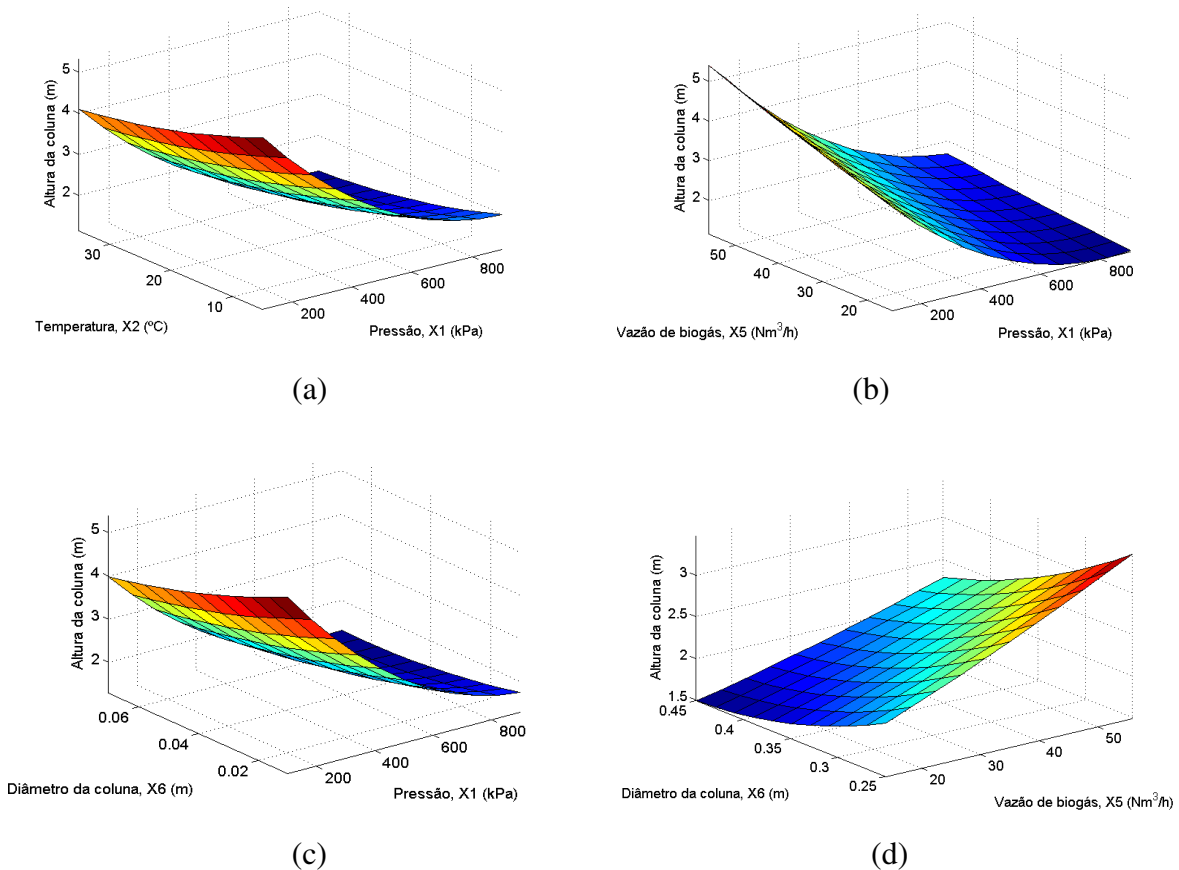
$$X_1 = \frac{P - 500}{400}; X_2 = \frac{T - 293}{303}; X_3 = \frac{y_1 - 0,5}{0,15}; X_4 = \frac{y_2 - 0,04}{0,03}; X_5 = \frac{G - 35}{21}; X_6 = \frac{D - 0,35}{0,1} \quad (31)$$

Algumas curvas de superfície de resposta são apresentadas na Figura 10. Variou-se duas variáveis e mantiveram-se os valores das outras quatro variáveis constante. Estes valores constantes são a média entre o valor máximo e mínimo da variável investigada. Observa-se na Figura 10a que, quanto menor a pressão de operação, maior a altura da coluna. Isto ocorre porque a pressão da coluna facilita a transferência de massa. Na Figura 10b verifica-se que, quanto maior a vazão de biogás, maior será a altura da coluna. Isto justifica-se porque a altura da coluna é diretamente proporcional à vazão de gás sendo tratada. Variando-se o diâmetro e a pressão da coluna (Figura 10c), percebe-se que a influência da pressão é mais significativa. Portanto, para minimizar a altura, deve-se, prioritariamente, aumentar a pressão da coluna. A



influência do diâmetro é inversamente proporcional à altura da coluna, ou seja, para diminuirmos a altura é necessário aumentar o diâmetro da coluna. Na Figura 10d pode-se constatar que, para minimizar a altura da coluna, deve-se aumentar o diâmetro da coluna.

Figura 10 – Superfícies de resposta do modelo simplificado para a altura da coluna: (a) em função de P e T, com  $y_1=0,5$ ,  $y_2=0,04$ ;  $G=35 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ ;  $D=0,35 \text{ m}$ ; (b) em função de G e P, com  $T= 293\text{K}$ ,  $y_1=0,5$ ,  $y_2=0,04$ ;  $D=0,35 \text{ m}$ ; (c) em função de D e P, com  $T= 293\text{K}$ ,  $y_1=0,5$ ,  $y_2=0,04$ ,  $G=35 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ ; (d) em função de D e G, com  $P= 500 \text{ kPa}$ ,  $T= 293\text{K}$ ,  $y_1=0,5$ ,  $y_2=0,04$

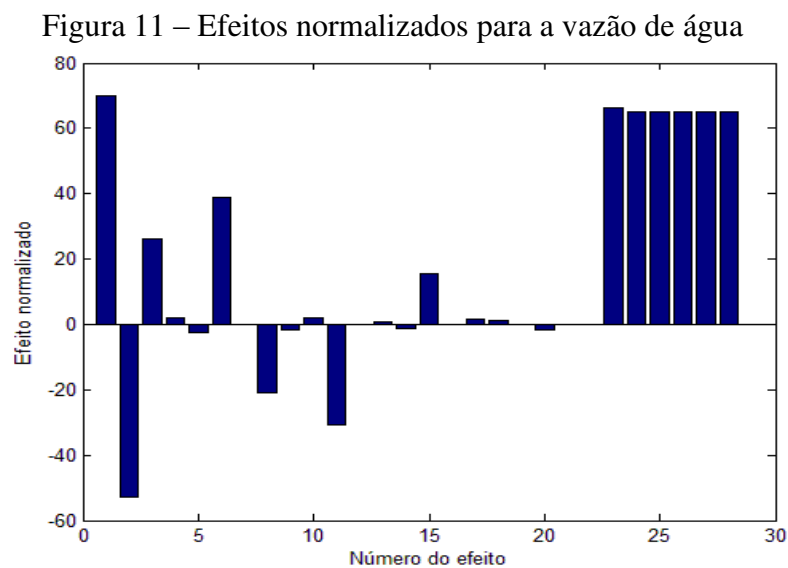


O mínimo valor da altura da coluna foi de 0,5812 m nas seguintes condições:  $P = 660 \text{ kPa}$ ;  $T = 308 \text{ K}$ ;  $y_1 = 0,38$ ;  $y_2 = 0,052$ ;  $G = 14 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$ ; e  $D = 0,41 \text{ m}$ .

O modelo criado pode ser utilizado para o dimensionamento de colunas de absorção de  $\text{CO}_2$  em função das condições de cada situação específica de processamento de biogás.

#### 4.3 MODELO SIMPLIFICADO PARA OBTENÇÃO DA VAZÃO DE ÁGUA NA COLUNA

Outra variável que deve ser obtida, dependente das condições da coluna, é a vazão de solvente necessária. Foi obtido um modelo de superfície de resposta baseado na técnica de modelagem de superfície de resposta, seguindo-se a mesma estratégia adotada para a obtenção da altura efetiva da coluna. Os valores dos 28 efeitos normalizados das variáveis (de ordem zero, de primeira ordem, iteração de segunda ordem e quadráticos) podem ser conferidos na Figura 11. Observa-se que o efeito de ordem zero (efeito de número 1), o efeito de primeira ordem (efeito de número 2) e os efeitos quadráticos (efeitos de números 23 à 28) são os mais significantes e, por isso, são os mais críticos para o modelo.



Para definição do efeito crítico, a partir do qual o mesmo deve ser considerado no modelo simplificado, foi realizado um cálculo iterativo de ajuste de modelos para diferentes efeitos críticos, conforme apresentado na Figura 12. A partir desta figura, observou-se que o maior valor do coeficiente de correlação ajustado, que fornece uma indicação do melhor modelo, foi para um modelo com 16 parâmetros (Tabela 5).

Figura 12 – Variação do coeficiente de correlação, do coeficiente de correlação ajustado e respectivos números de parâmetros considerados para diversos efeitos críticos para a correlação da vazão de água no processo

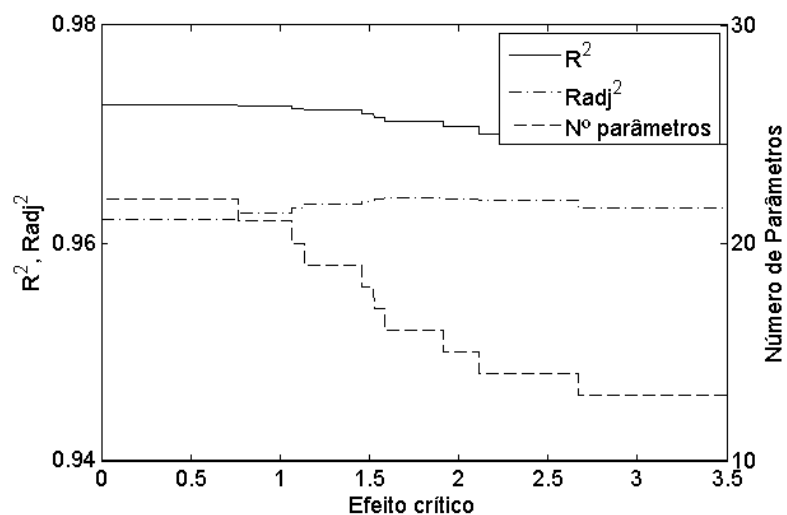
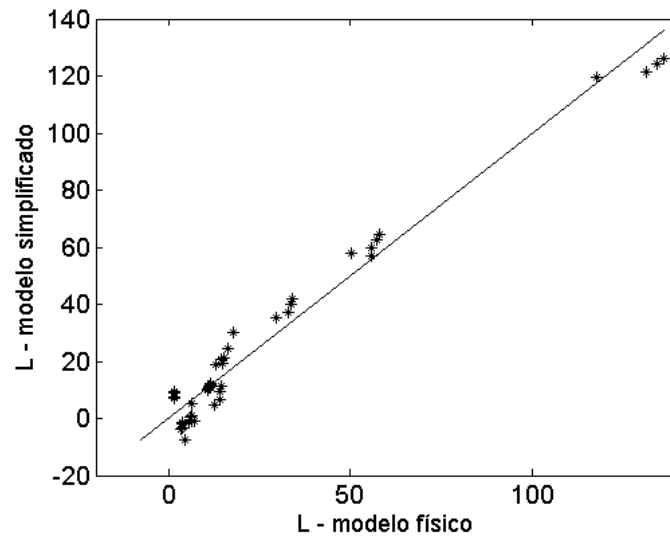


Tabela 5 – Parâmetros significativos e seus valores para o modelo simplificado do cálculo da vazão de água

Número do efeito	Efeitos	É significativo?	Valores dos parâmetros
1	coeficiente linear	Sim	11,0215
2	X1	Sim	-25,6907
3	X2	Sim	12,7062
4	X3	Sim	0,9277
5	X4	Sim	-1,293
6	X5	Sim	18,8949
7	X6	Não	
8	X1 X2	Sim	-10,3648
9	X1 X3	Não	
10	X1 X4	Sim	1,0578
11	X1 X5	Sim	-15,4308
12	X1 X6	Não	
13	X2 X3	Não	
14	X2 X4	Não	
15	X2 X5	Sim	7,7736
16	X2 X6	Não	
17	X3 X4	Não	
18	X3 X5	Não	
19	X3 X6	Não	
20	X4 X5	Não	
21	X4 X6	Não	
22	X5 X6	Não	
23	$X1^2$	Sim	19,9953
24	$X2^2$	Sim	0,6593
25	$X3^2$	Sim	0,0436
26	$X4^2$	Sim	0,1278
27	$X5^2$	Sim	0,1396
28	$X6^2$	Sim	0,1396

A Figura 13 apresenta um gráfico da vazão de solvente (água) calculada pelo modelo de absorção física em comparação com o modelo simplificado, com 16 parâmetros. O modelo simplificado em questão é representado pela Equação (32), o qual possui coeficiente de correlação igual a 0,9712. As variáveis codificadas da Equação (32) podem ser visualizadas na Equação (31).

Figura 13 – Comparação entre a vazão de água calculada pelo modelo de absorção física e a vazão de água calculada pelo modelo simplificado



$$\begin{aligned}
 L = & 11,0215 - 25,6907 X_1 + 12,7062 X_2 - 0,9277 X_3 - 1,293 X_4 + 18,8949 X_5 \\
 & - 10,3648 X_1 X_2 + 1,0578 X_1 X_4 - 15,4308 X_1 X_5 + 7,7736 X_2 X_5 \\
 & + 19,9953 X_1^2 + 0,6593 X_2^2 + 0,0436 X_3^2 + 0,1278 X_4^2 \\
 & + 0,1396 X_5^2 + 0,1396 X_6^2
 \end{aligned} \tag{30}$$

Através deste modelo simplificado, a vazão de água necessária para absorver CO<sub>2</sub> do biogás pode ser facilmente calculada em função das condições de cada situação específica de processamento de biogás.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sistemas de biodigestão anaeróbia com geração de energia, mais especificamente a partir de resíduos animais, despontam como uma alternativa capaz de contribuir positivamente na busca de um novo padrão de desenvolvimento, já que são capazes de produzir biogás (uma energia renovável) e, além disso, de solucionar os problemas de poluição ambiental causados pela disposição final inadequada de resíduos.

O biogás é um dos principais produtos dos sistemas de biodigestão anaeróbica. Para a viabilização de sua utilização, não só em motores de combustão interna, mas também como combustível veicular, é necessário a remoção de  $\text{CO}_2$ . Este processo é conhecido como enriquecimento de biogás e visa a obtenção de um biogás com mais de 95% de  $\text{CH}_4$  (biometano). Um processo vastamente utilizado para remover  $\text{CO}_2$  de correntes gasosas é a absorção do mesmo em torres de recheio, utilizando água como solvente.

Neste trabalho, foi proposto um modelo rigoroso aplicado ao caso da absorção do  $\text{CO}_2$  presente no biogás. Este modelo considera o mecanismo físico de absorção através de abordagens macro e microscópicas. Visando obter um dimensionamento adequado de uma coluna de absorção de  $\text{CO}_2$ , o modelo considerou o efeito de diversas variáveis: pressão e temperatura de operação; fração molar de  $\text{CO}_2$  no biogás, na entrada e na saída da coluna; vazão de biogás e diâmetro da coluna. Foi definida a utilização de anéis de Pall com 1 in de diâmetro como recheio do leito.

Simulações para o cálculo da altura efetiva da coluna para diversas situações foram realizadas baseadas nas técnicas de delineamento experimental. As variáveis de resposta de interesse foram a altura efetiva da coluna e a vazão de água a ser empregada. Para cada variável de resposta foi proposto um modelo empírico simplificado, funcionalmente dependente das variáveis mencionadas anteriormente. Para a altura efetiva da coluna, o melhor modelo ajustado resultou em um coeficiente de correlação igual a 0,9890, e a vazão de água foi correlacionada com um coeficiente de correlação igual a 0,9712.

Com isto, para a absorção de  $\text{CO}_2$  do biogás em pequena e média escala, o dimensionamento da torre de recheio pode ser facilmente especificado a partir dos modelos propostos. Estes modelos também podem ser empregados para a definição do processo em função de aspectos econômicos.

## REFERÊNCIAS

- ABATZOGLOU, N.; BOIVIN, S. A review of biogas purification processes. **Biofuels, Bioproducts & Biorefining**, 3: 42-71, 2009.
- BREMM, T.; WENZEL, B.M. **Purificação e Enriquecimento de Biogás**: desenvolvimento de uma tecnologia para remoção de dióxido de carbono, ácido sulfídrico e umidade. Relatório final de projeto de pesquisa (aprovado no edital N° 160/UFFS/2012) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2013.
- CARROL J.J.; SLUPSKY, J.D.; MATHER, A.E. The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 20, n.6, p.1201-1209, 1991.
- CREMASCO, M. A. **Fundamentos de Transferência de Massa**. 2.ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2002.
- DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from waste and renewable resources – an introduction**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2008.
- FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B. **Principios de Operaciones Unitarias**. México: Compañía Editorial Continental, 2nd.ed., 2006.
- GODINI, H.R.; MOWLA, D. Selectivity study os H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> absorption from gaseous mixtures by MEA in packed beds. **Chemical Engineering research and design**. 86: 401-409, 2008.
- LIU, Y.; LI, H.; WEI, G.; ZHANG, H.; LI, X.; JIA, Y. Mass transfer performance of CO<sub>2</sub> absorption by alkanolamine aqueous solution for biogas purification. **Separation and Purification Technology**, 133: 476-483, 2014.
- MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**, 5: 686-709, 1993.
- MOIOLI, S.; PELLEGRINI, L.A.; GAMBA, S. Simulation of CO<sub>2</sub> capture by MEA scrubbing with a rate-based model. **Procedia Engineering**, 42:1651-1661, 2012.
- PERRY, J. H. **Chemical Engineers' Handbook**. McGraw-Hill Book Company, 4a ed., 1963.
- ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO, Y. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. **Journal of Chemical Engineering of Japan**. [S.I.], v. 1, n.1, p.56-62, 1968.
- RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. **Biomass and Bioenergy**, 35: 1633-1645, 2011.
- SILVA, C.A.B.V. **Limpeza e Purificação de Biogás**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2009.
- TONG, D.; TRUSLER, J.P.M.; MAITLAND, G.C.; GIBBINS, J.; FENNELL, P.S. Solubility

of carbon dioxide in aqueous solution of monoethanolamine or 2-amino-2methyl-1-propanol: Experimental measurements and modelling. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 6: 37-47, 2012.

WAGNER, M.; HARBOU, I.; KIM, J.; ERMATCHKOVA, I.; MAURER, G.; HASSE, H. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Monoethanolamine in the Low and High Gas Loading Regions. **Journal of Chemical & Engineering data**, 58: 883-895, 2013.

YE, C.; DANG, M.; YAO, C.; CHEN, G.; YUAN, Q. Process analysis on CO<sub>2</sub> absorption by monoethanolamine solutions in microchannel reactors. **Chemical Engineering Journal**, 225:120-127, 2013.