



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

JÚNIA AGUILAR FERREIRA BERNARDES

SIMULAÇÃO E DIMENSIONAMENTO DE UMA COLUNA DE ABSORÇÃO
NÃO CONVENCIONAL PARA CAPTAÇÃO DE CO₂

CAMPINAS

2018

JÚNIA AGUILAR FERREIRA BERNARDES

SIMULAÇÃO E DIMENSIONAMENTO DE UMA COLUNA DE ABSORÇÃO
NÃO CONVENCIONAL PARA CAPTAÇÃO DE CO₂

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química.

Orientadora: Maria Regina Wolf Maciel

Co-Orientador: Rubens Maciel Filho

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Júnia Aguilar Ferreira Bernardes, e orientada pela Prof(a). Dr(a). Maria Regina Wolf Maciel

Assinatura da Orientadora:

Assinatura do Co-Orientador:

CAMPINAS

2018

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 1566358; CNPq, 166470/2017-1
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3574-941X>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

B456s Bernardes, Júnia Aguilar Ferreira, 1991-
Simulação e dimensionamento de uma coluna de absorção não convencional para captação de CO₂ / Júnia Aguilar Ferreira Bernardes. – Campinas, SP : [s.n.], 2018.

Orientador: Maria Regina Wolf Maciel.
Coorientador: Rubens Maciel Filho.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Absorção. 2. Simulação. 3. Intensificação de processo. 4. Dióxido de carbono. 5. Aspen plus. I. Maciel, Maria Regina Wolf, 1955-. II. Maciel Filho, Rubens, 1958-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Simulation and design of a non-conventional absorption column for CO₂ capture

Palavras-chave em inglês:

Absorption

Simulation

Process intensification

Carbon dioxide

Aspen plus

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestra em Engenharia Química

Banca examinadora:

Maria Regina Wolf Maciel [Orientador]

Marija B. Tasic

Leonardo Vasconcelos Fregolente

Data de defesa: 16-02-2018

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Júnia Aguilar Ferreira Bernardes e aprovada em 16 de Fevereiro de 2018 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof^a. Dr^a. Maria Regina Wolf Maciel (orientadora)

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química

Prof^a. Dr^a Marija B. Tasic

Instituição: Universidade de Nis, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Sérvia

Prof. Dr. Leonardo Vasconcelos Fregolente

Instituição: Universidade Estadual de Campinas – Faculdade de Engenharia Química

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Examinadora encontra-se no processo de vida acadêmica da aluna.

*Para Myriam, Pedro, Bruna e Marcos,
pelo apoio incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Myriam e Pedro, por nunca terem medido esforços para me proporcionar o melhor, dando imenso valor à minha formação e educação. Por terem acreditado em mim em todos os momentos e pelo amor incondicional que me motivou a seguir essa jornada.

Ao meu namorado, Marcos, pela paciência, por todo o apoio e ajuda e pela motivação constante que me deu forças para enfrentar os momentos mais difíceis.

À minha irmã, Bruna, pelas conversas, conselhos e por ter se mantido presente mesmo à distância.

À Prof^a. Dr^a. Maria Regina e ao Prof. Dr. Rubens, pela oportunidade e confiança que me foi dada em desenvolver esse trabalho, pela orientação e ensinamentos compartilhados.

Aos membros das bancas de qualificação e de defesa, pela disponibilidade em avaliar o meu trabalho e importantes contribuições feitas.

Ao Dr. Ronald James Prada e ao Dr. César Benedito Batistella, por terem compartilhado seu conhecimento sobre a tecnologia *HiGee*, sendo importante ponto de partida para o desenvolvimento desse trabalho.

Ao amigos do LOPCA e LDPS, pela amizade, pelas muitas horas de discussões técnicas, fundamentais para o andamento desse trabalho, por toda a ajuda e pelos momentos de distração que trouxeram leveza para essa caminhada.

À todos os amigos que fiz em Campinas e na UNICAMP, pela convivência e companheirismo que fizeram com que a minha adaptação longe de casa fosse mais fácil e feliz.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro e à UNICAMP, pela estrutura oferecida.

***“Working hard is important. But
there is something that matters
even more: believing in yourself.”***

J. K Rowling

RESUMO

Descoberta em 2006, a camada pré-sal é um reservatório de petróleo e gás que se estende ao longo da costa brasileira entre os estados de Espírito Santo e Santa Catarina, sendo muito importante para o País por possuir grandes quantidades de óleo leve de excelente qualidade. Entretanto, vários fatores fizeram com que a sua exploração envolvesse, desde o início, uma série de desafios tecnológicos a serem superados. Entre esses desafios, destaca-se a grande quantidade de gás natural associado com altos teores de CO₂ e as altas pressões nas quais as correntes extraídas dos campos de produção são disponíveis. Dada a importância do gás natural como fonte primária de energia, o que é corroborado pelo aumento de consumo desse gás a cada ano, e a legislação ambiental vigente, que não permite a emissão descontrolada de CO₂ na atmosfera, torna-se essencial o tratamento do gás natural produzido. Para aplicações *offshore*, onde o espaço é restrito, existe ainda o interesse de que a separação seja realizada na própria plataforma de maneira que o CO₂ separado possa ser reinjetado para aumentar a produção de óleo. Dentro desse contexto, as colunas com leito recheado rotativo (RPB), que aplicam a tecnologia *HiGee*, são uma opção bastante promissora. Nesse tipo de coluna não convencional, a aplicação de altos campos centrífugos intensifica a transferência de massa e aumenta a eficiência de separação do processo, o que, conseqüentemente, permite uma grande redução no tamanho dos equipamentos e nos custos de construção e operação. Além disso, esse tipo de coluna é insensível ao movimento sendo, portanto, interessante para aplicações *offshore*. Por esses motivos, esse trabalho visa desenvolver uma metodologia usando o simulador de processos *Aspen Plus*® para o projeto de uma RPB, como forma de avaliar o potencial de aplicação dessas colunas de alta eficiência para a absorção de CO₂ de correntes de gás natural usando o solvente carbonato de propileno. Para tanto, inicialmente foi proposto um modelo matemático que viabilizasse a simulação desse novo conceito de colunas no simulador, uma vez que não existe, nos principais simuladores atualmente disponíveis, um módulo que permita sua simulação direta. Após a implementação do modelo, foi feito o dimensionamento da RPB e, em seguida, um estudo, por meio de planejamento de experimentos, para identificar a influência de algumas variáveis operacionais e de projeto na eficiência de separação. O modelo matemático foi implementado com sucesso e validado por meio teórico, permitindo a obtenção das dimensões da RPB para o caso em questão. O planejamento de experimentos permitiu, inclusive, a obtenção de uma correlação para o cálculo da altura axial e da vazão requerida

de solvente, o que mostra que essa estratégia poderia ser utilizada para uma futura otimização do processo.

Palavras chave: *HiGee*; Absorção física; Captura de CO₂; *Aspen Plus*®; Gás Natural; Simulação; *Rotating Packed Bed*; Intensificação de processos

ABSTRACT

Found in 2006, the pre-salt basin is an oil and gas reservoir that extends along the Brazilian coast between the states of Espírito Santo and Santa Catarina, being very important for the country because it stores large quantities of light oil of excellent quality. However, its exploration has involved some technological challenges to be overcome. Among these challenges, it can be highlighted the large amount of associated natural gas with a high carbon dioxide content and the high pressures in which the streams recovered from production fields are available. Given the importance of natural gas as a primary energy source, endorsed by its increasing consumption every year, and the current environmental legislation, which does not allow uncontrolled CO₂ emission into the atmosphere, it is essential to treat the natural gas produced. Additionally, for offshore applications, where space is a restriction, it is of interest that separation is performed on the platform itself so that CO₂ could be reinjected to increase oil production. In this context, rotating packed beds (RPB's), which applies HiGee-technology, are a very promising alternative. In this non-conventional column, the high centrifugal fields applied intensify mass transfer and increase the separation efficiency of the process allowing, consequently, a significant reduction in equipment size and in construction and operating costs. Also, this type of column is insensitive to movement being, therefore, interesting for offshore applications. For these reasons, this work aims to develop a methodology using Aspen Plus® process simulator for the design of an RPB to evaluate the potential of applying these high-efficiency columns to CO₂ rich natural gas absorption using propylene carbonate solvent. To accomplish this objective, it is proposed a mathematical model to enable the simulation of this new concept column in the process simulator, since there is no specific routine for this type of equipment in the main currently available simulators. After the model have been implemented, the RPB design was performed and then a study, via design of experiments, to identify the influence of some design and operating variables on the separation efficiency. The mathematical model was successfully implemented and theoretically validated, allowing the achievement of RPB dimensions for the case in study. The design of experiments allowed, yet, obtaining a correlation for the rotor axial height and the required solvent flow rate, which shows this strategy could be used for future process optimisation.

Keywords: HiGee; Physical Absorption; CO₂ Capture; Aspen Plus®; Natural Gas; Simulation; Rotating Packed Bed; Process Intensification

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2-1: Esquema típico de uma planta de processamento de gás encontrada nas plataformas do pré-sal brasileiro. | 32 |
| Figura 2-2: Comparação entre solventes químicos e físicos em processos de absorção. | 36 |
| Figura 2-3: Método para seleção de processo para remoção de CO ₂ na ausência de H ₂ S. | 37 |
| Figura 2-4: Método para seleção de processo para remoção simultânea de H ₂ S e CO ₂ | 37 |
| Figura 2-5: Coluna de absorção convencional e seus internos. | 39 |
| Figura 2-6: Esquema geral de uma coluna com leito recheado rotativo (RPB). | 41 |
| Figura 2-7: Fórmula estrutural de um polietilenoglicol dimetil éter. | 44 |
| Figura 2-8: Equipamento desenvolvido por Podbielniak em 1930 para destilação em campo centrífugo. | 47 |
| Figura 2-9: Primeira RPB - proposta por Pilo e Dahlbeck. | 48 |
| Figura 2-10: Equipamento patenteado por Ramshaw e Mallinson em 1981. | 48 |
| Figura 2-11: <i>Rotating packed bed with split packing</i> proposta por Chandra et al. (2005). | 50 |
| Figura 2-12: Leito rotativo equipado com lâminas recheadas desenvolvido por Lin e Jian. | 50 |
| Figura 2-13: Destaque para as lâminas recheadas. | 51 |
| Figura 2-14: Equipamento proposto por Sung e Chen (2012) equipado com lâminas recheadas e defletores. | 51 |
| Figura 2-15: <i>Multistaged spraying rotating bed</i> proposto por Deng, Huang e Deng (1997). | 52 |
| Figura 2-16: Configurações das seções concêntricas da coluna OSBP-RPB estudadas por Luo et al. (2012a). | 53 |
| Figura 2-17: Esquema de uma rotating zigzag Bed (RZB). | 53 |
| Figura 2-18: Rotor proposto por Li et al. (2014) - <i>counterflow concentric-ring rotating bed</i> | 54 |
| Figura 2-19: <i>Crossflow concentric-baffle rotating bed</i> (CRB) desenvolvido por Wang et al., (2014). | 55 |
| Figura 2-20: Perfil dos anéis concêntricos instalados no <i>crossflow concentric-baffle rotating bed</i> (CRB). | 55 |

| | |
|---|-----|
| Figura 2-21: Trajetórias percorridas pelo líquido e pelo gás/vapor no rotor de Wang et al. (2014). | 56 |
| Figura 2-22: <i>Helical rotating bed</i> proposta por Chen, Xiong e Wu (1995). | 56 |
| Figura 2-23: Leito rotativo equipado com discos concêntricos ondulados. | 57 |
| Figura 2-24: <i>Two-stage counter-current rotating packed bed</i> (TSCC-RPB) estudada por Luo et al., 2012b. | 58 |
| Figura 2-25: Configuração dos rotores do TSCC-RPB. | 59 |
| Figura 2-26: <i>Two-stage blade-packing rotating packed bed</i> (TSBP-RPB) estudado por Luo et al. (2016). | 60 |
| Figura 3-1: RPB utilizada no trabalho de Zheng et al. (2000) explicitando as 4 contribuições para a queda de pressão total através da coluna. | 71 |
| Figura 3-2: Escoamento separado das fases líquida e gás em uma coluna RPB devido à redução na velocidade de rotação do leito a vazões de gás e líquido constantes. | 77 |
| Figura 3-3: Esquema do procedimento para projeto de uma coluna com leito recheado rotativo proposto por Sudhoff (2015). | 87 |
| Figura 4-1: Representação de um estágio de equilíbrio genérico para um processo de absorção multicomponente com escoamento em contracorrente. | 92 |
| Figura 4-2: Representação do modelo de estágio de não-equilíbrio. | 95 |
| Figura 4-3: Analogia geométrica entre uma coluna convencional e uma coluna com leito rotativo. | 106 |
| Figura 4-4: Fluxograma do processo de absorção de CO ₂ , retirado do simulador comercial <i>Aspen Plus</i> ®. | 113 |
| Figura 4-5: Parâmetros a serem preenchidos para configuração do bloco RADFRAC para simulação de uma coluna de absorção no simulador <i>Aspen Plus</i> ®. Destaque para a quantidade de estágios a ser considerada. | 114 |
| Figura 4-6: Esquema da vista superior da seção recheada de uma coluna RPB evidenciando a discretização do recheio como adotada no simulador de processos <i>Aspen Plus</i> ®. | 115 |
| Figura 5-1: Comparação entre os valores experimentais e simulados de pressão de vapor em função da temperatura para o solvente carbonato de propileno. | 124 |
| Figura 5-2: Comparação entre os valores experimentais e simulados de densidade do solvente carbonato de propileno em função da temperatura. | 124 |
| Figura 5-3: Comparação entre os valores experimentais e simulados de pressão de vapor para o dióxido de carbono. | 125 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5-4: Comparação entre os valores experimentais e simulados de densidade do líquido para o dióxido de carbono. | 126 |
| Figura 5-5: Comparação entre os valores experimentais e simulados dos valores de pressão de vapor para o metano..... | 127 |
| Figura 5-6: Comparação entre os valores experimentais e simulados de densidade do líquido para o metano. | 127 |
| Figura 5-7: Comparação entre os valores experimentais e simulados de pressão de vapor para o etano..... | 128 |
| Figura 5-8: Comparação entre os valores experimentais e simulados de densidade do líquido para o etano. | 129 |
| Figura 5-9: Comparação entre os valores experimentais e simulados de pressão de vapor para o propano. | 130 |
| Figura 5-10: Comparação entre os valores experimentais e simulados de densidade do líquido para o propano..... | 130 |
| Figura 5-11: Comparação entre os valores experimentais e simulados de pressão de vapor para o n-butano. | 131 |
| Figura 5-12: Comparação entre os valores experimentais e simulados de densidade do líquido para o n-butano..... | 132 |
| Figura 5-13: Comparação entre os valores calculados pelo software e os valores experimentais de solubilidade do metano em carbonato de propileno..... | 134 |
| Figura 5-14: Comparação entre os valores experimentais e simulados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário CO ₂ /PC. | 135 |
| Figura 5-15: Esquema da RPB utilizada na simulação base. | 136 |
| Figura 5-16: Vazão de solvente em função do raio externo da RPB para as 16 combinações diferentes dos demais fatores analisados no estudo..... | 150 |
| Figura 5-17: Altura axial em função do raio externo da RPB para as 16 combinações diferentes dos demais fatores analisados no estudo..... | 150 |
| Figura 5-18: Gráfico de distribuição normal dos efeitos para a resposta altura axial da RPB. Nível de significância de 0,1..... | 155 |
| Figura 5-19: Gráfico de distribuição normal dos resíduos gerados pelo modelo para a altura axial. | 158 |
| Figura 5-20: Gráfico dos resíduos da altura axial em função do valor previsto pelo modelo reduzido. | 158 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5-21: Gráfico de distribuição normal dos efeitos para a vazão de solvente requerida para o processo. | 161 |
| Figura 5-22: Gráfico de distribuição normal dos resíduos gerados pelo modelo para a vazão de solvente..... | 163 |
| Figura 5-23: Gráfico dos resíduos da vazão de solvente em função do valor previsto pela equação de regressão. | 163 |
| Figura 5-24: Gráfico de distribuição normal dos resíduos gerados pelo modelo quadrático reduzido para a altura axial..... | 174 |
| Figura 5-25: Gráfico dos resíduos gerados pelo modelo quadrático reduzido em função do valor previsto para a altura axial. | 174 |
| Figura 5-26: Gráfico de distribuição normal dos resíduo gerados pelo modelo quadrático reduzido para a vazão de solvente. | 175 |
| Figura 5-27: Gráfico dos resíduos gerados pelo modelo quadrático reduzido em função dos valores previsto para a vazão de solvente. | 175 |
| Figura 6-1: Energia potencial utilizada no modelo PC-SAFT. | 194 |
| Figura 6-2: Seção criada no arquivo Compilers.cfg para configuração do compilador. | 199 |
| Figura 6-3: Janela DOS do programa <i>Customize Aspen Plus V8.6</i> | 200 |
| Figura 6-4: Representação da fração molar de CO ₂ na corrente GASOUT em função do número de estágios do bloco RADFRAC. | 204 |
| Figura 6-5: Grupo <i>Run</i> no cabeçalho do simulador..... | 205 |
| Figura 6-6: Caixa de diálogo <i>Run Settings</i> para indicação da biblioteca dinâmica..... | 205 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 2-1: Especificações de pureza para o Gás Natural..... | 33 |
| Tabela 2-2: Propriedades dos solventes físicos. | 42 |
| Tabela 2-3: Solubilidade de alguns gases em solventes físicos em relação ao dióxido de carbono. | 43 |
| Tabela 2-4: Solubilidade de alguns gases em três solventes físicos diferentes. Volume de gás/Volume de líquido a 25 °C e 1 atm. | 45 |
| Tabela 3-1: Estudos encontrados na literatura que desenvolveram correlações para a transferência de massa em colunas <i>HiGee</i> | 63 |
| Tabela 3-2: Especificações dos tipos de recheios usados no trabalho de Chen et al. (2006) para avaliação da transferência de massa. | 66 |
| Tabela 3-3: Trabalhos disponíveis na literatura que estudam a queda de pressão em colunas com leito recheado rotativo. | 68 |
| Tabela 3-4: Parâmetros obtidos por regressão para as correlação modificadas de Wallis e Sherwood para cálculo da condição de inundação de uma RPB..... | 80 |
| Tabela 3-5: Correlações utilizadas por Prada (2012) para os coeficientes volumétricos de transferência de massa em uma RPB..... | 81 |
| Tabela 3-6: Correlações utilizadas por Joel, Wang e Ramshaw, 2015..... | 82 |
| Tabela 4-1: Especificações da corrente de gás natural a ser tratada..... | 90 |
| Tabela 4-2 - Parâmetros unitários que devem ser especificados para a modelagem utilizando a equação de estado PC-SAFT e sua nomenclatura no simulador. | 102 |
| Tabela 4-3: Nomenclatura utilizada na definição do parâmetro de interação binária e respectivos valores padrão adotados. | 103 |
| Tabela 4-4: Parâmetros unitários obtidos na base de dados DB-PC-SAFT, disponível no próprio simulador de processos <i>Aspen Plus</i> ®. | 103 |
| Tabela 4-5: Referências encontradas na literatura com dados experimentais de pressão de vapor e densidade do líquido para validação dos parâmetros unitários. | 104 |
| Tabela 4-6: Parâmetros binários disponíveis nas bases de dados do <i>Aspen Plus</i> ®..... | 104 |
| Tabela 4-7: Referências encontradas na literatura com dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para os pares PC/CO ₂ e PC/CH ₄ | 105 |
| Tabela 4-8: Correlações de transferência de massa das fases líquida e vapor a serem utilizadas na simulação via <i>Aspen Plus</i> ®. | 108 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4-9: Especificações do solvente utilizado para tratamento da corrente hipotética de gás natural..... | 113 |
| Tabela 4-10: Especificações do recheio utilizado na simulação base da coluna <i>HiGee</i> , extraídas do trabalho de Chen et al, 2006..... | 116 |
| Tabela 4-11: Parâmetros encontrados na literatura para a correlação modificada de Walis para a velocidade superficial do gás na condição de <i>flooding</i> | 119 |
| Tabela 5-1: Coeficientes para a definição do parâmetro de interação binária ($k_{i,j}$) e temperatura de referência utilizada..... | 133 |
| Tabela 5-2: Principais dados de entrada utilizados na simulação base da coluna de absorção <i>HiGee</i> | 136 |
| Tabela 5-3: Resultados da simulação base da coluna de absorção <i>HiGee</i> | 137 |
| Tabela 5-4: Resultados relativos à inundação da coluna RPB utilizando os parâmetros da correlação de flooding de Rajan et al. (2011) e Sudhoff (2015). | 137 |
| Tabela 5-5: Fatores e faixas consideradas para as análises de sensibilidade utilizadas na validação do modelo. | 138 |
| Tabela 5-6: Resultados das análises de sensibilidade para validação teórica do modelo matemático..... | 139 |
| Tabela 5-7: Comparação dos resultados obtidos para o raio interno, altura axial e vazão de solvente usando os parâmetros da correlação de <i>flooding</i> dos trabalhos de Rajan et al. (2011) e Sudhoff (2015) para tratar 5.000 kmol/h de gás natural. | 141 |
| Tabela 5-8: Comparação dos resultados obtidos para o raio interno, altura axial e vazão de solvente usando os parâmetros da correlação de <i>flooding</i> dos trabalhos de Rajan et al. (2011) e Sudhoff (2015) para tratar 10.000 kmol/h de gás natural. | 141 |
| Tabela 5-9: Resumo dos resultados do dimensionamento para as vazões de 5.000 e 10.000 kmol/h com os parâmetros de Rajan et al. (2011). | 144 |
| Tabela 5-10: Níveis e variáveis do planejamento fatorial 2^4 para cada um dos três valores escolhidos para o raio externo. | 146 |
| Tabela 5-11: Resultados encontrados para o planejamento fatorial 2^4 com raio externo igual a 0,1 m. | 147 |
| Tabela 5-12: Resultados encontrados para o planejamento fatorial 2^4 com raio externo igual a 0,2 m. | 147 |
| Tabela 5-13: Resultados encontrados para o planejamento fatorial 2^4 com raio externo igual a 0,6 m. | 148 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 5-14: Valores médio, máximo e mínimo encontrados para o raio interno, altura axial e vazão de solvente e a corresponde razão de solvente para o gás tratado. | 149 |
| Tabela 5-15 - Variáveis e níveis adotados no planejamento fatorial completo 2^5 | 151 |
| Tabela 5-16: Resultados encontrados para o ponto central do planejamento completo 2^5 | 151 |
| Tabela 5-17: Efeitos e suas respectivas somas quadráticas e contribuição percentual calculadas para a resposta raio interno no planejamento 2^5 | 152 |
| Tabela 5-18: Efeitos e suas respectivas somas quadráticas e contribuição percentual calculadas para a resposta altura axial no planejamento 2^5 | 153 |
| Tabela 5-19: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo reduzido da altura axial. | 156 |
| Tabela 5-20: Efeitos, suas respectivas somas quadráticas e contribuição percentual calculadas para a resposta vazão de solvente no planejamento 2^5 | 159 |
| Tabela 5-21: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo reduzido da vazão de solvente. | 162 |
| Tabela 5-22: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo reduzido da altura axial considerando a curvatura. | 165 |
| Tabela 5-23: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo reduzido da vazão de solvente considerando a curvatura. | 165 |
| Tabela 5-24: Variáveis e níveis adotados no delineamento composto central rotacional. | 167 |
| Tabela 5-25: Resultados do delineamento composto central rotacional. | 167 |
| Tabela 5-26: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático completo para a resposta altura axial. | 169 |
| Tabela 5-27: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo quadrático completo para a resposta vazão de solvente. | 169 |
| Tabela 5-28: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo quadrático reduzido para a resposta altura axial. | 171 |
| Tabela 5-29: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo quadrático reduzido para a resposta vazão de solvente. | 171 |
| Tabela 5-30: Efeitos, suas respectivas somas quadrática e contribuição percentual calculadas para cada um dos termos do modelo quadrático reduzido para a altura axial da RPB. | 176 |

| | |
|---|-----|
| Tabela 5-31: Efeitos, suas respectivas somas quadráticas e contribuição percentual calculadas para a vazão de solvente no modelo quadrático reduzido..... | 176 |
| Tabela 6-1: Constantes universais do modelo PC-SAFT. | 196 |
| Tabela 6-2: Resultados da simulação base para as correntes de entrada da coluna RPB. | 202 |
| Tabela 6-3: Resultados da corrente de saída GASOUT da coluna RPB encontrados nas simulações com diferentes números de estágios no bloco RADFRAC. | 202 |
| Tabela 6-4: Fração molar de CO ₂ obtida na corrente final de gás tratado de acordo com o número de estágios do bloco RADFRAC. | 203 |
| Tabela 6-5: Matriz do planejamento fatorial 2 ⁴ em variáveis codificadas para cada nível do raio externo. | 213 |
| Tabela 6-6: Matriz do planejamento fatorial completo 2 ⁵ em variáveis codificadas. ... | 213 |
| Tabela 6-7: Matriz do delimitamento composto central rotacional para 5 variáveis.... | 214 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------------------------------|--|
| ANOVA | <i>Analysis of variance</i> |
| ANP | Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. |
| ATU | Área de uma unidade de transferência |
| C ₂ H ₆ | Etano |
| C ₃ H ₈ | Propano |
| CH ₄ | Metano |
| CMC | Carboximetilcelulose |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| CRB | <i>Crossflow concentric-baffle rotating</i> |
| DB-PC-SAFT | Base de dados do Aspen Plus® para o modelo PC-SAFT |
| DEA | Dietanolamina |
| ELV | Equilíbrio líquido-vapor |
| H ₂ S | Sulfeto de hidrogênio |
| HETP | Altura equivalente ao prato teórico |
| <i>HiGee</i> | <i>High gravity</i> |
| HTU | Altura de uma unidade de transferência |
| IEA | <i>International energy agency</i> |
| MEA | Monoetanolamina |
| MMSCFD | Milhões de pés cúbicos padrão por dia |
| Mtoe | Milhões de toneladas de óleo equivalente |
| N ₂ | Nitrogênio |
| nC ₄ H ₁₀ | N- Butano |
| NTU | Número de unidades de transferência |
| OSBP-RPB | <i>one-stage blade packing-rotating packed bed</i> |
| PC | Carbonato de propileno |
| PC-SAFT | <i>Perturbed-chain statistical associating fluid theory</i> |
| PSRK | <i>Predictive Soave-Redlich-Kwong</i> |
| RPB | <i>Rotating packed bed</i> |
| RZB | Rotating zig-zag bed |
| SAFT | <i>Statistical associating fluid theory</i> |
| TSBP-RPB | <i>two-stage blade-packing rotating packed bed</i> |

TSCC-RPB *Two-stage counter-current rotating packed bed*
VOCs Compostos orgânicos voláteis

LISTA DE SÍMBOLOS

| | | |
|-----------|--|-------------------|
| a | Área interfacial de contato entre as fases gás-líquido | m^2/m^3 |
| a_t | Área superficial específica total do recheio | m^2/m^3 |
| a'_p | Área superficial das partículas de recheio com 2 mm de diâmetro por unidade de volume da partícula | m^2/m^3 |
| A_T | Área transversal ao escoamento | m^2 |
| C | Número de componentes | - |
| C_p | Capacidade calorífica específica molar | J/kmol.K |
| D_G | Coefficiente de difusividade do gás | m^2/s |
| D_L | Coefficiente de difusividade do líquido | m^2/s |
| \bar{D} | Difusividade média | m^2/s |
| d_p | Diâmetro do poro do recheio | m |
| F | Vazão molar da corrente de alimentação | kmol/s |
| f_d | Fração do recheio no raio interno que o distribuidor de líquido ocupa (entre 1/4 e 1/3) | - |
| $f\%$ | Relativo a quão próximo da condição de inundação a coluna está operando | - |
| g | Aceleração da gravidade | m^2/s |
| g_c | Aceleração devido ao campo centrífugo | m^2/s |
| h | Coefficiente convectivo de transferência de calor | J/(m^2Ks) |
| h_r | Altura axial do recheio | m |
| h_H | Constante da lei de Henry | [(mol/L)/(mol/L)] |
| H | Entalpia molar | J/kmol |
| \bar{H} | Entalpia parcial molar | J/kmol |
| J | Fluxo mássico | kg/(m^2s) |
| k_G | Coefficiente de transferência de massa da fase gasosa | m/s |
| k_L | Coefficiente de transferência de massa da fase líquida | m/s |
| \bar{k} | Coefficiente de transferência de massa médio | m/s |
| $k_G a$ | Coefficiente volumétrico de transferência de massa da fase gasosa | s^{-1} |
| $k_L a$ | Coefficiente volumétrico de transferência de massa da fase líquida | s^{-1} |

| | | |
|---------------|--|-------------------|
| $K_G a$ | Coeficiente volumétrico global de transferência de massa da fase gasosa | s^{-1} |
| $K_L a$ | Coeficiente volumétrico global de transferência de massa da fase líquida | s^{-1} |
| K | Constante de equilíbrio | - |
| L | Vazão molar da fase líquida | kmol/s |
| MM | Massa molecular | kg/kgmol |
| n | Número de estágios | - |
| N | Taxa de transferência de massa no filme | kmol/s |
| p | Razão entre a energia cinética do líquido e do gás | - |
| P | Pressão | Pa |
| Q | Taxa de transferência de calor para um estágio | J/s |
| q | Taxa de transferência de calor através do filme e da interface | J/s |
| r | Raio da coluna <i>HiGee</i> | m |
| \dot{r} | Taxa de reação | kmol/s |
| R_i | Raio interno do recheio | m |
| R_e | Raio externo do recheio | m |
| R_s | Raio da carcaça da coluna | m |
| $R_{x,j}$ | Raio no centro de um estágio | m |
| \mathbf{R} | Matriz inversa da função dos coeficientes de transferência de massa | s/kmol |
| T | Temperatura | K |
| T_r | Temperatura reduzida | - |
| T_{ref} | Temperatura de referência | 25°C |
| U | Vazão molar de uma corrente líquida lateral | kmol/s |
| U_v | Velocidade superficial do gás no raio interno | m/s |
| $U_{v,flood}$ | Velocidade superficial do gás na condição de <i>flooding</i> | m/s |
| \bar{u} | Velocidade média de escoamento | m/s |
| v_{jet} | Velocidade do jato líquido | m/s |
| V | Vazão molar da fase vapor (ou gás) | kmol/s |
| \dot{V} | Vazão volumétrica | m ³ /s |
| V_i | Volume equivalente ao raio interno do recheio = $\pi r_i^2 h_r$ | m ³ |

| | | |
|-------|---|--------|
| V_o | Volume equivalente ao espaço entre o raio externo do recheio e a carcaça da coluna = $\pi(R_s^2 - R_e^2) h_r$ | m^3 |
| V_t | Volume total da RPB = $\pi r_s^2 h_r$ | m^3 |
| Vol | Volume | m^3 |
| W | Vazão molar de uma corrente gasosa lateral | kmol/s |
| x | Fração molar da fase líquida | - |
| y | Fração molar da fase vapor (gás) | - |
| z | Fração molar da corrente de alimentação | - |

Letras Gregas:

| | | |
|------------------|--|---------------------|
| α, β | Coefficientes de regressão da correlação modificada de Walis para a velocidade superficial do gás na condição de <i>flooding</i> | - |
| Γ | Matriz dos coeficientes termodinâmicos que corrigem as não-idealidades do sistema | - |
| λ | Condutividade térmica | W/mK |
| $\delta_{i,k}$ | Kronecker delta: 1 se $i = k$ e 0 caso contrário | - |
| $\Delta\phi_j^E$ | Força motriz causada pelo potencial elétrico | - |
| ΔR | Distância radial | m |
| ΔR_j | Distância radial equivalente a um estágio | m |
| ρ | Massa específica | kg/m ³ |
| $\bar{\rho}$ | Densidade molar | kmol/m ³ |
| ρ_n | Densidade do número total de moléculas | 1/Å ³ |
| σ | Tensão superficial do líquido | N/m |
| σ_c | Tensão superficial crítica do material do recheio | N/m |
| σ_w | Tensão superficial da água | kg/s ² |
| ε | Porosidade | - |
| μ | Viscosidade dinâmica | kg/(ms) |
| ν | Viscosidade cinemática | m ² /s |
| φ | Coefficiente de fugacidade | - |
| ω | Velocidade de rotação do leito recheado | rpm |

Números adimensionais:

$$Gr = \frac{d_P^3 g_c}{\nu^2} \quad \text{Número de Grashof}$$

$$Re = \frac{J}{a_t \mu} \quad \text{Número de Reynolds}$$

$$Sc = \frac{\nu}{D} \quad \text{Número de Schmidt}$$

$$We = \frac{J^2}{\rho a_t \sigma} \quad \text{Número de Webber}$$

Subscritos:

flood Referente à condição de inundação

G Gás ou vapor

i Componente

j Estágio

k Componente

L Referente à fase líquida

m Componente

n Último componente

V Referente à fase vapor ou gás

F Referente à corrente de alimentação

Sobrescritos:

F Alimentação

f Filme

I Interface

L Líquido

V Vapor

*

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| AGRADECIMENTOS | 6 |
| RESUMO | 8 |
| ABSTRACT | 10 |
| LISTA DE FIGURAS | 11 |
| LISTA DE TABELAS | 15 |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS | 19 |
| LISTA DE SÍMBOLOS | 21 |
| CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DESTES TRABALHOS..... | 27 |
| 1.1 Contextualização e justificativa..... | 27 |
| 1.2 Objetivos..... | 29 |
| 1.2.1 Objetivo Geral | 29 |
| 1.2.2 Objetivos Específicos | 29 |
| CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | 31 |
| 2.1 Pré-sal brasileiro | 31 |
| 2.2 Gás natural..... | 32 |
| 2.3 Tecnologias usadas para captação de CO ₂ | 34 |
| 2.4 Absorção..... | 38 |
| 2.4.1 Colunas convencionais | 38 |
| 2.4.2 Colunas com leito recheado rotativo – <i>HiGee</i> | 40 |
| 2.5 Absorção física de CO ₂ | 41 |
| 2.6 <i>Rotating packed beds</i> – Histórico e configurações existentes..... | 46 |
| CAPÍTULO 3: REVISÃO DA LITERATURA..... | 61 |
| 3.1 Modelagem de uma RPB para absorção..... | 61 |
| 3.1.1 Transferência de massa..... | 61 |
| 3.1.2 Hidrodinâmica | 67 |
| 3.2 Simulação de colunas <i>HiGee</i> | 80 |
| 3.3 Projeto de colunas <i>HiGee</i> | 82 |
| 3.3.1 Procedimento proposto por Agarwal et al. (2010) | 83 |
| 3.3.2 Procedimento proposto por Sudhoff (2015) | 86 |
| CAPÍTULO 4: METODOLOGIA..... | 90 |
| 4.1 Definição do problema | 90 |
| 4.2 Modelagem do sistema | 91 |
| 4.2.1 Modelo de equilíbrio | 91 |
| 4.2.2 Modelo de não-equilíbrio | 94 |
| 4.2.3 Modelo termodinâmico | 98 |

| | | |
|---|---|-----|
| 4.3 | Modelagem de uma coluna <i>HiGee</i> no <i>software Aspen Plus®</i> | 105 |
| 4.3.1 | Sub-rotina para os coeficientes de transferência de massa..... | 106 |
| 4.3.2 | Sub-rotina para o coeficiente de transferência de calor..... | 110 |
| 4.4 | Simulação da RPB para absorção física de CO ₂ | 112 |
| 4.4.1 | <i>Design Specifications</i> | 116 |
| 4.4.2 | <i>Aspen Simulation Workbook</i> | 117 |
| 4.5 | Projeto de uma coluna com leito recheado rotativo | 117 |
| 4.5.1 | Passo a passo para o dimensionamento | 120 |
| 4.6 | Influência dos parâmetros de projeto e das variáveis operacionais..... | 121 |
| CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | | 123 |
| 5.1 | Validação do modelo termodinâmico..... | 123 |
| 5.1.1 | <i>Copolymer PC-SAFT</i> | 123 |
| 5.2 | Simulação base de uma coluna <i>HiGee</i> | 135 |
| 5.3 | Validação do modelo | 138 |
| 5.4 | Dimensionamento | 140 |
| 5.4.1 | Quantidade mínima de solvente | 145 |
| 5.5 | Influência dos parâmetros de projeto e das variáveis operacionais..... | 145 |
| 5.5.1 | Planejamento fatorial completo 2 ⁵ | 151 |
| 5.5.2 | Delineamento composto central rotacional (DDCR) | 166 |
| CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . | | 178 |
| REFERÊNCIAS | | 181 |
| APÊNDICE A: Equações do modelo <i>PC-SAFT</i> | | 193 |
| APÊNDICE B: Etapas para estabelecimento das sub-rotinas no <i>Aspen Plus®</i> | | 199 |
| APÊNDICE C: Sub-rotina para os coeficientes de transferência de massa..... | | 206 |
| APÊNDICE D: Matriz dos planejamentos..... | | 213 |
| APÊNDICE E: Efeitos calculados no planejamento fatorial completo 2 ⁵ | | 216 |

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DESTA TRABALHO

1.1 Contextualização e justificativa

O gás natural é um combustível fóssil composto por hidrocarbonetos leves, essencialmente metano (CH_4), etano (C_2H_6) e propano (C_3H_8), sendo o metano o componente presente em maior proporção. Esse combustível está presente nos reservatórios de petróleo, em bacias sedimentares terrestres ou marítimas, e pode estar associado ou não ao óleo (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2016).

A importância desse combustível como fonte de energia vem aumentando em todo o mundo. De acordo com dados da *International Energy Agency* (IEA), de 1971 a 2015, o uso de gás natural como fonte primária de energia passou de 16% para 22% do total mundial (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2017a). Essa tendência de aumento de consumo de gás natural também é observada no Brasil, passando de 7,89 Mtoe em 2000 para 34,7 Mtoe em 2015 (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2017b).

Essa crescente importância do gás natural dentro da matriz energética e o aumento de seu consumo gera uma busca por desenvolvimento de tecnologias economicamente viáveis para tratamento e separação desses gases. Essas tecnologias devem superar os desafios relacionados às condições das correntes de gás extraídas dos campos de produção. As correntes possuem normalmente pressões elevadas, da ordem de 10 MPa, e concentrações variáveis de CO_2 , que podem atingir valores tão altos quanto 70%. Além disso, as vazões a serem tratadas também são elevadas, com valores típicos de 100-1000 milhões de pés cúbicos padrão por dia (MMSCFD), o que corresponde a aproximadamente 3-30 milhões de metros cúbicos padrão por dia. (PEREIRA et al., 2011).

Em função das altas vazões de gás produzidas e das concentrações de CO_2 na mistura gasosa, a quantidade de dióxido de carbono produzida junto com o petróleo, a água e o gás natural em um poço pode ser bastante alta e é, por isso, um fator importante para a indústria de óleo e gás. Como é de conhecimento geral, o dióxido de carbono é um dos gases do efeito estufa, sendo um dos principais responsáveis pelo fenômeno do aquecimento global, o que gera uma grande preocupação com sua emissão descontrolada na atmosfera.

Uma das alternativas para o controle dessa emissão, a qual inclusive vai ao encontro dos interesses comerciais das indústrias petrolíferas, é a reinjeção do CO_2 no poço, técnica já utilizada para o aumento da produção de óleo. O uso dessa técnica, porém, pode levar a um aumento da concentração de CO_2 nas correntes gasosas produzidas ao longo da vida útil do

campo. Isso resulta na necessidade de desenvolvimento de processos flexíveis devido às condições variáveis da corrente gasosa extraída.

As tecnologias convencionais para tratamento do gás natural e separação do CO₂ são normalmente aplicáveis a processos nos quais a concentração de dióxido de carbono ou a pressão de alimentação é baixa (PEREIRA et al., 2011). Por mais que a alta pressão de alimentação não seja um impedimento para a utilização dessas tecnologias convencionais, uma vez que a pressão pode ser manipulada dentro de um processo, a necessidade de diminuição da mesma representa, nesse caso, uma desvantagem para essas tecnologias porque a corrente final tratada teria que ser novamente comprimida para exportação ou injeção no reservatório. Conseqüentemente, existe a necessidade de estudo de tecnologias robustas e flexíveis capazes de tratar correntes com condições mais extremas de pressão e concentração de CO₂.

Uma nova abordagem dentro da engenharia química quanto ao desenvolvimento de novos métodos e equipamentos tem ganho destaque entre engenheiros de pesquisa e da indústria e apresenta potencial para a resolução de problemas como esse. Essa abordagem, conhecida como intensificação de processos (*Process Intensification – PI*), tem como objetivo tornar os processos e plantas químicas mais compactos, seguros, sustentáveis e energeticamente mais eficientes quando comparados com as tecnologias e equipamentos usados tradicionalmente (STANKIEWICZ; MOULIJN, 2000). Esses objetivos significam redução do tamanho da planta química, seja por redução do tamanho individual dos equipamentos ou do número de operações unitárias envolvidas, aumento da capacidade de produção, diminuição de consumo de energia por massa de produto formado e diminuição na formação de produtos intermediários e rejeitos (STANKIEWICZ; MOULIJN, 2000).

Dentro desse contexto, um exemplo típico de intensificação de processos em equipamentos é o leito recheado rotativo (*rotating packed bed – RPB*). Neste equipamento, o processo de separação é conduzido pela aplicação de campos centrífugos, ao contrário do que acontece nas colunas tradicionais, em que a gravidade é a força motriz para o escoamento e dita as taxas de transferência de massa e, conseqüentemente, a eficiência de separação. Os campos centrífugos aplicados podem ser até 1000 vezes mais intensos que o campo gravitacional terrestre e, por isso, essa tecnologia é conhecida como *HiGee-technology* (“*high g*”) (PRADA, 2012; SUDHOFF et al., 2015).

A aplicação de campos centrífugos em operações unitárias conhecidas, como a absorção e a destilação, por meio do uso de recheios rotativos permite uma intensificação da mistura e da transferência de massa e calor, um menor tempo de residência e maiores capacidades. Isso resulta em um aumento da eficiência de separação e, conseqüentemente, em uma redução do

tamanho dos equipamentos e um menor custo com materiais para a construção dos mesmos. (PRADA, 2012; SUDHOFF et al., 2015; RAO, 2015).

Tendo em vista as vantagens oferecidas por essa nova tecnologia, o uso de colunas *HiGee* surge ainda com potencial para aplicações *offshore*, como plataformas de petróleo, onde o espaço é tão restrito e valorizado. Esse potencial é bastante atrativo uma vez que, no Brasil, a quantidade de gás natural produzida em campos marítimos é muito maior que a produzida em campos terrestres. De acordo com dados do Ministério de Minas e Energia, em julho de 2016 a produção média diária de gás natural foi de 107,17 MMm³/d. Desse total, 82,13 MMm³/d foram produzidos em mar, o que é equivalente a 76,6% da produção nacional no período (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016).

Esses dados mostram a importância de se desenvolver tecnologias que sejam aplicáveis à exploração e produção de gás também em alto mar. Assim, o objetivo desse trabalho de mestrado é avaliar, via simulação, o uso desse novo conceito de colunas rotativas de alta eficiência, visando à separação do CO₂ do gás natural com altas concentrações desse gás ainda na plataforma por meio do processo de absorção.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Essa dissertação de mestrado tem por objetivo geral a avaliação e o projeto, via simulação no software *Aspen Plus*® V8.6 desse novo conceito de colunas de absorção de alta eficiência (tecnologia *HiGee*) para captação de dióxido de carbono de correntes gasosas com altas concentrações desse gás.

1.2.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos propostos para que se possa atingir o objetivo geral da dissertação são os seguintes:

- a) Revisão da literatura do processo de absorção em colunas *HiGee*.

A revisão da literatura servirá para obtenção de entendimento em termos de equipamentos existentes, princípio de funcionamento, modelagem, simulação e principais variáveis que afetam o processo.

- b) Modelagem e implementação de uma coluna *HiGee* no simulador de processos *Aspen Plus*® V8.6.

O processo de separação em colunas rotativas não existe como operação unitária já estabelecida nos principais simuladores disponíveis comercialmente. Por esse motivo, serão utilizados os conceitos do processo e as ferramentas disponíveis no *Aspen Plus*® V8.6 para a implementação do processo no *software*.

- c) Simulação da coluna no *software Aspen Plus*® V8.6.

Estabelecimento de uma simulação base no simulador de processos para posterior projeto da coluna de forma a se obter o grau de separação desejado.

- d) Projeto inicial da coluna *HiGee* para a absorção de CO₂.

Com base nas características da corrente gasosa a ser tratada e no grau de separação que se deseja atingir, serão determinados os valores dos raios interno e externo, da altura axial do leito rotativo e da vazão de solvente necessária para a obtenção da corrente de gás tratada na condição requerida.

- e) Investigação da influência de parâmetros de projeto e variáveis operacionais na determinação do raio interno, da altura axial e da vazão de solvente requerida para o processo.

Será estudado, através de planejamento de experimentos, como a temperatura do solvente, a área superficial específica, a porosidade do leito, a velocidade de rotação e o raio externo impactam no projeto da coluna com leito recheado rotativo, ou seja, no raio interno, na altura axial da coluna e na vazão de solvente necessária para a obtenção do grau de separação desejado.

CAPÍTULO 2: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesse capítulo será abordada a problemática do pré-sal e as tecnologias normalmente usadas para captação de CO₂. Em seguida, os princípios do processo de absorção são apresentados e a escolha do tipo de solvente a ser utilizado é destacada. Por fim, são apresentadas as configurações atualmente encontradas para colunas com leito recheado rotativo, objeto de estudo desse trabalho.

2.1 Pré-sal brasileiro

A camada pré-sal é um reservatório de petróleo e gás que foi descoberto em 2006 na bacia de Campos e que se estende por cerca de 800 km ao longo da costa brasileira, entre os estados de Espírito Santo e Santa Catarina. A camada, formada pelas bacias sedimentares de Espírito Santo, Campos e Santos, possui grandes quantidades de óleo leve de excelente qualidade (PRÉ-SAL PETRÓLEO, 2016).

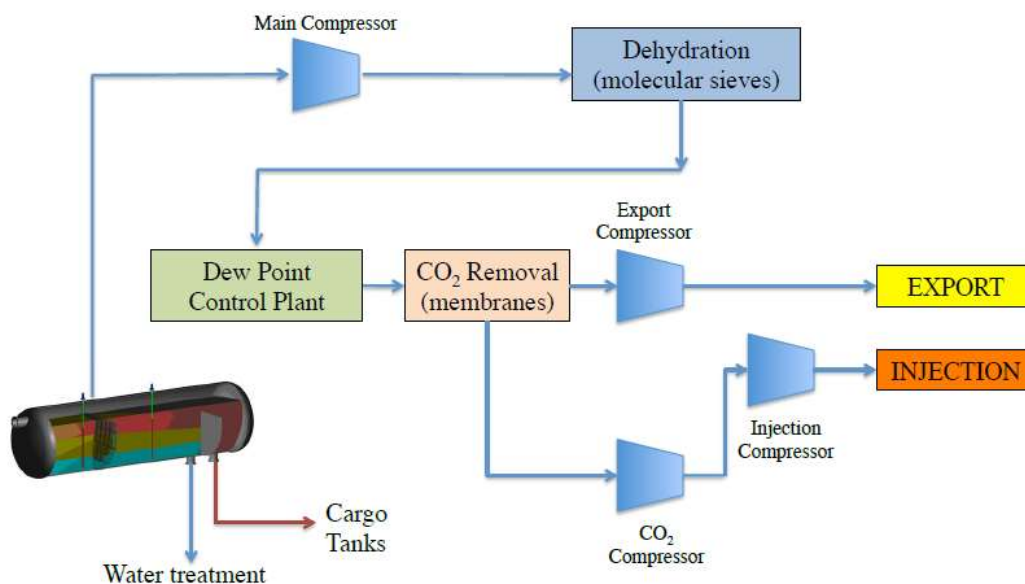
Em 2015, a média anual de produção operada no pré-sal foi de 767 mil barris de petróleo por dia, uma marca 56% maior que a produção de 2014. Em 8 maio de 2016, superou-se o patamar de 1 milhão de barris de petróleo produzidos em um único dia, o que mostra a rápida evolução do pré-sal e a sua alta produtividade. Atualmente, a produção do pré-sal já representa cerca de 40% da produção de petróleo do país (PETROBRAS, 2016).

Essa importante descoberta trouxe consigo vários desafios tecnológicos a serem superados para viabilizar a exploração e a produção dos campos de maneira economicamente competitiva e ambientalmente sustentável. Entre os desafios encontrados estavam: enfrentar condições oceanográficas mais severas; gerar tecnologia para a perfuração do poço até o reservatório, situado em campos a 300 km da costa brasileira sob uma camada de água, sal e sedimentos com mais de 7 km de profundidade; transportar o petróleo e o gás da área de produção até a costa; e criar tecnologia capaz de suportar as altas pressões e os gases corrosivos existentes nos reservatórios (COPPE/UFRJ, 2010; PETROBRAS, 2016).

Além disso, outro desafio que merece destaque e que ainda continua sendo estudado é a grande quantidade de CO₂ produzida no pré-sal junto com o petróleo, a água e o gás natural, que é muito maior que a produzida em outros campos. Por ser um dos gases do efeito estufa, o dióxido de carbono é um dos principais responsáveis pelo fenômeno do aquecimento global e, por isso, existem restrições rígidas na legislação ambiental quanto à sua emissão descontrolada na atmosfera. Sendo assim, o CO₂ deve ser separado da corrente de gás natural ainda na plataforma para possibilitar a sua reinjeção no poço (recuperação secundária de petróleo). A

Figura 2-1 mostra um esquema típico da planta de processamento de gases encontrada nas plataformas do pré-sal.

Figura 2-1: Esquema típico de uma planta de processamento de gás encontrada nas plataformas do pré-sal brasileiro.



Fonte: (AIMOLI, 2015)

De acordo com Carvalho (2016), e como mostrado na Figura 2-1, após passar pelo vaso separador trifásico, o gás é comprimido até aproximadamente 70 bar e passa por uma unidade de desidratação que diminui a concentração de umidade para valores menores que 1 ppm. Em seguida, o gás desidratado passa por uma unidade para ajuste do ponto de orvalho de hidrocarbonetos e por uma unidade para a remoção de CO₂. O gás tratado dessa unidade, com concentração molar de CO₂ de cerca de 5%, é então comprimido até a pressão de 250 bar para a exportação. Por outro lado, a corrente rica em CO₂ é comprimida até 550 bar para posterior injeção no reservatório.

2.2 Gás natural

O gás natural é um combustível fóssil composto por hidrocarbonetos leves, essencialmente metano (CH₄), com teores maiores que 70%, etano (C₂H₆) e propano (C₃H₈), com teores abaixo de 2%. Ele está presente nos reservatórios de petróleo, em bacias sedimentares terrestres ou marítimas, e pode estar associado ou não ao óleo. O gás associado é aquele que se encontra dissolvido no petróleo, enquanto o gás não associado se encontra livre do óleo e da água no reservatório (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP), 2016).

Além dos hidrocarbonetos, o gás natural bruto, ou seja, aquele retirado do campo e que ainda não passou por tratamentos, pode possuir em sua composição concentrações significativas de contaminantes, tais como dióxido de carbono (CO₂), nitrogênio (N₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S) e água (H₂O).

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo (ANP) regula a qualidade do gás natural que pode ser comercializado no país através da Resolução ANP N° 16 de 17 de junho de 2008. A Tabela 2-1 apresenta as especificações da ANP para o gás natural.

Tabela 2-1: Especificações de pureza para o Gás Natural

| Característica | Unidade | Limite (2) (3) | | | Método | | | | | |
|---|--------------------|-----------------|----------|--------------------------------|--------|--------|------|-------|--------------|-------------------------------------|
| | | Norte | Nordeste | Centro-Oeste, Sudeste e Sul | NBR | ASTM D | ISO | | | |
| Poder calorífico superior | kJ/m ³ | 34.000 a 38.400 | | 35.000 a 43.000 | | 15213 | 3588 | 6976 | | |
| | kWh/m ³ | 9,47 a 10,67 | | 9,72 a 11,94 | | | | | | |
| Índice de Wobbe | kJ/m ³ | 40.500 a 45.000 | | 46.500 a 53.500 | | 15213 | -- | 6976 | | |
| Número de metano, mín. | | Anotar | | 65 | | -- | -- | 15403 | | |
| Metano, mín. | % mol | 68 | | 85 | | 14903 | 1945 | 6974 | | |
| Etano, máx. | % mol | 12 | | 12 | | 14903 | 1945 | 6974 | | |
| Propano, máx. | % mol | 3 | | 6 | | 14903 | 1945 | 6974 | | |
| Butanos e mais pesados, máx. | % mol | 1,5 | | 3 | | 14903 | 1945 | 6974 | | |
| Oxigênio, máx. | % mol | 0,8 | | 0,5 | | 14903 | 1945 | 6974 | | |
| Inertes (N ₂ +CO ₂), máx. | % mol | 18 | | 8 | | 6 | | 14903 | 1945 | 6974 |
| CO ₂ , máx. % mol. | % mol | | | 3 | | | | 14903 | 1945 | 6974 |
| Enxofre Total, máx. | mg/m ³ | | | 70 | | | | | | |
| | | | | | | | | -- | 5504 | 6326-3 6326-5 19739 |
| Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx. | mg/m ³ | 10 | | 13 | | 10 | | | | |
| | | | | | | | | -- | 5504 6228 | 6326-3 |
| Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx. | °C | -39 | | -39 | | -45 | | | | |
| | | | | | | | | -- | 5454 | 6327 10101-2 10101-3 11541 |
| | | | | | | | | -- | -- | 6570 |
| Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx. | °C | 15 | | 15 | | 0 | | | | |
| | | | | | | | | -- | -- | 6978-1 6978-2 |
| Mercúrio, máx. | µg/m ³ | Anotar | | | | | | -- | -- | 6978-1 6978-2 |

Fonte: Resolução ANP N° 16 de 17 de junho de 2008

Algumas características importantes do gás que são monitoradas são o poder calorífico superior, o índice de Wobbe, o número de metano e os pontos de orvalho da água e dos hidrocarbonetos. Quanto à composição, se estabelece limite mínimo para o teor de metano e limites máximos para os teores de etano e propano. Os teores máximos de inertes ($N_2 + CO_2$), dióxido de carbono, oxigênio e gás sulfídrico também são controlados. Sendo assim, de forma a atender às especificações impostas, torna-se necessário submeter o gás a uma série de tratamentos.

Como pode ser observado na Tabela 2-1, a ANP exige que o gás natural contenha no máximo 3% em mol de CO_2 e 10 a 13 mg/m^3 de H_2S em sua composição para que o mesmo esteja em condições de ser comercializado no Brasil. O tratamento para remoção desses gases ácidos, CO_2 e H_2S , é usualmente conhecido como adoçamento do gás natural, e tem como objetivo reduzir a corrosividade do sistema para garantir a proteção dos equipamentos, a segurança operacional e as especificações do gás para transferência (VAZ; MAIA; SANTOS, 2008).

2.3 Tecnologias usadas para captação de CO_2

Existem várias tecnologias disponíveis comercialmente para o adoçamento de gás natural, a saber, conversão direta, adsorção em sólidos, separação criogênica, permeação por membranas e absorção por solventes físicos ou químicos. A seleção do melhor método de separação para uma aplicação específica deve ser feita, então, a partir da análise de uma série de fatores, entre os quais se destacam (GAS PROCESSORS SUPPLIERS ASSOCIATION, 2004):

- Tipo e concentração dos gases ácidos na corrente a ser tratada;
- Especificação final que deve ser atendida;
- Pressão e temperatura na qual o gás ácido está disponível;
- Volume do gás a ser tratado;
- Seletividade requerida para a remoção dos gases ácidos;
- Custos de investimento e de operação;
- E restrições ambientais, incluindo controle de emissões atmosféricas e descarte de subprodutos.

Dependendo do tipo de aplicação a que se destina o processo de adoçamento, outros fatores podem ser tão importantes quanto os citados acima. Por exemplo, para aplicações *offshore*, o peso e o tamanho requeridos pela planta também devem ser considerados, tendo em

vista as restrições de espaço envolvidas. Além disso, normalmente a remoção de H₂S não é feita em condições *offshore* em função dos riscos associados ao manuseio da corrente rica em gás ácido ou presença de enxofre elementar (KIDNAY; PARRISH, 2006).

Entre esses processos, aqueles classificados como conversão direta não são utilizados para remoção de CO₂. Eles servem para absorção de sulfeto de hidrogênio, H₂S, e produção de enxofre elementar sólido a partir de reações de oxirredução (GAS PROCESSORS SUPPLIERS ASSOCIATION, 2004).

A adsorção física é normalmente utilizada para tratamento de cargas contendo baixas concentrações de gases ácidos, em processos que visam não somente a remoção de CO₂, mas também de H₂S, mercaptanas e outros compostos sulfurados (BERGEL; TIERNO, 2009). Logo, a aplicação desse método não é recomendada para o tratamento de gás natural com elevadas concentrações de CO₂.

Os processos de separação criogênicos são utilizados para tratamento de gases contendo elevadas concentrações de CO₂. Entretanto, por serem conduzidos a baixas temperaturas (inferiores a 0°C) e altas pressões, eles consomem uma grande quantidade de energia (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014), o que impacta diretamente os custos do processo.

A permeação por membranas é eficiente no tratamento de cargas com altas concentrações de CO₂ (BELTRÃO et al., 2009). Dentre as vantagens dessa tecnologia estão a simplicidade operacional, a alta disponibilidade, o baixo custo de capital e operacional e a utilização de plantas compactas e flexíveis (MACHADO, 2012; PEREIRA et al., 2011; YEO et al., 2012). Entretanto, necessitam de etapas de pré-tratamento para aumentar a vida útil das membranas e possuem baixa permeabilidade e seletividade, provocando a perda de hidrocarbonetos no permeado (BERGEL; TIERNO, 2009; ECHT, 2002; YEO et al., 2012).

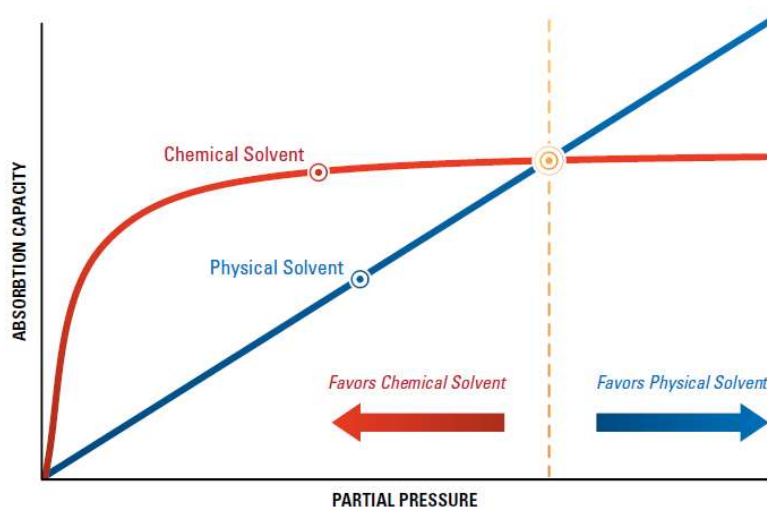
Essa perda de hidrocarbonetos, principalmente metano, pode ser minimizada aumentando-se o número de estágios do processo. Porém, estágios adicionais podem tornar o processo antieconômico em função do custo das membranas e da energia necessária para compressão dos gases de um estágio para o seguinte (KIDNAY; PARRISH, 2006).

Além disso, a tecnologia de separação por membranas perde competitividade para processos em que é necessária uma alta razão de remoção de CO₂ (BERGEL; TIERNO, 2009) e apresenta elevada queda de pressão, podendo ser necessária a recompressão tanto do permeado quanto da corrente residual (KIDNAY; PARRISH, 2006). Essas desvantagens justificam a busca por tecnologias alternativas.

Para os processos de absorção, a escolha entre solventes físicos ou químicos depende fortemente da pressão na qual a corrente está disponível e de sua concentração de gases ácidos.

A absorção química é um dos métodos mais utilizados na indústria para adoçamento de gás natural, sendo eficiente para processamento envolvendo correntes de baixa pressão com concentrações baixas de gases ácidos. Já a absorção por solventes físicos é mais atrativa quando a pressão parcial dos componentes ácidos é alta (50 psi ou maiores) (ENGINEERING DATA BOOK 2004). Essa tendência é explicada pelo fato de que a capacidade de absorção dos solventes físicos é maior que a dos solventes químicos nessa condição, conforme ilustrado na Figura 2-2.

Figura 2-2: Comparação entre solventes químicos e físicos em processos de absorção.



Fonte: (DOE/NETL, 2013)

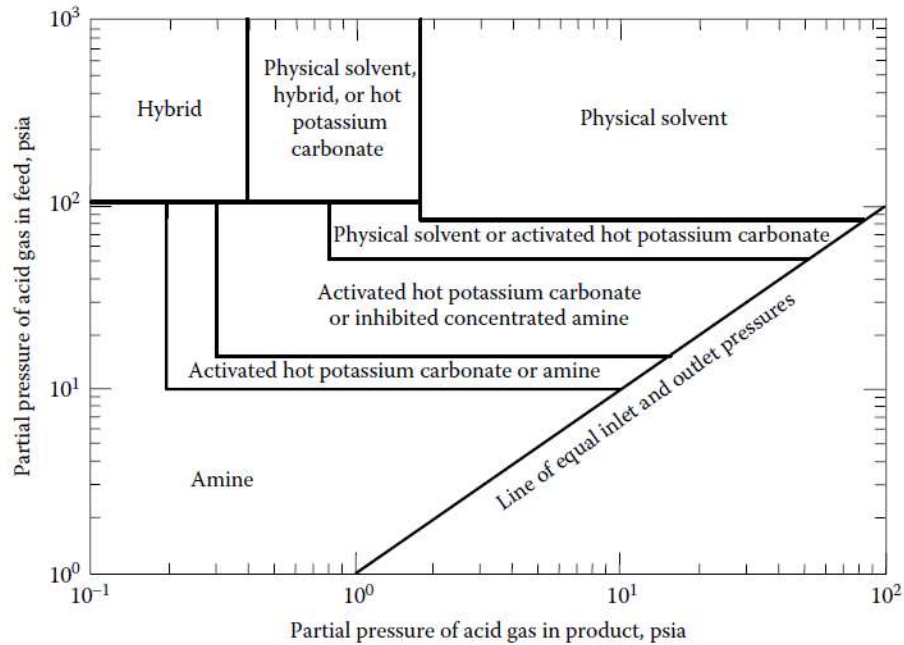
O limite de absorção para solventes químicos é a estequiometria da reação (razão de solvente para CO_2 de 2:1 para processos à base de monoetanolamina - MEA), enquanto para solventes físicos esse limite é termodinâmico, ou seja, está relacionado à solubilidade dos componentes no solvente (BERGEL; TIERNO, 2009). Sendo assim, o uso de solventes químicos para correntes com altas concentrações de gases ácidos levaria à necessidade de uma grande quantidade de solvente.

Adicionalmente, na absorção química os solventes são regenerados usualmente pelo aumento da temperatura, o que consome muita energia, aumentando os custos do processo. Na absorção física a regeneração é feita pelo abaixamento da pressão. Uma desvantagem da absorção por solventes físicos é que eles tendem a absorver, além dos gases ácidos, hidrocarbonetos pesados, caso esses estejam presentes na carga (GAS PROCESSORS SUPPLIERS ASSOCIATION, 2004).

Para esses processos à base de solventes, Tennyson e Schaaf (1977) desenvolveram gráficos, como os das Figura 2-3 e Figura 2-4, para auxiliar o processo de escolha entre absorção

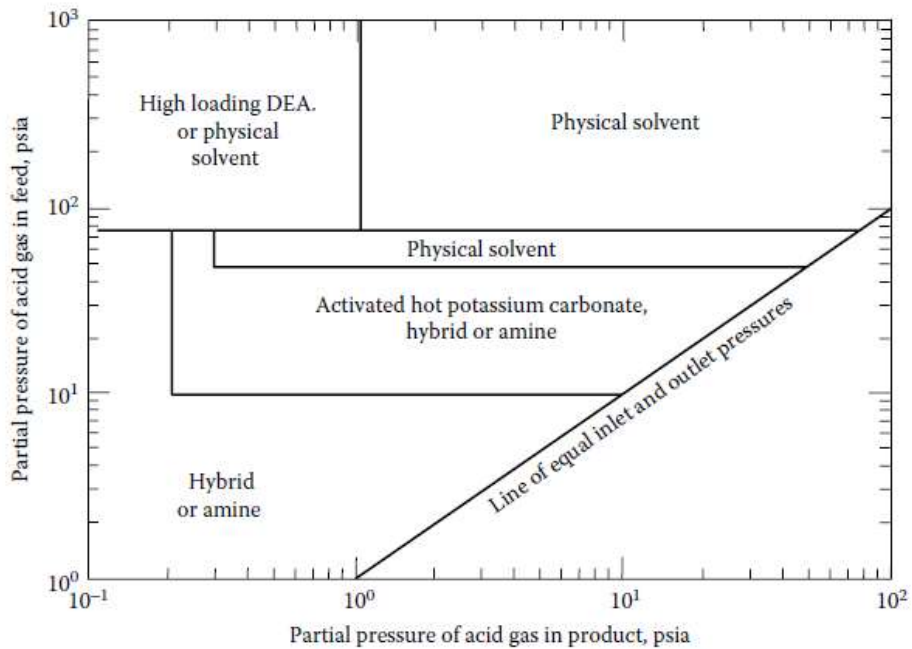
com solventes químicos, físicos ou ambos (denominados como híbridos) (KIDNAY; PARRISH, 2006).

Figura 2-3: Método para seleção de processo para remoção de CO₂ na ausência de H₂S.



Fonte: (KIDNAY; PARRISH, 2006)

Figura 2-4: Método para seleção de processo para remoção simultânea de H₂S e CO₂.



Fonte: (KIDNAY; PARRISH, 2006)

Com base nas características apresentadas para cada um das tecnologias, bem como na alta concentração de CO₂ no gás a ser tratado, justifica-se o estudo do uso da absorção física para o processo de remoção de CO₂ do gás natural.

2.4 Absorção

A absorção é uma operação unitária na qual um ou mais componentes de uma corrente gasosa são preferencialmente transferidos para uma corrente líquida que é posta em contato com uma mistura gasosa, ocorrendo transferência de massa do gás para o líquido. Quando a transferência se dá na direção oposta tem-se uma operação de dessorção ou esgotamento, em que componentes da corrente líquida são removidos utilizando-se uma corrente gasosa. Sendo assim, pode-se definir esses métodos de separação como operações que se baseiam na transferência de massa entre fases, nas quais a segunda fase é adicionada ao sistema (agente de separação mássico) para que ocorra a transferência.

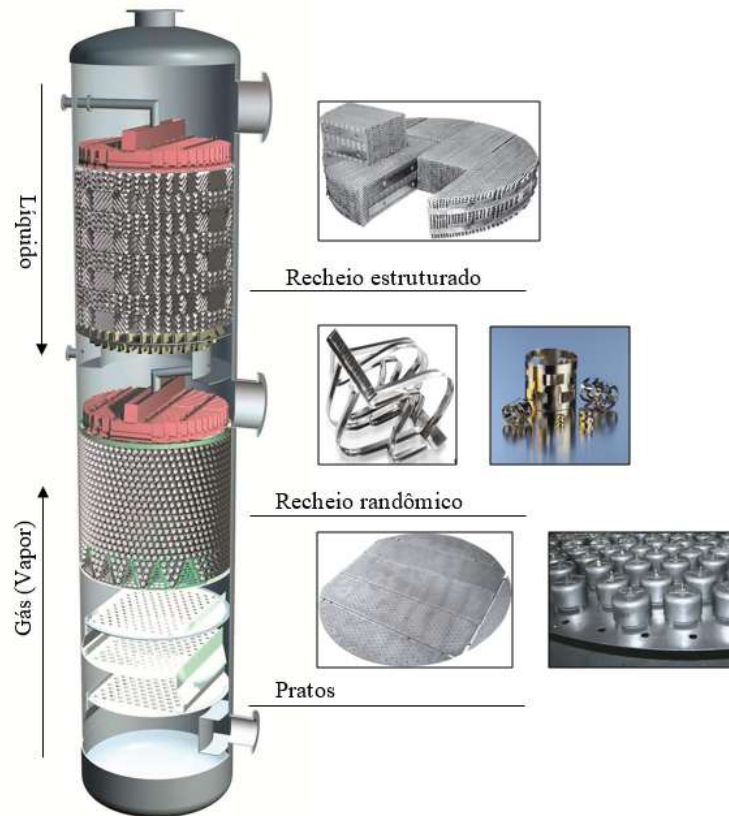
As operações de absorção e esgotamento são usualmente encontradas juntas de forma que o solvente líquido utilizado na operação de absorção é regenerado na operação de esgotamento para poder ser reutilizado no primeiro processo.

Os equipamentos usados em operações de absorção e esgotamento têm por finalidade promover o contato entre as fases líquida e vapor para favorecer a rápida transferência de massa entre elas. Colunas com recheio randômico ou estruturado e colunas de pratos são as mais utilizadas, embora ainda sejam utilizadas torres de aspersão, colunas de borbulhamento e, menos tradicionalmente, colunas com leito rotativo (SEADER et al., 2006).

2.4.1 Colunas convencionais

As colunas convencionais mais usualmente empregadas nas operações de absorção e esgotamento são carcaças cilíndricas, verticais, equipadas internamente com pratos ou recheios (randômicos ou estruturados) para promover o contato entre as fases. A Figura 2-5 traz uma representação esquemática da coluna e de seus internos.

Figura 2-5: Coluna de absorção convencional e seus internos.



Fonte: adaptado de (SULZER, 2018).

Nas colunas de pratos, o líquido escoá sobre cada prato e em um *downcomer* que o direciona para o prato de baixo. O gás ou vapor, por sua vez, escoá de baixo para cima através de aberturas que existem em cada um dos pratos, sendo borbulhado através da coluna de líquido no prato. Esse contato íntimo entre as fases caracteriza um escoamento em contracorrente e permite a transferência de massa.

Nas colunas empacotadas, os pratos são substituídos por uma ou mais seções de recheio, sejam eles randômicos ou estruturados. O líquido escoá de cima para baixo sobre a superfície do recheio na forma de filmes finos ou gotículas. O vapor escoá em contracorrente através do recheio molhado.

As colunas *spray*, ou torres de aspersão, são equipamentos nos quais o líquido é aspergido sobre a corrente gasosa que flui para cima. Esse tipo de equipamento é indicado quando o soluto é muito solúvel no líquido, sendo necessários um ou dois estágios para se atingir a separação desejada e uma pequena queda de pressão (SEADER et al., 2006).

A coluna de borbulhamento consiste em uma torre vertical parcialmente cheia de líquido no qual o gás ou vapor é borbulhado. Ela apresenta uma elevada queda de pressão em função da coluna de líquido existente em seu interior e só consegue alcançar a separação de um ou dois

estágios de equilíbrio. É indicada quando o soluto tem baixa solubilidade no líquido ou quando há ocorrência de uma reação química lenta que exige um maior tempo de residência (SEADER et al., 2006).

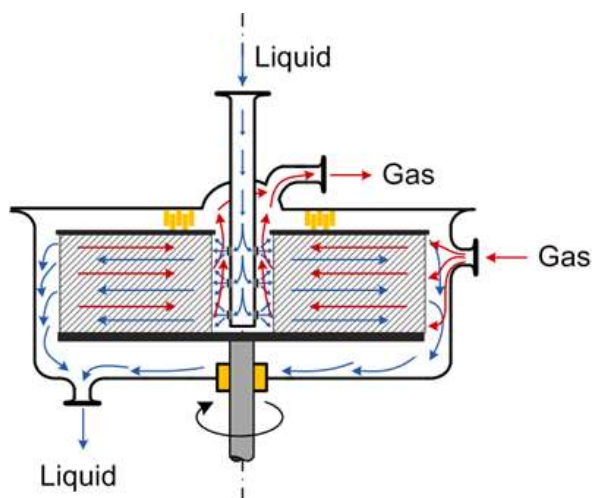
Em todos esses equipamentos, a força motriz para o escoamento é a gravidade terrestre, o que implica certa limitação quanto à transferência de massa. Consequentemente, grandes colunas são normalmente necessárias para que se consiga obter altos níveis de separação.

2.4.2 Colunas com leito recheado rotativo – *HiGee*

Nas colunas com leito rotativo (*rotating packed bed*, RPB), a força motriz para o escoamento da fase líquida é a força centrífuga gerada pelas altas velocidades de rotação do leito. Esse aumento da força motriz gera um contato entre as fases líquida e vapor (gás) ainda maior do que os que são praticados nas colunas convencionais. Isso intensifica a transferência de massa e aumenta a eficiência de separação do processo, o que permite uma grande redução do tamanho dos equipamentos e, conseqüentemente, dos custos de construção e operação. Sendo assim, é possível atingir uma separação equivalente a vários estágios de equilíbrio em uma unidade bastante compacta.

Atualmente, ainda que existam diferentes configurações para o leito rotativo, de modo geral, o princípio de funcionamento de uma coluna RPB é: o líquido é alimentado no centro do rotor e escoar pela ação da força centrífuga na direção radial até as extremidades do mesmo. O gás, por sua vez, escoar de fora para dentro, em função da diferença de pressão aplicada, e é recolhido no centro do rotor. O tipo de contato entre as fases, se contracorrente, cruzado ou zigue-zague, depende do tipo de configuração adotada para o rotor. A Figura 2-6 apresenta um esquema geral de uma coluna com leito recheado rotativo.

Figura 2-6: Esquema geral de uma coluna com leito recheado rotativo (RPB).



Fonte: (LABORATORY OF FLUID SEPARATIONS/TECHNISCHE UNIVERSITÄT DORTMUND, 2018)

Tendo em vista as vantagens apresentadas pela aplicação de elevados campos centrífugos em colunas RPB, principalmente com relação à sua elevada eficiência de separação e tamanho compacto, e o interesse de captação de CO₂ na própria plataforma onde o gás natural é extraído, justifica-se o estudo desses equipamentos para avaliação do seu potencial para aplicação *offshore* da tecnologia.

2.5 Absorção física de CO₂

Os processos mais comumente utilizados para absorção física de CO₂ são apresentados a seguir com os respectivos tipos de solventes que cada um faz uso.

- SelexolTM - Polietilenoglicol dimetil éter (DMPEG);
- Rectisol - Metanol (MeOH);
- Purisol - N-metil-2-pirrolidona (NMP);
- Fluor SolventSM - Carbonato de propileno anidro (PC).

A escolha do processo a ser utilizado para determinada aplicação depende das características da carga a ser tratada, principalmente sua composição, dos objetivos que se quer alcançar com tal operação como, por exemplo, o grau de separação desejado, e das características do solvente como, sua seletividade em relação aos componentes de interesse, absorção de hidrocarbonetos, custo, disponibilidade e estabilidade térmica (BURR; LYDDON, 2008).

Um solvente ideal deve apresentar altas solubilidades para os gases ácidos e baixas solubilidades para os constituintes primários da corrente gasosa, por exemplo, hidrocarbonetos

e hidrogênio. Além disso, deve possuir baixa viscosidade nas temperaturas de operação do processo para não comprometer as taxas de transferência de massa e de calor. Eles devem, ainda, não ser corrosivos para metais comuns nem reativos com os componentes da corrente gasosa a ser tratada. Finalmente, devem possuir baixa pressão de vapor à temperatura ambiente, de forma a se evitar perdas, e um custo acessível (KOHL; NIELSEN, 1997).

Todos os solventes citados acima são não tóxicos, não corrosivos e não exigem, a princípio, a utilização de nenhum tipo de aço especial para a construção dos equipamentos, podendo ser utilizado o aço carbono (BURR; LYDDON, 2008). Além disso, de modo geral, para todos eles a solubilidade dos gases ácidos aumenta à medida que se diminui a temperatura. Por esse motivo, de forma a reduzir a taxa de circulação de solvente, esses processos são usualmente operados em temperatura ambiente ou menores. Essa redução significa economia nos custos de investimento e operação da planta, já que a taxa de circulação está diretamente relacionada ao tamanho e aos custos de praticamente todos os equipamentos.

Além de diminuir a vazão necessária de solvente, a operação a baixas temperaturas tende a diminuir significativamente a quantidade de hidrocarbonetos leves absorvida pelo solvente. Isso ocorre porque as solubilidades de CH_4 , H_2 e CO variam pouco com a temperatura enquanto as solubilidades de CO_2 e H_2S , como mencionado anteriormente, geralmente aumentam quando a temperatura de operação é reduzida. A temperatura à qual um solvente pode ser resfriado é limitada, principalmente, pelo seu aumento de viscosidade, sendo diferente para cada um dos solventes considerados. O metanol, por exemplo, pode ser utilizado a temperaturas tão baixas quanto $-95\text{ }^\circ\text{F}$ ($-70,6\text{ }^\circ\text{C}$), enquanto o carbonato de propileno está limitado a temperaturas acima de $0\text{ }^\circ\text{F}$ ($-18\text{ }^\circ\text{C}$) (KOHL; NIELSEN, 1997).

A Tabela 2-2 e a Tabela 2-3 a seguir apresentam, respectivamente, algumas propriedades físicas desses solventes e a solubilidade relativa de vários gases em relação ao dióxido de carbono a $25\text{ }^\circ\text{C}$. Em função da alta volatilidade do metanol, as solubilidades para este composto são apresentadas a $-25\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 2-2: Propriedades dos solventes físicos.

| Solvente | DMPEG | PC | NMP | MeOH |
|---|---------|---------------|---------|----------|
| Nome do processo | Selexol | Fluor Solvent | Purisol | Rectisol |
| Viscosidade a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (cP) | 5,8 | 3 | 1,65 | 0,6 |
| Densidade a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (kg/m ³) | 1030 | 1195 | 1027 | 785 |
| Massa molecular | 280 | 102 | 99 | 32 |
| Pressão de vapor a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (mmHg) | 0,00073 | 0,085 | 0,4 | 125 |
| Ponto de congelamento ($^\circ\text{C}$) | -28 | -48 | -24 | -92 |

| | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Ponto de ebulição a 760 mmHg (°C) | 275 | 240 | 202 | 65 |
| Condutividade térmica (Btu/h*ft*°F) | 0,11 | 0,12 | 0,095 | 0,122 |
| Temperatura máxima de operação (°C) | 175 | 65 | - | - |
| Calor específico a 25 °C | 0,49 | 0,339 | 0,4 | 0,566 |
| Solubilidade do CO ₂ a 25 °C (ft ³ /USgal) | 0,485 | 0,455 | 0,477 | 0,425 |

Fonte: (BURR; LYDDON, 2008).

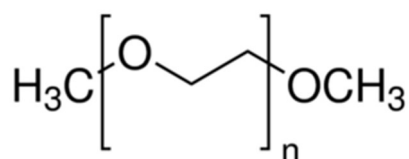
Tabela 2-3: Solubilidade de alguns gases em solventes físicos em relação ao dióxido de carbono.

| Componente | Fórmula | DMPEG a 25 °C | PC a 25 °C | NMP a 25 °C | MeOH a -25 °C |
|-----------------------|-----------------------------------|---------------|------------|-------------|---------------|
| Hidrogênio | H ₂ | 0,013 | 0,0078 | 0,0064 | 0,0054 |
| Nitrogênio | N ₂ | 0,02 | 0,0084 | - | 0,012 |
| Oxigênio | O ₂ | - | 0,026 | 0,035 | 0,02 |
| Monóxido de carbono | CO | 0,028 | 0,021 | 0,021 | 0,02 |
| Metano | CH ₄ | 0,066 | 0,038 | 0,072 | 0,051 |
| Etano | C ₂ H ₆ | 0,42 | 0,17 | 0,38 | 0,42 |
| Etileno | C ₂ H ₄ | 0,47 | 0,35 | 0,55 | 0,46 |
| Dióxido de carbono | CO ₂ | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Propano | C ₃ H ₈ | 1,01 | 0,51 | 1,07 | 2,35 |
| i-butano | C ₄ H ₁₀ | 1,84 | 1,13 | 2,21 | - |
| n-butano | C ₄ H ₁₀ | 2,37 | 1,75 | 3,48 | - |
| Sulfeto de carbonila | COS | 2,3 | 1,88 | 2,72 | 3,92 |
| i-pentano | C ₅ H ₁₂ | 4,47 | 3,5 | - | - |
| Acetileno | C ₂ H ₂ | 4,47 | 2,87 | 7,37 | 3,33 |
| Amônia | NH ₃ | 4,8 | - | - | 23,2 |
| n-pentano | C ₅ H ₁₂ | 5,46 | 5 | - | - |
| Sulfeto de hidrogênio | H ₂ S | 8,82 | 3,29 | 10,2 | 7,06 |
| Dioxido de nitrogênio | NO ₂ | - | 17,1 | - | - |
| n-Hexano | C ₆ H ₁₄ | 11 | 13,5 | 42,7 | - |
| Metanotiol | CH ₄ S | 22,4 | 27,2 | 34 | - |
| n-Heptano | C ₇ H ₁₆ | 23,7 | 29,2 | 50 | - |
| Dissulfeto de carbono | CS ₂ | 23,7 | 30,9 | - | - |
| Ciclohexano | C ₆ H ₁₂ | - | 46,7 | - | 59,5 |
| n-octano | C ₈ H ₁₈ | - | 65,6 | - | - |
| Etanotiol | C ₂ H ₆ S | - | - | 78,8 | - |
| Dióxido de enxofre | SO ₂ | 92,1 | 68,6 | - | - |
| Dimetilsulfureto | (CH ₃) ₂ S | - | - | 91,9 | - |
| Benzeno | C ₆ H ₆ | 250 | 200 | - | - |
| Decano | C ₁₀ H ₂₂ | - | 284 | - | - |
| Tiofeno | C ₄ H ₄ S | 540 | - | - | - |
| Água | H ₂ O | 730 | 300 | 4.000 | - |
| Cianeto de hidrogênio | HCN | 1.200 | - | - | - |

Fonte: (BURR; LYDDON, 2008).

O processo Selexol, desenvolvido originalmente pela *Allied Chemical Corporation* e atualmente licenciado pela UOP, faz uso de um solvente físico constituído por uma mistura de homólogos de polietilenoglicol dimetil éter (DMPEG), cuja fórmula estrutural está mostrada na Figura 2-7. Nessa mistura, os homólogos possuem de 2 a 9 monômeros de etilenoglicol (BURR; LYDDON, 2008).

Figura 2-7: Fórmula estrutural de um polietilenoglicol dimetil éter.



Fonte: (SIGMA-ALDRICH)

Esse tipo de solvente é fabricado por diversas empresas. O solvente da *Dow Chemical* recebe o mesmo nome do processo (Selexol), enquanto o solvente da *Coastal Chemical Company* é conhecido como Coastal AGR. A empresa alemã *Clariant GmbH* oferece solventes similares à base de polietilenoglicol dialquil éteres com o nome de Genosorb®.

O processo é bastante seletivo para a remoção de compostos de enxofre, mas, como pode ser observado na Tabela 2-2, o DMPEG é o solvente que apresenta a maior viscosidade, o que pode afetar consideravelmente a transferência de massa e de calor à medida que a temperatura é reduzida. Como algumas vezes pode ser necessário reduzir a temperatura para aumentar a solubilidade do gás ácido e reduzir a taxa de circulação de solvente, isto pode ser considerado uma desvantagem do processo.

No entanto, o Selexol é adequado para operação a temperaturas até 175 °C, enquanto que, por razões de estabilidade, os outros solventes não podem ser utilizados em temperaturas como essa. O Fluor Solvent (carbonato de propileno), por exemplo, é limitado a uma temperatura máxima de operação de cerca de 65 °C (KOHL; NIELSEN, 1997).

O processo Rectisol, desenvolvido e licenciado pelas empresas Lurgi Öl-Gas-Chemie GmbH e Linde AG, é um dos processos que utilizam metanol para remoção de gases ácidos, sendo o mais antigo processo comercial baseado em um solvente físico orgânico. Ele opera a temperaturas menores que as operadas nos outros processos com solventes físicos, podendo atingir temperaturas tão baixas quanto -75 °F a -100 °F (-60 °C a -73 °C). A estas temperaturas, o metanol ainda tem baixa viscosidade e a capacidade de absorção do solvente para o CO₂ e o H₂S torna-se muito alta, sendo maior do que a de outros solventes físicos às suas temperaturas de operação típicas.

O processo é considerado mais complexo quando comparado a outras tecnologias que também utilizam solventes físicos, apresentando maiores custos de capital e de operação. Por esse motivo, a maioria das aplicações do processo Rectisol representam condições de tratamento de gás relativamente difíceis em que outros processos de tratamento não são adequados por uma razão ou outra. Ainda assim, ele encontra aplicação na purificação de gases de síntese derivados da gaseificação de óleos pesados e carvão (KOHL; NIELSEN, 1997).

O solvente utilizado no processo Purisol, criado pela empresa alemã Lurgi Ö1-Gas-Chemie GmbH, é o N-metil-2-pirrolidona (NMP). Esse solvente apresenta uma elevada solubilidade para o sulfeto de hidrogênio, H₂S, como mostrado na Tabela 2-3. Adicionalmente, a solubilidade para o H₂S é quase 9 vezes maior que a solubilidade do CO₂ no mesmo solvente, o que faz com que o processo seja adequado para aplicações em que se deve remover seletivamente o H₂S na presença de CO₂.

O Fluor SolventSM é um processo patenteado pela *Fluor Corporation* que faz uso do carbonato de propileno anidro. A Tabela 2-4 apresenta dados de solubilidade de gases em 3 solventes diferentes: Selexol, Purisol e FluorSolvent.

Tabela 2-4: Solubilidade de alguns gases em três solventes físicos diferentes. Volume de gás/Volume de líquido a 25 °C e 1 atm.

| Gás | Fórmula | Selexol (DMPEG) | Purisol (NMP) | Fluor Solvent (Carbonato de propileno) |
|-----------------------|---------------------------------|-----------------|---------------|--|
| Hidrogênio | H ₂ | 0,047 | 0,02 | 0,027 |
| Nitrogênio | N ₂ | - | - | 0,029 |
| Monóxido de carbono | CO | 0,1 | 0,075 | 0,072 |
| Metano | CH ₄ | 0,24 | 0,26 | 0,13 |
| Etano | C ₂ H ₆ | 1,52 | 1,36 | 0,58 |
| Dióxido de carbono | CO ₂ | 3,63 | 3,57 | 3,41 |
| Propano | C ₃ H ₈ | 3,7 | 3,82 | 1,74 |
| i-butano | iC ₄ H ₁₀ | 6,79 | 7,89 | 3,85 |
| n-butano | nC ₄ H ₁₀ | 8,46 | 12,4 | 5,97 |
| Sulfeto de carbonila | COS | 8,46 | 9,73 | 6,41 |
| i-pentano | iC ₅ H ₁₂ | 16,2 | - | 11,9 |
| Amônia | NH ₃ | 17,7 | - | - |
| n-pentano | nC ₅ H ₁₂ | 20,1 | - | 17 |
| Sulfeto de hidrogênio | H ₂ S | 32,4 | 36,4 | 11,2 |
| n-Hexano | nC ₆ H ₁₄ | 39,9 | - | 46 |
| Metanotiol | CH ₃ SH | 82,4 | 121 | 92,7 |

Fonte: Adaptado de (KOHL; NIELSEN, 1997)

Como pode ser observado na Tabela 2-4, a temperaturas iguais, os três solventes têm quase a mesma capacidade de absorção de CO₂. No entanto, Selexol e Purisol têm solubilidades para o H₂S cerca de três vezes maiores que a do Fluor Solvent, sendo mais recomendados para os casos em que o gás a ser tratado contém uma concentração substancial de H₂S, ou quando é necessária sua remoção seletiva. No entanto, quando o interesse é a remoção de CO₂ na presença de pequenas quantidades de H₂S, o Fluor Solvent tem uma vantagem inerente, uma vez que ele apresenta menores solubilidades em relação a hidrocarbonetos do que os outros solventes. Essa característica o torna atrativo para aplicação em tratamento de gás natural.

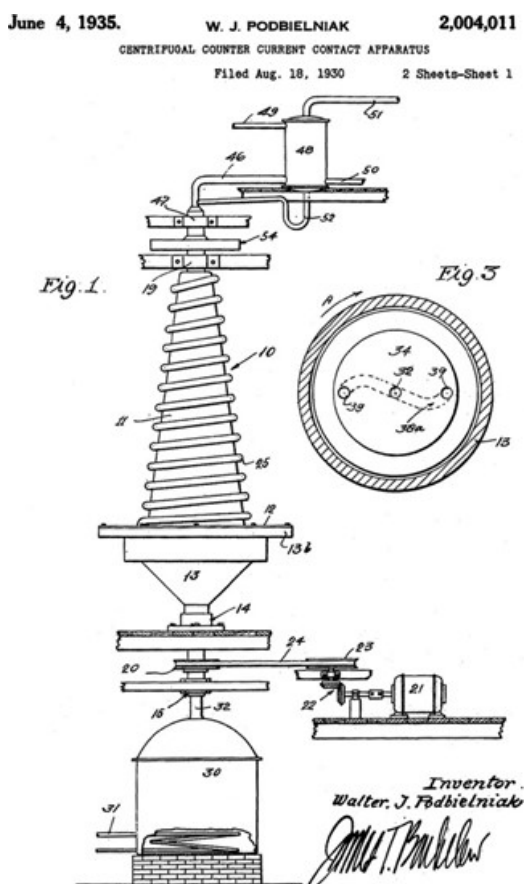
O foco desse trabalho de mestrado não foi avaliar o melhor solvente para o processo e sim, desenvolver uma metodologia para o projeto inicial de colunas com leito recheado rotativo (RPB). Por isso, não foi feito um estudo aprofundado em relação ao solvente. Uma avaliação quanto ao uso de diferentes solventes para o processo em questão já está sendo desenvolvida no mesmo grupo de pesquisa e laboratório que esse trabalho está associado pela aluna Bruna Lima Vêras Maia.

Sabendo que o solvente está sendo escolhido para tratamento de uma corrente de gás natural e que é interessante, nesse caso, que as perdas de hidrocarbonetos sejam minimizadas, foi considerado nesse trabalho o carbonato de propileno (Fluor SolventSM) como solvente para a absorção física de CO₂.

2.6 Rotating packed beds – Histórico e configurações existentes

Em 1930, Podbielniak (PODBIELNIAK, 1935) patenteou um equipamento para realizar a destilação em um campo centrífugo. O equipamento, cujo esquema está mostrado na Figura 2-8, consistia em um tubo enrolado em espiral em torno de um cone para formar uma bobina e uma plataforma giratória, que acomodava o cone. Assim, o líquido escoava pela ação da força centrífuga, enquanto o vapor escoava em contracorrente em função de uma diferença de pressão aplicada. Apesar de muito diferente dos equipamentos existentes atualmente para promover a transferência de massa em campo centrífugo, esse foi o primeiro registro do reconhecimento de que a gravidade limitava a eficiência de separação de algumas operações unitárias e, por isso, levava a colunas tão altas (RAO, 2015; SUDHOFF et al., 2015).

Figura 2-8: Equipamento desenvolvido por Podbielniak em 1930 para destilação em campo centrífugo.



Fonte: Podbielniak (1935).

Com o passar dos anos e os avanços nas pesquisas, foram surgindo diferentes configurações para as colunas nas quais a intensificação ocorre pela aplicação de um campo centrífugo. Com base no que foi encontrado na literatura, observa-se que existem, entre as configurações propostas, diferenças estruturais nos internos das colunas e diferenças na direção de escoamento entre as fases.

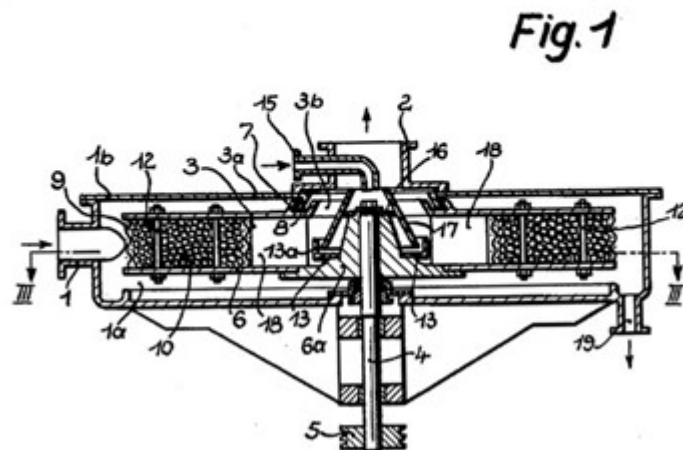
Com relação às diferenças estruturais, pode-se, de modo geral, classificar as configurações mais básicas em dois grandes grupos: colunas com leito rotativo análogas às colunas recheadas e as análogas às colunas com pratos perfurados. Dentre as colunas do primeiro grupo, existem a RPB *single block*, a RPB *with split packing*, os rotores desenvolvidos por Lin e Jian (LIN; JIAN, 2007) e Sung e Chen (SUNG; CHEN, 2012), o *multistaged spraying rotating bed* (DENG; HUANG; DENG, 1997) e o *one-stage blade packing-rotating packed bed* (OSBP-RPB).

A primeira coluna com leito recheado rotativo (*Rotating packed bed – RPB*) foi proposta, em 1960, por Pilo e Dahlbeck (PILO; DAHLBECK, 1960) e está mostrada na Figura

2-9. Ela só foi aprimorada anos mais tarde, em 1981, quando Ramshaw e Mallinson (RAMSHAW; MALLINSON, 1981) patentearam um novo equipamento para destilação e absorção em campo centrífugo no qual um recheio rotativo com elevada área interfacial promovia o contato do líquido com um segundo fluido, líquido ou vapor. Esse tipo de equipamento é conhecido como *rotating packed bed* com um bloco único (*single block RPB*) e está esquematizado na Figura 2-10. Eles mostraram, por meio de dados experimentais, que a eficiência de transferência de massa era melhorada nesse novo equipamento (RAO, 2015).

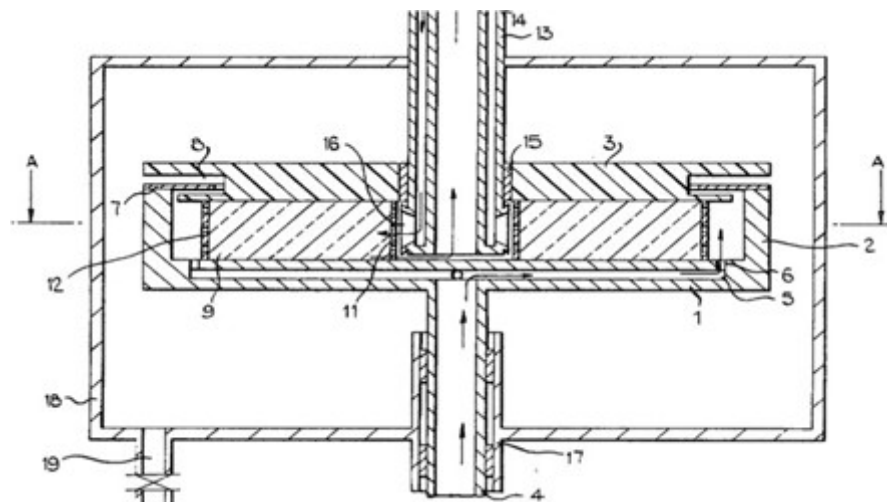
Figura 2-9: Primeira RPB - proposta por Pilo e Dahlbeck.

June 21, 1960 C. W. PILO ET AL 2,941,872
 APPARATUS FOR INTIMATE CONTACTING OF TWO FLUID
 MEDIA HAVING DIFFERENT SPECIFIC WEIGHT
 Filed June 9, 1959 5 Sheets-Sheet 1



Fonte: (PILO; DAHLBECK, 1960).

Figura 2-10: Equipamento patentado por Ramshaw e Mallinson em 1981.

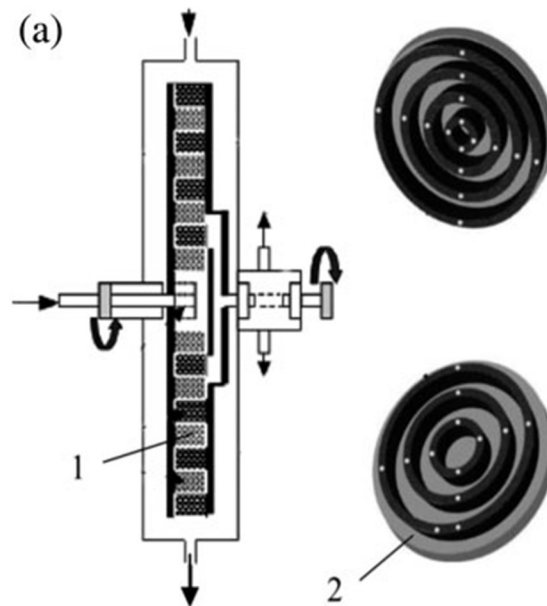


Fonte: Ramshaw; Mallinson (1981)

As pesquisas foram se intensificando e uma das descobertas feitas por Zheng et al. (ZHENG et al., 2000) e Sandilya et al. (SANDILYA et al., 2001) foi a de, em colunas RPB convencionais (RPB *single block*), a velocidade tangencial do gás ou vapor no rotor era aproximadamente a mesma que aquela do recheio, ou seja, o gás gira juntamente com o recheio (*solid-body-like rotation*). Dessa maneira, a velocidade angular de deslizamento entre o líquido escoando sobre o recheio e o gás é desprezível e, assim, o coeficiente de transferência de massa do vapor em uma coluna *HiGee* apresentava a mesma ordem de grandeza que aquele encontrado em uma coluna convencional. (AGARWAL et al., 2010; CHANDRA; GOSWAMI; RAO, 2005; RAO, 2015). Por esse motivo, o melhor desempenho da transferência de massa para esse tipo de RPB não estava relacionado a um menor coeficiente de transferência de massa, k_G , e sim, ao uso de recheios com maiores áreas superficiais e, conseqüentemente, à maior área interfacial de contato entre as fases.

Sabendo que na destilação a resistência à transferência de massa da fase vapor controla o processo para a maioria dos sistemas, Chandra et al. (2005) propuseram uma nova configuração para o leito com recheio rotativo (RPB) de forma a melhorar a velocidade de deslizamento (*slip velocity*) entre o líquido e o vapor e, conseqüentemente, o coeficiente de transferência de massa da fase vapor. No modelo proposto (*RPB with split packing*), o recheio é constituído por anéis concêntricos fixados alternadamente aos dois discos do rotor, conforme mostrado na Figura 2-11. Os dois discos giram em direções contrárias e, entre cada anel de recheio, existe um pequeno espaço vazio (CHANDRA; GOSWAMI; RAO, 2005).

Figura 2-11: *Rotating packed bed with split packing* proposta por Chandra et al. (2005).

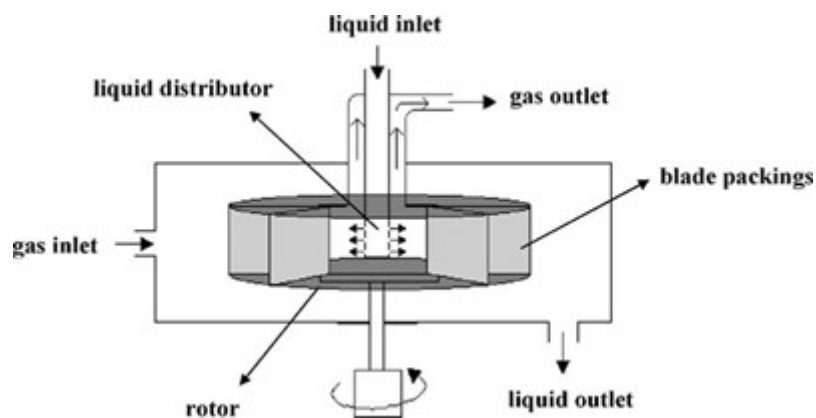


Fonte: (RAO, 2015)

Com o mesmo objetivo, de melhorar o coeficiente de transferência de massa da fase vapor, outras configurações para a RPB surgiram, como mostram os trabalhos de Lin e Jian (LIN; JIAN, 2007) e de Sung e Chen (SUNG; CHEN, 2012) (RAO, 2015).

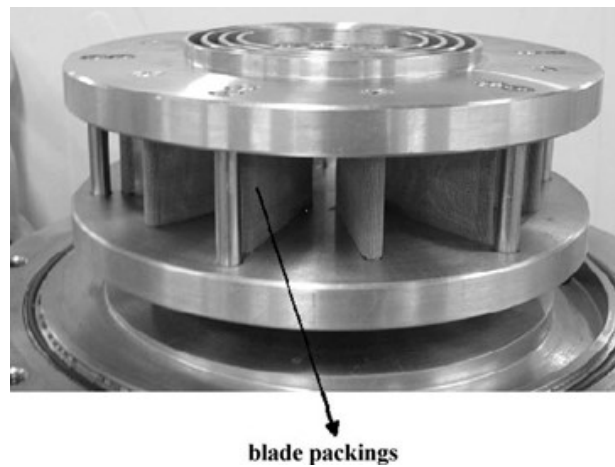
O rotor desenvolvido no trabalho de Lin e Jian, *rotating packed bed equipped with blade packings*, está mostrado na Figura 2-12 e na Figura 2-13. Esse rotor era formado por 12 lâminas recheadas com espaçamento de 30° entre elas. Além de melhorar o coeficiente de transferência de massa do vapor, a configuração desenvolvida apresentou menores quedas de pressão.

Figura 2-12: Leito rotativo equipado com lâminas recheadas desenvolvido por Lin e Jian.



Fonte: (LIN et al., 2010)

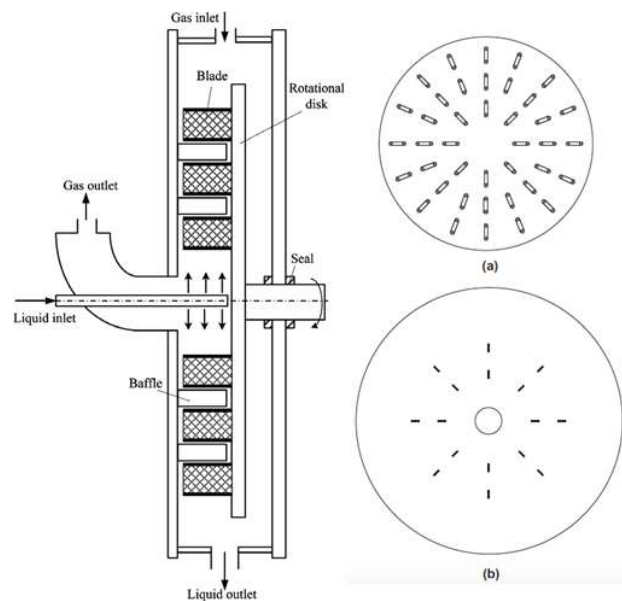
Figura 2-13: Destaque para as lâminas recheadas.



Fonte: (LIN et al., 2010).

Já o trabalho de Sung e Chen propõe uma configuração formada por um disco rotativo e um estacionário. Ao disco rotativo, são fixadas lâminas recheadas (*blades packings*) que visam garantir uma baixa queda de pressão. Ao disco estacionário, por sua vez, são fixados defletores (*baffles*), os quais retardam a rotação do gás e, assim, aumentam a velocidade de deslizamento anular entre o gás e os internos (*annular slip velocity*) e, conseqüentemente, o coeficiente de transferência de massa no lado gás/vapor. Como pode ser observado na Figura 2-14, as lâminas e defletores são alternadamente alinhados na direção radial no rotor (SUNG; CHEN, 2012).

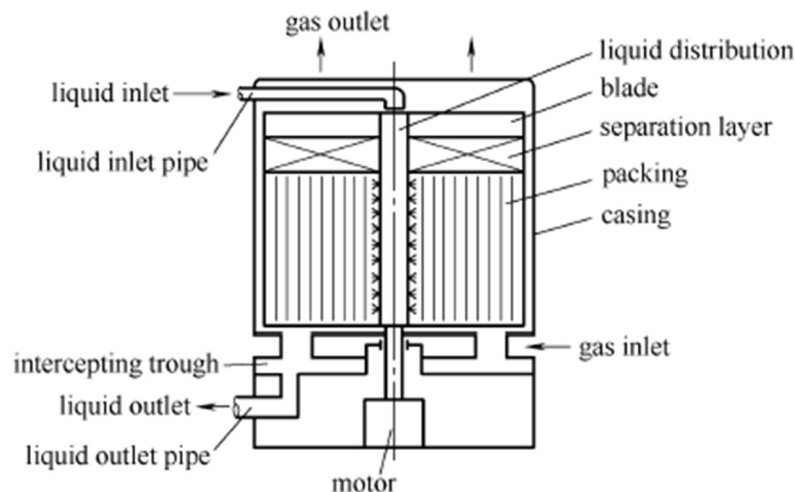
Figura 2-14: Equipamento proposto por Sung e Chen (2012) equipado com lâminas recheadas e defletores.



Fonte: Adaptado de (SUNG; CHEN, 2012).

Deng, Huang e Deng (1997) patentaram um equipamento que ficou conhecido como *multistaged spraying rotating bed*. Como pode ser observado na Figura 2-15, o equipamento é composto por anéis concêntricos recheados e o contato entre as fases ocorre de modo cruzado. O gás escoar de baixo para cima enquanto o líquido escoar na horizontal, do centro do rotor para suas extremidades. Esse tipo de rotor apresenta baixa queda de pressão, elevados coeficientes de transferência de massa e baixo custo. Sua desvantagem é a possibilidade de arraste de líquido (DENG; HUANG; DENG, 1997; PAN; DENG; ZHANG, 2005; PAN et al., 2006; WANG et al., 2008).

Figura 2-15: *Multistaged spraying rotating bed* proposto por Deng, Huang e Deng (1997).

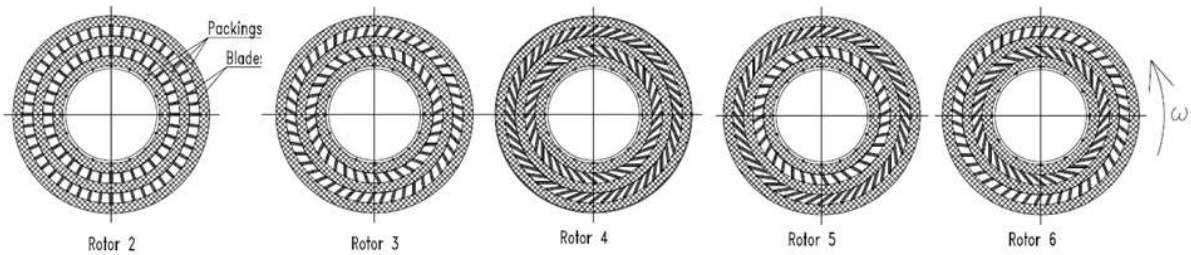


Fonte: (SANG et al., 2015)

Em 2012, Luo et al. (2012a) desenvolveram cinco novos rotores combinando seções com recheio e seções com lâminas recheadas. Esses rotores ficaram conhecidos como *one-stage blade packing-rotating packed bed* (OSBP-RPB). A motivação para o estudo foi o fato de Burns e Ramshaw terem demonstrado em 1996 (BURNS; RAMSHAW, 1996) que o movimento da fase líquida se torna sincronizado com o do rotor depois do líquido escoar cerca de 10-15 mm na direção radial do recheio. Dessa forma, cada seção de recheio nas novas configurações propostas por Luo et al. (2012a) foi estabelecida com espessura radial de 15 mm.

De modo geral, cada rotor proposto era composto por três seções concêntricas com recheio separadas por dois anéis com lâminas recheadas. Basicamente, o que diferencia um rotor do outro é a direção em que as lâminas recheadas foram fixadas. Os resultados do trabalho mostraram que as lâminas posicionadas a 60° apresentaram a melhor eficiência à transferência de massa. A Figura 2-16 mostra um esquema das cinco novas configurações desenvolvidas.

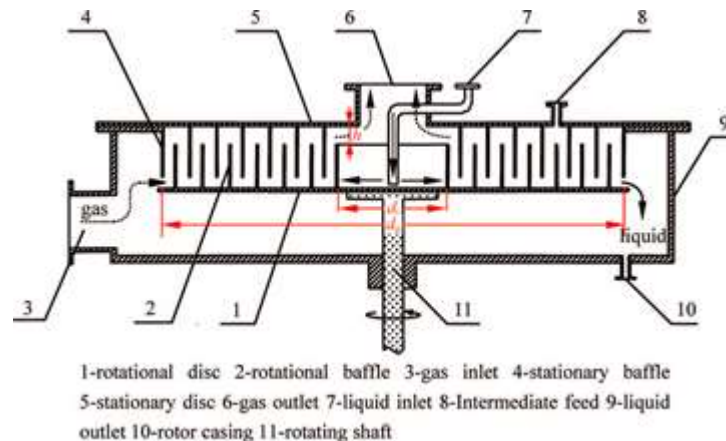
Figura 2-16: Configurações das seções concêntricas da coluna OSBP-RPB estudadas por Luo et al. (2012a)



Fonte: adaptado de Luo et al. (2012a).

Já no segundo grupo de colunas com leito rotativo, análogas às colunas com pratos, as colunas são constituídas, em geral, por discos concêntricos distribuídos ao longo do raio e não apresentam nenhum tipo de recheio em seu interior. Destaca-se, entre elas, a *rotating zigzag bed* (RZB) introduzida por Ji et al. (Ji et al., 2004; Ji; XU; YU, 2008). Basicamente, ela consiste em um rotor com um disco estacionário na parte de cima e outro rotativo na parte de baixo, ambos equipados com anéis cilíndricos que forçam o escoamento em *zigzag*, conforme pode ser visto na Figura 2-17.

Figura 2-17: Esquema de uma rotating zigzag Bed (RZB).

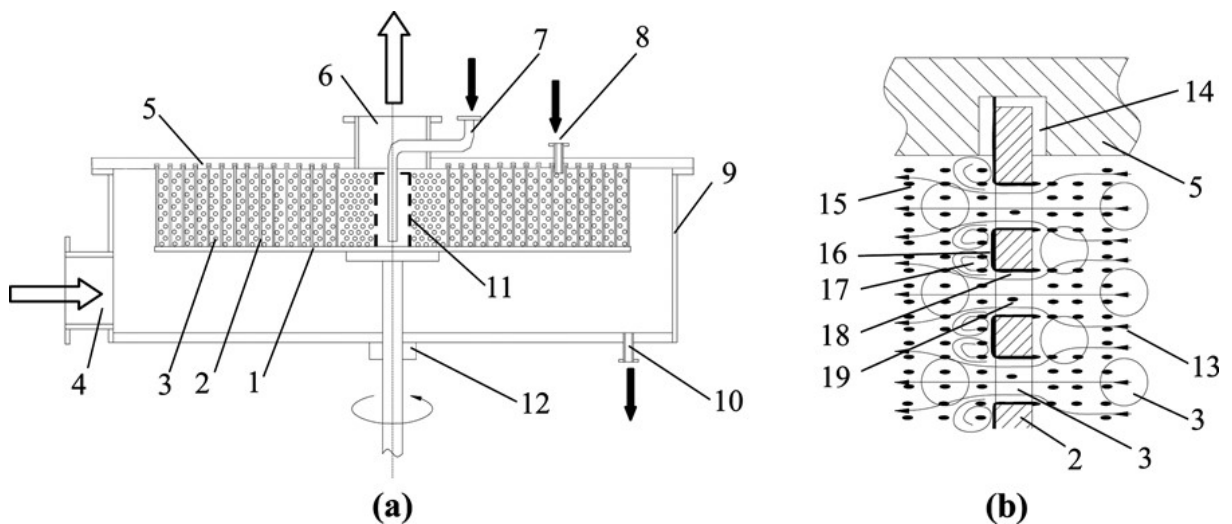


Fonte: (WANG et al., 2008)

A grande vantagem dessa nova configuração é o fato de que ela possui um disco estacionário, que abre possibilidades para o uso desse sistema em destilações contínuas. Esta configuração permite, por exemplo, a introdução de alimentação em um ponto intermediário na coluna, o que não era possível nas configurações com apenas um rotor, desenvolvidas anteriormente. As desvantagens dessa nova configuração são o maior consumo energético e maior queda de pressão (RAO, 2015; SUDHOFF et al., 2015; WANG et al., 2008).

Mais recentemente, em 2014, Li et al. desenvolveram ainda mais o conceito da RZB para aumentar a sua capacidade volumétrica. No estudo foi proposto um rotor chamado de *counterflow concentric-ring rotating bed*, formado por um disco estacionário superior e um rotativo inferior. Um conjunto de anéis metálicos concêntricos perfurados são fixados ao disco rotativo com um mesmo espaçamento radial entre os anéis. Na superfície inferior do disco estacionário são feitas ranhuras circulares concêntricas de forma que, quando os discos são colocados juntos, os anéis concêntricos do disco rotativo se encaixam nas ranhuras do disco estacionário, garantindo, assim, que o gás passe pelos anéis rotativos. A Figura 2-18 mostra o esquema dessa nova configuração proposta.

Figura 2-18: Rotor proposto por Li et al. (2014) - *counterflow concentric-ring rotating bed*.

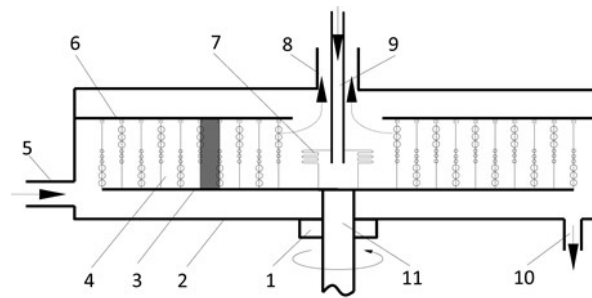


Fonte: Li et al. (2014)

Com relação ao RZB, essa nova configuração apresenta menor queda de pressão, menor arraste de líquido e maior capacidade volumétrica. Além disso, mantém as vantagens do RZB de garantir a alimentação em posição intermediária e a possibilidade do uso de múltiplos rotores em uma única unidade (Li et al., 2014).

Wang et al., em 2014, também propuseram uma nova configuração baseada na estrutura do RZB. O rotor desenvolvido recebeu o nome de *crossflow concentric-baffle rotating bed* (CRB) e seu esquema está mostrado na Figura 2-19. Com relação ao RZB, o novo rotor apresentou menores consumo de energia, queda de pressão e arraste de líquido. Entretanto, seu desempenho quanto à transferência de massa foi pior.

Figura 2-19: *Crossflow concentric-baffle rotating bed* (CRB) desenvolvido por Wang et al., (2014).

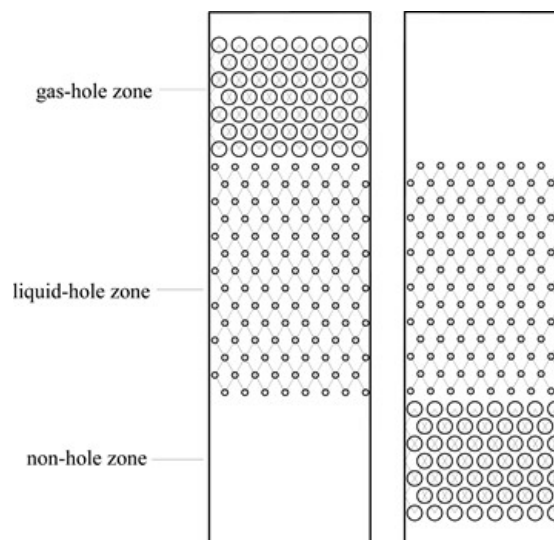


(a) Crossflow rotating bed

Fonte: Wang et al., (2014)

Como pode ser observado na Figura 2-19, o CRB também é formado por um disco rotativo e um estacionário. Na parte superior do disco rotativo são instalados anéis concêntricos, cujo perfil é dividido em 3 regiões: orifícios para o gás, orifícios para o líquido e uma região sem orifícios, como está ilustrado na Figura 2-20. Os anéis são instalados de forma que anéis adjacentes possuem perfis opostos, ou seja, um de cabeça para cima e o seguinte de cabeça para baixo. Isso garante que o gás siga uma trajetória em *zigzag* e o líquido siga uma trajetória radial, do centro do rotor para as extremidades. Os anéis do disco rotativo se encaixam nas ranhuras concêntricas que existem na parte inferior do disco estacionário.

Figura 2-20: Perfil dos anéis concêntricos instalados no *crossflow concentric-baffle rotating bed* (CRB).

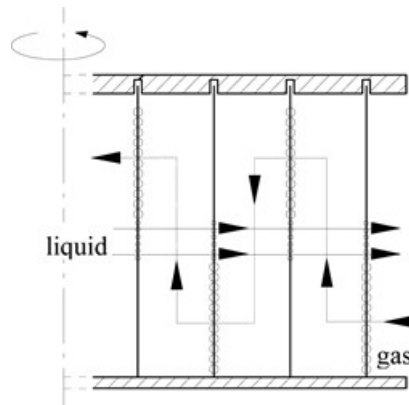


Fonte: (WANG et al., 2014).

Como pode ser percebido, o rotor proposto é bastante parecido com o desenvolvido por Li et al. (2014), observando-se diferenças somente na natureza do escoamento entre as fases:

enquanto no último o escoamento entre as fases acontece em contracorrente, no primeiro, ele é cruzado. A Figura 2-21 evidencia o caminho percorrido pelo gás e pelo líquido no rotor de Wang et al. (CRB).

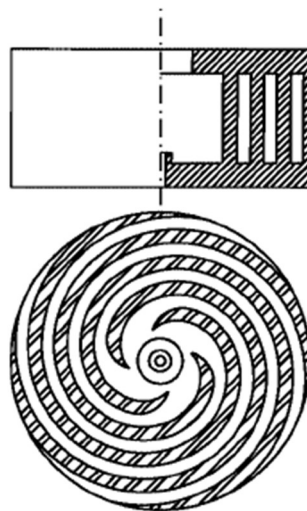
Figura 2-21: Trajetórias percorridas pelo líquido e pelo gás/vapor no rotor de Wang et al. (2014).



Fonte: (WANG et al., 2014).

Em 1995, na China, Chen, Xiong e Wu (1995) propuseram uma configuração com quatro lâminas em espiral instaladas em um disco rotativo, como mostra a Figura 2-22. Nessa configuração, conhecida como *Helical rotating bed*, o tempo de residência das fases no rotor é maior, entretanto, a sua área de contato é menor, resultando em uma menor eficiência quanto à transferência de massa que a obtida no leito rotativo convencional (*RPB single block*) (WANG et al., 2008).

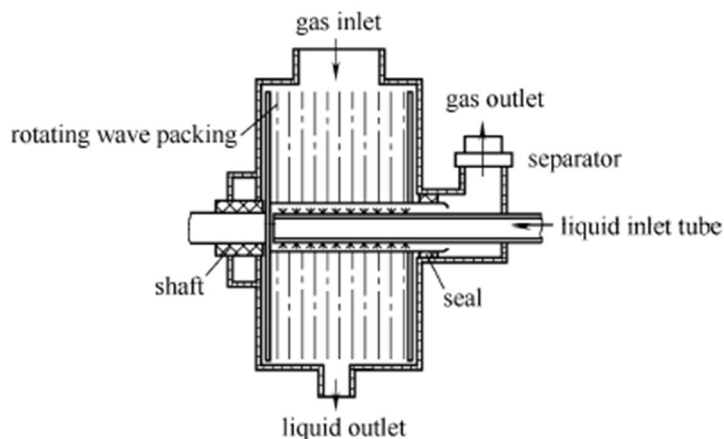
Figura 2-22: *Helical rotating bed* proposta por Chen, Xiong e Wu (1995).



Fonte: (WANG et al., 2008)

Em 1996, foi desenvolvido, também na China, um leito rotativo com discos ondulados concêntricos (*Rotating bed with a concentric waveform disk*) (DENG; YE; LI, 1996). A Figura 2-23 mostra um esquema do rotor, cujo objetivo era, de acordo com Wang et al. (2008), reduzir a resistência ao escoamento da fase gasosa.

Figura 2-23: Leito rotativo equipado com discos concêntricos ondulados.

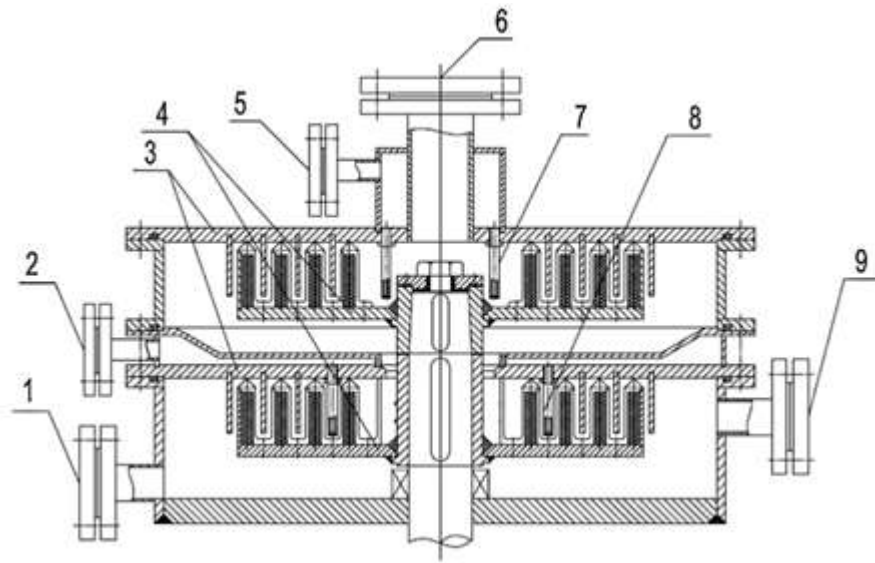


Fonte: (SANG et al., 2015).

Além dessas configurações, existe ainda o trabalho de Luo et al. (2012b) que propõe uma configuração combinando os dois conceitos desenvolvidos anteriormente: recheios e discos concêntricos. Eles desenvolveram um rotor baseado em uma combinação da *rotating packed bed* (RPB) com a *rotating zigzag bed* (RZB) para a aplicação em operações de destilação contínuas, de forma a garantir as vantagens das duas configurações anteriores. A nova configuração ficou conhecida como *two-stage counter-current rotating packed bed* (TSCC-RPB).

A RPB convencional proposta por Ramshaw não permitia a alimentação de líquido em posições intermediárias da coluna e assim, não se poderia utilizar apenas um leito para operações contínuas de destilação. Já a RZB, não emprega nenhum tipo de recheio internamente e assim, a área interfacial entre as fases líquida e vapor é menor, o que diminui a taxa de transferência de massa nesse tipo de configuração. Sendo assim, o TSCC-RPB foi desenvolvido na tentativa de se aliar altas taxas de transferência de massa e possibilidade de alimentação de líquido em posições intermediárias na coluna para uso em operações contínuas. A Figura 2-24 mostra um esquema desse novo tipo de configuração, em que (1) representa a saída de líquido; (2) a entrada de líquido 2 (alimentação intermediária); (3) o disco estacionário; (4) o disco rotativo; (5) a entrada de líquido 1 (alimentação da corrente de refluxo); (6) a saída de gás; (7, 8) os distribuidores de líquido; e (9) a entrada de gás (LUO et al., 2012b).

Figura 2-24: *Two-stage counter-current rotating packed bed (TSCC-RPB)* estudada por Luo et al., 2012b.

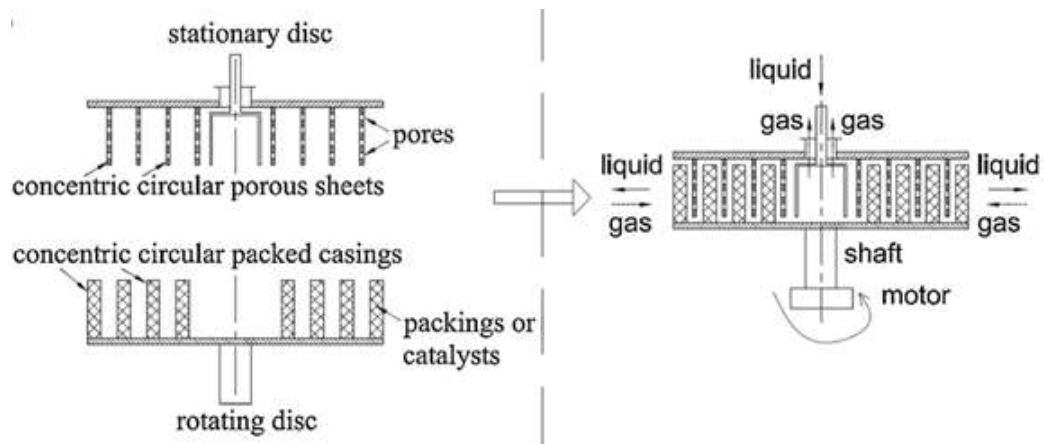


Fonte: adaptado de (LUO et al., 2012b).

Como pode ser observado, o TSCC-RPB é constituído por dois rotores fixados ao mesmo eixo rotativo, sendo cada um dos rotores formado por um disco rotativo e um disco estacionário, ilustrados na Figura 2-25. Aos discos estacionários, são fixadas folhas circulares com poros e, aos discos rotativos, anéis com recheios convencionais. O líquido alimentado no rotor de cima é recolhido na parte de baixo desse rotor e se junta a uma alimentação intermediária antes de chegar ao rotor de baixo. O gás ou vapor, alimentado tangencialmente, faz o caminho contrário, ou seja, do rotor de baixo para o de cima, caracterizando um escoamento em contracorrente.

De acordo com Luo et al. (2016), a grande desvantagem do TSCC-RPB é sua estrutura complexa e difícil de ser fabricada, o que torna o equipamento mais caro que o RPB convencional.

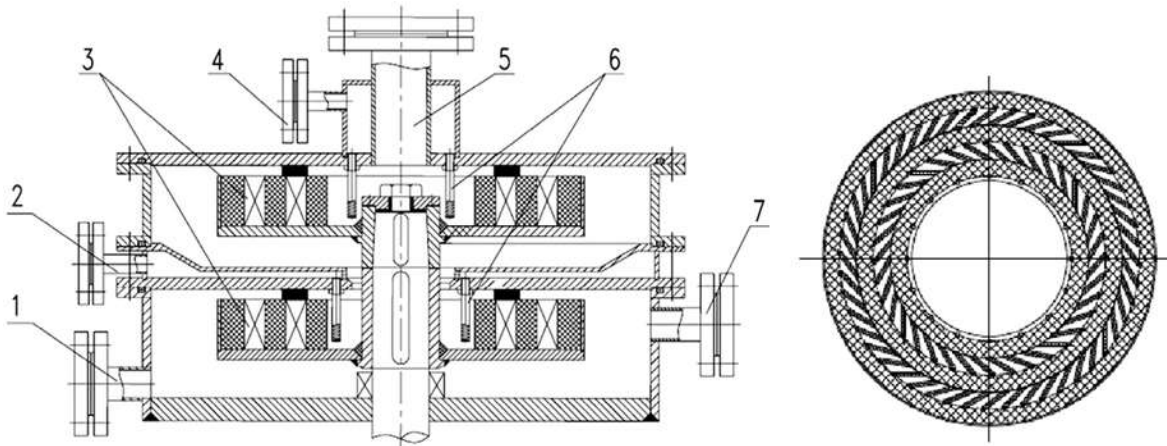
Figura 2-25: Configuração dos rotores do TSCC-RPB.



Fonte: adaptado de (LUO et al., 2012b).

Em 2016, Luo et al. propuseram uma nova configuração conhecida como *two-stage blade-packing rotating packed bed* (TSBP-RPB) combinando as vantagens dos rotores desenvolvidos por Luo et al. (2012b), o TSCC-RPB, e por Luo et al. (2012a). O objetivo era simplificar a estrutura do TSCC-RPB mantendo sua eficiência de separação. Para tanto, os discos rotativo e estacionário da estrutura do TSCC-RPB foram substituídos pelas seções de recheio e lâminas recheadas propostas por Luo et al. (2012a). Como dito anteriormente, no estudo de Luo et al. (2012a), a configuração que apresentou melhor eficiência para a transferência de massa foi aquela com lâminas recheadas fixadas a 60° e, por isso, essa configuração foi aproveitada no trabalho de Luo et al. (2016). A Figura 2-26 mostra a estrutura do rotor desenvolvido, em que (1) representa a saída de líquido; (2) a entrada de líquido 2 (alimentação intermediária); (3) as lâminas recheadas (*blade packing*); (4) a entrada de líquido 1 (alimentação da corrente de refluxo); (5) a saída de gás ou vapor; (6) os distribuidores de líquido; e (7) a saída de gás ou vapor.

Figura 2-26: *Two-stage blade-packing rotating packed bed (TSBP-RPB)* estudado por Luo et al. (2016).



Fonte: adaptado de Luo et al. (2016).

Com base no que foi apresentado nesse capítulo, foi possível identificar o potencial de uso de colunas com leito recheado rotativo para tratamento das correntes com elevada concentração de CO_2 normalmente encontradas nos campos de produção do pré-sal. A teoria apresentada com relação às tecnologias usualmente utilizadas para remoção desse contaminante e as características da carga a ser tratada, apontaram para o uso da absorção física por meio do solvente carbonato de propileno para tal processo.

CAPÍTULO 3: REVISÃO DA LITERATURA

Nesse capítulo será apresentada a revisão da literatura quanto ao processo de absorção em colunas *HiGee* de forma a adquirir conhecimento que possibilite, posteriormente, sua modelagem e simulação. Na primeira parte do capítulo serão apresentados os fundamentos e abordagens existentes para a modelagem do processo em colunas RPB, no que diz respeito à transferência de massa e hidrodinâmica da coluna. Na última parte do capítulo serão mostrados os trabalhos encontrados na literatura quanto à simulação e ao projeto desse novo tipo de coluna para que a metodologia desse trabalho possa ser desenvolvida.

3.1 Modelagem de uma RPB para absorção

3.1.1 Transferência de massa

Uma das grandes vantagens das colunas com leito recheado rotativo é a expectativa de intensificação da transferência de massa pela aplicação de elevados campos centrífugos. Sendo assim, existem vários estudos na literatura que têm como objetivo entender o fenômeno da transferência de massa nesse tipo de coluna e desenvolver correlações capazes de descrevê-lo.

A intensificação da transferência de massa em colunas *HiGee* está relacionada com o aumento da área interfacial entre as fases, a , e com maiores taxas de transferência de massa tanto na fase líquida quanto na fase vapor, k_L e k_V (RAO; BHOWAL; GOSWAMI, 2004; SUDHOFF, 2015).

Com relação à área interfacial, a aplicação de elevados campos centrífugos gera maior turbulência no sistema e favorece a formação de filmes líquidos mais finos sobre a superfície do recheio e até a formação de gotículas, o que aumenta a área de contato entre as fases, beneficiando a transferência de massa. Ainda, como a força motriz para o escoamento da fase líquida é maior, é possível a utilização de recheios com maiores áreas superficiais específicas do que os que são utilizados em colunas convencionais. Isso pode implicar um aumento da área interfacial entre as fases caso a área de molhamento do recheio também aumente. Outro aspecto que influencia a área interfacial é o tipo de escoamento da fase líquida ao longo do rotor, o que ainda não é muito bem explicado na literatura.

Existem vários estudos com relação à transferência de massa da fase líquida em colunas com leito recheado rotativo. Para a modelagem do fenômeno, boa parte deles considera o escoamento da fase líquida na forma de filmes sobre a superfície do recheio, embora outros tipos de escoamento já tenham sido observados em colunas RPB (BURNS; RAMSHAW, 1996).

Rao; Bhowal; Goswami (2004) avaliaram os dados disponíveis na literatura e concluíram que o coeficiente de transferência de massa (k_L) era até 7 vezes maior que os encontrados em colunas convencionais sob a ação da gravidade e que o coeficiente volumétrico ($k_L a$) era de 5 a 40 vezes maior. Os autores acreditam que a combinação de um coeficiente de transferência de massa maior com a utilização de recheios com maiores áreas superficiais específicas, pode levar a coeficientes volumétricos até 200 vezes maiores que os praticados em colunas convencionais. Ainda, os autores ressaltam que o tipo de escoamento no rotor influencia o aumento das taxas de transferência de massa e, assim, é importante a escolha de um recheio que possibilite tipos de escoamento mais turbulentos e maior molhamento do mesmo.

Para a fase vapor, existem menos estudos na literatura que avaliam a sua transferência de massa, uma vez que a maior parte dos processos de absorção e esgotamento, normalmente utilizados para essa avaliação, são controlados pela resistência da fase líquida. Além disso, o desenvolvimento de um modelo teórico para o gás é mais difícil porque seu padrão de escoamento é mais complexo que o do líquido. Como dito anteriormente, alguns estudos (SANDILYA et al., 2001; ZHENG et al., 2000) mostraram que o gás ou vapor gira com a mesma velocidade angular que o leito, e assim, a velocidade de deslizamento entre eles é desprezível, fazendo com que a fase gasosa escoe somente na direção radial em relação ao recheio, num comportamento similar ao encontrado nas colunas convencionais.

Isso resulta em coeficientes de transferência de massa da fase vapor da mesma ordem de grandeza daqueles encontrados em colunas convencionais, como demonstrado por Chen e Liu (2002) para o processo de absorção de VOCs em água. Como consequência, a intensificação da transferência de massa ocorre devido ao aumento da área interfacial efetiva de contato entre as fases, e não devido a melhores coeficientes de transferência de massa. Rao; Bhowal; Goswami (2004) sugerem o projeto de recheios que aumentem a turbulência na fase vapor, aumentando a velocidade de deslizamento e, dessa maneira, o coeficiente de transferência de massa.

A Tabela 3-1 mostra alguns dos trabalhos encontrados na literatura que desenvolveram correlações para a modelagem da transferência de massa tanto da fase líquida quanto da fase gasosa ou vapor em colunas *HiGee*.

Tabela 3-1: Estudos encontrados na literatura que desenvolveram correlações para a transferência de massa em colunas *HiGee*.

| Autor | Experimento | Correlações | Tipo de RPB |
|--|---|--|--|
| Vivian; Brian; Krukoni (1965) | Dessorção de CO ₂ da água em ar | Teoria da penetração; correlação para $k_L a$ | Coluna com anéis Raschig montada em uma centrífuga rotativa; Escoamento contracorrente |
| Tung e Mah (1985) | Absorção de O ₂ em água | Teoria da penetração; correlação para $k_L a$, k_L e a_e | RPB |
| Munjaj; Dudukovic; Ramachandran (1989a, 1989b) | Absorção de CO ₂ em NaOH _(aq) | Film-flow, teoria da penetração e modelo de difusão; correlação para $k_L a$, $k_S a$, k_L e k_S | Analogia a partir de lâminas e discos rotativos |
| Kumar e Rao (1990) | Absorção de CO ₂ em NaOH _(aq) | Verificação de correlações da literatura | RPB, <i>wire mesh</i> |
| Singh et al. (1992) | Esgotamento de compostos orgânicos voláteis da água | Desenvolvimento do conceito de ATU-NTU; correlação para $K_L a$ | RPB, Sumitomo (liga Ni-Cr), <i>wire gauze</i> |
| Kelleher e Fair (1996) | Destilação de ciclohexano e n-heptano | Conceito de ATU-NTU; correlação para $k_G a$ e $K_G a$ | RPB, <i>metal sponge</i> |
| Liu et al. (1996) | Esgotamento de etanol da água | Film-flow, correlação para $K_G a$ | RPB, grãos plásticos randômicos |
| Guo et al. (1997) | Esgotamento de O ₂ da água, absorção de NH ₃ em água, absorção de SO ₂ em solução de sulfito de amônio | Teoria de renovação de superfície, correlação para $K_L a$ e $K_G a$ | RPB, escoamento cruzado |
| Sandilya et al. (2001) | Absorção de SO ₂ em NaOH _(aq) | Correlação para $k_G a$ | RPB, pilha de discos |
| Chen e Liu (2002) | Absorção de VOCs (álcool isopropílico, acetona e acetato de etila) em água | Film-flow, correlação para k_G e $K_G a$ | RPB, grãos de acrílico |
| Lin; Liu e Tan (2003) | Absorção de CO ₂ em NaOH _(aq) e aminas | Film-flow, correlação para $k_G a$ | RPB, <i>wire mesh</i> |
| Chen et al. (2004) | Esgotamento de ozônio e O ₂ | Film-flow, correlação para $k_L a$ | RPB, <i>wire mesh</i> |
| Lin; Wei e Liu (2004) | Absorção de álcool isopropílico e acetato de etila em água | Correlação para $K_G a$ | RPB, <i>wire mesh</i> |
| Chen; Lin; Liu (2005a) | Esgotamento de O ₂ de soluções de glicerol e CMC em N ₂ | Film-flow, correlação para $k_L a$ baseado em escoamento laminar em discos | RPB, <i>wire mesh</i> |
| Chen; Lin e Liu (2005b) | Esgotamento de O ₂ da água em N ₂ | Film-flow, correlação para $k_L a$ para colunas com raios diferentes e | RPB, <i>wire mesh</i> |

| | | considerando <i>end effects</i> | |
|--|---|--|--|
| Chen et al. (2006) | Esgotamento de O ₂ da água com N ₂ | Film-flow, correlação para $k_L a$ com influência de características do recheio (tamanho, formato, material) | RPB, anéis Raschig, selas de Intalox, grãos de diferentes materiais, <i>wire mesh</i> , escoamento em contracorrente |
| Reddy et al. (2006) | Absorção de SO ₂ em NaOH _(aq) e esgotamento de O ₂ em N ₂ | Film-flow, correlação para $k_L a$ e $k_G a$ | RPB <i>with split packing</i> , espuma metálica |
| Lin e Liu (2007) | Esgotamento de O ₂ da água e absorção de CO ₂ | Conceito do HTU-NTU, correlação para $k_L a$ e $k_G a$ | RPB, <i>wire mesh</i> , recheios com porosidades baixas e elevadas |
| Lin e Jian (2007) | Esgotamento de O ₂ da água com N ₂ , absorção de álcool isopropílico com água | Conceito de HTU, Correlação para $K_L a$ e $K_G a$ | RPB equipado com lâminas recheadas, escoamento em contracorrente |
| Chen et al. (2008) | Absorção de álcool isopropílico, acetona e acetato de etila em água | Correlação para $K_G a$ | RPB, escoamento cruzado, <i>wire mesh</i> |
| Li et al. (2008) | Destilação de etanol e água | Conceitos de HETP e HTU-NTU para as seções de retificação e esgotamento | RPB dupla, discos corrugados, <i>wire mesh</i> , <i>wave thread</i> |
| Lin e Chien (2008) | Absorção de VOCs (etanol, acetona e acetato de etila) em água | Correlação para $K_G a$ | RPB equipado com 12 lâminas recheadas com <i>wire mesh</i> , escoamento em contracorrente |
| Nascimento; Ravagnani e Pereira (2009) | Destilação de n-hexano e n-heptano | Conceito de ATU-NTU, correlação para $K_G a$ similar a Liu et al. (1996) | RPB, anéis Raschig, <i>wire mesh</i> , |
| Saha (2009) | Dados da literatura | Redes neurais artificiais para $k_G a$ | Dados da literatura |
| Jiao; Liu e Qi (2010) | Absorção de CO ₂ em NaOH _(aq) | Film-flow, correlação para $k_L a$ | RPB escoamento cruzado, pratos porosos e ondulados |
| Chen (2011) | Dados da literatura – absorção e esgotamento de amônia e VOCs | Teoria do filme duplo, correlação para $k_G a$ a partir de 430 experimentos | Dados da literatura |
| Zhang et al. (2011) | Absorção de CO ₂ em líquidos iônicos | Film-flow, correlação para $k_L a$ | RPB, <i>wire mesh</i> |
| Mondal et al. (2012) | Destilação de metanol e etanol | Conceito de HETP, correlação para $K_G a$ | RPB <i>with split packing</i> , espuma metálica |
| Rajan et al. (2011) | Absorção de CO ₂ em NaOH _(aq) | Correlação para a_e e $k_L a$ | RPB <i>with split packing</i> , espuma metálica de liga Ni-Cr |

| | | | |
|--------------------------------|---|---|---|
| Cheng e Tan (2011) | Absorção de CO ₂ em soluções aquosas de piperazina e MEA ou DEA | Correlação para NUT e $K_G a$ | RPB, <i>wire mesh</i> |
| Sun et al. (2012) | Absorção de NH ₃ e CO ₂ em água | Correlação para $K_L a$ e $K_G a$ | RPB, <i>wire mesh</i> |
| Luo et al. (2012b) | Absorção de CO ₂ em NaOH _(aq) | Teoria de renovação de superfície; Correlação para $k_L a$ | RPB, <i>wire mesh</i> , 6 tipos diferentes de rotores - três seções concêntricas com recheio separadas por dois anéis com laminas recheadas |
| Shivhare; Rao e Kaistha (2013) | Absorção de SO ₂ em NaOH _(aq) , dessorção de O ₂ da água | Correlação para $k_L a$ e $k_G a$ | RPB, <i>split and solid packing</i> , espuma metálica |
| Chu et al. (2014) | Absorção de SO ₂ com solução a base de amônia | Correlação para $K_G a$ | RPB, escoamento co-corrente, recheio estruturado de SiC |
| Li et al. (2014) | Destilação de etanol e água | Correlação para $K_G a$ | <i>Counterflow concentric-ring rotating bed</i> |
| Zhao; Su e Tao (2014) | Dados da literatura - Absorção de CO ₂ em NaOH _(aq) | Estudo computacional para a predição de $K_G a$ | Vários (escoamento cruzado, escoamento em contracorrente, <i>wire mesh</i> , espuma metálica, discos ondulados) |
| Sudhoff (2015) | Destilação de etanol e metanol - dados experimentais de Mondal et al. (2012) e Lin; Ho e Liu (2002) | Correlação para $K_G a$; modificada a partir da correlação de Mondal et al. (2012) | RPB, dados da literatura |

Fonte: adaptado de Sudhoff (2015).

Como destacado por Sudhoff (2015), as correlações existentes na literatura são específicas para os sistemas e tipos de rotores estudados em cada caso e, dessa maneira, não podem ser generalizadas. Isso evidencia a necessidade do desenvolvimento de uma correlação que leve em conta as características dos diferentes tipos de recheios e rotores existentes, bem como das condições operacionais das colunas como, por exemplo, a velocidade de rotação do leito, as vazões alimentadas e as propriedades físicas do sistema.

Nesse trabalho de mestrado, foram utilizadas as correlações propostas por Chen et al. (2006) e Chen (2011) por entender que elas são as mais completas, uma vez que consideram no cálculo dos coeficientes volumétricos de transferência de massa do líquido e do gás, as características do recheio e a transferência de massa que acontece fora dele (*end effects*).

Chen et al. (2006) estudaram os efeitos de tamanho, formato (anéis Raschig, sela de Intalox, grãos, *wire mesh*), material (acrílico, cerâmica e aço inoxidável) e propriedade de superfície (tensão superficial específica) do recheio na eficiência de transferência de massa em

uma coluna *HiGee*. Foram avaliados 11 tipos diferentes de recheio, cujas especificações estão apresentadas na Tabela 3-2.

Tabela 3-2: Especificações dos tipos de recheios usados no trabalho de Chen et al. (2006) para avaliação da transferência de massa.

| Recheio | d_p ($10^{-3}m$) | a_t (m^2/m^3) | ε | σ_c ($10^{-3}kg/s^2$) |
|------------------------------|----------------------|---------------------|---------------|--------------------------------|
| Grão de acrílico 2-mm | 2 | 2074 | 0,309 | 4725 |
| Grão de acrílico 3-mm | 3 | 1255 | 0,372 | 4725 |
| Grão de acrílico 5-mm | 5 | 720 | 0,4 | 4725 |
| Grão de vidro | 5 | 707 | 0,411 | 6126 |
| Grão de cerâmica | 5 | 677 | 0,436 | 5526 |
| Grão de aço inoxidável | 5 | 688 | 0,427 | 7526 |
| Anel de Raschig cerâmico | 5,9 | 789 | 0,573 | 5526 |
| Sela de Intalox cerâmica | 5,5 | 850 | 0,633 | 5526 |
| Grão de cerâmica hidrofóbico | 5 | 683 | 0,431 | 2227 |
| Grão de vidro hidrofóbico | 5 | 715 | 0,404 | 2227 |
| Wire mesh aço inoxidável | 3 | 825 | 0,95 | 7526 |

Fonte: adaptado de Chen et al. (2006).

A coluna RPB utilizada para a obtenção dos dados experimentais referentes à operação de esgotamento de oxigênio da água usando nitrogênio possuía raio interno de 1 cm, raio externo de 6 cm, altura axial de 2 cm e raio da carcaça igual a 7,5 cm. A partir dos dados experimentais obtidos, os autores propuseram uma correlação para $k_L a$, a partir da modificação da correlação desenvolvida por Chen, Lin e Liu (2005b), de forma a considerar as características do recheio utilizado no cálculo da transferência de massa. A correlação de Chen, Lin e Liu (2005b) já considera no valor de $k_L a$ a transferência de massa que acontece fora do rotor.

Os resultados mostraram que a correlação desenvolvida foi capaz de prever com boa concordância (erros de $\pm 30\%$) os dados experimentais de $k_L a$ para vários tipos de recheio, tamanho do leito e fluidos newtonianos e não-newtonianos. Além disso, os autores compararam dados experimentais de trabalhos anteriores encontrados na literatura (CHEN; LIN; LIU, 2005a, 2005b; CHEN et al., 2004; KEYVANI; GARDNER, 1989; KUMAR; RAO, 1990; MUNJAL; DUDUKOVIC; RAMACHANDRAN, 1989b; RAMSHAW; MALLINSON, 1981; SINGH et al., 1992) com os valores previstos pela correlação desenvolvida e concluíram que a correlação pode estimar razoavelmente os valores de $k_L a$ para a maior parte dos estudos.

Chen (2011) desenvolveu uma correlação empírica para o cálculo do coeficiente volumétrico de transferência de massa da fase vapor $k_G a$ por meio do uso da teoria do filme duplo, representada na equação (3-1). Foram utilizados 430 dados experimentais encontrados

na literatura (CHEN; LIU, 2002; CHIANG et al., 2009; LIN; WEI; LIU, 2004; LIU et al., 1996; RAMSHAW; MALLINSON, 1981) para o coeficiente global de transferência de massa $K_G a$ e a correlação proposta por Chen et al. (2006) para o coeficiente volumétrico de transferência da massa do líquido $k_L a$. Os resultados mostraram que a correlação foi capaz de prever razoavelmente a maior parte dos dados experimentais de $K_G a$.

$$\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{h_H}{k_L a} \quad (3-1)$$

em que h_H é a constante da lei de Henry, $K_G a$ é o coeficiente volumétrico global de transferência de massa, $k_G a$ é o coeficiente volumétrico local de transferência de massa do gás, e $k_L a$ é o coeficiente volumétrico local de transferência de massa do líquido.

3.1.2 Hidrodinâmica

3.1.2.1 Queda de pressão

A queda de pressão de uma coluna com leito recheado rotativo (RPB) é um parâmetro importante para se avaliar a performance da coluna, uma vez que a pressão influencia a operação de processos como destilação, absorção e esgotamento.

Existem muitos trabalhos na literatura que investigam o comportamento da queda de pressão em colunas rotativas. A Tabela 3-3 mostra as principais características das colunas utilizadas em alguns dos trabalhos encontrados na literatura (quanto ao dimensionamento e tipo de recheio) e as respectivas faixas de operação da velocidade de rotação do rotor e vazões de gás e líquido consideradas nesses trabalhos.

Keyvani e Gardner (1989) apresentaram um dos primeiros trabalhos investigando as características operacionais de colunas com leito recheado rotativo. Eles analisaram experimentalmente o comportamento da queda de pressão em uma RPB, a quantidade requerida de energia para girar o rotor, os coeficientes de transferência de massa e a distribuição de tempos de residência de fase líquida. Os experimentos foram feitos utilizando-se colunas recheadas com espuma metálica de alumínio (*foamed aluminium packing*).

Tabela 3-3: Trabalhos disponíveis na literatura que estudam a queda de pressão em colunas com leito recheado rotativo.

| | Keyvani; Gardner (1989) | Singh et al. (1992) | Singh et al. (1992) | Kelleher; Fair (1996) | Liu et al. (1996) | Liu et al. (1996) | Zheng et al. (2000) | Sandilya et al. (2001) |
|---|------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|---|---|---------------------------|---------------------------------------|
| Sistema | - | Esgotamento de vocs da água usando ar | Esgotamento de vocs da água usando ar | Ciclohexano/n-heptano | Ar-água | Ar-água | Ar-água | SO ₂ -NaOH _(aq) |
| Tipo de recheio | Estruturado | Estruturado | Estruturado | Estruturado | Randômico, grãos plásticos | Randômico, grãos plásticos | Estruturado | Estruturado |
| | Espuma de alumínio | Sumitomo | <i>Wire gauze</i> | Sumitomo Celmet | Retangular | Cilindro elíptico | Espuma metálica | <i>Wire mesh</i> |
| Vazão de gás | 0 – 36 kg/m ² s | - | - | - | $4,67 \times 10^{-4} - 1,15 \times 10^{-3}$ m ³ /s | $4,67 \times 10^{-4} - 1,15 \times 10^{-3}$ m ³ /s | 0 – 160 m ³ /h | 0 – 27 m ³ /h |
| Vazão de líquido | 0 – 1,95 kg/m ² s | - | - | - | $0 / 1,27 \times 10^{-5} / 3,27 \times 10^{-5}$ m ³ /s | $0 / 1,27 \times 10^{-5} / 3,27 \times 10^{-5}$ m ³ /s | 0 – 0,6 m ³ /h | 0 / 0,0504 m ³ /h |
| Raio interno, m | 0,127 | 0,127 | 0,127 | 0,0875 | 0,045 | 0,045 | 0,0225 / 0,075 / 0,14 | 0,03 |
| Raio externo, m | 0,2285 | 0,229 / 0,305 / 0,381 | 0,229 | 0,3 | 0,075 | 0,075 | 0,15 | 0,155 |
| Altura axial, m | 0,044 | 0,127 | 0,127 | 0,15 | 0,02 | 0,02 | 0,048 | 0,0222 |
| Porosidade | 0,92 | 0,95 | 0,93 | 0,92 | 0,533 | 0,389 | 0,94 | 0,91 |
| Área superficial específica, m ² /m ³ | 656 / 1476 / 2952 | 2500 | 2070 | 2500 | 524 | 1027 | 1000 | 2196 |
| Velocidade de rotação, rpm | 400 – 1269 | ≤ 1000 | ≤ 1000 | 400 – 1200 | 400 – 2500 | 400 – 2500 | 0 – 1090 | 0 – 1420 |
| Queda de pressão, kPa | 0,1 – 1,7 | - | - | 2,0 – 14,0 | 0,1 – 4 | 0,1 – 4 | 0 – 1,2 | 0 – 0,55 |

Com relação à queda de pressão, Keyvani e Gardner (1989) avaliaram como a velocidade de rotação, as vazões de gás e líquido e a área superficial específica do recheio impactavam na perda de carga. Eles mostraram, pela primeira vez, que a queda de pressão a úmido da coluna RPB era menor que a queda de pressão a seco para as mesmas condições operacionais, um comportamento bem diferente do que acontece em colunas recheadas convencionais.

De acordo com Zheng et al. (2000), a explicação para esse fenômeno está relacionada à conservação do momento angular da fase gasosa (ou vapor) à medida que ela escoava pela coluna com leito recheado rotativo. A presença da corrente líquida diminui a velocidade angular do gás no centro do rotor e isso faz com que a perda da carga nessa região seja menor, diminuindo, assim, a queda de pressão total da coluna. Com o leito seco, o gás escoava sem obstáculos e por isso, pode atingir maiores velocidades angulares. Dessa maneira, a queda de pressão devido à força centrífuga aumenta (RAO; BHOWAL; GOSWAMI, 2004; ZHENG et al., 2000).

Esse fenômeno não foi observado por todos os pesquisadores que avaliaram a queda de pressão em colunas *HiGee*. Rao, Bhowal e Goswami (2004) sugerem que isso se deve ao fato de que as colunas RPBs utilizadas nesses estudos possuem raios internos diferentes, uma vez que a importância relativa da perda de carga de cada região dentro da RPB para a perda de carga total da coluna depende de suas dimensões.

Para as faixas de condições operacionais estudadas por Keyvani e Gardner (1989), os resultados experimentais mostraram que a queda de pressão em uma RPB aumenta com o aumento da velocidade de rotação do leito. Esse mesmo resultado também foi observado por Kelleher e Fair (1996), Zheng et al. (2000) e Sandilya et al. (2001). Keyvani e Gardner (1989) e Kelleher e Fair (1996) destacam que esse aumento está relacionado ao quadrado da velocidade de rotação do leito (ω^2) para situações com vazões constantes de gás e líquido.

Com relação às vazões de gás e líquido, observou-se que um aumento delas impacta positivamente na queda de pressão, entretanto, a influência da vazão de líquido é muito menor que a influência da vazão de gás, ou seja, a inclinação no gráfico de vazão de líquido versus queda de pressão por unidade de comprimento do recheio é próxima de zero. Assim, a queda de pressão é quase independente da vazão de líquido para condições em que a vazão de gás e a velocidade de rotação do leito são mantidas constantes.

Essa forte dependência com relação à vazão de gás também foi observada por Liu et al. (1996), Kelleher e Fair (1996), Zheng et al. (2000) e Sandilya et al. (2001). Liu et al. (1996), também obteve para os dois tipos de recheios randômicos avaliados que a vazão de líquido influenciou muito pouco na queda de pressão.

Foi observado ainda que a queda de pressão varia linearmente com a área superficial específica do recheio, ou seja, quanto maior a área superficial específica do recheio, maior a perda de carga (KEYVANI; GARDNER, 1989).

Para a modelagem da queda de pressão, normalmente são empregadas duas abordagens, uma dividindo a queda de pressão total em contribuições por região dentro da RPB e outra considerando as parcelas por fenômeno.

As três regiões que contribuem para a queda de pressão total ao longo da RPB são: (1) queda de pressão entre a carcaça da coluna e o rotor, (2) queda de pressão através do leito rotativo propriamente dito e (3) queda de pressão no centro do rotor (do raio interno até a saída da RPB).

Keyvani e Gardner (1989) consideram as regiões (1) e (2) na obtenção da queda de pressão total e desenvolvem uma modelagem através de balanço de massa e de momento. A modelagem foi aplicada tanto para a obtenção da queda de pressão a seco (quando somente a fase gasosa escoava pela coluna) quanto a úmido (quando ambas as fases, líquida e gasosa, escoam em contracorrente na coluna).

Os valores obtidos experimentalmente foram comparados com aqueles previstos pelo modelo proposto. A queda de pressão quando não havia nenhum escoamento (nem de gás nem de líquido) foi medida variando-se a velocidade de rotação de 600 a 1250 rpm e variou de 10 a 70 Pa/cm, havendo boa concordância entre os resultados experimentais e os obtidos através do modelo proposto para as condições operacionais avaliadas.

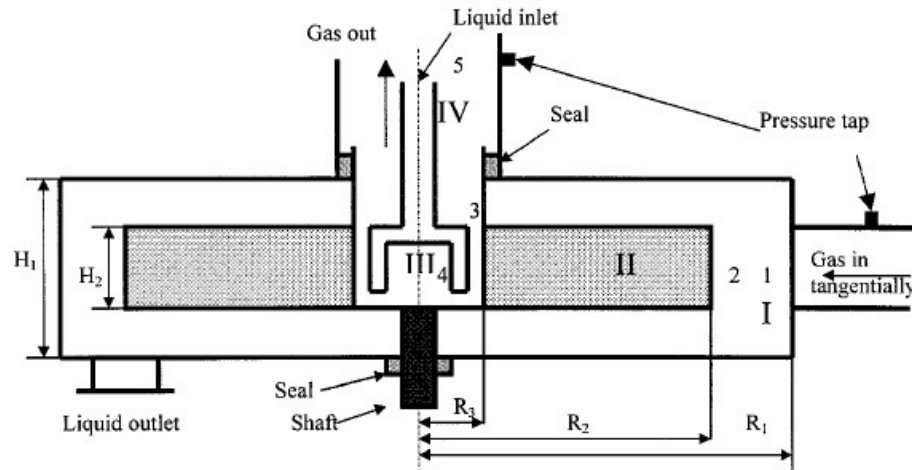
Para a queda de pressão a seco, os experimentos foram conduzidos variando-se a vazão de gás de 0,163 a 1,31 kg/s.m² e a velocidade de rotação de 600 a 1200 rpm. Foram utilizados recheios com áreas superficiais específicas de 1476 m²/m³ e 2952 m²/m³. Os resultados medidos variaram de 20 a 160 Pa/cm e mostraram que para a queda de pressão a seco os valores previstos pelo modelo estava dentro de uma faixa de 20% de erro.

Finalmente, para a queda de pressão a úmido o modelo superestimou a perda de carga em 20%. Os experimentos foram conduzidos com as mesmas condições adotadas para a queda de pressão a seco, entretanto com vazões de líquido variando de 9 a 36 kg/s.m². A queda de pressão medida variou de 20 a 100 Pa/cm.

Outro trabalho que desenvolve uma abordagem por região é o de Zheng et al. (2000) que além de considerar as 3 regiões já descritas acima, considera ainda uma quarta região referente à saída do gás. Essas 4 regiões estão mostradas esquematicamente na Figura 3-1 e estão numeradas em algarismos romanos. Os números de 1 a 5 na figura marcam os limites de cada uma das 4 regiões consideradas na perda de carga. Assim, a região I compreende o espaço

definido pelos limites 1 e 2, a região II compreende o espaço definido pelos limites 2 e 3, e assim por diante.

Figura 3-1: RPB utilizada no trabalho de Zheng et al. (2000) explicitando as 4 contribuições para a queda de pressão total através da coluna.



Fonte: (ZHENG et al., 2000).

O modelo foi desenvolvido com base em equações de conservação de massa e momento para cada região. Dois parâmetros a serem obtidos por análise de regressão foram introduzidos para o cálculo da queda de pressão na região III. Além disso, de forma a simplificar o modelo, deixando-o com o menor número possível de parâmetros de regressão, o cálculo da queda de pressão referente à região IV foi combinado com o referente à região III. Uma vez obtidos os parâmetros de regressão, o modelo apresentou boa concordância com os dados experimentais encontrados para a perda de carga total, com um erro relativo de 5%.

Mais recentemente, surgiram estudos da queda de pressão usando simulação por fluidodinâmica computacional (CFD – *computational fluid dynamics*). Os trabalhos de Llerena-Chavez e Larachi (2009) e Liu et al. (2017) são dois exemplos em que os autores efetuaram a simulação 3D para a obtenção da queda de pressão a seco em uma coluna com leito recheado rotativo (RPB). Nesses trabalhos a queda de pressão total também é dividida por região e a contribuição de cada uma delas é analisada.

Os resultados de Llerena-Chavez e Larachi (2009) mostraram que a queda de pressão no leito recheado rotativo (região 2) pode não ser preponderante na queda de pressão total dependendo das condições operacionais e de *design* da coluna RPB. Esse fato é corroborado pelos resultados de Liu et al. (2017) que mostraram que o valor da perda de carga na região 3 (queda de pressão na câmara interna – região que inclui as tubulações de saída do gás de entrada do líquido e o distribuidor de líquido) foi o mais relevante para a perda de carga total

na maioria dos casos analisados, especialmente em situações envolvendo altas velocidades de rotação e vazões da corrente gasosa.

Llerena-Chavez e Larachi (2009) ainda propõem uma correlação semi-empírica para o cálculo da perda de carga a seco. A comparação dos valores de queda de pressão obtidos através da simulação CFD e através do modelo mostraram desvios de no máximo 4%.

Rao, Bhowal e Goswami (2004) apresentam a divisão geralmente utilizada para o cálculo da queda de pressão por fenômeno para cada uma das regiões já descritas dentro de uma coluna com leito recheado rotativo. São quatro fenômenos considerados: (1) perda de carga devido ao aumento de momento à medida que o gás escoar, (2) perdas por fricção das fases líquida e vapor, (3) perda de carga devido à aceleração centrífuga e (4) perdas devido à expansão e contração do vapor ao entrar e sair do rotor.

Singh et al. (1992) e Kelleher e Fair (1996) desenvolvem a modelagem da perda de carga com base nesses fenômenos. No primeiro, os autores utilizam uma abordagem semi-empírica e consideram a queda de pressão total no recheio rotativo como a soma da queda de pressão devido à rotação e da queda de pressão devido ao escoamento do fluido através do recheio poroso. A comparação das equações teóricas para cada uma dessas duas parcelas e dos dados experimentais encontrados fizeram os autores chegarem à equação (3-2) para a predição da perda de carga no recheio da RPB.

$$P_{tot} = A \frac{\rho_{air} \omega^2}{2} (r_2^2 - r_1^2) + B_1 \frac{a_t}{\varepsilon} \rho_{air} (r_2 - r_1) V_{avg}^2 \quad (3-2)$$

em que: ρ_{air} é a densidade do ar em kg/m^3 , ω é a velocidade angular em rad/s , r_1 e r_2 são os raios interno e externo, respectivamente, em m, a_t é a área superficial específica do recheio, m^2/m^3 , ε é a porosidade, V_{avg} é a velocidade superficial média do ar e A e B_1 são constantes empíricas.

Os testes para obtenção dos dados experimentais foram conduzidos partindo-se de uma velocidade de rotação do leito de 1000 rpm para cada vazão de líquido e de gás predeterminadas. A perda de carga ao longo do recheio e o consumo de energia eram então medidos após 3 minutos e, em seguida, a velocidade de rotação era diminuída em 100 unidades. O procedimento continuava até que a perda de carga fosse muito elevada (impossibilitando a manutenção da vazão de gás) ou que o centro do rotor fosse preenchido com água.

Os dados experimentais referentes aos rotores com raios externos (r_2) de 22,9 cm e 38,1 cm para os dois tipos diferentes de recheio foram utilizados para ajustes das constantes empíricas A e B_1 . A regressão retornou os seguintes valores: $A/2 = 0,92$, $B_1 = 0,99$ e um

coeficiente de determinação $R^2 = 0,94$. A queda de pressão calculada pelo modelo apresentou erros na faixa de $\pm 30\%$.

Kelleher e Fair (1996) desenvolveram uma correlação, sem parâmetros empíricos, para o cálculo da queda de pressão através do leito rotativo por meio de equações de balanço de movimento. De acordo com os autores, a queda de pressão através do leito rotativo é composta predominantemente por duas parcelas: o termo referente a aceleração centrífuga ($\rho_g r \omega^2$), que representa mais de 90% da queda de pressão total e o termo que representa os elevados números de Reynolds ($B\bar{V}^2$).

O termo referente aos baixos números de Reynolds ($A\bar{V}$) e o termo inercial ($\left(\frac{\varepsilon \dot{m}_g}{2\pi h \rho_g}\right)^2 \frac{1}{r^3}$) foram desconsiderados por serem insignificantes. Assim, a queda de pressão foi obtida integrando-se a equação referente ao balanço de movimento, equação (3-3) do raio interno até o raio externo.

$$\frac{\partial P}{\partial r} = \rho_g \left[r \omega^2 + \left(\frac{\varepsilon \dot{m}_g}{2\pi h \rho_g} \right)^2 \frac{1}{r^3} \right] + A\bar{V} + \frac{B'}{r^{0,1}} \bar{V}^2 \quad (3-3)$$

em que

$$A = \frac{8,5 \mu_g a_p}{\varepsilon^3} \quad (3-4)$$

$$B = \frac{a_p \rho_g (Re)^{0,1}}{\varepsilon^3} = \frac{a_p \rho_g}{\varepsilon^3} \left(\frac{\dot{m}_g}{2\pi r h a_p \mu_g} \right)^{0,1} = B' \frac{1}{r^{0,1}} \quad (3-5)$$

A comparação com os dados experimentais obtidos do processo de destilação da mistura de ciclohexano/n-heptano mostrou que o modelo, equação (3-6), obtido somente em base teórica, conseguiu prever a queda de pressão no leito dentro de uma faixa de erro de 20%.

$$\Delta P = \frac{\rho_g \omega^2}{2} (r_o^2 - r_i^2) + \frac{5B'}{22} \left(\frac{\varepsilon \dot{m}_g}{\pi h \rho_g} \right)^2 \left(\frac{1}{r_i^{11/10}} - \frac{1}{r_o^{11/10}} \right) \quad (3-6)$$

Sandilya et al. (2001) misturam as duas abordagens, quanto às regiões e quanto aos fenômenos, para a modelagem da perda de carga total ao longo da coluna. Os autores consideram que a queda de pressão total através da RPB (ΔP_T) se deve à contribuição de duas parcelas, ΔP_o e ΔP_a . A primeira parcela, ΔP_o , consiste na perda de carga na entrada e na saída do gás, ou seja, na periferia externa (região entre a entrada do gás e o raio externo do leito) e interna (região entre o raio interno do leito e a saída do gás) do rotor, e na perda de carga devido à variação de momento à medida que o gás deixa a periferia interna do rotor e entra no tubo de

saída. Por outro lado, ΔP_a consiste na queda de pressão devido à força centrífuga, ΔP_c , às perdas por fricção, ΔP_f , e ao aumento de momento à medida que o gás flui através do leito, ΔP_m .

A perda de carga na região entre a entrada do gás e o raio externo do leito foi medida e considerada insignificante. Assim, ΔP_o é dado pela perda de carga na região interna do rotor devido à contração ou expansão do gás e à variação de momento conforme o gás deixa o rotor e entra no tubo de saída. A equação (3-7) mostra a expressão obtida para o cálculo de ΔP_o .

$$\Delta P_o = \frac{1}{2} \rho_g K V_i^2 + \frac{1}{2} \rho_g K (V_e^2 - V_i^2) \quad (3-7)$$

em que K é o coeficiente de contração ou expansão na periferia interno do rotor, V_e é a velocidade do gás no tubo de saída e V_i é a velocidade superficial do gás na periferia interno do rotor. O cálculo dessa parcela mostrou que ela era insignificante quando comparada às demais, podendo ser desconsiderada.

A determinação de ΔP_a foi feita através das equações do movimento na direção radial e na direção tangencial, como mostrado nas equações (3-8) e (3-9). Essas equações foram resolvidas simultaneamente utilizando as condições iniciais dadas pela equação (3-10).

$$-\frac{dP}{dr} = \rho_g \left[-\frac{\overline{V}_r^2}{r} - \frac{\overline{V}_\theta^2}{r} - \frac{1}{2} f_r \frac{\overline{V}_r^2}{d_h} \right] \quad (3-8)$$

$$\frac{d\overline{V}_\theta}{dr} = \frac{1}{2} f_\theta \frac{\overline{V}_\theta - \omega r}{d_h - \overline{V}_r} |\overline{V}_\theta - \omega r| - \frac{\overline{V}_\theta}{r} \quad (3-9)$$

$$\text{em } r = r_o, \quad P = P_o \quad \text{e} \quad \overline{V}_\theta = \omega r_o \quad (3-10)$$

Assim, a queda de pressão devido ao aumento de momento à medida que o gás flui através do leito, ΔP_m , a queda de pressão devido à força centrífuga, ΔP_c , e a queda de pressão devido às perdas por fricção, ΔP_f , são dadas pelas equações (3-11), (3-12) e (3-13).

$$\Delta P_m = \rho_g \int_{r_i}^{r_o} \frac{\overline{V}_r^2}{r} dr = \frac{1}{2} \rho_g \left(\frac{Q_g}{2\pi a \varepsilon} \right)^2 \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_o^2} \right) \quad (3-11)$$

$$\Delta P_c = \rho_g \int_{r_i}^{r_o} \frac{\overline{V}_\theta^2}{r} dr \quad (3-12)$$

$$\Delta P_f = \frac{1}{2} f_r \rho_g \int_{r_i}^{r_o} \frac{\overline{V}_r^2}{d_h} dr \quad (3-13)$$

Para a obtenção de ΔP_f por meio da equação (3-13), Sandilya et al. assumiram que $\overline{V}_\theta = \omega r$, ou seja, que o gás possui a mesma velocidade angular que o rotor. A integração do raio

interno ao externo resultou na equação (3-14). Eles consideram a forma funcional da correlação de Ergun para o fator de atrito, conforme mostrado na equação (3-15).

$$\Delta P_f = \frac{\rho_g}{2\varepsilon^2 d_h} \left(\frac{Q_g}{2\pi a} \right)^2 \left[\alpha \frac{2\pi a v_g}{Q_g d_h} \ln \frac{r_o}{r_i} + \beta \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o} \right) \right] \quad (3-14)$$

$$f_r = \frac{\alpha}{Re} + \beta \quad (3-15)$$

Os fatores de atrito foram considerados iguais para as duas direções (radial e tangencial) e dessa forma, foram obtidos de forma iterativa por análise de regressão com os dados experimentais obtidos para a queda de pressão total. Assim, como para ΔP_o , os valores de ΔP_m calculados também foram considerados insignificantes para a queda de pressão total quando comparados às contribuições devido à força centrífuga, ΔP_c , e devido às perdas por fricção, ΔP_f .

O trabalho de Lashkarbolooki, Vaferi e Mowla (2012), trouxe uma abordagem diferente, baseada em inteligência artificial, usando redes neurais para a modelagem da queda de pressão em colunas RPB. Foram utilizados 280 dados experimentais retirados dos trabalhos de Singh et al. (1992), Sandilya et al. (2001) e Zheng et al. (2000). Esses dados foram divididos em 2 grandes grupos, um destinado ao treinamento da malha para desenvolvimento do modelo e outro destinado ao teste, ou seja, validação do modelo.

Alguns parâmetros estatísticos, como *AARD%* (*average absolute relative deviation percent*), *MSE* (*mean square error*) e R^2 , foram usados para avaliação do erro associado ao modelo proposto. Os resultados mostraram que o modelo foi capaz de prever a queda de pressão com boa concordância com os dados experimentais ($AARD\% = 5,27\%$, $MSE = 3,0 * 10^{-5}$ e $R^2 = 0,9985$) e, ainda, de prever o fenômeno associado às colunas RBP que possuem uma perda de carga a úmido menor que a perda de carga a seco.

Os trabalhos apresentados acima visavam o estudo da perda de carga em colunas RBP convencionais. Existem ainda na literatura outros trabalhos que abordam a perda de carga em colunas RPB com configurações diferentes, como é o caso do trabalho de Chandra, Goswami e Rao (2005) que estuda colunas RPB *with split packing* e o trabalho de Sung e Chen (2012) que estuda colunas RPB equipadas com lâminas recheadas e defletores (*rotating packed bed equipped with blade packings and baffles*).

Com base no que foi exposto acima, têm-se que a maior parte das correlações desenvolvidas são semi-empíricas (LIU et al., 1996; LLERENA-CHAVEZ; LARACHI, 2009; SANDILYA et al., 2001; SINGH et al., 1992; ZHENG et al., 2000) não podendo ser generalizadas para outros sistemas e configurações do rotor. As correlações de Kelleher e Fair (1996) e Keyvani e Gardner (1989) foram desenvolvidas somente em base teórica, entretanto,

elas não calculam a perda de carga total ao longo da coluna com leito recheado rotativo. A correlação de Kelleher e Fair (1996) calcula a perda de carga somente no recheio rotativo e a correlação de Keyvani e Gardner (1989) desconsidera a perda de carga na região central do rotor, que pode ser bastante significativa dependendo da geometria da coluna.

Além disso, alguns trabalhos desenvolvidos só avaliam a perda de carga a seco na coluna, ou seja, quando não há escoamento de líquido. Entretanto, a presença de líquido pode ter bastante influência na queda de pressão, como mostrado no trabalho de Keyvani e Gardner (1989) que obtiveram uma perda de carga a úmido menor do que a seco.

Os trabalhos de Llerena-Chavez e Larachi (2009) e Liu et al. (2017) mostraram que a importância de cada uma das regiões da coluna RPB para a perda de carga total varia com o *design* da coluna e com as condições operacionais do processo. Sendo assim, ainda falta na literatura uma correlação para a perda de carga total em uma coluna RPB que leve em consideração a geometria do rotor, as características do recheio e as condições operacionais.

3.1.2.2 Inundação da coluna - *flooding*

A determinação do ponto de inundação ou *flooding* de uma coluna com leito recheado rotativo é, assim como para as colunas convencionais, muito importante para o controle do processo, por estabelecer um limite a partir do qual não é possível operar a RPB.

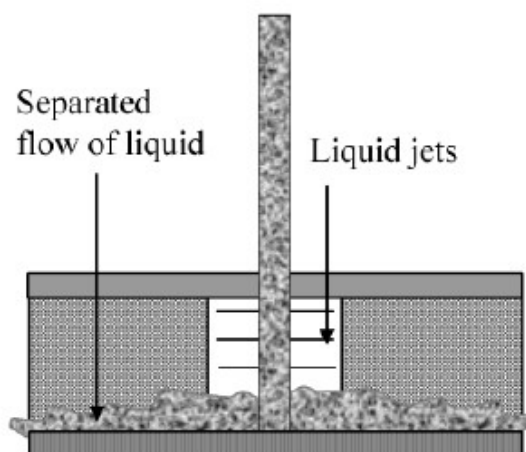
Em colunas convencionais, o líquido é acelerado pela ação da força de gravidade e, assim, ele será impedido de descer pela coluna quando o somatório da força de arraste do gás subindo e da força de empuxo se igualarem com a força da gravidade. Desse modo, o ponto de inundação é definido como aquele no qual a vazão de gás ou vapor é tão elevada que a fase líquida não consegue escoar corretamente através da coluna, o que causa um aumento drástico na queda de pressão e uma redução acentuada na eficiência de separação do processo.

Nas colunas RPB, por outro lado, a gravidade é substituída pela força centrífuga e, dessa maneira, o líquido só consegue escoar na direção radial enquanto a força centrífuga (dependendo da velocidade de rotação do leito) for maior que o arraste do gás. Devido à geometria e direção do escoamento em colunas *HiGee*, a força centrífuga é proporcional à posição radial na coluna e, assim, no raio interno ela tem seu menor valor dentro da RPB. Pelo mesmo motivo, a área transversal ao escoamento também é mínima no raio interno do rotor, o que implica uma velocidade superficial do gás ou vapor máxima nesse ponto. A combinação desses dois fatores faz, então, com que a inundação ocorra primeiramente na região central de colunas RPB.

Como dito anteriormente, em colunas convencionais, o ponto de inundação é caracterizado por um aumento acentuado na perda de carga à medida que a vazão de gás e, conseqüentemente, sua velocidade aumenta. Entretanto, para colunas RPB esse aumento acentuado não foi observado, como mostra o trabalho de Lockett (1995) e, por esse motivo, o ponto de inundação é normalmente determinado pela observação da variação da perda de carga total na coluna em função da velocidade de rotação do leito.

Inicialmente, uma redução na velocidade de rotação do leito resulta em uma redução na queda de pressão ao longo da coluna RPB em função da redução na perda de carga devido à aceleração centrífuga. Se a redução na velocidade de rotação continuar, o líquido começa a acumular no centro do rotor. Isso resulta em um aumento drástico na perda de carga da RPB em função do aumento das perdas por fricção. Uma redução adicional na velocidade a partir desse ponto, faz com que o líquido caia na parte inferior da caraça (*bypassing the packing*), uma vez que a aceleração centrífuga não é mais suficiente para fazer com que ele entre no recheio e escoe radialmente. Nessa situação, o gás escoo por cima do filme de líquido formado, como mostrado na Figura 3-2 (RAO; BHOWAL; GOSWAMI, 2004).

Figura 3-2: Escoamento separado das fases líquida e gás em uma coluna RPB devido à redução na velocidade de rotação do leito a vazões de gás e líquido constantes.



Fonte: (RAO; BHOWAL; GOSWAMI, 2004).

Não existem na literatura muitos estudos quanto ao fenômeno da inundação em colunas com leito recheado rotativo. Foram encontradas somente duas abordagens para a modelagem do fenômeno, as quais se baseiam na forma funcional das correlações de Sherwood (SHERWOOD; SHIPLEY; HOLLOWAY, 1938) e Wallis (WALLIS, 1969). A correlação de Sherwood para colunas recheadas convencionais foi modificada pela substituição do termo da aceleração da gravidade (g) pela aceleração centrífuga ($r\omega^2$). A correlação de Wallis para

predição de *flooding* em tubos com escoamento bifásico em contracorrente foi adaptada por Lockett (1995) para colunas RPB. Ressalta-se que, em ambas as correlações, a aceleração centrífuga e as velocidades são calculadas no raio interno do recheio, pelos motivos já expostos acima (SUDHOFF, 2015). Além disso, essas abordagens são encontradas para a modelagem tanto de processos de absorção quanto de destilação.

Na sua forma gráfica, a correlação de Sherwood modificada é representada pelo valor da abscissa dado por X na equação (3-16) e pela ordenada Y dada na equação (3-17).

$$X = \frac{\dot{m}_L}{\dot{m}_V} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L} \right)^{0,5} \quad (3-16)$$

$$Y = \frac{u_V a_p}{\varepsilon^3 a_c} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L} \right) \left(\frac{\mu_V}{\mu_L} \right)^{0,2} \quad (3-17)$$

em que \dot{m}_i corresponde às vazões mássicas, ρ_i às densidades e μ_i às viscosidades das fases líquida e vapor, a_t é a área superficial específica do recheio, a_c é a aceleração centrífuga, ε é a porosidade e u_V é a velocidade da fase gasosa ou vapor. Kelleher e Fair (1996) obtiveram erros menores que 10% na comparação de seus dados experimentais e as predições feitas pela correlação de Sherwood. Outros trabalhos, entretanto, mostram que a correlação subestimou os valores da velocidade do gás próximo à condição de *flooding* (KEYVANI; GARDNER, 1989; SINGH et al., 1992; TRENT, 2004).

A correlação de Wallis é apresentada na equação (3-18) com os parâmetros C_V e C_L dados pelas equações (3-19) e (3-20), respectivamente. Lockett (1995) observou visualmente o ponto de inundação em uma coluna RPB com recheio estruturado ($a_t = 1770 \text{ m}^2/\text{m}^3$) usando o sistema ar-água. As dimensões do rotor utilizado eram as seguintes: 178 mm de raio externo, 83 mm de raio interno e 58 mm de altura axial. O autor mostrou em seu trabalho que o parâmetro C era dado pela equação (3-21) para recheios estruturados do tipo Flexipac (ou Mellapak) Y tanto em colunas rotativas quanto em colunas convencionais. Nessa equação, μ_{ad} é a viscosidade adimensional, dada pela razão entre a viscosidade do líquido e a viscosidade da água a 70 °F.

$$C_V^{0,5} + mC_L^{0,5} = C \quad (3-18)$$

$$C_V = u_{V,sup} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V} \right)^{0,5} \quad (3-19)$$

$$C_L = u_{V,sup} \left(\frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_V} \right)^{0,5} \quad (3-20)$$

$$C = 1,57 * a_p^{-0,25} \left(\frac{a_c}{g} \right)^{0,25} \mu_{ad}^{-0,03} \quad (3-21)$$

Em 2011, Rajan et al. (2011) constataram que o parâmetro C pode ser escrito de forma generalizada por uma expressão da forma apresentada na equação (3-22), em que os parâmetros A , α e β são obtidos por regressão para cada caso. Destaca-se que o termo da viscosidade adimensional da equação de Lockett (1995) foi incorporado ao parâmetro A .

$$C = A a_p^\beta \left(\frac{a_c}{g} \right)^\alpha \quad (3-22)$$

Para a caracterização do fenômeno de inundação, Rajan et al. (2011) utilizaram o sistema ar-água em uma coluna RPB *split-packing* formada por 7 anéis concêntricos feitos de espuma de metal de uma liga níquel e cromo (*Ni-Cr metal foam packing*). Dois tipos diferentes de recheios com áreas superficiais específicas de 1700 e 2500 m^2/m^3 foram avaliados em uma coluna com altura axial de 2,8 cm, raio interno de 4,05 cm e raio externo de 12,3 cm. As vazões de líquido foram predefinidas em 25,75; 45,75; 82,12; 112,58; 142; 171 e 202 mL/s , enquanto as vazões de gás foram fixadas em 10; 20; 30 e 40 L/s . A velocidade de rotação na condição de inundação foi, então, determinada nessas condições.

Os dados experimentais obtidos para as diferentes vazões de gás e líquido, para a direção de rotação dos anéis adjacentes e para os dois tipos de recheios foram então ajustados por regressão não-linear à correlação de Wallis modificada por Lockett (equações (3-18) e (3-22)), encontrando-se, para os parâmetros m , A , α e β , os valores de 1,5063; 130; 0,4339 e -0,9343, respectivamente. Os resultados mostraram que a predição da velocidade de rotação do leito na condição de inundação por meio da correlação ajustada apresentou erros menores do que 15% quando comparados aos dados experimentais. Além disso, mostrou-se que a direção de rotação dos anéis adjacentes não influenciou os resultados. Isso já era esperado, uma vez que a inundação começa no centro do rotor e, assim, a direção de rotação dos anéis mais internos não tem importância.

Em 2015, Sudhoff ajustou parâmetros para as duas correlações modificadas, de Sherwood e de Wallis, usando os mesmos dados experimentais do trabalho de Rajan et al. (2011). Para o ajuste da correlação de Sherwood, Sudhoff utilizou uma equação matemática da forma mostrada na equação (3-23), ao invés de usar a abordagem gráfica tradicional. A equação matemática utilizada por Sudhoff com 3 parâmetros para regressão foi obtida com base na equação desenvolvida no trabalho de Jassim et al. (2007). Os resultados encontrados por Sudhoff estão mostrados na Tabela 3-4.

$$\ln \left(\frac{u_V^2 a_p \rho_V}{\varepsilon a_c \rho_L} \right) = k_1 + k_2 \ln \left(\frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \right) + k_3 \left[\ln \left(\frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_V} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L}} \right) \right]^2 \quad (3-23)$$

Tabela 3-4: Parâmetros obtidos por regressão para as correlações modificadas de Wallis e Sherwood para cálculo da condição de inundação de uma RPB.

| Correlação de Wallis | | Correlação de Sherwood | |
|----------------------|----------|------------------------|--------|
| m | 1,6872 | k_1 | 0,2158 |
| A | 156,9906 | k_2 | 0,1651 |
| α | 0,4339 | k_3 | 0,0024 |
| β | -0,9343 | | |

Fonte: (SUDHOFF, 2015)

O autor ainda usou os resultados do experimento de Kelleher e Fair (1996) para validação das correlações com os parâmetros ajustados. A correlação de Wallis apresentou melhores resultados, com erros menores do que 20%, enquanto a correlação de Sherwood apresentou erros maiores que 100%. Por esse motivo, nesse trabalho de mestrado, foi considerada a equação de Wallis modificada por Lockett (1995) para o cálculo da velocidade superficial do vapor na condição de inundação da RPB.

3.2 Simulação de colunas *HiGee*

Em 2012, Prada realizou um estudo, através de simulação no software *Aspen Plus*® V7.2, sobre colunas de destilação *HiGee* para separação dos sistemas binários benzeno-cumeno e etanol-água, no mesmo laboratório onde esta dissertação foi desenvolvida e com a mesma professora orientadora. No trabalho, ele implementa uma modelagem desse novo tipo de coluna no simulador de processos adaptando o módulo RADFRAC, já existente no programa para simulação de colunas convencionais, por meio (1) de uma analogia geométrica com as colunas convencionais; e (2) da inserção de uma sub-rotina em Fortran para cálculo dos coeficientes de transferência de massa volumétricos das fases líquida e vapor, como mostrados na Tabela 3-5. Esse procedimento foi adotado porque essa configuração não-convencional de coluna de destilação não existe como operação unitária já estabelecida nos simuladores de processo disponíveis comercialmente.

Tabela 3-5: Correlações utilizadas por Prada (2012) para os coeficientes volumétricos de transferência de massa em uma RPB.

| Fase | Fonte da literatura | Expressão |
|---------|---------------------|---|
| Líquido | Rajan, 2008 | $k_L a_e = 0,0733 Re_L^{0,3547} Gr_L^{0,2934} Sc_L^{0,5} \left(\frac{a_t D_L}{d_p} \right)^{0,8878}$ |
| Vapor | Reddy et al., 2006 | $k_G a_e = 0,00738 Re_G^{0,976} Gr_G^{0,132} Sc_G^{0,333} \left(\frac{a_t D_G}{d_p} \right)$ |

Números adimensionais:

$$Re_G = \frac{\rho_G \dot{V}_G d_p}{\mu_G (2\pi r h_r)} \quad Gr_G = \frac{d_p^3 \omega^2 r \rho_G}{\mu_G^2} \quad Sc_G = \frac{\mu_G}{\rho_G D_G}$$

$$Re_L = \frac{\rho_L \dot{V}_L d_p}{\mu_L (2\pi r h_r)} \quad Gr_L = \frac{d_p^3 \omega^2 r \rho_L}{\mu_L^2} \quad Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L}$$

Fonte: Adaptado de Prada (2012)

O sistema benzeno e cumeno foi usado para validação da metodologia empregada obtendo-se resultados que permitiram concluir que a modelagem proposta para simulação de colunas *HiGee* no *Aspen Plus*® foi satisfatória.

Em seguida, foi realizada a simulação do sistema etanol/água e, a partir dela, foram investigadas as influências da posição de alimentação, da velocidade rotacional, da razão de refluxo e do tipo de recheio (diferentes áreas superficiais específicas) na eficiência de separação. Mostrou-se que a o aumento da velocidade de rotação e da área superficial específica do recheio aumentam a eficiência de separação do processo. Por outro lado, a razão de refluxo não influenciou significativamente a transferência de massa.

Em 2014, Joel, Wang e Ramshaw utilizaram a mesma metodologia para simular uma coluna rotativa no *Aspen Plus*® para absorção química de CO₂ utilizando solução de MEA. Entretanto, além de implementar uma sub-rotina em Fortran para as correlações dos coeficientes de transferência de massa das fases líquida e vapor (como fez Prada (2012)), eles também utilizaram sub-rotinas para a área interfacial e para o *hold-up* de líquido. No trabalho destes autores, foram realizadas simulações utilizando dois grupos de correlações, como mostrado na Tabela 3-6. Os resultados encontrados foram comparados com dados experimentais de Jassim et al. (2007) para validação, verificando-se que o segundo grupo de correlações ajustou-se melhor aos dados experimentais nas condições testadas.

Tabela 3-6: Correlações utilizadas por Joel, Wang e Ramshaw, 2015.

| Correlações | Grupo 1 | Grupo 2 |
|---|--------------------|--------------------|
| Coefficiente de transferência de massa do líquido | Tung; Mah, 1985 | Chen et al., 2006 |
| Coefficiente de transferência de massa do vapor (gás) | Onda et al., 1968 | Chen, 2011 |
| Área interfacial | Onda et al., 1968 | Luo et al., 2012 |
| <i>Hold-up</i> de líquido | Burns et al., 2000 | Burns et al., 2000 |

Fonte: (JOEL; WANG; RAMSHAW, 2015)

Após a validação da modelagem, Joel, Wang e Ramshaw efetuaram uma análise do processo para avaliar como a vazão de gás, a temperatura do solvente e a temperatura do gás impactavam o nível de remoção de CO₂. Eles concluíram que, para uma coluna rotativa com tamanho fixo e com a mesma vazão de solvente sendo utilizada, a vazão do gás influencia negativamente a remoção de CO₂, enquanto o aumento da temperatura do solvente influencia positivamente a separação. Além disso, o aumento na temperatura do gás não alterou significativamente o grau de remoção de CO₂.

Como os dois trabalhos acima citados adotaram a mesma metodologia para estabelecimento de uma coluna rotativa (RPB) no simulador de processos *Aspen Plus*® e obtiveram bons resultados, ela também será utilizada neste trabalho de mestrado para simulação de uma coluna com leito recheado rotativo para a absorção física de CO₂.

3.3 Projeto de colunas *HiGee*

O projeto de colunas com leito recheado rotativo envolve basicamente a determinação dos valores dos raios, interno e externo, da altura axial da coluna e da velocidade de rotação do leito de forma a atingir o nível de separação desejado para uma dada vazão de alimentação. Por analogia ao projeto de colunas convencionais, sabe-se que a distância de contato em contracorrente entre as fases (altura da coluna convencional) determina o nível de separação. Assim, em colunas RPB a distância radial dita a extensão da separação. Por outro lado, a capacidade da coluna é determinada pela área transversal ao escoamento, que em colunas convencionais depende somente do diâmetro da coluna e é calculada com base na condição de inundação.

Em função da geometria das colunas *HiGee*, a área transversal ao escoamento e, conseqüentemente, as velocidades do gás e do líquido, e a aceleração centrífuga variam ao longo do raio do rotor, sendo que no raio interno, as velocidades são máximas (em função da

menor área transversal ao escoamento) e a aceleração centrífuga é mínima. Por esse motivo, as vazões admissíveis de gás e líquido na coluna RPB são determinadas pela área transversal ao escoamento no centro do rotor.

Essa área transversal é calculada com base nos valores do raio interno e da altura axial da coluna de forma a garantir que a velocidade do gás no raio interno seja uma fração especificada da velocidade na condição de inundação da coluna. Como a área transversal depende de dois parâmetros de projeto (raio e altura axial), o procedimento para obtenção da melhor configuração do rotor é normalmente iterativo. Além disso, o raio interno deve ser escolhido de forma a garantir espaço para o distribuidor de líquido. O valor do raio externo é limitado por questões mecânicas. (KELLEHER; FAIR, 1996; RAO; BHOWAL; GOSWAMI, 2004).

Apesar da existência de várias configurações diferentes para os rotores de uma coluna *HiGee*, não existem na literatura muitos estudos com relação ao projeto de cada um deles. Trent (2004) faz uma discussão inicial acerca do projeto mecânico de colunas RPB, no que diz respeito a alguns problemas básicos que são encontrados com relação à orientação do eixo, aos selos para evitar vazamento dos fluidos, ao distribuidor de líquido e tipos de recheios a serem utilizados. Entretanto, somente os trabalhos de Agarwal et al. (2010) e Sudhoff (2015) desenvolveram um procedimento sistemático para o projeto de colunas com leito recheado rotativo, como será apresentado a seguir.

3.3.1 Procedimento proposto por Agarwal et al. (2010)

O procedimento para o projeto de colunas com leito recheado rotativo sugerido por Agarwal et al. (2010) consiste nas seguintes etapas:

- 1) Especificar as características da alimentação, como vazão, pressão, temperatura e composição, bem como o nível de separação desejado.
- 2) Calcular a razão mínima de fluxo interno (L/G) usando métodos convencionais baseados em estágios de equilíbrio.
- 3) Supor a razão de escoamento interno igual a 1,2 – 1,5 vezes o mínimo, de forma a fixar as vazões de líquido e gás (vapor) a serem alimentadas na coluna rotativa.
- 4) Escolher o tipo de recheio a ser utilizado (espuma de metal, tela de arame ou outro) e a configuração do rotor (bloco único - RPB convencional ou *Split packing*). Estabelecer os limites admissíveis para a altura axial da coluna e para o raio externo.
- 5) Escolher uma velocidade de rotação razoável, por exemplo, 1.500 rpm.

A velocidade de rotação deve ser a maior possível para garantir altas capacidades volumétricas e altas taxas de transferência de massa. Entretanto, existe um limite a partir do qual são geradas muitas vibrações no sistema, podendo ser necessário o uso de amortecedores. Uma velocidade de rotação de 1.500 rpm é considerada razoável para aplicações industriais.

- 6) Calcular o raio interno da coluna rotativa usando uma velocidade de jato líquido de 5 m/s.

A escolha do raio interno é feita de modo a acomodar o distribuidor de líquido, garantir que o gás (vapor) saindo não arraste o líquido que está entrando na coluna, e assegurar que a queda de pressão não seja excessiva. O interesse é que esse raio seja o menor possível. Assim, de acordo com Agarwal et al. (2010), o raio deve ser escolhido de tal forma que a energia cinética do gás na saída seja da mesma ordem de grandeza que a energia cinética do líquido. A equação proposta para o cálculo do raio interno é:

$$R_i = \left(\frac{\dot{V}_G}{\pi v_{jet}(1 - f_d)} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_G p}{\rho_L} \right)^{1/4} \quad (3-24)$$

em que \dot{V}_G é a vazão volumétrica de gás (ou vapor), dada em m³/s; v_{jet} é a velocidade do jato líquido, em m/s; f_d é a fração do recheio no raio interno que o distribuidor de líquido ocupa, sendo um valor normalmente entre 1/4 e 1/3; ρ_G e ρ_L são as densidades do gás (vapor) e do líquido, respectivamente, em kg/m³ e p é a razão entre a energia cinética do líquido e do gás (recomentado $p \sim 4$).

- 7) Calcular a velocidade superficial do gás no raio interno da RPB próximo à condição de inundação da coluna (*flooding condition*). Considerar $\alpha = 0,8$.

A força centrífuga no raio interno é a menor dentro da RPB, ao passo que a velocidade superficial do gás nesse ponto é a maior. Sendo assim, se a altura axial da RPB for pequena, uma parte do líquido será arrastada pela corrente de gás que está saindo da coluna, o que é equivalente ao fenômeno de inundação das colunas convencionais. Se, por outro lado, essa altura for muito grande, parte do recheio não é molhado pelo líquido e a coluna rotativa torna-se maior do que o necessário. Dessa forma, para garantir que a altura axial da coluna com leito rotativo (RPB) seja a menor possível, ela deve ser escolhida de tal forma que a coluna opere próximo à condição de inundação.

- 8) A partir da velocidade superficial do gás próximo à condição de inundação ($U_{v,flood}$), calcular a altura axial da coluna rotativa, h_r .

$$h_r = \frac{\dot{V}_G}{2\pi R_i U_{v, flood}} \quad (3-25)$$

- 9) Integrar o balanço diferencial de massa (Equação (3-26)) do raio interno até a separação desejada.

O raio externo da coluna com leito rotativo é obtido a partir do balanço de massa para o componente primário em um elemento diferencial de volume. No caso da absorção, esse componente primário é a substância sendo absorvida pelo solvente líquido.

$$\dot{V}_G dy = K_{OG} a (y^* - y) 2\pi r h_r dr \quad (3-26)$$

Uma vez estabelecido o balanço material, ele deve ser integrado do raio interno até o externo de modo a obter o grau de separação desejado.

Como pode ser percebido na equação de balanço material, é necessário conhecer o coeficiente volumétrico global de transferência de massa, K_{OG} , para a obtenção do raio externo. Existem muitos estudos na literatura que propõem correlações para esse coeficiente baseados em experimentos para sistemas, tipos de recheio e tipos de rotores específicos. Entretanto, não existe uma correlação generalizada, sendo necessário usar com cuidado as correlações existentes de modo a se evitar extrapolações.

- 10) Verificar a robustez mecânica da RPB para as dimensões calculadas. Caso os limites estabelecidos para o raio externo e para a altura axial sejam violados, dividir a vazão de alimentação ao meio e projetar colunas separadas para cada metade.

- 11) Projetar o distribuidor de líquido.

- 12) Calcular a queda de pressão total através da RPB e projetar o compressor.

- 13) Projetar a carcaça que vai abrigar o rotor para um *hold-up* de líquido de 1–2 minutos.

De acordo com Agarwal et al. (2010), de modo geral, o volume total necessário para acomodar o leito rotativo é 4,5 vezes o volume do próprio leito.

- 14) Projetar o motor utilizado para girar o leito.

Para o RPB convencional (*single block*), Singh et al. (1992) propõem a seguinte expressão para o consumo de energia, em kW.

$$P_{single\ block} = 1,2 + 1,1 * 10^{-3} \rho_L \dot{V}_L R_e^2 \omega^2 \quad (3-27)$$

Já para a RPB *with split packing* com s anéis recheados, Agarwal et al. (2010) desenvolveram a expressão a seguir com base em algumas aproximações:

$$P_{split\ packing} = 1,2 + 1,1 * 10^{-3} \rho_L \dot{V}_L R_e^2 \omega^2 + 10^{-3} \frac{\rho_L \omega \dot{V}_L^2 \{2R_i(s + 1/2) + s(s + 1)(w + t)\}}{4\pi h_r l} \quad (3-28)$$

em que \dot{V}_L é a vazão volumétrica do líquido em m^3/s , R_i e R_e são os raios interno e externo do leito recheado rotativo dado em m, ω é a velocidade de rotação do leito em rad/s , w é a espessura do anel recheado em m, t é a distância entre anéis adjacentes em m e l representa a distância percorrida pelo líquido até atingir a velocidade angular do recheio em m.

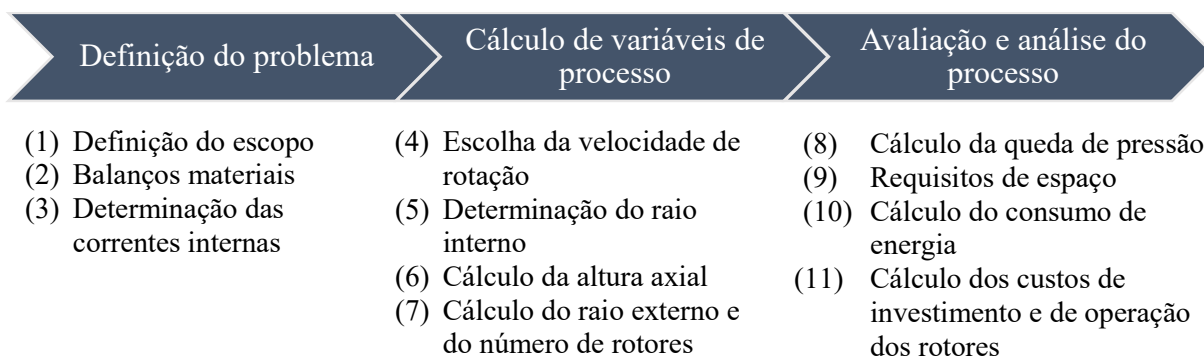
Como forma de demonstrar a aplicação do procedimento proposto para o projeto de colunas rotativas tanto para unidades de destilação como para absorção, Agarwal et al. (2010) apresentam ainda os seguintes estudos de caso: destilação do sistema n-butano/isobutano, destilação benzeno/cumeno, desidratação do gás natural usando trietilenoglicol (TEG) e absorção de CO_2 com dietanolamina (DEA). A comparação das colunas *HiGee* geradas para cada um dos casos com colunas convencionais que possuíam o mesmo grau de separação resultou em fatores de redução de volume que variaram de 7 a 68 vezes, o que mostra que a redução de volume com a utilização de colunas com leito recheado rotativo pode ser bastante significativa.

3.3.2 Procedimento proposto por Sudhoff (2015)

Sudhoff (2015) desenvolveu uma ferramenta no *software Aspen Custom Modeller®* para o projeto conceitual de uma RPB para a operação de destilação. Ele implementou um modelo capaz de descrever a transferência de massa e a hidrodinâmica para a destilação em uma RPB e integrou esse modelo com um método, baseado no procedimento de Agarwal et al. (2010), para o projeto de colunas *HiGee*. Como pode ser visto na Figura 3-3, o procedimento proposto por Sudhoff (2015) é composto por várias etapas que são divididas em 3 grandes grupos, a saber:

1. Definição do problema;
2. Cálculo de variáveis de projeto e
3. Avaliação e análise do processo.

Figura 3-3: Esquema do procedimento para projeto de uma coluna com leito recheado rotativo proposto por Sudhoff (2015).



Fonte: adaptado de (SUDHOFF, 2015).

A definição do problema compreende as etapas de definição do escopo, balanços materiais e determinação das correntes internas, sendo correspondente às etapas um, dois e três do procedimento de Agarwal et al. (2010).

Uma vez estabelecido o problema, segue-se para o cálculo das variáveis de projeto, que corresponde à escolha da velocidade de rotação do leito, à determinação do raio interno, ao cálculo da altura axial do leito rotativo e ao cálculo do raio externo e do número de rotores a serem utilizados.

A escolha da velocidade de rotação, a determinação do raio interno e o cálculo da altura axial do leito são feitos levando-se em consideração as mesmas observações feitas por Agarwal et al. (2010) (etapas cinco, seis, sete e oito). Aqui, também sugere-se uma velocidade de 1.500 rpm (25 s^{-1}) e usa-se a equação (3-24) para a obtenção do menor raio interno possível. O cálculo da altura axial do leito rotativo também é feito pela equação (3-25), considerando-se a operação da coluna a 80% da condição de inundação, ou seja, a velocidade superficial do vapor no raio interno utilizada para o cálculo da altura axial corresponde a 80% da velocidade do vapor na condição de inundação.

O raio externo é obtido através de um modelo desenvolvido por Sudhoff (2015), de forma a se atingir o grau de separação desejado. Para a implementação do modelo, Sudhoff desenvolveu um novo conceito para a discretização do recheio (*equiareal discretisation*), no qual cada elemento discreto possui o mesmo volume, e uma nova maneira de contabilizar os efeitos da aceleração centrífuga (*integrated centrifugal acceleration*). Ainda de acordo com o autor, para a destilação, normalmente são necessários dois leitos rotativos: um atuando como seção de retificação e o outro como seção de esgotamento.

A última parte do procedimento é a de avaliação e análise do processo que corresponde aos cálculos para estimativas da queda de pressão, dos requisitos de espaço físico para a coluna

HiGee, do consumo de energia elétrica do motor e dos custos de investimento e de operação da coluna. Apesar de desenvolvido para projeto de colunas *HiGee* para a operação de destilação, de acordo com o próprio autor, esse procedimento pode ser adaptado para o projeto de colunas *HiGee* para absorção.

Numa etapa subsequente, essa ferramenta desenvolvida foi utilizada para identificação de possíveis áreas de aplicação para RPBs. Para tanto, foi investigado, por exemplo, o uso de colunas *HiGee* em uma planta flutuante para conversão de gás natural (*offshore*) em metanol e a destilação do sistema ciclo-hexano/n-heptano em RPBs para aplicação em plantas modulares. Sudhoff (2015) estudou, ainda, a possibilidade de *retrofit* de quatro plantas hipotéticas de destilação usando RPBs em quatro configurações diferentes. Os sistemas estudados nesse caso foram: ciclo-hexano/n-heptano, metanol/etanol, acetona/benzeno e acetona/etanol.

Além disso, a flexibilidade da nova tecnologia foi investigada por meio da manipulação da velocidade de rotação do rotor (flexibilidade por operação) e em função do tamanho da coluna (flexibilidade por projeto). Com relação à primeira, a velocidade de rotação foi variada como forma de avaliar sua influência na capacidade e na eficiência de separação de colunas RPB. Adicionalmente, estudou-se como essa variável poderia ser utilizada para compensar possíveis flutuações na composição da alimentação de forma a se obter destilados com composição constante. Por sua vez, a flexibilidade por projeto foi investigada por meio da aplicação de colunas RPB para processos de destilação sob alta pressão.

Finalmente, numa terceira etapa, foi construída uma planta piloto para destilação e absorção como forma de adquirir experiência com o projeto e construção desse novo tipo de equipamento. A planta piloto foi, então, utilizada para a obtenção de dados experimentais relativos à transferência de massa e comportamento hidrodinâmico de colunas *HiGee*, estendendo a base de dados disponível na literatura.

Os trabalhos de Prada (2012) e Joel, Wang e Ramshaw (JOEL et al., 2014; JOEL; WANG; RAMSHAW, 2015) não envolvem o projeto de uma coluna *HiGee*. Eles fazem a modelagem do processo e executam as respectivas simulações com base num equipamento de tamanho definido. Além disso, não foram encontrados disponíveis na literatura trabalhos que avaliassem a captação de CO₂ por meio do processo de absorção usando solventes físicos em uma RPB. Joel, Wang e Ramshaw (JOEL et al., 2014; JOEL; WANG; RAMSHAW, 2015) estudaram o processo de absorção química de CO₂ em uma RPB por meio de simulação numérica no *Aspen Plus*® e Jassim et al. (2007) estudaram o processo experimentalmente. As correntes avaliadas possuíam baixa concentração de CO₂. Adicionalmente, Agarwal et al. (2010) propõem um procedimento para o projeto de colunas RPB mas não integra esse passo a

passo com uma modelagem detalhada do processo. Sudhoff (2015) avalia em seu trabalho o projeto para colunas de destilação. Sendo assim, nessa dissertação pretende-se avaliar a viabilidade do tratamento de uma corrente de gás natural com alta concentração de CO₂ usando a tecnologia *HiGee* por meio da absorção física.

CAPÍTULO 4: METODOLOGIA

Nesse capítulo será desenvolvida a metodologia desse trabalho como forma de alcançar cada um dos objetivos específicos traçados. Inicialmente, o problema a ser resolvido é apresentado. Em seguida, a modelagem do processo de absorção em uma coluna RPB é desenvolvida com base no entendimento adquirido quanto ao funcionamento (equações utilizadas e recursos disponíveis) do simulador de processos *Aspen Plus*®. A partir dessa modelagem é, então, mostrada a implementação da coluna RPB no *software* como forma de viabilizar a sua simulação. Por fim, a metodologia para o projeto inicial da coluna e as estratégias para obtenção das influências de alguns parâmetros de projeto e variáveis operacionais são mostradas.

4.1 Definição do problema

Nessa dissertação de mestrado, foi efetuada a simulação e, em seguida, o dimensionamento da coluna rotativa para tratamento de uma corrente hipotética (gerada pelo grupo de pesquisa a partir do conhecimento exato de algumas alimentações reais) de gás natural com alta concentração de CO₂. As especificações da corrente de alimentação são mostradas na Tabela 4-1, e deseja-se obter uma fração molar de 3% de CO₂ na corrente de gás final tratada. Os hidrocarbonetos presentes na corrente de alimentação estão na faixa de metano a n-butano.

Tabela 4-1: Especificações da corrente de gás natural a ser tratada.

| | |
|--|-----------------------|
| Temperatura | 30 °C |
| Pressão | 70 bar |
| Vazão molar | 5.000 e 10.000 kmol/h |
| Composição em base molar | |
| Dióxido de carbono, CO ₂ | 70% |
| Metano, CH ₄ | 25% |
| Etano, C ₂ H ₆ | 3% |
| Propano, C ₃ H ₈ | 1% |
| n-Butano, C ₄ H ₁₀ | 1% |

Fonte: Autoria própria.

Assim, a concentração de CO₂ da corrente de alimentação foi escolhida também com base no trabalho de Pereira et al. (2011), que diz que as correntes extraídas dos poços podem chegar a concentrações tão altas quanto 70%. Além disso, foram considerados os hidrocarbonetos de C₂ a C₄ para que fosse possível analisar o quanto o solvente físico escolhido

absorve essas frações mais pesadas já que, como discutido no item 2.5, sabe-se que os solventes físicos apresentam altas solubilidades a hidrocarbonetos.

4.2 Modelagem do sistema

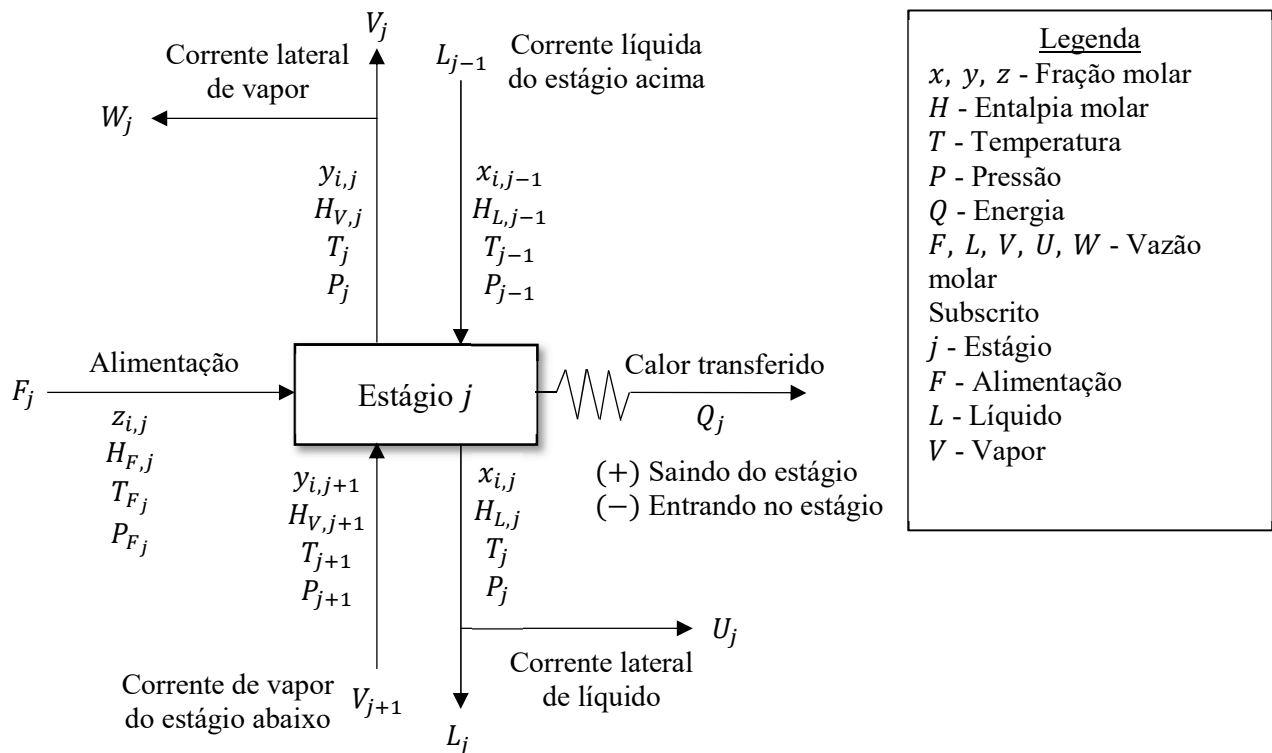
4.2.1 Modelo de equilíbrio

O modelo de equilíbrio usa o conceito de estágios teóricos e considera que as correntes que saem de cada estágio teórico estão em equilíbrio termodinâmico entre si. A partir desse pressuposto, é desenvolvido um modelo matemático para cada estágio de equilíbrio composto por equações de balanço material, balanço de energia, equações de equilíbrio de fases e equações para o somatório das frações molares. Esse conjunto de equações ficou usualmente conhecido por sistema de equações MESH depois do trabalho de Wang e Henke (SEADER et al., 2006).

Na Figura 4-1, está representado um estágio de equilíbrio genérico (estágio j) de um processo multicomponente no qual o escoamento das fases ocorre em contracorrente. Considera-se que os estágios sejam numerados de cima para baixo na coluna. Entrando no estágio j , têm-se a corrente de alimentação, F_j , a corrente líquida proveniente do estágio acima, L_{j-1} , e a corrente de vapor proveniente do estágio imediatamente abaixo, V_{j+1} . Deixando o estágio j , têm-se uma corrente líquida e uma corrente vapor em equilíbrio. A corrente líquida é dividida em duas frações, uma destinada ao próximo estágio, L_j , e uma a ser retirada da coluna, U_j . Similarmente, a corrente na fase vapor é dividida em V_j , correspondente à corrente a ser enviada para o estágio de cima, e W_j , corrente retirada da coluna.

Essas correntes são caracterizadas por suas respectivas vazões molares, temperaturas, pressões, entalpias molares e composições molares referentes aos componentes i . Considera-se ainda uma taxa de transferência de calor, Q_j . A convenção de sinais estabelece que, quando a energia é transferida do estágio j , ela possui sinal positivo.

Figura 4-1: Representação de um estágio de equilíbrio genérico para um processo de absorção multicomponente com escoamento em contracorrente.



Com base na Figura 4-1, para um sistema formado por C componentes (i) e n estágios teóricos (j), as equações MESH correspondentes são as seguintes:

1. **M** – Balanço material para cada componente (C equações para cada estágio)

$$M_{i,j} = L_{j-1} * x_{i,j-1} + V_{j+1} * y_{i,j+1} + F_j * z_{i,j} - (L_j + U_j) * x_{i,j} - (V_j + W_j) * y_{i,j} = 0 \quad (4-1)$$

2. **E** – Relações de equilíbrio de fases para cada componente (C equações para cada estágio)

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j} * x_{i,j} = 0 \quad (4-2)$$

3. **S** – Somatório das frações molares igual a 1 (uma equação para cada fase)

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (4-3)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (4-4)$$

4. **H** – Balanços de energia (uma equação para cada estágio)

$$H_j = L_{j-1} * H_{L_{j-1}} + V_{j+1} * H_{V_{j+1}} + F_j * H_{F_j} - (L_j + U_j) * H_{L_j} - (V_j + W_j) * H_{V_j} - Q_j = 0 \quad (4-5)$$

No total, o modelo de estágio de equilíbrio possui $2C + 3$ equações para cada estágio, devendo-se, assim, resolver um sistema formado por $n * (2C + 3)$ equações. Existem diferentes estratégias para a resolução desse sistema de equações como, por exemplo, o método do ponto de bolha, o método da soma das taxas, o método de Newton-Raphson e o método *inside-out* (SEADER et al., 2006).

Na prática, entretanto, sabe-se que, para a maior parte das aplicações industriais, as colunas não operam no equilíbrio, mesmo com todas as tentativas de otimização do projeto da coluna e de suas condições operacionais. Isso significa que as correntes, líquida e vapor, que saem de cada estágio não chegam a atingir o equilíbrio termodinâmico e, assim, não estão diretamente relacionadas pela constante de equilíbrio K .

Para contornar esse desvio da condição de equilíbrio e prever resultados mais próximos da realidade, o modelo faz uso do conceito de eficiência do estágio em colunas de pratos, que nada mais é que um fator de correção incorporado às relações de equilíbrio. Para colunas recheadas, usa-se ainda o conceito da altura equivalente ao prato teórico (HETP).

Existem várias definições diferentes para a eficiência do estágio, como por exemplo, a eficiência de Murphree (1925) e a eficiência de vaporização (1975). Elas são utilizadas na modelagem de estágios de equilíbrio para substituir a equação de equilíbrio baseada na constante K .

Por exemplo, para a eficiência da fase vapor de Murphree, a equação da eficiência é dada pela razão entre a variação real da fração molar da fase vapor e a variação que ocorreria se o equilíbrio fosse alcançado, ou seja

$$(E_{MV})_{i,j} = \frac{(y_{i,j} - y_{i,j+1})}{(y_{i,j}^* - y_{i,j+1})} \quad (4-6)$$

Nessa equação, o valor da fração molar da fase vapor no equilíbrio ($y_{i,j}^*$) é obtido através da definição da constante de equilíbrio K para fornecer a equação de eficiência do estágio que substitui a equação (4-2) na modelagem de equilíbrio.

$$y_{i,j}^* = K_{i,j} * x_{i,j} \quad (4-7)$$

$$(E_{MV})_{i,j} = \frac{(y_{i,j} - y_{i,j+1})}{(K_{i,j} * x_{i,j} - y_{i,j+1})} \quad (4-8)$$

Entretanto, o uso de correlações para o cálculo da eficiência do estágio se mostrou adequado somente para algumas situações, como por exemplo, para sistemas binários e sistemas multicomponentes ideais, podendo variar bastante de um estágio para outro e de componente para componente em situações mais complexas. Além disso, não existe um consenso sobre qual a melhor maneira de se calcular esse parâmetro. Sendo assim, as dificuldades no cálculo de eficiências do estágio e de HETP para sistemas multicomponentes mostraram as limitações da modelagem de estágios de equilíbrio e, portanto, a necessidade de novos métodos que não utilizassem o conceito de eficiência, a fim de se obter melhores resultados na simulação desses processos de separação.

Nesse trabalho de mestrado, o modelo de equilíbrio foi utilizado somente para a obtenção da vazão mínima de solvente requerida para que se consiga atingir o grau de separação especificado de 3% em base molar de CO₂ na corrente de gás tratada.

Como é de conhecimento, a vazão mínima de solvente é aquela correspondente a um número infinito de estágios. Dessa maneira, como forma de obter uma estimativa dessa vazão mínima por meio do simulador de processos *Aspen Plus*®, foi considerado um número elevado de estágios na simulação da coluna juntamente com o uso de uma *design spec* (que será explicada mais detalhadamente no item 4.4.1 desse trabalho) para obter a vazão de solvente requerida para que a fração molar de CO₂ no gás de saída fosse igual a 0,03.

4.2.2 Modelo de não-equilíbrio

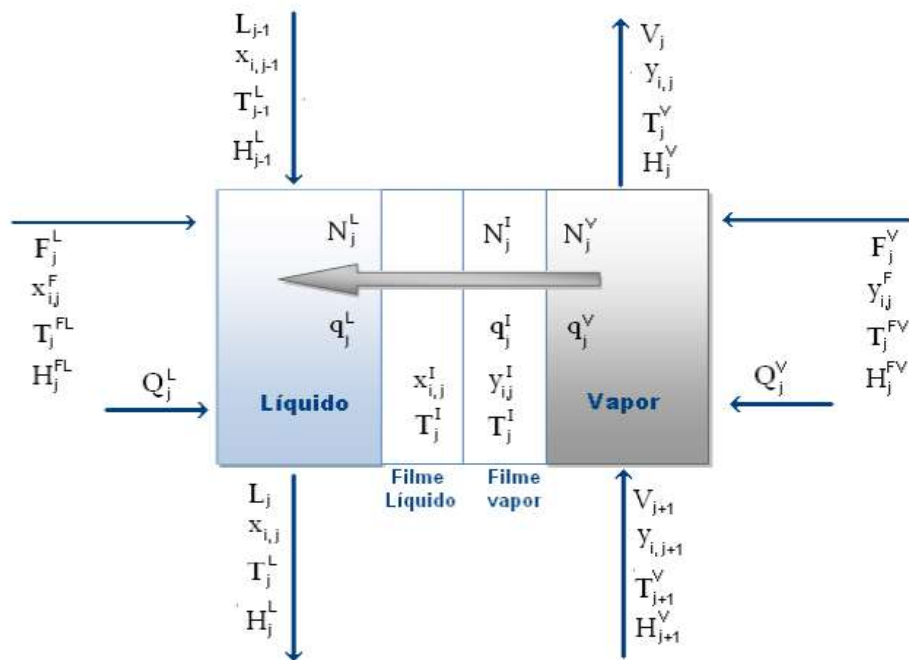
O modelo de não-equilíbrio ou modelo baseado nas taxas de transferência (*Rate Based*), ao contrário do modelo de estágios de equilíbrio, não considera a existência de equilíbrio entre as fases líquida e vapor que deixam cada estágio. Nesse caso, o equilíbrio é assumido somente na interface entre as duas fases.

A modelagem matemática desse modelo se baseia na teoria das duas resistências e envolve o estabelecimento de uma série de relações: equações de conservação de massa e energia para cada uma das fases; equações de fluxo de transferência de massa e energia entre

as fases; relações de equilíbrio para a interface; e equações para o somatório das frações molares. Essa modelagem elimina completamente a necessidade de valores para as eficiências de pratos ou HETP.

No simulador de processos *Aspen Plus*®, o modelo de não-equilíbrio recebeu o nome de *RateSep* e foi implementado pela *AspenTech*®. Ele se baseia em um estágio, prato ou seção de recheio, cuja representação está mostrada na Figura 4-2.

Figura 4-2: Representação do modelo de estágio de não-equilíbrio.



Fonte: (PRADA, 2012)

Na Figura 4-2, entrando no estágio j , têm-se as correntes materiais F_j^L , a alimentação líquida, F_j^V , a alimentação de vapor, L_{j-1} , a vazão molar de líquido vindo do estágio de cima (*estágio $j - 1$*), e a vazão molar de vapor vindo do estágio de baixo (*estágio $j + 1$*), V_{j+1} . Cada uma dessas correntes é caracterizada ainda por sua fração molar por componente i , temperatura e entalpia dadas pelas variáveis x , T e H , respectivamente. Ainda entrando no estágio j , têm-se as correntes Q_j^L e Q_j^V , que representam as taxas de transferência de calor. A convenção de sinais adotada estabelece valores positivos para a corrente de energia que sai do estágio e valores negativos para a que entra. Dentro do estágio, têm-se as taxas de transferência de massa e energia através dos filmes (líquido e vapor) e através da interface, representadas por N_j e q_j , respectivamente. A convenção de sinais estabelece as taxas de transferência como positivas quando se dão do vapor para o líquido, e negativas quando ocorrem na direção

contrária. Finalmente, a composição molar do líquido e do vapor e a temperatura na interface são dadas pelas variáveis $x_{i,j}^I$, $y_{i,j}^I$ e T_j^I .

De acordo com essas definições, as equações utilizadas pelo simulador para modelagem do estágio de não-equilíbrio são as apresentadas a seguir e foram obtidas no *help* do *Aspen Plus*®, disponível dentro do próprio software na seção *Mathematical Basis* em *Using the Simulation Environment| Unit operation Models Reference Manual| Chapter 4: Columns| RadFrac Reference| Rate-Based distillation*.

- Balanço de massa por componente na fase líquida:

$$F_j^L * x_{i,j}^F + L_{j-1} * x_{i,j-1} + N_{i,j}^L + r_{i,j}^L - L_j * x_{i,j} = 0 \quad (4-9)$$

- Balanço de massa por componente na fase vapor:

$$F_j^V * y_{i,j}^F + V_{j+1} * y_{i,j+1} + N_{i,j}^V + r_{i,j}^V - V_j * y_{i,j} = 0 \quad (4-10)$$

- Balanço de massa por componente no filme líquido:

$$N_{i,j}^I + \dot{r}_{i,j}^{fL} - N_{i,j}^L = 0 \quad (4-11)$$

- Balanço de massa por componente no filme vapor:

$$N_{i,j}^V + \dot{r}_{i,j}^{fV} - N_{i,j}^I = 0 \quad (4-12)$$

em que $\dot{r}_{i,j}$ é a taxa de reação, em kmol/s.

- Balanço de energia na fase líquida:

$$F_j^L * H_j^{FL} + L_{j-1} * H_{j-1}^L + Q_j^L + q_j^L - L_j * H_j^L = 0 \quad (4-13)$$

- Balanço de energia na fase vapor:

$$F_j^V * H_j^{FV} + V_{j+1} * H_{j+1}^V + Q_j^V - q_j^V - V_j * H_j^V = 0 \quad (4-14)$$

- Balanço de energia no filme líquido:

$$q_j^I - q_j^L = 0 \quad (4-15)$$

- Balanço de energia no filme vapor:

$$q_j^V - q_j^I = 0 \quad (4-16)$$

- Equilíbrio de fase na interface:

$$y_{i,j}^I - K_{i,j} * x_{i,j}^I = 0 \quad (4-17)$$

- Somatório das frações molares:

$$\sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad (4-18)$$

$$\sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad (4-19)$$

$$\sum_{i=1}^c x_{i,j}^I - 1 = 0 \quad (4-20)$$

$$\sum_{i=1}^c y_{i,j}^I - 1 = 0 \quad (4-21)$$

- Transferência de massa no filme líquido:

$$[\mathbf{\Gamma}_j^L](\mathbf{x}_j^I - \mathbf{x}_j) + \Delta\phi_j^E(\mathbf{x}_j; \mathbf{z}_j) - [\mathbf{R}_j^L](N_j^L - N_t^L \mathbf{x}_j) = 0 \quad (4-22)$$

$$\Gamma_{i,k,j}^L = \delta_{i,k} + x_{i,j} \left. \frac{\partial \ln \phi_{i,j}^L}{\partial x_{k,j}} \right|_{T_j^L P_j \Sigma} \quad (4-23)$$

$$R_{i,i,j}^L = \frac{x_{i,j}}{\bar{\rho}_j^L a_j^I k_{i,c,j}^L} + \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq i}}^c \frac{x_{m,j}}{\bar{\rho}_j^L a_j^I k_{i,m,j}^L} \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (4-24)$$

$$R_{i,k,j}^L = -x_{i,j} * \left(\frac{1}{\bar{\rho}_j^L a_j^I k_{i,k,j}^L} - \frac{1}{\bar{\rho}_j^L a_j^I k_{i,n,j}^L} \right) \quad i = 1, \dots, n-1, \quad i \neq k \quad (4-25)$$

- Transferência de massa no filme vapor:

$$[\mathbf{\Gamma}_j^V](\mathbf{y}_j^I - \mathbf{y}_j) + [\mathbf{R}_j^V](N_j^V - N_t^V \mathbf{y}_j) = 0 \quad (4-26)$$

$$\Gamma_{i,k,j}^V = \delta_{i,k} + y_{i,j} \left. \frac{\partial \ln \phi_{i,j}^V}{\partial y_{k,j}} \right|_{T_j^V P_j \Sigma} \quad (4-27)$$

$$R_{i,i,j}^V = \frac{y_{i,j}}{\bar{\rho}_j^V a_j^I k_{i,c,j}^V} + \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq i}}^c \frac{y_{m,j}}{\bar{\rho}_j^V a_j^I k_{i,m,j}^V} \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (4-28)$$

$$R_{i,k,j}^V = -y_{i,j} * \left(\frac{1}{\bar{\rho}_j^V a_j^I k_{i,k,j}^V} - \frac{1}{\bar{\rho}_j^V a_j^I k_{i,n,j}^V} \right) \quad i = 1, \dots, n-1, \quad i \neq k \quad (4-29)$$

Nas equações para transferência de massa nos filmes, Σ significa que as frações molares de todos os outros componentes são mantidas constantes enquanto se avalia a diferencial; $\mathbf{\Gamma}_j$ é a matriz dos fatores termodinâmicos que corrigem as não idealidades do sistema; \mathbf{R}_j é a matriz

inversa da função dos coeficientes de transferência de massa (s/kmol); $\delta_{i,k}$ é o Kronecker delta (igual a 1 se $i = k$, e 0 caso contrário); $\Delta\Phi_j^E$ é a força motriz causada pelo potencial elétrico; k é o coeficiente de transferência de massa (m/s); e a_j^I é a área interfacial no estágio j (m²).

- Transferência de calor no filme líquido:

$$a_j^I h_j^L (T_j^I - T_j^L) - q_j^L + \sum_{i=1}^c N_{i,j}^L \bar{H}_{i,j}^L = 0 \quad (4-30)$$

- Transferência de calor no filme vapor:

$$a_j^I h_j^V (T_j^V - T_j^I) - q_j^V + \sum_{i=1}^c N_{i,j}^V \bar{H}_{i,j}^V = 0 \quad (4-31)$$

em que h é o coeficiente convectivo de transferência de calor (J/m²Ks) e \bar{H} representa a entalpia parcial (J/kmol).

Para a resolução desse conjunto de equações referentes ao modelo *Rate-Based*, o simulador de processos *Aspen Plus*[®] utiliza o método de Newton e usa como estimativa inicial a solução encontrada através do modo de cálculo baseado em estágios de equilíbrio (*Equilibrium-Based*).

4.2.3 Modelo termodinâmico

A escolha do modelo termodinâmico mais apropriado para a simulação da absorção física do CO₂ de uma corrente hipotética de gás natural foi feita com base no trabalho de Dymont e Watanasiri (2015). Nesse artigo publicado pela *Aspen Technology*, os autores reportam que a modelagem para simulações envolvendo absorção de CO₂ por solventes físicos é feita por meio da equação de estado PC-SAFT, conforme recomendação presente em *Final Report for Consortium of Complex Fluids* (KLEINER et al., 2006).

A simulação exemplo do *Aspen Plus*[®] para tratamento de gases ácidos utiliza o modelo PC-SAFT para a absorção de CO₂ usando solventes físicos, inclusive o solvente Carbonato de propileno que é o utilizado nesse trabalho. O próprio assistente de escolha de modelos termodinâmicos do simulador de processos sugere o modelo PC-SAFT na simulação de processos da indústria de óleo e gás e para o processamento de gases.

Outra referência que indica a escolha desse modelo termodinâmico é o livro de Hemptinne et al., 2012 (p. 216). Os autores afirmam que, para aplicações práticas, a equação

de estado PC-SAFT é a mais usada entre a família de equações SAFT por sua capacidade de representar a pressão de vapor dos n-alcenos.

Além disso, a dissertação de Danilo Pereira de Carvalho (2016) reforça o uso dessa mesma equação de estado para modelagem de sistemas envolvendo correntes de gás natural. O trabalho de Danilo estuda o equilíbrio de fases em sistemas com altas concentrações de CO₂ e traços de água, tendo em vista a mesma problemática com relação aos altos teores de dióxido de carbono no gás natural associado encontrado no pré-sal. Após ajuste dos parâmetros do modelo PC-SAFT, ele avaliou os resultados gerados pela equação de estado com dados experimentais de 11 misturas gasosas diferentes disponíveis na literatura com composições próximas das encontradas no pré-sal brasileiro. Os resultados encontrados foram satisfatórios com desvios absolutos menores que 10%, mostrando que o modelo PC-SAFT foi adequado para a modelagem dessas misturas.

Apesar de não avaliar sistemas contendo o solvente utilizado nesse trabalho (carbonato de propileno), a dissertação de Danilo ajuda na escolha do modelo termodinâmico PC-SAFT para a simulação de interesse por estudar sistemas com composições próximas às encontradas no pré-sal.

4.2.3.1 *Copolymer* PC-SAFT

O modelo termodinâmico *Copolymer Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory* ou, na sua forma abreviada, *Copolymer* PC-SAFT, é uma versão mais completa do modelo PC-SAFT, proposto por Gross e Sadowski (2001, 2002a, 2002b), que, por sua vez é uma modificação do modelo SAFT de Chapman et al. (1990).

A teoria estatística dos fluidos associativos, SAFT, foi desenvolvida por Chapman et al. (1990) utilizando os princípios da termodinâmica estatística e tendo como base a teoria da perturbação termodinâmica de primeira ordem de Wertheim (1984a, 1984b, 1986). Estendendo a teoria de Wertheim para misturas, Chapman et al. (1990) desenvolveram um modelo capaz de prever com maior precisão as propriedades termodinâmicas tanto da fase líquida quanto da fase gasosa ou vapor em sistemas mais complexos.

O modelo leva em conta a não esfericidade das moléculas ao considerá-las formadas por uma cadeia de segmentos esféricos ligados tangencialmente e livremente. Ou seja, enquanto nos outros modelos, as moléculas são consideradas esféricas, no modelo SAFT essa consideração é feita para os segmentos que formam as moléculas. Isso permite que o modelo considere os efeitos de tamanho e forma da molécula.

A equação de estado SAFT foi escrita em termos da energia livre de Helmholtz residual, a^{res} , e sua forma generalizada está apresentada na equação (4-32).

$$\psi = \psi^{hc} + \psi^{assoc} \quad (4-32)$$

em que a função ψ é definida por:

$$\psi = \frac{a^{res}}{RT} = \int_0^{\bar{\rho}} (Z_m - 1) \frac{d\bar{\rho}}{\bar{\rho}} \quad (4-33)$$

Vale lembrar que as propriedades residuais são iguais à diferença entre o valor da propriedade da mistura real e o valor da propriedade na condição de gás ideal na mesma temperatura, pressão e composição que a mistura real. Assim, para a energia livre de Helmholtz tem-se a definição apresentada na equação (4-34).

$$a^{res} = a(T, \bar{\rho}, x_i, \dots) - a^{ig}(T, \bar{\rho}, x_i, \dots) \quad (4-34)$$

Na equação (4-32), cada um dos termos representa uma contribuição para a força intermolecular total envolvida, que pode ser dividida em dois tipos de contribuições: aquelas devidas a forças repulsivas e aquelas devidas a forças atrativas.

$$\psi = \psi^{forças\ repulsivas} + \psi^{forças\ atrativas} \quad (4-35)$$

Nesse modelo, as forças repulsivas são totalmente representadas pela contribuição da cadeia molecular rígida, ψ^{hc} , enquanto as forças atrativas são representadas pelas interações de associação entre as moléculas, ψ^{assoc} .

Ao longo dos anos, foram efetuadas várias modificações e melhorias teóricas para o modelo SAFT. Uma dessas modificações foi a proposta por Huang e Radosz (1990), que aplicaram o termo de dispersão desenvolvido por Chen e Kreglewski (1977) no modelo SAFT, introduzindo, assim, no modelo, uma terceira parcela para representar as interações de dispersão, como mostrado na equação (4-36). Da maneira como desenvolvido por Huang e Radosz (1990), esse termo de dispersão não contabilizava a forma não-esférica das moléculas e, assim, ele representa a interação entre segmentos esféricos.

$$\psi = \psi^{hc} + \psi^{assoc} + \psi^{disp} \quad (4-36)$$

Em 2001, Gross e Sadowski modificaram o termo referente às interações dispersivas, ψ^{disp} , por meio da aplicação e adaptação da teoria da perturbação de Barker e Henderson (1967a, 1967b). As interações atrativas de dispersão foram, então, modeladas com base em uma molécula não-esférica formada por segmentos esféricos, ao contrário do termo de dispersão proposto por Huang e Radosz que, como mencionado anteriormente, considerava as interações entre os segmentos esféricos. Isso significa que Gross e Sadowski, ao considerarem esse modelo molecular, passaram a contabilizar na equação de estado a influência da estrutura da molécula (tamanho e forma) nas interações dispersivas, ou seja, a interação entre as cadeias de segmentos (GROSS; SADOWSKI, 2001; TAN; ADIDHARMA; RADOSZ, 2008).

Por considerar a molécula formada por uma cadeia de segmentos como referência na aplicação da teoria da perturbação, o modelo de Gross e Sadowski recebeu o nome de *Perturbed Chain-SAFT* (PC-SAFT). Os termos referentes à cadeia rígida, ψ^{hc} , e o termo de associação, ψ^{assoc} , foram considerados da mesma maneira que os encontrados nas equações SAFT desenvolvidas anteriormente (GROSS; SADOWSKI, 2001).

Várias outras modificações foram feitas ao modelo SAFT como, por exemplo, a adição de um termo relativo à polaridade das moléculas do sistema como forma de contabilizar os efeitos das interações dipolo-dipolo. É possível encontrar maiores informações sobre o desenvolvimento da família de equações de estado SAFT nos artigos de revisão de Müller e Gubbins (2001), Economou (2002) e Tan, Adidharma e Radosz (2008).

Como nesse trabalho foi utilizado o simulador *Aspen Plus*® versão 8.6 para a simulação do processo, o foco será dado ao modelo *Copolymer* PC-SAFT da maneira como implementado nesse simulador de processos.

Conforme descrito no *help* do próprio *software* (em *Aspen Plus Reference* | *Physical Property Methods and Models* | *Physical Property Models* | *Thermodynamic Property Models* | *Equation of State Models* | *PC-SAFT* | *Copolymer PC-SAFT EOS Model*), o modelo *Copolymer* PC-SAFT inclui quatro contribuições à força intermolecular total, como mostrado na equação (4-37). O modelo se baseia na teoria da perturbação e usa como referência o mesmo modelo molecular que o modelo PC-SAFT de Gross e Sadowski, ou seja, moléculas formadas por uma cadeia de segmentos esféricos rígidos.

$$\psi = \psi^{hc} + \psi^{disp} + \psi^{assoc} + \psi^{polar} \quad (4-37)$$

As forças repulsivas são representadas pela contribuição da cadeia molecular rígida, ψ^{hc} , como no modelo SAFT. As forças atrativas, por outro lado, são divididas em contribuições referentes às interações de associação entre as moléculas, ψ^{assoc} , interações de dispersão, ψ^{disp} , e interações devido à polaridade, ψ^{polar} . O modelo não utiliza regras de mistura para o cálculo dos parâmetros do copolímero a partir dos parâmetros dos seus segmentos.

No APÊNDICE A, são apresentadas as equações para o cálculo de cada uma das parcelas consideradas no modelo *Copolymer* PC-SAFT. Dentro do simulador, o modelo é escolhido sob o nome de PC-SAFT em *Properties* | *Methods* | *Specifications*.

Com base nas equações apresentadas no APÊNDICE A, tem-se que para os compostos não-associativos, ou seja, aqueles que não possuem sítios de associação, três parâmetros referentes aos componentes puros são necessários para a modelagem por meio do modelo PC-SAFT. Esses parâmetros são: o diâmetro do segmento σ , em Angstroms (Å), e a energia de

segmento ε/k_B . O terceiro parâmetro corresponde ao número de segmentos m , caso se trate de um solvente, ou da razão de segmentos r , caso seja um componente.

Para os compostos com associação, são necessários ainda mais dois parâmetros: a energia de associação, ε^{AB}/k_B , e o volume efetivo de associação, κ^{AB} . Finalmente, para as espécies polares, são necessárias as definições do dipolo de momento μ , em Debye (D), e da fração de dipolo do segmento, x_p . Todos esses parâmetros unitários estão apresentados na Tabela 4-2 juntamente com a nomenclatura utilizada no *software Aspen Plus®*.

Tabela 4-2 - Parâmetros unitários que devem ser especificados para a modelagem utilizando a equação de estado PC-SAFT e sua nomenclatura no simulador.

| Parâmetro unitário | Símbolo | | Descrição | Unidade |
|--------------------|------------------------|--|------------------------------|---------------|
| PCSFTV | σ_{PCS} | Espécies não-associativas – solvente ou segmento | Diâmetro do segmento | Angstroms (Å) |
| PCSFTU | ε/k_B | Espécies não-associativas – solvente ou segmento | Energia de dispersão | Temperatura |
| PCSFTM | m_{PCS} | Espécies não-associativas – solvente | Número de segmentos | - |
| PCSFTR | r_{PCS} | Espécies não-associativas – segmento | Razão de segmentos | - |
| PCSFAU | ε^{AB}/k_B | Espécies associativas | Energia de associação | Temperatura |
| PCSFAV | κ^{AB} | Espécies associativas | Volume efetivo de associação | - |
| PCSFMU | μ_{PCS} | Espécies polares | Momento de dipolo | Debye (D) |
| PCSFXP | x_p | Espécies polares | Fração de dipolo do segmento | - |

Além dos parâmetros unitários (componentes puros), devem ser especificados os parâmetros de interação binária $k_{i\alpha,j\beta}$, conforme mostrado na equação (4-38). Esse parâmetro deve ser especificado para cada par solvente-solvente, solvente-segmento e segmento-segmento.

$$k_{i\alpha,j\beta} = a_{i\alpha,j\beta} + \frac{b_{i\alpha,j\beta}}{T_r} + c_{i\alpha,j\beta} \ln T_r + d_{i\alpha,j\beta} T_r + e_{i\alpha,j\beta} T_r^2 \quad (4-38)$$

em que

$$T_r = \frac{T}{T_{ref}} \quad (4-39)$$

A Tabela 4-3 mostra a nomenclatura utilizada no simulador e os respectivos valores padrão adotados quando o usuário não define valores para os parâmetros binários.

Tabela 4-3: Nomenclatura utilizada na definição do parâmetro de interação binária e respectivos valores padrão adotados.

| Parâmetro binário | Símbolo | Valor padrão | Unidade |
|-------------------|----------------------|--------------|-------------|
| PCSKIJ/1 | $a_{i\alpha,j\beta}$ | 0 | - |
| PCSKIJ/2 | $b_{i\alpha,j\beta}$ | 0 | - |
| PCSKIJ/3 | $c_{i\alpha,j\beta}$ | 0 | - |
| PCSKIJ/4 | $d_{i\alpha,j\beta}$ | 0 | - |
| PCSKIJ/5 | $e_{i\alpha,j\beta}$ | 0 | - |
| PCSKIJ/6 | T_{ref} | 298,15 | Temperatura |

Nesse trabalho de mestrado, os parâmetros unitários para todos os componentes envolvidos na simulação foram obtidos nas bases de dados do próprio simulador (DB-PC-SAFT), conforme mostrado na Tabela 4-4.

Tabela 4-4: Parâmetros unitários obtidos na base de dados DB-PC-SAFT, disponível no próprio simulador de processos *Aspen Plus*®.

| Parâmetro unitário | Unidade | PC | CO ₂ | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | nC ₄ H ₁₀ |
|--------------------|---------|---------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| PCSFTM | - | 4,5355 | 2,5692 | 1 | 1,6069 | 2,002 | 2,3316 |
| PCSFTV | - | 2,9698 | 2,5637 | 3,7039 | 3,5206 | 3,6184 | 3,7086 |
| PCSFTU | °C | -43,41 | -121,05 | -123,12 | -81,73 | -65,04 | -50,27 |
| PCSFAU | °C | 1495,45 | -273,15 | -273,15 | -273,15 | -273,15 | -273,15 |
| PCSFAV | - | 2,49454 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PCSFMU | - | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| PCSFXP | - | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

A validação desses parâmetros foi feita por meio da comparação dos dados de pressão de vapor e densidade do líquido gerados pelo simulador *Aspen Plus*® usando os parâmetros unitários da Tabela 4-4 com os dados experimentais encontrados nas referências citadas na Tabela 4-5.

Tabela 4-5: Referências encontradas na literatura com dados experimentais de pressão de vapor e densidade do líquido para validação dos parâmetros unitários.

| Componente | Pressão de Vapor | Densidade do líquido |
|---------------------------------|--|---|
| PC | Chernyak; Clements, 2004 Mathuni; Kim; Park, 2011 Verevkin et al., 2008 | Ivanov; Lebedeva, 2011 Pires et al., 2013 Vraneš et al., 2014 |
| CO ₂ | Jonasson; Persson; Fredenslund, 1995 Kim; Kim, 2005 Saleh; Wendland, 2005 | Duschek; Kleinrahm; Wagner, 1990 Saleh; Wendland, 2005 |
| CH ₄ | Wagner; Reuck, 1996 Han et al., 2012 Han et al., 2012b | Kleinrahm; Wagner, 1986 |
| C ₂ H ₆ | Funke; Kleinrahm; Wagner, 2002 | Funke; Kleinrahm; Wagner, 2002 |
| C ₃ H ₈ | Glos; Kleinrahm; Wagner, 2004 Lim et al., 2006 Miyamoto; Uematsu, 2006 McLinden, 2009 | Glos; Kleinrahm; Wagner, 2004 Kayukawa et al., 2005 |
| nC ₄ H ₁₀ | Glos; Kleinrahm; Wagner, 2004 Miyamoto; Uematsu, 2007 Seong et al., 2008 | Glos; Kleinrahm; Wagner, 2004 Kayukawa et al., 2005 Miyamoto; Uematsu, 2007 |

Com relação aos parâmetros binários, os únicos já disponíveis no simulador são os referentes aos pares CO_2/CH_4 , CO_2/C_3H_8 , CO_2/nC_4H_{10} , CH_4/nC_4H_{10} , C_3H_8/nC_4H_{10} , conforme apresentado na Tabela 4-6. Sendo assim, foi necessário efetuar regressão para a obtenção dos parâmetros binários referentes às interações entre o solvente PC e os demais componentes do sistema. As regressões foram efetuadas no próprio software *Aspen Plus*® (modo *Regression*), utilizando-se dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (ELV). As regressões foram efetuadas utilizando-se como função objetivo a máxima verossimilhança (*Maximum likelihood method*), o algoritmo de Britt-Luecke e o método de inicialização Deming.

Tabela 4-6: Parâmetros binários disponíveis nas bases de dados do *Aspen Plus*®.

| Componente <i>i</i> | CO ₂ | CO ₂ | CO ₂ | CH ₄ | C ₃ H ₈ |
|---------------------|-----------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Componente <i>j</i> | CH ₄ | C ₃ H ₈ | nC ₄ H ₁₀ | nC ₄ H ₁₀ | nC ₄ H ₁₀ |
| Unidade Temperatura | °C | °C | °C | °C | °C |
| Fonte | APV90 PC-SAFT | APV90 PC-SAFT | APV90 PC-SAFT | APV90 PC-SAFT | APV90 PC-SAFT |

| | | | | | |
|------|-------|-------|------|-------|-------|
| AIJ | 0,065 | 0,109 | 0,12 | 0,022 | 0,003 |
| BIJ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| CIJ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| DIJ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| EIJ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| TREF | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 |

Entretanto, só foram encontrados disponíveis na literatura dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para os pares PC/CO₂ e PC/CH₄, conforme apresentado na Tabela 4-7. Dessa maneira, foi possível obter valores somente para os parâmetros binários desses pares. Os parâmetros referentes às interações entre o solvente PC e os demais hidrocarbonetos (C2, C3 e C4) foram, então, considerados zero.

Tabela 4-7: Referências encontradas na literatura com dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para os pares PC/CO₂ e PC/CH₄.

| Pares | Referências |
|--------------------|--|
| PC/CH ₄ | Jou; Mather; Schmidt, 2015 |
| PC/CO ₂ | Mantor et al., 1982 Williams; Mas; Rubin, 2002 Hongling et al., 2011 |

4.3 Modelagem de uma coluna *HiGee* no software *Aspen Plus*®

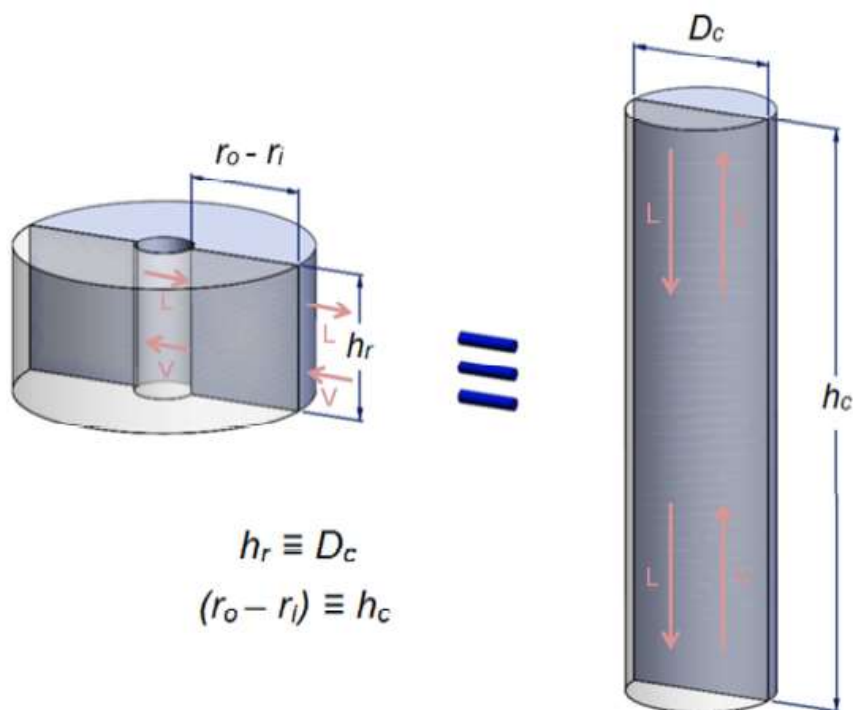
De forma a viabilizar a simulação de uma coluna com leito recheado rotativo (*HiGee*) no simulador comercial *Aspen Plus*®, foi necessário adaptar o módulo RADFRAC já existente no simulador, uma vez que não existe, nos simuladores comerciais disponíveis atualmente, um módulo específico que permita a simulação direta de uma coluna *HiGee*.

O módulo RADFRAC utilizado permite a simulação de colunas convencionais de destilação e absorção, sejam elas de pratos ou recheio. Para a simulação da coluna com leito rotativo, utilizou-se a analogia geométrica sugerida por Prada (2012), em que a distância radial do rotor da coluna *HiGee* (diferença entre o raio externo R_e e o interno R_i) corresponde à altura da coluna convencional e a altura axial do leito rotativo h_r corresponde ao diâmetro da coluna convencional, como ilustrado na Figura 4-3.

Essa analogia é explicada pelo fato de que tanto a distância radial do rotor quanto a altura da coluna convencional representam a distância de contato em contracorrente das fases líquida e vapor. Por sua vez, a altura do leito rotativo e o diâmetro da coluna convencional estão

relacionados à capacidade da coluna, ou seja, representam a área transversal ao escoamento das fases.

Figura 4-3: Analogia geométrica entre uma coluna convencional e uma coluna com leito rotativo.



Fonte: (PRADA, 2012)

No *Aspen Plus*[®], o bloco RADFRAC pode ser calculado através do modelo de equilíbrio ou do modelo de não equilíbrio, também conhecido como modelo baseado nas taxas de transferência (*Rate-Based*). A escolha do modelo de cálculo *Rate-Based*, que foi utilizado nesse trabalho, permite a inserção de sub-rotinas para correlações do coeficiente de transferência de massa, coeficiente de transferência de calor, área interfacial, queda de pressão e *holdup* de líquido. Sendo assim, para a simulação da coluna com leito recheado rotativo, basta escrever sub-rotinas em Fortran para as correlações que devem ser consideradas no cálculo e, então, indicá-las para o simulador de processos. O passo a passo para o estabelecimento das sub-rotinas no *Aspen Plus*[®] está mostrado no APÊNDICE B.

4.3.1 Sub-rotina para os coeficientes de transferência de massa

De acordo com o *help* do simulador em *Calculation Methods*, a fim de reduzir a complexidade dos cálculos e o esforço computacional, os coeficientes de transferência de massa são escritos da seguinte forma:

$$k_{i,j,k} = k_j^0 * D_{i,j,k}^{\alpha_j} \quad (4-40)$$

Na equação (4-40), i e k representam os componentes, j representa o estágio, $k_{i,j,k}$ é o coeficiente binário de transferência de massa em $kmol/s$, k_j^0 é uma constante dependente da vazão, temperatura, composição e outras propriedades para cada estágio j , $D_{i,j,k}$ é a difusividade binária e α_j é outra constante por estágio j .

Dessa maneira, k_j^0 e α_j são as variáveis independentes (uma por estágio j) e que devem ser fornecidas através da sub-rotina em Fortran personalizada pelo usuário, ou seja, são os valores de saída da sub-rotina. Essas variáveis são conhecidas dentro do código do simulador como PREK e EXPKD, respectivamente. A partir desses valores, o simulador obtém o coeficiente binário de transferência de massa (BINMTP), em $kmol/s$, através da equação (4-41) (ASPEN TECHNOLOGY, 2013):

$$BINMTP = PREK * DIFFUSIVITY^{EXPKD} \quad (4-41)$$

Ressalta-se que o coeficiente binário de transferência de massa (BINMTP) calculado já possui a densidade molar $\bar{\rho}$ ($\frac{kmol}{m^3}$) e a área interfacial a_j^I (m^2) incluídos, ou seja,

$$BINMTP = k_{i,k,j}(kmol/s) = \bar{\rho} * a_j^I * k_{i,k,j}(m/s) \quad (4-42)$$

em que:

$$a_j^I = a * Vol_j \quad (4-43)$$

$$Vol_j = A_{T,j} * \Delta R_j = 2\pi * R_{x,j} * h_r * \left(\frac{R_e - R_i}{n}\right) \quad (4-44)$$

Nessas equações, a é a área interfacial específica (m^2/m^3), Vol_j é o volume do estágio (m^3), $A_{T,j}$ é a área transversal ao escoamento (m^2) no centro de um estágio, ΔR_j é a distância radial equivalente a um estágio (m), $R_{x,j}$ é o raio no centro de um estágio (m) e n é o número de estágios, que para o modo *Rate-Based* corresponde à discretização do recheio na direção radial da RPB. Destaca-se que, em uma coluna RPB, a área transversal ao escoamento varia com a posição radial e, por isso, ela foi calculada na sub-rotina escrita em Fortran para cada estágio (entendido como uma “fatia” da seção de recheio), de forma a considerar a variação nos fluxos de líquido e gás ao longo da coluna.

Conhecendo-se essas equações, é necessário reescrever as correlações para os coeficientes de transferência de massa encontradas na literatura, de maneira que elas estejam na mesma forma e unidades que a utilizada pelo simulador.

Nesse trabalho de mestrado, foram utilizadas as correlações para os coeficientes de transferência de massa das fases líquida e vapor adaptadas dos trabalhos de Chen et al. (2006) e Chen (2011), conforme apresentado na Tabela 4-8 a seguir.

Tabela 4-8: Correlações de transferência de massa das fases líquida e vapor a serem utilizadas na simulação via *Aspen Plus*®.

| Correlações | Referências | |
|--|----------------------------------|--|
| Coeficiente de transferência de massa do líquido | Chen et al., 2006 | |
| $\frac{k_L a d_p}{D_L a_t} \left(1 - 0,93 \frac{V_o}{V_t} - 1,13 \frac{V_i}{V_t}\right) = 0,35 S_{c_L}^{0,5} Re_L^{0,17} Gr_L^{0,3} We_L^{0,3} \left(\frac{a_t}{a_{p'}}\right)^{-0,5} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_w}\right)^{0,14}$ | | |
| Coeficiente de transferência de massa do vapor (gás) | Chen, 2011 | |
| $\frac{k_G a}{D_G a_t^2} \left(1 - 0,9 \frac{V_o}{V_t}\right) = 0,023 Re_G^{1,13} Re_L^{0,14} Gr_G^{0,31} We_L^{0,07} \left(\frac{a_t}{a_{p'}}\right)^{1,4}$ | | |
| Números adimensionais | | |
| $Re_G = \frac{J_G}{a_t \mu_G}$ | $Gr_G = \frac{d_p^3 g_c}{v_G^2}$ | $We_L = \frac{J_L^2}{\rho_L a_t \sigma}$ |
| $Re_L = \frac{J_L}{a_t \mu_L}$ | $Gr_L = \frac{d_p^3 g_c}{v_L^2}$ | $S_{c_L} = \frac{v_L}{D_L}$ |

O número de Schmidt (S_{c_L}) é dependente da difusividade e, assim, de forma a isolar a difusividade e adequar a correlação à forma que é utilizada pelo simulador, equação (4-40), foi necessário substituí-lo na correlação para o coeficiente de transferência de massa da fase líquida, como apresentado na equação (4-45).

$$\begin{aligned} & k_L a \\ &= \frac{a_t}{d_p} \left(1 - 0,93 \frac{V_o}{V_t} - 1,13 \frac{V_i}{V_t}\right)^{-1} 0,35 \left(\frac{v_L}{D_L}\right)^{0,5} Re_L^{0,17} Gr_L^{0,3} We_L^{0,3} \left(\frac{a_t}{a_{p'}}\right)^{-0,5} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_w}\right)^{0,14} D_L \end{aligned} \quad (4-45)$$

Simplificando-se a equação acima, encontramos:

$$\begin{aligned} & k_L a (1/s) \\ &= \frac{a_t}{d_p} \left(1 - 0,93 \frac{V_o}{V_t} - 1,13 \frac{V_i}{V_t}\right)^{-1} 0,35 v_L^{0,5} Re_L^{0,17} Gr_L^{0,3} We_L^{0,3} \left(\frac{a_t}{a_{p'}}\right)^{-0,5} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_w}\right)^{0,14} D_L^{0,5} \end{aligned} \quad (4-46)$$

Como dito anteriormente, a saída da sub-rotina deve ser o coeficiente binário de transferência de massa na unidade de $kmol/s$. Assim, deve-se multiplicar a equação (4-46) pelo volume de um estágio j e pela densidade do fluido, conforme mostrado nas equações (4-47) e (4-48).

$$k_L a(kmol/s) = k_L a(1/s) * Volume(m^3) * densidade\ molar(kmol/m^3) \quad (4-47)$$

$$k_L a(kmol/s) = k_L a(1/s) * \left(2\pi R_x h_r * \left(\frac{R_e - R_i}{n} \right) \right) * \bar{\rho}_L \quad (4-48)$$

Essas transformações resultam na equação (4-49).

$$\begin{aligned} k_L a(kmol/s) &= BINMTP \\ &= \frac{a_t}{d_p} \left(1 - 0,93 \frac{V_o}{V_t} \right. \\ &\quad \left. - 1,13 \frac{V_i}{V_t} \right)^{-1} 0,35 v_L^{0,5} Re_L^{0,17} Gr_L^{0,3} We_L^{0,3} \left(\frac{a_t}{a_{p'}} \right)^{-0,5} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_w} \right)^{0,14} D_L^{0,5} \\ &\quad * \left(2\pi R_x h_p * \left(\frac{R_e - R_i}{n} \right) \right) * \rho_L \end{aligned} \quad (4-49)$$

Comparando-se a equação (4-49) com a equação (4-41), obtém-se que, para o coeficiente de transferência de massa da fase líquida, a saída de sub-rotina é dada por:

$$\begin{aligned} PREK \\ &= \frac{a_t}{d_p} \left(1 - 0,93 \frac{V_o}{V_t} \right. \\ &\quad \left. - 1,13 \frac{V_i}{V_t} \right)^{-1} 0,35 v_L^{0,5} Re_L^{0,17} Gr_L^{0,3} We_L^{0,3} \left(\frac{a_t}{a_{p'}} \right)^{-0,5} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_w} \right)^{0,14} \\ &\quad * \left(2\pi R_x h_p * \left(\frac{R_e - R_i}{n} \right) \right) * \rho_L \end{aligned} \quad (4-50)$$

$$EXPKD = 0,5 \quad (4-51)$$

Por outro lado, para o coeficiente de transferência de massa da fase vapor, fazendo-se as devidas manipulações matemáticas como feito para a fase líquida, obtém-se:

$$\begin{aligned} k_G a(1/s) &= a_t^2 \left(1 \right. \\ &\quad \left. - 0,9 \frac{V_o}{V_t} \right)^{-1} 0,023 Re_G^{1,13} Re_L^{0,14} Gr_G^{0,31} We_L^{0,07} \left(\frac{a_t}{a_{p'}} \right)^{1,4} D_G \end{aligned} \quad (4-52)$$

$$k_G a (kmol/s) = a_t^2 \left(1 - 0,9 \frac{V_o}{V_t} \right)^{-1} 0,023 Re_G^{1,13} Re_L^{0,14} Gr_G^{0,31} We_L^{0,07} \left(\frac{a_t}{a_{p'}} \right)^{1,4} D_G * \left(2\pi R_x h_p * \left(\frac{R_e - R_i}{n} \right) \right) * \rho_G \quad (4-53)$$

$$PREK = a_t^2 \left(1 - 0,9 \frac{V_o}{V_t} \right)^{-1} 0,023 Re_G^{1,13} Re_L^{0,14} Gr_G^{0,31} We_L^{0,07} \left(\frac{a_t}{a_{p'}} \right)^{1,4} * \left(2\pi R_x h_p * \left(\frac{R_e - R_i}{n} \right) \right) * \rho_G \quad (4-54)$$

$$EXPKD = 1 \quad (4-55)$$

No APÊNDICE C, encontra-se o código escrito no Microsoft Visual Studio Community 2015 para a sub-rotina que calcula os coeficientes de transferência de massa. Esse código foi escrito com base no trabalho de PRADA (2012).

4.3.2 Sub-rotina para o coeficiente de transferência de calor

O coeficiente de transferência de calor, h_j , é calculado no *software Aspen Plus®* da seguinte maneira:

$$h_j = h_j^0 * \bar{k}_j^{\alpha_j} * \bar{D}_j^{\beta_j} \quad (4-56)$$

em que h_j é o coeficiente de transferência de calor, em $J/(s * K)$, \bar{k}_j é o coeficiente de transferência de massa médio, em $kmol/s$, \bar{D}_j é a difusividade média, em m^2/s , e h_j^0 , α_j e β_j são constantes por estágio j .

Essa equação pode ser reescrita de forma a se utilizar a notação adotada no código do simulador, o que dá origem a:

$$HTCOEF = PREH * BINMTP^{EXPHK} * DIFFUSIVITY^{EXPHD} \quad (4-57)$$

Como no caso do coeficiente de transferência de massa, vale também ressaltar que o coeficiente de transferência de calor ($HTCOEF$) calculado pelo *software* já possui a área interfacial a_j^I (m^2) incluída (ASPEN TECHNOLOGY, 2013), ou seja,

$$HTCOEF = h_j \left(\frac{J}{s * K} \right) = a_j^I * h_j \left(\frac{J}{m^2 * s * K} \right) \quad (4-58)$$

Dentro desse contexto, *PREH*, *EXPHK* e *EXPHD* são as variáveis que devem ser fornecidas para o simulador através da sub-rotina em Fortran.

Nesse trabalho de mestrado foi utilizada a analogia de Chilton-Colburn para a determinação dos coeficientes de transferência de calor das fases líquida e vapor. Como essa sub-rotina já vem implementada no *software*, não foi necessário desenvolvê-la. Bastou selecionar *Chilton and Colburn* na aba *Correlations* em *Sizing and Rating* | *Packing Rating* | *Rate-based*.

A seguir são apresentadas as equações utilizadas pelo simulador, disponíveis em *Chilton and Colburn Method Details* no *help* do programa.

Analogia de Chilton-Colburn

$$St_H * Pr^{\frac{2}{3}} = St * Sc^{\frac{2}{3}} \quad (4-59)$$

Substituindo-se as expressões para o número de Stanton para a transferência de calor St_H , para o número de Prandtl, Pr , para o número de Stanton, St , e para o número de Schmidt, Sc , obtêm-se:

$$\left(\frac{h}{\bar{\rho} * C_p * \bar{u}} \right) * \left(\frac{C_p * \mu}{MM * \lambda} \right)^{2/3} = \left(\frac{\bar{k}}{\bar{u}} \right) * \left(\frac{\mu}{MM * \bar{\rho} * \bar{D}} \right)^{2/3} \quad (4-60)$$

$$h = \bar{k} * \bar{\rho} * C_p * \left(\frac{\lambda}{\bar{\rho} * C_p * \bar{D}} \right)^{2/3} \quad (4-61)$$

$$h = \bar{\rho} * C_p * \left(\frac{\lambda}{\bar{\rho} * C_p} \right)^{2/3} * \bar{k}^1 * \bar{D}^{-2/3} \quad (4-62)$$

em que $\bar{\rho}$ é a densidade molar em $kmol/m^3$, C_p é a capacidade calorífica específica molar em $J/kmol K$, λ é a condutividade térmica em $W/m K$, \bar{k} é o coeficiente de transferência de massa médio em m/s e \bar{D} é a difusividade média em m^2/s .

Nessa equação, a unidade do coeficiente de transferência de calor, h , é $W/m^2 * K$ ou seja,

$$h \left(\frac{W}{m^2 * K} \right) = \bar{\rho} * C_p * \left(\frac{\lambda}{\bar{\rho} * C_p} \right)^{2/3} * \bar{k}^1 * \bar{D}^{-2/3} \quad (4-63)$$

Como o simulador calcula *HTCOEF* em W/K , essa equação deve ser multiplicada por a^I , a área interfacial para transferência de massa, em m^2

$$h \left(\frac{W}{K} \right) = \left(\bar{\rho} * C_p * \left(\frac{\lambda}{\bar{\rho} * C_p} \right)^{2/3} * \bar{k}^1 * \bar{D}^{-2/3} \right) * a^I \quad (4-64)$$

e quando rearranjada, fornece:

$$h \left(\frac{W}{K} \right) = C_p * \left(\frac{\lambda}{\bar{\rho} * C_p} \right)^{2/3} * \bar{D}^{-2/3} * \bar{k}^1 * a^l * \bar{\rho} \quad (4-65)$$

em que $\bar{k}^1 * a^l * \bar{\rho}$ é o coeficiente de transferência de massa, em kmol/s.

Comparando-se a equação (4-65) com as equações (4-56) e (4-57), tem-se que

$$PREH = C_p * \left(\frac{\lambda}{\bar{\rho} * C_p} \right)^{2/3} \quad (4-66)$$

$$EXPHK = 1 \quad (4-67)$$

$$EXPHD = -2/3 \quad (4-68)$$

de forma que o valor calculado para o coeficiente de transferência de calor (*HTCOEF*) tenha unidades de W/K. A equação (4-65) é aplicada tanto para a fase líquida quanto para a vapor em cada estágio *j*.

Além disso, no cálculo do coeficiente de transferência de calor, a difusividade média por estágio e o coeficiente de transferência de massa médio por estágio são encontrados por meio das equações (4-69) e (4-70) a seguir.

Difusividade média

$$\bar{D}_j = \frac{\sum_{i=1}^{C-1} \sum_{k=i+1}^C (x_{i,j} + \delta)(x_{k,j} + \delta) * D_{i,k,j}}{\sum_{i=1}^{C-1} \sum_{k=i+1}^C (x_{i,j} + \delta)(x_{k,j} + \delta)} \quad (4-69)$$

Coeficiente de transferência de massa médio

$$\bar{k}_j = \frac{\sum_{i=1}^{C-1} \sum_{k=i+1}^C (x_{i,j} + \delta)(x_{k,j} + \delta) * k_{i,k,j}}{\sum_{i=1}^{C-1} \sum_{k=i+1}^C (x_{i,j} + \delta)(x_{k,j} + \delta)} \quad (4-70)$$

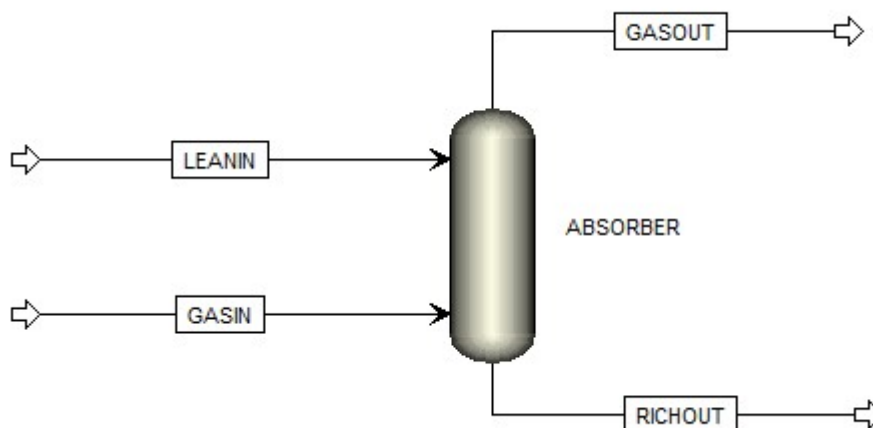
Nas equações acima, C é número de componentes do sistema e δ é o parâmetro de média de Chilton-Colburn que é especificado na aba *Specifications* em *Rate-Based Modeling* | *Rate-Based Setup* e cujo valor padrão é 0,0001.

4.4 Simulação da RPB para absorção física de CO₂

A simulação base da coluna *HiGee* foi desenvolvida para a absorção de CO₂ da corrente de gás natural especificada no item 4.1 com uma vazão de 5.000 kmol/h. O fluxograma do processo, retirado do *flowsheet* do simulador, é apresentado na Figura 4-4. Nessa figura, GASIN representa a corrente de gás a ser tratada, que possui as especificações da Tabela 4-1 do item 4.1, GASOUT representa a corrente de gás tratado, cuja concentração de CO₂ em base molar

que se deseja obter é de 0,03, LEANIN é a corrente de solvente e RICHOUT é a corrente de solvente enriquecida com CO₂.

Figura 4-4: Fluxograma do processo de absorção de CO₂, retirado do simulador comercial *Aspen Plus*®.



Para o tratamento do gás, considerou-se o solvente entrando na coluna com as especificações apresentadas na Tabela 4-9: Especificações do solvente utilizado para tratamento da corrente hipotética de gás natural. Tabela 4-9. O solvente não foi considerado puro porque sabe-se que desse tipo de processo, após a etapa de absorção, existe sempre uma etapa de dessorção na qual o solvente é recuperado. Esse solvente recuperado é, então, reciclado para a primeira coluna. Como a etapa de dessorção não é 100% eficiente, o solvente reciclado normalmente retorna com uma certa quantidade de soluto. Nesse caso, não está sendo avaliada a etapa de recuperação do solvente e, assim, considerou-se que o solvente já possui 1% de CO₂ ao ser alimentado na coluna.

A temperatura do solvente foi escolhida arbitrariamente e sua vazão foi escolhida de modo a fornecer uma razão de solvente para gás (L/G) igual a 1. A pressão da corrente foi fixada em 70 bar, uma vez que essa foi a pressão de operação escolhida para a coluna com leito recheado rotativo.

Tabela 4-9: Especificações do solvente utilizado para tratamento da corrente hipotética de gás natural.

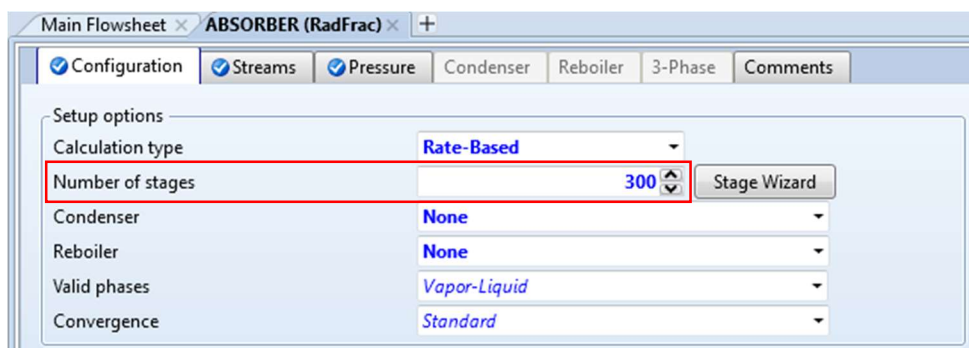
| | |
|-------------|--------------|
| Temperatura | 15 °C |
| Pressão | 70 bar |
| Vazão molar | 5.000 kmol/h |
| Composição | |

| | |
|-------------------------------------|-----|
| Carbonato de propileno, PC | 99% |
| Dióxido de carbono, CO ₂ | 1% |

Para a simulação da coluna *HiGee* no *Aspen Plus*®, deve ser preenchido no bloco RADFRAC do simulador o número de estágios a serem considerados na coluna, como mostrado na Figura 4-5. É de extrema importância o conhecimento de que quando o método de cálculo é especificado como *Rate-Based* para colunas recheadas (*Packed columns*), esse número de estágios está relacionado à discretização da seção de recheio de forma a se obter uma maior precisão nos dados de saída da simulação. Esse número não tem o significado físico de um prato ou estágio teórico. É um parâmetro matemático que representa o número de “fatias” nas quais a seção de recheio vai ser dividida para que os cálculos sejam efetuados.

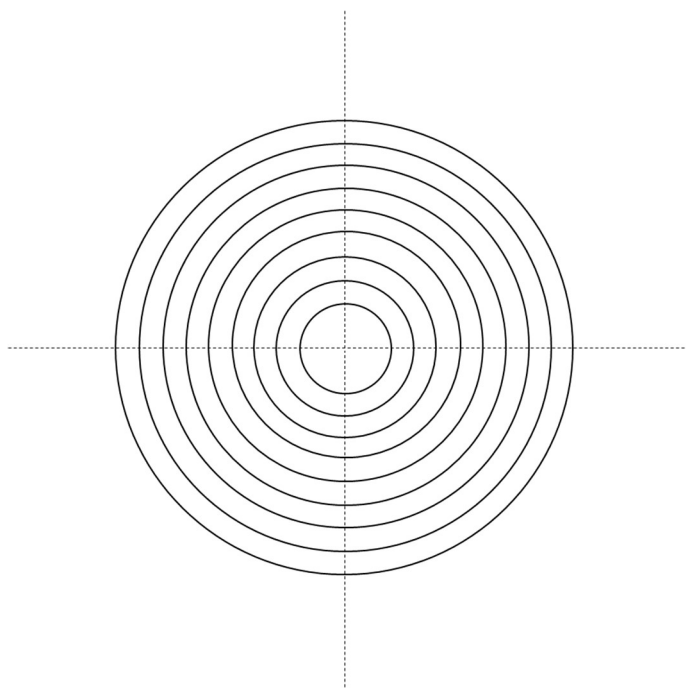
Esse tipo de discretização adotada pelo simulador está esquematizada na Figura 4-6 para uma coluna RPB. Observa-se que nesse caso, todos os elementos discretos (“fatias” do recheio) possuem igual comprimento radial. Dentro do simulador utilizado, cada uma dessas “fatias” equivale a um estágio na hora de configurar o bloco RADFRAC para a simulação de uma coluna recheada usando o método *Rate-Based*. O trabalho de Sudhoff (2015) chama a atenção para o elevado número de elementos discretos (equivalente ao número de estágios a ser utilizado para configuração da coluna no simulador) necessários para a simulação de uma coluna *HiGee* quando esse tipo de discretização do recheio (na qual cada elemento discreto tem igual comprimento radial) é utilizado.

Figura 4-5: Parâmetros a serem preenchidos para configuração do bloco RADFRAC para simulação de uma coluna de absorção no simulador *Aspen Plus*®. Destaque para a quantidade de estágios a ser considerada.



Fonte: autoria própria. Retirado do próprio *Aspen Plus*®.

Figura 4-6: Esquema da vista superior da seção recheada de uma coluna RPB evidenciando a discretização do recheio como adotada no simulador de processos *Aspen Plus*®.



Fonte: autoria própria.

De acordo com a seção *RadFrac Setup Configuration Sheet* (em *Simulation Environment Forms|Blocks|RadFrac|RadFrac Specifications|RadFrac Setup Forms*) no *help* do software *Aspen Plus*®, é necessário usar um número maior de estágios quando há grandes variações na composição ao longo do recheio. Entretanto, quanto maior o número de estágios, maior o problema a ser resolvido e, conseqüentemente, mais tempo será necessário para que a simulação encontre uma solução. Sendo assim, é importante encontrar um valor para o número de estágios de forma a se garantir uma boa discretização do recheio para um tempo razoável de simulação. Optou-se, então, por variar o número de estágios escolhido para a configuração do bloco RADFRAC no simulador, como forma de escolher aquele que pudesse garantir uma boa precisão nas respostas. O APÊNDICE B traz os resultados encontrados para essa avaliação.

A pressão no condensador foi fixada em 70 bar, e considerou-se a queda de pressão na coluna RPB constante e igual a zero. Essa consideração foi feita como forma de simplificação já que, como exposto na revisão bibliográfica, faltam equações disponíveis na literatura que sejam capazes de descrever a queda de pressão total numa coluna *HiGee*.

Para essa primeira simulação, foram considerados para os raios interno e externo os valores de 0,1 e 0,3 m, respectivamente. A altura axial da coluna foi fixada em 0,5 m e a velocidade de rotação em 1500 rpm uma vez que, de acordo com Agarwal et al., 2010, essa velocidade é considerada razoável para aplicações industriais.

As características do recheio foram escolhidas com base no artigo de Chen et al. (2006), que estudaram diferentes tipos de recheio em uma coluna RPB. Como está sendo utilizada na simulação a correlação de transferência de massa da fase líquida desenvolvida por esses autores, optou-se por escolher para a simulação base um dos recheios utilizados por eles. O recheio escolhido foi o *wire mesh* em aço inoxidável, uma vez que ele apresentou, no trabalho de Chen et al. (2006), os melhores resultados com relação à transferência de massa. Seus dados com relação à área superficial específica, porosidade e tensão superficial crítica são mostrados na Tabela 4-10. Ressalta-se que a tensão superficial crítica é definida dentro do simulador de acordo com o tipo de material escolhido para o recheio. Os valores padrão, em dyne/cm, do simulador são: 33 para materiais plásticos, 56 para carbono e 75 para outros tipos de recheio. O valor da tensão superficial crítica pode ser alterado na aba *Correlations* em *Packing Rating/Rate-Based* dentro do bloco RADFRAC para a coluna de absorção.

Tabela 4-10: Especificações do recheio utilizado na simulação base da coluna *HiGee*, extraídas do trabalho de Chen et al, 2006.

| <i>Stainless steel wire mesh</i> | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Área superficial específica | 825 m ² /m ³ |
| Porosidade | 0,95 |
| Tensão superficial crítica do recheio | 75×10 ⁻³ kg/s ² |

4.4.1 *Design Specifications*

O *software Aspen Plus*® a partir dos dados de entrada, de cada uma das correntes e dos blocos (operações unitárias), executa todos os módulos e obtém os resultados, os dados de saída. Isso significa que as informações “fluem” da entrada do processo para a saída.

Entretanto, algumas vezes, estamos interessados em fixar algum parâmetro da saída do processo e calcular o valor de algum parâmetro da entrada. Por exemplo, pode-se fixar a concentração de uma corrente de saída para se calcular a vazão de solvente requerida a ser alimentada na coluna. Quando isso acontece, deve-se lançar mão de um recurso do próprio simulador conhecido como *design specifications*, ou *design spec*. Nesse trabalho, foi necessário utilizar esse recurso como forma de viabilizar o projeto da coluna com leito recheado rotativo.

A *design spec* foi utilizada para obter a vazão de solvente necessária (dado de uma corrente de entrada) para uma fração molar fixa de CO₂ de 0,03 no gás tratado (dado de uma corrente de saída). Os limites inferior e superior da vazão de solvente foram estabelecidos de forma a fornecer uma razão L/G de 0,4 e 2, respectivamente.

4.4.2 Aspen Simulation Workbook

Aspen Simulation Workbook (ASW) é um *software* da AspenTech que vem instalado juntamente com o *Aspen Plus*® e faz a interface do simulador com o Microsoft Excel permitindo, assim, controlar a simulação através de uma planilha eletrônica. Isso significa que as variáveis de interesse podem ser alteradas através da planilha e que os resultados da simulação são automaticamente exportados para ela, sempre que uma nova simulação é executada. Dessa forma, além de poupar tempo e esforço, ele reduz as chances de erro humano ao copiar qualquer valor do simulador para o Excel.

Como nesse trabalho foram efetuadas várias simulações em sequência, optou-se por utilizar o ASW e executar todas essas simulações a partir de um arquivo Excel. Para tanto, criou-se uma tabela de cenários (*Scenario table*). Nesse tipo de tabela, cada uma das linhas representa um cenário, ou seja, uma simulação diferente, com seus respectivos dados de entrada e saída (definidos pelo usuário).

Os dados de entrada escolhidos para serem atualizados de uma simulação para outra foram: vazão de gás a ser tratado, vazão e temperatura do solvente, área superficial específica e porosidade do recheio, diâmetro (correspondente à altura da coluna RPB) e altura da seção de recheio (correspondente à distância radial da coluna RPB). Essas variáveis foram escolhidas por serem as variáveis analisadas nesse estudo.

Os dados de saída coletados de cada uma das simulações foram: temperatura, densidade, viscosidade, vazão e composição molar para todas as quatro correntes envolvidas e tensão superficial das correntes líquidas. Essas variáveis foram escolhidas por serem utilizadas nos cálculos de raio interno, velocidade superficial do gás e altura axial e, também, por serem interessantes para posterior análise do processo.

4.5 Projeto de uma coluna com leito recheado rotativo

A metodologia para o projeto da coluna *HiGee* foi desenvolvida com base nos procedimentos propostos por Agarwal et al. (2010) e Sudhoff (2015).

O raio interno foi obtido através da equação (4-71), com v_{jet} igual a 5 m/s, f_d igual a 1/3 e p igual a 4, conforme sugerido por Agarwal et al., (2010).

$$R_i = \left(\frac{\dot{V}_V}{\pi v_{jet} (1 - f_d)} \right)^{1/2} \left(\frac{\rho_V}{\rho_L} * p \right)^{1/4} \quad (4-71)$$

A velocidade do gás no raio interno na condição de inundação da coluna (*flooding*) foi obtida pela correlação modificada de Wallis, conforme mostrado na equação (4-72).

$$U_{V,flood} = \left[\frac{A * a_p^\beta * \left(\frac{a_c}{g}\right)^\alpha * \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}\right)^{0,25}}{1 + m * \sqrt{\frac{\dot{V}_L}{\dot{V}_V}} * \left(\frac{\rho_L}{\rho_V}\right)^{0,25}} \right]^2 \quad (4-72)$$

Estabeleceu-se que para a operação, a velocidade superficial do gás no raio interno fosse igual a 80% da velocidade superficial do gás na condição de *flooding*, ou seja,

$$U_V = U_{V,flood} * f\% \quad (4-73)$$

$$f\% = 0,8 \quad (4-74)$$

em que $f\%$ mede quão próximo da condição de inundação a coluna está operando. Esse valor de 80% foi escolhido por ter sido usado por Sudhoff (2015) em seu trabalho e por estar dentro da faixa sugerida por Agarwal et al. (2010) (valor entre 0,7 e 0,9).

Com base na velocidade superficial do gás no raio interno, calculou-se a altura axial da RPB pela equação (4-75).

$$h_r = \frac{\dot{V}_V}{2\pi R_i U_V} \quad (4-75)$$

Como pode ser observado pelas equações (4-71) e (4-72), os cálculos do raio interno, R_i , e da velocidade do gás na condição de inundação da coluna, $U_{V,flood}$, dependem da vazão volumétrica (\dot{V}_V) e da densidade do gás (ρ_V) no raio interno, ou seja, das condições do gás que está saindo da coluna *HiGee*. Isso significa que eles não podem ser obtidos antes de executar uma simulação, o que torna o cálculo do raio interno e da velocidade superficial do gás e, conseqüentemente, da altura axial da coluna, um procedimento iterativo.

Desse modo, inicialmente, estimam-se valores para o raio interno e para a altura axial; em seguida, executa-se a simulação; e com os resultados da simulação, calcula-se novos valores para R_i e h_r . Com os valores calculados, executa-se novamente a simulação. O procedimento se repete até que os valores calculados de R_i e h_r obtidos de uma simulação sejam iguais (ou bastantes próximos dentro de uma tolerância aceitável) aos valores calculados pela simulação anterior, ou seja, até a convergência de R_i e h_r .

Os parâmetros A , β , α e m da correlação da velocidade superficial do gás no *flooding*, equação (4-72), foram obtidos dos trabalhos de Rajan et al. (2011) e Sudhoff (2015), conforme mostrado na Tabela 4-11. Os parâmetros encontrados por Sudhoff (2015) foram obtidos por meio de regressão usando os mesmos dados experimentais utilizados por Rajan et al. (2011), uma vez que esses relataram dificuldades computacionais com a regressão. O projeto foi feito

para os dois conjuntos de parâmetros, sendo escolhido aquele que resultou na maior coluna RPB, ou seja, o pior caso.

Tabela 4-11: Parâmetros encontrados na literatura para a correlação modificada de Walis para a velocidade superficial do gás na condição de *flooding*.

| Parâmetros da correlação de inundação | Sudhoff (2015) | Rajan et al. (2011) |
|---------------------------------------|----------------|---------------------|
| A | 156,9906 | 130 |
| β | -0,9343 | -0,9343 |
| α | 0,4339 | 0,4339 |
| m | 1,6872 | 1,5063 |

No procedimento de Agarwal et al. (2010), o raio externo é obtido através da integração do balanço diferencial de massa do raio interno até o grau de separação desejado. Nesse trabalho de mestrado, entretanto, o raio externo será obtido através da simulação. Para tanto, uma vez fixadas a temperatura do solvente (T_S), a área superficial específica (a_t), a porosidade do recheio (ϵ) e a velocidade de rotação do leito (ω), a simulação será executada com a *design spec* para o raio externo (R_e) variando de 0,1 a 0,6. Nesse trabalho, limitou-se o valor do raio externo a 0,6 m por se considerar que valores maiores levariam a colunas *HiGee* muito grandes. Entretanto, sugere-se como trabalho futuro, um estudo mais detalhado quanto ao limite superior para o raio externo (viabilidade mecânica). No trabalho de Sudhoff (2015), o limite superior estabelecido para a raio externo de uma RPB foi de 0,5 m.

Como exposto anteriormente, para cada um dos raios externos sendo avaliados, a simulação teve que ser executada repetidas vezes até a convergência do raio interno e da altura axial. Somente após essa convergência, o próximo raio externo pôde ser estudado. Vale lembrar que, como a simulação está sendo executada com a *design spec*, em todos os casos a vazão de solvente está sendo calculada de forma a atingir 3% de CO₂ em base molar no gás que deixa a RPB. Dessa forma, será possível, ao final do procedimento, avaliar qual a menor vazão de solvente requerida e/ou menor dimensionamento para a coluna *HiGee*.

O que diferencia esse procedimento daquele proposto por Agarwal et al. (2010) é que, no procedimento de Agarwal et al. (2010), a vazão de solvente é fixada de acordo com a vazão mínima de solvente requerida para atingir o grau de separação desejado (1,2 a 1,5 vezes o mínimo). Por outro lado, nesse trabalho, calcula-se a vazão de solvente necessária em todos os

casos de forma a se conseguir estudar como ela varia com as dimensões da coluna *HiGee*, e como forma de se obter a menor vazão possível para o problema sendo avaliado.

O projeto foi desenvolvido para duas vazões diferentes de gás: 5.000 e 10.000 kmol/h. A seguir, consta o passo a passo para o dimensionamento de um caso em que a temperatura do solvente (T_S), a área superficial específica (a_t), a porosidade do recheio (ε) e a velocidade de rotação do leito (ω) estão fixos.

4.5.1 Passo a passo para o dimensionamento

A seguir, estão enumeradas as etapas necessárias para o dimensionamento da coluna com leito recheado rotativo.

1. Definição do problema – especificar as características da carga a ser tratada, como vazão, temperatura e composição e o grau de separação desejado;
2. Fixar a temperatura na qual o solvente estará disponível;
3. Escolher o tipo de recheio a ser utilizado – determinar a área superficial específica, a porosidade e a tensão superficial crítica do material;
4. Escolher a velocidade de rotação;
5. Fixar o raio externo;
6. Estimar valores para o raio interno e para a altura axial da coluna *HiGee*;
7. Executar a simulação;
8. Calcular o raio interno e a altura axial com os resultados da simulação (Equações (4-71) e (4-75));
9. Comparar os novos valores de R_i e h_r com os antigos. Se muito diferentes, atualizar os valores de R_i e h_r na simulação e repetir os passos 7 e 8 até a convergência (dentro de uma tolerância);
10. Anotar os valores de R_e , R_i , h_r e V_S ;
11. Estabelecer um novo valor para o raio externo e repetir os passos 6 a 10;
12. Finalizar o procedimento iterativo quando todos os raios externos já tiverem sido avaliados;

Ao final do procedimento, têm-se vários cenários nos quais a corrente de gás é tratada em colunas RPB com tamanhos diferentes e distintas vazões de solvente atingindo, em todos os casos, o grau de separação desejado. Assim, uma análise posterior nos permite escolher, entre todos os casos, aquele com a menor vazão de solvente e/ou menor tamanho para a RPB.

4.6 Influência dos parâmetros de projeto e das variáveis operacionais

Como descrito no item anterior, para o dimensionamento da coluna *HiGee*, algumas variáveis foram fixadas, como a temperatura do solvente, a área superficial específica, a porosidade e a velocidade de rotação. O objetivo dessa etapa do trabalho de mestrado é identificar como essas variáveis alterariam o projeto da coluna caso fossem variadas. Ressalta-se que a análise foi feita para o mesmo problema definido no item 4.1, ou seja, as características do gás a ser tratado não foram alteradas. O estudo foi feito para uma vazão de 5.000 kmol/h de gás e com o modelo termodinâmico PC-SAFT.

De forma a possibilitar esse estudo, foram feitos alguns planejamentos experimentais em sequência, como serão detalhados ao longo do trabalho. A escolha de cada um dos planejamentos foi feita sempre com base nos resultados da etapa anterior e na resposta que se desejava alcançar com o estudo. A primeira avaliação foi feita com três planejamentos 2^4 nos quais em cada um deles estudou-se um valor diferente para o raio externo, com base nos resultados da seção de dimensionamento. Posteriormente, foram efetuados um planejamento completo 2^5 e um delineamento composto central rotacional (DCCR). Em todos eles, foram utilizadas variáveis com níveis codificados para que as diferentes ordens de grandeza dos fatores não influenciasse nos resultados. As matrizes de planejamento de cada um deles são apresentadas no APÊNDICE D.

Vale lembrar que, como dito anteriormente, o cálculo do raio interno e da altura axial são iterativos e, desse modo, cada um dos cenários presentes nos planejamentos foram simulados mais de uma vez até que houvesse convergência dos valores encontrados para o raio interno e a altura axial. De modo geral, foram necessárias 7 iterações para cada cenário.

As respostas estudadas foram: o raio interno, calculado pela equação (4-71), a altura axial, calculada pela equação (4-75), e a vazão de solvente necessária para a obtenção de uma fração molar do CO_2 de 0,03 na corrente de gás tratada.

Os intervalos para a área superficial específica e porosidade foram escolhidos com base no artigo de Chen et al. (2006). Nesse trabalho, os autores avaliaram o uso de 11 tipos diferentes de recheios para uma coluna RPB com porosidades que variavam de 0,309 a 0,95, e com área superficial específica variando de 677 a 2.074. O intervalo para a velocidade de rotação foi retirado do trabalho de Agarwal et al. (2010). De acordo com os autores, velocidades maiores que 2.000 rpm podem gerar muitas vibrações no sistema, sendo necessário o uso de amortecedores.

Com base nos resultados dos planejamentos, foi possível calcular os efeitos principais e de interação entre os fatores sobre cada uma das respostas, possibilitando, assim, conhecer como e quais variáveis têm maior influência sobre as respostas. Isso permitiu conhecer quais as tendências no projeto da coluna RPB quando essas variáveis são aumentadas ou diminuídas. Além disso, foi possível obter uma equação para a predição da altura axial e da vazão de solvente.

Conclui-se que a metodologia apresentada nesse capítulo permite a modelagem e o estabelecimento de uma coluna *HiGee* no simulador de processos, a simulação da coluna para um caso em particular, seu projeto inicial e avaliação de tendências com relação ao projeto da coluna com leito recheado rotativo. Sendo assim, cada um dos objetivos específicos foi tratado.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados os resultados encontrados em cada uma das etapas descritas na metodologia do trabalho. Inicialmente, o modelo termodinâmico escolhido é avaliado. Em seguida, os resultados da simulação base são apresentados e a validação do modelo matemático utilizado é discutida. Numa terceira etapa, os resultados do dimensionamento de uma coluna RPB para duas vazões diferentes da carga a ser tratada são mostrados. E, finalmente, são discutidas as influências da temperatura do solvente, da área superficial específica, da porosidade do leito, da velocidade de rotação e do raio externo na altura axial da coluna, no raio interno e na vazão de solvente necessária para a obtenção do grau de separação desejado. Os efeitos desses parâmetros foram obtidos com relação a cada uma das respostas e equações de regressão para a predição de novos valores da altura axial e da vazão de solvente foram propostas.

5.1 Validação do modelo termodinâmico

5.1.1 Copolymer PC-SAFT

Para a validação dos parâmetros unitários dos componentes presentes na simulação (valores na Tabela 4-4), comparou-se os dados experimentais encontrados na literatura, cujas referências estão apresentadas na Tabela 4-5, com os dados gerados pelo simulador. A Figura 5-1 a Figura 5-14 apresentam os resultados encontrados.

- Carbonato de propileno

Figura 5-1: Comparação entre os valores experimentais e simulados de pressão de vapor em função da temperatura para o solvente carbonato de propileno.

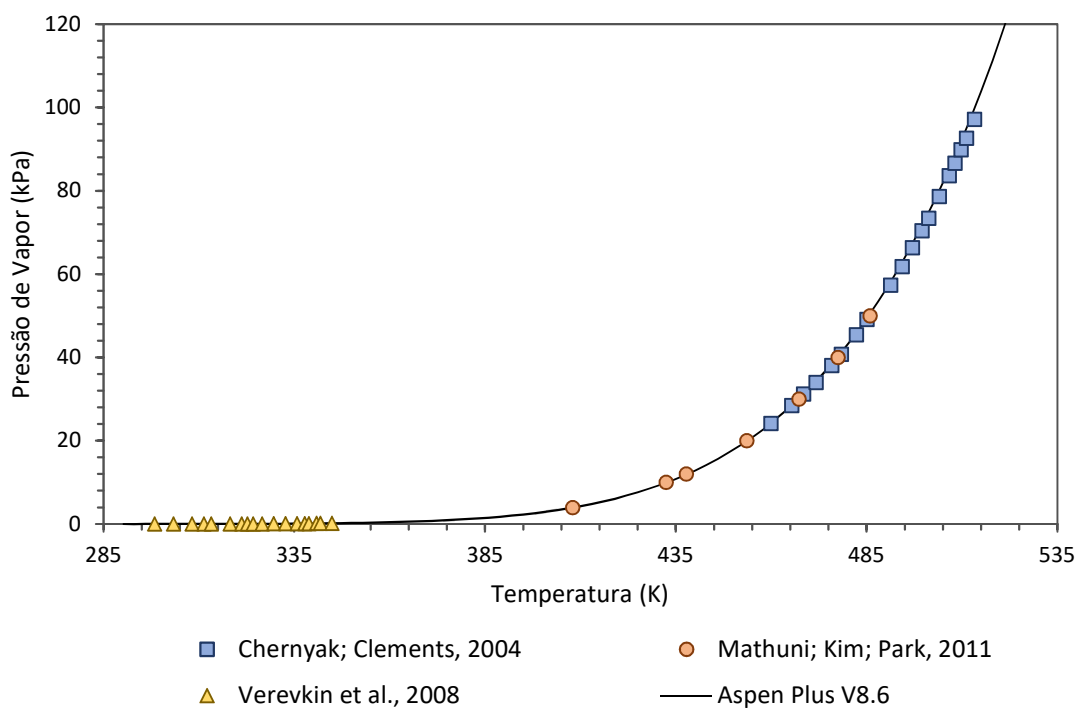
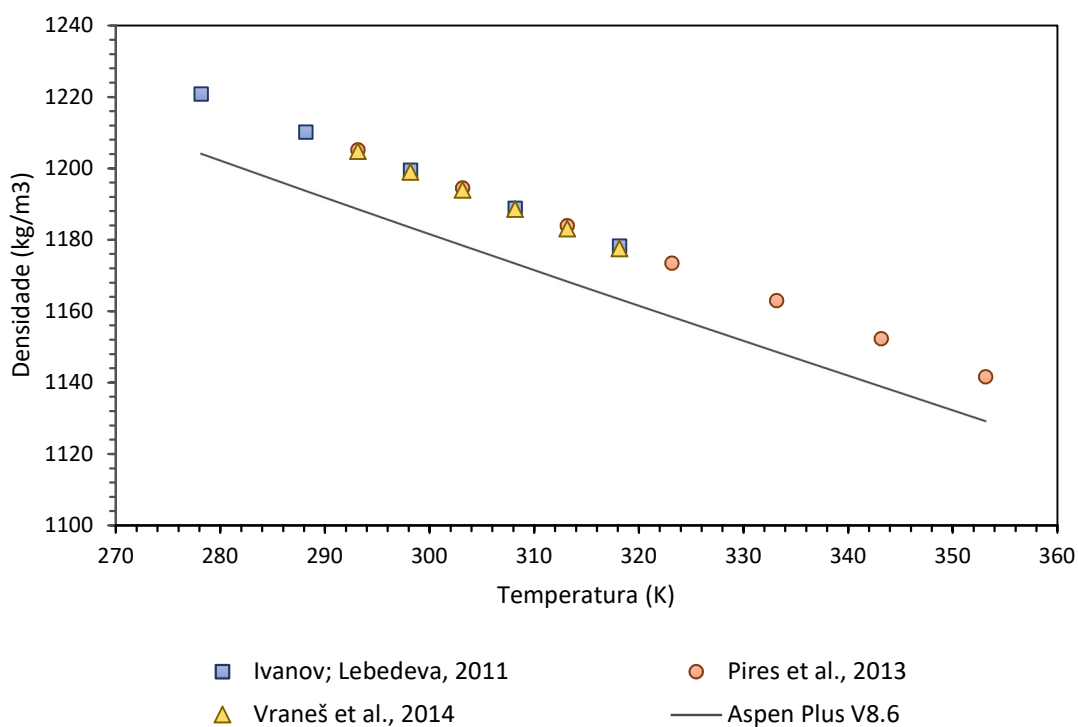


Figura 5-2: Comparação entre os valores experimentais e simulados de densidade do solvente carbonato de propileno em função da temperatura.



Como pode ser observado na Figura 5-1, os dados obtidos por meio do simulador *Aspen Plus*® para a pressão de vapor do solvente carbonato de propileno se ajustaram muito bem aos dados experimentais encontrados na literatura para uma ampla faixa de temperaturas.

Já para a densidade do líquido, a Figura 5-2 mostra que os dados simulados seguem a mesma tendência que os dados experimentais. Apesar de a linha que representa os dados simulados não passar exatamente pelos pontos experimentais, o maior erro encontrado foi de 1,4% em relação ao dado experimental. Esse valor é considerado baixo, o que mostra um ajuste bastante satisfatório.

- Dióxido de carbono

Figura 5-3: Comparação entre os valores experimentais e simulados de pressão de vapor para o dióxido de carbono.

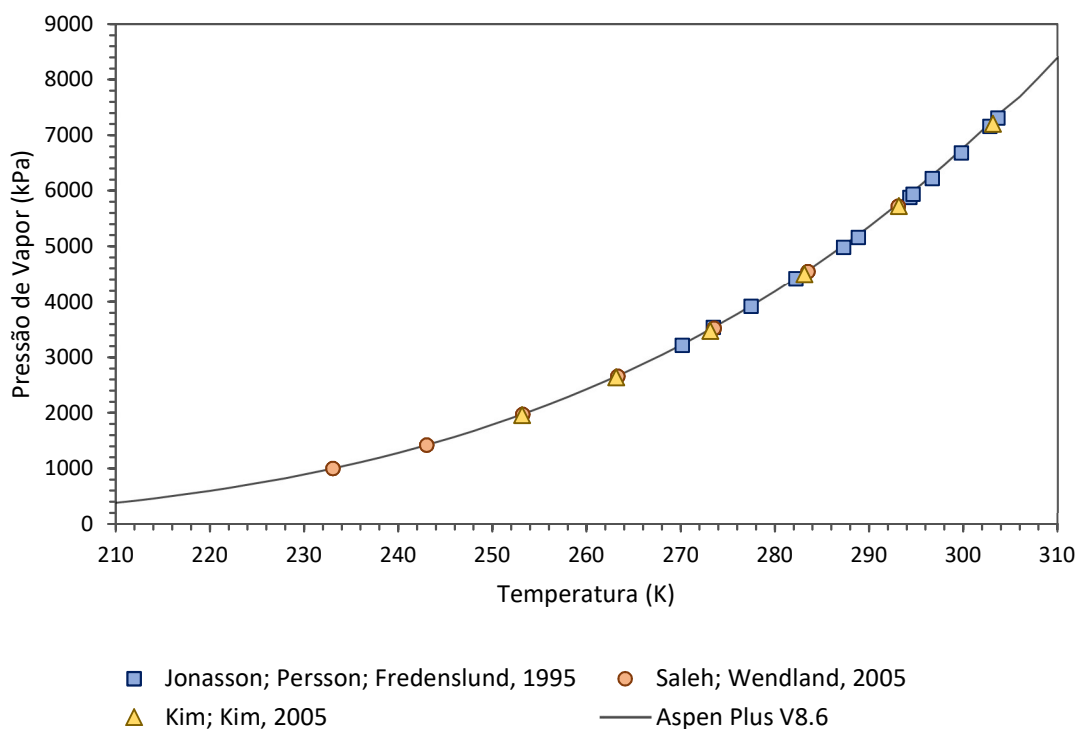
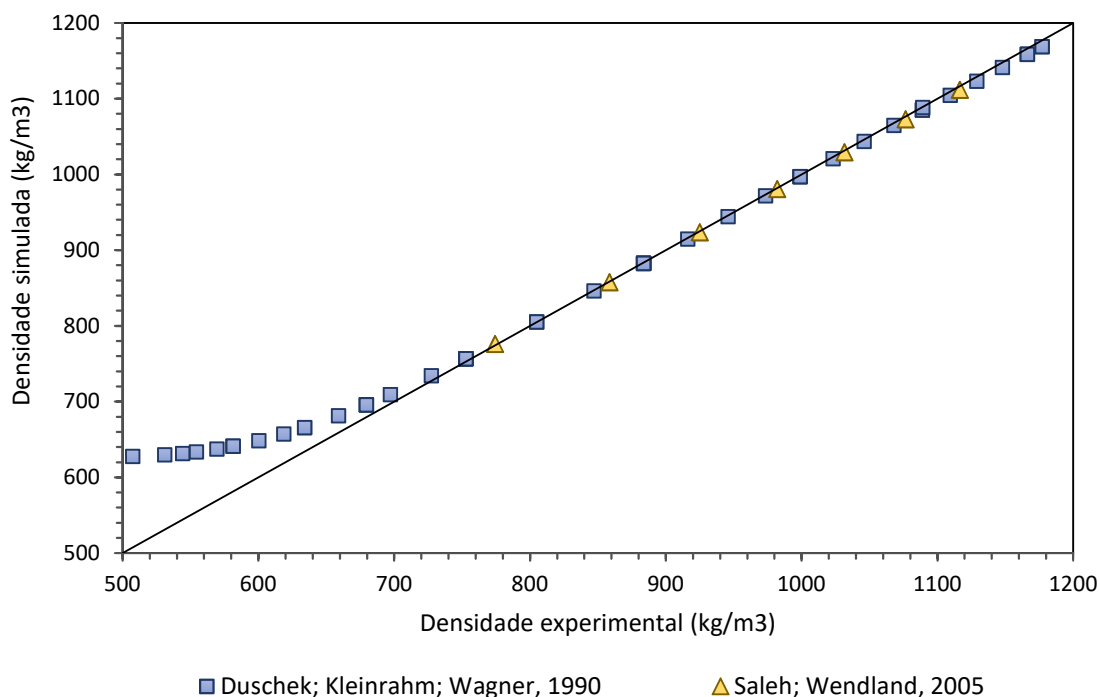


Figura 5-4: Comparação entre os valores experimentais e simulados de densidade do líquido para o dióxido de carbono.



Novamente, para a pressão de vapor, os dados obtidos por meio do simulador se ajustaram muito bem aos dados experimentais, como pode ser observado na Figura 5-3. Para a densidade do líquido, a Figura 5-4 mostra que, para valores de densidade menores que 600 kg/m³, o valor calculado pelo *software* superestima o valor experimental, como mostrado pelo afastamento da diagonal. Esses valores correspondem a temperaturas maiores que 300 K, ou seja, próximo à pressão crítica do CO₂.

- Metano

Figura 5-5: Comparação entre os valores experimentais e simulados dos valores de pressão de vapor para o metano.

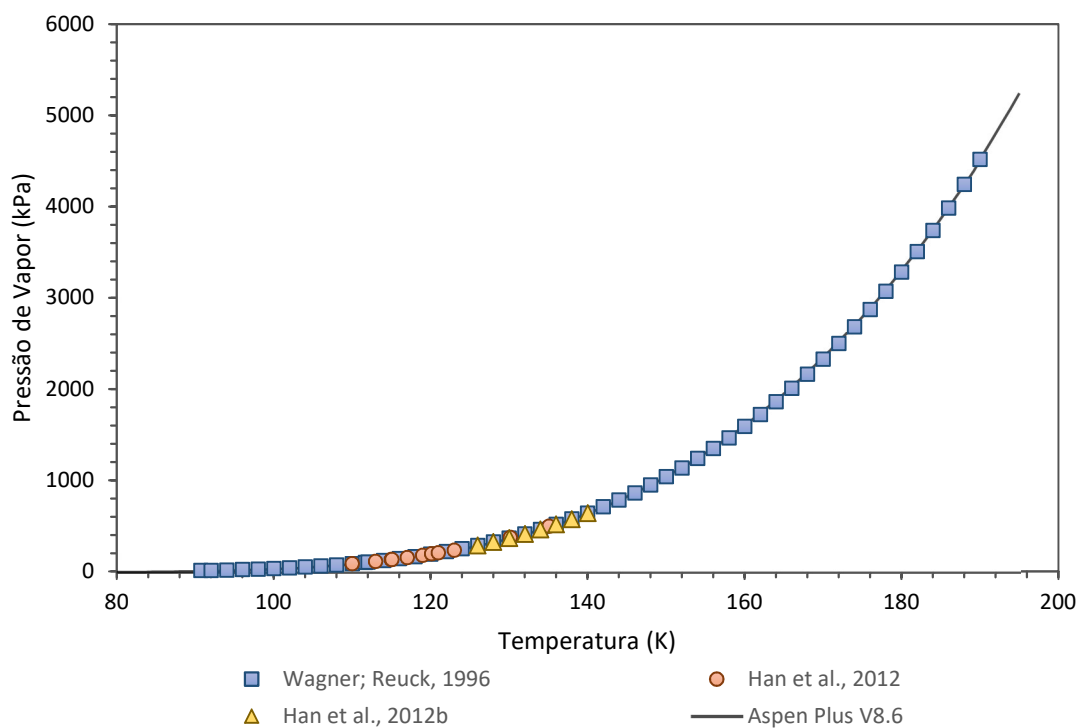
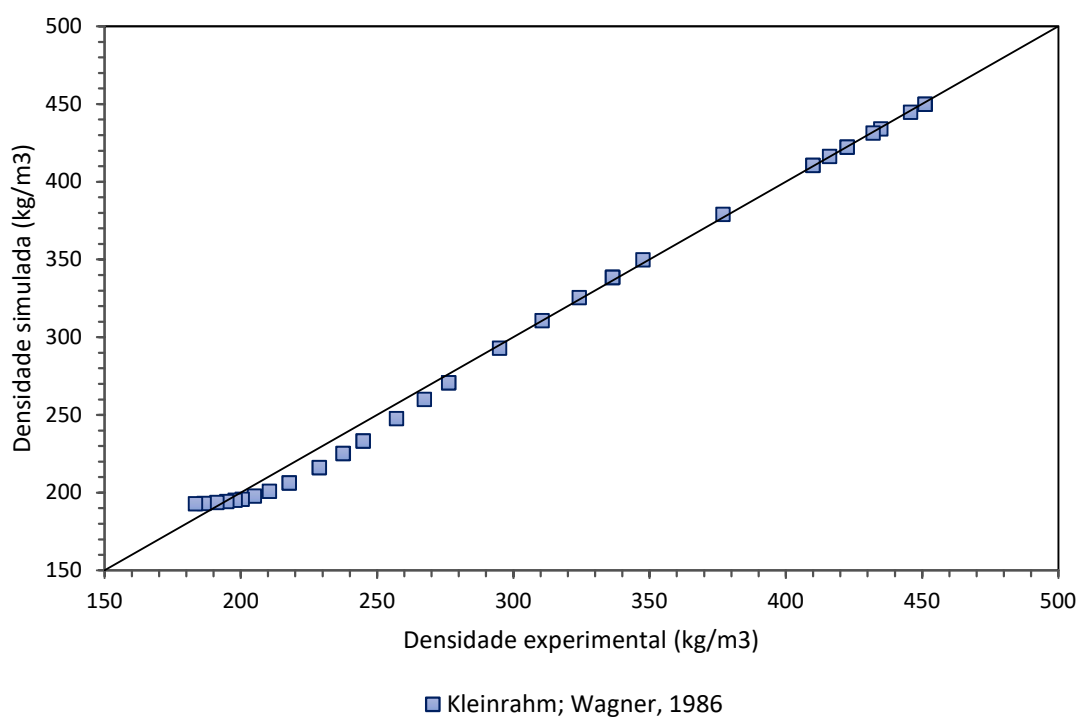


Figura 5-6: Comparação entre os valores experimentais e simulados de densidade do líquido para o metano.



Para o metano, as Figura 5-5 e Figura 5-6 mostram que tanto a pressão de vapor quanto a densidade do líquido são muito bem descritas pelo modelo termodinâmico escolhido (com os parâmetros unitários da Tabela 4-4).

- Etano

Figura 5-7: Comparação entre os valores experimentais e simulados de pressão de vapor para o etano.

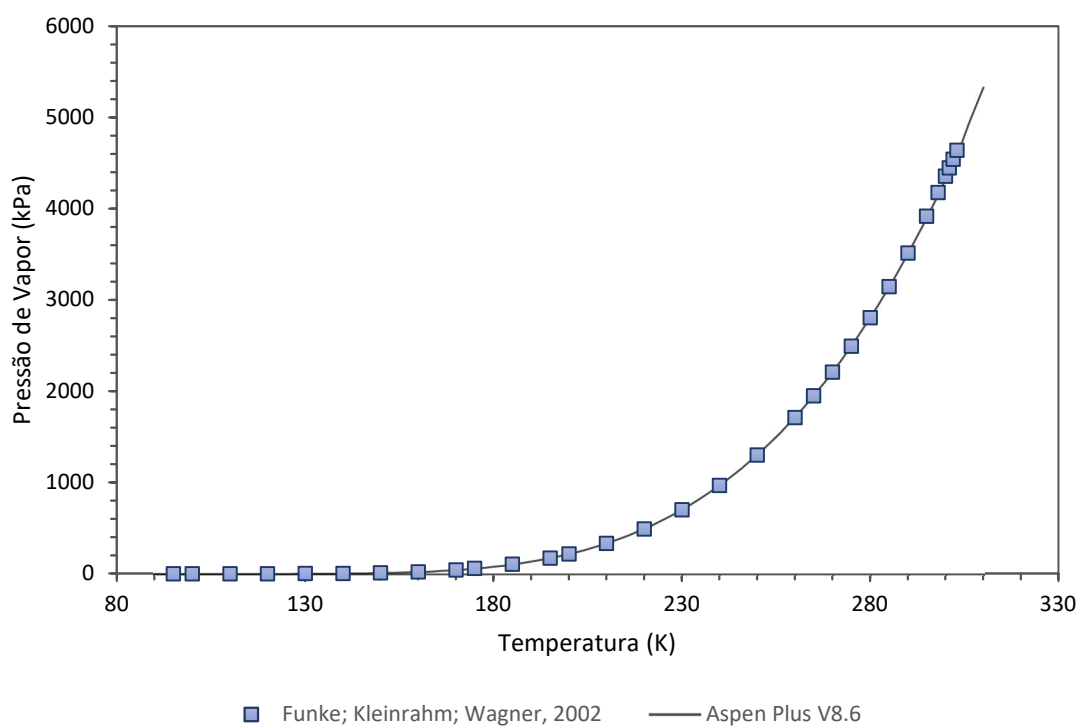
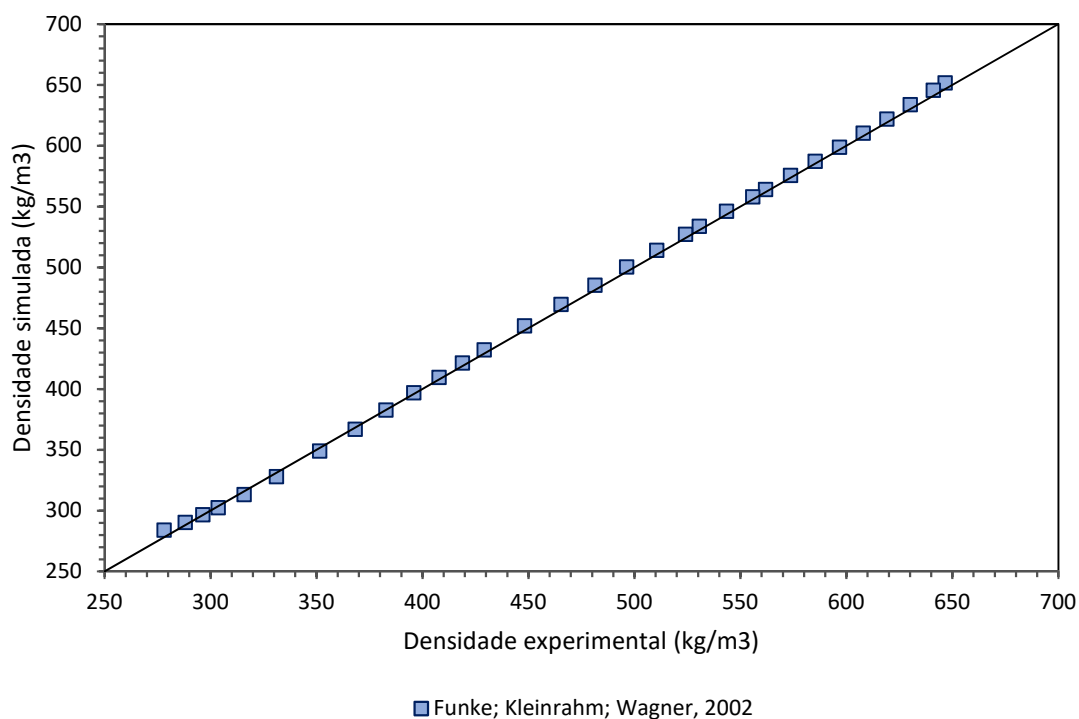


Figura 5-8: Comparação entre os valores experimentais e simulados de densidade do líquido para o etano.



Os ajustes para a pressão de vapor (Figura 5-7) e para a densidade do líquido (Figura 5-8) para o etano foram muito bons em toda a faixa de temperatura estudada, de 95 a 303 K.

- Propano

Figura 5-9: Comparação entre os valores experimentais e simulados de pressão de vapor para o propano.

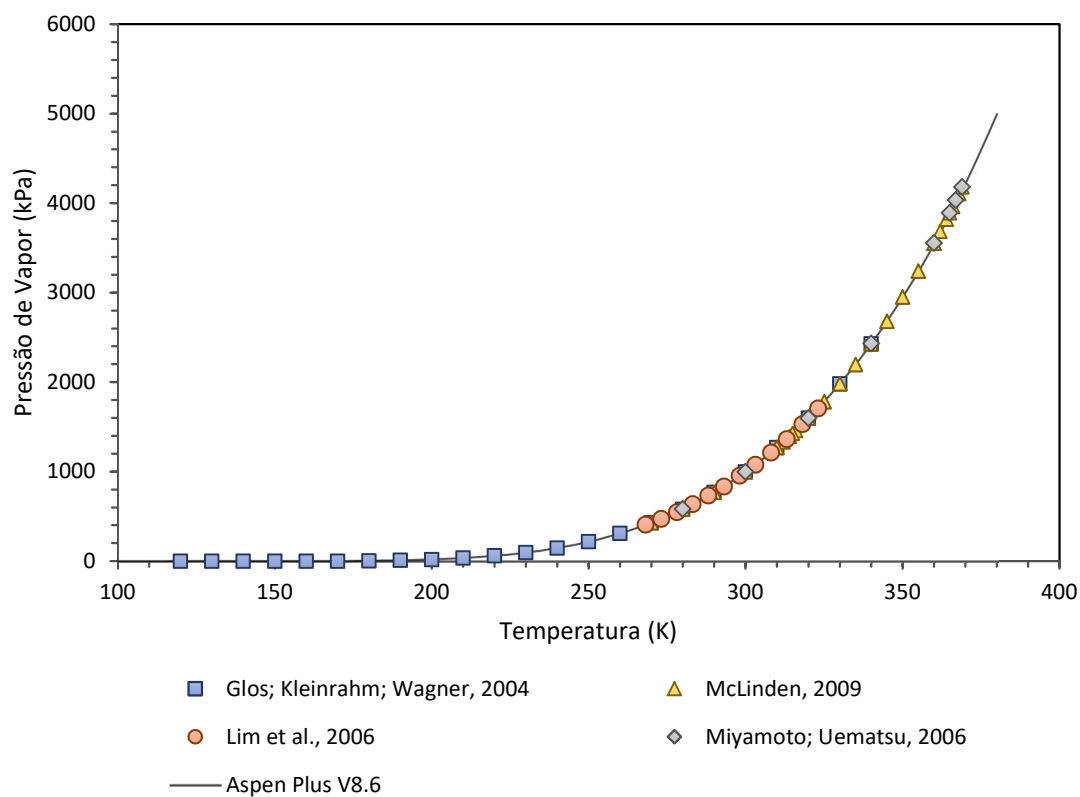
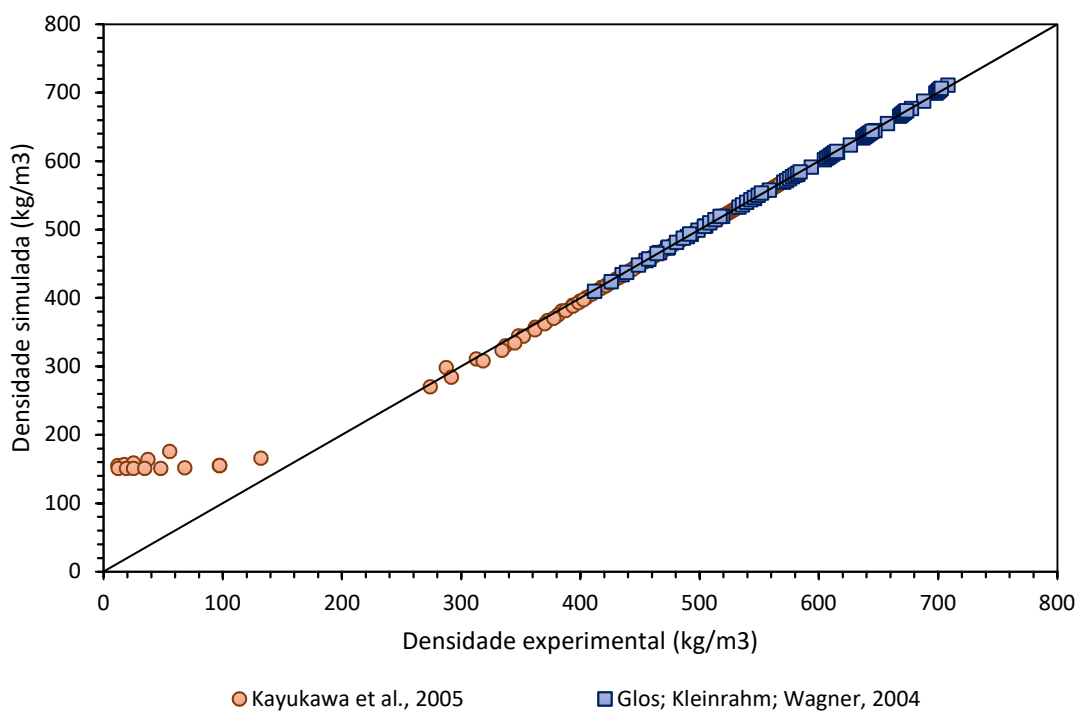


Figura 5-10: Comparação entre os valores experimentais e simulados de densidade do líquido para o propano.



Para o propano, a pressão de vapor calculada pelo simulador utilizando o modelo termodinâmico PC-SAFT (com os parâmetros unitários da Tabela 4-4) se ajustou muito bem aos dados experimentais encontrados na literatura em todo o intervalo de temperatura disponível, de 120 a 369 K. Já para a densidade do líquido, o modelo foi capaz de prever com precisão a maior parte dos dados experimentais. Somente aqueles pontos com temperaturas maiores que a temperatura crítica do propano (369,8 K) foram superestimados.

- n-Butano

Figura 5-11: Comparação entre os valores experimentais e simulados de pressão de vapor para o n-butano.

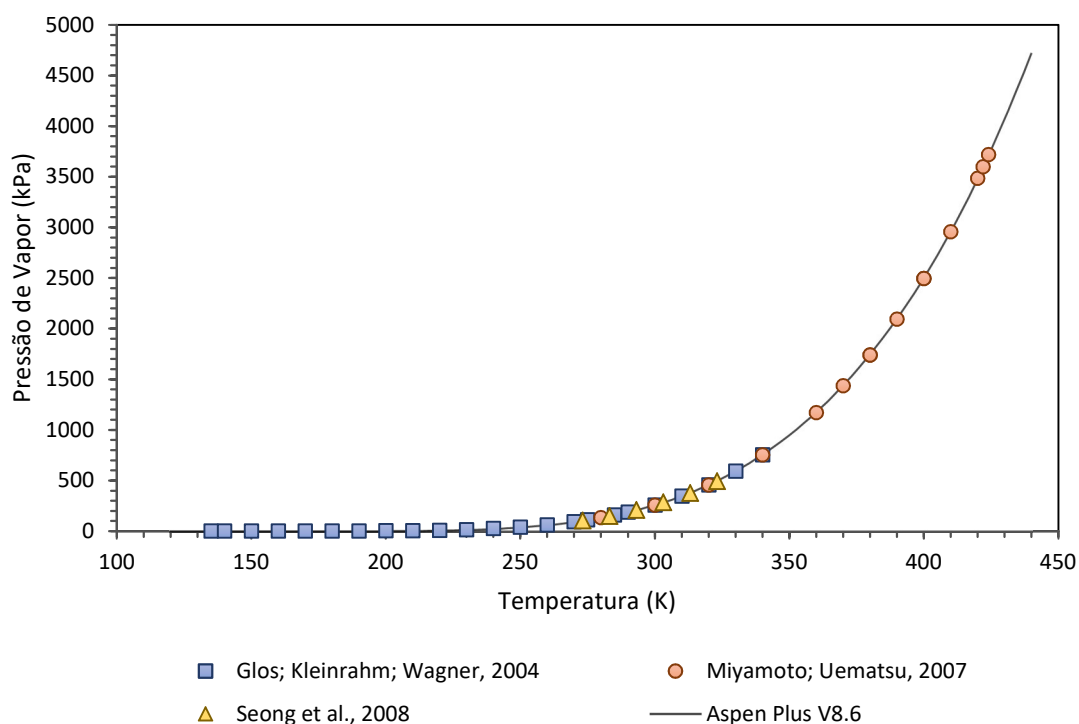
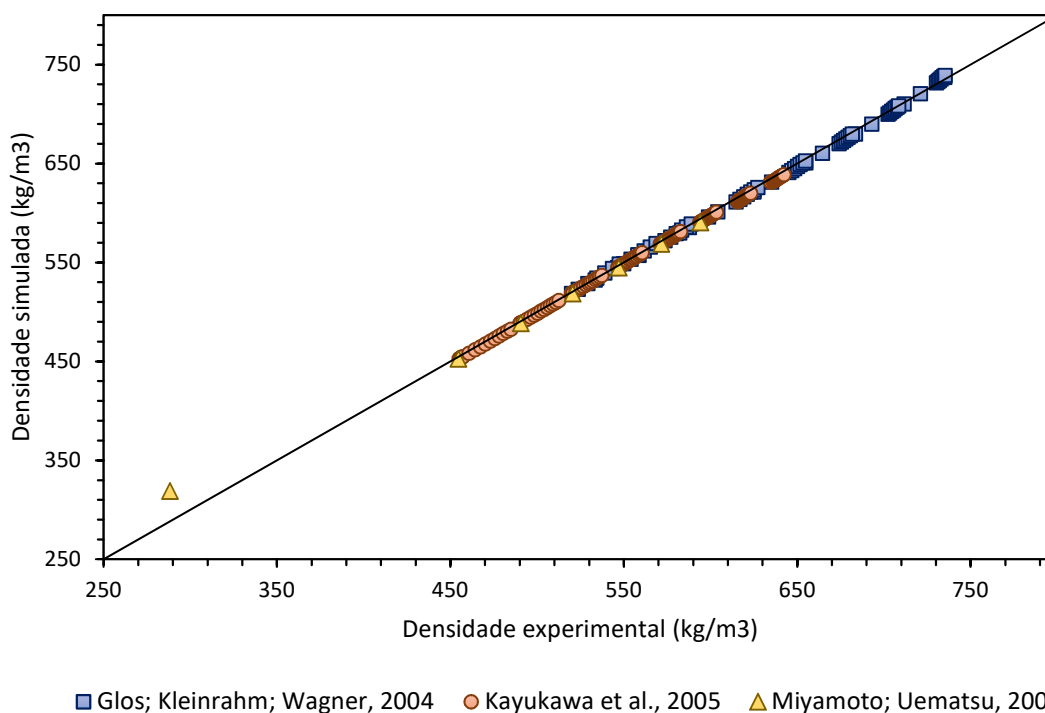


Figura 5-12: Comparação entre os valores experimentais e simulados de densidade do líquido para o n-butano.



Como mostrado na Figura 5-11, a pressão de vapor do n-butano foi estimada com precisão para toda a faixa de temperatura encontrada na literatura (135 a 424 K). Por sua vez, a densidade do líquido, apresentada na Figura 5-12, também foi estimada com boa precisão. Somente um ponto se afasta da diagonal, aquele correspondente à temperatura de 424 K e pressão de 3.716,9 kPa, ou seja, próximo ao ponto crítico do n-butano (temperatura crítica igual a 425,14 K e pressão crítica de 3.796 kPa). Esse ponto apresenta um erro de 10,7% em relação ao valor experimental da densidade.

Com relação aos parâmetros binários, foi efetuada regressão para a obtenção daqueles referentes às interações entre os pares PC/CH₄ e PC/CO₂. As regressões foram feitas considerando-se os dados experimentais disponíveis nas referências apresentadas na Tabela 4-5.

Para o CO₂, os resultados obtidos para as regressões usando cada hora uma das três referências da Tabela 4-5 geraram valores não nulos para os coeficientes A e B. Entretanto, a comparação entre os dados de equilíbrio líquido-vapor simulados com esses coeficientes e os dados experimentais encontrados na literatura não foi satisfatória, apresentando erros bastante elevados. Na ausência do parâmetro de interação binário (A e B iguais a 0), os erros foram

menores e, por isso, o parâmetro para o par PC/CO₂ foi considerado nulo nesse trabalho de mestrado.

Como dito anteriormente, não foram encontrados dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor entre o carbonato de propileno e os demais hidrocarbonetos presentes na corrente de gás natural sendo tratada. Por esse motivo, os respectivos parâmetros de interação binária foram considerados nulos.

A Tabela 5-1 resume os valores dos coeficientes A e B que definem o parâmetro de interação binária (de acordo com a equação (4-38)) utilizados nesse trabalho. Os demais valores de $k_{i,j}$ utilizados na simulação foram obtidos das próprias bases de dados do *Aspen Plus*® e já foram apresentados na Tabela 4-6.

Tabela 5-1: Coeficientes para a definição do parâmetro de interação binária ($k_{i,j}$) e temperatura de referência utilizada.

| Pares | A | B | T _{ref} |
|-----------------------|-------------|--------------|------------------|
| Metano/PC | 0,077860216 | -0,057987332 | 77 °F |
| Etano/PC | 0,0 | 0,0 | 77 °F |
| Propano/PC | 0,0 | 0,0 | 77 °F |
| n-Butano/PC | 0,0 | 0,0 | 77 °F |
| Dióxido de carbono/PC | 0,0 | 0,0 | 77 °F |

As Figura 5-13 e Figura 5-14 a seguir apresentam a comparação dos dados de solubilidade e ELV obtidos por meio do simulador e os dados experimentais encontrados na literatura aberta.

Figura 5-13: Comparação entre os valores calculados pelo software e os valores experimentais de solubilidade do metano em carbonato de propileno.

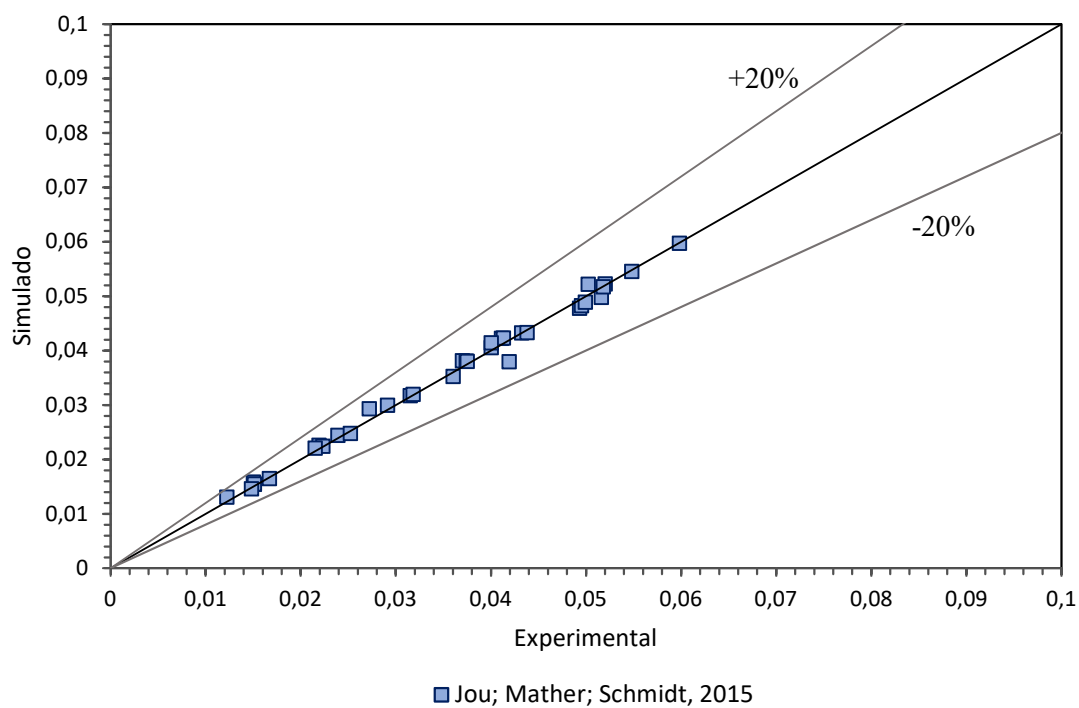
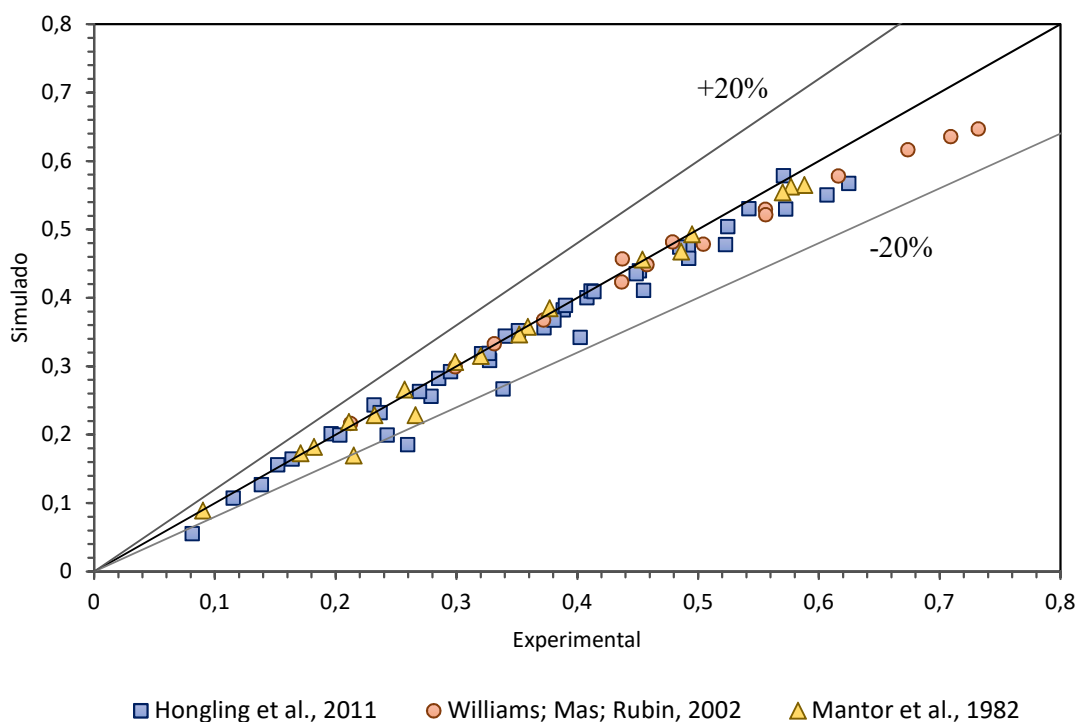


Figura 5-14: Comparação entre os valores experimentais e simulados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário CO₂/PC.



Nesses gráficos, a diagonal representa o lugar geométrico no qual os dados simulados são iguais aos dados experimentais e as outras duas linhas representam erros de $\pm 20\%$ em relação ao dado experimental. Como pode ser observado, os pontos se distribuem em torno da diagonal e os erros ficam dentro da faixa de 20% para a grande maioria dos pontos. Assim, pode-se concluir que o uso dos parâmetros binários especificados na Tabela 5-1 forneceu boas estimativas para os dados de equilíbrio líquido-vapor do CO₂ e CH₄ com o carbonato de propileno.

Dessa maneira, pode-se dizer que o modelo termodinâmico escolhido é capaz de prever de forma satisfatória as propriedades dos componentes do sistema em estudo sendo adequado para a simulação da absorção física do CO₂ da corrente hipotética de gás natural.

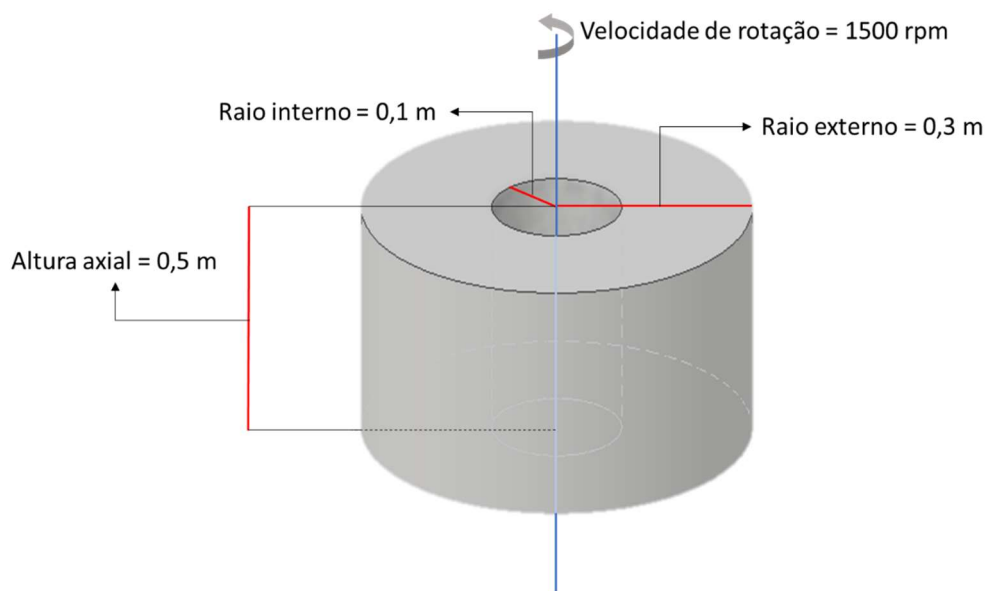
5.2 Simulação base de uma coluna *HiGee*

A simulação base foi efetuada conforme descrito no item 4.4. A seguir, na Tabela 5-2, estão resumidos os principais dados de entrada utilizados na simulação e a Tabela 5-3 apresenta os resultados da simulação para o processo de absorção. A Figura 5-15 mostra um esquema do leito recheado rotativo com as dimensões consideradas na simulação base.

Tabela 5-2: Principais dados de entrada utilizados na simulação base da coluna de absorção *HiGee*.

| | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| Vazão de gás | 5.000 kmol/h |
| Temperatura do gás | 30 °C |
| Vazão de solvente | 5.000 kmol/h |
| Temperatura do solvente | 15 °C |
| Pressão de operação da coluna RPB | 70 bar |
| Raio interno | 0,1 m |
| Raio externo | 0,3 m |
| Altura axial | 0,5 m |
| Velocidade de rotação | 1.500 rpm |
| Área superficial específica | 825 m ² /m ³ |
| Porosidade | 0,95 |

Figura 5-15: Esquema da RPB utilizada na simulação base.



Fonte: autoria própria.

Tabela 5-3: Resultados da simulação base da coluna de absorção *HiGee*.

| | Unidades | GASIN | LEANIN | GASOUT | RICHOUT |
|--|----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|
| Densidade | kg/m ³ | 152,769 | 1197,839 | 117,4792 | 1131,098 |
| Densidade molar | kmol/m ³ | 4,157903 | 11,80032 | 3,998740 | 13,99983 |
| Massa molar | | 36,74184 | 101,509 | 29,37905 | 80,79368 |
| Vazão mássica | kg/s | 51,03033 | 140,9848 | 18,52056 | 173,495 |
| Vazão molar | kmol/s | 1,388889 | 1,388889 | 0,630400 | 2,147378 |
| Vazão volumétrica | m ³ /s | 0,334036 | 0,117699 | 0,157650 | 0,153386 |
| Temperatura | °C | 30 | 15 | 16,34990 | 43,04992 |
| Viscosidade cinemática | m ² /s | 1,21×10 ⁻⁷ | 2,54×10 ⁻⁶ | 1,38×10 ⁻⁷ | 7,73×10 ⁻⁷ |
| Viscosidade dinâmica | N-sec/m ³ | 1,84×10 ⁻⁵ | 0,00304 | 1,63×10 ⁻⁵ | 0,000874 |
| Tensão superficial | N/m | 0 | 0,042013 | 0 | 0,024846 |
| Fração molar.PC | | 0 | 0,99 | 3,278×10 ⁻⁶ | 0,640315 |
| Fração molar.CO ₂ | | 0,7 | 0,01 | 0,453162 | 0,326183 |
| Fração molar.CH ₄ | | 0,25 | 0 | 0,504039 | 0,013727 |
| Fração molar.C ₂ H ₆ | | 0,03 | 0 | 0,038368 | 0,008140 |
| Fração molar.C ₃ H ₈ | | 0,01 | 0 | 0,004428 | 0,005168 |
| Fração molar.nC ₄ H ₁₀ | | 0,01 | 0 | 5,258×10 ⁻¹⁰ | 0,006468 |

Para a simulação base foi calculado, ainda, quão próximo da condição de inundação a coluna estava operando para as condições estabelecidas na simulação. O cálculo foi efetuado com base nas equações (4-72), (4-73) e (4-75). A Tabela 5-4 traz os resultados encontrados utilizando-se, respectivamente, os parâmetros da correlação de *flooding* conforme os trabalhos de Rajan et al. (2011) e Sudhoff (2015) (300 estágios).

Tabela 5-4: Resultados relativos à inundação da coluna RPB utilizando os parâmetros da correlação de *flooding* de Rajan et al. (2011) e Sudhoff (2015).

| | Rajan et al. (2011) | Sudhoff (2015) |
|--|---------------------|----------------|
| Velocidade do gás no <i>flooding</i> , m/s | 1,9945 | 2,4754 |
| Velocidade do gás na operação, m/s | 0,5018 | 0,5018 |
| Proximidade do <i>flooding</i> | 25,16% | 20,27% |

5.3 Validação do modelo

Uma vez que não estão disponíveis na literatura dados experimentais para o processo de absorção física de CO₂ em uma coluna *HiGee*, como sendo estudado nesse trabalho, a validação do modelo foi efetuada com base em uma avaliação teórica das tendências esperadas tanto para um processo de absorção quanto para um processo operando em uma coluna com leito recheado rotativo.

Para tanto, foram avaliadas as influências de alguns parâmetros de projeto e variáveis operacionais na eficiência de separação da coluna *HiGee*, por meio de análises de sensibilidade. Nessas análises, os fatores foram variados um de cada vez, enquanto os demais eram mantidos constantes em seus valores iniciais, os mesmos utilizados na simulação base. A Tabela 5-5 mostra os fatores e faixas consideradas nesse estudo teórico. Escolheu-se a fração molar de CO₂ na corrente GASOUT (corrente de gás tratada) para representar a eficiência de separação do processo. Os resultados das 19 simulações estão apresentados na Tabela 5-6 juntamente com a porcentagem de CO₂ absorvida em cada caso. Na simulação base, a fração molar de CO₂ na corrente GASOUT foi de 0,4532 e a porcentagem de CO₂ absorvida foi de 70,616%.

Tabela 5-5: Fatores e faixas consideradas para as análises de sensibilidade utilizadas na validação do modelo.

| Fatores | Unidade | Valores iniciais | Faixa avaliada | |
|----------------------------|---------|------------------|----------------|--------|
| Raio interno | m | 0,1 | 0,05 | 0,25 |
| Raio externo | m | 0,3 | 0,15 | 0,6 |
| Altura axial | m | 0,5 | 0,05 | 1 |
| Velocidade de rotação | rpm | 1.500 | 500 | 2.000 |
| Vazão de gás | kmol/h | 5.000 | 4.000 | 10.000 |
| Vazão de líquido | kmol/h | 5.000 | 2.500 | 6.500 |
| Temperatura do solvente | °C | 15 | 0 | 30 |
| Temperatura do gás | °C | 30 | 10 | 50 |
| Pressão de operação da RPB | bar | 70 | 40 | 88,5 |

Tabela 5-6: Resultados das análises de sensibilidade para validação teórica do modelo matemático.

| Fatores | Diminuição | | Aumento | |
|-------------------------|-------------|---------------------------|-------------|---------------------------|
| | % absorvida | Fração de CO ₂ | % absorvida | Fração de CO ₂ |
| Raio interno | 70,666% | 0,4528 | 70,568% | 0,4535 |
| Raio externo | 70,155% | 0,4566 | 71,558% | 0,4457 |
| Altura axial | 70,355% | 0,4551 | 70,722% | 0,4523 |
| Velocidade de rotação | 70,320% | 0,4554 | 70,723% | 0,4523 |
| Vazão de gás | 90,171% | 0,2246 | 30,705% | 0,6398 |
| Vazão de líquido | 30,940% | 0,6392 | 94,002% | 0,1512 |
| Temperatura do solvente | 85,393% | 0,2971 | 59,085% | 0,5309 |
| Temperatura do gás | 93,106% | 0,1856 | 68,884% | 0,4662 |
| Pressão de operação | 43,923% | 0,5956 | 86,978% | 0,2791 |

Para o raio interno e externo da RPB, os resultados mostraram que um aumento na distância radial, seja pela diminuição do raio interno ou pelo aumento do raio externo, resultaram em uma redução na fração molar de CO₂ na corrente GASOUT, o que significa que a transferência de massa foi melhor (mais CO₂ foi absorvido). Esse resultado está de acordo com o esperado, uma vez que sabe-se que a distância radial nas colunas RPB está relacionada à distância de contato em contracorrente entre as fases líquida e vapor (gás) e, dessa maneira, quanto maior o contato entre as fases, maior a transferência de massa e a eficiência de separação.

Para a altura axial, os resultados mostraram que um aumento da altura axial da coluna levou a uma melhora na transferência de massa. Desconsiderando problemas de molhamento do recheio, teoricamente quanto maior o volume da coluna, gerado por uma maior altura axial do leito, maior a área disponível para contato entre as fases e, assim, melhor a transferência de massa. Além disso, como os coeficientes são calculados em base volumétrica, quanto maior o volume maior a eficiência de separação. Esse resultado foi o mesmo obtido por Sudhoff (2015) em seu trabalho sobre simulação de colunas *HiGee* para destilação.

Um aumento na velocidade de rotação do leito gera turbulências no sistema e tende a formar filmes de líquido sobre a superfície do recheio mais finos ou até a formação de gotículas, o que significa maior área de contato disponível entre as fases. Dessa maneira, é esperado que a eficiência de separação aumente. Esse foi justamente o resultado obtido das simulações.

Com relação às vazões de gás e líquido, elas podem ser interpretadas com base na razão L/G. Espera-se que quanto maior essa razão, mais soluto seja absorvido e, dessa maneira, menor a fração de CO₂ na corrente GASOUT, uma vez que mais solvente estará disponível para a solubilização. Os resultados mostraram que tanto o aumento da vazão de líquido, quanto a diminuição da vazão de gás a ser tratado (que significam aumento da razão L/G) levaram a uma maior quantidade de CO₂ absorvida, como esperado.

Finalmente, para processos de absorção de um modo geral, sabe-se que um aumento na pressão de operação e uma diminuição da temperatura do processo geram uma melhor transferência de massa porque a solubilidade do soluto tende a aumentar, o que não é diferente para o CO₂ e o solvente PC. Essa tendência foi observada nos resultados da simulação. A diminuição na temperatura do gás ou do solvente fizeram uma maior quantidade de CO₂ ser absorvida. E um aumento na pressão de operação da RPB resultou em aumento da eficiência de separação.

Dessa forma, conforme discutido acima, os resultados das análises de sensibilidade estão de acordo com as tendências esperadas para o processo e, por esse motivo, pode-se concluir que o modelo desenvolvido adaptando-se o módulo RADFRAC do simulador é válido para a simulação da absorção em colunas *HiGee*.

5.4 Dimensionamento

O dimensionamento foi feito considerando-se fixas a temperatura do solvente (15 °C), a área superficial específica (825 m²/m³), a porosidade (0,95) e a velocidade de rotação (1.500 rpm). A composição da corrente de gás e da corrente de solvente foram as mesmas utilizadas na simulação base.

A seguir (Tabela 5-7 e Tabela 5-8), são apresentados os resultados tanto para a vazão de 5.000 quanto para a vazão de 10.000 kmol/h de gás natural a ser tratado. Como dito anteriormente, foram considerados os parâmetros da correlação de *flooding* dos trabalhos de Rajan et al. (2011) e Sudhoff (2015), conforme apresentados na Tabela 4-11.

Como pode ser observado nos resultados apresentados nas Tabela 5-7 e Tabela 5-8, a vazão de solvente diminui drasticamente quando o raio externo passa de 0,1 para 0,2 m. Uma redução de cerca de 35% para a vazão de 5.000 kmol/h e de cerca de 40% para a vazão de 10.000 kmol/h. Entretanto, o aumento do raio externo de 0,2 até 0,6 m não gera redução significativa na vazão requerida de solvente (cerca de 1%).

Tabela 5-7: Comparação dos resultados obtidos para o raio interno, altura axial e vazão de solvente usando os parâmetros da correlação de *flooding* dos trabalhos de Rajan et al. (2011) e Sudhoff (2015) para tratar 5.000 kmol/h de gás natural.

| Raio externo (cm) | Raio interno (cm) | | | Altura Axial (cm) | | | Vazão de solvente (kmol/h) | | | L/G | | |
|-------------------|---------------------|----------------|-----------------------|---------------------|----------------|-----------------------|----------------------------|----------------|-----------------------|---------------------|----------------|-----------------------|
| | Rajan et al. (2011) | Sudhoff (2015) | Diferença relativa, % | Rajan et al. (2011) | Sudhoff (2015) | Diferença relativa, % | Rajan et al. (2011) | Sudhoff (2015) | Diferença relativa, % | Rajan et al. (2011) | Sudhoff (2015) | Diferença relativa, % |
| 10 | 5,950 | 5,934 | 0,27 | 56,383 | 48,438 | 14,09 | 10.164,52 | 10.500,83 | 3,20 | 2,033 | 2,100 | 3,20 |
| 20 | 6,403 | 6,396 | 0,10 | 36,502 | 30,179 | 17,32 | 6.862,66 | 6.870,58 | 0,12 | 1,373 | 1,374 | 0,12 |
| 30 | 6,433 | 6,432 | 0,00 | 36,098 | 29,769 | 17,53 | 6.824,72 | 6.825,98 | 0,02 | 1,365 | 1,365 | 0,02 |
| 40 | 6,432 | 6,432 | 0,00 | 36,039 | 29,719 | 17,54 | 6.810,15 | 6.811,69 | 0,02 | 1,362 | 1,362 | 0,02 |
| 50 | 6,432 | 6,432 | 0,00 | 35,985 | 29,674 | 17,54 | 6.796,29 | 6.798,13 | 0,03 | 1,359 | 1,360 | 0,03 |
| 60 | 6,431 | 6,431 | 0,00 | 35,934 | 29,632 | 17,54 | 6.783,39 | 6.785,43 | 0,03 | 1,357 | 1,357 | 0,03 |

Tabela 5-8: Comparação dos resultados obtidos para o raio interno, altura axial e vazão de solvente usando os parâmetros da correlação de *flooding* dos trabalhos de Rajan et al. (2011) e Sudhoff (2015) para tratar 10.000 kmol/h de gás natural.

| Raio externo (cm) | Raio interno (cm) | | | Altura Axial (cm) | | | Vazão de solvente (kmol/h) | | | L/G | | |
|-------------------|---------------------|----------------|-----------------------|---------------------|----------------|-----------------------|----------------------------|----------------|-----------------------|---------------------|----------------|-----------------------|
| | Rajan et al. (2011) | Sudhoff (2015) | Diferença relativa, % | Rajan et al. (2011) | Sudhoff (2015) | Diferença relativa, % | Rajan et al. (2011) | Sudhoff (2015) | Diferença relativa, % | Rajan et al. (2011) | Sudhoff (2015) | Diferença relativa, % |
| 10 | 8,338 | 8,318 | 0,24 | 65,977 | 56,939 | 13,70 | 22.795,56 | 23.630,91 | 3,53 | 2,280 | 2,363 | 3,53 |
| 20 | 9,006 | 8,989 | 0,19 | 38,744 | 32,135 | 17,06 | 13.825,77 | 13.869,26 | 0,31 | 1,383 | 1,387 | 0,31 |
| 30 | 9,095 | 9,095 | 0,01 | 37,827 | 31,200 | 17,52 | 13.661,46 | 13.664,29 | 0,02 | 1,366 | 1,366 | 0,02 |
| 40 | 9,097 | 9,097 | 0,00 | 37,755 | 31,134 | 17,54 | 13.633,58 | 13.636,30 | 0,02 | 1,363 | 1,364 | 0,02 |
| 50 | 9,096 | 9,096 | 0,00 | 37,703 | 31,091 | 17,54 | 13.607,98 | 13.611,32 | 0,02 | 1,361 | 1,361 | 0,02 |
| 60 | 9,096 | 9,096 | 0,00 | 37,653 | 31,050 | 17,54 | 13.583,51 | 13.587,33 | 0,03 | 1,358 | 1,359 | 0,03 |

A altura axial da RPB segue a mesma tendência: redução significativa quando o raio externo passa de 0,1 a 0,2 m e um valor quase constante para raios maiores que 0,2 m. O fato da altura axial e da vazão de solvente seguirem a mesma tendência está dentro do esperado uma vez que se sabe que a altura axial da RPB está relacionada com a capacidade da coluna, ou seja, quanto maior a quantidade de solvente requerida, maior será a altura necessária da coluna para “acomodar” o volume desse solvente. Além disso, observa-se que o raio interno também variou com a mudança do raio externo de 0,1 m para 0,2 m, mas com uma magnitude (cerca de 8%) menor que a dos demais parâmetros.

O fato da vazão de solvente e, conseqüentemente, da altura axial da coluna não variarem com o aumento do raio externo para além de 0,2 m mostra que a transferência de massa ocorre rapidamente na RPB e, assim, o solvente é logo saturado com o soluto, não sendo necessária uma grande distância de contato em contracorrente entre as fases líquida e vapor.

Tendo como base essas observações, conclui-se que, nas condições estudadas, não justifica-se aumentar o raio externo da coluna *HiGee* para valores além de 0,2 m, uma vez que a altura axial e a vazão de solvente diminuem muito pouco com esse aumento, e o raio interno quase não é alterado.

Vale lembrar, que essas dimensões calculadas são referentes ao leito recheado rotativo e não, ao tamanho total da coluna RPB. Agarwal et al. (2010) sugerem em seu trabalho que, numa aproximação grosseira, o volume necessário para acomodar o leito recheado rotativo é equivalente a 4,5 vezes o volume do próprio leito, o que significaria um raio da carcaça igual a 1,5 vezes o raio externo do rotor e uma altura axial igual a 4 vezes a altura axial do rotor.

Sudhoff (2015) inclusive, propõe em seu trabalho uma correlação, baseada em uma unidade piloto construída por eles, para a determinação do volume total necessário para acomodar o leito recheado rotativo e o motor responsável por gerar a rotação. A correlação compreende três parcelas referentes ao motor e suporte (“*motor and stand*”), ao eixo e rolamento (“*shaft and bearings*”) e à carcaça e rotores (“*casing and rotors*”) e está apresentada na equação (5-1) a seguir, em que V_{RPB} é o volume total, em m^3 , da RPB, R_e é o raio externo do leito recheado e $h_{rot,i}$ é a altura axial de cada rotor na carcaça. Na última parcela da correlação, o somatório considera a possibilidade de existirem mais de um rotor dentro da mesma carcaça.

$$V_{RPB} = 0,225 + 1,2\pi(1,4R_e)^2 + \sum 4,5\pi(1,4R_e)^2 h_{rot,i} \quad (5-1)$$

Outro aspecto a ser destacado é a diferença entre os resultados obtidos com os parâmetros da correlação de *flooding* de Rajan et al. (2011) e aqueles obtidos com os parâmetros

de Sudhoff (2015), como também apresentado nas Tabela 5-7 e Tabela 5-8. Essas tabelas trazem ainda as diferenças percentuais entres os resultados para o raio interno, a altura axial e a vazão de solvente.

Como pode ser observado, os valores calculados para o raio interno apresentaram desvios menores que 0,5%, enquanto a vazão requerida de solvente apresentou diferenças percentuais menores que 4%. As maiores diferenças foram encontradas para os valores calculados de altura axial, que estão diretamente relacionadas com a correlação de *flooding*. Tanto para a vazão de 5.000 quanto para a de 10.000 kmol/h de gás a ser tratado, os parâmetros de Rajan et al. (2011) para a correlação de *flooding* geraram colunas com alturas axiais maiores.

Sendo assim, por gerar colunas maiores, o que é considerado um pior caso, para a sequência desse trabalho foi utilizado o conjunto de parâmetros da correlação de *flooding* do trabalho de Rajan et al. (2011). Na Tabela 5-9 a seguir estão apresentados de forma resumida os resultados do dimensionamento para as vazões de 5.000 e 10.000 kmol/h com os parâmetros da correlação de *flooding* do trabalho de Rajan et al. (2011).

Não foram encontrados na literatura muitos trabalhos, nem experimentais e nem de simulação numérica, que reportassem dados de processos em escala industrial. Somente o trabalho de Agarwal et al. (2010) reporta sobre o uso de colunas *HiGee* para tratamento de gases com vazões mais altas. Boa parte dos trabalhos possuem somente informações quanto a processos em escala de laboratório ou em escala piloto, o que dificulta a comparação com os resultados encontrados nesse trabalho, uma vez que as vazões aqui consideradas são elevadas. Além disso, nenhum deles envolve a absorção física de CO₂.

Agarwal et al. (2010) efetuaram o dimensionamento de uma coluna RPB para a absorção de CO₂ por meio do solvente químico dietanolamina (DEA). A corrente gasosa a ser tratada possuía vazão de 2490 kmol/h e era composta por 98% em base molar de metano e o restante de CO₂. A vazão de solvente para a absorção do contaminante foi de 3038 kmol/h com composição de 30% em massa de DEA. O objetivo da separação foi de atingir uma fração molar de CO₂ no gás de saída igual a 0,002. A coluna RPB foi dimensionada considerando-se uma velocidade de rotação do leito recheado de 1500 rpm e obteve-se os seguintes resultados: 12 cm de raio interno, 24 cm de raio externo e uma altura axial de 42 cm. Apesar de serem processos diferentes, os autores também consideraram uma alta vazão alta de gás a ser tratado e obtiveram uma coluna *HiGee* com dimensões na mesma ordem de grandeza que a encontrada nesse trabalho.

Tabela 5-9: Resumo dos resultados do dimensionamento para as vazões de 5.000 e 10.000 kmol/h com os parâmetros de Rajan et al. (2011).

| Vazão de gás (kmol/h) | Raio externo (cm) | Raio interno (cm) | Altura Axial (cm) | Vazão de solvente (kmol/h) | L/G |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|-------|
| 5.000 | 20 | 6,403 | 36,502 | 6.862,66 | 1,373 |
| 10.000 | 20 | 9,006 | 38,744 | 13.825,77 | 1,383 |

Os resultados do dimensionamento para as vazões de 5.000 e 10.000 kmol/h chamam a atenção para a pequena diferença gerada no tamanho das RPB's quando se considera o dobro da vazão de gás a ser tratada. A explicação para esse fato está na área transversal ao escoamento no raio interno da coluna com leito recheado rotativo.

A altura axial da coluna está sendo calculada de forma que a velocidade do gás durante a operação seja uma fração (80%) da velocidade na condição de inundação. Por sua vez, a velocidade do gás nessa condição depende da área transversal ao escoamento no raio interno do rotor. Em colunas RPB, tanto o valor do raio quanto o da altura axial determinam a área transversal ao escoamento.

Sendo assim, para as vazões de 5.000 e 10.000 kmol/h considerados no dimensionamento, a área transversal ao escoamento no raio interno do rotor foi de aproximadamente $0,15 \text{ m}^2$ e $0,22 \text{ m}^2$, respectivamente, e as velocidades do gás no *flooding* foram de $0,809 \text{ m/s}$ e $1,076 \text{ m/s}$. Isso mostra que a maior vazão de gás e líquido foi compensada com o aumento da área transversal, determinada por um maior raio interno e maior altura axial, o que está de acordo com o esperado. Esses resultados mostram a flexibilidade das colunas *HiGee*.

A título de comparação, foi efetuada a simulação e dimensionamento de uma coluna de absorção convencional para o tratamento da mesma corrente hipotética (Tabela 4-1) considerada no dimensionamento da RPB. O solvente também foi utilizado nas mesmas condições de temperatura, pressão e composição mostradas na Tabela 4-9. Sua vazão, entretanto, foi calculada pelo simulador por meio do recurso *design spec* de forma que o mesmo nível de separação fosse alcançado, ou seja, uma fração molar de 3% de CO_2 na corrente de gás tratada (corrente GASOUT).

Foi considerado para o dimensionamento uma coluna de pratos (*sieve tray tower with 4 passes*) com 10 estágios teóricos e eficiência de 100%. Para a vazão de 5.000 kmol/h de gás natural a ser tratado, obteve-se uma coluna de absorção com 6,1 m de altura entre o primeiro e o último prato (espaçamento entre pratos adotado igual a 24" ou 60,96 cm) e diâmetro de 3,5

m. De acordo com Seader et al. (2006) (pg. 225), à distância entre pratos deve-se somar ainda 4 ft (1,2192 m) acima do primeiro prato e 10 ft (3,048 m) abaixo do último prato, o que totalizaria uma coluna com, aproximadamente, 10,4 m no total. A vazão de solvente requerida para o processo foi de 6.685 kmol/h. O dimensionamento foi feito considerando-se a proximidade da condição de *flooding* igual a 80%.

Esses resultados mostram que, para realizar a mesma separação, é necessária uma coluna de absorção convencional com tamanho e volume muito maiores que os encontrados em uma coluna de absorção *HiGee*.

5.4.1 Quantidade mínima de solvente

Como forma de verificar se os resultados gerados pelo modelo desenvolvido por meio da inserção da correlação de transferência de massa (adaptação do módulo RADFRAC) estão de acordo com o esperado e não estão infringindo a termodinâmica, comparou-se a quantidade de solvente calculada pelo modelo no modo de cálculo *Rate-based* com a quantidade mínima de solvente necessária, um limite termodinâmico para o processo.

Para o cálculo da quantidade mínima de solvente necessária para a separação, utilizou-se a simulação em modo de equilíbrio com um número elevado de estágios teóricos. A simulação foi executada sucessivamente para 5, 10, 20, 50 e 100 estágios. Observou-se que a quantidade mínima de solvente calculada não foi alterada significativamente quando o número de estágios aumentou de 20 para 50 e 100. Sendo assim, considerou-se que a quantidade mínima de solvente havia sido atingida.

Para a vazão de 5.000 kmol/h de gás natural a ser tratado, obteve-se uma vazão mínima de solvente de 6.650,8 kmol/h ao passo que, para a vazão de 10.000 kmol/h, obteve-se a vazão mínima de 13.301,7 kmol/h. Isso significa que a vazão mínima de solvente corresponde a uma razão L/G de aproximadamente 1,33.

A comparação desses resultados com aqueles obtidos no dimensionamento (Tabela 5-7 e Tabela 5-8) mostram que as vazões de solvente geradas pelo modelo são maiores que a mínima e, assim, que o modelo não está infringindo a termodinâmica do processo.

5.5 Influência dos parâmetros de projeto e das variáveis operacionais

A princípio, com base nos resultados encontrados na seção anterior, seria razoável considerar no planejamento um intervalo de 0,2 a 0,6 m para o raio externo, uma vez que raios menores que 0,2 m levaram a elevadas vazões de solvente requeridas para o processo e maiores

colunas. Entretanto, optou-se por considerar no planejamento todo o intervalo para o raio externo, de 0,1 a 0,6 m, visto que os resultados insatisfatórios do raio de 0,1 m foram encontrados em um cenário no qual as todas as variáveis estavam fixas. Assim, a fim de se avaliar se a mudança de comportamento observada para o dimensionamento da seção anterior se mantém, e se com uma outra combinação entre os fatores seria possível o dimensionamento com um raio externo menor que 0,2 m, foi desenvolvido um planejamento com três níveis para a variável raio externo e dois níveis para as demais.

Como a análise dos resultados da Tabela 5-7 e da Tabela 5-8 da seção anterior mostraram comportamentos diferentes para as respostas nos intervalos 0,1 a 0,2 m e 0,2 a 0,6 m, foram escolhidos para os três níveis do raio externo os valores de 0,1, 0,2 e 0,6 m. Os níveis para as demais variáveis foram selecionados conforme explicado no item 4.6 do Capítulo 4. Como o trabalho é de simulação, não faz sentido fazer ensaios em replicata uma vez que os resultados seriam exatamente os mesmos. A Tabela 5-10 resume os níveis e variáveis consideradas nesses três primeiros planejamentos (três planejamentos fatoriais 2^4 para cada um dos três valores escolhidos de raio externo).

Tabela 5-10: Níveis e variáveis do planejamento fatorial 2^4 para cada um dos três valores escolhidos para o raio externo.

| Variável/Fator | Símbolo | Unidades | Níveis | |
|-----------------------------|---------------|-----------|--------|-------|
| | | | -1 | +1 |
| Temperatura do solvente | T_S | °C | 0 | 30 |
| Área superficial específica | a_t | m^2/m^3 | 700 | 2.000 |
| Porosidade | ε | - | 0,3 | 0,95 |
| Velocidade de rotação | ω | rpm | 1.000 | 2.000 |

A Tabela 5-11, Tabela 5-12 e Tabela 5-13 a seguir trazem os resultados encontrados para os três planejamentos fatoriais 2^4 para cada um dos três valores do raio externo, e a Tabela 5-14 resume os valores médios, máximos e mínimos para cada uma das respostas e a razão de solvente para o gás (L/G) tratado.

Tabela 5-11: Resultados encontrados para o planejamento fatorial 2^4 com raio externo igual a 0,1 m.

| Cenário | T_S (°C) | a_t (m ² /m ³) | ε | ω (rpm) | Raio externo (m) | Raio interno (cm) | Altura axial (m) | Vazão de solvente (kmol/h) | L/G |
|---------|------------|---|---------------|----------------|------------------|-------------------|------------------|----------------------------|-------|
| 1 | 0,0 | 700,0 | 0,300 | 1.000 | 0,10 | 5,744 | 1,120 | 13503,31 | 2,701 |
| 2 | 30,0 | 700,0 | 0,300 | 1.000 | 0,10 | 5,830 | 1,310 | 16278,71 | 3,256 |
| 3 | 0,0 | 2.000,0 | 0,300 | 1.000 | 0,10 | 5,886 | 4,867 | 7894,79 | 1,579 |
| 4 | 30,0 | 2.000,0 | 0,300 | 1.000 | 0,10 | 6,104 | 5,990 | 10603,20 | 2,121 |
| 5 | 0,0 | 700,0 | 0,950 | 1.000 | 0,10 | 5,790 | 0,890 | 10468,91 | 2,094 |
| 6 | 30,0 | 700,0 | 0,950 | 1.000 | 0,10 | 5,934 | 1,062 | 13208,72 | 2,642 |
| 7 | 0,0 | 2.000,0 | 0,950 | 1.000 | 0,10 | 5,994 | 4,106 | 6634,29 | 1,327 |
| 8 | 30,0 | 2.000,0 | 0,950 | 1.000 | 0,10 | 6,250 | 5,185 | 9322,99 | 1,865 |
| 9 | 0,0 | 700,0 | 0,300 | 2.000 | 0,10 | 5,767 | 0,297 | 11761,41 | 2,352 |
| 10 | 30,0 | 700,0 | 0,300 | 2.000 | 0,10 | 5,884 | 0,351 | 14508,56 | 2,902 |
| 11 | 0,0 | 2.000,0 | 0,300 | 2.000 | 0,10 | 5,940 | 1,327 | 7142,91 | 1,429 |
| 12 | 30,0 | 2.000,0 | 0,300 | 2.000 | 0,10 | 6,182 | 1,657 | 9841,48 | 1,968 |
| 13 | 0,0 | 700,0 | 0,950 | 2.000 | 0,10 | 5,827 | 0,237 | 9208,47 | 1,842 |
| 14 | 30,0 | 700,0 | 0,950 | 2.000 | 0,10 | 6,004 | 0,287 | 11929,64 | 2,386 |
| 15 | 0,0 | 2.000,0 | 0,950 | 2.000 | 0,10 | 6,063 | 1,150 | 6212,31 | 1,242 |
| 16 | 30,0 | 2.000,0 | 0,950 | 2.000 | 0,10 | 6,326 | 1,467 | 8873,81 | 1,775 |

Tabela 5-12: Resultados encontrados para o planejamento fatorial 2^4 com raio externo igual a 0,2 m.

| Cenário | T_S (°C) | a_t (m ² /m ³) | ε | ω (rpm) | Raio externo (m) | Raio interno (cm) | Altura axial (m) | Vazão de solvente (kmol/h) | L/G |
|---------|------------|---|---------------|----------------|------------------|-------------------|------------------|----------------------------|-------|
| 17 | 0,0 | 700,0 | 0,300 | 1.000 | 0,20 | 6,129 | 0,512 | 5948,71 | 1,190 |
| 18 | 30,0 | 700,0 | 0,300 | 1.000 | 0,20 | 6,393 | 0,657 | 8573,06 | 1,715 |
| 19 | 0,0 | 2.000,0 | 0,300 | 1.000 | 0,20 | 6,269 | 3,410 | 5708,16 | 1,142 |
| 20 | 30,0 | 2.000,0 | 0,300 | 1.000 | 0,20 | 6,536 | 4,368 | 8217,21 | 1,643 |
| 21 | 0,0 | 700,0 | 0,950 | 1.000 | 0,20 | 6,222 | 0,487 | 5750,36 | 1,15 |
| 22 | 30,0 | 700,0 | 0,950 | 1.000 | 0,20 | 6,483 | 0,627 | 8303,16 | 1,661 |
| 23 | 0,0 | 2.000,0 | 0,950 | 1.000 | 0,20 | 6,279 | 3,399 | 5700,23 | 1,140 |
| 24 | 30,0 | 2.000,0 | 0,950 | 1.000 | 0,20 | 6,550 | 4,346 | 8196,72 | 1,639 |
| 25 | 0,0 | 700,0 | 0,300 | 2.000 | 0,20 | 6,186 | 0,149 | 5808,41 | 1,162 |

| | | | | | | | | | |
|----|------|---------|-------|-------|------|-------|-------|---------|-------|
| 26 | 30,0 | 700,0 | 0,300 | 2.000 | 0,20 | 6,447 | 0,192 | 8392,93 | 1,679 |
| 27 | 0,0 | 2.000,0 | 0,300 | 2.000 | 0,20 | 6,276 | 1,022 | 5703,29 | 1,141 |
| 28 | 30,0 | 2.000,0 | 0,300 | 2.000 | 0,20 | 6,546 | 1,307 | 8204,78 | 1,641 |
| 29 | 0,0 | 700,0 | 0,950 | 2.000 | 0,20 | 6,250 | 0,145 | 5722,34 | 1,144 |
| 30 | 30,0 | 700,0 | 0,950 | 2.000 | 0,20 | 6,513 | 0,186 | 8249,81 | 1,650 |
| 31 | 0,0 | 2.000,0 | 0,950 | 2.000 | 0,20 | 6,280 | 1,020 | 5698,10 | 1,14 |
| 32 | 30,0 | 2.000,0 | 0,950 | 2.000 | 0,20 | 6,553 | 1,304 | 8190,90 | 1,638 |

Tabela 5-13: Resultados encontrados para o planejamento fatorial 2^4 com raio externo igual a 0,6 m.

| Cenário | T_S (°C) | a_t (m^2/m^3) | ε | ω (rpm) | Raio externo (m) | Raio interno (cm) | Altura axial (m) | Vazão de solvente (kmol/h) | L/G |
|---------|------------|------------------------|---------------|-------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------------------|-------|
| 33 | 0,0 | 700,0 | 0,300 | 1.000 | 0,60 | 6,280 | 0,477 | 5684,56 | 1,137 |
| 34 | 30,0 | 700,0 | 0,300 | 1.000 | 0,60 | 6,553 | 0,608 | 8152,01 | 1,630 |
| 35 | 0,0 | 2.000,0 | 0,300 | 1.000 | 0,60 | 6,279 | 3,385 | 5672,09 | 1,134 |
| 36 | 30,0 | 2.000,0 | 0,300 | 1.000 | 0,60 | 6,551 | 4,309 | 8113,92 | 1,623 |
| 37 | 0,0 | 700,0 | 0,950 | 1.000 | 0,60 | 6,279 | 0,476 | 5678,97 | 1,136 |
| 38 | 30,0 | 700,0 | 0,950 | 1.000 | 0,60 | 6,552 | 0,607 | 8135,25 | 1,627 |
| 39 | 0,0 | 2.000,0 | 0,950 | 1.000 | 0,60 | 6,279 | 3,382 | 5665,79 | 1,133 |
| 40 | 30,0 | 2.000,0 | 0,950 | 1.000 | 0,60 | 6,551 | 4,301 | 8093,79 | 1,619 |
| 41 | 0,0 | 700,0 | 0,300 | 2.000 | 0,60 | 6,280 | 0,143 | 5681,82 | 1,136 |
| 42 | 30,0 | 700,0 | 0,300 | 2.000 | 0,60 | 6,552 | 0,182 | 8143,85 | 1,629 |
| 43 | 0,0 | 2.000,0 | 0,300 | 2.000 | 0,60 | 6,279 | 1,016 | 5668,90 | 1,134 |
| 44 | 30,0 | 2.000,0 | 0,300 | 2.000 | 0,60 | 6,551 | 1,293 | 8103,79 | 1,621 |
| 45 | 0,0 | 700,0 | 0,950 | 2.000 | 0,60 | 6,279 | 0,143 | 5676,13 | 1,135 |
| 46 | 30,0 | 700,0 | 0,950 | 2.000 | 0,60 | 6,552 | 0,182 | 8126,52 | 1,625 |
| 47 | 0,0 | 2.000,0 | 0,950 | 2.000 | 0,60 | 6,279 | 1,015 | 5662,67 | 1,133 |
| 48 | 30,0 | 2.000,0 | 0,950 | 2.000 | 0,60 | 6,551 | 1,290 | 8083,58 | 1,617 |

Tabela 5-14: Valores médio, máximo e mínimo encontrados para o raio interno, altura axial e vazão de solvente e a corresponde razão de solvente para o gás tratado.

| | Raio interno (cm) | Altura Axial (m) | Vazão de solvente (kmol/h) | L/G |
|-------|-------------------|------------------|----------------------------|-------|
| MENOR | 5,744 | 0,143 | 5662,67 | 1,133 |
| MAIOR | 6,553 | 5,990 | 16278,71 | 3,256 |
| MÉDIA | 6,252 | 1,609 | 8127,19 | 1,625 |

Pela análise direta das respostas apresentadas na Tabela 5-11 e pelos valores máximo e mínimo da Tabela 5-14, observa-se que o raio interno calculado foi quase constante para todos os casos estudados. O maior valor foi de 6,55 cm e o menor de 5,74 cm, o que corresponde a uma diferença de somente 0,81 cm, ou 12,3% em relação ao maior valor. Assim, conclui-se que nenhum dos fatores estudados impacta significativamente no valor do raio interno.

A análise dos resultados da Tabela 5-11 mostra, ainda, que a altura axial foi maior que 0,5 m para vários cenários simulados. Vale lembrar que, para a altura axial, Sudhoff (2015) estabelece um limite superior de 0,5 m, o que entra como uma restrição na otimização para o dimensionamento da coluna com leito rotativo. Sendo assim, dependendo da combinação de fatores escolhida, pode ser necessário dividir a vazão de gás natural a ser tratado em mais de uma RPB em paralelo.

Ainda com base nos resultados do planejamento fatorial, foram construídas a Figura 5-16 e a Figura 5-17 para correlacionar o raio externo com a vazão de solvente requerida para o processo e com a altura axial da RPB, respectivamente. Nesses gráficos, os cenários com a mesma combinação entre os fatores temperatura do solvente, área superficial específica, porosidade e velocidade de rotação (16 combinações diferentes) foram comparados com relação ao raio externo da coluna.

Figura 5-16: Vazão de solvente em função do raio externo da RPB para as 16 combinações diferentes dos demais fatores analisados no estudo.

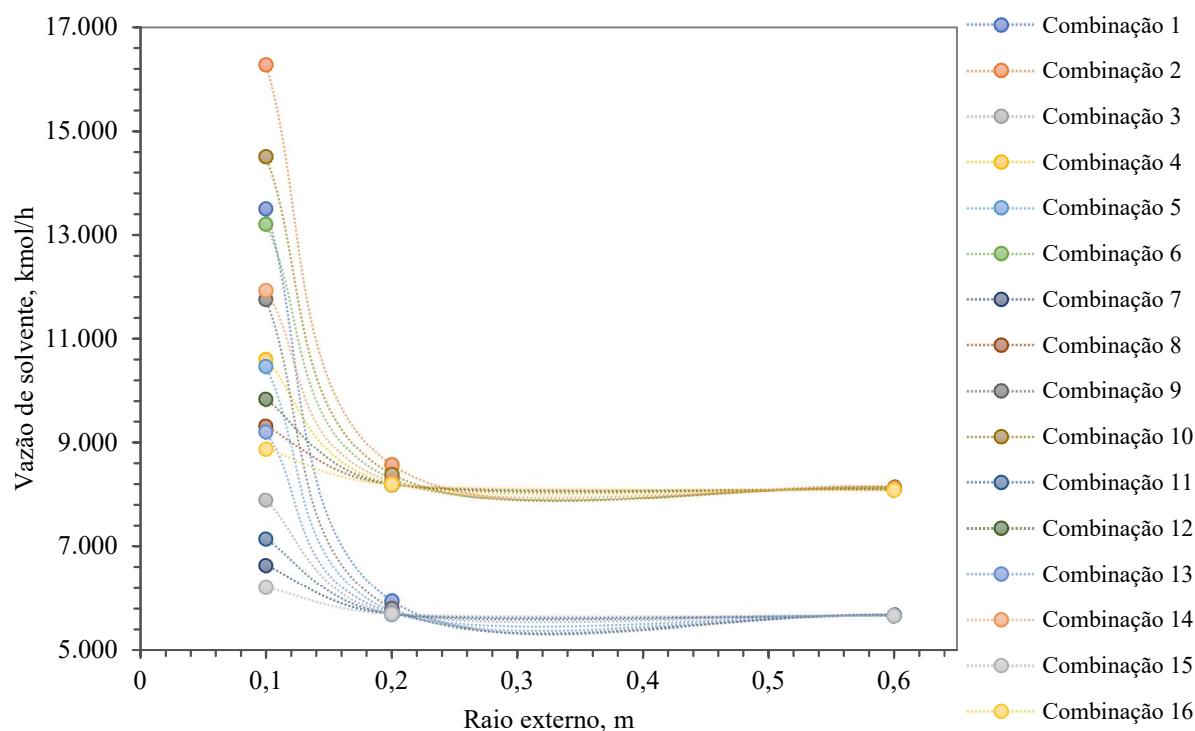
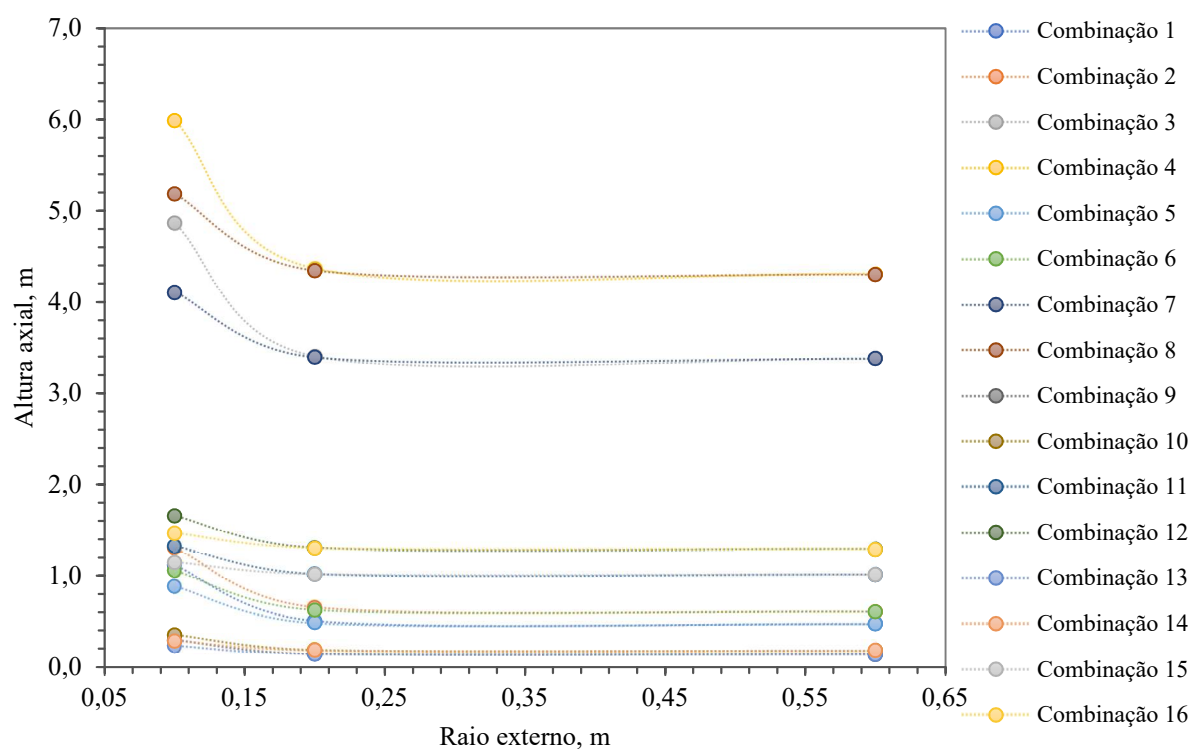


Figura 5-17: Altura axial em função do raio externo da RPB para as 16 combinações diferentes dos demais fatores analisados no estudo.



Observa-se que, em todos os casos, a vazão de solvente e a altura axial da coluna são praticamente constantes para raios externos maiores que 0,2 m. Por esse motivo, resolveu-se restringir o valor do raio externo de 0,1 a 0,2 m para as análises subsequentes.

5.5.1 Planejamento fatorial completo 2^5

Inicialmente, foi considerado o estudo de um planejamento fatorial completo com 5 fatores e 2 níveis, como apresentado na Tabela 5-15. Para esse planejamento, são necessários, no mínimo, 2^5 ensaios. Além dos resultados já apresentados na Tabela 5-11 para os raios externos de 0,1 e 0,2 m, efetuou-se as simulações para a adição de um ponto central, totalizando 33 cenários diferentes. O resultado da simulação no ponto central está mostrado a seguir na Tabela 5-16. A matriz do planejamento com os níveis codificados está no APÊNDICE D.

Tabela 5-15 - Variáveis e níveis adotados no planejamento fatorial completo 2^5 .

| Variável/Fator | Símbolo | Unidades | Níveis | | |
|-----------------------------|---------------|-----------|--------|-------|-------|
| | | | -1 | 0 | +1 |
| Temperatura do solvente | T_S | °C | 0 | 15 | 30 |
| Área superficial específica | a_t | m^2/m^3 | 700 | 1.350 | 2.000 |
| Porosidade | ε | - | 0,3 | 0,625 | 0,95 |
| Velocidade de rotação | ω | rpm | 1.000 | 1.500 | 2.000 |
| Raio externo | R_o | m | 0,1 | 0,15 | 0,2 |

Tabela 5-16: Resultados encontrados para o ponto central do planejamento completo 2^5 .

| T_S (°C) | a_t (m^2/m^3) | ε | ω | Raio externo (m) | Raio interno (cm) | Altura axial (m) | Vazão de solvente (kmol/h) | L/G |
|---------------|------------------------|---------------|----------|------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------------------|-------|
| 15,0 | 1.350,0 | 0,625 | 1500 | 0,15 | 6,299 | 0,962 | 7.080,01 | 1,416 |

Com base nos resultados encontrados para cada um dos 33 cenários diferentes, foram calculados os efeitos principais e de interação entre as variáveis sobre as respostas de interesse, ou seja, sobre o raio interno, a altura axial e a vazão de solvente. A seguir, na Tabela 5-17, Tabela 5-18 e Tabela 5-20, são apresentados os maiores efeitos em módulo calculados para cada uma das três respostas, juntamente com suas respectivas somas quadráticas, contribuição percentual em relação à soma quadrática e seu valor acumulado. O número de efeitos

considerados em cada resposta foi escolhido com base na análise dos gráficos de probabilidade normal dos efeitos, como será explicado adiante. As tabelas completas com todos os valores calculados para os efeitos se encontram no APÊNDICE E.

Nessa etapa adotou-se a seguinte codificação para identificar os cinco fatores envolvidos no planejamento: *A* representa a temperatura do solvente, *B* a área superficial específica, *C* a porosidade, *D* a velocidade de rotação do leito e *E* o raio externo da coluna.

Tabela 5-17: Efeitos e suas respectivas somas quadráticas e contribuição percentual calculadas para a resposta raio interno no planejamento 2^5 .

| Fator | Efeito | Soma quadrática | Contribuição percentual (%) | Acumulado (%) | |
|-------|------------------------------|-----------------|-----------------------------|---------------|----------|
| E | R_e | 0,003991988 | 0,000127488 | 61,81 | 61,81430 |
| A | T_S | 0,002271063 | $4,12618 \times 10^{-5}$ | 20,01 | 81,82071 |
| B | a_t | 0,001644051 | $2,16232 \times 10^{-5}$ | 10,48 | 92,30504 |
| BE | $a_t * R_e$ | -0,00081276 | $5,28463 \times 10^{-6}$ | 2,56 | 94,86737 |
| C | ε | 0,000749093 | $4,48913 \times 10^{-6}$ | 2,18 | 97,04399 |
| D | ω | 0,000405501 | $1,31545 \times 10^{-6}$ | 0,64 | 97,68181 |
| AE | $T_S * R_e$ | 0,000391583 | $1,2267 \times 10^{-6}$ | 0,59 | 98,27659 |
| CE | $\varepsilon * R_e$ | -0,000315091 | $7,94259 \times 10^{-7}$ | 0,39 | 98,66170 |
| AB | $T_S * a_t$ | 0,000303099 | $7,34951 \times 10^{-7}$ | 0,36 | 99,01805 |
| BCE | $a_t * \varepsilon * R_e$ | -0,000292703 | $6,85401 \times 10^{-7}$ | 0,33 | 99,35038 |
| ABE | $T_S * a_t * R_e$ | -0,00026367 | $5,56176 \times 10^{-7}$ | 0,27 | 99,62005 |
| DE | $\omega * \varepsilon$ | -0,000171769 | $2,36036 \times 10^{-7}$ | 0,11 | 99,73449 |
| BDE | $a_t * \omega * \varepsilon$ | -0,00015017 | $1,80407 \times 10^{-7}$ | 0,09 | 99,82196 |
| AC | $T_S * \varepsilon$ | 0,000113454 | $1,02974 \times 10^{-7}$ | 0,05 | 99,87189 |
| ACE | $T_S * \varepsilon * R_e$ | -0,000107499 | $9,24482 \times 10^{-8}$ | 0,04 | 99,91672 |

A análise da magnitude dos efeitos, mostrada na Tabela 5-17, corrobora o fato de que os fatores estudados não impactam significativamente o cálculo do raio interno. O maior efeito foi de $3,992 \times 10^{-3}$ m, referente ao raio externo, o que significa que uma mudança no raio externo de 0,1 para 0,2 m acarretou em um aumento de somente 0,3992 cm no raio interno, o que é um valor extremamente baixo e desprezível na prática. De fato, comparando-se, por exemplo, os cenários 1 e 17 da Tabela 5-11 e Tabela 5-12, respectivamente, os quais são diferentes somente pelo raio externo, o aumento do raio interno foi de 0,650 cm, o que equivale a somente 11,3% de variação.

Tabela 5-18: Efeitos e suas respectivas somas quadráticas e contribuição percentual calculadas para a resposta altura axial no planejamento 2⁵.

| Fator | | Efeito | Soma quadrática | Contribuição percentual (%) | Acumulado (%) |
|-------|----------------------|--------------|-----------------|-----------------------------|---------------|
| B | a_t | 2,338558708 | 43,75085464 | 47,54 | 47,541336 |
| D | ω | -1,890021222 | 28,57744175 | 31,05 | 78,594667 |
| BD | $a_t * \omega$ | -1,287257866 | 13,2562625 | 14,40 | 92,999424 |
| E | R_e | -0,510752732 | 2,086946829 | 2,27 | 95,267179 |
| A | T_S | 0,385001807 | 1,18581113 | 1,29 | 96,555727 |
| DE | $\omega * R_e$ | 0,329697464 | 0,86960334 | 0,94 | 97,500671 |
| AB | $T_S * a_t$ | 0,280615142 | 0,629958862 | 0,68 | 98,185208 |
| AD | $T_S * \omega$ | -0,209610946 | 0,35149399 | 0,38 | 98,567154 |
| BE | $a_t * R_e$ | -0,185954287 | 0,276631975 | 0,30 | 98,867753 |
| C | ε | -0,164841193 | 0,217380951 | 0,24 | 99,103968 |
| ABD | $T_S * a_t * \omega$ | -0,152012713 | 0,184862918 | 0,20 | 99,304847 |
| CE | $\varepsilon * R_e$ | 0,151944615 | 0,184697329 | 0,20 | 99,505546 |

Com relação à altura axial, o cálculo dos efeitos, conforme apresentado na Tabela 5-18, mostra que a variável área superficial específica (B) é a mais importante, seguida pela velocidade de rotação (D) e a interação entre essas duas variáveis. O raio externo (E) e a temperatura do solvente (A) aparecem logo depois, já com efeitos bem menores.

Portanto, com base nos efeitos da Tabela 5-18, a primeira variável a ser manipulada com o objetivo de alterar a altura axial da RPB deve ser a área superficial específica. Um aumento da área superficial específica de 700 para 2.000 m²/m³ resultou em um aumento de 2,34 m na altura da coluna, correspondente a 478,3%. A explicação para esse grande impacto que a área superficial específica tem sobre a altura axial está relacionado com a velocidade do gás na coluna. Uma análise da equação (4-72) mostra que, quanto maior a área superficial específica, menor a velocidade do gás na condição de inundação da coluna. Uma vez que a altura axial está sendo determinada a partir da velocidade do gás na condição de *flooding*, como representado na equação (4-75), quanto menor a velocidade do gás, maior a altura necessária para a *HiGee*.

Outra variável que tem um grande impacto na altura axial da coluna é a velocidade de rotação do leito. O aumento de 1.000 para 2.000 rpm resultou uma redução média de 1,89 m na altura da RPB, o que corresponde a 71,5% de redução. O efeito de interação entre essas variáveis também se mostrou importante, apresentando um impacto negativo sobre a altura axial da coluna.

Um aumento do raio externo (E) de 0,1 m para 0,2 m resultou em uma redução, em média, de 0,51 m na altura axial do leito recheado rotativo, uma variação de 32,3%. Esse

resultado pode ser explicado pelo fato de que um aumento no raio externo, aumenta a distância de contato em contracorrente entre as fases, o que por sua vez, favorece a transferência de massa, levando à necessidade de uma menor quantidade de solvente. Dessa maneira, a altura axial também é reduzida.

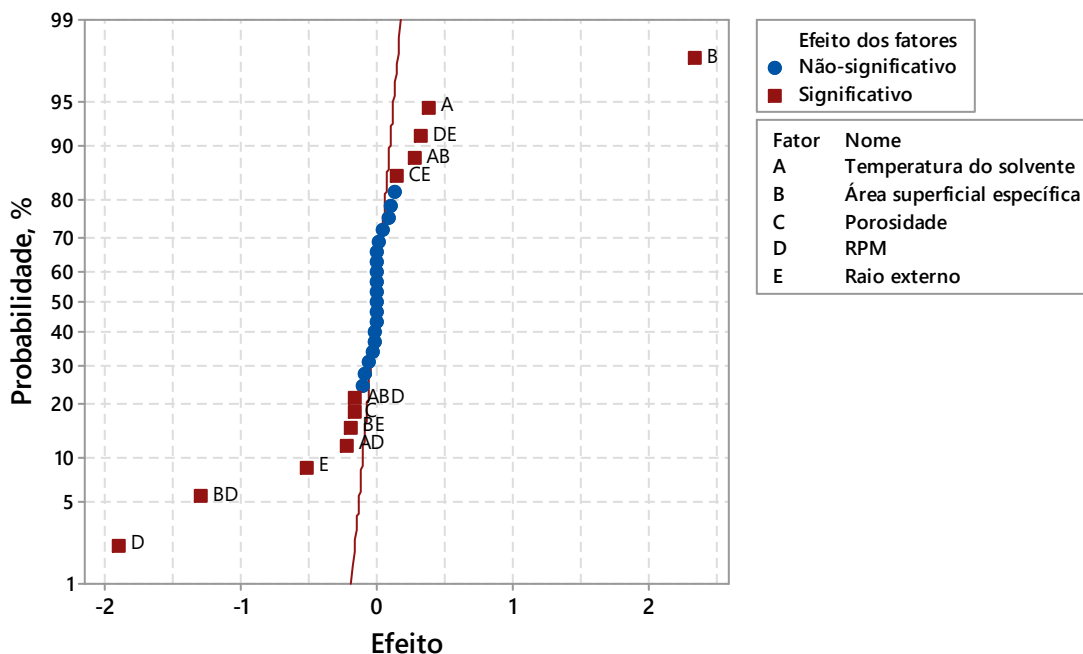
A influência da temperatura do solvente na altura axial da RPB foi, em média, igual a 25,2%. A temperatura do solvente influencia a quantidade de solvente requerida para o processo, como mostrado anteriormente. Sabendo que a altura da RPB está relacionada com a capacidade da mesma, já era esperado que uma maior quantidade de solvente implica a necessidade de uma coluna com maior altura axial. Assim, diminuindo a temperatura do solvente diminui-se sua vazão requerida para o processo e, conseqüentemente, a altura axial da coluna.

A contribuição percentual de cada efeito em relação à soma quadrática total também está mostrada na Tabela 5-18. Como pode ser observado, a contribuição da temperatura do solvente, o quinto maior efeito para a altura axial, foi de somente 1,29%. A contribuição percentual da soma quadrática acumulada até a temperatura do solvente corresponde a 96,6% do total. Sendo assim, de forma a minimizar a altura da coluna para gerar colunas mais compactas, deve-se, principalmente, diminuir a área superficial específica do recheio e aumentar a velocidade de rotação do leito. Outros fatores a serem considerados são o aumento do raio externo e a diminuição da temperatura do solvente.

Uma análise do gráfico de probabilidade normal dos efeitos apresentado a seguir (Figura 5-18, construído com a ajuda do software MINITAB) também nos ajuda a avaliar quais os fatores que influenciaram mais significativamente a altura axial da RPB. Nesse tipo de gráfico, todos os efeitos que estão ao longo da linha são não-significativos, enquanto que os maiores efeitos estão longe da mesma.

A análise da Figura 5-18 nos permite concluir que, de fato, a área superficial específica (B), e velocidade de rotação (D) e a interação entre esses dois fatores (BD) são bastante significativos. Além deles, para um nível de significância de 0,1, conforme recomendado por Rodrigues e Iemma (2014) para planejamentos envolvendo simulação, são considerados significativos outros 9 efeitos, como ilustrados no gráfico. Esses são os 12 efeitos mostrados na Tabela 5-18, e foram considerados para a construção do modelo e, subsequente, estudo da análise da variância (ANOVA).

Figura 5-18: Gráfico de distribuição normal dos efeitos para a resposta altura axial da RPB. Nível de significância de 0,1.



Lenth's PSE = 0,0775373

A equação para o modelo (considerando-se as variáveis codificadas) foi obtida através do método dos mínimos quadrados:

$$\begin{aligned}
 h_r = & 1,6786 + 0,1925 T_S + 1,1693 a_t - 0,0824 \varepsilon - 0,9450 \omega - 0,2554 R_e \\
 & + 0,1403 T_S * a_t - 0,1048 T_S * \omega - 0,6436 a_t * \omega - 0,0930 a_t \\
 & * R_e + 0,0760 \varepsilon * R_e + 0,1648 \omega * R_e - 0,0760 T_S * a_t * \omega
 \end{aligned} \quad (5-2)$$

em que: h_r representa a altura axial do leito rotativo, T_S a temperatura do solvente, a_t a área superficial específica, ε a porosidade, ω a velocidade de rotação do leito e R_e o raio externo da coluna.

Vale lembrar que a obtenção dos coeficientes da equação de regressão usando variáveis codificadas pode ser feita também a partir dos valores estimados para os efeitos, uma vez que sabe-se que esses coeficientes correspondem à metade do valor estimado para o respectivo efeito. Isso porque o valor do efeito é dado para uma variação do nível inferior do fator para o nível superior, ou seja, uma variação total de 2 unidades. Por outro lado, a equação de regressão considera a variação unitária de cada fator (MONTGOMERY, 2013).

A Tabela ANOVA obtida para a altura axial é apresentada a seguir:

Tabela 5-19: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo reduzido da altura axial.

| Fonte de variação | | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | Fo | F _{tabelado} | p-valor |
|-------------------|----------------------|-----------------|--------------------|------------------|---------|-----------------------|----------|
| B | a_t | 43,75085 | 1 | 43,7508546 | 889,056 | 2,974653 | 0,000000 |
| D | ω | 28,57744 | 1 | 28,5774417 | 580,719 | 2,974653 | 0,000000 |
| BD | $a_t * \omega$ | 13,25626 | 1 | 13,2562625 | 269,379 | 2,974653 | 0,000000 |
| E | R_e | 2,08695 | 1 | 2,0869468 | 42,409 | 2,974653 | 0,000002 |
| A | T_S | 1,18581 | 1 | 1,1858111 | 24,097 | 2,974653 | 0,000085 |
| DE | $\omega * R_e$ | 0,86960 | 1 | 0,8696033 | 17,671 | 2,974653 | 0,000437 |
| AB | $T_S * a_t$ | 0,62996 | 1 | 0,6299589 | 12,801 | 2,974653 | 0,001883 |
| AD | $T_S * \omega$ | 0,35149 | 1 | 0,3514940 | 7,143 | 2,974653 | 0,014629 |
| BE | $a_t * R_e$ | 0,27663 | 1 | 0,2766320 | 5,621 | 2,974653 | 0,027900 |
| C | ε | 0,21738 | 1 | 0,2173810 | 4,417 | 2,974653 | 0,048447 |
| ABD | $T_S * a_t * \omega$ | 0,18486 | 1 | 0,1848629 | 3,757 | 2,974653 | 0,066846 |
| CE | $\varepsilon * R_e$ | 0,18470 | 1 | 0,1846973 | 3,753 | 2,974653 | 0,066959 |
| Regressão | | 91,57195 | 12 | 7,6309955 | 155,069 | 1,892363 | 0,000000 |
| Resíduo | | 0,98421 | 20 | 0,0492104 | | | |
| Total | | 92,55616 | 32 | 2,8923798 | | | |

$R^2 = 98,937\%$
 $R^2_{adj} = 98,299\%$

O coeficiente de determinação, R^2 , é calculado por meio do quociente entre a soma quadrática devido à regressão e a soma quadrática total, equação (5-3). Sendo assim, ele quantifica a porcentagem de variação que é explicada pelo modelo e, teoricamente, quanto mais próximo de 1 for o valor de R^2 , melhor terá sido o ajuste do modelo às respostas observadas. Entretanto, o valor de R^2 sempre aumenta quando o número de fatores adicionados ao modelo aumenta, mesmo que esses fatores não sejam significativos. Dessa maneira, é possível que modelos que apresentem altos valores para R^2 não sejam bons para a predição de novas respostas.

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum(\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{\sum(y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (5-3)$$

Por esse motivo, foi definido o coeficiente de determinação ajustado, R^2_{adj} , que leva em consideração o número de fatores do modelo, da forma como apresentado na equação (5-4). Esse parâmetro normalmente diminui caso fatores não significativos forem adicionados ao

modelo, sendo, por isso, melhor para a avaliação da qualidade de ajuste de uma regressão. Quando os valores de R^2 e R^2_{adj} são muito diferentes para uma regressão, existe um indício de que fatores não significativos foram considerados no modelo.

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{SQ_e/(n-p)}{SQ_T/(n-1)} = 1 - \frac{MQ_e}{MQ_T} = 1 - \left(\frac{n-1}{n-p}\right) * (1 - R^2) \quad (5-4)$$

Para testar se a equação de regressão obtida é estatisticamente significativa, normalmente é efetuado o chamado teste-F, que consiste em testar as seguintes hipóteses:

$$\begin{aligned} H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_{p-1} = 0 \\ H_1: \beta_j \neq 0, \text{ para pelo menos um } j \end{aligned} \quad (5-5)$$

A hipótese nula, H_0 , quer dizer que não existe relação entre a resposta e os fatores sendo estudados. Quando os todos os coeficientes da equação de regressão são iguais a zero, tem-se que o quociente entre as médias quadráticas da regressão e do erro seguem a distribuição F, conforme a equação (5-6):

$$\frac{MQ_R}{MQ_e} \approx F_{\alpha, p-1, n-p} \quad (5-6)$$

Dessa maneira, é possível avaliar a hipótese nula comparando-se o valor de $F_O = \frac{MQ_R}{MQ_e}$ e o valor tabelado para $F_{\alpha, p-1, n-p}$, em que α é o nível de significância desejado, $p-1$ é o número de graus de liberdade da média quadrática devida à regressão e $n-p$ é o número de graus de liberdade da média quadrática dos resíduos. Devemos rejeitar H_0 se $F_O > F_{\alpha, p-1, n-p}$. Quanto maior for o valor de F_O , melhor, sendo muitas vezes adotada como regra prática, para considerar a regressão útil para previsão, um valor F_O de pelo menos 10 vezes o valor do ponto da distribuição F apropriado (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

O teste também pode ser feito com base no resultado de p - valor. Caso p - valor $< \alpha$, devemos rejeitar H_0 . E assim, existe evidência estatística suficiente de que há relação entre as variáveis sendo estudadas e que, portanto, a regressão é significativa. A Tabela 5-19 destaca em vermelho os fatores nos quais o p-valor é menor do que 0,1. Como base nisso, pode-se concluir que a regressão é significativa.

O emprego do teste F pressupõe uma distribuição normal dos resíduos com média zero e variância constante e, por isso, torna-se essencial a análise dos resíduos gerados pela equação de regressão para avaliar a adequação do modelo gerado às respostas obtidas pelo planejamento, de forma a validar os resultados do teste F. O gráfico de distribuição normal dos resíduos, da Figura 5-19, e o gráfico dos resíduos em função dos valores de altura axial previstos pela equação de regressão, Figura 5-20, são mostrados a seguir.

Figura 5-19: Gráfico de distribuição normal dos resíduos gerados pelo modelo para a altura axial.

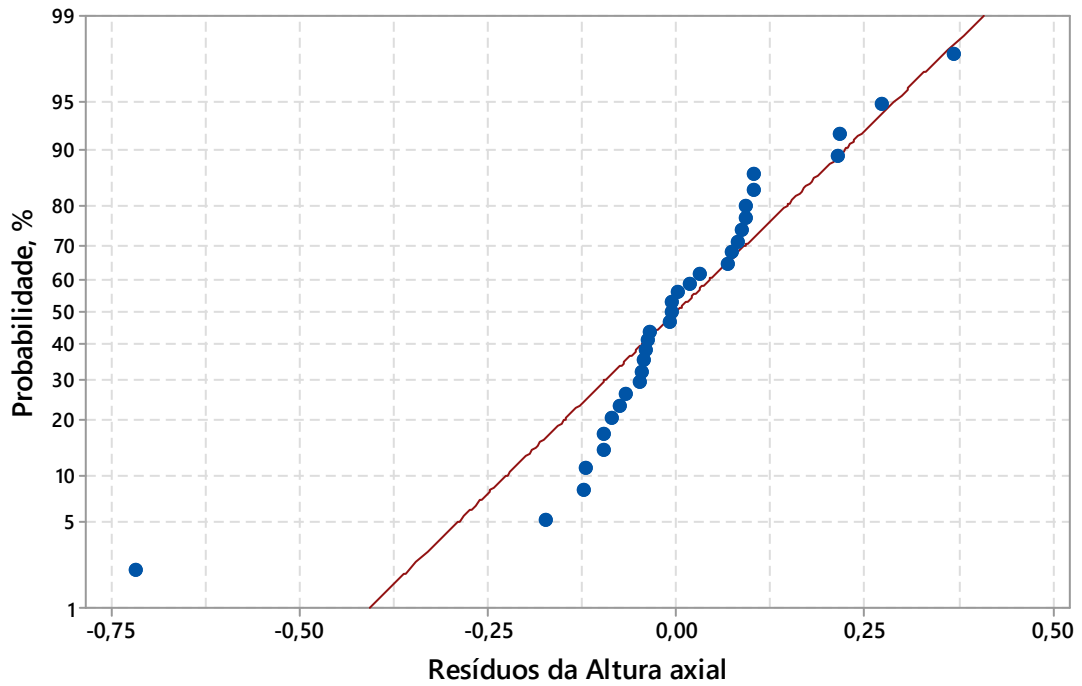
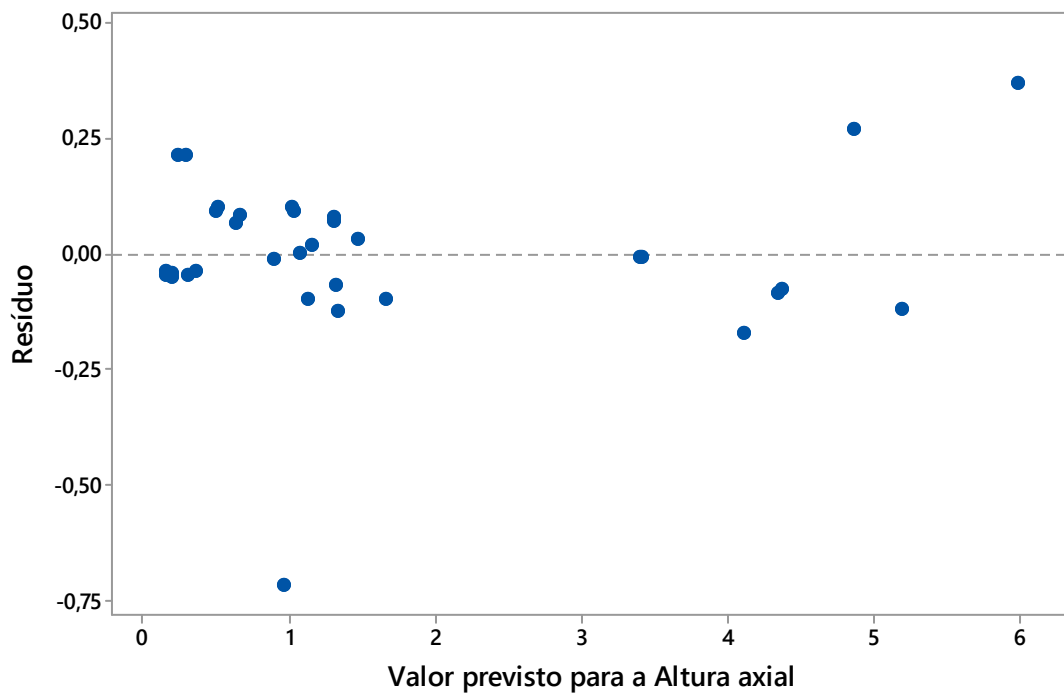


Figura 5-20: Gráfico dos resíduos da altura axial em função do valor previsto pelo modelo reduzido.



A análise desses gráficos mostra que existe uma tendência nos valores calculados para os resíduos da regressão. No primeiro gráfico os resíduos não seguem a linha de distribuição normal e no segundo, eles não estão distribuídos aleatoriamente em torno do zero. Isso significa que o modelo atual não ajusta corretamente os dados observados por meio da simulação e que um modelo de ordem superior é, por isso, mais indicado.

Tabela 5-20: Efeitos, suas respectivas somas quadráticas e contribuição percentual calculadas para a resposta vazão de solvente no planejamento 2^5 .

| Fator | | Efeito | Soma quadrática | Contribuição percentual (%) | Acumulado (%) |
|-------|------------------------------|--------------|-----------------|-----------------------------|---------------|
| E | R_e | -3439,085128 | 94618452,12 | 38,233 | 38,232515 |
| A | T_S | 2626,854426 | 55202913,39 | 22,306 | 60,538379 |
| B | a_t | -2216,958352 | 39319234,67 | 15,888 | 76,426117 |
| BE | $a_t * R_e$ | 2075,785107 | 34471070,5 | 13,929 | 90,354856 |
| C | ε | -1026,259995 | 8425676,619 | 3,405 | 93,759423 |
| CE | $\varepsilon * R_e$ | 933,1433948 | 6966052,762 | 2,815 | 96,574199 |
| D | ω | -553,960056 | 2454973,949 | 0,992 | 97,566181 |
| DE | $\omega * R_e$ | 500,5775653 | 2004623,191 | 0,810 | 98,376190 |
| BC | $a_t * \varepsilon$ | 465,451339 | 1733159,592 | 0,700 | 99,076508 |
| BCE | $a_t * \varepsilon * R_e$ | -384,2079014 | 1180925,692 | 0,477 | 99,553685 |
| BD | $a_t * \omega$ | 252,7108192 | 510902,0653 | 0,206 | 99,760126 |
| BDE | $a_t * \omega * R_e$ | -205,6409324 | 338305,5447 | 0,137 | 99,896825 |
| CD | $\varepsilon * \omega$ | 116,4607905 | 108504,9258 | 0,044 | 99,940669 |
| AE | $T_S * R_e$ | -90,73427683 | 65861,67193 | 0,027 | 99,967281 |
| CDE | $\varepsilon * \omega * R_e$ | -85,41113717 | 58360,49882 | 0,024 | 99,990863 |
| BCD | $a_t * \varepsilon * \omega$ | -34,98769247 | 9793,108995 | 0,004 | 99,994820 |
| AB | $T_S * a_t$ | -32,22761894 | 8308,95538 | 0,003 | 99,998178 |

Finalmente, com relação à vazão de solvente, observa-se que as três variáveis que mais influenciaram essa resposta foram, nessa ordem, o raio externo (E), a temperatura do solvente (A) e a área superficial específica (B), seguidos pela interação entre a área superficial específica e o raio externo. Como pode ser observado na Tabela 5-20, a contribuição acumulada desses 4 efeitos corresponde a 90,4% da soma quadrática total.

Uma análise das respostas e dos valores calculados para os efeitos nos permite observar que a variação do raio externo de 0,1 para 0,2 m diminui, em média, 3.439,09 kmol/h na vazão necessária de solvente, o que corresponde a uma variação média de -29,8%. Conforme o esperado, um aumento no raio externo favorece a transferência de massa entre as fases e, por isso, é necessária uma menor vazão de solvente para o processo.

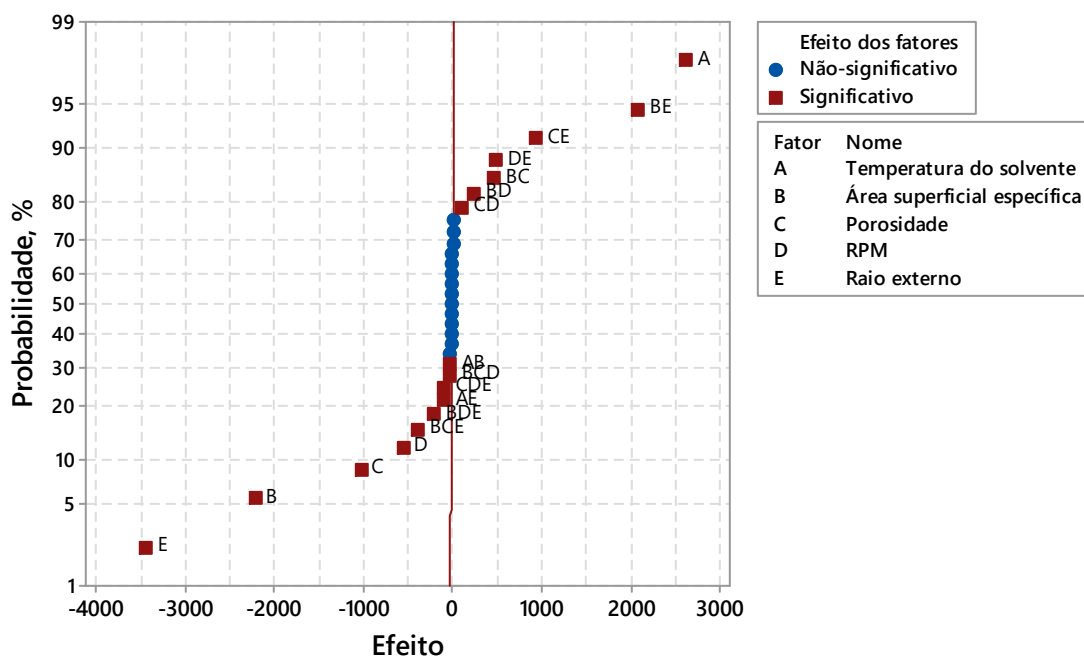
O segundo fator que mais influencia a vazão requerida de solvente é a sua temperatura. Um aumento de 0 para 30 °C na temperatura resulta, em média, em um aumento de 2.626,85 kmol/h na vazão de solvente. Sendo assim, quanto menor a temperatura do solvente, menor a quantidade necessária do mesmo para atingir o grau de separação desejado. Esse resultado já era esperado, uma vez que a solubilidade do CO₂ no carbonato de propileno aumenta com a diminuição da temperatura, sendo necessária uma menor quantidade de PC para absorver a mesma quantidade de CO₂.

Se, por um lado, a diminuição na quantidade requerida de solvente implica uma economia, por outro, a necessidade de diminuição de sua temperatura implica na necessidade de refrigeração do solvente e, portanto, aumentos de custos. Assim, para cada caso, deve ser feito um estudo econômico de forma a avaliar o que é mais vantajoso e quais são a temperatura e a vazão ideais para o processo em questão.

O terceiro fator de maior influência na vazão de solvente é a área superficial específica do recheio. O aumento da área superficial específica de 700 para 2.000 m²/m³ resulta em uma diminuição média de 2.216,96 kmol/h na vazão de solvente para o processo.

O gráfico de probabilidade normal dos efeitos para a vazão de solvente é apresentado na Figura 5-21. Com base nele, identificou-se que, para uma significância de 0,1, devem ser considerados no modelo os 17 efeitos da Tabela 5-20.

Figura 5-21: Gráfico de distribuição normal dos efeitos para a vazão de solvente requerida para o processo.



Lenth's PSE = 9,41278

O modelo construído a partir desses 17 efeitos para prever a vazão de solvente na faixa de condições adotada é apresentado na equação (5-7).

$$\begin{aligned}
 V_S = & 8692,2 + 1313,4 T_S - 1108,5 a_t - 513,1 \varepsilon - 277,0 \omega - 1719,5 R_e \\
 & - 16,1 T_S * a_t - 45,4 T_S * R_e + 232,7 a_t * \varepsilon + 126,4 a_t * \omega \\
 & + 1037,9 a_t * R_e + 58,2 \varepsilon * \omega + 466,6 \varepsilon * R_e + 250,3 \omega * R_e \quad (5-7) \\
 & - 17,5 a_t * \varepsilon * \omega - 192,1 a_t * \varepsilon * R_e - 102,8 a_t * \omega * R_e \\
 & - 42,7 \varepsilon * \omega * R_e
 \end{aligned}$$

em que: V_S representa a vazão de solvente requerida para o processo de forma a se obter o grau de separação desejado, T_S é a temperatura do solvente, a_t a área superficial específica, ε a porosidade, ω a velocidade de rotação do leito e R_e o raio externo da coluna.

A Tabela 5-21 traz a análise da variância para a vazão de solvente e a Figura 5-22 e a Figura 5-23 permitem a análise dos resíduos gerados pela equação de regressão.

Tabela 5-21: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo reduzido da vazão de solvente.

| Fonte de variação | | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | Fo | F _{tabelado} | p-valor |
|-------------------|------------------------------|-----------------|--------------------|------------------|----------|-----------------------|----------|
| E | R_e | 94.618.452,12 | 1 | 94.618.452,12 | 528,6364 | 3,073186 | 0,000000 |
| A | T_S | 55.202.913,39 | 1 | 55.202.913,39 | 308,4205 | 3,073186 | 0,000000 |
| B | a_t | 39.319.234,67 | 1 | 39.319.234,67 | 219,6779 | 3,073186 | 0,000000 |
| BE | $a_t * R_e$ | 34.471.070,5 | 1 | 34.471.070,5 | 192,5910 | 3,073186 | 0,000000 |
| C | ε | 8.425.676,619 | 1 | 8.425.676,619 | 47,0745 | 3,073186 | 0,000005 |
| CE | $\varepsilon * R_e$ | 6.966.052,762 | 1 | 6.966.052,762 | 38,9196 | 3,073186 | 0,000016 |
| D | ω | 2.454.973,949 | 1 | 2.454.973,949 | 13,7160 | 3,073186 | 0,002124 |
| DE | $\omega * R_e$ | 2.004.623,191 | 1 | 2.004.623,191 | 11,1999 | 3,073186 | 0,004416 |
| BC | $a_t * \varepsilon$ | 1.733.159,592 | 1 | 1.733.159,592 | 9,6832 | 3,073186 | 0,007143 |
| BCE | $a_t * \varepsilon * R_e$ | 1.180.925,692 | 1 | 1.180.925,692 | 6,5979 | 3,073186 | 0,021392 |
| BD | $a_t * \omega$ | 510.902,0653 | 1 | 510.902,0653 | 2,8544 | 3,073186 | 0,111794 |
| BDE | $a_t * \omega * R_e$ | 338.305,5447 | 1 | 338.305,5447 | 1,8901 | 3,073186 | 0,189378 |
| CD | $\varepsilon * \omega$ | 108.504,9258 | 1 | 108.504,9258 | 0,6062 | 3,073186 | 0,448323 |
| AE | $T_S * R_e$ | 65.861,67193 | 1 | 65.861,67193 | 0,3680 | 3,073186 | 0,553183 |
| CDE | $\varepsilon * \omega * R_e$ | 58.360,49882 | 1 | 58.360,49882 | 0,3261 | 3,073186 | 0,576443 |
| BCD | $a_t * \varepsilon * \omega$ | 9.793,108995 | 1 | 9.793,108995 | 0,0547 | 3,073186 | 0,818216 |
| AB | $T_S * a_t$ | 8.308,95538 | 1 | 8.308,95538 | 0,0464 | 3,073186 | 0,832312 |
| Regressão | | 247.477.119,2 | 17 | 14.557.477,6 | 81,3331 | 1,950085 | 0,000000 |
| Resíduo | | 2.684.788,005 | 15 | 178.985,867 | | | |
| Total | | 250.161.907,2 | 32 | 7.817.559,602 | | | |

$$R^2 = 98,927\%$$

$$R^2_{adj} = 97,710\%$$

Figura 5-22: Gráfico de distribuição normal dos resíduos gerados pelo modelo para a vazão de solvente.

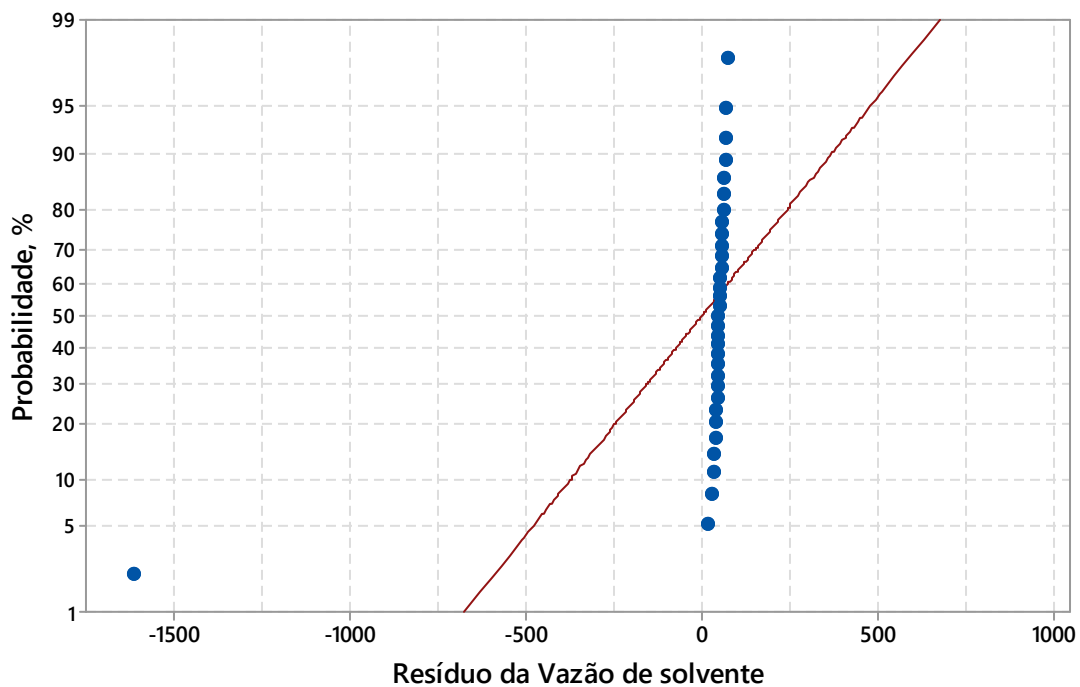
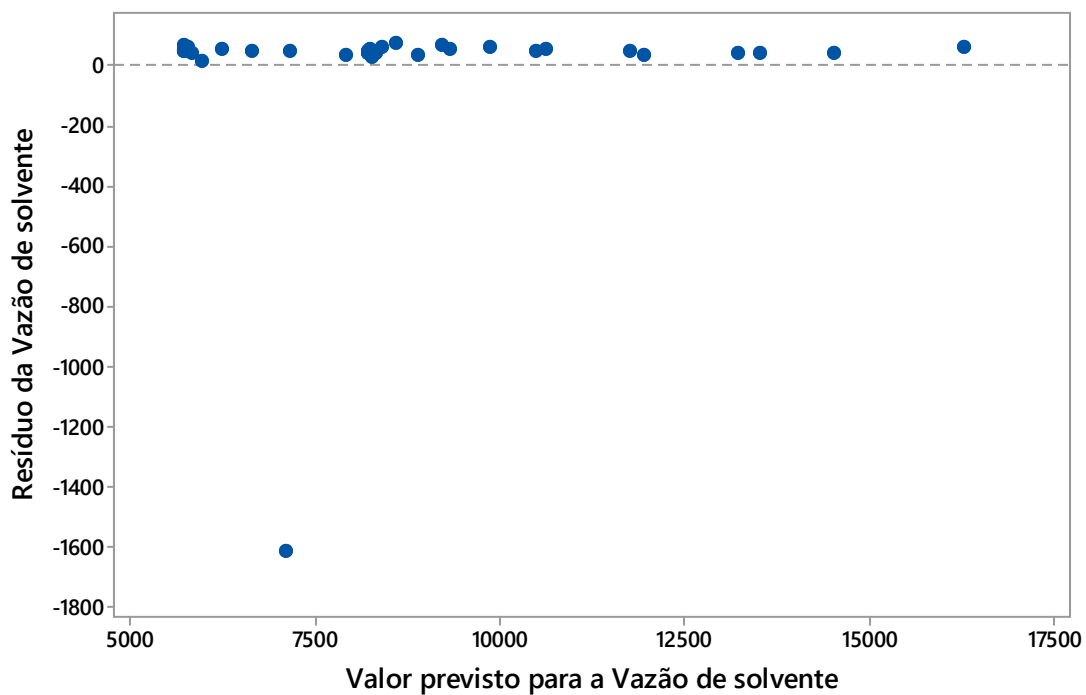


Figura 5-23: Gráfico dos resíduos da vazão de solvente em função do valor previsto pela equação de regressão.



O gráfico de distribuição normal dos resíduos para a vazão de solvente (Figura 5-22), mostra claramente uma tendência na distribuição dos resíduos, assim como foi obtido para a altura axial da coluna RPB. Dessa maneira, também para a vazão de solvente existe um forte indicativo de que o modelo de primeira ordem não é o mais adequado para o ajuste e que um modelo de ordem superior deve ser considerado.

5.5.1.1 Análise da curvatura

De forma a confirmar a suspeita quando à inadequação do modelo de primeira ordem para a altura axial e a vazão de solvente, foi efetuada também a análise da curvatura nesses dois casos. A análise da curvatura é feita com o auxílio dos resultados encontrados para as respostas no ponto central do planejamento, ou seja, aquele no qual o nível dos fatores é igual a zero.

A curvatura do sistema é avaliada pela diferença entre o valor médio das respostas obtidas na parte fatorial do planejamento, \bar{y}_F , e o valor médio das respostas obtidas nos pontos centrais, \bar{y}_C . Quando $\bar{y}_F - \bar{y}_C$ é pequeno, os pontos centrais passam próximos do plano definido pelas respostas da parte fatorial do planejamento, o que significa que não existe curvatura. Por outro lado, quando a diferença entre as médias é grande, pode-se concluir que a curvatura existe. O cálculo da soma quadrática devido à curvatura, cujo número de graus de liberdade é igual a 1, é dado pela equação (5-8),

$$SQ_{Curvatura} = \frac{n_F n_C (\bar{y}_F - \bar{y}_C)^2}{n_F + n_C} \quad (5-8)$$

em que n_F é o número de experimentos da parte fatorial do planejamento e n_C é o número de pontos centrais adicionados. Com base nesse valor, é possível incluir a curvatura na análise da variância e definir também através de um teste-F (comparação com o valor da média quadrática do erro, como explicado anteriormente), se a curvatura é ou não significativa.

No caso em questão, foram efetuados 32 experimentos correspondentes à parte fatorial do planejamento e 1 experimento correspondente ao ponto central, já que não foi efetuado nenhum experimento em replicata. A Tabela 5-22 e Tabela 5-23 a seguir mostram os resultados encontrados para a análise da variância da altura axial e da vazão de solvente quando a curvatura foi incluída no modelo.

Tabela 5-22: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo reduzido da altura axial considerando a curvatura.

| Fonte de variação | | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | F _o | F _{tabelado} | p-valor |
|-------------------|----------------------|-----------------|--------------------|------------------|----------------|-----------------------|----------|
| B | a_t | 43,75085464 | 1 | 43,75085464 | 1826,833008 | 2,98990 | 0,000000 |
| D | ω | 28,57744175 | 1 | 28,57744175 | 1193,261578 | 2,98990 | 0,000000 |
| BD | $a_t * \omega$ | 13,2562625 | 1 | 13,2562625 | 553,5201106 | 2,98990 | 0,000000 |
| E | R_e | 2,086946829 | 1 | 2,086946829 | 87,1412315 | 2,98990 | 0,000000 |
| A | T_S | 1,18581113 | 1 | 1,18581113 | 49,51397934 | 2,98990 | 0,000001 |
| DE | $\omega * R_e$ | 0,86960334 | 1 | 0,86960334 | 36,31060694 | 2,98990 | 0,000009 |
| AB | $T_S * a_t$ | 0,629958862 | 1 | 0,629958862 | 26,3041637 | 2,98990 | 0,000060 |
| AD | $T_S * \omega$ | 0,35149399 | 1 | 0,35149399 | 14,67676069 | 2,98990 | 0,001127 |
| BE | $a_t * R_e$ | 0,276631975 | 1 | 0,276631975 | 11,55086976 | 2,98990 | 0,003014 |
| C | ε | 0,217380951 | 1 | 0,217380951 | 9,076821484 | 2,98990 | 0,007156 |
| ABD | $T_S * a_t * \omega$ | 0,184862918 | 1 | 0,184862918 | 7,719019064 | 2,98990 | 0,011976 |
| CE | $\varepsilon * R_e$ | 0,184697329 | 1 | 0,184697329 | 7,712104839 | 2,98990 | 0,012008 |
| CURVATURA | | 0,529177534 | 1 | 0,529177534 | 22,09600233 | 2,98990 | 0,000001 |
| Regressão | | 92,10112375 | 13 | 7,084701827 | 295,8243274 | 1,894006 | 0,000000 |
| Resíduo | | 0,455031322 | 19 | 0,023949017 | | | |
| Total | | 92,55615507 | 32 | 2,892379846 | | | |

$$R^2 = 99,508\%$$

$$R^2_{adj} = 99,172\%$$

Tabela 5-23: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo reduzido da vazão de solvente considerando a curvatura.

| Fonte de variação | | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | F _o | F _{tabelado} | p-valor |
|-------------------|---------------------|-----------------|--------------------|------------------|----------------|-----------------------|----------|
| E | R_e | 94.618.452,12 | 1 | 94.618.452,12 | 293.729,3791 | 3,102213 | 0,000000 |
| A | T_S | 55.202.913,39 | 1 | 55.202.913,39 | 171.369,5068 | 3,102213 | 0,000000 |
| B | a_t | 39.319.234,67 | 1 | 39.319.234,67 | 122.060,9102 | 3,102213 | 0,000000 |
| BE | $a_t * R_e$ | 34.471.070,5 | 1 | 34.471.070,5 | 107.010,4817 | 3,102213 | 0,000000 |
| C | ε | 8.425.676,619 | 1 | 8.425.676,619 | 26.156,30151 | 3,102213 | 0,000000 |
| CE | $\varepsilon * R_e$ | 6.966.052,762 | 1 | 6.966.052,762 | 21.625,10913 | 3,102213 | 0,000000 |
| D | ω | 2.454.973,949 | 1 | 2.454.973,949 | 7.621,113618 | 3,102213 | 0,000000 |
| DE | $\omega * R_e$ | 2.004.623,191 | 1 | 2.004.623,191 | 6.223,064445 | 3,102213 | 0,000000 |

| | | | | | | | |
|-----------|------------------------------|---------------|----|---------------|--------------|----------|----------|
| BC | $a_t * \varepsilon$ | 1.733.159,592 | 1 | 1.733.159,592 | 5.380,344736 | 3,102213 | 0,000000 |
| BCE | $a_t * \varepsilon * R_e$ | 1.180.925,692 | 1 | 1180.925,692 | 3.666,014001 | 3,102213 | 0,000000 |
| BD | $a_t * \omega$ | 510.902,0653 | 1 | 510.902,0653 | 1.586,021998 | 3,102213 | 0,000000 |
| BDE | $a_t * \omega * R_e$ | 338.305,5447 | 1 | 338.305,5447 | 1.050,220918 | 3,102213 | 0,000000 |
| CD | $\varepsilon * \omega$ | 108.504,9258 | 1 | 108.504,9258 | 336,83794 | 3,102213 | 0,000000 |
| AE | $T_S * R_e$ | 65.861,67193 | 1 | 65.861,67193 | 204,4580901 | 3,102213 | 0,000000 |
| CDE | $\varepsilon * \omega * R_e$ | 58.360,49882 | 1 | 58.360,49882 | 181,1717767 | 3,102213 | 0,000000 |
| BCD | $a_t * \omega * \omega$ | 9.793,108995 | 1 | 9.793,108995 | 30,40129869 | 3,102213 | 0,000076 |
| AB | $T_S * a_t$ | 8.308,95538 | 1 | 8.308,95538 | 25,79395721 | 3,102213 | 0,000168 |
| CURVATURA | | 2.680.278,213 | 1 | 2.680.278,213 | 8320,538306 | 3,102213 | 0,000000 |
| Regressão | | 250.157.397,5 | 18 | 13.897.633,19 | 43143,20386 | 1,978499 | 0,000000 |
| Resíduo | | 4.509,791746 | 14 | 322,1279819 | | | |
| Total | | 250.161.907,2 | 32 | 7.817.559,602 | | | |

$$R^2 = 99,998\%$$

$$R^2_{adj} = 99,996\%$$

A avaliação das tabelas de análise de variância para a altura axial (Tabela 5-22) e para a vazão de solvente (Tabela 5-23) mostram que, nos dois casos, a curvatura é significativa (p-valor menor do que o nível de significância). Esse resultado corrobora o que foi mostrado nos gráficos dos resíduos (Figura 5-19 e Figura 5-22) e permite, assim, concluir que um modelo de ordem superior deve, de fato, ser utilizado para descrever o processo em estudo, pelo menos no que diz respeito à modelagem dessas duas respostas. Por esse motivo, foi efetuado um delineamento composto central rotacional (DDCR) para que fosse possível ajustar um modelo quadrático às respostas observadas.

5.5.2 Delineamento composto central rotacional (DDCR)

Para o delineamento composto central rotacional (DCCR), foram considerados os mesmos fatores que os analisados no planejamento fatorial completo anterior, uma vez que todos eles foram significativos para as respostas, altura axial e vazão do solvente. A Tabela 5-24 apresenta os níveis de cada uma das 5 variáveis estudadas e a Tabela 5-25 traz os resultados do planejamento. A matriz do planejamento com os níveis codificados está no APÊNDICE D.

Tabela 5-24: Variáveis e níveis adotados no delineamento composto central rotacional.

| Variável/Fator | Símbolo | Unidade | Níveis | | | | |
|-----------------------------|---------------|-----------|---------|-----------|-------|-----------|---------|
| | | | -2,3784 | -1 | 0 | +1 | +2,3784 |
| Temperatura do solvente | T_S | °C | 0 | 8,693277 | 15 | 21,30672 | 30 |
| Área superficial específica | a_t | m^2/m^3 | 700 | 1.076,709 | 1.350 | 1.623,291 | 2.000 |
| Porosidade | ε | - | 0,3 | 0,488354 | 0,625 | 0,761646 | 0,95 |
| Velocidade de rotação | ω | rpm | 1.000 | 1.289,776 | 1.500 | 1.710,224 | 2.000 |
| Raio externo | R_o | m | 0,1 | 0,128978 | 0,15 | 0,171022 | 0,2 |

Tabela 5-25: Resultados do delineamento composto central rotacional.

| Caso | T_S (°C) | a_t m^2/m^3 | ε | ω (rpm) | Raio externo (m) | Raio interno (cm) | Altura Axial (m) | Vazão de solvente (kmol/h) | L/G |
|------|---------------|--------------------|---------------|-------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------------------|-------|
| 1 | 8,69 | 1.076,71 | 0,488 | 1.289,78 | 0,129 | 6,033 | 0,939 | 7.758,17 | 1,552 |
| 2 | 21,31 | 1.076,71 | 0,488 | 1.289,78 | 0,129 | 6,135 | 1,032 | 8.891,50 | 1,778 |
| 3 | 8,69 | 1.623,29 | 0,488 | 1.289,78 | 0,129 | 6,146 | 1,794 | 6.935,58 | 1,387 |
| 4 | 21,31 | 1.623,29 | 0,488 | 1.289,78 | 0,129 | 6,255 | 1,988 | 8.055,67 | 1,611 |
| 5 | 8,69 | 1.076,71 | 0,762 | 1.289,78 | 0,129 | 6,069 | 0,898 | 7.434,19 | 1,487 |
| 6 | 21,31 | 1.076,71 | 0,762 | 1.289,78 | 0,129 | 6,175 | 0,990 | 8.564,62 | 1,713 |
| 7 | 8,69 | 1.623,29 | 0,762 | 1.289,78 | 0,129 | 6,183 | 1,741 | 6.758,72 | 1,352 |
| 8 | 21,31 | 1.623,29 | 0,762 | 1.289,78 | 0,129 | 6,293 | 1,933 | 7.871,65 | 1,574 |
| 9 | 8,69 | 1.076,71 | 0,488 | 1.710,22 | 0,129 | 6,060 | 0,556 | 7.512,07 | 1,502 |
| 10 | 21,31 | 1.076,71 | 0,488 | 1.710,22 | 0,129 | 6,165 | 0,613 | 8.643,31 | 1,729 |
| 11 | 8,69 | 1.623,29 | 0,488 | 1.710,22 | 0,129 | 6,173 | 1,075 | 6.799,88 | 1,360 |
| 12 | 21,31 | 1.623,29 | 0,488 | 1.710,22 | 0,129 | 6,284 | 1,193 | 7.914,79 | 1,583 |
| 13 | 8,69 | 1.076,71 | 0,762 | 1.710,22 | 0,129 | 6,097 | 0,534 | 7.226,73 | 1,445 |
| 14 | 21,31 | 1.076,71 | 0,762 | 1.710,22 | 0,129 | 6,205 | 0,590 | 8.354,04 | 1,671 |
| 15 | 8,69 | 1.623,29 | 0,762 | 1.710,22 | 0,129 | 6,209 | 1,047 | 6.654,53 | 1,331 |
| 16 | 21,31 | 1.623,29 | 0,762 | 1.710,22 | 0,129 | 6,320 | 1,164 | 7.761,21 | 1,552 |
| 17 | 8,69 | 1.076,71 | 0,488 | 1.289,78 | 0,171 | 6,251 | 0,773 | 6.522,97 | 1,305 |
| 18 | 21,31 | 1.076,71 | 0,488 | 1.289,78 | 0,171 | 6,361 | 0,860 | 7.617,36 | 1,523 |
| 19 | 8,69 | 1.623,29 | 0,488 | 1.289,78 | 0,171 | 6,321 | 1,610 | 6.381,66 | 1,276 |
| 20 | 21,31 | 1.623,29 | 0,488 | 1.289,78 | 0,171 | 6,430 | 1,790 | 7.450,90 | 1,490 |
| 21 | 8,69 | 1.076,71 | 0,762 | 1.289,78 | 0,171 | 6,279 | 0,762 | 6.455,34 | 1,291 |
| 22 | 21,31 | 1.076,71 | 0,762 | 1.289,78 | 0,171 | 6,388 | 0,848 | 7.540,47 | 1,508 |
| 23 | 8,69 | 1.623,29 | 0,762 | 1.289,78 | 0,171 | 6,336 | 1,601 | 6.363,59 | 1,273 |

Tabela 5-25: *continuação.*

| Caso | T_S (°C) | a_t m^2/m^3 | ε | ω (rpm) | Raio externo (m) | Raio interno (cm) | Altura Axial (m) | Vazão de solvente (kmol/h) | L/G |
|------|---------------|--------------------|---------------|-------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|----------------------------------|-------|
| 24 | 21,31 | 1.623,29 | 0,762 | 1.289,78 | 0,171 | 6,445 | 1,780 | 7.427,08 | 1,485 |
| 25 | 8,69 | 1.076,71 | 0,488 | 1.710,22 | 0,171 | 6,272 | 0,468 | 6.470,24 | 1,294 |
| 26 | 21,31 | 1.076,71 | 0,488 | 1.710,22 | 0,171 | 6,381 | 0,521 | 7.557,71 | 1,512 |
| 27 | 8,69 | 1.623,29 | 0,488 | 1.710,22 | 0,171 | 6,332 | 0,982 | 6.367,51 | 1,274 |
| 28 | 21,31 | 1.623,29 | 0,488 | 1.710,22 | 0,171 | 6,442 | 1,092 | 7.432,34 | 1,486 |
| 29 | 8,69 | 1.076,71 | 0,762 | 1.710,22 | 0,171 | 6,296 | 0,463 | 6.420,29 | 1,284 |
| 30 | 21,31 | 1.076,71 | 0,762 | 1.710,22 | 0,171 | 6,406 | 0,515 | 7.498,95 | 1,500 |
| 31 | 8,69 | 1.623,29 | 0,762 | 1.710,22 | 0,171 | 6,344 | 0,978 | 6.354,56 | 1,271 |
| 32 | 21,31 | 1.623,29 | 0,762 | 1.710,22 | 0,171 | 6,455 | 1,087 | 7.414,71 | 1,483 |
| 33 | 0,00 | 1.350,00 | 0,625 | 1.500,00 | 0,150 | 6,149 | 0,853 | 5.892,25 | 1,178 |
| 34 | 30,00 | 1.350,00 | 0,625 | 1.500,00 | 0,150 | 6,412 | 1,097 | 8.505,56 | 1,701 |
| 35 | 15,00 | 700,00 | 0,625 | 1.500,00 | 0,150 | 6,121 | 0,326 | 8.012,33 | 1,602 |
| 36 | 15,00 | 2.000,00 | 0,625 | 1.500,00 | 0,150 | 6,370 | 1,934 | 6.908,84 | 1,382 |
| 37 | 15,00 | 1.350,00 | 0,300 | 1.500,00 | 0,150 | 6,272 | 0,978 | 7.170,19 | 1,434 |
| 38 | 15,00 | 1.350,00 | 0,950 | 1.500,00 | 0,150 | 6,365 | 0,930 | 6.917,05 | 1,383 |
| 39 | 15,00 | 1.350,00 | 0,625 | 1.000,00 | 0,150 | 6,263 | 1,989 | 7.202,71 | 1,441 |
| 40 | 15,00 | 1.350,00 | 0,625 | 2.000,00 | 0,150 | 6,321 | 0,577 | 7.015,65 | 1,403 |
| 41 | 15,00 | 1.350,00 | 0,625 | 1.500,00 | 0,100 | 5,982 | 1,339 | 9.608,53 | 1,922 |
| 42 | 15,00 | 1.350,00 | 0,625 | 1.500,00 | 0,200 | 6,412 | 0,913 | 6.853,09 | 1,371 |
| 43 | 15,00 | 1.350,00 | 0,625 | 1.500,00 | 0,150 | 6,299 | 0,962 | 7.080,01 | 1,416 |

Com base nos resultados mostrados na Tabela 5-25, foi possível ajustar o modelo quadrático puro para a altura axial da RPB e para a vazão de solvente requerida para o processo e, em seguida, efetuar a análise da variância para identificação dos fatores que mais influenciaram as duas respostas. Além disso, da mesma maneira que feito anteriormente, foram calculados os efeitos principais e de interação entre as variáveis sobre as respostas de interesse.

Na Tabela 5-26 e Tabela 5-27 a seguir, são apresentadas as análises da variância para o modelo quadrático puro completo para a altura axial e para a vazão de solvente, respectivamente. Vale lembrar que o modelo quadrático puro completo é composto pelos efeitos principais, efeitos de interação de primeira ordem entre as variáveis e os termos quadráticos dos efeitos principais.

Tabela 5-26: Tabela de análise de variância (ANOVA) para o modelo quadrático completo para a resposta altura axial.

| Fonte de variação | | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | F _o | F _{tabelado} | p-valor |
|-------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|----------------|-----------------------|----------|
| B | a_t | 5,417393674 | 1 | 5,417393674 | 5.667,16542 | 2,948585 | 0,000000 |
| D | ω | 3,224578381 | 1 | 3,224578381 | 3.373,249241 | 2,948585 | 0,000000 |
| BD | $a_t * \omega$ | 0,241460848 | 1 | 0,241460848 | 252,5935258 | 2,948585 | 0,000000 |
| E | R_e | 0,203376152 | 1 | 0,203376152 | 212,7529151 | 2,948585 | 0,000000 |
| A | T_S | 0,127981688 | 1 | 0,127981688 | 133,8823504 | 2,948585 | 0,000000 |
| DD | $\omega * \omega$ | 0,069640927 | 1 | 0,069640927 | 72,85175849 | 2,948585 | 0,000000 |
| BB | $a_t * a_t$ | 0,019263578 | 1 | 0,019263578 | 20,15173555 | 2,948585 | 0,000183 |
| EE | $R_e * R_e$ | 0,018377303 | 1 | 0,018377303 | 19,22459764 | 2,948585 | 0,000236 |
| DE | $\omega * R_e$ | 0,012261782 | 1 | 0,012261782 | 12,82711824 | 2,948585 | 0,001664 |
| AB | $T_S * a_t$ | 0,012145312 | 1 | 0,012145312 | 12,70527745 | 2,948585 | 0,001734 |
| AD | $T_S * \omega$ | 0,005844008 | 1 | 0,005844008 | 6,113448694 | 2,948585 | 0,021623 |
| C | ε | 0,005124367 | 1 | 0,005124367 | 5,360628471 | 2,948585 | 0,030311 |
| CE | $\varepsilon * R_e$ | 0,001600063 | 1 | 0,001600063 | 1,673834711 | 2,948585 | 0,209164 |
| CD | $\varepsilon * \omega$ | 0,000379741 | 1 | 0,000379741 | 0,397249422 | 2,948585 | 0,535006 |
| BE | $a_t * R_e$ | 0,000168942 | 1 | 0,000168942 | 0,176731101 | 2,948585 | 0,678275 |
| AA | $T_S * T_S$ | 0,000154114 | 1 | 0,000154114 | 0,161219453 | 2,948585 | 0,691910 |
| AE | $T_S * R_e$ | 0,000119351 | 1 | 0,000119351 | 0,124853512 | 2,948585 | 0,727192 |
| BC | $a_t * \varepsilon$ | $2,93984 \times 10^{-5}$ | 1 | $2,93984 \times 10^{-5}$ | 0,030753847 | 2,948585 | 0,862395 |
| CC | $\varepsilon * \varepsilon$ | $2,52773 \times 10^{-5}$ | 1 | $2,52773 \times 10^{-5}$ | 0,02644274 | 2,948585 | 0,872308 |
| AC | $T_S * \varepsilon$ | $2,76675 \times 10^{-6}$ | 1 | $2,76675 \times 10^{-6}$ | 0,00289431 | 2,948585 | 0,957581 |
| Regressão | | 9,411881649 | 20 | 0,470594082 | 492,2910668 | 1,758989 | 0,000000 |
| Resíduo | | 0,021030383 | 22 | 0,000955927 | | | |
| Total | | 9,432912032 | 42 | 0,224593144 | | | |

$$R^2 = 99,777\%$$

$$R^2_{adj} = 99,574\%$$

Tabela 5-27: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo quadrático completo para a resposta vazão de solvente.

| Fonte de variação | | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | F _o | F _{tabelado} | p-valor |
|-------------------|-------------|-----------------|--------------------|------------------|----------------|-----------------------|----------|
| A | T_S | 13.072.997,84 | 1 | 13.072.997,84 | 723,1092682 | 2,948585 | 0,000000 |
| E | R_e | 7.828.833,156 | 1 | 7.828.833,156 | 433,0377685 | 2,948585 | 0,000000 |
| B | a_t | 1.932.140,533 | 1 | 1.932.140,533 | 106,8728645 | 2,948585 | 0,000000 |
| EE | $R_e * R_e$ | 902.333,0809 | 1 | 902.333,0809 | 49,91092491 | 2,948585 | 0,000000 |
| BE | $a_t * R_e$ | 702.592,8062 | 1 | 702.592,8062 | 38,86265231 | 2,948585 | 0,000003 |

| | | | | | | | |
|-----------|-----------------------------|---------------|----|---------------|-------------|----------|----------|
| C | ε | 182.701,5778 | 1 | 182.701,5778 | 10,10580785 | 2,948585 | 0,004342 |
| BB | $a_t * a_t$ | 102.212,4688 | 1 | 102.212,4688 | 5,653698134 | 2,948585 | 0,026533 |
| D | ω | 100.996,2046 | 1 | 100.996,2046 | 5,586422676 | 2,948585 | 0,027351 |
| CE | $\varepsilon * R_e$ | 76.008,50278 | 1 | 76.008,50278 | 4,204273073 | 2,948585 | 0,052423 |
| DE | $\omega * R_e$ | 42.085,56377 | 1 | 42.085,56377 | 2,327886961 | 2,948585 | 0,141323 |
| BC | $a_t * \varepsilon$ | 17.411,71438 | 1 | 17.411,71438 | 0,963097539 | 2,948585 | 0,337078 |
| AA | $T_S * T_S$ | 11.151,70325 | 1 | 11.151,70325 | 0,616836327 | 2,948585 | 0,440602 |
| BD | $a_t * \omega$ | 9.658,50267 | 1 | 9.658,50267 | 0,534242634 | 2,948585 | 0,472542 |
| AE | $T_S * R_e$ | 4.361,579439 | 1 | 4.361,579439 | 0,24125289 | 2,948585 | 0,628167 |
| CD | $\varepsilon * \omega$ | 1.072,790089 | 1 | 1.072,790089 | 0,059339446 | 2,948585 | 0,809800 |
| DD | $\omega * \omega$ | 1.036,073413 | 1 | 1.036,073413 | 0,05730853 | 2,948585 | 0,813018 |
| AB | $T_S * a_t$ | 757,2841835 | 1 | 757,2841835 | 0,041887807 | 2,948585 | 0,839715 |
| CC | $\varepsilon * \varepsilon$ | 460,2006465 | 1 | 460,2006465 | 0,025455168 | 2,948585 | 0,874694 |
| AC | $T_S * \varepsilon$ | 80,35915473 | 1 | 80,35915473 | 0,004444922 | 2,948585 | 0,947446 |
| AD | $T_S * \omega$ | 44,62441471 | 1 | 44,62441471 | 0,002468319 | 2,948585 | 0,960824 |
| Regressão | | 25.967.810,45 | 20 | 1.298.390,523 | 71,81812709 | 1,758989 | 0,000000 |
| Resíduo | | 397.735,1214 | 22 | 18.078,86916 | | | |
| Total | | 26.365.545,57 | 42 | 627.751,0851 | | | |

$$R^2 = 98,491\%$$

$$R^2_{adj} = 97,120\%$$

Com relação à altura axial, observa-se na análise da Tabela 5-26 que os efeitos mais significativos foram a área superficial específica (B) e a velocidade de rotação do leito (D). A contribuição acumulada desses dois termos para a soma quadrática representa 92,33% do total. Esses dois termos são seguidos pela interação de primeira ordem entre esses dois fatores (DB) e pela temperatura do solvente (A), com contribuições percentuais já bem menores, de 2,58% e 2,17%, respectivamente.

Por outro lado, para a vazão de solvente, os fatores significativos foram, em ordem decrescente de importância, a temperatura do solvente (A), o raio externo (E), a área superficial específica (B), o termo quadrático para o raio externo (EE), a interação de primeira ordem entre a área superficial específica e o raio externo (BE) e a porosidade (C). A contribuição acumulada em relação à soma quadrática até o termo BE foi de 97,80% e a contribuição individual do termo C foi de 0,73%, demonstrando que a porosidade tem uma importância secundária na determinação da vazão da solvente. A contribuição individual da temperatura do solvente corresponde a 52,3% e a do raio externo a 31,3%, sendo os principais fatores a serem alterados quando o objetivo é variar a vazão de solvente necessária para a obtenção do nível de separação especificado para o processo.

Uma vez definidos os efeitos mais significativos para cada uma das duas respostas de interesse sendo estudadas, os modelos foram reduzidos de forma a incluir somente esses termos e uma nova análise da variância foi efetuada. A Tabela 5-28 e a Tabela 5-29 seguir trazem as análises da variância para os modelos reduzidos.

Tabela 5-28: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo quadrático reduzido para a resposta altura axial.

| Fonte de variação | | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | F _o | F _{tabelado} | p-valor |
|-------------------|-------------------|-----------------|--------------------|------------------|----------------|-----------------------|----------|
| B | a_t | 5,417393674 | 1 | 5,417393674 | 6.828,230133 | 2,880695 | 0,000000 |
| D | ω | 3,224578381 | 1 | 3,224578381 | 4.064,346178 | 2,880695 | 0,000000 |
| BD | $a_t * \omega$ | 0,241460848 | 1 | 0,241460848 | 304,3438115 | 2,880695 | 0,000000 |
| E | R_e | 0,203376152 | 1 | 0,203376152 | 256,3408262 | 2,880695 | 0,000000 |
| DD | $\omega * \omega$ | 0,145355267 | 1 | 0,145355267 | 183,2097271 | 2,880695 | 0,000000 |
| A | T_S | 0,127981688 | 1 | 0,127981688 | 161,3115962 | 2,880695 | 0,000000 |
| BB | $a_t * a_t$ | 0,039391646 | 1 | 0,039391646 | 49,65030075 | 2,880695 | 0,000000 |
| EE | $R_e * R_e$ | 0,037540426 | 1 | 0,037540426 | 47,3169721 | 2,880695 | 0,000000 |
| DE | $\omega * R_e$ | 0,012261782 | 1 | 0,012261782 | 15,45508359 | 2,880695 | 0,000461 |
| AB | $T_S * a_t$ | 0,012145312 | 1 | 0,012145312 | 15,30828058 | 2,880695 | 0,000485 |
| AD | $T_S * \omega$ | 0,005844008 | 1 | 0,005844008 | 7,365946024 | 2,880695 | 0,010909 |
| C | ε | 0,005124367 | 1 | 0,005124367 | 6,4588912 | 2,880695 | 0,016446 |
| Regressão | | 9,409110577 | 12 | 0,784092548 | 988,2915451 | 1,772704 | 0,000000 |
| Resíduo | | 0,023801455 | 30 | 0,000793382 | | | |
| Total | | 9,432912032 | 42 | 0,224593144 | | | |

$$R^2 = 99,748\%$$

$$R^2_{adj} = 99,647\%$$

Tabela 5-29: Tabela de análise da variância (ANOVA) para o modelo quadrático reduzido para a resposta vazão de solvente.

| Fonte de variação | | Soma quadrática | Graus de liberdade | Média quadrática | F _o | F _{tabelado} | p-valor |
|-------------------|---------------|-----------------|--------------------|------------------|----------------|-----------------------|----------|
| A | T_S | 13.072.997,84 | 1 | 13.072.997,84 | 863,7662063 | 2,864083 | 0,000000 |
| E | R_e | 7.828.833,156 | 1 | 7.828.833,156 | 517,2709118 | 2,864083 | 0,000000 |
| EE | $R_e * R_e$ | 1.953.012,086 | 1 | 1.953.012,086 | 129,0404741 | 2,864083 | 0,000000 |
| B | a_t | 1.932.140,533 | 1 | 1.932.140,533 | 127,6614376 | 2,864083 | 0,000000 |
| BE | $a_t * R_e$ | 702.592,8062 | 1 | 702.592,8062 | 46,42209308 | 2,864083 | 0,000000 |
| BB | $a_t * a_t$ | 190.760,9189 | 1 | 190.760,9189 | 12,60405893 | 2,864083 | 0,001182 |
| C | ε | 182.701,5778 | 1 | 182.701,5778 | 12,07155777 | 2,864083 | 0,001453 |
| D | ω | 100.996,2046 | 1 | 100.996,2046 | 6,673076026 | 2,864083 | 0,014408 |

| | | | | | | | |
|-----------|---------------------|---------------|----|---------------|-------------|----------|----------|
| CE | $\varepsilon * R_e$ | 76.008,50278 | 1 | 76.008,50278 | 5,022075033 | 2,864083 | 0,031873 |
| Regressão | | 25.866.094,54 | 9 | 2.874.010,504 | 189,8931813 | 1,828434 | 0,000000 |
| Resíduo | | 499.451,0386 | 33 | 15.134,87996 | | | |
| Total | | 26.365.545,57 | 42 | 627.751,0851 | | | |

$$R^2 = 98,106\%$$

$$R^2_{adj} = 97,589\%$$

As equações para os modelos reduzidos (considerando-se as variáveis codificadas) para a altura axial e para a vazão de solvente foram obtidas utilizando-se o método dos mínimos quadrados, e são apresentadas nas equação (5-9) e (5-10), respectivamente.

$$\begin{aligned}
 h_r = & 0,957212 + 0,108715 T_S + 0,707314 a_t - 0,021754 \varepsilon - 0,545700 \omega \\
 & - 0,137046 R_e + 0,058699 a_t^2 + 0,112756 \omega^2 + 0,057303 R_e^2 \\
 & + 0,038964 T_S * a_t - 0,027028 T_S * \omega - 0,173731 a_t * \omega \\
 & + 0,03915 \omega * R_e
 \end{aligned} \quad (5-9)$$

$$\begin{aligned}
 V_S = & 7077,18 + 1098,77 T_S - 422,41 a_t - 129,89 \varepsilon - 96,58 \omega - 850,29 R_e \\
 & + 123,8 a_t^2 + 396,12 R_e^2 + 296,35 a_t * R_e + 97,47 \varepsilon * R_e
 \end{aligned} \quad (5-10)$$

Destaca-se que apesar do valor de R^2 ter diminuído nos dois modelos reduzidos, conforme esperado, o valor de R^2_{adj} melhorou nos dois casos, mostrando que o modelo reduzido ajusta-se melhor aos dados obtidos via simulação.

Além dos valores do coeficiente de determinação, R^2 , e do coeficiente de determinação ajustado, R^2_{adj} , outro parâmetro usado para avaliar a equação de regressão é o R^2_{PRED} . Esse parâmetro mede a capacidade de predição do modelo e é obtido por meio da equação (5-11). Quanto maior o valor de R^2_{PRED} , melhor a capacidade do modelo de prever novas respostas.

$$R^2_{PRED} = 1 - \frac{PRESS}{SQ_T} \quad (5-11)$$

Nessa equação, $PRESS$ é a soma dos quadrados dos erros de predição (*prediction error sum of squares*). Para cada observação i , é ajustado por regressão um modelo com as $n - 1$ observações restantes. A partir do modelo ajustado, obtém-se uma predição da observação y_i (removida do conjunto de dados), com a qual, calcula-se o erro de predição para aquela observação, $e_{(i)}$. Fazendo isso para as todas as n observações, obtém-se n erros de predição, cuja soma quadrática fornece o valor da estatística $PRESS$ (MONTGOMERY, 2013).

Entretanto, não é necessário efetuar n regressões para os n subconjuntos de $n - 1$ observações. O valor de $PRESS$ pode ser obtido, alternativamente, por meio da equação (5-12)

utilizando os resultados de uma única regressão com todas as n observações (MONTGOMERY, 2013).

$$PRESS = \sum_{i=1}^n \left(\frac{e_i}{1 - h_{ii}} \right)^2 \quad (5-12)$$

em que h_{ii} são os elementos da diagonal principal da matriz $\mathbf{H} = \mathbf{X}(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'$ (conhecida como *Hat Matrix*), \mathbf{X} é a matriz dos coeficientes de contraste e e_i são os resíduos gerados pela equação de regressão obtida com todas as n observações.

Para a altura axial, R^2_{PRED} foi de 99,00% e para a vazão de solvente, de 93,07%. Esses valores mostram que as equações de regressão ajustadas possuem boa capacidade para predição de novos valores dentro do intervalo utilizado no planejamento DCCR para cada um dos 5 fatores. Essa boa capacidade de predição significa que as equações (5-9) e (5-10) podem ser utilizadas satisfatoriamente para a otimização do processo em questão.

Como exposto anteriormente, de forma a verificar a adequação do modelo, é de suma importância efetuar a análise dos resíduos gerados pela equação de regressão. Por esse motivo, são apresentados a seguir os gráficos de distribuição normal dos resíduos (Figura 5-24 e Figura 5-26) e os gráficos dos resíduos em função do valor previsto pelo modelo, tanto para a altura axial quanto para a vazão de solvente (Figura 5-25 e Figura 5-27).

Figura 5-24: Gráfico de distribuição normal dos resíduos gerados pelo modelo quadrático reduzido para a altura axial.

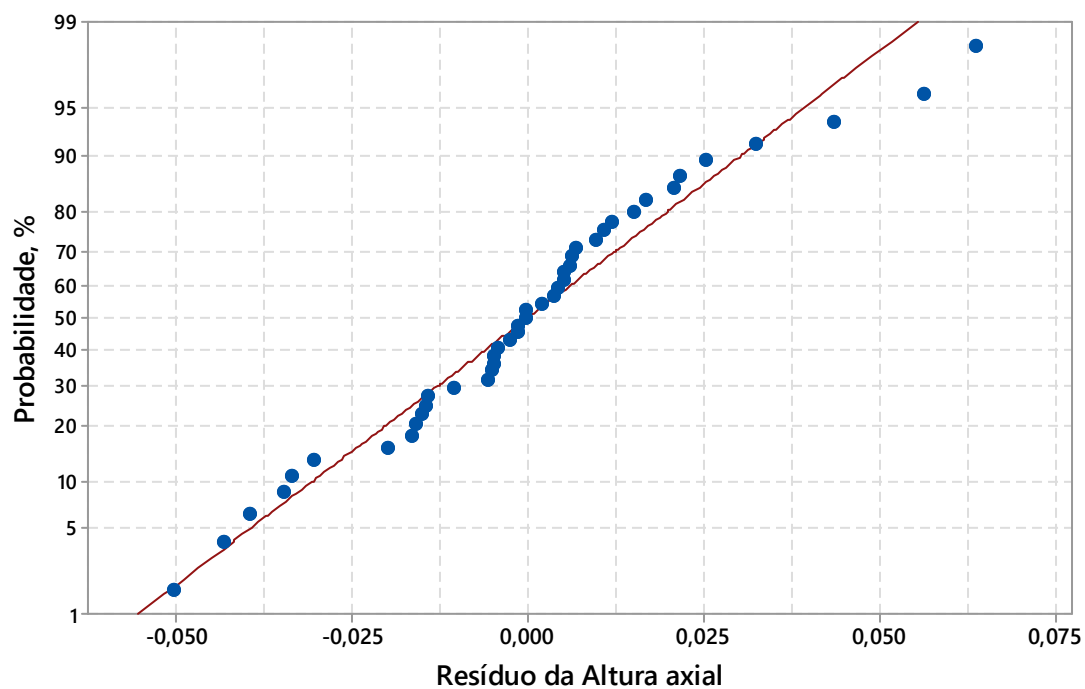


Figura 5-25: Gráfico dos resíduos gerados pelo modelo quadrático reduzido em função do valor previsto para a altura axial.

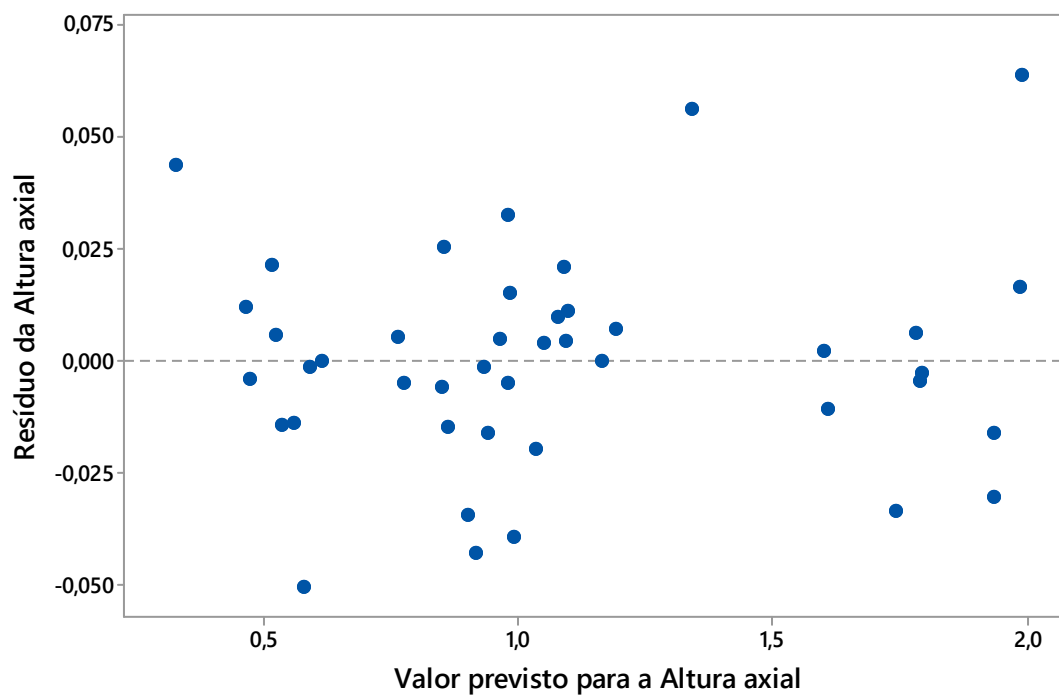


Figura 5-26: Gráfico de distribuição normal dos resíduo gerados pelo modelo quadrático reduzido para a vazão de solvente.

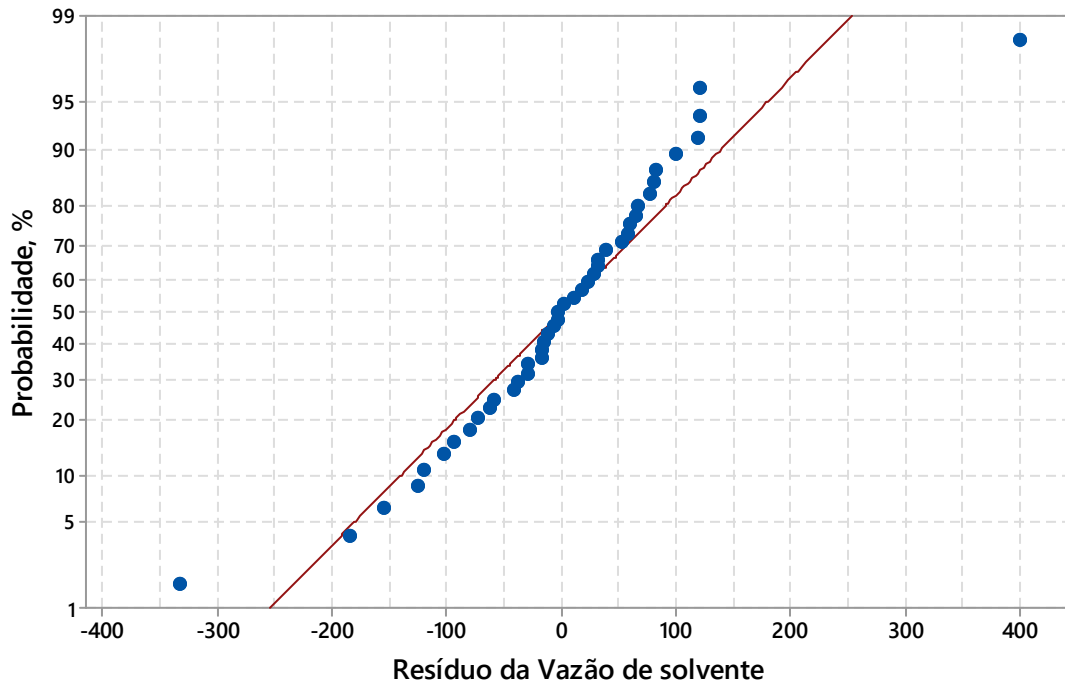
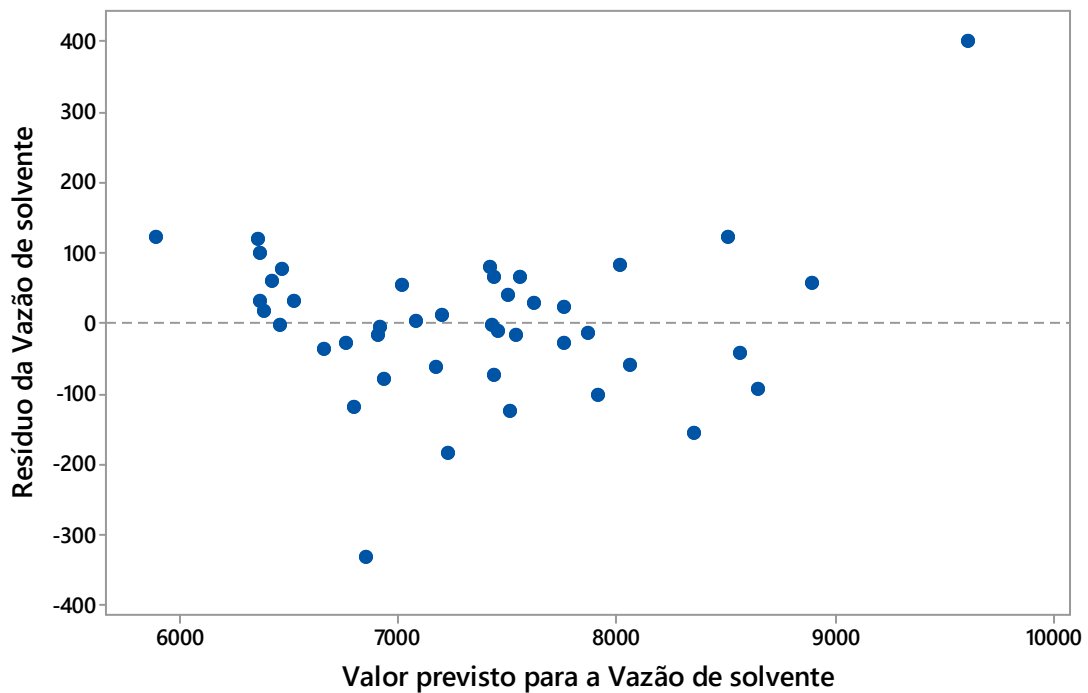


Figura 5-27: Gráfico dos resíduos gerados pelo modelo quadrático reduzido em função dos valores previsto para a vazão de solvente.



A análise dos gráficos não mostra nenhuma anormalidade e, por isso, nos permite concluir que os modelos ajustados são adequados para descrever o processo em estudo. A seguir são apresentados os valores calculados para os efeitos e as somas quadráticas de cada um dos termos dos modelos para a altura axial e para a vazão de solvente.

Tabela 5-30: Efeitos, suas respectivas somas quadrática e contribuição percentual calculadas para cada um dos termos do modelo quadrático reduzido para a altura axial da RPB.

| Fator | | Efeito | Soma quadrática | Contribuição percentual (%) | Acumulado (%) |
|-------|-------------------|----------|-----------------|-----------------------------|---------------|
| B | a_t | 0,70731 | 5,41739 | 57,19 | 57,19 |
| D | ω | -0,54570 | 3,22458 | 34,04 | 91,23 |
| BD | $a_t * \omega$ | -0,17373 | 0,24146 | 2,55 | 93,78 |
| E | R_e | -0,13705 | 0,20338 | 2,15 | 95,93 |
| DD | $\omega * \omega$ | 0,11276 | 0,14536 | 1,53 | 97,46 |
| A | T_S | 0,10872 | 0,12798 | 1,35 | 98,81 |
| BB | $a_t * a_t$ | 0,05870 | 0,03939 | 0,42 | 99,23 |
| EE | $R_e * R_e$ | 0,05730 | 0,03754 | 0,40 | 99,63 |
| DE | $\omega * R_e$ | 0,03915 | 0,01226 | 0,13 | 99,76 |
| AB | $T_S * a_t$ | 0,03896 | 0,01215 | 0,13 | 99,88 |
| AD | $T_S * \omega$ | -0,02703 | 0,00584 | 0,06 | 99,95 |
| C | ε | -0,02175 | 0,00512 | 0,05 | 100,00 |

Tabela 5-31: Efeitos, suas respectivas somas quadráticas e contribuição percentual calculadas para a vazão de solvente no modelo quadrático reduzido.

| Fator | | Efeito | Soma quadrática | Contribuição percentual (%) | Acumulado (%) |
|-------|---------------------|----------|-----------------|-----------------------------|---------------|
| A | T_S | 1.098,77 | 13.072.998 | 50,20 | 50,20 |
| E | R_o | -850,29 | 7.828.833 | 30,06 | 80,27 |
| EE | $R_e * R_e$ | 396,12 | 1.953.012 | 7,50 | 87,77 |
| B | a_t | -422,41 | 1.932.141 | 7,42 | 95,19 |
| BE | $a_t * R_e$ | 296,35 | 702.593 | 2,70 | 97,89 |
| BB | $a_t * a_t$ | 123,80 | 190.761 | 0,73 | 98,62 |
| C | ε | -129,89 | 182.702 | 0,70 | 99,32 |
| D | ω | -96,58 | 100.996 | 0,39 | 99,71 |
| CE | $\varepsilon * R_e$ | 97,47 | 76.009 | 0,29 | 100,00 |

Com base nesses resultados e nas equações de regressão ajustadas, é possível identificar os fatores que mais influenciam cada uma das respostas e em que direção essa influência caminha, o que auxilia na otimização do processo. Ressalta-se que para a escolha da melhor

configuração da RPB deveria ser feito um estudo caso a caso levando-se em consideração as particularidades de cada processo por meio de uma avaliação econômica.

Em conclusão, os resultados apresentados nesse capítulo mostram que a metodologia proposta pôde ser aplicada com sucesso para que os objetivos do trabalho pudessem ser alcançados. O modelo termodinâmico PC-SAFT foi considerado satisfatório para a simulação do processo de absorção física de CO₂ por meio do solvente carbonato de propileno. O modelo matemático foi então implementado no simulador e validado; e a simulação base executada com sucesso. A partir da simulação base foi efetuado o dimensionamento de uma coluna *HiGee* considerando-se as vazões de 5.000 e 10.000 kmol/h de gás natural a ser tratado. Os resultados mostraram que, de fato, as colunas geradas possuem tamanho reduzido.

Na última etapa, foram identificadas as influências de alguns parâmetros de projeto e variáveis operacionais no projeto de uma coluna com leito recheado rotativo. Obteve-se que o valor do raio interno não variou significativamente com a manipulação da temperatura do solvente, da área superficial específica do recheio, da porosidade do leito, da velocidade de rotação do rotor e do raio externo. Por outro lado, a altura axial do rotor e a vazão requerida para que o processo atingisse o grau de separação desejado foram influenciadas. Para a altura axial identificou-se que a área superficial específica e a velocidade de rotação são preponderantes. Um aumento da área superficial específica aumenta a altura axial da coluna e um aumento da velocidade de rotação diminui a altura do rotor. Por sua vez, para a vazão requerida de solvente, a temperatura e o raio externo do leito recheado rotativo apresentaram as contribuições mais importantes. Quanto menor a temperatura na qual o solvente está disponível, menor a vazão necessária para um mesmo nível de separação. E, quanto maior o raio externo, menor a vazão requerida para o processo.

CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo dos fundamentos do processo de separação em colunas com leito recheado rotativo, principalmente no que diz respeito à transferência de massa e à hidráulica da coluna, juntamente com o estudo do funcionamento do módulo RADFRAC do simulador e as opções de customização disponíveis no software, permitiram a adaptação fácil do módulo RADFRAC de forma a viabilizar a simulação de uma coluna *HiGee* no *Aspen Plus*®.

Dessa forma, somente pela inserção da sub-rotina em Fortran com os coeficientes de transferência de massa, foi possível simular uma RPB sem a necessidade de modelar e implementar todo o processo, o que seria bem mais complexo e trabalhoso.

Além disso, com os dados experimentais de pressão de vapor e densidade do líquido para os componentes puros e os dados de equilíbrio líquido-vapor para os pares PC/CH₄ e PC/CO₂ encontrados na literatura, conseguiu-se mostrar que o modelo termodinâmico PC-SAFT foi capaz de prever de forma adequada as propriedades dos componentes envolvidos no sistema em estudo e, por isso, pôde ser utilizado para a simulação da absorção de CO₂ da corrente hipotética de gás natural usando como solvente o carbonato de propileno.

Uma vez estabelecida a simulação base, foi possível desenvolver uma metodologia que permitisse a obtenção dos valores de raio interno, raio externo, altura axial e vazão de solvente para a absorção do CO₂ no grau de separação desejado consistindo, assim, na obtenção de um projeto preliminar para a coluna RPB. Os resultados mostraram que a transferência de massa ocorre rapidamente na coluna *HiGee* e que não é necessária uma grande distância radial de contato em contracorrente entre as fases para saturar o solvente.

Na última etapa do trabalho, foi possível, por meio de planejamento de experimentos e estatística, determinar a influência (tanto com relação à magnitude quanto com relação à direção) da temperatura do solvente, da área superficial específica do recheio, da porosidade do leito, da velocidade de rotação do rotor e do raio externo, nos valores do raio interno, altura axial e vazão de solvente requerida para o processo.

Os resultados mostraram que o raio interno foi praticamente constante em todos os casos analisados e, assim, concluiu-se que ele não é afetado significativamente por essas variáveis na faixa estudada. A altura axial, por sua vez, é afetada principalmente pela área superficial específica, pela velocidade de rotação e pela interação entre esses dois fatores. Assim, com o objetivo de reduzir a altura axial do leito rotativo, deve-se reduzir a área superficial específica do recheio e aumentar a velocidade de rotação do leito.

Para a vazão de solvente requerida no processo, os fatores mais influentes foram a temperatura do solvente, o raio externo e a área superficial específica, sendo o efeito da temperatura do solvente maior que o dos demais na faixa estudada. Assim, como forma de reduzir a vazão de solvente, deve-se considerar inicialmente a diminuição da temperatura do solvente e o aumento do raio externo. Entretanto, é necessária uma avaliação técnico-econômica para a obtenção da relação entre a vazão do solvente e sua temperatura que seja a mais vantajosa em cada caso.

Além dos efeitos de cada um dos cinco fatores nas três respostas estudadas, foi possível obter também equações de regressão para a predição de novos valores para a altura axial e a vazão de solvente. A análise dos resíduos e avaliação dos valores de R^2_{adj} e R^2_{PRED} referentes a cada uma das equações, mostrou um bom ajuste e, portanto, elas poderiam ser utilizadas para otimização do processo e avaliação econômica.

Com base no que foi exposto, conclui-se que ao término desse trabalho foi possível adquirir conhecimento quanto ao funcionamento de colunas com leito recheado rotativo e desenvolver uma metodologia para o projeto inicial desse novo conceito de colunas de alta eficiência, possibilitando a avaliação de sua viabilidade técnica.

Como sugestões para trabalhos futuros, propõe-se:

- Obter dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor para os pares PC/CO₂, PC/C₂H₆, PC/C₃H₈ e PC/C₄H₁₀, como forma de calcular os parâmetros de interação binários e avaliar a influência desses parâmetros, que não puderam ser calculados nesse trabalho de mestrado, na simulação do processo de absorção de CO₂ e, conseqüentemente, no projeto da coluna.
- Avaliar o uso de outros tipos de solventes físicos para o processo em questão. Esse trabalho vem sendo desenvolvido dentro do grupo de pesquisa pela aluna Bruna Lima Véras Maia.
- Avaliar outro modelo termodinâmico para a simulação da absorção de CO₂ usando o solvente PC como forma de verificar o impacto da escolha do modelo termodinâmico no projeto de uma coluna com leito recheado rotativo.
- Avaliar a influência da pressão de operação da coluna, das características da corrente de alimentação de gás natural (composição, vazão e temperatura) e da composição da corrente de solvente no projeto da RPB.
- Estudar por meio de fluidodinâmica computacional (CFD) a queda de pressão total em colunas com leito recheado rotativo considerando a geometria do rotor (tipo, raio interno,

raio externo, altura axial), as características do recheio (tipo, área superficial específica, porosidade, material) e as condições operacionais (vazões de líquido e gás e velocidade de rotação do leito) para obtenção de uma correlação generalizada para a perda de carga total.

- Desenvolver em escala piloto o processo de absorção de dióxido de carbono de uma corrente de gás natural em uma coluna RPB para a obtenção de dados experimentais e estudo da eficiência de transferência de massa (obtenção de novas correlações para a transferência de massa das fases líquida e vapor) e hidráulica (condições de inundação e perda de carga) da coluna.

REFERÊNCIAS

- AGARWAL, L. et al. Process intensification in HiGee absorption and distillation: Design procedure and applications. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 20, p. 10046–10058, 2010.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Gás Natural**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/gas-natural>>. Acesso em: 26 out. 2016.
- AIMOLI, C. G. **Thermodynamic and transport properties of methane and carbon dioxide: a molecular simulation study**. Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2015.
- ASPEN TECHNOLOGY. **Aspen Plus User Models Version Number: V8.4**, 2013.
- BARKER, J. A.; HENDERSON, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids: The Square-Well Potential. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 8, p. 2856–2861, 15 out. 1967a.
- BARKER, J. A.; HENDERSON, D. Perturbation Theory and Equation of State for Fluids. II. A Successful Theory of Liquids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 11, p. 4714–4721, 3 dez. 1967b.
- BELTRÃO, R. L. C. et al. **Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil**. Offshore Technology Conference. **Anais...2009**
- BERGEL, M.; TIerno, I. Sweetening Technologies—a Look At the Whole Picture. **24th World Gas Conference, Argentina**, p. 1–17, 2009.
- BURNS, J. R.; JAMIL, J. N.; RAMSHAW, C. Process intensification: Operating characteristics of rotating packed beds - determination of liquid hold-up for a high-voidage structured packing. **Chemical Engineering Science**, v. 55, n. 13, p. 2401–2415, jul. 2000.
- BURNS, J. R.; RAMSHAW, C. Process intensification: Visual study of liquid maldistribution in rotating packed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 8, p. 1347–1352, 1996.
- BURR, B.; LYDDON, L. **A Comparison of physical solvents for acid gas removal**. Gas Processors Association Convention. **Anais...2008**
- CARVALHO, D. P. **Cálculo de equilíbrio de fases em sistemas contendo hidrocarbonetos em fase gasosa com altos teores de CO₂ e traços de água**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2016.
- CHANDRA, A.; GOSWAMI, P. S.; RAO, D. P. Characteristics of flow in a rotating packed bed (HIGEE) with split packing. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 11, p. 4051–4060, 2005.
- CHAPMAN, W. G. et al. New reference equation of state for associating liquids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 8, p. 1709–1721, 1990.

- CHEN, S. S.; KREGLEWSKI, A. Applications of the Augmented van der Waals Theory of Fluids.: I. Pure Fluids. **Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie**, v. 81, n. 10, p. 1048–1052, 1 out. 1977.
- CHEN, Y.-S. et al. Packing Characteristics for Mass Transfer in a Rotating Packed Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 20, p. 6846–6853, 2006.
- CHEN, Y.-S. Correlations of Mass Transfer Coefficients in a Rotating Packed Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 3, p. 1778–1785, 2 fev. 2011.
- CHEN, Y.-S.; LIN, C.-C.; LIU, H.-S. Mass transfer in a rotating packed bed with viscous Newtonian and non-Newtonian fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 1043–1051, 2005a.
- CHEN, Y.-S.; LIU, H.-S. Absorption of VOCs in a Rotating Packed Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 6, p. 1583–1588, 2002.
- CHEN, Y. H. et al. Modeling Ozone Contacting Process in a Rotating Packed Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 1, p. 228–236, 2004.
- CHEN, Y.; LIN, C.; LIU, H. Mass transfer in a rotating packed bed with various radii of the bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, p. 7868–7875, 2005b.
- CHEN, Y. S. et al. Volatile organic compounds absorption in a cross-flow rotating packed bed. **Environmental Science and Technology**, v. 42, n. 7, p. 2631–2636, 2008.
- CHEN, Z.; XIONG, S.; WU, J. Helical rotating absorber. **Journal of Chemical Industry and Engineering (China)**, v. 46, n. 3, p. 388–392, 1995.
- CHENG, H. H.; TAN, C. S. Removal of CO₂ from indoor air by alkanolamine in a rotating packed bed. **Separation and Purification Technology**, v. 82, n. 1, p. 156–166, 2011.
- CHERNYAK, Y.; CLEMENTS, J. H. Vapor pressure and liquid heat capacity of alkylene carbonates. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 49, n. 5, p. 1180–1184, 2004.
- CHIANG, C.-Y. et al. Absorption of ethanol into water and glycerol/water solution in a rotating packed bed. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 40, n. 4, p. 418–423, 1 jul. 2009.
- CHU, G. W. et al. Absorption of SO₂ with ammonia-based solution in a cocurrent rotating packed bed. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 40, p. 15731–15737, 2014.
- COPPE/UFRJ. **Corrida para o mar - Os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal**, 2010. Disponível em: <http://www.coppe.ufrj.br/sites/default/files/coppe_pre-sal.pdf>
- DE HEMPTINNE, J. C. et al. Application to petroleum engineering of statistical thermodynamics - Based equations of state. **Oil and Gas Science and Technology**, 2006.

- DENG, X.; HUANG, S.; DENG, S. **Gas-liquid mass transfer device of gas axial flow rotating packed bed**. CN, 97212054.China, 1997.
- DENG, X.; YE, S.; LI, C. **Concentric annular plate gas-liquid rotating packed bed reactor** CN, 92146115China, 1996.
- DOE/NETL. **Advanced Carbon Dioxide Capture R&D Program : Technology Update**. Pittsburgh, PA: National Energy Technology Laboratory, 2013.
- DUSCHEK, W.; KLEINRAHM, R.; WAGNER, W. Measurement and Correlation of the (Pressure, Density, Temperature) Relation of Carbon-Dioxide .2. Saturated-Liquid and Saturated-Vapor Densities and the Vapor-Pressure Along the Entire Coexistence Curve. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 22, n. 9, p. 841–864, 1990.
- DYMENT, J.; WATANASIRI, S. **Acid Gas Cleaning using DEPG Physical Solvents: Validation with Experimental and Plant Data**. Bedford, Massachusetts: Aspen Technology, Inc., 2015.
- ECHT, W. **Hybrid Systems : Combining Technologies Leads to More Efficient Gas Conditioning**. Des Plaines, Illinois, EUA: UOP LLC - A Honeywell Company, 2002.
- ECONOMOU, I. G. Statistical Associating Fluid Theory: A Successful Model for the Calculation of Thermodynamic and Phase Equilibrium Properties of Complex Fluid Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 5, p. 953–962, 2002.
- FUNKE, M.; KLEINRAHM, R.; WAGNER, W. Measurement and correlation of the (p,ρ,T) relation of ethane II. Saturated-liquid and saturated-vapour densities and vapour pressures along the entire coexistence curve. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 34, n. 12, p. 2017–2039, 2002.
- GAS PROCESSORS SUPPLIERS ASSOCIATION. **Engineering Data Book**. Twelfth ed. Tulsa, Oklahoma: Gas Processors Association, 2004.
- GLOS, S.; KLEINRAHM, R.; WAGNER, W. Measurement of the (p,ρ,T) relation of propane, propylene, n-butane, and isobutane in the temperature range from (95 to 340) K at pressures up to 12 MPa using an accurate two-sinker densimeter. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 36, n. 12, p. 1037–1059, 2004.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 4, p. 1244–1260, 2001.
- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to Associating Systems Application of the Perturbed-Chain SAFT Equation of State to. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 41, p. 5510–5515, 2002a.

- GROSS, J.; SADOWSKI, G. Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 5, p. 1084–1093, 2002b.
- GUO, F. et al. Hydrodynamics and mass transfer in cross-flow rotating packed bed. **Chemical Engineering Science**, v. 52, n. 97, p. 3853–3859, 1997.
- HAN, X. H. et al. Vapor-Liquid Equilibrium for the Mixture Nitrogen (N₂) + Methane (CH₄) in the Temperature range of 110 to 125 K. **Journal of chemical and engineering data**, v. 57, n. 5, p. 1621–1626, 2012a.
- HAN, X. H. et al. Vapor–Liquid Equilibrium for the Mixture Methane (CH₄) + Ethane (C₂H₆) over the Temperature Range (126.01 to 140.01) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 11, p. 3242–3246, 8 nov. 2012b.
- HEMPTINNE, J.-C. DE. et al. **Select thermodynamic models for process simulation : a practical guide using a three steps methodology**. Paris: Editions Technip, 2012.
- HONGLING, L. et al. Vapor–Liquid Equilibrium Data of the Carbon Dioxide + Ethyl Butyrate and Carbon Dioxide + Propylene Carbonate Systems at Pressures from (1.00 to 13.00) MPa and Temperatures from (313.0 to 373.0) K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, n. 4, p. 1148–1157, 14 abr. 2011.
- HUANG, S. H.; RADOSZ, M. Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, p. 2284–2294, 1990.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World energy balances: an overview of global trends**. Paris: International Energy Agency, 2017a.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **IEA Energy Atlas - Natural Gas**. Disponível em: <<http://energyatlas.iea.org/#!/tellmap/-1165808390/1>>. Acesso em: 22 dez. 2017b.
- IVANOV, E. V.; LEBEDEVA, E. Y. Volumetric properties of H₂O and D₂O solutions in propylene carbonate at T = (278.15, 288.15, 298.15, 308.15, and 318.15) K under atmospheric pressure. **Journal of Molecular Liquids**, v. 159, n. 2, p. 124–131, 2011.
- JASSIM, M. S. et al. Carbon Dioxide Absorption and Desorption in Aqueous Monoethanolamine Solutions in a Rotating Packed Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 9, p. 2823–2833, 2007.
- Jl, J. et al. **Equipament of zigzag high gravity rotating beds**. CN 01134321.China, 2004.
- Jl, J.; XU, Z.; YU, Y. **Equipment of multi-rotors zigzag high-gravity rotating beds**. US 7,344,126 B2.United States, 2008.
- JIAO, W. Z.; LIU, Y. Z.; QI, G. S. Gas pressure drop and mass transfer characteristics in a cross-flow rotating packed bed with porous plate packing. **Industrial and Engineering**

Chemistry Research, v. 49, n. 8, p. 3732–3740, 2010.

JOEL, A. S. et al. Process analysis of intensified absorber for post-combustion CO₂ capture through modelling and simulation. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 21, p. 91–100, 2014.

JOEL, A. S.; WANG, M.; RAMSHAW, C. Modelling and simulation of intensified absorber for post-combustion CO₂ capture using different mass transfer correlations. **Applied Thermal Engineering**, v. 74, p. 47–53, 2015.

JOG, P. K. et al. Application of Dipolar Chain Theory to the Phase Behavior of Polar Fluids and Mixtures. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 21, p. 4641–4648, 2001.

JONASSON, A.; PERSSON, O.; FREDENSLUND, A. High Pressure Solubility of Carbon dioxide and Carbon Monoxide in Dimethyl Ether. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 40, n. 1, p. 296–300, 1995.

JOU, F. Y.; MATHER, A. E.; SCHMIDT, K. A. G. Solubility of Methane in Propylene Carbonate. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, n. 4, p. 1010–1013, 2015.

KAYUKAWA, Y. et al. Liquid-phase thermodynamic properties for propane (1), n-butane (2), and isobutane (3). **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 556–564, 2005.

KELLEHER, T.; FAIR, J. R. Distillation studies in a high-gravity contactor. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 35, n. 1, p. 4646–4655, 1996.

KEYVANI, M.; GARDNER, N. C. **Operating characteristics of rotating beds**. Cleveland, Ohio: Case Western Reserve University, 1989.

KIDNAY, A. J.; PARRISH, W. R. **Fundamentals of natural gas processing**. Boca Raton, FL: Taylor & Francis Group, LLC, 2006.

KIM, J. H.; KIM, M. S. Vapor-liquid equilibria for the carbon dioxide + propane system over a temperature range from 253.15 to 323.15 K. **Fluid Phase Equilibria**, v. 238, n. 1, p. 13–19, 2005.

KLEINER, M. et al. **Thermodynamic Modeling of Complex Fluids Using PC-SAFT**. Universitat Dortmund and Rice University: Final Report for Consortium of Complex Fluids, 2006.

KLEINRAHM, R.; WAGNER, W. Measurement and correlation of the equilibrium liquid and vapour densities and the vapour pressure along the coexistence curve of methane. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 18, n. 8, p. 739–760, 1986.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. B. Physical Solvents for Acid Gas Removal. In: **Gas Purification**. 5. ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1997.

KUMAR, M. P.; RAO, D. P. Studies on a High-Gravity Gas-Liquid Contactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 29, n. 5, p. 917–920, 1990.

LABORATORY OF FLUID SEPARATIONS/TECHNISCHE UNIVERSITÄT DORTMUND. **Process Synthesis and Intensification (PSI)**. Disponível em: <http://www.fvt.bci.tu-dortmund.de/cms/en/research/research_topics/PSI/index.html>.

Acesso em: 17 jan. 2018.

LASHKARBOLOOKI, M.; VAFERI, B.; MOWLA, D. Using Artificial Neural Network to Predict the Pressure Drop in a Rotating Packed Bed. **Separation Science and Technology (Philadelphia)**, v. 47, n. 16, p. 2450–2459, 2012.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426–443, 2014.

LI, X. et al. Continuous Distillation Experiment with Rotating Packed Bed. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 4, p. 656–662, 2008.

LI, Y. et al. Distillation in a Counter flow Concentric-Ring Rotating Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 4821–4837, 2014.

LIM, J. S. et al. Measurement of vapor–liquid equilibria for the binary systems of propane+1,1,1,2-tetrafluoroethane and 1,1,1-trifluoroethane+propane at various temperatures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 243, n. 1, p. 57–63, 2006.

LIN, C.-C.; CHIEN, K.-S. Mass-transfer performance of rotating packed beds equipped with blade packings in VOCs absorption into water. **Separation and Purification Technology**, v. 63, n. 1, p. 138–144, 2008.

LIN, C.-C.; HO, T.-J.; LIU, W.-T. Distillation in a Rotating Packed Bed. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 35, n. 12, p. 1298–1304, 2002.

LIN, C.-C.; LIU, W.-T.; TAN, C.-S. Removal of Carbon Dioxide by Absorption in a Rotating Packed Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 2381–2386, 2003.

LIN, C. C. et al. Evaluation of a rotating packed bed equipped with blade packings for methanol and 1-butanol removal. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 1033–1039, 2010.

LIN, C. C.; JIAN, G. S. Characteristics of a Rotating Packed Bed Equipped with Blade Packings. **Separation and Purification Technology**, v. 54, p. 51–60, 2007.

LIN, C. C.; WEI, T. Y.; LIU, W. T. Removal of VOCs from Gaseous Streams in a High-Voidage Rotating Packed Bed. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 37, n. 12, p. 1471–1477, 2004.

- LIN, C.; LIU, W. Mass Transfer Characteristics of a High-voidage Rotating Packed Bed. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 13, n. 1, p. 71–78, 2007.
- LIU, H.-S. et al. Characteristics of a Rotating Packed Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 10, p. 3590–3596, 1996.
- LIU, Y. et al. 3D numerical simulation of a rotating packed bed with structured stainless steel wire mesh packing. **Chemical Engineering Science**, v. 170, p. 365–377, 2017.
- LLERENA-CHAVEZ, H.; LARACHI, F. Analysis of flow in rotating packed beds via CFD simulations-Dry pressure drop and gas flow maldistribution. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 9, p. 2113–2126, 2009.
- LOCKETT, M. J. Flooding of rotating structured packing and its application to conventional packed columns. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 73, n. A4, p. 379–384, maio 1995.
- LUO, Y. et al. Mass transfer studies in a rotating packed bed with novel rotors: Chemisorption of CO₂. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 26, p. 9164–9172, 2012a.
- LUO, Y. et al. Characteristics of a two-stage counter-current rotating packed bed for continuous distillation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 52, p. 55–62, 2012b.
- LUO, Y. et al. Gas–Liquid Effective Interfacial Area in a Rotating Packed Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 50, p. 16320–16325, 19 dez. 2012c.
- LUO, Y. et al. A two-stage blade-packing rotating packed bed for intensification of continuous distillation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 1, p. 109–115, 2016.
- MACHADO, P. B. **Análise comparativa de tecnologias de separação supersônica para o condicionamento de gás natural**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- MANTOR, P. D. et al. Solubility of carbon dioxide in propylene carbonate at elevated pressures and higher than ambient temperatures. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 27, n. 3, p. 243–245, jul. 1982.
- MATHUNI, T.; KIM, J. I.; PARK, S. J. Phase equilibrium and physical properties for the purification of propylene carbonate (PC) and γ -butyrolactone (GBL). **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 1, p. 89–96, 2011.
- MCLINDEN, M. O. Thermodynamic properties of propane. I. p, ρ ,T behavior from (265 to 500) K with pressures to 36 MPa. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 54, n. 12, p. 3181–3191, 2009.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Boletim de Exploração e Produção de Petróleo e**

Gás Natural Setembro, 2016.

MIYAMOTO, H.; UEMATSU, M. Measurements of vapor pressures from 280 to 369 K and (p,ρ,T) properties from 340 to 400 K at pressures to 200 MPa for propane. **International Journal of Thermophysics**, v. 27, n. 4, p. 1052–1060, 2006.

MIYAMOTO, H.; UEMATSU, M. Measurements of vapour pressures and saturated-liquid densities for n-butane at T = (280 to 424) K. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 39, n. 5, p. 827–832, 2007.

MONDAL, A. et al. Distillation studies in rotating packed bed with split packing. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 4, p. 453–457, 2012.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments**. 8th. ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2013.

MÜLLER, E. A; GUBBINS, K. E. Molecular-based equations of state for associating fluids: A review of SAFT and related approaches. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 2193–2211, 2001.

MUNJAL, S.; DUDUKOVIC, M. P.; RAMACHANDRAN, P. Mass-transfer in rotating packed beds-I. Development of gas-liquid and liquid-solid mass-transfer correlations. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 10, p. 2245–2256, 1989a.

MUNJAL, S.; DUDUKOVIC, M. P.; RAMACHANDRAN, P. Mass-transfer in rotating packed beds-II. Experimental results and comparison with theory and gravity flow. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 10, p. 2257–2268, 1989b.

NASCIMENTO, J. V. S.; RAVAGNANI, T. M. K.; PEREIRA, J. A. F. R. Experimental study of a rotating packed bed distillation column. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 1, p. 219–226, 2009.

NETO, B. DE B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4a. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

ONDA, K.; SADA, E.; TAKEUCHI, H. Gas absorption with chemical reaction in packed columns. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 1, n. 1, p. 62–66, 1968.

PAN, Z.; DENG, X.; ZHANG, Y. Heat transfer between liquid and gas in multistage-spraying rotating packed bed. **Journal of Chemical Industry and Engineering (China)**, v. 56, n. 3, p. 430–434, 2005.

PAN, Z. Q. et al. Experimental investigation into mass transfer between liquid and gas in multistaged spraying rotating packed bed. **Journal of South China University of Technology (Natural Science)**, v. 34, n. 3, p. 67–71, mar. 2006.

PEREIRA, F. E. et al. Integrated Design of CO₂ Capture Processes from Natural Gas. In:

Process Systems Engineering. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. p. 231–248.

PETROBRAS. **Tecnologias pioneiras do Pré-sal.** Disponível em: <<http://presal.hotsitespetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/#0>>. Acesso em: 1 nov. 2016.

PILO, C. W.; DAHLBECK, S. W. **Apparatus for Intimate Contacting of Two Fluid Media Having Different Specific Weight U.S. Patent No. 2,941,872 .**, 1960.

PIRES, J. et al. Density, conductivity, viscosity, and excess properties of (pyrrolidinium nitrate-based Protic Ionic Liquid + propylene carbonate) binary mixture. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 59, p. 10–19, 2013.

PODBIELNIAK, W. J. **Centrifugal Counter-current Contact Apparatus, U.S. Patent 2,004,011** United States of America, 1935.

PRADA, R. J. **Estudo de colunas de destilação de alta eficiência: HIGEE.** Campinas, SP: Universidade Estadual de Campinas, 2012.

PRÉ-SAL PETRÓLEO. **O pré-sal.** Disponível em: <<http://www.presalpetroleo.gov.br/ppsa/portal/o-pre-sal>>. Acesso em: 1 nov. 2016.

RAJAN, S. et al. Limiting Gas-Liquid Flows and Mass Transfer in a Novel Rotating Packed Bed (HiGee). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 2, p. 986–997, 19 jan. 2011.

RAJAN, S. K. **Limiting gas liquid flows and mass transfer in a Novel Rotating Packed Bed.** Kanpur, India: Indian Institute of Technology, 2008.

RAMSHAW, C.; MALLINSON, R. H. **Mass transfer process** United States Patent, 1981.

RAO, D. P. The Story of “HIGEE”. **Indian Chemical Engineer**, v. 57, n. 3–4, p. 282–299, 2015.

RAO, D. P.; BHOWAL, A.; GOSWAMI, P. S. Process Intensification in Rotating Packed Beds (HIGEE): An Appraisal. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 4, p. 1150–1162, 2004.

REDDY, K. J. et al. Process Intensification in a HIGEE with Split Packing. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 12, p. 4270–4277, 2006.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos.** 3a. ed. Campinas, SP: Cárita, 2014.

SAHA, D. Prediction of mass transfer coefficient in rotating bed contactor (Higee) using artificial neural network. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 45, n. 4, p. 451–457, 2009.

SALEH, B.; WENDLAND, M. Measurement of vapor pressures and saturated liquid densities

- of pure fluids with a new apparatus. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 50, n. 2, p. 429–437, 2005.
- SANDILYA, P. et al. Gas-Phase Mass Transfer in a Centrifugal Contactor. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 1, p. 384–392, 2001.
- SANG, L. et al. Research progress of gas-liquid mass transfer enhancement in high gravity field. v. 66, n. 1, p. 15–31, 2015.
- SEADER, J. D. et al. **Separation Process Principles, 3rd Edition**. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2006.
- SEONG, G. et al. Vapor–Liquid Equilibria for 1,1,1,2,3,3,3-Heptafluoropropane (HFC-227ea) + Butane (R600) at Various Temperatures. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 53, n. 1, p. 189–193, 2008.
- SHERWOOD, T. K.; SHIPLEY, G. H.; HOLLOWAY, F. A. L. Flooding Velocities in Packed Columns. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 30, n. 7, p. 765–769, jul. 1938.
- SHIVHARE, M. K.; RAO, D. P.; KAISTHA, N. Mass transfer studies on split-packing and single-block packing rotating packed beds. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 71, p. 115–124, 2013.
- SIGMA-ALDRICH. **Polietileno glicol dimetil éter**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/445878?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 3 nov. 2016.
- SINGH, S. P. et al. Removal of Volatile Organic Compounds from Groundwater Using a Rotary Ai Stripper. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 31, n. 2, p. 574–580, 1992.
- STANKIEWICZ, A. I.; MOULIJN, J. A. Process Intensification: **Chemical Engineering Progress**, n. January, p. 22–34, 2000.
- SUDHOFF, D. et al. Modelling, design and flexibility analysis of rotating packed beds for distillation. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 94, p. 72–89, 2015.
- SUDHOFF, D. **Design, analysis and investigation of rotating packed beds for distillation**. Dortmund: Verl. Dr. Hut, 2015.
- SULZER. **Distillation solutions with solid performance guaranteed**. Disponível em: <<https://www.sulzer.com/en/shared/products/2017/03/28/12/37/distillation>>. Acesso em: 17 jan. 2018.
- SUN, B. et al. Determination of Mass-Transfer Coefficient of CO₂ in NH₃ and CO₂ Absorption by Materials Balance in a Rotating Packed Bed. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 33, p. 10949–10954, 2012.
- SUNG, W. DER; CHEN, Y. S. Characteristics of a rotating packed bed equipped with blade

- packings and baffles. **Separation and Purification Technology**, v. 93, p. 52–58, 2012.
- TAN, S. P.; ADIDHARMA, H.; RADOSZ, M. Recent Advances and Applications of Statistical Associating Fluid Theory. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 21, p. 8063–8082, 2008.
- TRENT, D. L. Chemical Processing in High-Gravity Fields. In: STANKIEWICZ, A.; MOULIJN, J. A. (Eds.). . **Re-Engineering the Chemical Processing Plant: Process Intensification**. New York, USA: Marcel Dekker, 2004. p. 33–69.
- TUNG, H. H.; MAH, R. S. H. Modeling liquid mass transfer in hige separation process. **Chemical Engineering Communications**, v. 39, n. 1–6, p. 147–153, 1985.
- VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G. DOS. **Tecnologia da Indústria de Gás Natural**. Fisrt ed. São Paulo: Blucher, 2008.
- VEREVKIN, S. P. et al. Vapour pressure and enthalpy of vaporization of cyclic alkylene carbonates. **Fluid Phase Equilibria**, v. 268, n. 1–2, p. 1–6, 2008.
- VIVIAN, J. E.; BRIAN, P. L. T.; KRUKONIS, V. J. The influence of gravitational force on gas absorption in a packed column. **AIChE Journal**, v. 11, n. 6, p. 1088–1091, 1965.
- VRANEŠ, M. et al. Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + propylene carbonate binary mixtures. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 68, p. 98–108, 2014.
- WAGNER, W. (WILLIAM); REUCK, K. M. DE. **International Thermodynamic Tables of the Fluid State - Volume 13, Methane**. Oxford: Blackwell Science, 1996.
- WALLIS, G. B. **One-dimensional two-phase flow**. New York: McGraw-Hill, 1969.
- WANG, G. Q. et al. New HIGEE-rotating zigzag bed and its mass transfer performance. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 22, p. 8840–8846, 2008.
- WANG, G. Q. et al. A New Cross flow Rotating Bed , Part 1 : Distillation Performance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 4030–4037, 2014.
- WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. I. Statistical thermodynamics. **Journal of Statistical Physics**, v. 35, n. 1–2, p. 19–34, abr. 1984a.
- WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. II. Thermodynamic perturbation theory and integral equations. **Journal of Statistical Physics**, v. 35, n. 1–2, p. 35–47, abr. 1984b.
- WERTHEIM, M. S. Fluids with highly directional attractive forces. III. Multiple attraction sites. **Journal of Statistical Physics**, v. 42, n. 3–4, p. 459–476, fev. 1986.
- WILLIAMS, L. L.; MAS, E. M.; RUBIN*, J. B. Vapor–Liquid Equilibrium in the Carbon Dioxide–Propylene Carbonate System at High Pressures. **Journal of Chemical &**

Engineering Data, v. 47, n. 2, p. 282–285, 2002.

YEO, Z. Y. et al. Conventional processes and membrane technology for carbon dioxide removal from natural gas : A review. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 21, n. 3, p. 282–298, 2012.

ZHANG, L.-L. et al. Absorption of carbon dioxide with ionic liquid in a rotating packed bed contactor: Mass transfer study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 6957–6964, 2011.

ZHAO, B.; SU, Y.; TAO, W. Mass transfer performance of CO₂ capture in rotating packed bed: Dimensionless modeling and intelligent prediction. **Applied Energy**, v. 136, p. 132–142, 2014.

ZHENG, C. et al. Pressure Drop of Centripetal Gas Flow through Rotating Beds †. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 3, p. 829–834, 2000.

APÊNDICE A: Equações do modelo *PC-SAFT*

- Contribuição da cadeia molecular rígida, ψ^{hc}

A contribuição da cadeia molecular rígida (ψ^{hc}) é dividida em duas partes, a contribuição das esferas rígidas ψ^{hs} , ou seja, contribuição da mistura de esferas antes da formação das cadeias, e a contribuição devida à formação das cadeias ψ^{chain} , como mostrado na equação (6-1),

$$\psi^{\text{hc}} = \bar{m} \psi^{\text{hs}} + \psi^{\text{chain}} \quad (6-1)$$

em que \bar{m} é a média do número de segmentos no sistema, definido a partir da fração molar do componente i (x_i) e do número total de segmentos por cadeia, ou seja, o número total de segmentos que formam o componente i , m_i , conforme mostrado na equação (6-2) a seguir.

$$\bar{m} = \sum_i x_i m_i \quad (6-2)$$

O número total de segmentos por cadeia (m_i) é dado pelo somatório do número de segmentos do segmento tipo α , $m_{i\alpha}$. O somatório em α representa a soma do número de segmentos de todos os diferentes tipos de segmentos presentes no componente i .

$$m_i = \sum_{\alpha} m_{i\alpha} \quad (6-3)$$

A contribuição das esferas rígidas é dada por:

$$\psi^{\text{hs}} = \frac{1}{\xi_0} \left[\frac{3\xi_1\xi_2}{(1-\xi_3)} + \frac{\xi_2^3}{\xi_3(1-\xi_3)^2} + \left(\frac{\xi_2^3}{\xi_3} - \xi_0 \right) \ln(1-\xi_3) \right] \quad (6-4)$$

em que

$$\xi_n = \frac{\pi}{6} \rho_n \sum_i x_i m_i \sum_{\alpha} z_{i\alpha} d_{i\alpha}^n \quad n = 0,1,2,3 \quad (6-5)$$

e

$$z_{i\alpha} = \frac{m_{i\alpha}}{m_i} \quad (6-6)$$

Nessas equações, $z_{i\alpha}$ é a fração de segmentos do tipo α na cadeia i , ρ_n é a densidade do número total de moléculas, dada em $1/\text{Å}^3$ e $d_{i\alpha}$ é o diâmetro efetivo de colisão do segmento do tipo α (dado em Å), que é uma função da temperatura.

A densidade do número total de moléculas está relacionada com a densidade molar através da equação (6-7).

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_n}{N_{AV}} \left(10^3 \frac{\text{\AA}}{\text{m}} \right)^3 \left(\frac{10^{-3} \text{kmol}}{\text{mol}} \right) \quad (6-7)$$

O diâmetro efetivo de colisão entre segmentos esféricos é dado por:

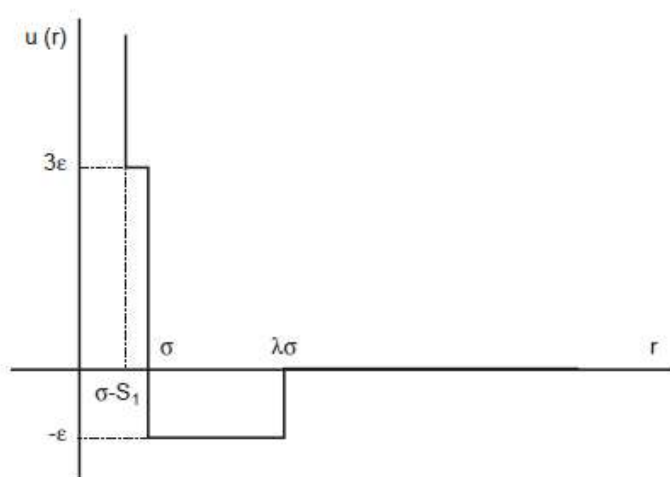
$$d(T) = \int_0^{\sigma} \left[1 - \exp \left(-\frac{u(r)}{kT} \right) \right] dr \quad (6-8)$$

em que $u(r)$ representa a energia potencial de interação entre segmentos, σ é o diâmetro do segmento (independente da temperatura) e r é a distância radial entre dois segmentos. No modelo PC-SAFT essa energia potencial $u(r)$ é obtida por meio das seguintes relações (GROSS; SADOWSKI, 2001):

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < (\sigma - s_1) \\ 3\varepsilon & (\sigma - s_1) \leq r < \sigma \\ -\varepsilon & \sigma \leq r < \lambda\sigma \\ 0 & r \geq \lambda\sigma \end{cases} \quad (6-9)$$

em que s_1/σ é igual a 0,12, ε representa a profundidade do poço do potencial e λ é a largura reduzida do poço, como pode ser observado na Figura 6-1 que representa a função que descreve a energia potencial.

Figura 6-1: Energia potencial utilizada no modelo PC-SAFT.



Fonte: (DE HEMPTINNE et al., 2006)

A integração da equação (6-8) levando-se em consideração o potencial $u(r)$ definido na equação (6-9) resulta no seguinte diâmetro efetivo de colisão:

$$d_{i\alpha}(T) = \sigma_{i\alpha} \left[1 - 0,12 \exp \left(-\frac{3\varepsilon_{i\alpha}}{kT} \right) \right] \quad (6-10)$$

Por sua vez, a contribuição relativa à formação das cadeias ψ^{chain} é dada por:

$$\psi^{\text{chain}} = - \sum_i x_i (m_i - 1) \sum_{\alpha=1}^{\gamma} \sum_{\beta=1}^{\gamma} B_{i\alpha,j\beta} \ln g_{i\alpha,j\beta}^{\text{hs}}(d_{i\alpha,j\beta}) \quad (6-11)$$

com

$$\sum_{\alpha=1}^{\gamma} \sum_{\beta=1}^{\gamma} B_{i\alpha,j\beta} = 1 \quad (6-12)$$

$$g_{i\alpha,j\beta}^{\text{hs}}(d_{i\alpha,j\beta}) = \frac{1}{(1 - \xi_3)} + \left(\frac{d_{i\alpha} d_{j\beta}}{d_{i\alpha} + d_{j\beta}} \right) \frac{3\xi_2}{(1 - \xi_3)^2} + \left(\frac{d_{i\alpha} d_{j\beta}}{d_{i\alpha} + d_{j\beta}} \right)^2 \frac{2\xi_2^2}{(1 - \xi_3)^3} \quad (6-13)$$

O parâmetro $B_{i\alpha,j\beta}$ representa a fração de ligações entre o segmento do tipo α e o segmento do tipo β no componente i , γ é o número de tipos diferentes de segmentos no componente i e $g_{i\alpha,j\beta}^{\text{hs}}(d_{i\alpha,j\beta})$ é a função de distribuição radial da mistura de esferas rígidas em contato. O cálculo de $B_{i\alpha,j\beta}$ depende do tipo do copolímero, se alternantes, em blocos ou aleatórios.

- Contribuição das interações dispersivas

As interações dispersivas são modeladas pela aplicação da teoria da perturbação de segunda ordem de Barker e Henderson (1967a, 1967b) e podem ser calculadas por meio da equação (6-14),

$$\psi^{\text{disp}} = -2\pi\rho_n I_1 X - \pi\rho_n \bar{m} C_1 I_2 Y \quad (6-14)$$

em que

$$X = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \sum_{\alpha} \sum_{\beta} z_{i\alpha} z_{j\beta} \left(\frac{\epsilon_{i\alpha,j\beta}}{k_B T} \right) \sigma_{i\alpha,j\beta}^3 \quad (6-15)$$

$$Y = \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \sum_{\alpha} \sum_{\beta} z_{i\alpha} z_{j\beta} \left(\frac{\epsilon_{i\alpha,j\beta}}{k_B T} \right)^2 \sigma_{i\alpha,j\beta}^3 \quad (6-16)$$

$$C_1 = \left(1 + Z^{\text{hc}} + \rho_n \frac{\partial Z^{\text{hc}}}{\partial \bar{\rho}} \right)^{-1} \quad (6-17)$$

$$= \left\{ 1 + \bar{m} \frac{2\eta(4 - \eta)}{(1 - \eta)^4} + (1 + \bar{m}) \frac{\eta(20 - 27\eta + 12\eta^2 - 2\eta^3)}{[(1 - \eta)(2 - \eta)]^2} \right\}^{-1}$$

Nessas equações, Z representa o fator de compressibilidade, $\sigma_{i\alpha,j\beta}$ e $\epsilon_{i\alpha,j\beta}$ representam, respectivamente, o diâmetro cruzado do segmento e a energia cruzada, k_B é a constante de Boltzman e η é a fração de empacotamento (*packing fraction*), que representa a densidade reduzida do segmento sendo igual a ξ_3 , dado pela equação (6-4). Os termos I_1 e I_2 são séries de potência na densidade η e são calculados pelas equações (6-18) e (6-19).

$$I_1(\eta, \bar{m}) = \sum_{l=1}^7 a_l(\bar{m})\eta^{l-1} \quad (6-18)$$

$$I_2(\eta, \bar{m}) = \sum_{l=1}^7 b_l(\bar{m})\eta^{l-1} \quad (6-19)$$

nas quais $a_l(\bar{m})$ e $b_l(\bar{m})$ são os coeficientes da série, cuja forma está apresentada nas equações (6-20) e (6-21).

$$a_l = a_{1l} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} a_{2l} + \left(\frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}}\right) \left(\frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}}\right) a_{3l} \quad (6-20)$$

$$b_l = b_{1l} + \frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}} b_{2l} + \left(\frac{\bar{m} - 1}{\bar{m}}\right) \left(\frac{\bar{m} - 2}{\bar{m}}\right) b_{3l} \quad (6-21)$$

Nessa equações, a_{il} e b_{il} são constantes universais, apresentadas na Tabela 6-1, e obtidas através de ajuste de dados experimentais de componentes puros da família dos n-alcenos (GROSS; SADOWSKI, 2001).

Tabela 6-1: Constantes universais do modelo PC-SAFT.

| l | a_{1l} | a_{2l} | a_{3l} | b_{1l} | b_{2l} | b_{3l} |
|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 1 | 0,910563145 | -0,3084016918 | -0,0906148351 | 0,7240946941 | -0,5755498075 | 0,0976883116 |
| 2 | 0,6361281449 | 0,1860531159 | 0,4527842806 | 2,2382791861 | 0,6995095521 | -0,2557574982 |
| 3 | 2,6861347891 | -2,5030047259 | 0,5962700728 | -4,0025849485 | 3,8925673390 | -9,1558561530 |
| 4 | -26,547362491 | 21,419793629 | -1,7241829131 | -21,003576815 | -17,215471648 | 20,642075974 |
| 5 | 97,759208784 | -65,255885330 | -4,1302112531 | 26,855641363 | 192,67226447 | -38,804430052 |
| 6 | -159,59154087 | 83,318680481 | 13,776631870 | 206,55133841 | -161,82646165 | 93,626774077 |
| 7 | 91,297774084 | -33,746922930 | -8,6728470368 | -355,60235612 | -165,20769346 | -29,666905585 |

Fonte: adaptado de (GROSS; SADOWSKI, 2001).

Os parâmetros $\sigma_{i\alpha,j\beta}$ e $\epsilon_{i\alpha,j\beta}$ são obtidos por meio de regras de combinação como apresentado nas equações (6-22) e (6-23), sendo que, nessa última, $k_{i\alpha,j\beta}$ é o parâmetro de interação binário, responsável por corrigir as interações dispersivas entres os diferentes tipos de segmentos na mistura. Ele pode ser obtido através de regressão usando dados experimentais.

$$\sigma_{i\alpha,j\beta} = \frac{(\sigma_{i\alpha} + \sigma_{j\beta})}{2} \quad (6-22)$$

$$\epsilon_{i\alpha,j\beta} = (1 - k_{i\alpha,j\beta})(\epsilon_{i\alpha}\epsilon_{j\beta})^{0,5} \quad (6-23)$$

- Contribuição das interações de associação entre as moléculas, ψ^{assoc}

Para o cálculo das interações de associação entre moléculas, é importante a definição do número de sítios de associação disponíveis em cada tipo de molécula. Entretanto, o simulador *Aspen Plus*®, em sua versão 8.6, só apresenta para o modelo PC-SAFT, o modelo de associação 2B, ou seja, dois sítios de associação por componente: um chamado de sítio tipo A e o outro chamado de sítio tipo B. Sendo assim, as equações a seguir já estão escritas considerando-se esse modelo de associação. Para as interações de associação tem-se:

$$\psi^{assoc} = 2 \sum_i x_i \sum_{\alpha} N_{i\alpha} \left(\ln X^{A_{i\alpha}} - \frac{X^{A_{i\alpha}}}{2} + \frac{1}{2} \right) \quad (6-24)$$

na qual $X^{A_{i\alpha}}$ é a fração molar dos segmentos do tipo α na molécula i que não está ligada ao sítio de associação do tipo A, sendo dada por:

$$X^{A_{i\alpha}} = \frac{1}{1 + \rho_n \sum_j x_j \sum_{\beta} N_{j\beta} X^{A_{j\beta}} \Delta^{A_{i\alpha}B_{j\beta}}} \quad (6-25)$$

A força de associação entre dois sítios, $\Delta^{A_{i\alpha}B_{j\beta}}$, é definida como mostrado na equação (6-26).

$$\Delta^{A_{i\alpha}B_{j\beta}} = g_{i\alpha,j\beta}^{hs}(d_{i\alpha,j\beta}) \kappa^{A_{i\alpha}B_{j\beta}} \sigma_{i\alpha,j\beta}^3 \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_{i\alpha}B_{j\beta}}}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (6-26)$$

em que $\kappa^{A_{i\alpha}B_{j\beta}}$ corresponde ao volume efetivo de associação e $\varepsilon^{A_{i\alpha}B_{j\beta}}$ corresponde à energia de associação. Ainda, $N_{i\alpha}$ é igual ao número de segmentos α no componente i sendo obtido por meio da razão entre a massa molecular de todos os segmentos α na molécula i ($M_{i\alpha}$) e a massa molecular de um segmento tipo α (M_{α}), como mostrado na equação (6-27).

$$N_{i\alpha} = \frac{M_{i\alpha}}{M_{\alpha}} \quad (6-27)$$

A obtenção dos parâmetros de associação cruzada entre duas substâncias i e j ($\kappa^{A_{i\alpha}B_{j\beta}}$ e $\varepsilon^{A_{i\alpha}B_{j\beta}}$) não é, em muitos casos, uma tarefa fácil. Por esse motivo, considera-se uma boa aproximação para muitos sistemas a obtenção desses dois parâmetros a partir de regras de combinação envolvendo os parâmetros de associação dos componentes puros (GROSS; SADOWSKI, 2002a). As equações (6-28) e (6-29) mostram como esses parâmetros são obtidos no simulador de processos utilizado nesse trabalho.

$$\kappa^{A_{i\alpha}B_{j\beta}} = \sqrt{\kappa^{(AB)_{i\alpha}} \kappa^{(AB)_{j\beta}}} \left[\frac{\sqrt{\sigma_{i\alpha} \sigma_{j\beta}}}{(\sigma_{i\alpha} + \sigma_{j\beta})/2} \right]^3 \quad (6-28)$$

$$\varepsilon^{A_{i\alpha}B_{j\beta}} = \frac{\varepsilon^{(AB)_{i\alpha}} + \varepsilon^{(AB)_{j\beta}}}{2} \quad (6-29)$$

- Contribuição das interações polares, ψ^{polar}

Para o cálculo das interações polares, são utilizadas equações com base no trabalho de Jog et al. (2001), como mostrado a seguir.

$$\psi^{\text{polar}} = \frac{\psi_2}{1 - \psi_3/\psi_2} \quad (6-30)$$

em que

$$\psi_2 = -\frac{2\pi\rho_n I_2(\eta)}{9(k_B T)^2} \sum_i \sum_j x_i x_j m_i m_j \sum_\alpha \sum_\beta z_{i\alpha} z_{j\beta}(x_p)_{i\alpha}(x_p)_{j\beta} \frac{\mu_{i\alpha}^2 \mu_{j\beta}^2}{d_{i\alpha,j\beta}^3} \quad (6-31)$$

$$\begin{aligned} \psi_3 = \frac{5\pi^2 \rho_n^2 I_3(\eta)}{162 (k_B T)^3} * \sum_i \sum_j \sum_k x_i x_j x_k m_i m_j m_k \\ * \sum_\alpha \sum_\beta \sum_\gamma z_{i\alpha} z_{j\beta} z_{k\gamma}(x_p)_{i\alpha}(x_p)_{j\beta}(x_p)_{k\gamma} * \frac{\mu_{i\alpha}^2 \mu_{j\beta}^2 \mu_{k\gamma}^2}{d_{i\alpha,j\beta} d_{j\beta,k\gamma} d_{i\alpha,k\gamma}} \end{aligned} \quad (6-32)$$

$$I_2(\eta) = \frac{1 - 0,69099\eta - 1,16904\eta^2 + 0,75097\eta^3}{(1 - \eta)^2} \quad (6-33)$$

$$I_3(\eta) = \frac{1 + 1,19133\eta - 0,42523\eta^2}{1 - 1,12789\eta + 0,73166\eta^2} \quad (6-34)$$

Nessas equações, $(x_p)_{i\alpha}$ é a fração de dipolo do segmento do tipo α no componente i e $\mu_{i\alpha}$ representa o momento de dipolo. O diâmetro efetivo $d_{i\alpha,j\beta}$ é calculado por média aritmética:

$$d_{i\alpha,j\beta} = \frac{(d_{i\alpha} + d_{j\beta})}{2} \quad (6-35)$$

APÊNDICE B: Etapas para estabelecimento das sub-rotinas no *Aspen Plus*®

1. Configurar o simulador de processos *Aspen Plus*® para o compilador Fortran

É necessário indicar ao *Aspen Plus*® quais softwares serão utilizados para compilar a sub-rotina e fazer o *link* com o simulador de processos. O compilador utilizado nesse trabalho foi o Intel® Parallel Studio XE Cluster Edition for Windows. E para o estabelecimento do *link* com o simulador foi utilizado o Microsoft Visual Studio Community 2015.

De forma a especificar esses softwares foi necessário inicialmente editar o arquivo `Compilers.cfg`, disponível em `C:\Program Files (x86)\AspenTech\AprSystem V8.6\Engine\XeQ`, para incluir as variáveis de ambiente `INCLUDE`, `LIB` e `PATH`, cujos caminhos foram encontrados no editor de registros (em executar, digitar `regedit` e pressionar `enter`). Foi criada uma nova seção dentro desse arquivo, como está mostrado na Figura 6-2, utilizando o editor de texto `Notepad ++`.

Figura 6-2: Seção criada no arquivo `Compilers.cfg` para configuração do compilador.

```
CompilerSection=Intel_Parallel

Begin Intel_Parallel "Intel Fortran Parallel and Microsoft Visual Studio 2015 community"
IFDir=HKEY_LOCAL_MACHINE ("SOFTWARE\Wow6432Node\Intel\Compilers\Fortran\Latest\IA32\VSNet14\ProductDir")
VSDir=HKEY_LOCAL_MACHINE ("SOFTWARE\Wow6432Node\Microsoft\VisualStudio\14.0\InstallDir")\...\
SDKDir=HKEY_LOCAL_MACHINE ("SOFTWARE\Wow6432Node\Microsoft\Microsoft SDKs\Windows\CurrentInstallFolder")
PATH=$(IFDir)bin\ia32;$(VSDir)Common7\IDE;$(VSDir)Common7\Tools;$(VSDir)Common7\Tools\bin;$(PATH)
INCLUDE=$(IFDir)compiler\include;$(IFDir)compiler\include\ia32;$(IFDir)mk1\include
LIB=$(IFDir)compiler\lib\ia32_win;$(IFDir)mk1\lib\ia32_win;$(VSDir)\VC\lib
USE_COMPAQ_FORTRAN=
IFDir=
VSDir=
End
```

Uma vez editado o arquivo `Compilers.cfg`, deve-se abrir o programa *Set Compiler for Aspen Plus* (presente no Menu Iniciar sob Programas | *AspenTech* | *Process Modeling V8.6* | *Aspen Plus* | *Select Compiler for Aspen Plus*) e, então, seguir as instruções do próprio programa para selecionar a opção correta para o compilador Fortran e *linker* que devem ser utilizados.

2. Escrever a sub-rotina em linguagem Fortran. Salvar o arquivo com extensão `.f`.

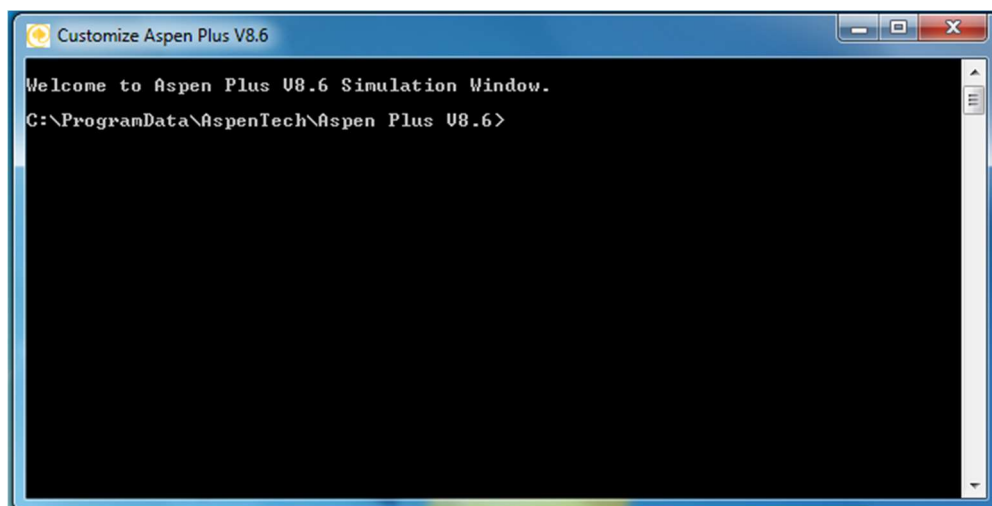
A sub-rotina foi escrita no software Microsoft Visual Studio Community 2015.

3. Compilar a sub-rotina

Uma vez que a sub-rotina já esteja salva com a extensão `.f`, ela pode ser compilada através do programa *Customize Aspen Plus V8.6* (presente no Menu Iniciar sob Programas | *AspenTech* | *Process Modeling V8.6* | *Aspen Plus* | *Customize Aspen Plus V8.6*).

O programa abre uma janela DOS que mostra o diretório de trabalho, como mostrado na Figura 6-3. Então, deve ser inicialmente utilizado o comando *cd* para definir o diretório onde se encontra o arquivo .f da sub-rotina. Em seguida, utiliza-se o comando *aspcomp* seguido do nome do arquivo fortran da sub-rotina, que compila a sub-rotina e cria o arquivo objeto (extensão .obj) no mesmo diretório do arquivo .f. Não fechar a janela DOS.

Figura 6-3: Janela DOS do programa *Customize Aspen Plus V8.6*.



4. Criar a biblioteca compartilhada (*dynamic linking library*)

Uma vez criado o arquivo objeto, criar um arquivo .opt no bloco de notas com o caminho completo para esse arquivo objeto criado na etapa anterior. Em seguida, na mesma janela DOS do programa *Customize Aspen Plus V8.6*, usar o comando *asplink* para criar o arquivo DLL, que é a biblioteca dinâmica de enlace de Fortran. O comando *asplink* é usado da seguinte forma:

asplink [dlopt arquivo.opt] nome do arquivo DLL a ser criado.

Depois de criar o arquivo DLL, fechar a janela DOS e criar outro arquivo com extensão .opt com o caminho completo para o arquivo DLL criado.

5. Estabelecimento do módulo RADFRAC no *flowsheet* do simulador

A primeira etapa já dentro do simulador é a especificação dos componentes envolvidos no processo e a escolha do modelo termodinâmico a ser utilizado nos cálculos. Essas especificações são feitas na área PROPERTIES do simulador de processos. Em seguida, em SIMULATION, inserir um bloco RADFRAC no *flowsheet* do simulador e, então, preencher todos os dados de entrada para que se possa executar a simulação. Os dados de entrada a serem preenchidos são apresentados abaixo.

- Corrente de alimentação: vazão, fração molar ou mássica, temperatura e pressão;
- Bloco RADFRAC - *Specifications*: tipo de cálculo (*Equilibrium* ou *Rate Based*), número de estágios, tipo de condensador, tipo de refeedor, dois parâmetros operacionais (como por exemplo, vazão de refluxo, razão de refluxo, vazão de destilado, razão D/F), posição da corrente de alimentação e pressão no condensador;
- Bloco RADFRAC - *Sizing and Rating* | *Packing Rating* | *Setup*: tipo de recheio, área superficial do recheio, porosidade, altura axial, raio interno e raio externo (os três últimos com base na analogia geométrica com as colunas convencionais);
- Bloco RADFRAC - *Sizing and Rating* | *Packing Rating* | *Rate-based* | *Correlations*: especificar as correlações de transferência de massa, transferência de calor e área interfacial. Para aquelas que serão adicionadas via sub-rotina Fortran, colocar USER;
- Bloco RADFRAC – *Rate based Modelling* | *User transport subroutines*: digitar o nome das sub-rotinas especificadas como USER.

Para a definição do número de estágios a serem utilizados para a configuração do bloco RADFRAC no simulador de processos *Aspen Plus*®, executou-se a simulação sucessivas vezes alterando-se o número de estágios e avaliando-se como ele influenciava nas propriedades das correntes de saída, principalmente, com relação à fração molar de CO₂ no gás tratado. Vale lembrar que esse número de estágios não tem, na prática, significado físico. Ele é, nesse caso, um parâmetro matemático requerido para que o simulador efetue os cálculos. Além disso, a sub-rotina para os coeficientes de transferência de massa (da maneira como foi escrita nesse trabalho) deve ser atualizada sempre que o número de estágios for alterado.

A avaliação quanto ao número de estágios foi efetuada porque, como dito anteriormente, no método de cálculo *Rate-Based* para uma coluna recheada, o número de estágios está relacionado com a discretização do recheio (ou seja, com o número de “fatias” nas quais o recheio é dividido para que o simulador efetue os todos cálculos) e, conseqüentemente, com a precisão das respostas. Assim, o interesse foi avaliar como a escolha do número de estágios influenciava as respostas de forma a se escolher aquele que apresentasse boa precisão para a seqüência do trabalho.

A Tabela 6-2 apresenta os resultados encontrados na simulação base para as correntes de entrada da coluna, GASIN e LEANIN. A Tabela 6-3, por sua vez, apresenta os resultados para as correntes de saída, GASOUT e RICHOUT, de acordo com o número de estágios definidos para o cálculo *Rate-Based* do módulo RADFRAC.

Tabela 6-2: Resultados da simulação base para as correntes de entrada da coluna RPB.

| | Unidades | GASIN | LEANIN |
|--|----------------------|-------------------------|-------------------------|
| Densidade | kg/m ³ | 152,7690 | 1.197,8393 |
| Densidade molar | kmol/m ³ | 4,1579 | 11,8003 |
| Massa molar | | 36,7418 | 101,5090 |
| Vazão mássica | kg/s | 51,0303 | 140,9848 |
| Vazão molar | kmol/s | 1,3889 | 1,3889 |
| Vazão volumétrica | m ³ /s | 0,3340 | 0,1177 |
| Temperatura | °C | 30 | 15 |
| Viscosidade cinemática | m ² /s | 1,2072×10 ⁻⁷ | 2,5381×10 ⁻⁶ |
| Viscosidade dinâmica | N-sec/m ³ | 1,8442×10 ⁻⁵ | 3,0402×10 ⁻³ |
| Tensão superficial | N/m | - | 0,04201 |
| Fração molar.PC | | 0 | 0,99 |
| Fração molar.CO ₂ | | 0,7 | 0,01 |
| Fração molar.CH ₄ | | 0,25 | 0 |
| Fração molar.C ₂ H ₆ | | 0,03 | 0 |
| Fração molar.C ₃ H ₈ | | 0,01 | 0 |
| Fração molar.nC ₄ H ₁₀ | | 0,01 | 0 |

Tabela 6-3: Resultados da corrente de saída GASOUT da coluna RPB encontrados nas simulações com diferentes números de estágios no bloco RADFRAC.

| | Unidades | Número de estágios | | | | |
|------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | | 50 | 100 | 500 | 1000 | 4000 |
| Densidade | kg/m ³ | 112,5926 | 115,2073 | 118,0248 | 118,4594 | 118,7952 |
| Densidade molar | kmol/m ³ | 3,88509 | 3,94890 | 4,00992 | 4,01865 | 4,02534 |
| Massa molar | | 28,98067 | 29,17455 | 29,43321 | 29,47743 | 29,51186 |
| Vazão mássica | kg/s | 17,73377 | 18,10985 | 18,63177 | 18,72331 | 18,79499 |
| Vazão molar | kmol/s | 0,611917 | 0,620742 | 0,633019 | 0,635174 | 0,636862 |
| Vazão volumétrica | m ³ /s | 0,157504 | 0,157194 | 0,157863 | 0,158057 | 0,158213 |
| Temperatura | °C | 18,85955 | 17,34661 | 16,15277 | 16,00529 | 15,89475 |
| Viscosidade cinemática | m ² /s | 1,43×10 ⁻⁷ | 1,41×10 ⁻⁷ | 1,38×10 ⁻⁷ | 1,37×10 ⁻⁷ | 1,37×10 ⁻⁷ |
| Viscosidade dinâmica | N-sec/m ³ | 1,61×10 ⁻⁵ | 1,62×10 ⁻⁵ | 1,63×10 ⁻⁵ | 1,63×10 ⁻⁵ | 1,63×10 ⁻⁵ |

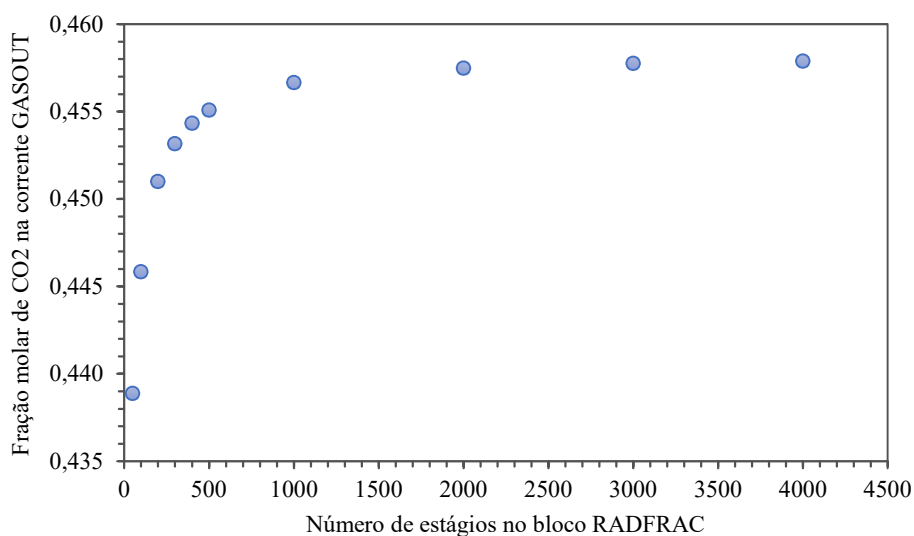
| | | | | | | |
|--|--|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Fração molar.PC | | $3,84 \times 10^{-6}$ | $3,49 \times 10^{-6}$ | $3,24 \times 10^{-6}$ | $3,21 \times 10^{-6}$ | $3,19 \times 10^{-6}$ |
| Fração molar.CO ₂ | | 0,438897 | 0,445854 | 0,455095 | 0,456672 | 0,457900 |
| Fração molar.CH ₄ | | 0,518097 | 0,511257 | 0,502127 | 0,500565 | 0,499350 |
| Fração molar.C ₂ H ₆ | | 0,038743 | 0,038556 | 0,038319 | 0,038279 | 0,038248 |
| Fração molar.C ₃ H ₈ | | 0,004259 | 0,004330 | 0,004456 | 0,004480 | 0,004499 |
| Fração molar.nC ₄ H ₁₀ | | $5,11 \times 10^{-8}$ | $4,80 \times 10^{-9}$ | $3,10 \times 10^{-10}$ | $2,04 \times 10^{-10}$ | $1,47 \times 10^{-10}$ |

Foram efetuadas outras simulações levando-se em consideração outros valores para o número de estágios como forma de avaliar a existência de uma tendência na curva de resposta referente à fração molar de CO₂ na corrente GASOUT. Os resultados estão apresentados na Tabela 6-4 e ilustrados na Figura 6-4.

Tabela 6-4: Fração molar de CO₂ obtida na corrente final de gás tratado de acordo com o número de estágios do bloco RADFRAC.

| Número de estágios do bloco RADFRAC | Fração molar de CO ₂ na corrente GASOUT |
|-------------------------------------|--|
| 50 | 0,438897 |
| 100 | 0,445854 |
| 200 | 0,451008 |
| 300 | 0,453162 |
| 400 | 0,454347 |
| 500 | 0,455095 |
| 1.000 | 0,456672 |
| 2.000 | 0,457491 |
| 3.000 | 0,457764 |
| 4.000 | 0,457900 |

Figura 6-4: Representação da fração molar de CO₂ na corrente GASOUT em função do número de estágios do bloco RADFRAC.



Como pode ser observado pela comparação dos dados de saída das simulações referentes aos diferentes números de estágios considerados, a fração molar de CO₂ na corrente de gás tratada tende a um valor próximo de 0,458 e quanto maior o número de estágios utilizados no bloco RADFRAC, mais próximo a esse valor será o resultado encontrado na simulação. Além disso, como já era esperado, quanto maior o número de estágios, maior o tempo necessário para a execução e convergência da simulação. A simulação com 4.000 estágios demorou mais de 30 minutos para convergir enquanto a simulação com 100 estágios demorou cerca de um minuto para convergência.

A simulação com 300 estágios no bloco RADFRAC apresentou uma boa precisão nas respostas e um tempo de execução razoável, cerca de um minuto e meio e, por isso, foi considerada satisfatória para a sequência do trabalho.

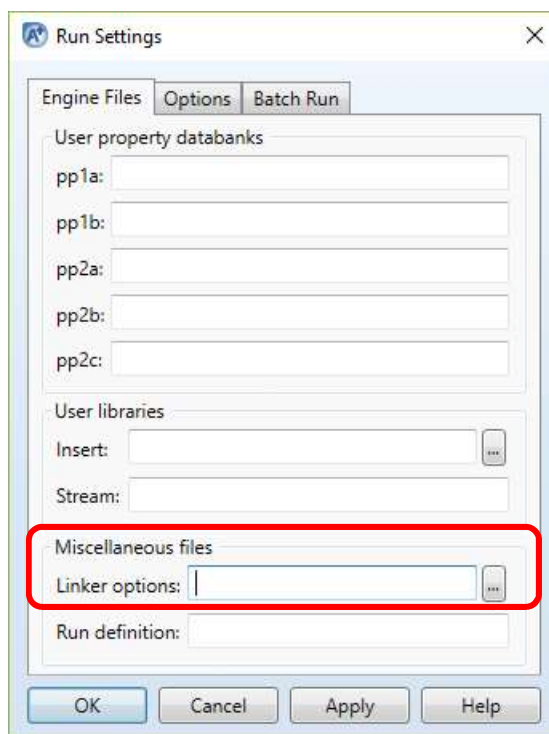
6. Indicar para o *Aspen Plus*® a localização da biblioteca compartilhada

No grupo *Run* no cabeçalho do *Aspen Plus*®, clicar na setinha que existe no canto inferior direito, como mostrado na Figura 6-5. Isso abre a caixa de diálogo *Run Settings*, mostrada na Figura 6-6.

Figura 6-5: Grupo *Run* no cabeçalho do simulador



Figura 6-6: Caixa de diálogo *Run Settings* para indicação da biblioteca dinâmica.



No campo *Linker options* em *Miscellaneous files*, digitar o caminho completo até o arquivo *.opt* que possui a localização da biblioteca dinâmica, ou seja, a localização do arquivo DLL que contém a sua sub-rotina. O arquivo *.opt* deve estar na pasta de trabalho do *Aspen Plus®*.

7. Apagar possíveis dados de simulações antigas clicando no botão *Reset*.
8. Executar a simulação.

APÊNDICE C: Sub-rotina para os coeficientes de transferência de massa

```

SUBROUTINE USRMTRFC(KSTG, NCOMPS, IDX, NBOPST, KPDIAG,
1      XCOMPB, FRATEL, YCOMPB, FRATEV, PRESS,
2      TLIQ, TVAP, AVMWLI, AVMWVA, VISCML,
3      DENMXL, SIGMAL, VISCML, DENMXV, AREAIF,
4      PREK, EXPKD, COLTYP, USRCOR, TWRARA,
5      COLDIA, HTPACK, PACSIZ, SPAREA, CSIGMA,
6      PFACT, PKPRMS, VOIDFR, IPAKAR, IPTYPE,
7      IVENDR, IPMAT, IPSIZE, WEIRHT, DCAREA,
8      ARAACT, FLOPTH, NPASS, WEIRL, IFMETH,
9      SYSFAC, HOLEAR, ITTYPE, TRASPC, PITCH,
A      IPHASE, NINT, INT, NREAL, REAL)
IMPLICIT NONE
INTEGER KSTG, NCOMPS, IDX(NCOMPS), NBOPST(6), KPDIAG,
+      COLTYP, USRCOR, IPAKAR, IPTYPE, IVENDR, IPMAT, IPSIZE,
+      NPASS, IFMETH, ITTYPE, NINT, INT(NINT), IPHASE, NREAL
REAL*8 XCOMPB(NCOMPS), FRATEL, YCOMPB(NCOMPS), FRATEV,
+      PRESS, TLIQ, TVAP, AVMWLI, AVMWVA, VISCML, DENMXL,
+      SIGMAL, VISCML, DENMXV, AREAIF, PREK, EXPKD,
+      TWRARA, COLDIA, HTPACK, PACSIZ, SPAREA, CSIGMA,
+      PFACT, PKPRMS(20), VOIDFR, WEIRHT, DCAREA, ARAACT,
+      FLOPTH, WEIRL, SYSFAC, HOLEAR, TRASPC, PITCH,
+      REAL(NREAL)
C*****
C Júnia Aguilar Ferreira Bernardes *
C Faculdade de Engenharia de Química - UNICAMP *
C Laboratório de Otimização, Projeto e Controle Avançado-LOPCA *
C *
C*****
C-----
C Subrotina para cálculo do coeficiente de transferência de massa
C
C-----
C
C DESCRIPTION: User provided RateSep routine to calculate the
C liquid (IPHASE=0) and vapor (IPHASE=1) binary mass
C transfer coefficient parameters (PREK, EXPKD).
C
C VARIABLES IN ARGUMENT LIST
C
C VARIABLE I/O TYPE DIMENSION DESCRIPTION AND RANGE
C -----
C KSTG I I - SEGMENT NUMBER
C NCOMPS I I - NUMBER OF COMPONENTS
C IDX I I NCOMPS COMPONENT INDEX VECTOR
C NBOPST I I 6 PHYSICAL PROPERTY OPTION
C SET BEAD POINTER
C KPDIAG I I - PHYSICAL PROPERTY
C DIAGOSTIC CODE
C XCOMPB I R NCOMPS BULK LIQUID MOLE FRACTION
C FRATEL I R - FLOW OF LIQUID (KMOL/SEC)
C YCOMPB I R NCOMPS BULK VAPOR MOLE FRACTION
C FRATEV I R - FLOW OF VAPOR (KMOL/SEC)
C PRESS I R - PRESSURE (N/SQ.M)
C TLIQ I R - LIQUID TEMPERATURE (K)
C TVAP I R - VAPOR TEMPERATURE (K)
C AVMWLI I R - AVERAGE MOLECULAR WEIGHT
C OF LIQUID MIXTURE
C (KG/KMOL)
C AVMWVA I R - AVERAGE MOLECULAR WEIGHT

```

| | | | | | |
|---|--------|---|---|----|------------------------------------|
| C | | | | | OF VAPOR MIXTURE (KG/KMOL) |
| C | VISCML | I | R | - | VISCOSITY OF LIQUID |
| C | | | | | (N-SEC/SQ.M) |
| C | DENMXL | I | R | - | DENSITY OF LIQUID MIXTURE |
| C | | | | | (KMOL/CU.M) |
| C | SIGMAL | I | R | - | SURFACE TENSION OF LIQUID |
| C | | | | | (N/M) |
| C | VISCMV | I | R | - | VISCOSITY OF VAPOR MIXTURE |
| C | | | | | (N-SEC/SQ.M) |
| C | DENMXV | I | R | - | DENSITY OF VAPOR MIXTURE |
| C | | | | | (KMOL/CU.M) |
| C | AREAIF | I | R | - | INTERFACIAL AREA |
| C | | | | | (SEE NOTE-1 BELOW) |
| C | PREK | O | R | - | BINARY MASS TRANSFER = |
| C | EXPRKD | O | R | - | PREK*DIFFUSIVITY**EXPKD |
| C | | | | | (SEE NOTE-2 BELOW) |
| C | COLTYP | I | I | - | TYPE OF COLUMN |
| C | | | | | 1 = PACKED |
| C | | | | | 2 = TRAY |
| C | USRCOR | I | I | - | CALCULATION METHOD (I.E. |
| C | | | | | CHOICE OF USER CORRELATION) |
| C | | | | | 1 = USER1 |
| C | | | | | 2 = USER2 |
| C | | | | | 3 = USER3 |
| C | | | | | 4 = USER4 |
| C | TWRARA | I | R | - | CROSS-SECTIONAL AREA OF |
| C | | | | | TOWER (SQ.M) |
| C | COLDIA | I | R | - | COLUMN DIAMETER (M) |
| C | HTPACK | I | R | - | HEIGHT OF PACKING IN THE |
| C | | | | | SEGMENT (M) |
| C | PACSIZ | I | R | - | SIZE OF PACKING (M) |
| C | SPAREA | I | R | - | SPECIFIC SURFACE AREA OF |
| C | | | | | PACKING (SQ.M/CU.M) |
| C | CSIGMA | I | R | - | CRITICAL SURFACE TENSION |
| C | | | | | OF PACKING MATERIAL (N/M) |
| C | PFACT | I | R | - | PACKING FACTOR (1/M) |
| C | PKPRMS | I | R | 20 | PACKING PARAMETERS |
| C | | | | | PKPRMS(1) = STICHLMAIR CONSTANT C1 |
| C | | | | | PKPRMS(2) = STICHLMAIR CONSTANT C2 |
| C | | | | | PKPRMS(3) = STICHLMAIR CONSTANT C3 |
| C | | | | | PKPRMS(4) = CL IN BILLET 93 |
| C | | | | | PKPRMS(5) = CV IN BILLET 93 |
| C | | | | | PKPRMS(6) = B IN BRF 85 |
| C | | | | | PKPRMS(7) = S IN BRF 85 |
| C | | | | | PKPRMS(8) = H IN BRF 85 |
| C | | | | | PKPRMS(9) = Fse IN BRF 92 |
| C | | | | | PKPRMS(10) = CE IN BRF 92 |
| C | | | | | PKPRMS(11) = THETA IN BRF 92 |
| C | VOIDFR | I | R | - | VOID FRACTION OF PACKING |
| C | IPAKAR | I | I | - | PACKING ARRANGEMENT |
| C | | | | | 1 = RANDOM |
| C | | | | | 2 = STRUCTURED |
| C | IPTYPE | I | I | - | PACKING TYPE |
| C | | | | | See IPTYPE in packsrf |
| C | IVENDR | I | I | - | PACKING VENDOR CODE |
| C | IPMAT | I | I | - | PACKING MATERIAL CODE |
| C | IPSIZE | I | I | - | PACKING SIZE CODE |
| C | WEIRHT | I | R | - | AVERAGE WEIR HEIGHT (M) |
| C | DCAREA | I | R | - | TOTAL AREA OF DOWNCOMER |
| C | | | | | ON TRAY (SQ.M) |
| C | ARAACT | I | R | - | TOTAL ACTIVE AREA AVAILABLE |
| C | | | | | ON TRAY (SQ.M) |

```

C   FLOPTH   I   R   -   AVERAGE FLOWPATH LENGTH (M)
C   NPASS   I   I   -   NUMBER OF TRAY PASSES
C   WEIRL   I   R   -   AVERAGE WEIRH LENGTH (M)
C   IFMETH  I   I   -   FLOODING CALCULATION
C                               METHOD; REQUIRED FOR SIEVE
C                               TRAY
C   SYSFAC  I   R   -   SYSTEM FACTOR; REQUIRED FOR
C                               SIEVE TRAY
C   HOLEAR  I   R   -   HOLE AREA/ACTIVE AREA; REQUIRED
C                               FOR SIEVE TRAY
C   ITTYPE  I   I   -   TRAY TYPE
C                               1 - BUBBLE CAPS
C                               2 - SIEVE
C                               3 - GLITSCH BALLAST
C                               4 - KOCH FLEXITRAY
C                               5 - NUTTER FLOAT VALVE
C   TRASPC  I   R   -   TRAY SPACING (M)
C   PITCH   I   R   -   SIEVE TRAY HOLE PITCH (M)
C   IPHASE  I   I   -   PHASE QUALIFIER
C                               0 = LIQUID
C                               1 = VAPOR
C   NINT    I   I   -   Size of INT
C   INT     I/O  I   NINT  User correlation INT array
C   NREAL   I   I   -   Size of REAL
C   REAL    I/O  I   NREAL  User correlation REAL array
C
C   NOTE-1:
C       SPECIFIC INTERFACIAL AREA "AREAIF" HAS THE FOLLOWING UNITS.
C       FOR PACKED COLUMNS, THE UNITS IS "SQ.M/CU.M OF PACKING"
C       FOR TRAY COLUMNS, THE UNITS IS "SQ.M/SQ.M ACTIVE TRAY AREA"
C
C   NOTE-2:
C       BINMTP = PREK * DIFFUSIVITY**EXPKD
C       BINARY MASS TRANSFER COEFFICIENTS "BINMTP" HAVE UNITS (KMOL/SEC)
C       DIFFUSIVITY HAVE UNITS (SQ.M/SEC)
C       BINMTP HAS MOLAR DENSITY AND INTERFACIAL AREA INCLUDED
C
C*****
C   Declare local variables used in the user correlations
C
REAL*8 RS_BennettHL
REAL*8 RS_BennettA
REAL*8 RS_BennettC
REAL*8 ScLB, ScVB, rhoLms, rhoVms, ReLPrm,
+      dTemp, uL, uV, Fs, QL,
+      C, alphae, hL, ShLB, ReVPrm,
+      raioi, raioe, raio, rpm, pi, SIGMAW,
+      SPAREA2, psi, Dp, Vi, Vo, Vt, Rx, VeloAng,
+      AcelePrm, L, GrLPrm, WeLPrm, G, GrVPrm
C
C   Instead of computing BINMTP from diffusivity as in RATEFRAC
C   compute PREK and EXPKD for RateSep

Open(1, file='Liquido.dat', status='unknown')
Open(2, file='Vapor.dat', status='unknown')
Open(3, file='Dados.dat', status='unknown')
Open(4, file='Inputs.ent', status='old')

Read(4,*) raioe, rpm
Close(4)

```



```

C   Raio interno do leito, m
    raioi = raioe - HTPACK*300D0
C   Raio da carcaça, m (Aproximação segundo Agarwal)
    raios = raioe*1.5
C
C   pi = 3.1416D0
C
    rhoVms = DENMXV * AVMWVA
    rhoLms = DENMXL * AVMWLI
C
C   Tensão superficial da água a 25°C, Kg/(s^2)
    SIGMAW = 0.072D0
C
C   Área superficial das partículas de recheio com 2mm de diâmetro por unidade
C   de volume da partícula, 1/m
    SPAREA2 = 3000D0
C
C   Esfericidade do recheio
    psi = 0.11D0
C
C   Diâmetro efetivo do recheio, m
    Dp = 6D0*(1D0-VOIDFR)/( SPAREA * psi)
C
C   Volume equivalente ao raio interno do recheio, m^3
    Vi = pi* (raioi)**2D0 * COLDIA
C   Volume equivalente ao espaço entre o raio externo do recheio e a carcaça da
C   coluna, m^3
    Vo = pi*((raios)**2D0 - (raioe)**2D0)* COLDIA
C   Volume total da RPB, m^3
    Vt = pi* (raios)**2D0 * COLDIA
C
C   Raio médio do estágio
    Rx = raioi + HTPACK/2D0 + (KSTG - 1D0) * HTPACK
C
C   Velocidade angular
    VeloAng = rpm*2D0*pi/60D0
C   Aceleração angular local (em Rx)
    AcelePrm = Rx * VeloAng**2D0
C
C
C   IF (COLTYP .EQ. 1) THEN
C
C**** PACKED COLUMN
C
C       IF (USRCOR .EQ. 1) THEN
C           user subroutine for rotating packed bed
C
C           IF (IPHASE.EQ.0) THEN
C
C               Liquid phase - Chen et al., 2006
C
C               CHEN, Y.-S. et al. "Packing Characteristics for Mass Transfer in a
C               Rotating Packed Bed."
C               Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 45, n. 20, p.
C               6846-6853, 2006.
C
C               Fluxo mássico de líquido, kg/(m^2*s)
C               L = FRATEL * AVMWLI / (2D0* pi * Rx * COLDIA)
C               Número de Reynolds médio da fase líquida
C               ReLPrm = L / (SPAREA * VISCML)
C
C               Número de Grashof

```

$$\text{GrLPrm} = (\text{Dp}^{**3\text{D}0} * \text{AcelePrm} * \text{rhoLms}^{**2\text{D}0}) / (\text{VISCML}^{**2\text{D}0})$$

C Número de Weber
 $\text{WeLPrm} = \text{L}^{**2\text{D}0} / (\text{rhoLms} * \text{SPAREA} * \text{SIGMAL})$

C COMPOSITION INDEPENDENT PART OF SCHMIDT NUMBER
 $\text{ScLB} = \text{VISCML} / \text{rhoLms}$

$$\begin{aligned} \text{dTemp} = & 0.35\text{D}0 * \text{ReLPrm}^{**0.17\text{D}0} * \text{GrLPrm}^{**0.3\text{D}0} \\ & * \text{WeLPrm}^{**0.3\text{D}0} * (\text{SPAREA}/\text{SPAREA2})^{**(-0.5\text{D}0)} \\ & * (\text{CSIGMA}/\text{SIGMAW})^{**0.14\text{D}0} \\ & * (1\text{D}0 - 0.93\text{D}0 * \text{Vo}/\text{Vt} - 1.13\text{D}0 * \text{Vi}/\text{Vt})^{**(-1\text{D}0)} \\ & * \text{SPAREA}/\text{Dp} * \text{DSQRT} (\text{ScLB}) \end{aligned}$$

C CONVERT K FROM M/S TO KMOL/S
 $\text{dTemp} = \text{dTemp} * (2\text{D}0 * \text{pi} * \text{Rx} * \text{COLDIA})$
 $* \text{HTPACK} * \text{DENMXL}$

$$\begin{aligned} \text{PREK} &= \text{dTemp} \\ \text{EXPKD} &= 0.5\text{D}0 \end{aligned}$$

C
 $\text{write}(1,*)$ KSTG, raioi, raioe, raios, rpm, rhoVms,
rhoLms, Dp, Vi, Vo, Vt, Rx,
VeloAng, AcelePrm, L, FRATEL, AVMWLI, COLDIA,
ReLPrm, SPAREA, VISCML, GrLPrm, WeLPrm, SIGMAL,
ScLB, HTPACK, PREK, EXPKD, G, FRATEV, ReVPrm,
AVMWVA, VISCMV, GrVPrm, CSIGMA

ELSE

Vapor phase - Chen, 2011

CHEN, Y.-S. Correlations of Mass Transfer Coefficients in a Rotating Packed Bed. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 50, n. 3, p. 1778-1785, 2 fev. 2011.

Fluxo mássico de vapor, $\text{kg}/(\text{m}^2 * \text{s})$
 $\text{G} = \text{FRATEV} * \text{AVMWVA} / (2\text{D}0 * \text{pi} * \text{Rx} * \text{COLDIA})$
Número de Reynolds médio da fase vapor
 $\text{ReVPrm} = \text{G} / (\text{SPAREA} * \text{VISCMV})$

Fluxo mássico de líquido, $\text{kg}/(\text{m}^2 * \text{s})$
 $\text{L} = \text{FRATEL} * \text{AVMWLI} / (2\text{D}0 * \text{pi} * \text{Rx} * \text{COLDIA})$
Número de Reynolds médio da fase líquida
 $\text{ReLPrm} = \text{L} / (\text{SPAREA} * \text{VISCML})$

C Número de Grashof do vapor
 $\text{GrVPrm} = (\text{Dp}^{**3\text{D}0} * \text{AcelePrm} * \text{rhoVms}^{**2\text{D}0}) / (\text{VISCMV}^{**2\text{D}0})$

C Número de Weber do líquido
 $\text{WeLPrm} = \text{L}^{**2\text{D}0} / (\text{rhoLms} * \text{SPAREA} * \text{SIGMAL})$

$$\begin{aligned} \text{dTemp} = & 0.023\text{D}0 * \text{ReVPrm}^{**1.13\text{D}0} * \text{ReLPrm}^{**0.14\text{D}0} \\ & * \text{GrVPrm}^{**0.31\text{D}0} \\ & * \text{WeLPrm}^{**0.07\text{D}0} * (\text{SPAREA}/\text{SPAREA2})^{**1.4\text{D}0} \\ & * (1\text{D}0 - 0.9\text{D}0 * \text{Vo}/\text{Vt})^{**(-1\text{D}0)} * (\text{SPAREA}^{**2\text{D}0}) \end{aligned}$$

C CONVERT K FROM M/S TO KMOL/S
 $\text{dTemp} = \text{dTemp} * (2\text{D}0 * \text{pi} * \text{Rx} * \text{COLDIA})$

```

C      +          * HTPACK * DENMXV
C
C      PREK = dTemp
C      EXPKD = 1D0
C
C      Write(2,*) KSTG, raioi, raioe, raios, rpm, rhoVms,
C      +          rhoLms, Dp, Vi, Vo, Vt, Rx,
C      +          VeloAng, AcelePrm, L, FRATEL, AVMWLI, COLDIA,
C      +          ReLPrm, SPAREA, VISCML, GrLPrm, WeLPrm, SIGMAL,
C      +          ScLB, HTPACK, PREK, EXPKD, G, FRATEV, ReVPrm,
C      +          AVMWVA, VISCMV, GrVPrm, CSIGMA
C
C      END IF
C      END OF IF (IPHASE)
C
C      END IF
C      END OF IF (USRCOR)
C
C      Write(3,*) KSTG, raioi, raioe, raios, rpm, rhoVms,
C      +          rhoLms, Dp, Vi, Vo, Vt, Rx,
C      +          VeloAng, AcelePrm, L, FRATEL, AVMWLI, COLDIA,
C      +          ReLPrm, SPAREA, VISCML, GrLPrm, WeLPrm, SIGMAL,
C      +          ScLB, HTPACK, PREK, EXPKD, G, FRATEV, ReVPrm,
C      +          AVMWVA, VISCMV, GrVPrm, CSIGMA
C
C      ELSE IF (COLTYP .EQ. 2) THEN
C
C      C**** TRAY COLUMN
C
C      IF (USRCOR .EQ. 1) THEN
C      user subroutine example for tray column: AIChE 58
C
C      AIChE, Bubble Tray Design Manual: Prediction of Fractionation
C      Efficiency, New York, 1958
C
C      For bubble cap, valve, and sieve trays
C
C      IF (IPHASE.EQ.0) THEN
C
C      Liquid phase
C
C      rhoVms = DENMXV * AVMWVA
C      rhoLms = DENMXL * AVMWLI
C      uV = FRATEV /DENMXV /ARAAC
C      Fs = uV * DSQRT(rhoVms)
C      C = 0.5D0 + 0.438D0 * DEXP(-137.8 * WEIRHT)
C      QL = FRATEL/DENMXL
C      ALPHAE = DEXP(-12.55D0*(uV*DSQRT(RHOVMS/DABS(RHOLMS-
1      RHOVMS)))*0.91D0)
C      hL =ALPHAE*(WEIRHT + C*(QL/WEIRL/ALPHAE)**0.67D0)
C      dTemp = 19700.0D0 *(0.4D0*Fs+0.17D0) * hL
C      +          * ARAACT * DENMXL
C
C      PREK = dTemp
C      EXPKD = 0.5D0
C
C      ELSE
C
C      Vapor phase

```

```

rhoVms = DENMXV * AVMWVA
uV = FRATEV /DENMXV /ARAAC
Fs = uV * DSQRT(rhoVms)
QL = FRATEL/DENMXL
dTemp = 0.776 + 4.57*WEIRHT - 0.238*Fs
+ 104.8*QL/WEIRL
dTemp = dTemp * uV * ARAACT * DENMXV
C
C      COMPOSITION INDEPENDENT PART OF SCHMIDT NUMBER
ScVB = VISCMV / rhoVms
C
PREK = dTemp /DSQRT(ScVB)
EXPKD = 0.5D0
END IF
C      END OF IF (IPHASE)
C
END IF
C      END OF IF (USRCOR)
C
END IF
C      END OF IF (COLTYP)
C
RETURN
END

```

APÊNDICE D: Matriz dos planejamentos

Tabela 6-5: Matriz do planejamento fatorial 2^4 em variáveis codificadas para cada nível do raio externo.

| Cenário | Temperatura do solvente | Área superficial específica | Porosidade | RPM |
|---------|-------------------------|-----------------------------|------------|-----|
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 12 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 14 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabela 6-6: Matriz do planejamento fatorial completo 2^5 em variáveis codificadas.

| Cenário | Temperatura do solvente | Área superficial específica | Porosidade | RPM | Raio externo |
|---------|-------------------------|-----------------------------|------------|-----|--------------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 12 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 |

| | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|
| 14 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 17 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 18 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 19 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 20 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 21 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 22 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 23 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 24 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 25 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 26 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 27 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 28 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 29 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 30 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 31 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 32 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 33 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabela 6-7: Matriz do delimitamento composto central rotacional para 5 variáveis.

| Cenário | Temperatura do solvente | Área superficial específica | Porosidade | RPM | Raio externo |
|---------|-------------------------|-----------------------------|------------|-----|--------------|
| 1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 1 | -1 | -1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 4 | 1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 5 | -1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 6 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | -1 | -1 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | 1 | -1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 12 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 13 | -1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 14 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 15 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 16 | 1 | 1 | 1 | 1 | -1 |

| | | | | | |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 17 | -1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 18 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 19 | -1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 20 | 1 | 1 | -1 | -1 | 1 |
| 21 | -1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 22 | 1 | -1 | 1 | -1 | 1 |
| 23 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 24 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 25 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 26 | 1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 27 | -1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 28 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 29 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 30 | 1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 31 | -1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 32 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 33 | -2,37841423 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 34 | 2,37841423 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 35 | 0 | -2,37841423 | 0 | 0 | 0 |
| 36 | 0 | 2,37841423 | 0 | 0 | 0 |
| 37 | 0 | 0 | -2,37841423 | 0 | 0 |
| 38 | 0 | 0 | 2,37841423 | 0 | 0 |
| 39 | 0 | 0 | 0 | -2,37841423 | 0 |
| 40 | 0 | 0 | 0 | 2,37841423 | 0 |
| 41 | 0 | 0 | 0 | 0 | -2,37841423 |
| 42 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,37841423 |
| 43 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

APÊNDICE E: Efeitos calculados no planejamento fatorial completo 2⁵.

| | RAIO INTERNO | ALTURA AXIAL | VAZÃO DE SOLVENTE |
|-------|-------------------------|--------------|-------------------|
| Média | $6,174 \times 10^{-2}$ | 1,678632 | 8692,173 |
| A | $2,271 \times 10^{-3}$ | 0,385002 | 2626,854 |
| B | $1,644 \times 10^{-3}$ | 2,338559 | -2216,958 |
| C | $7,491 \times 10^{-4}$ | -0,164841 | -1026,260 |
| D | $4,055 \times 10^{-4}$ | -1,890021 | -553,960 |
| E | $3,992 \times 10^{-3}$ | -0,510753 | -3439,085 |
| AB | $3,031 \times 10^{-4}$ | 0,280615 | -32,228 |
| AC | $1,135 \times 10^{-4}$ | -0,006165 | -16,764 |
| AD | $6,238 \times 10^{-5}$ | -0,209611 | -10,021 |
| AE | $3,916 \times 10^{-4}$ | -0,029527 | -90,734 |
| BC | $-5,366 \times 10^{-5}$ | -0,081648 | 465,451 |
| BD | $-3,308 \times 10^{-5}$ | -1,287258 | 252,711 |
| BE | $-8,128 \times 10^{-4}$ | -0,185954 | 2075,785 |
| CD | $-1,568 \times 10^{-5}$ | 0,101706 | 116,461 |
| CE | $-3,151 \times 10^{-4}$ | 0,151945 | 933,143 |
| DE | $-1,718 \times 10^{-4}$ | 0,329697 | 500,578 |
| ABC | $-3,119 \times 10^{-5}$ | -0,002489 | 7,007 |
| ABD | $-1,775 \times 10^{-5}$ | -0,152013 | 3,984 |
| ABE | $-2,637 \times 10^{-4}$ | -0,017375 | -3,935 |
| ACD | $-5,979 \times 10^{-6}$ | 0,003715 | 0,664 |
| ACE | $-1,075 \times 10^{-4}$ | 0,003570 | -1,969 |
| ADE | $-5,833 \times 10^{-5}$ | 0,017419 | 0,470 |
| BCD | $1,504 \times 10^{-5}$ | 0,051692 | -34,988 |
| BCE | $-2,927 \times 10^{-5}$ | 0,084742 | -384,208 |
| BDE | $-1,502 \times 10^{-4}$ | 0,129980 | -205,641 |
| CDE | $-6,688 \times 10^{-5}$ | -0,092537 | -85,411 |
| ABCD | $-1,557 \times 10^{-5}$ | 0,001453 | -2,352 |
| ABCE | $4,150 \times 10^{-5}$ | 0,001762 | 6,409 |
| ABDE | $2,262 \times 10^{-5}$ | 0,010118 | 2,755 |
| ACDE | $9,845 \times 10^{-6}$ | -0,002033 | 1,632 |
| BCDE | $3,607 \times 10^{-5}$ | -0,053822 | 6,275 |
| ABCDE | $7,689 \times 10^{-6}$ | -0,000845 | 1,020 |