



JEAN CARLOS MINUCELLI

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO PARA
TRATAMENTO DE GÁS COMBUSTÍVEL**

CAMPINAS

2004

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

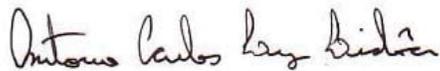
JEAN CARLOS MINUCELLI

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM PROCESSO PARA
TRATAMENTO DE GÁS COMBUSTÍVEL**

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR JEAN CARLOS MINUCELLI E APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA EM 18 DE FEVEREIRO DE 2004.



Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa

CAMPINAS

2004

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

M668m Minucelli, Jean Carlos, 1973-
Modelagem e simulação de um processo para tratamento de gás combustível /
Jean Carlos Minucelli. – Campinas, SP : [s.n.], 2004

Orientador: Antonio Carlos Luz Lisbôa.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de
Engenharia Química.

1. Aminas. 2. Absorção. 3. Sulfetos. 4. Simulação por computador. 5. Modelos matemáticos. I. Lisbôa, Antonio Carlos Luz, 1954-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Modeling and simulation of process for fuel gas

Palavras-chave em inglês:

Aminas

Absorption

Sulphides

Computer simulation

Mathematical models

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Antonio Carlos Luz Lisbôa [Orientador]

Maria Regina Wolf Maciel

Jorge Navaes Caldas

Data de defesa: 18-02-2004

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

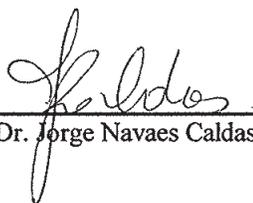
Dissertação de Mestrado defendida por Jean Carlos Minucelli e aprovada em 18 de Fevereiro de 2004 pela Banca Examinadora constituída pelos seguintes membros:



Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisboa



Prof. Dra. Maria Regina Wolf Maciel



Prof. Dr. Jorge Navaes Caldas

*Este trabalho de dissertação é,
dedicado aos meus Pais, Ademir e
Rosa por tudo que fizeram durante
a minha vida. Sempre serei
grato a vocês pelo carinho,
dedicação, estímulo,
educação e principalmente
amor.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter dado a oportunidade de vida, para que eu pudesse realizar este trabalho.

A Natal e Maria, meus avós, que são referências de dignidade e sempre me apoiaram nas horas difíceis.

Ao meu irmão Selmo pelo carinho, amor e apoio. O destino fez que fosse meu irmão e Deus concordou.

À Michelle, minha esposa, pela amizade, compreensão, estímulo, carinho e amor dado durante este trabalho.

Aos pais de minha esposa, Waldair e Maria Antonina, que sempre me apoiaram e confiaram em minha pessoa durante todos esses anos.

À minha tia, Dirce, que sempre me estimulou para que eu seguisse em meus estudos e conquistasse essa vitória.

Aos meus amigos: Rubens, Hermison, Evandro, Carlos, Helder, Elver, Michael e Mário, pela amizade, respeito e carinho.

Ao professor Adilson e grande amigo pelas informações práticas de indústria, apoio e incentivo.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa pela ajuda, amizade, orientação e o constante estímulo neste trabalho de pesquisa. Um verdadeiro exemplo de pesquisador e ser humano.

Aos meus companheiros de laboratório de desenvolvimento de processos em sistemas particulados (LDPSP): Wagner, Lázaro, Marcelo, Paulo, Manoel, André e Mardonny.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido por meio da bolsa de mestrado. À Refinaria de Paulínia/REPLAN, pela permissão que este trabalho fosse realizado bem como pelo companheirismo dos funcionários da Petrobrás que de maneira direta e indireta estiveram envolvidos neste trabalho.

RESUMO

A primeira etapa do processo de refino é a destilação primária. Nela, são extraídas do petróleo as principais frações, que dão origem à gasolina, óleo diesel, nafta, solventes, querosene, além de parte do GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) ou gás de cozinha. Em seguida o resíduo da destilação primária é processado na destilação à vácuo, na qual é extraído do petróleo mais uma parcela de diesel, além de frações de um produto pesado chamado Gasóleo, destinado à produção de lubrificantes ou a processos mais sofisticados, como o Craqueamento Catalítico Fluidizado (CCF), onde o Gasóleo é transformado em GLP, gasolina e óleo diesel.

Entretanto, buscou-se, neste trabalho, uma diretriz para o estudo de problemas de interesse em química aplicada. Essa diretriz está relacionada à área petroquímica que é de importância fundamental para o desenvolvimento econômico do País.

Este trabalho considerou uma unidade de tratamento de gás combustível (GC) proveniente do refino de petróleo, mais especificamente proveniente do Craqueamento Catalítico Fluidizado (CCF), cuja finalidade é extrair componentes ácidos tais como sulfeto de hidrogênio (H_2S) e gás carbônico (CO_2) presentes nestes gases, utilizando para isto uma solução de dietanolamina (DEA). O objetivo do estudo foi analisar os dados de solubilidade de equilíbrio desses gases ácidos na solução de dietanolamina, por meio de dados de equilíbrio DEA- H_2S - CO_2 conhecidos na literatura, possibilitando realizar uma modelagem e simulação do processo de tratamento de gás combustível na Refinaria do Planalto Brasileiro (REPLAN).

Assim sendo, de acordo com a análise prévia da solubilidade dos gases ácidos, tipos de recheio na torre absorvedora, altura efetiva da coluna absorvedora, diâmetro da coluna, fluxos de entrada e saída da coluna, concentração de solução de DEA dentre outros parâmetros, foi simulado o processo de tratamento de gases ácidos utilizado na Refinaria do Planalto Brasileiro, possibilitando conhecer o comportamento da torre absorvedora no sistema de tratamento de gases ácidos.

Palavras-chave: Aminas, Absorção, Sulfetos, Simulação por computador e modelos matemáticos.

ABSTRACT

Atmospheric distillation is the first processing petroleum undergoes in a refinery, which produces fractions that after further processing constitute final products such as fuel gas, liquefied petroleum gas (LPG), gasoline, kerosene and diesel. The atmospheric distillation residue is subsequently processed in a vacuum distillation column, in which a heavy product, named gasoleum, is obtained.

Gasoleum is a feedstock to other sophisticated processes like the fluidized catalytic cracking (FCC), which produces more fuel gas, LPG, gasoline and diesel. This study considered a fuel gas treating unit which absorbs acid gases, namely H₂S and CO₂, from a fuel gas originated in an FCC unit, using a diethanolamine solution.

The objective of the study was to model the operating conditions of a fuel gas treating unit using DEA to absorb CO₂ and H₂S. Taking into account the acid gases solubilities, the column height, diameter and packing, and stream flow rates among other parameters, the process was modeled. The process is part of the Refinaria do Planalto (REPLAN), a Petrobras refinery.

Keywords: Amines, Absorption, Sulphides, Computer simulation and Mathematical models.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| Resumo | xi |
| Abstract | xii |
| Sumário | xiii |
| Lista de Figuras | xvi |
| Lista de Tabelas | xvii |
| Nomenclatura | xviii |
| | |
| Capítulo 1. Introdução | 1 |
| | |
| Capítulo 2. Objetivo | 3 |
| 2.1. Área Petroquímica | 3 |
| 2.2. Esquema de Tratamento | 8 |
| | |
| Capítulo 3. A Transferência de Massa | 12 |
| 3.1. Coeficiente de Transferência de Massa entre Fases | 12 |
| 3.2. Absorção com Reação Química na Fase Líquida | 16 |
| 3.3. Modelos para o Coeficiente Convectivo de Transferência de Massa | 17 |
| 3.4. Teoria do Filme | 18 |
| 3.5. Teoria da Penetração | 18 |
| 3.6. Coeficientes Volumétricos de Transferência de Massa para Torres de Recheio | 19 |
| 3.7. Determinação do Diâmetro de Torres Recheadas | 24 |
| 3.8. Cálculo da Altura Efetiva de uma Coluna para Operação Contínua | 26 |
| 3.9. Queda de Pressão em Torres Recheadas | 30 |

| | |
|--|-----------|
| 3.9.1. Queda de Pressão em Leitos Secos para Recheios Randômicos | 30 |
| 3.9.2. Queda de Pressão em Leitos Molhados para Recheios Randômicos | 30 |
| 3.10. Expressões Gerais de Equilíbrio de Gases Ácidos em Alcanolaminas | 31 |
| 3.11. Reações Químicas Reversíveis | 32 |
| 3.12. Soluções Numéricas para Reações Químicas Reversíveis | 33 |
| 3.13. Absorção Simultânea de Gases Seguido de Reações Químicas | 35 |
| 3.14. Produtos de Degradação de Dietanolamina (DEA) | 38 |
| Capítulo 4. Metodologia | 47 |
| 4.1. Correlação Utilizada para Cálculo do Diâmetro | 47 |
| 4.2. Correlação Empírica da NORTON | 48 |
| 4.3. Cálculo da Altura Efetiva da Coluna Recheada | 49 |
| Capítulo 5. Resultados | 52 |
| 5.1. Considerações | 52 |
| 5.2. Parâmetros utilizados na Simulação | 53 |
| 5.3. Resultados | 54 |
| Capítulo 6. Conclusões e Sugestões | 55 |
| 6.1. Conclusões | 55 |
| 6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros | 56 |
| Capítulo 7. Referências Bibliográficas | 58 |
| Apêndice A: Tabelas das Constantes dos Recheios | 64 |

| | |
|--|-----------|
| Apêndice B: Pólos Petroquímicos, Esquema de Processamento de Refino de Petróleo, Esquema do Tratamento com DEA, Correlações, Diagramas e Curvas de Equilíbrio do Sistema H₂S-DEA | 68 |
| Apêndice C: Simulação Utilizando a Ferramenta FORTRAN | 78 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura A.1: Pólo petroquímico de São Paulo | 68 |
| Figura A.2: Pólo petroquímico do Nordeste | 69 |
| Figura A.3: Pólo petroquímico do Sul | 70 |
| Figura A.4: Fluxograma simplificado do processamento de refino do petróleo | 71 |
| Figura A.5: Esquema do tratamento com DEA | 72 |
| Figura A.6: Fluxograma simplificado do tratamento DEA | 73 |
| Figura A.7: Perfis de concentração nas duas fases | 74 |
| Figura A.8: Correlação generalizada para perda de carga (Eckert) | 74 |
| Figura A.9: Correlação generalizada para perda de carga (NORTON) | 75 |
| Figura A.10: Curva de equilíbrio para sistemas diluídos | 75 |
| Figura A.11: Diagrama de equilíbrio para sistemas diluídos | 76 |
| Figura A.12: Linha de operação do sistema H ₂ S-DEA | 76 |
| Figura A.13: Curva de equilíbrio para sistemas concentrados | 77 |
| Figura A.14: Diagrama de equilíbrio para sistemas concentrados | 77 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela A.1: Fator de conversão de SOUDERS-BROWN | 64 |
| Tabela A.2: Sistemas testados pela NORTON e as respectivas constantes (C_1) | 64 |
| Tabela A.3: Constante de caracterização do recheio (C_2) para cálculo do K_{cg} | 65 |
| Tabela A.4: Valores de C_D para cálculo de perda de carga | 65 |
| Tabela A.5: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Selas Intalox de Cerâmica | 65 |
| Tabela A.6: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Selas Berl de Cerâmica | 66 |
| Tabela A.7: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Anel Pall de Aço | 66 |
| Tabela A.8: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Selas Intalox Metálico | 66 |
| Tabela A.9: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Anéis Raschig de Aço | 66 |
| Tabela A.10: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Anéis Raschig Cerâmicos | 66 |
| Tabela A.11: Constante de caracterização do recheio (C_F) para HY-PAK | 67 |
| Tabela A.12: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Anel Pall de Plástico | 67 |
| Tabela A.13: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Sela Super Intalox de Cerâmica | 67 |
| Tabela A.14: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Sela Super Intalox de Plástico | 67 |

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

a - área interfacial específica de transferência de massa gás-líquido (m^2/m^3)

a_p - superfície específica do recheio por volume de recheio (m^2/m^3)

C_D - constante empírica

C_{SB} - fator de SOUDERS-BROWN (m/s)

D - diâmetro da torre (m)

G - vazão específica molar da fase gasosa ($kmol/s.m^2$)

G' - vazão específica mássica da fase gasosa ($kg/s.m^2$)

k_{cg} - coeficiente individual de transferência de massa da fase gasosa ($kmol/s.m^2$)

k_{cl} - coeficiente individual de transferência de massa da fase líquida ($kmol/s.m^2$)

K_{cg} - coeficiente global de transferência de massa da fase gasosa ($kmol/s.m^2$)

K_{cl} - coeficiente global de transferência de massa da fase líquida ($kmol/s.m^2$)

$K_{cg} \cdot a$ - coeficiente global empírico de transferência de massa da fase gasosa ($mol/s.m^3.Pa$)

L - vazão específica molar da fase líquida ($kmol/s.m^2$)

L' - vazão específica mássica da fase líquida ($kg/s.m^2$)

P_1 - pressão parcial do componente a ser absorvido na entrada da torre (atm)

P_2 - pressão parcial do componente a ser absorvido na saída da torre (atm)

V_L - vazão específica de líquido ($m^3 / (h \cdot m^2)$)

WR - razão de molhamento ($m^3 / (h \cdot m)$)

Z - altura do leito recheado (m)

LETRAS GREGAS

ϵ - porosidade do recheio seco (m^3 / m^3)

θ_T - retenção total de líquido (m^3 de líquido/ m^3 de recheio)

θ_S - retenção estática de líquido (m^3 de líquido/ m^3 de recheio)

θ_O - retenção de operação (m^3 de líquido/ m^3 de recheio)

NÚMERO ADMENSIONAL

C_F - fator de Caracterização do recheio para escoamento bifásico

ÍNDICES

1 - fundo da torre recheada

2 - topo da torre recheada

G - fase gasosa

i - interface ou componente i

L - fase líquida

f - fundo

t - topo

* - em equilíbrio

m - média logarítmica

ABREVIACÕES

DEA - Dietanolamina

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

GC – Gás Combustível

1. Introdução

Atualmente, a importância da pesquisa aplicada em várias áreas tais como o setor de química fina e petroquímica é cada vez mais evidenciada, visto que o interesse nacional, principalmente da Petrobras, é de buscar o aperfeiçoamento tecnológico para a resolução de problemas aplicando e utilizando recursos disponíveis no País na tentativa de se tornar gradativamente autosuficiente no domínio tecnológico.

O estreitamento progressivo entre as entidades de pesquisa e o meio de produção industrial, estabelecendo um elo entre si, é de suma importância para que este objetivo de desenvolvimento tecnológico seja atingido. Este trabalho é um exemplo de integração universidade-empresa. O assunto estudado foi a liberação de gás contendo H_2S e CO_2 de gás combustível, ou seja, um processo de adoçamento.

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o dióxido de enxofre (CO_2) são contaminantes indesejáveis em muitas emissões gasosas industriais, principalmente na indústria de petróleo e correlatas. Assim sendo, a absorção de gases ácidos tais como sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono é da maior importância industrial.

Vários processos industriais para remoção destes gases ácidos empregam soluções aquosas de alcanolaminas como solventes de absorção. A amina secundária dietanolamina (DEA) e a amina terciária (MDEA) estão entre as mais comumente alcanolaminas usadas (Rinker et al.1996).

Os estudos consideraram uma unidade de tratamento de gás combustível (GC) proveniente do refino do petróleo, mais especificamente proveniente do Craqueamento Catalítico, cuja finalidade é extrair componentes ácidos tais como sulfeto de hidrogênio e gás carbônico presentes neste gás, utilizando para isto uma solução de dietanolamina (DEA 20 % em peso). O trabalho desenvolvido considerou a coluna de absorção.

O estudo servirá como introdução para o entendimento e compreensão de problemas de processo da unidade de tratamento de gases ácidos, tais como: necessidade de ajustes constantes do processo, corrosão nos equipamentos acima do normal, perda de eficiência no tratamento e degradação da dietanolamina (DEA).

Assim sendo, de acordo com a análise prévia da solubilidade dos gases ácidos, transferência de massa entre fases (coeficiente de transferência de massa global pelo lado

da fase gasosa), parâmetros de operação da torre absorvedora, bem como diâmetro da torre, altura efetiva da torre, foi criado um modelo do processo que representa a absorção física seguida de reação química reversível da torre absorvedora (coluna de absorção com recheio) da Refinaria de Paulínia - REPLAN.

2. Objetivo

Este trabalho tem por finalidade reproduzir, via modelo, o comportamento operacional de uma unidade de tratamento de gás combustível utilizando DEA como solvente de absorção de substâncias ácidas tais como sulfeto de hidrogênio e gás carbônico.

Foi desenvolvido um programa em linguagem FORTRAN que simula o processo de absorção.

Este programa é original e foi desenvolvido baseado em informações operacionais adquiridas na refinaria do planalto brasileiro (REPLAN). O trabalho adquiriu o grau de complexidade esperado.

O apoio da Petrobrás em desenvolver este programa que calcula perda de carga em leitos recheados molhados, perda de carga em leitos recheados secos, diâmetro da coluna, coeficiente global de transferência de massa e altura da coluna para vários tipos de recheios, foi uma das grandes fontes de motivação para o êxito deste trabalho e a continuidade do projeto.

Este trabalho servirá de apoio para novos projetos, uma vez que as informações necessárias para o entendimento e equacionamento do processo de absorção estão bem demonstradas.

O tratamento com DEA das correntes de GLP e GC ocorre em circuito fechado, isto é, a solução de DEA continuamente absorve o H_2S de correntes gasosas em torre extratora (GLP) e torre absorvedora (GC) e logo em seguida é recuperada numa torre regeneradora.

Com o decorrer do tempo a solução de DEA vai se concentrando em compostos sem atividade reacional que serão aqui denominadas DEA FIXAS, que são as dietanolaminas ligadas a compostos ácidos *não totalmente regeneráveis* nas condições de operação do sistema.

2.1. Área Petroquímica

O setor petroquímico iniciou-se no país antes de 1930 pelas fábricas de terceira geração, ou seja, a indústria de transformação das matérias primas, até então importadas,

em manufaturados. A indústria petroquímica propriamente dita com unidades de primeira geração iniciou-se a partir de 1955 com a Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão (RPBC).

A partir da operação de refinação, criou-se a base material indispensável para a implantação de projetos que lançariam mão dos subprodutos da refinação do petróleo, ou seja, os projetos petroquímicos.

Desta forma, deu-se início ao processo de desenvolvimento industrial que teve como sustentação os três grandes pólos petroquímicos do país:

Sudeste

| | |
|---|--------|
| Refinaria Presidente Bernardes de Cubatão | RPBC |
| Refinaria de Paulínia | REPLAN |
| Refinaria Gabriel Passos | REGAP |
| Refinaria Henrique Lage | REVAP |

Nordeste

| | |
|---------------------------|------|
| Refinaria Landulpho Alves | RLAM |
|---------------------------|------|

Sul

| | |
|------------------------------|-------|
| Refinaria Alberto Pasqualini | REFAP |
|------------------------------|-------|

Toda a estrutura industrial está ilustrada nas Figuras A.1, A.2 e A.3 do Apêndice B. Estas indústrias passaram a gerar insumos para as indústrias de alimentos, roupas, componentes para todo tipo de consumo, remédios, fertilizantes e outros produtos empregados no dia a dia tanto na cidade quanto no campo.

Com a crise internacional do petróleo o Brasil passou a investir mais na prospecção, de petróleo, objetivando aumentar a produção nacional. Com isto, a Petrobras descobriu grandes reservas petrolíferas situadas na plataforma marítima do estado do Rio

de Janeiro, mais propriamente na Bacia de Campos em 1974. De modo a atender as necessidades situacionais, iniciou-se o processamento deste petróleo que constituía, em 1988, cerca de 60% da produção nacional, sem no entanto, ter um conhecimento químico mais apurado do mesmo (Pimentel, 1988).

É importante salientar que de um modo geral o petróleo pode ser classificado quimicamente como: *paraфинico, aromático ou naftênico*.

Através de estudos principalmente geoquímicos revelou-se que o petróleo da Bacia de Campos é de origem *naftênica*, ou seja, possui na sua essência hidrocarbonetos de cadeia curta, com uma propriedade característica, o elevado índice de acidez.

Dentre as refinarias existentes no Brasil vamos concentrar nossos estudos na REPLAN, cuja carga é 40% constituída de petróleo denominado Cabiunas, que corresponde a uma mistura de petróleos provenientes de vários poços que compõem a Bacia de Campos. A Petrobras possui dez refinarias e uma fábrica de asfalto:

1. Refinaria Landulpho Alves (RLAM) – Mataripe, Bahia
2. Refinaria Presidente Bernardes (RPBC) – Cubatão, São Paulo
3. Refinaria Duque de Caxias (REDUC) – Campos Elísios, Rio de Janeiro
4. Refinaria Gabriel Passos (REGAP) – Betim, Minas Gerais
5. Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP) – Canoas, Rio Grande do Sul
6. Refinaria de Paulínia (REPLAN) – Paulínia, São Paulo
7. Refinaria de Manaus (REMAN) – Manaus, Amazonas
8. Refinaria de Capuava (RECAP) – Mauá, São Paulo
9. Refinaria Presidente Getúlio Vargas (REPAR) – Araucária, Paraná
10. Refinaria Henrique Lage (REVAP) – São José dos Campos, São Paulo
11. Fábrica de Asfalto de Fortaleza (Asfor) – Fortaleza, Ceará

Dentre as dez refinarias existentes no Brasil vamos concentrar nossos estudos na REPLAN cujo petróleo chega a Paulínia por um oleoduto de 225 quilômetros de extensão, partindo do Terminal Marítimo Almirante Barroso, em São Sebastião, litoral norte do Estado de São Paulo (Petrobras, 1997).

Na REPLAN, o refino tem início nas duas unidades de destilação, cada uma com capacidade para processar até 28 milhões de litros de petróleo por dia. Nelas o petróleo é transformado em gás de cozinha, nafta leve (para produção de gasolina), nafta petroquímica (matéria prima para indústria petroquímica), nafta pesada (incorporada ao diesel), querosene de aviação, querosene iluminante, óleo diesel e resíduo atmosférico.

Na destilação a vácuo o resíduo atmosférico é processado, gerando óleos combustíveis, asfaltos e gasóleo, matéria prima para a Unidade de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC).

Para melhor se entender uma refinaria e mais precisamente, se definir o assunto deste trabalho, descreve-se a seguir o que acontece com o petróleo desde sua extração dos poços até a unidade considerada neste estudo.

O petróleo é extraído de poços por processos sofisticados e transportado às refinarias através de oleodutos que são os meios mais seguros e econômicos para transportar grandes volumes de petróleo. Na refinaria inicia-se o processo de refino como mostrado na Figura A.4 do Apêndice B.

O refino é constituído por uma série de operações de beneficiamento às quais o petróleo bruto é submetido para a obtenção de produtos específicos. Refinar petróleo, portanto, é separar as frações desejáveis, processá-las e transformá-las em produtos vendáveis. De uma maneira bem simples podemos explicar o sistema de refino.

Inicialmente o petróleo passa por um processo de dessalgação ou dessanilização onde são retirados os sais e ácidos inorgânicos através da lavagem com água. A seguir, ele segue para a torre de desbutanização (T-2001 na Figura A.4) onde são retirados frações leves tais como nafta leve e pequenas quantidades de gás liquefeito de petróleo (GLP) e gás combustível (GC). Após este processo, o petróleo segue para a torre de destilação atmosférica (T-2002), onde são obtidas as frações de nafta pesada (Temperatura na faixa de 70 a 180°C), querosene (Temperatura na faixa de 160 a 225°C), diesel (Temperatura na faixa de 200 a 400°C) e resíduo atmosférico. O resíduo atmosférico denominado RAT é enviado para a torre de destilação à vácuo (T-2101) gerando óleos combustíveis, asfaltos e gasóleo.

A fração de gasóleo por sua vez, é enviada para o setor de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC), produzindo entre outras frações (nafta, diesel, óleo leve, óleo

decantado e resíduo) o gás liquefeito de petróleo (GLP) e o gás combustível (GC), em um processo físico (altas temperaturas)/ químico (catalisador) de quebra de moléculas.

Junto com estas frações gasosas são arrastados componentes ácidos, principalmente sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2).

A presença destes componentes causa sérios problemas de corrosividade nas linhas operacionais, sistema de armazenamento e estocagem, além de apresentar toxicidade quando utilizado como combustível automotível ou quando queimado em caldeiras e fornos industriais.

O craqueamento também gera gás residual, transformado em até 90 toneladas/dia de enxofre de alto teor de pureza nas Unidades de Recuperação de Enxofre (URE).

Assim sendo, tanto o GLP quanto o GC devem ser tratados a fim de remover estes agentes agressivos. Soluções de alcanolaminas são usadas atualmente em plantas de Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC) para eliminação de gases ácidos de correntes de gás combustível e gás liquefeito de petróleo (Koike et al, 1987).

Na REPLAN, uma solução aquosa com 20% de dietanolamina é usada no tratamento de correntes de gás combustível e gás liquefeito de petróleo.

O processo utilizado nas refinarias da Petrobras, como em muitas refinarias e plantas de gás natural do mundo, consiste na unidade de tratamento com solução de dietanolamina (unidade DEA).

Esta unidade apresenta inúmeros problemas tais como: formação de depósitos sólidos em suas linhas e torres, elevada taxa de corrosão nos equipamentos, perda de eficiência no processo de extração dos componentes ácidos e degradação da dietanolamina, proporcionando a Petrobras gastos de milhões de dólares por ano.

Estudos para o entendimento e compreensão desses problemas químicos de processo servirão de subsídio para estabelecer equacionamentos, diretrizes e planos de trabalhos objetivando a solução de tais problemas.

Neste trabalho, foi realizada uma simulação do processo de absorção física acompanhada de reações químicas reversíveis que ocorrem na unidade de tratamento de gás combustível (GC) como mostrado de forma esquemática na Figura A.5 do Apêndice B, a qual demonstra o esquema do tratamento utilizando solução de dietanolamina (DEA).

O tratamento com DEA das correntes GLP e GC ocorre em circuito fechado, isto é, a solução de DEA continuamente absorve o H₂S de correntes gasosas em torres extratoras (GLP) e absorvedora (GC) e logo em seguida é recuperada numa torre regeneradora. Com o decorrer do tempo a solução de DEA vai se concentrando em compostos sem atividade reacional que serão aqui denominadas DEA FIXAS, que são as DEAs ligadas a compostos ácidos *não totalmente regeneráveis* nas condições de operação do sistema como mostrado na Figura A.5.

2.2. Esquema de Tratamento

O processo de tratamento com solução de dietanolamina (unidade DEA) baseia-se na associação ácido-base deste composto com os componentes ácidos do GLP e GC que são H₂S e CO₂. Posteriormente esta amina é regenerada por aquecimento controlado, liberando CO₂ e H₂S que serão aproveitados na unidade de produção de enxofre.

Estas associações estão ilustradas nas expressões abaixo conforme trabalho publicado por Koike et al. 1987:



O processo pode ser melhor entendido por meio do fluxograma simplificado da unidade de tratamento de GLP e GC utilizando solução de dietanolamina (DEA 20% em peso), conforme ilustrado na Figura A.6 do Apêndice B.

Esta unidade de tratamento consiste basicamente de uma torre absorvedora para GC (T-2209) e uma torre extratora para GLP (T-2208) e uma torre regeneradora (T-2210) de dietanolamina (DEA).

O GLP, proveniente da Unidade de Craqueamento Catalítico (FCC) ou oriundo de outro fluxo externo à unidade de FCC, entra no fundo da torre extratora (T-2208), recheada

com anéis de polietileno, fluindo em contra-corrente com solução de DEA POBRE (nome utilizado para caracterizar a solução de DEA após a dessorção dos ácidos).

Esta torre opera à temperatura de 50°C e pressão de 14,4 kgf/cm² o que desloca o equilíbrio da reação no sentido de extrair H₂S e CO₂.

Do topo da torre T-2208 o GLP, praticamente isento de H₂S e CO₂, segue para um tambor de decantação V-2208 (vaso separador de amina) onde são removidos traços de DEA eventualmente arrastadas, e segue para o sistema de Tratamento Cásutico Regenerativo (TCR) do GLP para enquadramento da corrosividade.

O gás combustível (GC) a ser tratado, proveniente também da Unidade de Craqueamento Catalítico (FCC), é enviado à torre absorvedora T-2209 onde é contactado em contra-corrente com a solução de DEA em leito recheado. As condições de pressão e temperatura são 14,4 kgf/cm² e 50 °C.

Do topo da torre T-2209 o gás combustível tratado, virtualmente isento de H₂S e CO₂, é enviado ao vaso coletor de DEA arrastada (V-2230) visando recuperar algum arraste eventual de amina.

Do vaso coletor de DEA (V-2230) o gás combustível segue para a rede de gás combustível da refinaria ou para o gasoduto de exportação para a RHODIA e Unidade de Geração de Hidrogênio (UGH).

As correntes de DEA RICA (nome utilizado para caracterizar a solução de DEA após a absorção dos gases ácidos) que saem do fundo da torre extratora (T-2208), da torre absorvedora (T-2209), do vaso coletor ou do decantador de DEA arrastada (V-2230) e do vaso separador de DEA (V-2208), juntam-se para serem filtrados em FT-2201 (onde se retém produtos de corrosão e impurezas) seguindo para o vaso de vaporização, ou seja, vaso separador de hidrocarbonetos (V-2213) onde são separados os hidrocarbonetos arrastados pela solução de dietanolamina (DEA). Os hidrocarbonetos gasosos são recuperados e reprocessados.

A remoção destes hidrocarbonetos se faz necessária pois, se estiverem presentes na corrente de H₂S, esta se torna inadequada à produção de enxofre.

Do vaso de vaporização ou vaso separador de hidrocarbonetos (V-2213) a DEA é enviada à torre regeneradora (T-2210) entrando na zona de pré-expansão onde ocorre uma

queda de pressão, facilitando a liberação de H_2S e CO_2 . Em seguida a DEA sofre um processo de esgotamento mediante a ação de vapor d'água da própria solução, gerado no refervedor, liberando os gases H_2S e CO_2 e regenerando a DEA.

Os gases sobem em contra-corrente com a carga da torre, juntamente com o vapor d'água gerado no refervedor e saem pelo topo da torre (T-2210), mantendo-se uma pressão mínima para garantir o escoamento.

A torre opera à temperatura de $120^\circ C$ e à pressão de $0,7 \text{ kgf/cm}^2$, condições estas que favorecem o deslocamento do equilíbrio no sentido de dessorção dos gases ácidos.

Estes vapores, após trocarem calor nos permutadores (P-2230 A/B) vão para o vaso de topo da regeneradora (V-2214) onde a água condensada retorna através da bomba de refluxo da torre (B-2222 A/B) para a torre regeneradora e os gases ácidos são escoados para a Unidade de Recuperação de Enxofre (URE). A quantidade de água arrastada pelos gases é repostada continuamente na forma de vapor.

A corrente de DEA POBRE que sai pelo fundo da torre regeneradora cede calor para a DEA RICA, por meio dos permutadores (P-2233 A/B), e é bombeada (B-2221 A/B) para as torres absorvedora e extratora, passando ainda pelo resfriador de solução DEA (P-2232 A/B) para ajuste de temperatura de tratamento de $50^\circ C$, estabelecendo um processo contínuo de tratamento.

O sistema é dotado de um tanque de armazenamento de solução de amina com capacidade para armazenar todo o inventário de solução. O sistema inclui ainda um vaso de recolhimento e reposição de amina subterrâneo visando recuperar a solução de DEA. Este tanque é usado também para o preparo de solução de DEA fresca a ser repostada na unidade.

O calor necessário para a regeneração da solução de dietanolamina (DEA) é fornecido pelos refervedores da regeneradora, ou seja, pelos permutadores (P-2231 A/B), que utilizam vapor de baixa pressão. As perdas de água que ocorrem no sistema são repostas através de injeção de água de caldeira nas linhas de retorno dos trocadores de calor (P-2231 A/B) para a torre regeneradora.

De acordo com Koike et al (1987) existem certas reações laterais que geram muitos produtos de decomposição da DEA, o que contribui para a redução da eficiência no tratamento de correntes de gás. Esses produtos foram identificados por Polderman (1956)

em várias plantas de Craqueamento Catalítico Fluidizado (CCF) em refinarias de todo mundo.

A perda de eficiência está relacionada diretamente com a degradação da dietanolamina, gerando produtos sem atividade básica para absorção e extração dos gases ácidos, que aqui chamaremos de DEA inativa. O trabalho desenvolvido considerou a coluna de absorção (T-2209).

Para as colunas Extratora (T-2208) e Regeneradora (T-2210) futuros trabalhos serão desenvolvidos com este enfoque, e comparações de resultados obtidos entre as equações empíricas fornecidas pelos diversos fabricantes e modelos de equações citadas por vários pesquisadores no mundo servirão de apoio para uma avaliação real do sistema em operação conforme solicitação da Petrobras.

3. A Transferência de Massa Envolvida

Fenômenos de transferência de massa ocorrem em processos de separações tais como, absorção, dessorção, extração e destilação:

| | | |
|-------------|----------------|------------------------------------|
| Fases: | <i>a</i> | <i>b</i> |
| Absorção: | <i>Gás</i> | $\xrightarrow{q_m}$ <i>Líquido</i> |
| Dessorção: | <i>Gás</i> | $\xleftarrow{q_m}$ <i>Líquido</i> |
| Extração: | <i>Líquido</i> | $\xrightarrow{q_m}$ <i>Líquido</i> |
| Destilação: | <i>Gás</i> | $\xleftarrow{q_m}$ <i>Líquido</i> |

Em todos esses processos ocorre transferência de massa por difusão/convecção em cada uma das fases, caracterizando a transferência de massa entre fases. Na interface entre as fases ocorre um outro processo físico (solubilização, condensação, vaporização).

Para estes sistemas mencionados, normalmente as fases estão bem misturadas, com concentrações de soluto homogêneas, apresentando condições ideais para o equacionamento dos fluxos via parâmetros agrupados, ou seja, via coeficiente global de transferência de massa.

3.1. Coeficiente de Transferência de Massa entre Fases

Usualmente, é possível determinar-se as concentrações do soluto A no seio das duas fases, por meio de amostragens e análises. A amostragem de fluidos na interface é, entretanto, praticamente impossível. Nestas circunstâncias, só um efeito global, em termos de concentrações no seio das duas fases, pode ser determinado.

A determinação experimental dos coeficientes individuais de transferência de massa não é trivial. Uma das maneiras para estimá-los consiste na realização de experimentos nos quais é estabelecido operacionalmente que a resistência oferecida ao transporte do soluto de uma das fases venha a ser desprezível em face a outra. Caso contrário, o coeficiente obtido engloba as resistências das duas fases envolvidas no processo de separação.

Como consequência, os coeficientes globais de transferência de massa aparecem como alternativa para determinação do fluxo de matéria, sendo definidos baseados nas fases G e L, K_{cg} e K_{cl} respectivamente, apresentando as mesmas unidades dos coeficientes individuais de transferência de massa. As relações entre os coeficientes individuais e globais de transferência de massa são obtidas igualando-se os fluxos em cada fase:

$$q_{m,a} = q_{ma,g} = q_{ma,l} \quad (3.1)$$

A Figura A.7 do Apêndice B, apresenta o perfil de concentrações do componente a ser transferido por absorção (*scrubing*) numa situação de não equilíbrio, em que temos $C_{a,g} > H \cdot C_{a,l}$. Em uma situação de não equilíbrio em que $C_{a,g} < H \cdot C_{a,l}$, tem-se um processo de dessorção (*stripping*), que é o processo inverso da absorção.

Usando modelo agrupado para ambas as fases, tem-se um sistema com três equações e três incógnitas conforme as seguintes equações:

$$q_{ma,g} = k_{cg} \cdot (C_{ag} - C_{ag,i}) \quad (3.2)$$

$$q_{ma,l} = k_{cl} \cdot (C_{al,i} - C_{al}) \quad (3.3)$$

$$C_{ag,i} = H \cdot C_{al,i} \quad (3.4)$$

i) Usando-se as Equações (3.1), (3.2), (3.3) e fazendo-se $C_{ag,i} = H \cdot C_{al,i}$, tem-se:

$$q_{ma,g} = q_{ma,l}$$

$$k_{cg} \cdot (C_{ag} - C_{ag,i}) = k_{cl} \cdot (C_{al,i} - C_{al})$$

$$k_{cg} \cdot (C_{ag} - H \cdot C_{al,i}) = k_{cl} \cdot (C_{al,i} - C_{al})$$

$$k_{cg} \cdot C_{ag} + k_{cl} \cdot C_{al} = k_{cl} \cdot C_{al,i} + H \cdot k_{cg} \cdot C_{al,i}$$

$$C_{al,i} = \frac{k_{cg} \cdot C_{ag} + k_{cl} \cdot C_{al}}{k_{cl} + k_{cg} \cdot H} \quad (3.5)$$

Substituindo-se a Eq. (3.5) em (3.3) e fazendo as devidas manipulações tem-se:

$$\begin{aligned}
 q_{ma} &= q_{ma,1} = k_{cl} \cdot \left(\frac{k_{cg} \cdot C_{ag} + k_{cl} \cdot C_{al}}{k_{cl} + k_{cg} \cdot H} - C_{al} \right) \\
 q_{ma} &= k_{cl} \cdot \left(\frac{k_{cg} \cdot C_{ag} + k_{cl} \cdot C_{al} - k_{cl} \cdot C_{al} - k_{cg} \cdot C_{al} \cdot H}{k_{cl} + k_{cg} \cdot H} \right) \quad \div k_{cl} \cdot k_{cg} \\
 q_{ma} &= \frac{C_{ag} - H \cdot C_{al}}{\frac{1}{k_{cg}} + \frac{H}{k_{cl}}} = \frac{1}{\frac{1}{k_{cg}} + \frac{H}{k_{cl}}} \cdot (C_{ag} - H \cdot C_{al}) \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

$C_{ag}^* = H \cdot C_{al}$ na qual C_{ag}^* é uma hipotética concentração de soluto “a” na fase gasosa que estaria em equilíbrio com a real concentração de “a” na fase líquida. Portanto, tem-se a seguinte equação que representa o fluxo global de transferência de massa para sistemas $G \rightarrow L$, ou seja, absorção;

$$\begin{aligned}
 q_{ma} &= \frac{1}{\frac{1}{k_{cg}} + \frac{H}{k_{cl}}} \cdot (C_{ag} - C_{ag}^*) \\
 q_{ma} &= K_{cg} \cdot (C_{ag} - C_{ag}^*) \quad (3.7)
 \end{aligned}$$

O coeficiente de transferência de massa global pelo lado da fase gasosa, é dado por:

$$K_{cg} = \frac{1}{\frac{1}{k_{cg}} + \frac{H}{k_{cl}}} \quad (3.8)$$

Com o intuito de se estabelecer relações entre as resistências global, referenciada à fase G, e as individuais k_{cg} e k_{cl} , obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{1}{K_{cg}} = \frac{1}{k_{cg}} + \frac{H}{k_{cl}} \quad (3.9)$$

ii) Utilizando-se a Equação (3.1) que iguala os fluxos em cada fase, (3.2), (3.3) e fazendo

$$C_{al,i} = \frac{C_{ag,i}}{H}, \text{ tem-se:}$$

$$q_{ma,g} = q_{ma,l}$$

$$k_{cg} \cdot (C_{ag} - C_{ag,i}) = k_{cl} \cdot (C_{al,i} - C_{al})$$

$$k_{cg} \cdot C_{ag} - k_{cg} \cdot C_{ag,i} = k_{cl} \cdot \frac{C_{ag,i}}{H} - k_{cl} \cdot C_{al}$$

$$k_{cl} \cdot \frac{C_{ag,i}}{H} + k_{cg} \cdot C_{ag,i} = k_{cg} \cdot C_{ag} + k_{cl} \cdot C_{al}$$

$$C_{ag,i} = \frac{k_{cg} \cdot C_{ag} \cdot H + k_{cl} \cdot H \cdot C_{al}}{k_{cg} \cdot H + k_{cl}} \quad (3.10)$$

Substituindo-se a Eq. (3.10) em (3.2) e fazendo as devidas manipulações tem-se:

$$q_{ma} = q_{ma,g} = k_{cg} \cdot (C_{ag} - C_{ag,i})$$

$$q_{ma} = q_{ma,g} = k_{cg} \cdot \left(C_{ag} - \frac{k_{cg} \cdot H \cdot C_{ag}}{k_{cg} \cdot H + k_{cl}} - \frac{k_{cl} \cdot H \cdot C_{al}}{k_{cg} \cdot H + k_{cl}} \right) \quad (3.11)$$

$C_{ag} = H \cdot C_{al}^*$ na qual C_{al}^* é uma hipotética concentração de soluto “a” na fase líquida que estaria em equilíbrio com a real concentração de “a” na fase gasosa. Portanto, tem-se a seguinte equação que representa o fluxo global de transferência de massa para dessorção.

$$q_{ma} = \frac{1}{\frac{1}{k_{cl}} + \frac{1}{H \cdot k_{cg}}} \cdot (C_{al}^* - C_{al})$$

$$q_{ma} = K_{cl} \cdot (C_{at}^* - C_{at}) \quad (3.12)$$

O coeficiente de transferência de massa global pelo lado da fase líquida é dado por:

$$K_{cl} = \frac{1}{\frac{1}{k_{cl}} + \frac{1}{H \cdot k_{cg}}} \quad (3.13)$$

Com o intuito de se estabelecer relações entre as resistências global, referenciada à fase L, e as individuais k_{cg} e k_{cl} , chega-se à seguinte equação:

$$\frac{1}{K_{cl}} = \frac{1}{k_{cl}} + \frac{1}{H \cdot k_{cg}} \quad (3.14)$$

3.2. Absorção com Reação Química na Fase Líquida

A absorção de gases ácidos como CO_2 e H_2S por soluções aquosas alcalinas é acompanhada por uma rápida reação química na fase líquida, e tanto os reagentes como os produtos da reação são solúveis, interferindo, assim na taxa de absorção. Neste caso, há dois aspectos favoráveis à taxa de absorção:

- (a) A destruição do soluto absorvido formando um composto reduz a pressão parcial de equilíbrio do soluto, conseqüentemente aumentando a diferença de concentração entre o meio gasoso e a interface.
- (b) O coeficiente individual da fase líquida é aumentado significativamente (Treybal, 1980).

Uma completa descrição da absorção com reação química na fase líquida é bastante complicada, pois envolve um conhecimento detalhado do mecanismo de reação, das constantes de velocidade de reação, além dos coeficientes de transferência de massa e de calor. A solução do conjunto de equações necessárias para descrever o processo nem sempre é possível.

No caso de absorção de H_2S e CO_2 por soluções de alcanolaminas, ambos os gases reagem reversivelmente com a amina e, como ocorre uma interação entre os produtos de reação, a modelagem do sistema se torna ainda mais complexa. Geralmente são usadas técnicas numéricas ou soluções aproximadas como executada nos trabalhos de Cornelisse et al. (1980), Edgerton et al. (1986) e Bosch et al. (1989).

Lindner et al. (1988) desenvolveram uma simulação para calcular a altura de uma coluna de recheio na absorção física e química. O método desenvolvido é baseado na colocação ortogonal e usa uma técnica de iterações pseudo-Newton-Raphson. O modelo considera os parâmetros: coeficientes de dispersão axial e coeficientes de transferência de massa de ambas fases, área interfacial, “holdup” estático, equilíbrio de fases e cinética de reação. van Swaaij e Versteeg (1992) apresentam uma revisão dos modelos de absorção com reação química homogênea.

3.3. Modelos para o Coeficiente Convectivo de Transferência de Massa

Um dos grandes problemas de transferência de massa é definir esse coeficiente. O trabalho para defini-lo adequadamente passa, necessariamente, pelo conhecimento do meio em que está havendo o transporte do soluto. É bom salientar que o k_m diz respeito somente a um meio.

Por outro lado, a maioria das aplicações práticas do fenômeno de transferência de massa envolvem, no mínimo, *dois meios ou duas fases*. Em tais situações o soluto migra de uma fase à outra, caracterizando a transferência de massa entre fases. Neste caso, as forças motrizes em cada fase são distintas entre si, pois se referem a meios diferentes.

O fenômeno de separação conhecido como absorção ilustra bem a influência da fenomenologia da transferência de massa entre fases nas técnicas de separação. Ela nos informa como ocorre o transporte do soluto que vai do seio da fase gasosa até a interface gás/líquido e desta ao seio da fase líquida.

Sobre transferência de massa entre um gás e um líquido, existem três teorias básicas a que devemos conhecer para obtenção dos coeficientes individuais das fases. A *teoria do filme* (Whitman, 1923), a *teoria da penetração* (Higbie, 1935) e a *teoria da*

superfície renovável introduzida por Danckwerts (1951) como uma extensão da teoria da penetração, a qual considera o tempo de exposição de cada porção como uma variável.

3.4. Teoria do Filme

A busca da interpretação do coeficiente convectivo de transferência de massa vem do começo do século XX, quando Nerst, em 1904, sugeriu um modelo simplificado para o fluxo de matéria na região interfacial, envolvida por dois filmes estagnados (Cussler, 1984).

A teoria do filme, a qual muitos autores creditam a Whitman (1923), postula que a resistência à transferência de massa, quando a mistura flui no escoamento turbulento, está contida numa fina película estagnada de espessura y_1 que é maior do que a espessura da subcamada laminar. Nesse caso, o soluto presente na mistura migra da região turbulenta até uma determinada fronteira. A resistência ao seu transporte será devida tão-somente àquela associada à região estagnada de espessura y_1 . Tem-se, portanto, a seguinte relação linear:

$$k_m \propto \frac{D_{AB}}{y_1}$$

Essa relação não expressa simplesmente uma linearidade, mas uma proposta de mecanismo de transporte de massa, já que advém da hipótese: *a região de transporte é um filme estagnado de espessura constante y_1 , cujo fluxo é governado pela difusão do soluto*. Assim sendo, há uma região onde existem *influências difusiva e convectiva*, cuja espessura não é constante.

3.5. Teoria da Penetração

Proposta originalmente por Higbie em 1935, a teoria da penetração surgiu devido à deficiência da teoria do filme para explicar a transferência de massa entre fases, principalmente quando envolve a interface gás/líquido como é o caso da absorção, em que a análise do fenômeno é feita para o transporte do soluto na fase líquida.

A diferença básica entre as teorias do filme e da penetração é que a primeira considera um gradiente de concentração totalmente estabelecido em cada fase, do qual resulta a transferência de massa por difusão, em estado estacionário.

Já a segunda considera o líquido como um conjunto de várias porções em movimento (*bolsões de matéria*), onde cada uma delas é exposta ao gás, à interface, por um tempo determinado, durante o qual existe uma transferência de massa por difusão em regime transiente.

Admite-se a turbulência da solução líquida na teoria da penetração. O movimento dos turbilhões estende-se por toda esta fase: desde o seio até a interface com o gás. A equação abaixo caracteriza a teoria da penetração, a qual é governada pela seguinte proporcionalidade:

$$k_m \propto D_{AB}^{1/2}$$

A teoria da penetração foi retomada por Danckerts (1951), o qual, com a sua *teoria da renovação da superfície*, supôs que os bolsões de matéria apresentam distribuição do tempo de exposição ao invés de sê-lo o mesmo para todos os bolsões. A relação entre os coeficientes convectivo e de difusão obedece à equação acima.

Apesar de admitir hipóteses menos realistas, a teoria dos dois filmes é o modelo teórico mais utilizado nas análises dos dados de transferência de massa em colunas de recheio, embora a relação entre o coeficiente de transferência de massa e a difusividade, obtida da teoria da penetração, exprima satisfatoriamente alguns resultados experimentais (Sherwood e Holloway, 1940).

3.6. Coeficientes Volumétricos de Transferência de Massa para Torre de Recheios

Os fluxos dados pelas Equações (3.2), (3.3), (3.7) e (3.12) são obtidos pressupondo que se conheça a área onde está havendo o transporte do soluto. Em se tratando de uma coluna de recheios, percebe-se a dificuldade para fixar, sem conhecimento empírico, a área interfacial de contato entre as fases, principalmente pelo fato de haver inúmeros tipos de recheios.

Para considerar o efeito da presença de tais áreas na taxa ou fluxo de transferência de massa, introduz-se um fator empírico “a” nas equações de fluxo de matéria. Esse fator, conhecido como *área interfacial específica para transferência de massa*, é definido por:

$a = (\text{área interfacial específica para transferência de massa}) / (\text{unidade de volume da torre})$

É importante frisar que a área “a” refere-se àquela onde há o contato entre as fases, considerando o tipo de recheio. Seja qual for a forma do recheio, é lícito diferenciar a área interfacial específica para transferência de massa da área superficial do recheio seco (a_s). No caso de recheios estruturados de alta eficiência essas áreas são equivalentes, o que não acontece quando se trabalha com recheios randômicos, os quais apresentam a área “a” menor do que a_s .

Na absorção física não se pode confundir área interfacial efetiva “a” para transferência de massa em um recheio randômico com a área molhada do recheio “ a_w ”, pois nem toda área molhada é efetiva para a transferência de massa, em que $a/a_w < 1$. Quando há reação química envolvida na absorção, as áreas do recheio randômico “ a_w ” e “a” são praticamente coincidentes.

O líquido que fica retido numa torre recheada, durante a sua operação, é chamado de retenção total de líquido ou simplesmente retenção (holdup). Costuma-se decompor a retenção total de líquido em duas parcelas: a *retenção de operação* e a *retenção estática*.

A retenção estática é constituída pelo líquido que não drena, após se ter cessado os fluxos de gás e líquido para a torre. É basicamente composta pelo líquido que molha o recheio e o que está empoçado no leito. Já a retenção de operação se constitui basicamente do líquido que está percorrendo a torre através do filme líquido (película).

Essas áreas tornam-se saturadas de soluto rapidamente, sendo renovadas lentamente pelo líquido absorvedor, fazendo com que a contribuição dessas regiões estagnadas ao transporte do soluto para a fase líquida seja insignificante.

A evidência da existência destas duas parcelas de retenção total foi demonstrada pela primeira vez por Shulman et al. (1955), que definiu a seguinte equação:

$$\theta_T = \theta_s + \theta_o$$

Numa série de artigos publicados a partir de 1955, Shulman et al. (1955/57/59/60/63/67/71) demonstraram que as propriedades físicas e as condições hidrodinâmicas influenciavam diferentemente o coeficiente de transferência de massa e a área interfacial, impossibilitando a utilização de uma equação única para correlacionar este coeficiente volumétrico.

O método para cálculo destas parcelas de retenção proposto por Shulman (1955), Buchanan (1967), Billet e Mackowiak (1984) é recomendado por Fair (1985) quando se trabalha com recheios randômicos.

Billet e Mackowiak (1984) desenvolveram a equação abaixo para cálculo da retenção total de líquido no recheio utilizando anéis de Pall metálicos a qual também se aplica a anéis de Pall plásticos. O resultado desta equação é de 75 % do valor calculado quando estamos trabalhando com anéis de Pall plástico.

$$\theta_T = Fr_L^{1/3} \quad \text{onde:}$$

$$Fr_L = \frac{V_L^2}{\epsilon \cdot g \cdot d_{pe}}, \text{ número de Froude, adimensional}$$

$$d_{pe} = \frac{6 \cdot (1 - \epsilon)}{a_p}, \text{ diâmetro equivalente do recheio}$$

Bravo e Fair (1985), propuseram a equação abaixo para previsão da retenção total de líquido quando se trabalha com recheios estruturados. Alguns fornecedores destes recheios publicam curvas para cálculo de líquido retido, às quais são obtidas em leitos de porte industrial:

$$\theta_T = C_3 \cdot Fr_L^{1/2}$$

A área interfacial efetiva advém do movimento rápido do solvente e depende, em geral, da molhabilidade da superfície do recheio.

Correlações para a estimativa da área interfacial específica para transferência de massa em recheios randômicos foram propostas por vários pesquisadores. Onda et al.(1968)

e Bravo e Fair (1982) apresentaram correlações para estimativa da área interfacial específica com algumas restrições quanto ao uso de diferentes tipos de recheio (anéis de Raschig, selas de Berl, esferas, anéis de Pall dentre outros).

Ponter e Au-Yeung (1986) realizaram uma extensa revisão de correlações encontradas na literatura para estimativa da área interfacial específica para transferência de massa em recheios randômicos.

Onda et al. (1968) estudaram correlações para a estimativa dos coeficientes individuais de transferência de massa tanto para a fase gasosa quanto para a fase líquida, utilizando recheios randômicos. Para recheios estruturados, Bravo e Fair (1985) apresentaram correlações para a estimativa dos coeficientes individuais de transferência de massa.

Quando se trabalha com colunas recheadas, destinadas a qualquer técnica de separação, deve-se preocupar tanto com a área interfacial específica de transferência de massa “**a**”, como com os coeficientes individuais de transferência de massa. O produto entre esses dois parâmetros faz com que surjam os coeficientes volumétricos de transferência de massa (ou coeficiente de capacidade de transferência de massa). Para tanto, considera-se a Equação (3.2) multiplicada pela área “**a**”:

$$q_{ma,g} = k_{cg} \cdot a \cdot (C_{ag} - C_{ag,i}) \quad (3.15)$$

em que $k_{cg} \cdot a$ é o coeficiente volumétrico individual de transferência de massa. Para o fluxo global, referenciado à fase gasosa, tem-se a correção na Equação(3.7):

$$q_{ma} \cdot a = K_{cg} \cdot a \cdot (C_{ag} - C_{ag}^*) \quad (3.16)$$

sendo $K_{cg} \cdot a$ o coeficiente volumétrico global de transferência de massa, apresentando as mesmas unidades do $k_{cg} \cdot a$. Como consequência, as relações entre as resistências individuais e globais são postas como:

$$\frac{1}{K_{cg} \cdot a} = \frac{1}{k_{cg} \cdot a} + \frac{H}{k_{cl} \cdot a} \quad (3.17)$$

$$\frac{1}{K_{cl} \cdot a} = \frac{1}{k_{cl} \cdot a} + \frac{1}{H \cdot k_{cg} \cdot a} \quad (3.18)$$

Apesar de os coeficientes de transferência de massa e área interfacial efetiva de transferência de massa comporem os coeficientes volumétricos de transferência de massa, as condições operacionais da coluna os influenciam de maneiras diferenciadas. A estimativa dos coeficientes volumétricos advém da junção das correlações para a estimativa da área interfacial específica com as correlações para a estimativa dos coeficientes individuais de transferência de massa, os quais foram estudados por vários autores, dentre o quais Onda et al. (1968) e Bravo e Fair (1985). Esses autores estudaram recheios randômicos e estruturados para cada fase em questão.

Na impossibilidade de se determinar, na prática, os coeficientes individuais e a área interfacial específica para transferência de massa ou na hipótese de não se dispor de informações, para uma situação particular, sobre esses parâmetros, pode-se utilizar correlações para o coeficiente volumétrico individual de transferência de massa dadas por Normam (1961) e Mohunta et al. (1969).

A Norton (1977) desenvolveu, para um conjunto de sistemas de grande interesse industrial, uma correlação para cálculo do coeficiente volumétrico individual de transferência de massa que pode ser visto abaixo. O cálculo do coeficiente de transferência de massa global está sendo considerado neste trabalho, pois a experiência dos fabricantes de recheios para a situação em questão, absorção utilizando solvente DEA 20 %, fez com que fosse desenvolvido uma equação empírica que calcula o coeficiente de transferência de massa global envolvendo absorção seguida de reação química.

Nos casos nos quais ocorre reação química, o coeficiente $(K_{cg} \cdot a)$ depende da concentração do reagente. A concentração para a qual é válida a correlação está indicada na coluna que relaciona soluto e reagente mostrado na Tabela A.2 do Apêndice A. Esta concentração indicada deve prevalecer nas condições médias de entrada e saída do solvente reagente, expressa em mols de soluto por mol de reagente.

A correlação da Norton é apresentada na seguinte forma:

$$K_{cg} \cdot a = C_1 \cdot C_2 \cdot (V_L)^{0,17} \cdot (F_S)^{C_3} \cdot (P_i)^{-0,21} \quad (3.19)$$

3.7. Determinação do Diâmetro de Torres Recheadas

Numa torre recheada com determinado recheio, sendo irrigada por uma determinada vazão de líquido, há um limite superior para a vazão do gás. A velocidade do gás correspondente a este limite é denominada velocidade de inundação. Esta velocidade pode ser encontrada pela observação da perda de carga em função da velocidade do gás e pela observação da retenção de líquido na coluna de recheio.

A velocidade de gás para inundação na coluna pode ser calculada, para recheios não estruturados, por várias equações. A sistemática mais antiga e ainda hoje mais usada é a que emprega a Correlação Generalizada Para Perda de Carga.

A primeira forma da Correlação Generalizada para leitos recheados foi proposta por Walker et al. (1937), englobando os recheios existentes até aquele momento, isto é, pedras britadas, esferas de calcáreo e anéis de Raschig. Sherwood et al. (1938) propuseram modificações na correlação de Walker, acrescentando recheios arrumados às experiências. No trabalho de Sherwood, as velocidades de inundação foram obtidas por observação visual do acúmulo de líquido no topo do leito recheado e pela quantidade de líquido que escoava pelas paredes da coluna. O recheio era caracterizado pela relação $\left(\frac{a_p}{\epsilon^3}\right)$.

Lobo (1945) propôs, para um banco de dados maior, uma nova maneira de caracterizar o recheio através de um fator empírico, C_F , chamado de fator de caracterização do recheio, pois a aplicação da relação $\left(\frac{a_p}{\epsilon^3}\right)$, como proposto por Sherwood, não correlacionava bem os dados experimentais, uma vez que, a *dispersão dos pontos experimentais* na correlação era bastante elevado.

A correlação de Sherwood para o cálculo da velocidade gasosa de inundação pode ser vista abaixo

$$\gamma = \frac{G' \cdot a_p \cdot \rho_G \cdot \mu^{0,2}}{g \cdot \epsilon^3 \cdot \rho_L}$$

Eckert (1966), modificou o conceito do fator de caracterização de recheio proposto por Lobo (1945), o qual era obtido na condição de inundação, e introduziu um fator médio obtido nas perdas de carga de caracterização para uma série de recheios, obtidos para diferentes perdas de carga.

Deste momento em diante a correlação proposta pelo autor, Figura A.8 do Apêndice B, passou a ser chamada de Correlação Generalizada de Perda de Carga (CGPC), sendo ainda hoje bastante usada no dimensionamento do diâmetro e avaliação da perda de carga em leitos recheados.

$$\gamma = \frac{G^2 \cdot C_F \cdot \psi \cdot \mu^{0.2}}{\rho_G \cdot \rho_L}$$

A Norton divulgou, através do Boletim DC-11 de 1977, uma nova versão da Correlação Generalizada de Perda de Carga, com as modificações introduzidas pela experiência acumulada no projeto de torres comerciais neste período, que incluía a eliminação da curva de inundação. As torres passaram então a ser dimensionadas por perda de carga recomendada para operação. Esta correlação, identificada pela Figura A.9 do Apêndice B e mostrada pela equação abaixo, foi testada para uma ampla faixa de propriedades do sistema, ampliando a sua aplicabilidade.

$$\gamma = C \cdot \frac{G^2 \cdot F \cdot \mu^{0.1}}{\rho_G \cdot (\rho_L - \rho_G)}$$

Nessa correlação generalizada, deve ser usado basicamente o critério de projeto de afastamento da condição de inundação, em que a vazão de gás na torre deve estar abaixo da vazão de inundação.

Usualmente, para projetos de absorvedores, adota-se, em função das características do sistema, uma vazão de gás entre 40 e 80% da vazão de inundação. As torres assim projetadas usualmente apresentarão perda de carga entre (0.25 e 0.50 in H₂O/ft de recheio) ou (21-42 mm H₂O/m de recheio).

Curvas generalizadas foram também construídas por Fair (1985), baseadas em dados experimentais de sistemas de destilação de Billet (1984). Por meio destas curvas são

obtidas as velocidades de inundação de diversos recheios, por meio do fator de Souders-Brown, C_{SB} . O afastamento da condição de inundação determinará o diâmetro da torre.

O ajuste para a curva do fator de Souders-Brown de inundação C_{SBf} , para o anel de Pall de 50 mm (2 in) é fornecido pela equação abaixo:

$$C_{SBf} = 0,3048 \cdot [0,13435 - 0,089144 \cdot (Z) - 0,010369 \cdot (Z)^2] \quad (3.20)$$

onde:

$$Z = \ln(X)$$

$$X = \frac{L'}{G'} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,5} \quad (\text{adimensional}) \quad (0,02 - 1,0)$$

$$C_{SBf} = V_G \cdot \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G}} \quad (\text{m/s})$$

Para outros recheios randômicos, os fatores de conversão apresentados na Tabela A.1 do Apêndice A, devem ser usados na multiplicação do C_{SBf} obtido através da equação acima.

Utilizando o critério de Perda de Carga Recomendada, os leitos recheados devem ser projetados para operar com perda de carga entre 8-64 mm H₂O/m de recheio.

A recomendação da Norton (1977) para o dimensionamento de Absorvedoras e Regeneradoras é 21-42 mmH₂O/m de recheio (0,25-0,5 inH₂O/ft de recheio).

3.8. Cálculo da Altura Efetiva de uma Coluna para Operação Contínua

Entenda-se como altura efetiva de coluna como aquela na qual há o contato entre as correntes que compõem a técnica de separação. Considerando as soluções de entrada e saída no equipamento de transferência de massa, em que os fluxos de G e L são constantes, e a técnica tipo G→L, faremos um balanço de soluto na fase gás entre Z e Z+ΔZ, para que

possamos dimensionar a altura de uma torre quando o fluxo de G e L são considerados constantes.

Assim sendo, se a separação ocorrer em um comprimento diferencial dz numa dada seção de contato $G \rightarrow L$, o balanço de soluto na fase gás entre Z e $Z+\Delta Z$ pode ser esquematizado da seguinte forma:

$$\text{Acúmulo} = \text{entra} - \text{sai} + \text{gerado}$$

$$\text{Acúmulo:} \quad 0$$

$$\text{Entra em } Z: \quad (G \cdot A) \cdot y|_Z$$

$$\text{Sai em } Z+\Delta Z: \quad (G \cdot A) \cdot y|_{Z+\Delta Z}$$

$$\begin{aligned} \text{Gerado:} \quad & K_{cg} \cdot a \cdot (C_a - C_a^*) \cdot A \cdot \Delta Z ; \quad C_a = C \cdot y ; \quad C_a^* = C \cdot y^* \\ & K_{cg} \cdot a \cdot C \cdot (y - y^*) \cdot A \cdot \Delta Z \end{aligned}$$

$$0 = (G \cdot A) \cdot y|_Z - (G \cdot A) \cdot y|_{Z+\Delta Z} + [-K_{cg} \cdot C \cdot (y - y^*) \cdot a \cdot (A \cdot \Delta Z)] \quad (3.21)$$

Na qual o sinal negativo para geração representa que o gás está saindo da fase gasosa e entrando na fase líquida. Portanto o desenvolvimento para o dimensionamento da altura efetiva segue abaixo:

$$0 = G \cdot A \cdot (y|_Z - y|_{Z+\Delta Z}) - K_{cg} \cdot a \cdot C \cdot (y - y^*) \cdot A \cdot \Delta Z \quad (3.22)$$

Dividindo a equação acima por $A \cdot \Delta Z$ tem-se:

$$0 = -G \cdot \left(\frac{y|_{Z+\Delta Z} - y|_Z}{\Delta Z} \right) - K_{cg} \cdot a \cdot C \cdot (y - y^*) \quad (3.23)$$

Fazendo-se $\Delta Z \rightarrow 0$, tem-se:

$$0 = -G \cdot \frac{dy}{dZ} - K_{cg} \cdot a \cdot C \cdot (y - y^*) \quad (3.24)$$

Rearranjando-se a equação acima:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{K_{cg} \cdot C \cdot a}{G} \cdot (y - y^*) \quad (3.25)$$

Explicitando-se Z na Equação (3.25) e integrando-se a equação resultante, tendo como limites de integração as frações molares do soluto A tanto na base da torre, *índice 1*, quanto no seu topo, *índice 2*, a altura efetiva do equipamento é dada por:

$$\int_0^L dz = - \frac{G}{K_{cg} \cdot a \cdot C} \cdot \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{(y - y^*)} \quad (3.26)$$

$$L = - \frac{G}{K_{cg} \cdot a \cdot C} \cdot \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{(y - y^*)} \quad (3.27)$$

Como se quer avaliar explicitamente a integral, é preciso conhecer como y^* depende de y . Temos que $y^* = H \cdot x$, onde H é a constante da Lei de Henry. Substituindo:

$$L = - \frac{G}{K_{cg} \cdot a \cdot C} \cdot \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{(y - H \cdot x)} \quad (3.28)$$

Incorporando-se a equação que define as condições dentro de uma torre de absorção ($x = x_{fundo} + \frac{G}{L} \cdot (y - y_{fundo})$) tem-se:

$$L = - \frac{G}{K_{cg} \cdot a \cdot C} \cdot \int_{y_1}^{y_2} \frac{dy}{y - H \cdot \left(x_1 + \frac{G}{L} \cdot (y - y_1) \right)} \quad (3.29)$$

Rearranjando-se a equação acima:

$$L = \frac{G}{K_{cg} \cdot a \cdot C} \cdot \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y - H \cdot x_1 - H \cdot \frac{G}{L} \cdot y + H \cdot \frac{G}{L} \cdot y_1} \quad (3.30)$$

A integração produz:

$$L = \frac{G}{K_{cg} \cdot a \cdot C} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{H \cdot G}{L}\right)} \cdot \ln \left\{ \left(1 - \frac{H \cdot G}{L}\right) \cdot y + H \cdot \left(\frac{G}{L} \cdot y_1 - x_1\right) \right\}_{y_2}^{y_1} \quad (3.31)$$

$$L = \frac{G}{K_{cg} \cdot a \cdot C} \cdot \frac{1}{\left(1 - \frac{H \cdot G}{L}\right)} \cdot \ln \frac{\left(1 - \frac{H \cdot G}{L}\right) \cdot y_1 + H \cdot \left(\frac{G}{L} \cdot y_1 - x_1\right)}{\left(1 - \frac{H \cdot G}{L}\right) \cdot y_2 + H \cdot \left(\frac{G}{L} \cdot y_1 - x_1\right)} \quad (3.32)$$

$$L = \frac{G}{K_{cg} \cdot a \cdot C} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{G} - \frac{H}{L}\right)} \cdot \ln \left(\frac{y_1 - H \cdot x_1}{y_2 - H \cdot x_2} \right) \quad (3.33)$$

$$L = \frac{1}{K_{cg} \cdot a \cdot C} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{G} - \frac{H}{L}\right)} \cdot \ln \left(\frac{y_1 - H \cdot x_1}{y_2 - H \cdot x_2} \right) \quad (3.34)$$

Outra forma de se determinar a altura efetiva de uma torre de recheio para sistemas simples isotérmicos, conforme proposto pela NORTON, se encontra no periódico publicado por Caldas, 1988 possuindo a seguinte forma simplificada abaixo:

$$Z = \frac{G}{K_{cg} \cdot a \cdot P} \cdot \frac{P_1 - P_2}{\Delta P_{*m}} \quad (3.35)$$

3.9. Queda de Pressão em Torres Recheadas

3.9.1. Queda de pressão em leitos secos para Recheios Randômicos

a) Método de Ergun (1952). A queda de pressão de um gás escoando através de um leito poroso seco é dada pela equação de Ergun:

$$\frac{\Delta P}{Z} \cdot \frac{\epsilon^3 \cdot g_c \cdot d_p \cdot \rho_G}{(1-\epsilon) \cdot G^2} = \frac{150 \cdot (1-\epsilon)}{\text{Re}} + 1,75 \quad (3.36)$$

b) Método de Treybal (1980). Para os recheios padronizados que se encontram na Tabela A.4 do Apêndice A, a equação empírica abaixo deve ser usada.

$$\frac{\Delta P}{Z} = C_D \cdot \frac{G^2}{\rho_G} \quad (3.37)$$

Os valores da constante C_D para o sistema Internacional (SI) são encontrados na tabela acima referenciada. Na utilização do sistema inglês, o valor de C_D obtido da tabela deve ser multiplicado por $1,4 \cdot 10^{-10}$.

3.9.2. Queda de pressão em leitos molhados para Recheios Randômicos

a) O Método de Leva (1953) propõe a utilização da seguinte equação:

$$\frac{\Delta P}{Z} = \alpha \cdot 10^{\beta \cdot L} \cdot \frac{G^2}{\rho_G} \quad (3.38)$$

b) O Método de Prah (1969), baseou-se na CGPG de Eckert para desenvolver equações que obtenham perdas de cargas mais precisas. A equação abaixo é geral para todos os tipos de recheios, sendo válida para a faixa de 0,1 a 2,0 in H₂O/ft de recheio de perda de carga, e para valores do parâmetro de fluxo, X, entre 0 e 1,0 que trará uma boa precisão.

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{Y \cdot n}{1 - Y \cdot m} \quad (3.39)$$

c) Método de Niranján (1983). A equação abaixo foi recomendada por Fair (1985) e pertence ao grupo de equações de enfoque básico, menos empírico, que dispensam a utilização do fator empírico de caracterização dos recheios, normalmente fornecido pelos fabricantes. O erro nesta estimativa é de aproximadamente 30%.

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{f \cdot G^2}{6 \cdot \rho_G} \left(\frac{a_p}{\epsilon_0^3} \right) \quad (3.40)$$

3.10. Expressões Gerais de Equilíbrio de Gases Ácidos em Alcanolaminas

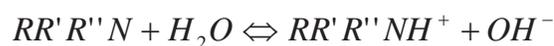
A disponibilidade de informação sobre a solubilidade de equilíbrio do dióxido de carbono e do sulfeto de hidrogênio individualmente ou juntos em soluções aquosas de várias alcanolaminas é da maior importância no projeto de unidades de tratamento de gás. As aminas de interesse incluem monoetanolaminas (MEA), dietanolaminas (DEA), que está sendo utilizada atualmente nas refinarias da Petrobrás, principalmente na REPLAN, diglicolamina (DGA) e N-metildietanolamina (MDEA).

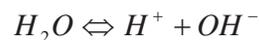
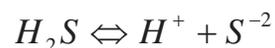
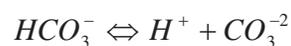
No sistema H₂S-CO₂-Amina-Água, as 12 espécies seguintes existem em solução: H₂S, HS⁻, S⁻², CO₂, HCO₃⁻, CO₃⁻², RR'R''COO⁻, R R'R''N, RR'R''NH⁺, H₂O, H⁺ e OH⁻. Aqui RR'R''N representa a amina e o R, R' e R'' grupos que podem ser prótons móveis ou grupos de hidrocarbonetos dependendo da amina em questão.

Para uma amina terciária, por exemplo R, R' e R'' são todos grupos orgânicos, enquanto que para aminas secundárias o grupo R'' é um átomo de hidrogênio, e para aminas primárias ambos R' e R'' são átomos de hidrogênio (Weiland et al., 1993).

As reações químicas de equilíbrio relevantes para sistemas de gás ácido (H₂S-CO₂-amina-água) envolvendo alcanolaminas são:

dissociação de alcanolaminas



dissociação da água**dissociação do sulfeto de hidrogênio****dissociação do íon bissulfeto****hidrólise do dióxido de carbono****dissociação do íon bicarbonato****formação de carbamato****3.11. Reações Químicas Reversíveis**

Olander (1960) obteve para alguns casos assintóticos processos em que as taxas de reações são instantâneas comparada com a taxa de transferência de massa expressões analíticas para o fator de aumento (E_a). Para o *modelo do filme* foi estudado quatro tipos de reações reversíveis e determinado o fator de aumento de transferência de massa causado pela reação química reversível ($E_{a,filme}$) para cada tipo de reação considerada. Além das quatro expressões obtidas pela teoria do filme, Olander obteve três expressões para teoria da superfície renovada ($E_{a,sup.ren}$), o qual considerou para esse caso apenas três tipos de reações reversíveis.

Huang e Kuo (1965) obtiveram soluções analíticas para a teoria do filme e da superfície renovada, considerando uma reação química reversível de primeira ordem. A aplicabilidade de resoluções obtidas analiticamente para o cálculo do fator de aumento

(E_a) para absorção gasosa seguida por uma simples reação reversível é de uso limitado, sendo essas soluções válidas apenas para casos assintóticos. Porém, estas relações são muito úteis para a validação de modelos resolvidos analiticamente ou para verificar aproximações.

Onda et al. (1970a,b,c,1972) apresentaram soluções aproximadas para o modelo do filme e da penetração. Eles utilizaram a mesma técnica de aproximação como Hikita e Asai (1977), porém, como Onda et al. Estudaram a reação reversível, eles ampliaram a linearização da equação da taxa reversa para chegar a um número de equações que pudessem ser resolvidas analiticamente.

As soluções aproximadas de Onda et al. (1970a, 1972) foi verificada por Versteeg et al. (1989) utilizando soluções numéricas. Eles notaram que o máximo desvio do modelo numérico é sempre menor que 2 %, considerando o modelo do filme. Para a teoria da penetração o máximo desvio foi sempre menor que 7 %.

DeCoursey (1982) obteve uma solução analítica aproximada para a reação reversível utilizando a teoria da superfície renovável. A solução aproximada de DeCoursey foi também checada por Versteeg et al. (1989). O desvio com a solução numérica para outras reações foi sempre menor que 10 %, tendo como restrição para a sua aplicabilidade, a condição de que as difusividades de todas as espécies consideradas precisam ser iguais.

DeCoursey e Thring (1989) modificaram este método para sistemas com diferentes difusividades de reagentes e produtos. Winkelman et al. (1992) avaliaram numericamente esta modificação e concluíram que a solução aproximada tinha um desvio mínimo de 3,1 % e um máximo de 14 %.

3.12. Soluções Numéricas para Reações Químicas Reversíveis

Com o crescimento da velocidade de processamento dos computadores, o uso de técnicas numéricas para a solução da transferência de massa acompanhada por reações químicas reversíveis tornaram-se cada vez mais frequentes.

Resoluções numéricas de modelos de absorção para transferência de massa envolvendo uma simples reação reversível, de acordo com a Equação (2.54), foram apresentadas por Perry e Pigford (1953), Secor e Beutler (1967), Porter et al. (1971) e

Versteeg et al. (1989). Todos eles aplicaram o método da solução via diferenças finitas sobre um número de equações diferenciais da teoria da penetração.

O trabalho de Perry e Pigford (1953) pode ser considerado como a primeira aplicação de recurso numérico para cálculo da taxa de transferência de massa. A publicação de Secor e Beutler (1967) e Porter et al. (1971) são de uso restrito devido a uma limitada faixa de condições que foram estudadas. A influência da carga do soluto e o comportamento abaixo das condições de dessorção foram omitidos. Além disso, a solução de Secor e Beutler, especificamente no caso da constante de equilíbrio químico ser igual a 1, precisa ser usada com cautela devido a imprecisão nos resultados, segundo DeCoursey (1982) e Winkelman et al. (1992).

O principal objetivo da aplicação de uma aproximação numérica é produzir o perfil de concentração para o modelo do filme como solução de um sistema de pares de equações diferenciais ordinárias não-lineares com duas condições de contorno. Após resolver este número de equações, os E_a podem ser calculados facilmente pelos perfis de concentração.

Utilizando o modelo da penetração, em que os perfis de concentração são dependentes do tempo, estes pesquisadores desenvolveram como solução de um sistema de pares de equações diferenciais parciais não-linear parabólico, especificando a condição inicial e duas condições de contorno.

Mais tarde van Swaaij e Versteeg (1992) definiram o fator de aumento (E_a) como sendo a relação entre os fluxos que ocorrem devido à reação química e o fluxo sem reação química.

Cornelisse et al. (1980) demonstraram que a aplicação destes esquemas de processo com transferência de massa acompanhada por complexas reações reversíveis resultam em uma poderosa e confiável metodologia numérica. Para reduzir o tempo computacional requerido e para melhorar a precisão, Versteeg et al. (1989) adicionaram uma característica numérica em que a transformação da coordenada espacial apresentou ser muito efetiva.

Klinzing et al. (1980) realizaram um estudo numérico dos efeitos das reações químicas sobre a taxa de transferência de massa. Neste contexto, muitos pesquisadores têm

apresentado bons trabalhos na área de absorção seguida de reações químicas seja consecutivas, paralelas, reversas ou apenas considerando reações diretas.

Littel et al. (1991), baseados na teoria da penetração, desenvolveram modelos numéricos para estudar o efeito da difusão de íons e o efeito de reações químicas paralelas e consecutivas sobre a taxa de transferência de massa para a simultânea absorção gasosa de H_2S e CO_2 em soluções aquosas (de misturas) de alcanolaminas, tais como aminas primárias/secundárias e terciárias. Todas reações relevantes incluindo algumas reações de equilíbrio instantâneo foram incorporadas no modelo, em que a união da difusão de espécies iônicas é descrita pela equação de Nernst-Planck, tendo também que as expressões das taxas de reações utilizadas foram de formas generalizadas.

3.13. Absorção Simultânea de Gases Seguido de Reação Química

Processos em que a transferência de massa é aumentada pela reação química são frequentemente encontrados em muitos processos industriais. Nesses processos, gases ácidos como H_2S , COS e CO_2 são removidos em uma etapa de absorção na qual eles reagem com uma solução básica de alcanolamina e subsequentemente esses gases são liberados em uma etapa de dessorção na qual a reação é reversa pelo aumento de temperatura e redução de pressão.

Obviamente o cálculo da taxa de transferência de massa, isto é, do fator de aumento, designado por E , é muito importante para se fazer um projeto adequado para uma coluna de absorção e dessorção.

No caso da absorção simultânea de dois gases em um líquido reativo ou absorção de um gás acompanhado por múltiplas reações, somente para algumas situações e condições específicas expressões analíticas para o fator de aumento podem ser derivadas (Jhaevi, 1969). Consequentemente aproximações analíticas ou modelos numéricos precisam ser aplicados para calcular a taxa de transferência de massa.

Este grupo de processos pode ser dividido em grupos em que se tem simultânea absorção de dois gases reagindo na fase líquida e simultânea absorção de dois gases no líquido o qual contém um ou mais reagentes. Ramachandran e Sharma (1971) apresentaram uma extensa revisão sobre estes processos.

Roper et al. (1962) estudaram a absorção simultânea com reação de dois gases no líquido e descreveram este processo de absorção utilizando a teoria da penetração. O balanço de massa foi numericamente resolvido para uma reação irreversível bimolecular entre dois gases.

Para reações irreversíveis de ordem geral, Hikita et al. (1977) apresentaram para o modelo do filme e da teoria da penetração soluções aproximadas para o cálculo do fator de aumento (E_a), a qual foi verificada apresentando boa precisão. Zarycki et al. (1981) apresentaram soluções aproximadas para reações irreversíveis e compararam a solução com aquelas de Hikita et al. (1977).

A remoção de gases ácidos (CO_2 e H_2S) por meio de absorção reversível utilizando solução aquosa de alcanolamina é um processo muito importante, em que uma grande quantidade de pesquisa tem sido realizada.

Devido aos gases reagirem reversivelmente com a amina e como ocorre uma interação entre os produtos da reação, fica claro que somente por meio de técnicas numéricas uma correta descrição deste processo de absorção pode ser obtida.

Cornelisse et al. (1980) apresentaram um modelo de absorção resolvido numericamente para a absorção simultânea de CO_2 e H_2S utilizando uma solução de diisopropanolamina (DIPA). Eles foram os primeiros que apresentaram um modelo de absorção, baseado na teoria da penetração, na qual a reversibilidade das reações foram tomadas em consideração.

Deste trabalho fica evidenciado que para processos de absorção com reações reversíveis complexas, somente por meio de modelos de absorção resolvido numericamente pode-se obter informação confiável do processo.

Bosch et al. (1989), utilizando a teoria da penetração, descreveram a absorção simultânea de H_2S e CO_2 em misturas de alcanolaminas, assumindo reversibilidade para reação química, expressão para a taxa de reação generalizada e estequiometria generalizada.

Portanto a aplicabilidade geral deste modelo é limitada pelo tipo de reação modelada. Além da reação direta entre H_2S ou CO_2 e aminas, também alguma outra reação reversível paralela ocorre, caso CO_2 e H_2S sejam absorvidos em uma solução aquosa de

aminas. A principal reação paralela é a reação entre CO_2 e OH^- e importantes reações consecutivas são as reações de equilíbrio instantâneo entre amina e amina protonada e entre bicarbonato e carbonato.

Bosch et al. (1989) modificaram o modelo de absorção de Cornelisse para obter uma aplicação mais geral e Edgerton et al. (1986) desenvolveram um modelo similar a Cornelisse.

Chang e Rochelle (1982) apresentaram, para alguns casos especiais, relações para o fator de aumento de transferência de massa causado pela reação (E_a) para múltiplas reações reversíveis baseado na teoria do filme. Versteeg et al. (1990) desenvolveram um modelo de absorção numérica para processos de absorção acompanhado por múltiplas reações reversíveis.

De acordo com van Swaaij e Versteeg (1992), pode ser concluído que os modelos de absorção são satisfatoriamente precisos, para propósitos de engenharia, para estimar taxas em processos de absorção química se os dados físico-químicos são conhecidos.

Edgerton et al. (1986) apresentaram um modelo para computar numericamente a taxa de transferência de massa para uma simultânea absorção de dois gases na presença de reações químicas reversíveis.

A técnica numérica utilizada envolveu o uso de um software para a solução de equações diferenciais parciais (PDE_s) utilizando o método das linhas. O modelo e a técnica numérica utilizada em seu trabalho podem ser usados para simular a remoção seletiva de gás.

3.14. Produtos de Degradação de Dietanolamina (DEA)

Soluções de alcanolaminas são usadas atualmente em plantas de FCC (Craqueamento Catalítico Fluidizado) para eliminação de gases ácidos de correntes de gás combustível (GC) e gás liquefeito de petróleo (GLP).

Compostos tais como dióxido de carbono (CO_2) e muitos compostos de enxofre, incluindo sulfeto de hidrogênio, sulfeto de carbonila e mercaptans são eliminados por este processo.

Na Refinaria de Paulínia/REPLAN (Companhia de Petróleo Brasileiro), uma solução aquosa com 20 % de dietanolamina (DEA) é usada no tratamento das correntes de gás combustível (GC) e gás liquefeito de petróleo (GLP). Nesse processo a dietanolamina (DEA) sofre reação com os gases ácidos como citado no trabalho de Koike et al. (1987) referenciado na seção-2.3.

A solução de dietanolamina (DEA) é regenerada por “stripping” (dessorção) antes de reciclar para o sistema absorvedor. Certas reações laterais geram muitos produtos de decomposição da DEA os quais são responsáveis pela redução da eficiência no tratamento do gás.

Estes produtos foram identificados por Polderman e Steele (1956) em várias plantas de FCC (Craqueamento Catalítico Fluidizado) em refinarias de todo mundo. As unidades de tratamento de DEA, apresentam alguns problemas operacionais causados pela decomposição da DEA

A revisão bibliográfica apresentada aqui se restringe aos estudos das unidades de tratamento com solução de DEA, dos produtos de degradação, das reações reversíveis que ocorrem após absorção dos gases ácidos nas torres absorvedoras e extratoras e de técnicas numéricas para que possamos simular o que está ocorrendo no processo de eliminação de gases ácidos do sistema operacional à qual a refinaria REPLAN faz uso.

Muitos estudos experimentais sobre processos de tratamento com DEA se limitam em absorção e dessorção de gases ácidos. Poucas referências detalham especificamente o problema de degradação.

Polderman e Steele (1956) foram os primeiros a publicarem uma investigação sobre a degradação da solução de DEA utilizada no tratamento de gases contendo componentes ácidos.

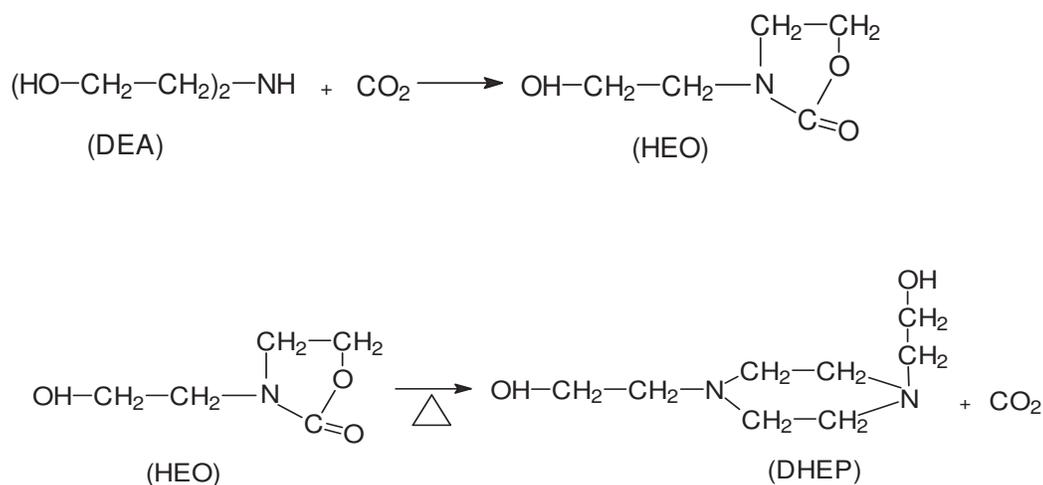
As amostras das soluções de DEA provenientes do processo de tratamento de gases contendo componentes ácidos foram cuidadosamente desidratadas por destilação à pressão reduzida. O resíduo parcialmente solidificado foi redissolvido, redistilado e cristalizado, apresentando características físicas diferentes. Esforços foram centralizados no sentido da identificação da natureza química dos produtos degradados ou transformados e dos componentes reativos presentes no sistema de tratamento.

Os autores simularam as condições de processo de tratamento utilizando uma autoclave de aço inox contendo solução 25% em peso DEA e saturaram com CO. O sistema foi fechado e aquecido à temperatura na faixa de 100 a 175°C e sob uma pressão de 180 a 600 psi. Após oito horas nestas condições a autoclave foi resfriada a 25°C e o conteúdo foi destilado.

Foi possível detectar DEA remanescente e compostos nitrogenados de elevado ponto de ebulição. A conversão da DEA à produtos de degradação não foi detectada a 100°C e 180 psi, e por outro lado, 97% de conversão foi detectada a 130°C e 600 psi.

Utilizando destilação fracionada e cristalização, os autores analisaram a natureza do produto de degradação sintetizado em autoclave e o obtido na solução de DEA o qual foi identificado como NN'-bis (2-hidroxiethyl) piperazina (DHEP).

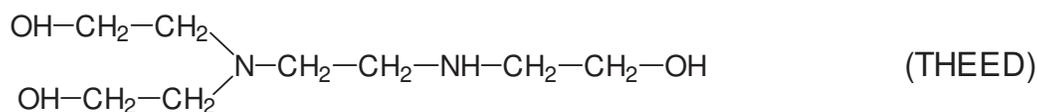
Os autores postularam o seguinte esquema abaixo para a formação do DHEP passando por um intermediário identificado como 3-(2-hidroxiethyl) oxazolidona-2 (HEO).



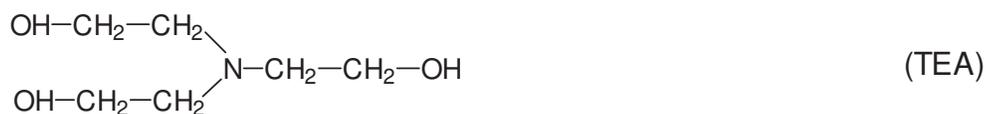
No trabalho notou-se a presença de outros componentes os quais não foram caracterizados devido as limitações analíticas da época. Polderman (1956) afirmou na sua publicação que a perda de eficiência em muitas unidades de tratamento se deve à formação do composto (DHEP).

Hakka et al. (1968) deram continuidade aos trabalhos de Polderman e usando técnicas mais avançadas tais como espectroscopia de massa, ressonância magnética nuclear

e cromatografia gasosa identificaram outro produto de degradação presente na solução de DEA e denominado NNN- bis (2 hidroxietil) etilenodiamino (THEED).



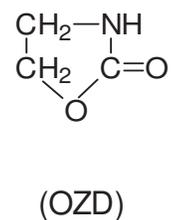
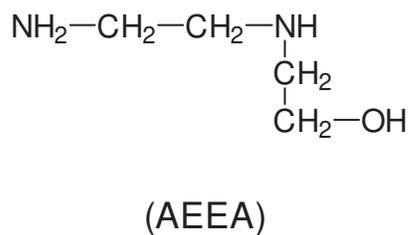
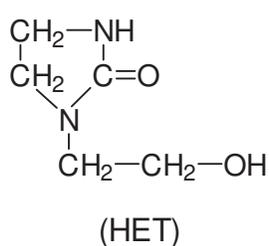
Esses produtos de degradação foram constatados a nível de 0,5 a 2,0 % da solução de tratamento de gases. Os autores afirmaram que ambos DHEP e THEED apresentam capacidade para continuar retirando H₂S e CO₂ e que suas basicidades são equivalentes à trietanolamina (TEA), ou seja, a uma amina terciária como mostrado abaixo.



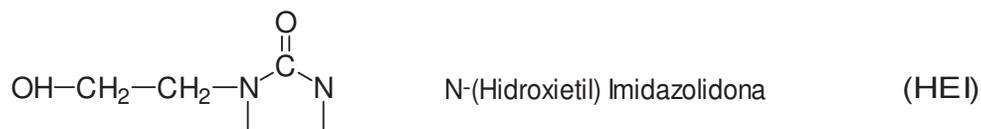
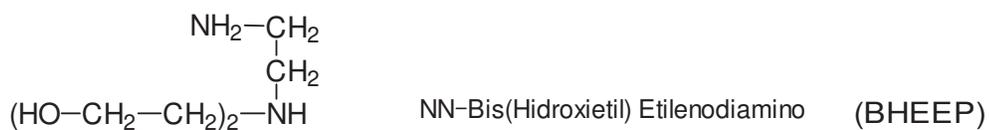
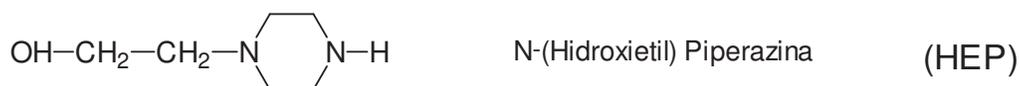
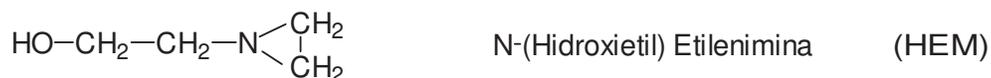
Deste modo, sob condições de tratamento dos gases ácidos, é como se somente um átomo de nitrogênio em (DHEP) e (THEED) reagisse com os componentes ácidos e deste modo a capacidade da solução de tratamento vai diminuindo à medida que aumenta a degradação da solução DEA.

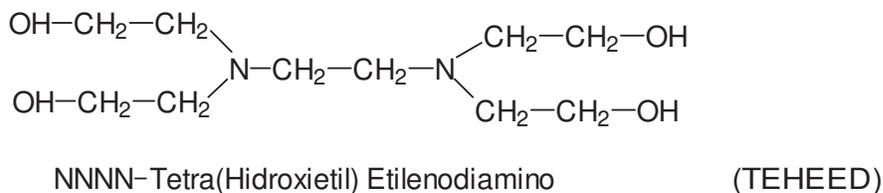
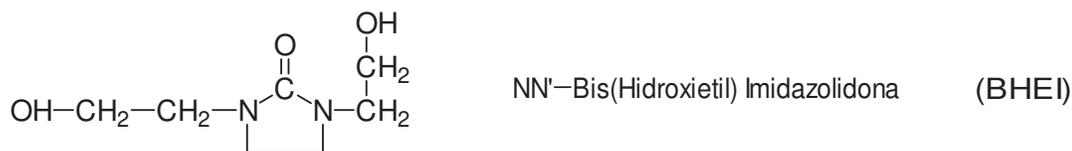
Smith e Younger (1972) publicaram sobre a unidade de tratamento da solução de DEA e apresentaram uma discussão sucinta sobre o composto proveniente da degradação de DEA baseado em 24 plantas operantes no oeste do Canadá.

As análises realizadas incluem nitrogênio total, atividade alcalina e composição da solução de DEA. Através de análise de cromatografia gasosa, elucidaram alguns compostos identificados como hidroxietil imidazolina (HET), aminoetil etanolamina (AEEA) e oxazolidona (OZD) cujas estruturas estão mostradas abaixo.



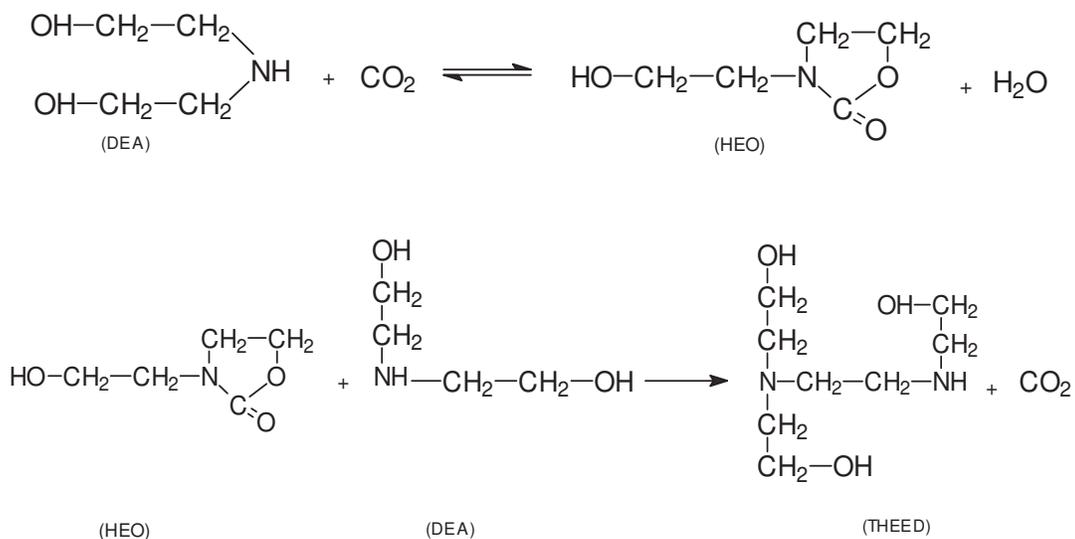
Meisen e Kennard (1983, 1985), utilizando a técnica de cromatografia a gás acoplado à espectrômetro de massa, identificaram outros compostos de degradação presentes na solução de DEA:



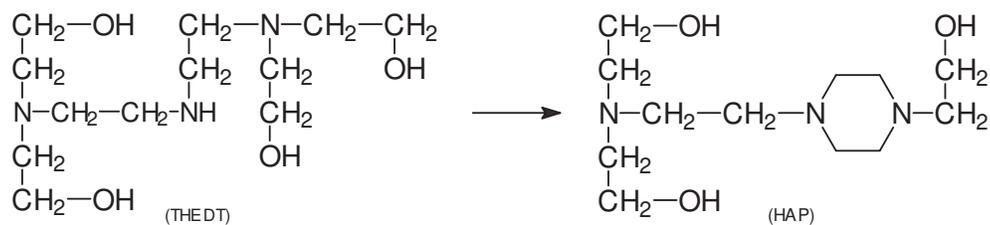
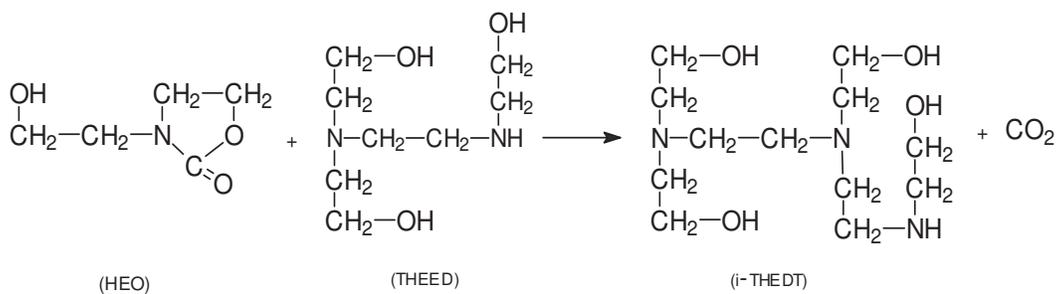
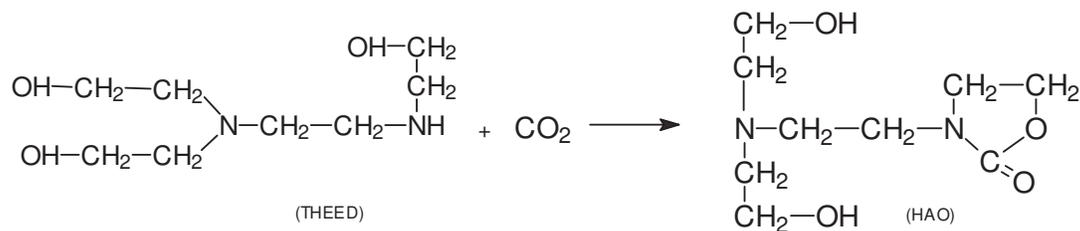
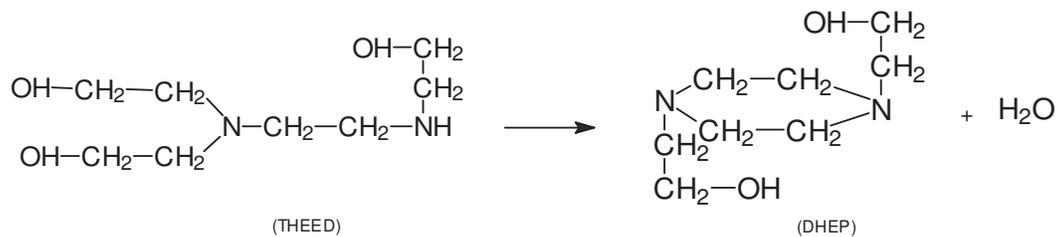


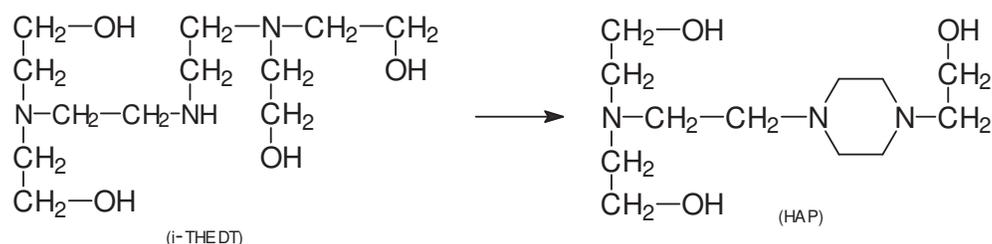
Hsu e Kim (1985) através de estudos analíticos por espectroscopia de massa, detectaram derivados triamínicos provenientes da degradação de DEA e foram identificados como 3-(2-bis (2-hidroxietyl) amino) etil) 2-oxazolidona (HAO) ; N- (2-N, N-bis (2-hidroxietyl) amino) etil) N'' (2-hidroxietyl) piperazina (HAP) e N, N, N'', N'' Tetrakis (2-hidroxietyl) dietilenotriamina (THEDT).

O autor sugere que a degradação da DEA em solução aquosa, contendo dióxido de carbono e ácido sulfídrico, passa por duas etapas simples da reação conforme mostrado a seguir:



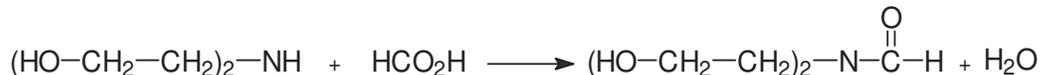
Estas etapas iniciais de degradação são seguidas por reações subsequentes, gerando os demais compostos ilustrados abaixo:





Koike et al. (1987) realizaram uma cuidadosa investigação sobre a solução de DEA utilizada na refinaria/REPLAN e observaram uma grande quantidade de artefato N-formildietanolamina, designado FORMYDEA, em vez dos produtos de degradação previamente informados por Polderman e Steele (1956). Esta foi a primeira informação da presença de FORMYDEA em soluções de DEA em plantas de FCC (Craqueamento Catalítico de Fluido).

A FORMYDEA é formada pela reação da DEA e ácido fórmico de acordo com a seguinte equação estabelecida pela autora.



Foi observado que a eficiência das soluções de DEA decresce consideravelmente com a quantidade de FORMYDEA e que a FORMYDEA não possui propriedade básica e é incapaz de eliminar os compostos ácidos presentes nas correntes de gás liquefeito de petróleo (GLP) e gás combustível (GC). Conseqüentemente, a perda de eficiência da solução de DEA é significativa, pois pôde ser visto pela autora que a quantidade de DEA consumida na formação da FORMYDEA é grande.

O trabalho de Pimentel (1988) se concentrou no estudo químico de soluções de dietanolamina (DEA) utilizadas nas unidades de tratamento das correntes de gás liquefeito de petróleo (GLP) e gás combustível (GC), provenientes do processamento do petróleo procedente da Bacia de Campos no estado do Rio de Janeiro e denominado Cabiunas, o qual apresenta um elevado índice de acidez. O autor suspeitava que tanto o processo de

corrosão dos equipamentos quanto o da degradação de solução de DEA estavam relacionados com a acidez deste petróleo.

Consultas feitas à literatura constatou que as soluções de dietanolamina (DEA) utilizadas no tratamento de gases liquefeito de petróleo (GLP) e gás combustível (GC) apresentavam produtos decorrentes da degradação da DEA, sendo que os principais estão ilustrados no anexo, sendo o de maior quantidade encontrado, o N-(hidroxietil) oxazolidona.

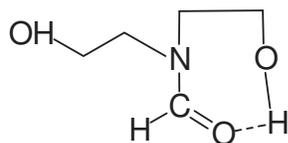
O trabalho denominou as soluções como DEA RICA e DEA POBRE, em que a DEA RICA era proveniente das torres absorvedora (T-2209) e extratora (T-2208) e a DEA POBRE proveniente da torre regeneradora (T-2210).

Essas soluções (amostras) foram obtidas junto a quatro refinarias da Petrobrás (Refinaria Duque de Caxias-REDUC; Refinaria de Paulínia-REPLAN; Refinaria Gabriel Passos-REGAP) integrantes do pólo petroquímico do sudeste e a Refinaria Alberto Pasqualini-REFAP, as quais apresentavam problemas em unidade de tratamento de gás liquefeito de petróleo e gás combustível.

Foi realizado um estudo de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13 das amostras de DEA PURA, DEA RICA, DEA POBRE e analisadas. A análise foi realizada visando detectar os compostos orgânicos presentes nas amostras de DEA RICA e DEA POBRE, os quais são oriundos da decomposição da DEA e identificados como *artefato*.

Com os dados do espectro das amostras (DEA POBRE, DEA RICA e DEA PURA) o autor pôde afirmar que existia duas carbonilas típica de ácido ou carboxilato de cadeia curta. Baseado em informações da literatura (Norris, 1947) que indica que ácido fórmico pode estar presente nas correntes de GLP e GC. Uma sugestão dada por Pimentel (1988) é que os componentes presentes (íon formiato ou FORMYDEA) podem ser resultantes da reação de dietanolamina (DEA) com ácido fórmico.

Através das reações de acetilação da DEA PURA, DEA POBRE e da FORMYDEA sintetizada, e análise dos espectros obtidos antes e após a acetilação, o autor pôde concluir apenas pelos deslocamentos químicos das carbonilas, a fórmula estrutural definitiva para o componente presente na solução de DEA, ou seja a FORMYDEA, como pode ser visto abaixo:



NN-(2-Hidroxietyl) Formamida

Uma vez determinada a estrutura da FORMYDEA (NN-2(hidroxietyl) formamida, o autor notou que a literatura não mencionou este composto nos estudos químicos das soluções DEA utilizadas nas unidades de tratamento, portanto ele isolou um composto com estrutura diferente da citada anteriormente nesta revisão bibliográfica, sendo este composto majoritário nas soluções de DEA analisadas. Desta forma, o autor pôde afirmar que este composto é produto da reação de DEA com ácido fórmico e não com dióxido de carbono que resultaria em outros produtos.

Portanto, ficou caracterizada a presença da FORMYDEA em todas as amostras de soluções de DEA POBRE das unidades de tratamento de GLP e GC provenientes das quatro refinarias da Petrobrás citada pelo autor.

A recente evolução mundial na aplicação de recheios nos processos de separação, com a conseqüente aplicação por parte da Petrobrás em diversas unidades, trouxe também, como conseqüência, o interesse de estudar processos de remoção de gases ácidos de correntes de gás combustível e gás liquefeito de petróleo.

Um novo trabalho que estuda a degradação da dietanolamina (DEA), em sistemas de tratamento de gás combustível e gás liquefeito de petróleo, está sendo realizado em paralelo com este para que os resultados obtidos possam refletir a realidade deste processo de tratamento.

4. Metodologia

4.1. Correlação utilizada para Cálculo do Diâmetro

A correlação utilizada para cálculo do diâmetro da coluna de recheio é denominada correlação generalizada de perda de carga, a qual foi proposta por Eckert (1966), e empregada neste trabalho. A Figura A.8 do Apêndice B e a expressão abaixo demonstram os principais parâmetros envolvidos para efeito de cálculo da velocidade gasosa de inundação.

$$\gamma = \frac{G^2 \cdot C_F \cdot \psi \cdot \mu^{0.2}}{\rho_G \cdot \rho_L}$$

Para uso desta correlação é preciso conhecer os valores das constantes. Os valores de C_F estão tabelados e se encontram em anexo para cada tipo de recheio utilizado na Tabela A.4 à A.14 do apêndice A.

Os parâmetros envolvidos no cálculo podem assumir valores diferentes dependendo do sistema ser internacional (SI) ou inglês. Os valores assumidos para cada sistema de unidades são os seguintes:

L = razão de líquido, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, $[\text{lb}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2)]$

G = razão de gás, $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, $[\text{lb}/(\text{h} \cdot \text{ft}^2)]$

ρ_L = densidade do líquido, kg/m^3 , (lb/ft^3)

ρ_G = densidade do gás, kg/m^3 , (lb/ft^3)

C_F = caracterização do recheio

μ = viscosidade do líquido, cP, (cP)

$$\psi = \frac{\rho_{H_2O}}{\rho_L}$$

C = fator de conversão = 2,994 ($4,18 \times 10^8$)

Os valores assumidos pela densidade da fase gasosa, densidade da fase líquida, razão de líquido (solução de dietanolamina) e razão de gás (gás combustível) foram obtidos junto a planta em operação na refinaria do planalto brasileiro.

Para simulação do processo de absorção foi adotada, em função das características do sistema, uma vazão de gás entre 40 e 70% da vazão de inundação obtida pela correlação generalizada de perda de carga. O valor da vazão de inundação é utilizado em todos os projetos básicos do cenpes dentro deste limite. Portanto utilizamos o mesmo critério para efeito de avaliação do diâmetro da torre recheada.

4.2. Correlação empírica da NORTON

As diversas firmas fabricantes de recheios possuem torres recheadas de vários tamanhos, para realização de experiências que levam às correlações empíricas, necessárias ao dimensionamento de torres recheadas para os sistemas de maior interesse comercial.

Esta correlação foi desenvolvida para um conjunto de sistemas de grande interesse industrial como mostrado na Tabela A.2.

Nos casos em que ocorre reação química, o coeficiente $(K_{cg} \cdot a)$ depende da concentração do reagente, e essa concentração deve prevalecer nas condições médias de entrada e saída do solvente reagente, expressa em mols de soluto por mol de reagente. A concentração, para qual a correlação é válida, está indicada na penúltima coluna da Tabela A.2.

A quantidade de soluto (H_2S) que entra na corrente gasosa (G) para ser absorvida e a quantidade de reagente (DEA) que entra na corrente (L) para absorver o gás ácido foram informadas pela REPLAN.

Assim sendo, foi calculada a relação soluto reagente e o resultado obtido foi próximo de 0,3, o que levou a utilizar este método de cálculo proposto pelo fabricante. A refinaria utiliza solução de dietanolamina (DEA 20% em peso) para absorção do gás H_2S . O sistema utilizado para obtenção dos dados é o número 9, o qual pode ser visto na Tabela A.2.

A correlação da NORTON é apresentada da seguinte forma:

$$K_{cg} \cdot a = C_1 \cdot C_2 \cdot (V_L)^{0,17} \cdot (F_S)^{C_3} \cdot (P_i)^{-0,21}$$

$$K_{cg} \cdot a = \frac{mol}{(s \cdot m^3 \cdot Pa)}$$

V_L = velocidade específica média da fase líquida (média aritmética da entrada e saída), (m/s)

$$F_S = V_G \cdot \sqrt{\rho_G}, \sqrt{Kg / m / s}$$

V_G = velocidade superficial do gás na entrada, (m/s)

ρ_G = densidade do gás nas condições de processo na entrada, (kg/m³)

P_i = pressão parcial do componente absorvido nas condições de entrada na torre, (Pa)

C_1 = constante do sistema e do recheio, obtido da Tabela A.2

C_2 = constante do sistema e do recheio, obtido da Tabela A.3 do Apêndice A

$C_3 = 0,05$ - para os sistemas numerados de 1 ao 13 na Tabela A.2

$C_3 = 0,66$ - para os sistemas numerados de 14 ao 17 na Tabela A.2

4.3. Cálculo da Altura Efetiva da Coluna Recheada

Para o cálculo da altura efetiva da coluna em que ocorre o processo de transferência de massa, foi utilizada a equação abaixo. A empresa KOCH GLITSCH, antiga NORTON, fabricante de diversos tipos de recheios recomenda esta equação.

$$Z = \frac{G}{K_{cg} \cdot a \cdot P} \cdot \frac{P_1 - P_2}{\Delta P_{*m}}$$

$$\Delta P_{*m} = \frac{\Delta P_1 - \Delta P_2}{\ln\left(\frac{\Delta P_1}{\Delta P_2}\right)}$$

$$P_1 = y_1 \cdot P$$

$$P_2 = y_2 \cdot P$$

$$\Delta P_1 = P_1 - P_1^*$$

$$\Delta P_2 = P_2 - P_2^*$$

Para se determinar P_1^* e P_2^* é necessário conhecer o Diagrama de Equilíbrio DEA-H₂S à 50 °C proposto por Lee et. al (1973) o qual pode ser visto na Figura A.10 do Apêndice B, que relaciona fração molar absoluta versus pressão parcial do soluto. Para encontrar o valor de P_1^* é preciso conhecer X_1 , ou seja, moles de H₂S que entra para ser absorvido na corrente gasosa por mols de DEA que entra para absorver o H₂S da corrente gasosa.

Para se obter o valor de P_2^* também é preciso conhecer o valor de X_2 , ou seja, mols de H₂S que sai na corrente gasosa após a absorção por mols de DEA que sai da coluna absorvedora após absorção. Desta forma, com a utilização da Figura A.10, se torna possível encontrar os valores das pressões de equilíbrio.

A curva de equilíbrio para o sistema DEA- H₂S à 50 °C também pode ser visualizada através da Figura A.11 do Apêndice B citada pelo autor acima.

Vale salientar que o Diagrama de Equilíbrio e a Curva de Equilíbrio mencionados acima foram extrapolados para o sistema diluído considerado, pois no trabalho de Lee et al. (1973) eles consideraram uma faixa de concentração H₂S-DEA acima das condições de operação da unidade de tratamento DEA.

Essas condições podem ser vistas pela simples comparação da Figura A.12 do Apêndice B, à qual relaciona a fração molar do soluto na fase líquida versus fração molar do soluto na fase gasosa que é identificada como Linha de Operação do Sistema.

Para sistemas que possuem concentrações de soluto capazes de serem considerados concentrados devemos destacar o Diagrama de Equilíbrio do Sistema DEA-H₂S à 50 °C identificado pela Figura A.13 do Apêndice B, e a Curva de Equilíbrio do

Sistema DEA-H₂S à 50 °C identificado pela Figura A.14 do Apêndice B, publicado por Lee et. al (1973).

5. Resultados

No presente capítulo apresentaremos valores de alguns parâmetros obtidos mediante utilização de um programa desenvolvido em linguagem FORTRAN, o qual simula uma coluna de absorção. Esses parâmetros são essenciais para o entendimento e compreensão do processo.

Numa torre recheada com determinado recheio, sendo irrigada por uma determinada vazão de líquido, há um limite superior para a vazão do gás. A velocidade do gás correspondente a este limite, denominada velocidade de inundação, foi considerada para os cálculos que serão apresentados neste capítulo.

Para a simulação do processo de tratamento de gás combustível utilizou-se a torre de absorção gasosa (T-2209) e algumas suposições tiveram que ser empregadas com o intuito de simplificar os cálculos.

Cálculos do diâmetro da coluna de absorção gasosa, dos coeficientes globais de transferência de massa e da altura efetiva da torre para 40%, 50%, 60% e 70% da velocidade de inundação foram obtidos para o recheio Anel de Pall de plástico de 2.0 in. A especificação do material é o plástico polipropileno.

5.1. Considerações

As considerações propostas para este trabalho não afetam o desempenho do modelo proposto pela NORTON e algumas foram consideradas como premissas para o desempenho deste trabalho.

1) Hidrodinâmicas:

- Condição isotérmica.
- Densidade gasosa constante para faixa de pressão operacional
- Densidade gasosa determinada pela equação do gás ideal.

2) Transferência de Massa:

- Dispersão axial ao longo da coluna.
- Reação química entre soluto e reagente ao longo da coluna.
- Não há saturação do meio.
- Sistema diluído.
- Quantidade de CO₂ desprezível.
- Efeitos térmicos desprezíveis.

5.2. Parâmetros Utilizados na Simulação

| Parâmetros | Variável | Dados | Unidades |
|--------------------------------------|--------------|---------|-------------------------------------|
| Operacional | | | |
| Temperatura | T | 323,15 | Kelvin |
| Pressão absoluta | P | 14,9 | atm |
| Diâmetro | D | 1,372 | m |
| Altura | Z | 9,145 | m |
| Dos Fluidos | | | |
| Densidade da solução de DEA | ρ_{DEA} | 1025 | kg/m ³ |
| Densidade do GC | $\rho_{G,C}$ | 10,5206 | kg/m ³ |
| Viscosidade da solução de DEA | μ_{DEA} | 0,0012 | kg/m.s |
| Vazão de GC | $Q_{G,C}$ | 15680 | kg/h |
| Vazão de DEA POBRE | Q_{DEA} | 34260 | kg/h |
| Concentração Molar da Solução de DEA | M | 2,0 | mol/L |
| Peso Molecular Médio do GC | $P.M_{G,C}$ | 18,71 | g/mol |
| Peso Molecular Médio da DEA | $P.M_{DEA}$ | 21,59 | g/mol |
| Concentração da Solução de DEA | % | 20 | peso |
| Razão Molar de soluto no topo | X_2 | 0,00126 | kmols H ₂ S/kmols de DEA |

| | | | |
|-------------------------------|-------|----------|-------------------------------------|
| Razão Molar de soluto na base | X_1 | 0,0130 | kmols H ₂ S/kmols de DEA |
| Razão Molar de soluto na base | Y_1 | 0,0229 | kmols H ₂ S/kmols de GC |
| Razão Molar de soluto no topo | Y_2 | 0,000001 | kmols H ₂ S/kmols de GC |
| Constante | | | |
| Gases Ideais | R | 0,0082 | atm.L/mol.K |

5.3. Resultados

Os resultados obtidos na simulação do processo de tratamento de gás ombustível, são os seguintes:

| Velocidade de Inundação | Diâmetro Calculado (m) | $K_{cg.a}$ (mol/s.m ³ .Pa) | Altura efetiva do recheio (m) |
|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| 40% | 1,36 | 8,6829 E-05 | 10,7 |
| 50% | 1,21 | 9.1411 E-05 | 12,7 |
| 60% | 1,11 | 9,4947 E-05 | 14,63 |
| 70% | 1,02 | 9,8547 E-05 | 16,7 |

6. Conclusões e Sugestões

Os resultados obtidos na simulação do processo de tratamento de gás combustível se mostraram bastante próximos da realidade operacional do sistema. Dados como diâmetro da torre e altura efetiva da torre recheada utilizando Anel de Pall de plástico de 2.0 in poderão ser comparados sem grande faixa de erro com a atual planta em operação.

6.1. Conclusões

Baseado nos resultados apresentados neste trabalho pode-se concluir que:

- O modelo empírico de transferência de massa global, proposto pela NORTON, descreve satisfatoriamente o processo de absorção dentro das condições estabelecidas.

A ordem de transferência de massa do soluto da fase gasosa para a fase líquida está situada em 10^{-5} (mol/s.m³.Pa) para mais ou para menos. Para o ponto em que a velocidade de inundação é de 40% evidenciamos a maior taxa de transferência de soluto de um meio para outro, o que se mostra bastante coerente visto que a maior área de contato ocorre para esta vazão de inundação.

- Neste trabalho mostra-se que o resultado obtido aplicando a correlação generalizada de perda de carga, proposto por Eckert (1966), se mostra muito preciso para o cálculo do diâmetro de uma torre. O valor do diâmetro da torre de absorção em operação é de 1,37 m e o obtido na simulação foi de 1,36 m, o que caracteriza uma ótima correlação a ser utilizada para cálculo de torres recheadas operando com Anel de Pall de plástico de 2 in. Essa correlação apresentou um desvio de 0,8%.

- O valor da altura efetiva da torre em operação na REPLAN, de acordo com as informações adquiridas, é de 9,1 m. O valor calculado através do programa que simula uma torre absorvedora foi de 10,7 m. Portanto, para o cálculo da altura efetiva de uma torre recheada utilizando a equação proposta pela NORTON foi obtido um desvio de 17 %.

Este desvio deve ter ocorrido porque esta coluna de absorção passou por várias melhorias em seu sistema (REVAMP da DEA) e possivelmente a documentação utilizada para esta simulação deve estar superada. Vale salientar que algumas particularidades de processo não foram incluídas neste trabalho por motivos de sigilo da empresa. Uma dessas particularidades é a altura.

Contudo, sabe-se que na modificação da torre recheada, ocorreu uma elevação da coluna absorvedora e em sua estrutura o que explica o desvio obtido acima. Assim sendo, a expressão que calcula a altura efetiva da torre poderá ser utilizada como estimativa da ordem de grandeza do leito recheado, uma vez que a expressão relaciona as principais variáveis envolvidas no processo.

6.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Para complementar os estudos realizados sobre torres recheadas em processos de absorção gasosa de gases ácidos utilizando solução aquosa de dietanolamina (DEA 20 % em peso), são sugeridos os seguintes tópicos:

1. Realizar o mesmo estudo, porém utilizar outros tamanhos de recheio para o Anel de Pall de plástico (polipropileno).
2. Realizar um outro estudo considerando outros tipos de recheios que possam ser utilizados para este processo de absorção utilizando solução aquosa de dietanolaminas.
3. Determinar a velocidade de inundação utilizando o fator de SOUDERS-BROWN (C_{sbf}) proposto por Fair (1985), o qual é utilizado para o Anel de Pall de plástico de (2 in). Comparar os resultados obtidos pela equação de SOUDERS-BROWN com este trabalho.
4. Realizar um estudo similar, utilizando correlações que calculam o coeficiente global e individual de transferência de massa pelo lado da fase gasosa e compará-los com este.
5. Estudar a influência da queda de pressão em recheios randômicos no que diz respeito a hidrodinâmica utilizando gráficos fornecidos por fabricantes e comparar com os métodos sugeridos pela literatura. Exemplos de métodos a serem comparados são:
 - ❑ Método de Leva (1953)
 - ❑ Método de Prah1 (1969)

- Método de Niranjan (1983)
 - Método de Billet e Mackowiak (1984)
-
6. Obter o valor da retenção de líquido em torres recheadas, utilizando recheios randômicos, e comparar com os valores fornecidos pelos fabricantes.
 7. Realizar um estudo econômico do processo de absorção utilizando outros tipos de recheio verificando a influência do diâmetro e altura efetiva no custo do processo.

7. Referências Bibliográficas

- BILLET, R., MACROWIAK, J. Fette Seifen Anstrichmineral, 342-358 (1984).
- BOSCH, H., KUIPERS, J. A. M., VAN SWAAIJ, W. P. M., VERSTEEG, G. F. Mass Transfer with Complex Chemical Reactions: Simultaneous Absorption of H₂S e CO₂ in Solutions of Alkanolamines. Gas Separation & Purification, vol. 3, p. 75-84, 1989.
- BRAVO, J. L., FAIR, J. R. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Devel., vol. 21, p. 162-170, 1982.
- BRAVO, J. L., FAIR, J. R. Hydrocarbon Processing., vol. 64, p. 91, 1985.
- BUCHANAN, J. E., Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 6, p. 400, 1967.
- CALDAS, J. N., LACERDA, A. I. TORRES RECHADAS. JR Editora Técnica Ltda, vol. 01, RIO DE JANEIRO, 1988.
- CHANG, C. S., ROCHELLE, G. T. Mass Transfer Enhanced by Equilibrium Reactions. Ind. Eng. Chem. Fund, vol. 21, p. 379-385, 1982.
- CORNELISSE, R., BEENACKERS, A. A. C. M., VAN BECKUM, F. P. H., VAN SWAAIJ. Numerical Calculation of Simultaneous mass transfer of two Gases Accompanied by Complex Reversible Reactions. Chem. Engng. Sci., vol. 35, p. 1245-1260, 1980.
- CUSSLER, E. L. Diffusion – Mass Transfer in Fluid Systems. Cambridge, Cambridge University Press, 1984.
- DANCKWERTS, P. V. Significance of Liquid-Film Coefficients in Gas Absorption. Ind. Eng. Chem., vol. 43, p. 1460-1467, 1951.
- DeCOURSEY, W. J. Enhancement Factors for Gas Absorption with Reversible Reaction. Chem. Eng.. Sci., vol. 37, p. 1483-1489, 1982.
- DeCOURSEY, W. J., THRING, R. W. Effects of Unequal Diffusivities on Enhancement Factors for Reversible and Irreversible Reaction. Chem. Eng. Sci., vol. 44, p. 1715-1721, 1989.

- ECKERT, J. S. Chem. Eng. Progr, Jan. 59-67, 1966.
- EDGERTON, M. E., BYRNE, G. D., Ho. Numerical Calculation of the Absorption of two Gases with Reversible Chemical Reactions. Computers & Chemical Engineering, vol. 10, p. 551-556, 1986.
- ERGUN, S. Chem. Eng. Progress, vol. 48, p. 89, 1952.
- FAIR, J. R. Packed Column Technology. Curso Especial na Petrobras, 1985.
- HAKKA, L. E., SINGH, K. P., BATA, G. L., TESTARD, A. C., ANDREJCHYSHYN, W. M. Some Aspects of Diethanolamine degradation in Gas Sweetening. Gas Processing (Canadá), vol. 61, p. 32, 1968.
- HIGBIE, R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. American Institute of Chemical Engineers, vol. 31, p. 365-390, 1935.
- HIKITA, H., ASAI, S., ISHIKAWA, H. Simultaneous Absorption of two Gases Which React Between Themselves in a Liquid. Ind. Chem. Eng. Fund, vol. 16, p. 215-219, 1977.
- HSU, C. S., KIM, C. J. Diethanolamine Degradation under Gas Treating Conditions. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev, vol. 24, p. 630-635, 1985.
- HUANG, C. J., KUO, C. H. Mathematical Models for Mass Transfer Accompanied by Reversible Chemical Reaction, AIChE. J, vol. 11, p. 901-910, 1965.
- JHAVERI, A. S. Absorption of a gas into a Solution Containing two Reactants. Chem. Eng. Sci., vol. 24, p. 1738-1740, 1969.
- KLINZING, G. E., BYRNE, G. D., LEAF, G. K., MINKOFF, M. Chem. Engng. Sci., vol. 35, p. 1667, 1980.
- KOIKE, L., BARONE, J. S., GODINHO, O. E. S., ALEIXO, L. M., REIS, F. A. M. N-Formyldiethanolamine: A new artefact in diethanolamine solutions. Chemistry and Industry, vol. 17, p. 626-627, 1987.

- LEE, J., OTTO, F. D., MATHER, A. E. Solubility of Hydrogen Sulfide in Aqueous Diethanolamine Solutions at High Pressures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, vol. 18, p. 71-73, 1973.
- LEVA, M. *Tower Packings and Packed Tower Design*, U. S. Stoneware, Akron, Ohio USA 2nd ed. 1953.
- LINDNER, J. R., SCHUBER, C. N., KELLY, R. M. Influence of Hydrodynamics on Physical and Chemical Gas Absorption in Packed Columns. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 27, p. 636-642, 1988.
- LITTEL, R. J., FILMER, B., VERSTEEG, G. F., VAN SWAAIJ, W. P. M. Modelling of Simultaneous Absorption of H₂S e CO₂ in Alkanolamine Solutions: The Influence of Parallel and Consecutive Reversible Reactions and the Coupled Diffusion Ionic Species. *Chem. Engng. Sci.*, vol. 46, n^o 9, p. 2303-2313, 1991.
- LOBO, W. E. *Trans. AIChE*, vol. 41, p. 693-710, 1945.
- MEISEN, A., KENNARD, M. L. Gas Chromatography Technique for Analysing Partially Degraded Diethanolamine Solutions. *Journal of Chrom.*, vol. 267, p. 373-380, 1983.
- MEISEN, A., KENNARD, M. L. Mechanisms and Kinetics of Diethanolamines Degradation. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 24, p. 129-134, 1985.
- MOHUNTA, D. M., VAIDYANATHAN, A. S., LADDHA, G. S. *Ind. Eng. Chem.*, vol. 11, n. 3, p. 73, 1969.
- NIRANJAN, K. *Chem. Eng.*, vol. 90, p. 67, 1983.
- NORMAN, W. S. *Absorption Distillation and Cooling Towers*, New York, John Wiley, 1961.
- NORRIS, W. E., CHEGG, F. R. Investigation of a Girbotol Unit Charging Cracked Refinery Gases Containing Organic Acids. *Petroleum Refiner*, vol. 26, p. 730, 1947.
- OLANDER, D. R. Simultaneous Mass Transfer and Equilibrium Chemical Reaction. *AIChE. J.*, vol. 6, p. 233-239, 1960.

- ONDA, K., TAKEUCHI, H., OKUMOTO, Y., Chem. Eng. Japan., vol. 1, p. 56, 1968.
- ONDA, K., SADA, E., KOBAYASHI, T., FUJINE, M. Gas Absorption Accompanied with Complex Chemical Reactions – I. Reversible Chemical Reactions. Chem. Eng. Sci., vol. 25, p. 753-760, 1970a.
- ONDA, K., SADA, E., KOBAYASHI, T., FUJINE, M. Gas Absorption Accompanied by Complex Chemical Reactions – III. Parallel Chemical Reactions. Chem. Eng. Sci., vol. 25, p. 1023-1031, 1970b.
- ONDA, K., SADA, E., KOBAYASHI, T., FUJINE, M. Gas Absorption Accompanied with Complex Chemical Reactions – II. Consecutive Chemical Reactions. Chem. Eng. Sci., vol. 25, p. 761-768, 1970c.
- ONDA, K., SADA, E., KOBAYASHI, T., FUJINE, M. Gas Absorption Accompanied by Complex Chemical Reactions – IV. Unsteady State, Chem. Eng. Sci., vol. 27, p. 247-255, 1972.
- PETROBRAS S. A. Editado pelo Serviço de Comunicação Institucional. Dezembro, 1997.
- PIMENTEL, C. Estudo Químico da Unidade de Tratamento de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) e Gás Combustível (GC) e Tentativas de Síntese da Pirazinamida. Tese de Mestrado. IQ/UNICAMP, Campinas-SP, 1988.
- PERRY, R. H., PIGFORD, R. L. Kinetics of Gas-Liquid Reactions. Simultaneous Absorption and Chemical Reaction. Ind. Eng. Chem, vol. 45, p. 1247-1253, 1953.
- POLDERMAN, L. D., STEELE, A. B. Why diethanolamine Breaks down in Gas Treating Service. Oil and Gas Journal, vol. 54, p. 206-214, 1956.
- PONTER, A. B., Au-YEUNG, P. H. “Estimating Liquid Film Mass Transfer Coefficients in Randomly Packed Columns”. In Handbook of Heat and Mass Transfer, Texas, 1986.
- PORTER, K. E., CANTWELL, A. D. C., McDERMOTT. Absorption and Desorption Accompanied by a Reversible Reaction. AIChE J, vol. 17, p. 536-541, 1971.
- PRAHL, W. H. CE, August. 11, 1969.

- PRAHL, W. H. CE, November. 2, 1970.
- RAMANCHANDRAN, P. A., SHARMA, M. M. Simultaneous Absorption of two Gases. Trans. Inst. Chem. Eng., vol. 49, p. 253-280, 1971.
- RINKER, E. B., ASHOUR, S. S., SANDALL, O .C. Kinetics and Modeling of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Solutions of Diethanolamine. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 35, p. 1107-1114, 1996.
- ROPER, G. H., HATCH, T. I., PIGFORD, R. L. Theory of Absorption and Reaction of two Gases in a Liquid. Ind. Eng. Chem. Fund., vol. 1, p. 144-152, 1962.
- SECOR, R. M., BEUTLER, J. A. Penetration Theory for Diffusion Accompanied by a Reversible Chemical Reaction with Generalized Kinetics. AIChE J, vol. 13, p. 365-373, 1967.
- SHERWOOD, T. K. IEC., vol. 30, p. 765, 1938.
- SHERWOOD, T. K., HOLLOWAY, F. A. L. Performance of Packed tower – Experimental Studies of Absorption and Desorption. Transaction of the American Institute of Chemical Engineering, vol. 36, p. 39-70, 1940.
- SHULMAN, H. L. AIChE J., vol. 1, p. 247,253,259, 1955.
- SHULMAN, H. L. AIChE J., vol. 3, p. 157, 1957.
- SHULMAN, H. L. AIChE J., vol. 5, p. 280, 1959.
- SHULMAN, H. L. AIChE J., vol. 6, p. 175,469, 1960.
- SHULMAN, H. L. AIChE J., vol. 9, p. 479, 1963.
- SHULMAN, H. L. AIChE J., vol. 13, p. 1137, 1967.
- SHULMAN, H. L. AIChE J., vol. 17, p. 631, 1971.
- SMITH, R. F., YOUNGER, A. H. Tips on DEA treating. Hydroc. Proc, vol. 51, p. 98-101, 1972.

- TREYBAL, R. E. Mass Transfer Operations, 3th Ed. McGraw Hill Chemical Engineering Series, New York, 1980.
- VAN SWAAIJ, W. P. M., VERSTEEG, G. F. Mass Transfer Accompanied with Complex Reversible Chemical Reaction in gas-liquid Systems: An Overview. Chemical Engineering Science, vol. 47, p. 3181-3195, 1992.
- VERSTEEG, G. F., KUIPERS, J. A. M., VAN BECKUM, F. P. H., VAN SWAAIJ. Mass Transfer with Complex Reversible Chemical Reactions – I. Single Reversible Chemical Reactions. Chem. Eng. Sci., vol. 44, p. 2295-2310, 1989
- VERSTEEG, G. F., OYEVAAR, M. H. The Reaction between CO₂ and Diethanolamine at 298K. Chem. Eng. Sci., vol. 44, p. 1264-1268, 1989.
- WALKER, N. Principles of Chemical Engineering, McGraw-Hill, 1937.
- WEILAND, R., CHAKRAVARTY, T., MATHER, A. Solubility of Carbon Dioxide and Hydrogen Sulfide in Aqueous Alkanolamines. Ind. Eng. Chem. Res., vol. 32, p. 1419-1430, 1993.
- WHITMAN, W. G. Preliminary experimental confirmation of the two-film theory of gas absorption. Chem & Met. Eng., vol. 29, p. 146-148, 1923.
- WINKELMAN, J. G. M., BRODSKY, S. J., BEENACKERS, A. A. C. M. Effects of Unequal Diffusivities on Enhancement Factors for Reversible Reactions: Numerical Solutions and Comparison with DeCoursey's Method. Chem. Eng. Sci., vol. 47, p. 485-489, 1992.
- ZARYCKZI, R., LEDAKOWICZ, S., STARZAK, M. Simultaneous Absorption of two Gases Reacting between Themselves in a Liquid. Chem. Eng. Sci., vol. 36, p. 113-121, 1981.

APÊNDICE A: Tabelas das Constantes dos Recheios

Os dados das Tabelas A.5 até A.14 foram fornecidos pela empresa Açoplast

Tabela A.1: Fator para Conversão do C_{SBf} (Caldas, 1988).

| Tamanho mm (in) | Pall Metálico | Raschig Metálico | Raschig Cerâmico | Intalox Cerâmica | Berl Cerâmica |
|-----------------|---------------|------------------|------------------|------------------|---------------|
| 50 (2,0) | 1 | 0,79 | 0,78 | 0,89 | 0,84 |
| 38 (1,5) | 0,91 | 0,71 | 0,65 | 0,75 | 0,7 |
| 25 (1,0) | 0,7 | 0,66 | 0,5 | 0,6 | 0,54 |
| 13 (0,5) | 0,65 | 0,55 | 0,37 | 0,4 | 0,37 |

Tabela A.2: Sistemas testados pela correlação da Norton e as respectivas constantes C_1 do sistema (Caldas, 1988).

| Nº do sistema | Componente Absorvido | Solvente (%) | Relação (Solutos / Reagente) | C_1 ($\times 10^3$) |
|---------------|----------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------|
| 1 | CO ₂ | NaOH (4%) | CO ₂ /Na=0,125 | 1,64 |
| 2 | CO ₂ | KOH (4%) | CO ₂ /K=0,125 | 2,21 |
| 3 | CO ₂ | MEA (17%) | CO ₂ /MEA=0,3 | 5,24 |
| 4 | CO ₂ | H ₂ O | ----- | 0,05 |
| 5 | Cl ₂ | H ₂ O | ----- | 0,17 |
| 6 | H ₂ S | NaOH (4%) | S/Na=0,25 | 3,28 |
| 7 | H ₂ S | MEA (17%) | S/MEA=0,3 | 5,75 |
| 8 | H ₂ S | H ₂ O | ----- | 0,29 |
| 9 | H ₂ S | DEA | S/DEA=0,3 | 3,6 |
| 10 | SO ₂ | NaOH (30%) | S/Na=1 a 1,2 | 4,43 |
| 11 | Br | H ₂ O | ----- | 0,34 |
| 12 | O ₂ | H ₂ O | ----- | 0,001 |
| 13 | Benzeno | Óleo leve | ----- | 3,21 |
| 14 | Cl ₂ | NaOH (5%) | Cl/Na < 0,95 | 15,35 |
| 15 | HCl/HBr/HF | H ₂ O | ----- | 15,35 |
| 16 | HCHO/HCN | H ₂ O | ----- | 4,6 |
| 17 | NH ₃ | H ₂ O | ----- | 12,28 |

Tabela A.3: Constante de Caracterização do Recheio, C_2 , para uso na correlação da Norton (Caldas, 1988).

| Tamanho / Tipos | 1 (in) 25 (mm) | 1,5 (in) 40 (mm) | 2 (in) 50 (mm) | 3 (in) 70 (mm) |
|-----------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
| HY-PAK | 0,82 | 0,69 | 0,59 | 0,4 |
| Ane Pall (P) | 0,64 | 0,59 | 0,51 | 0,35 |
| Ane Pall (M) | 0,8 | 0,69 | 0,59 | 0,4 |
| S. Intalox (C) | 0,85 | --- | 0,56 | --- |
| S. Intalox (P) | 0,8 | --- | 0,53 | --- |
| IMPT | 1 | 0,83 | 0,7 | 0,55 |

Tabela A.4: Valores de C_D para uso na correlação do cálculo da perda de Carga (Caldas, 1988).

| Dimensões / Recheios | mm (in) | 13 (1/2) | 16 (3/8) | 19 (3/4) | 25 (1) | 38 (1.1/2) | 50 (2) | 76 (3) |
|---------------------------|------------|-------------|-------------|-------------|-----------|---------------|-----------|-----------|
| Anel Pall | Plástico | | 207 | | 105,2 | 61,8 | 47,5 | 23,9 |
| | Metálico | | 133,4 | | 95,5 | 56,6 | 36,5 | |
| | HY-PAK | | | | 88,1 | | 28,7 | 26,6 |
| Anel de Raschig | Cerâmico | 909 | | 457 | 301 | 181,8 | 135,6 | |
| | Metálico | 688 | | 425 | 304 | 172,9 | 133,5 | |
| Sela de Berl | Cerâmico | 508 | | 295 | 184 | | | |
| Sela Intalox | Cerâmico | 399 | | 256 | 241,5 | 96,2 | 71,3 | 40,6 |
| | Plástico | | | | | | 56,5 | 30,1 |
| Sela Super Intalox | Cerâmica | | | | 123 | | 63,3 | |
| | Plástica | | | | 79,5 | | 53,5 | 30,1 |

Tabela A.5: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Selas Intalox de Cerâmica

| Dimensões (in) | ¼ | 3/8 | ½ | ¾ | 1.0 | 1.1/4 | 1.1/2 | 2.0 |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|-------|-----|
| Packing Factor | 725 | 330 | 200 | 145 | 98 | 52 | 40 | 22 |

Tabela A.6: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Selas Berl de Cerâmica

| | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-------|-----|
| Dimensões (in) | ¼ | ½ | ¾ | 1.0 | 1.1/2 | 2.0 |
| Packing Factor | 900 | 240 | 170 | 110 | 65 | 45 |

Tabela A.7: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Anel Pall de Aço

| | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----|-------|-------|-----|-----|
| Dimensões (in) | 5/8 | 1.0 | 1.1/4 | 1.1/2 | 2.0 | 3.5 |
| Packing Factor | 70 | 48 | 33 | 28 | 20 | 16 |

Tabela A.8: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Selas Intalox Metálico

| | | | | |
|-----------------------|-----|-------|-----|-------|
| Dimensões (in) | 1.0 | 1.1/2 | 2.0 | 2.3/4 |
| Packing Factor | 41 | 25 | 16 | 13 |

Tabela A.9: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Anéis Raschig de Aço

| | | | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-------|-------|-----|-----|
| Dimensões (in) | 1/2 | 5/8 | ¾ | 1.0 | 1.1/4 | 1.1/2 | 2.0 | 3.0 |
| Packing Factor | 410 | 290 | 220 | 137 | 110 | 83 | 57 | 32 |

Tabela A.10: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Anéis Raschig Cerâmicos

| | | | | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-------|-------|-----|-----|
| Dimensões (in) | ¼ | 3/8 | ½ | 5/8 | ¾ | 1.0 | 1.1/4 | 1.1/2 | 2.0 | 3.0 |
| Packing Factor | 1600 | 1000 | 580 | 380 | 255 | 155 | 125 | 95 | 65 | 37 |

Tabela A.11: Constante de caracterização do recheio (C_F) para HY-PAK

| | | | |
|-----------------------|-----|-----|-----|
| Dimensões (in) | 1.0 | 2.0 | 3.0 |
| Packing Factor | 45 | 18 | 15 |

Tabela A.12: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Anel Pall de Plástico

| | | | | | |
|-----------------------|-----|-----|-------|-----|-----|
| Dimensões (in) | 5/8 | 1.0 | 1.1/2 | 2.0 | 3.5 |
| Packing Factor | 97 | 52 | 40 | 25 | 16 |

Tabela A.13: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Sela Super Intalox de Cerâmica

| | | |
|-----------------------|-----|-----|
| Dimensões (in) | 1.0 | 2.0 |
| Packing Factor | 60 | 30 |

Tabela A.14: Constante de caracterização do recheio (C_F) para Sela Super Intalox de Plástico

| | | | |
|-----------------------|-----|-----|-----|
| Dimensões (in) | 1.0 | 2.0 | 3.0 |
| Packing Factor | 33 | 21 | 16 |

APÊNDICE B: Pólos Petroquímicos, Esquema de Processamento de Refino de Petróleo, Esquema do Tratamento com DEA, Correlações, Diagramas e Curvas de Equilíbrio do Sistema H₂S - DEA

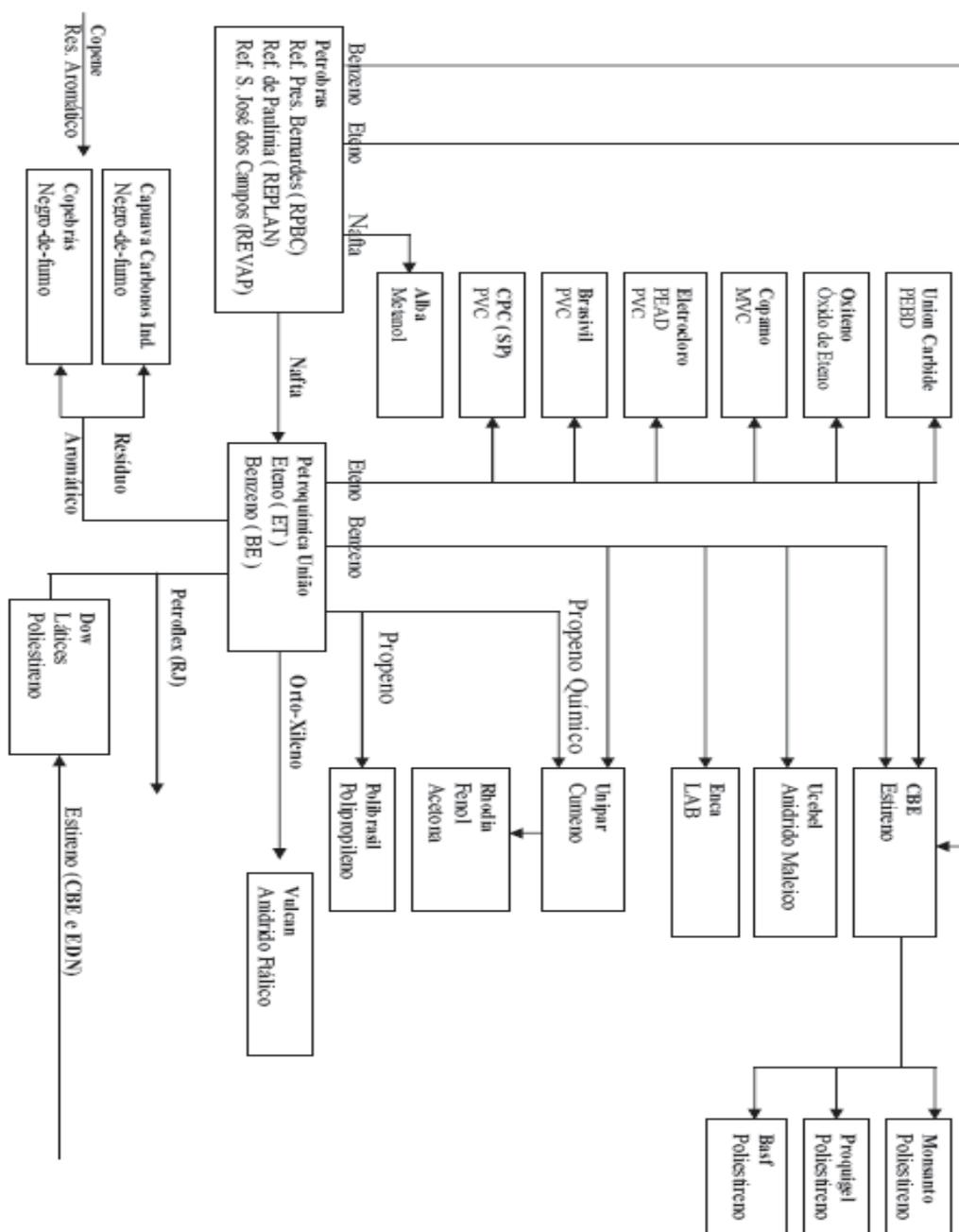


Figura A.1: Pólo Petroquímico de São Paulo

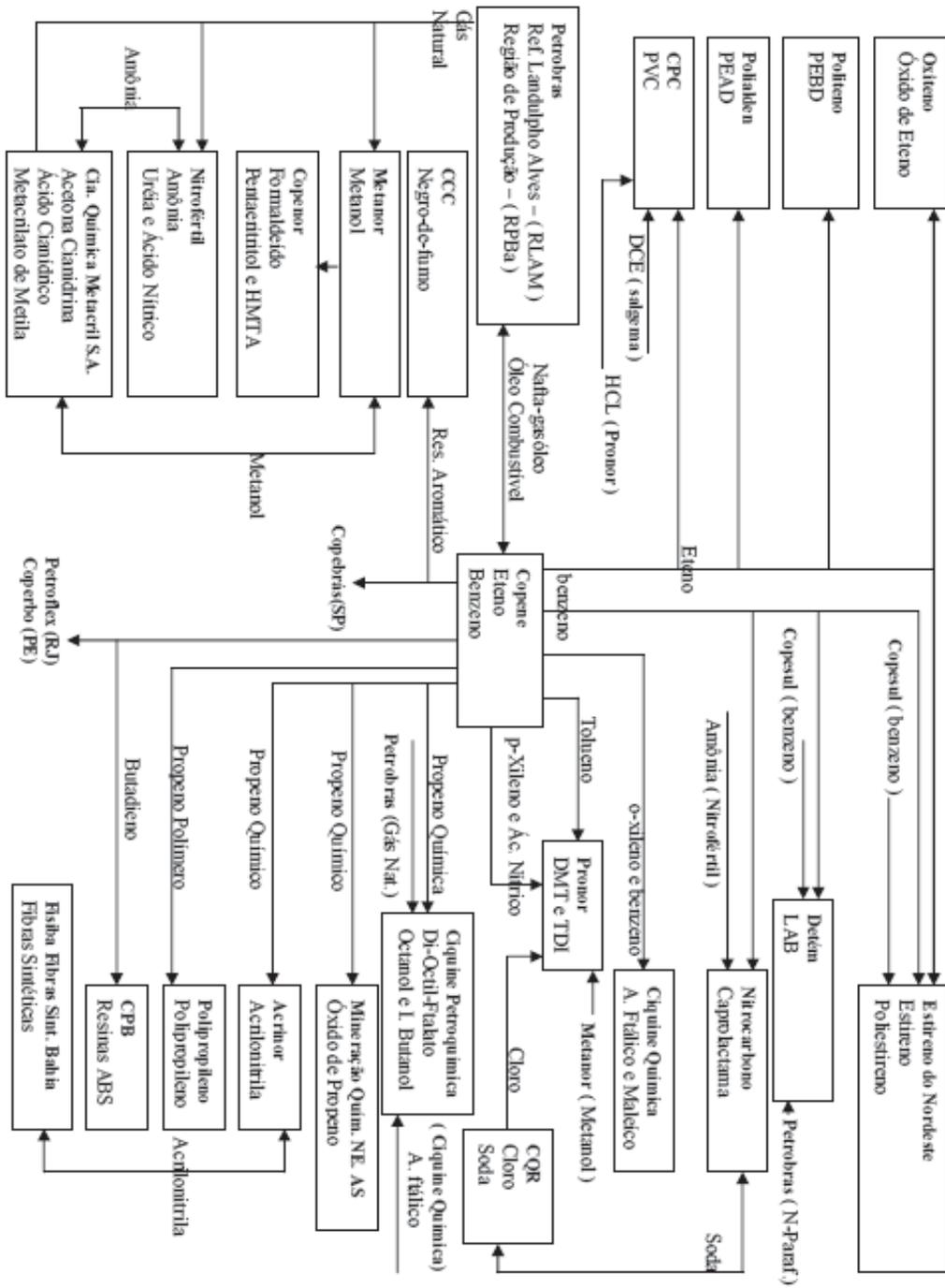


Figura A.2: Pólo Petroquímico do Nordeste

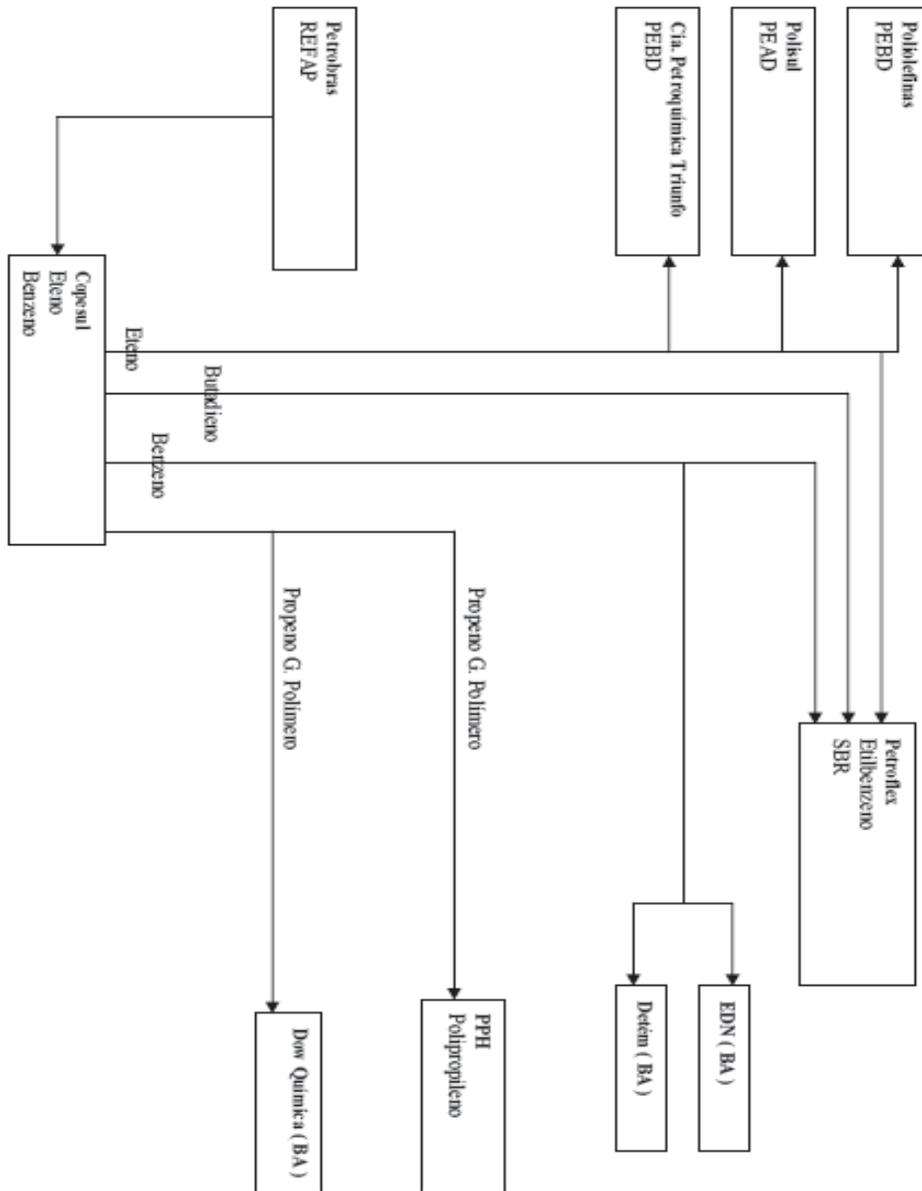


Figura A.3: Pólo Petroquímico do Sul

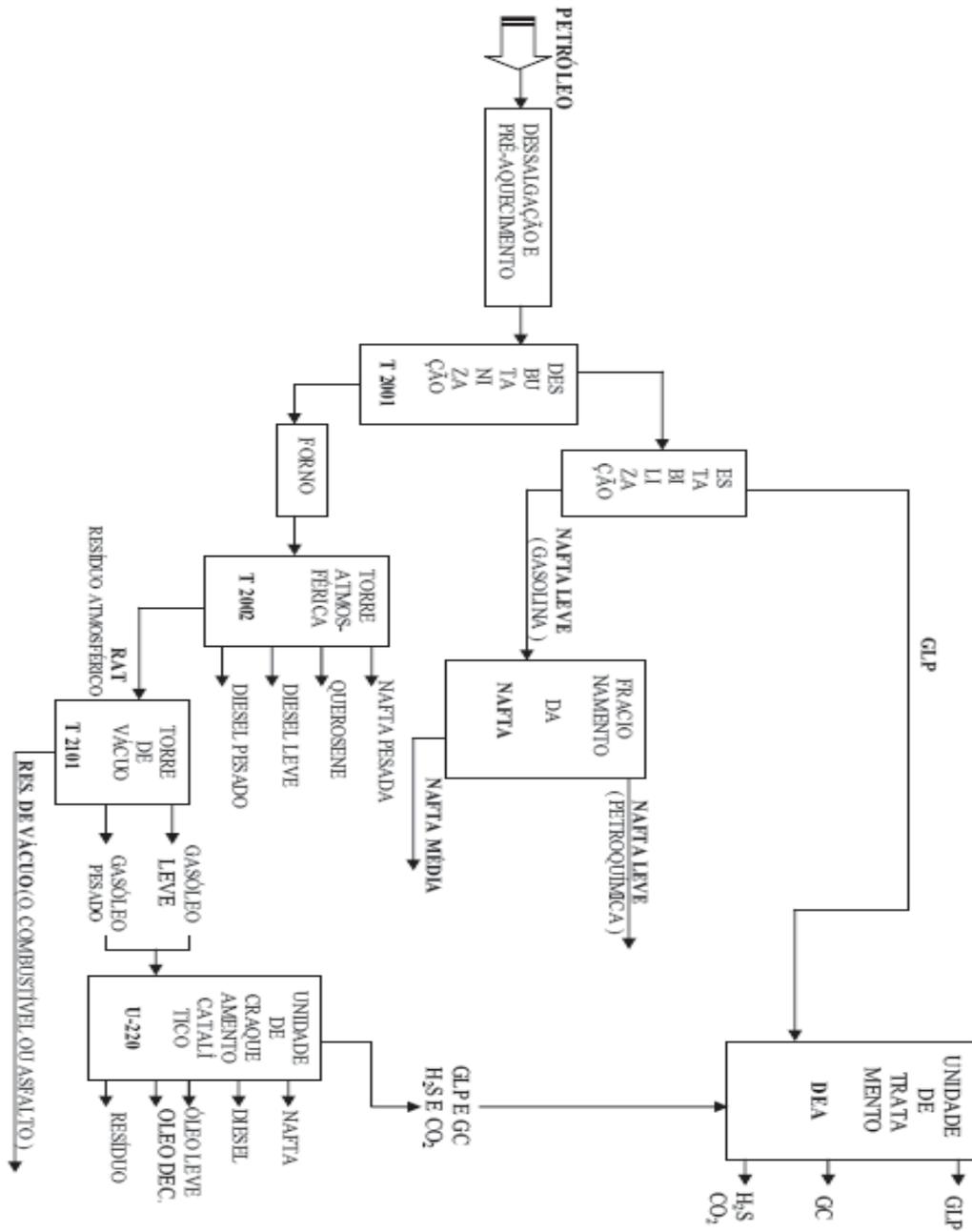


Figura A.4: Fluxograma Simplificado do Processamento de Refino de Petróleo

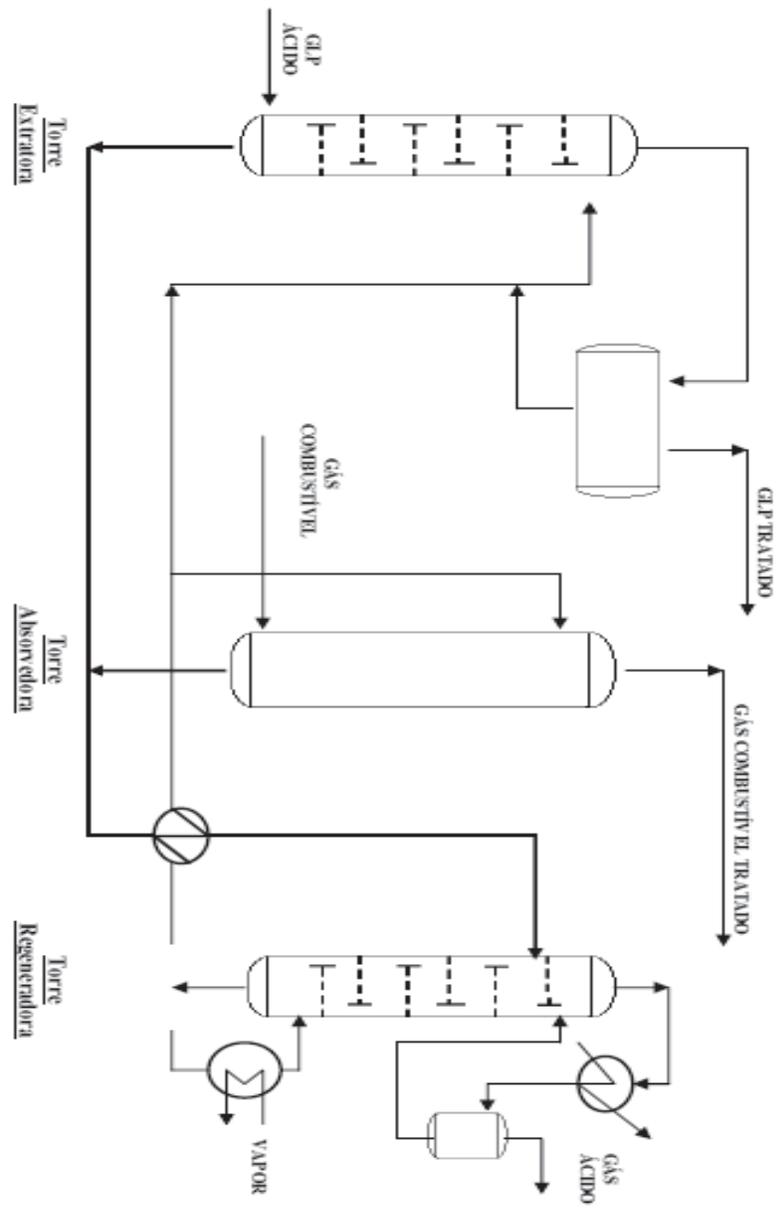


Figura A.5: Esquema do Tratamento com DEA

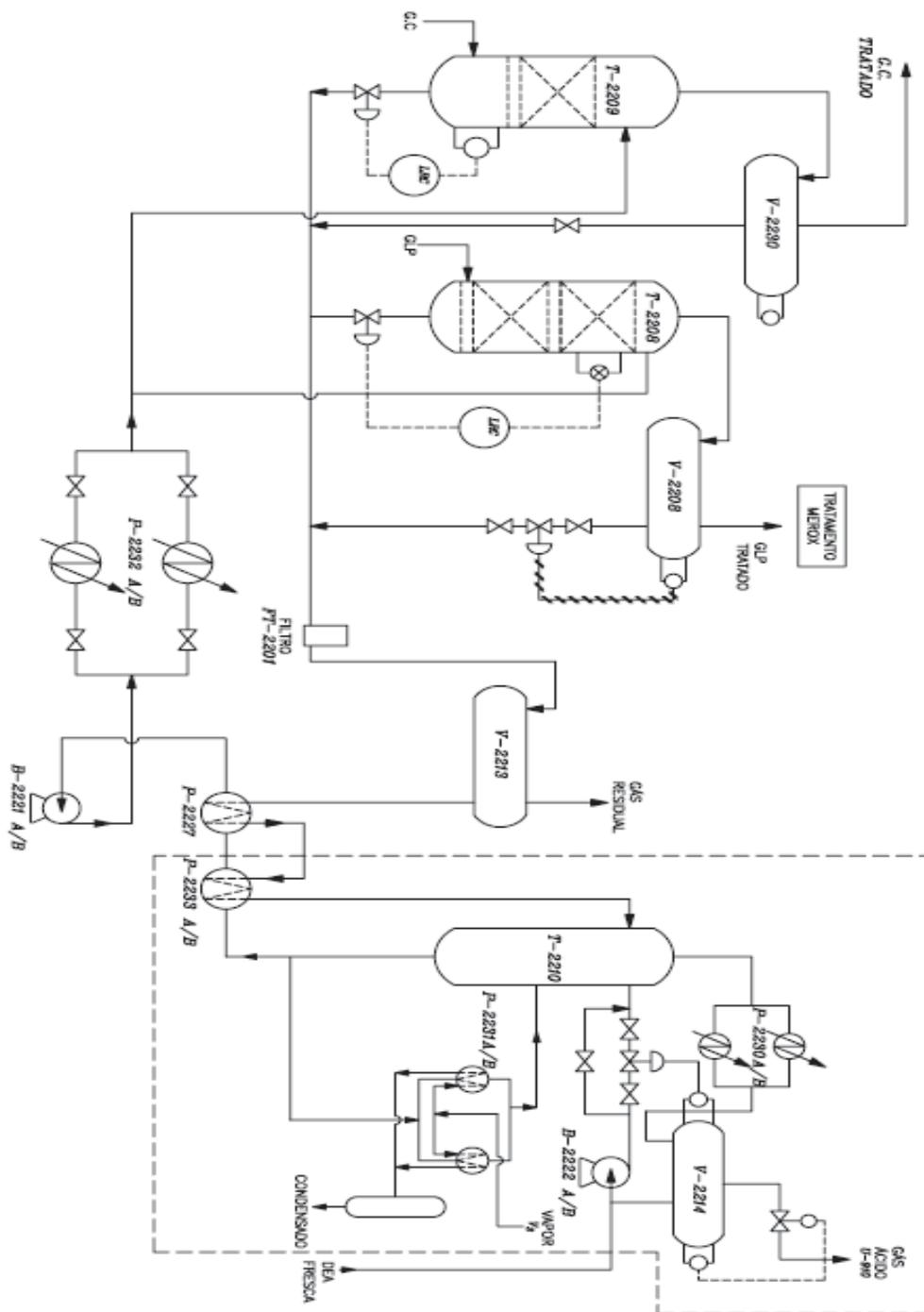


Figura A.6: Fluxograma Simplificado de Tratamiento DEA

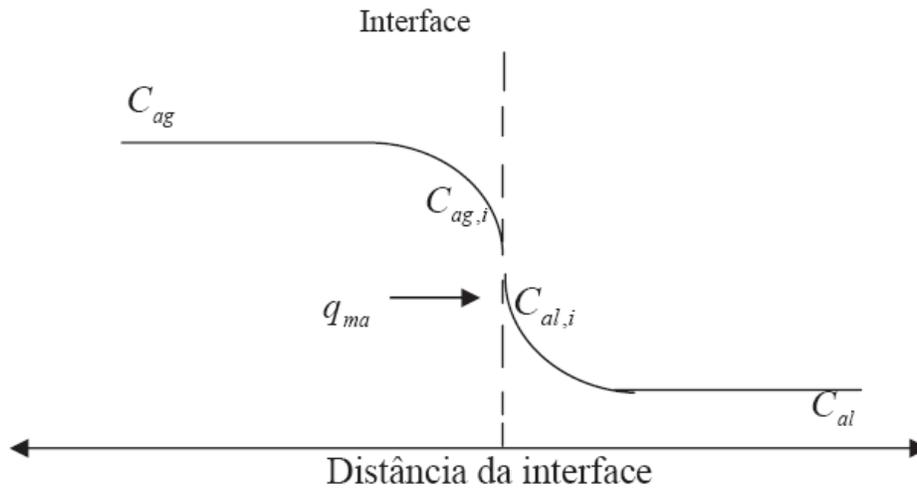


Figura A.7: Perfis de concentração nas duas fases adjacentes

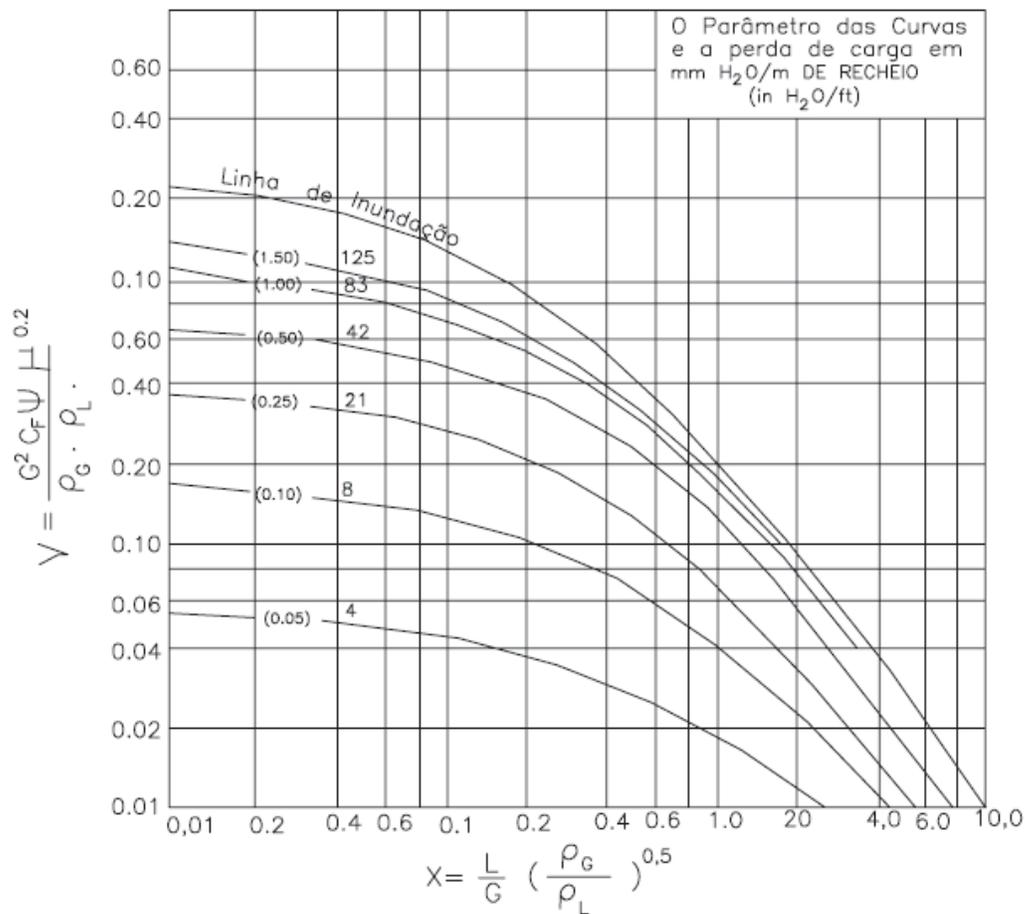


Figura A.8: Correlação Generalizada de Perda de Carga (Eckert, 1966)

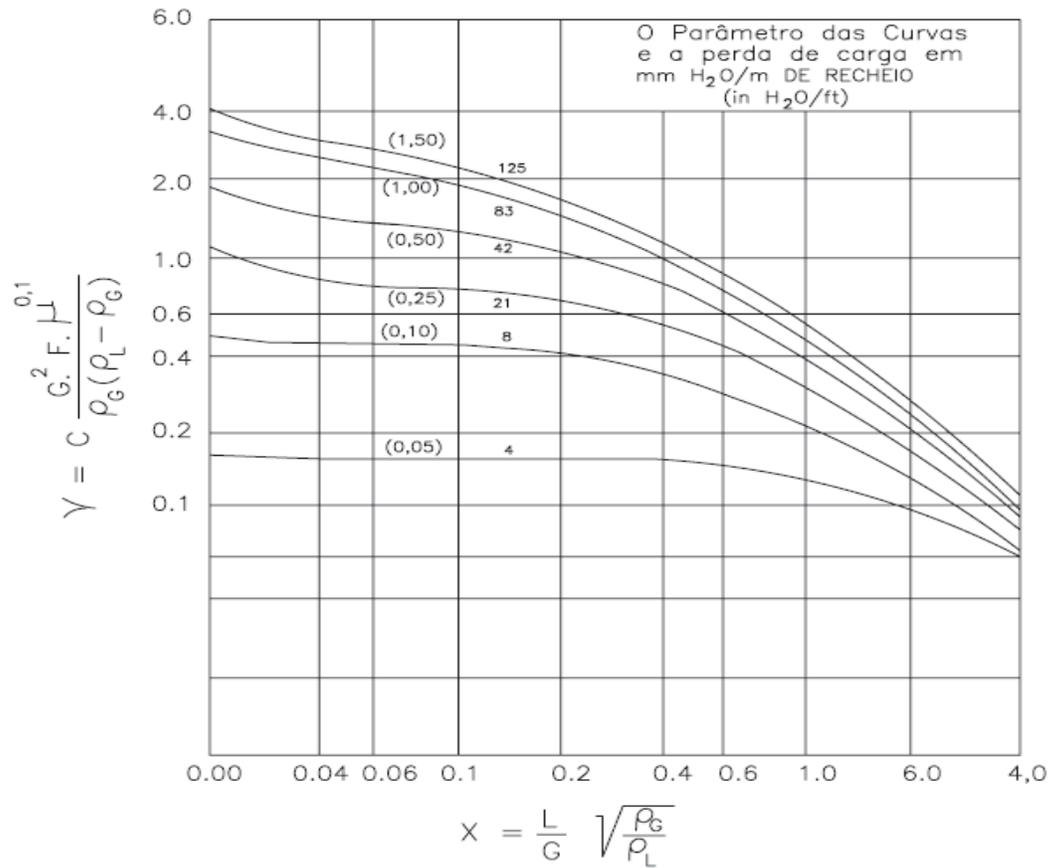


Figura A.9: Correlação Generalizada de Perda de Carga (NORTON, 1977)

Diagrama de equilíbrio proposto por Lee e Mather

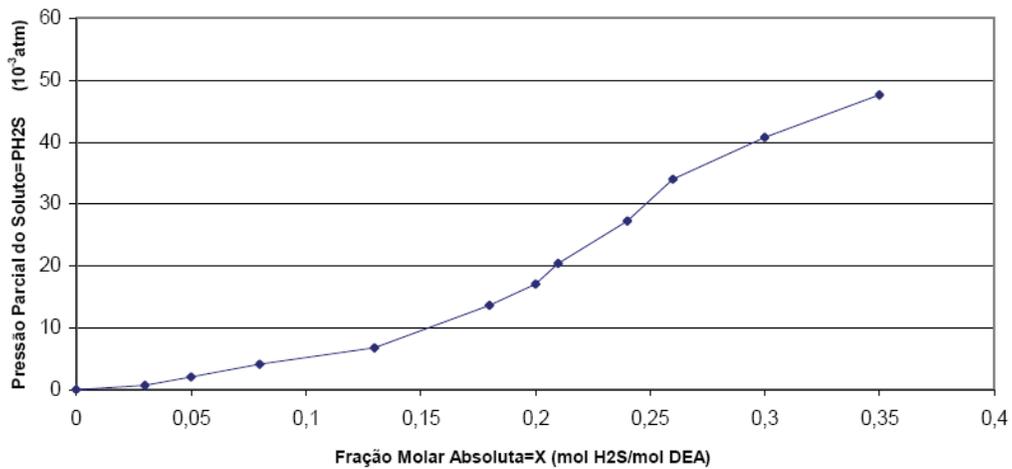


Figura A.10: Diagrama de Equilíbrio do sistema H₂S-DEA à 50 °C

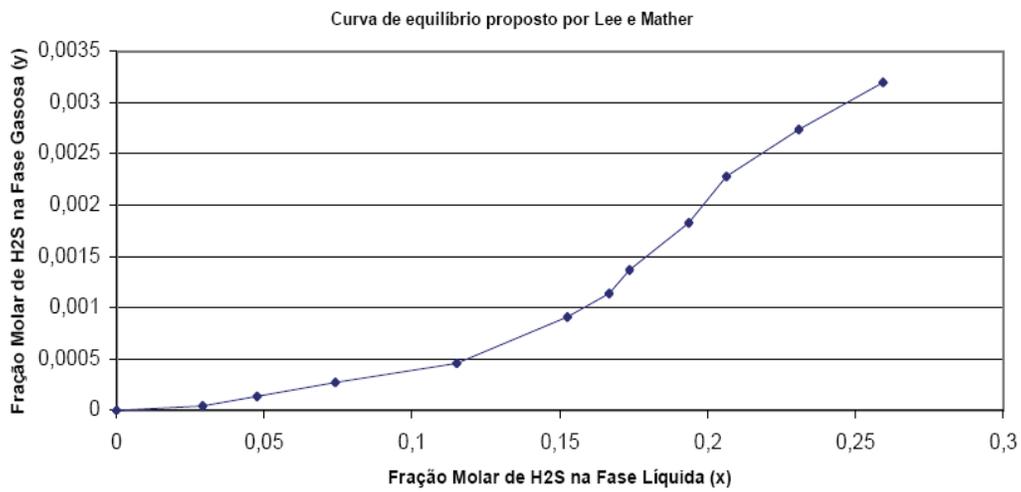


Figura A.11: Curva de Equilíbrio do Sistema H₂S-DEA à 50 °C

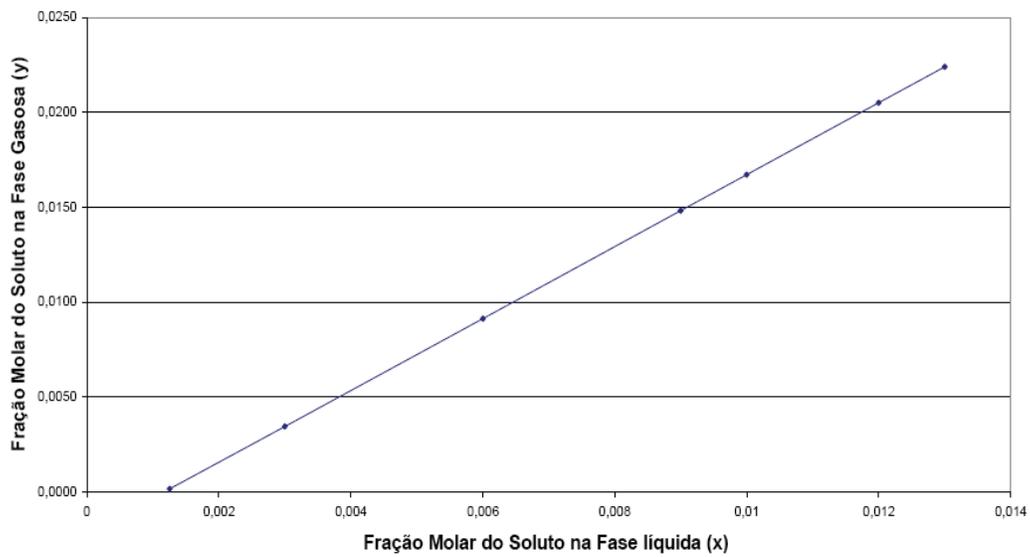
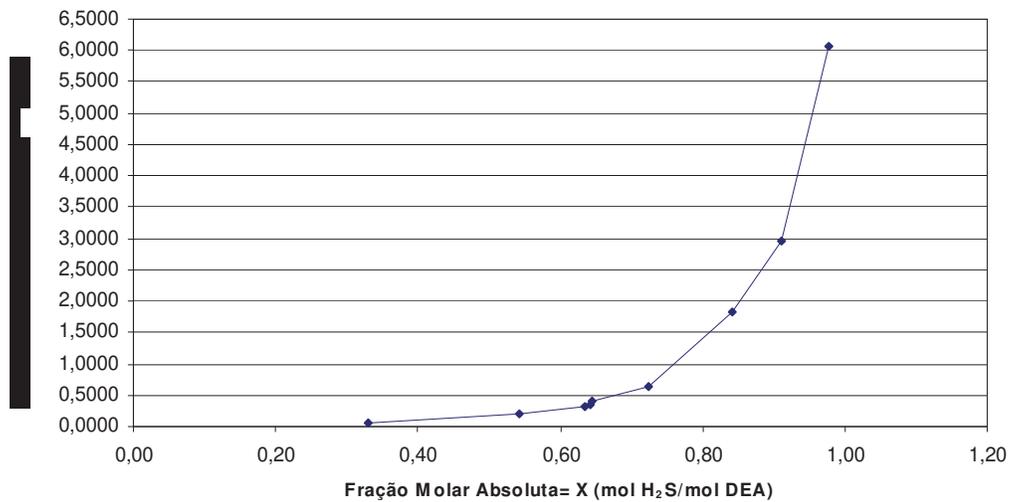
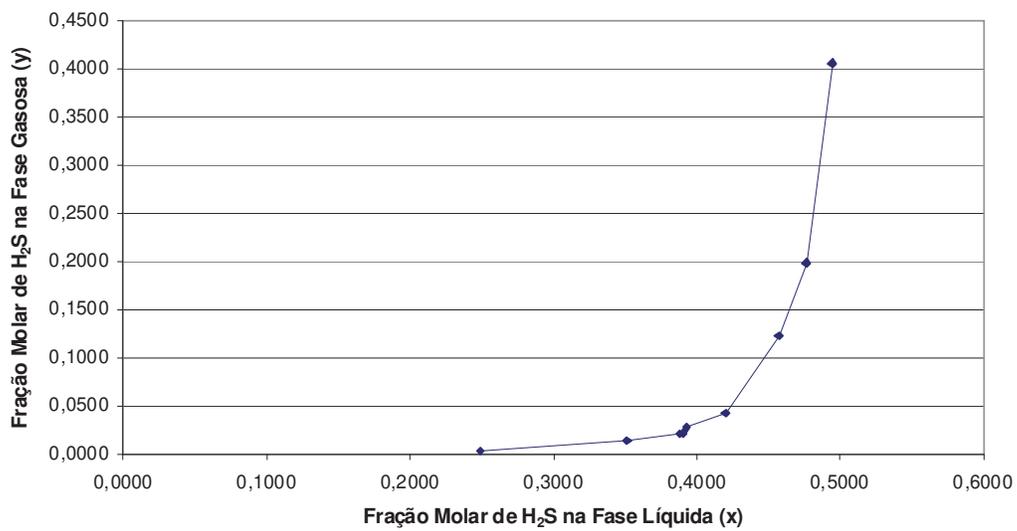


Figura A.12: Linha de Operação do Sistema H₂S-DEA

Diagrama de Equilíbrio proposto por Lee e Mather

Figura A.13: Diagrama de Equilíbrio do Sistema H₂S-DEA à 50 oC

Curva de Equilíbrio proposto por Lee e Mather

Figura A.14: Curva de Equilíbrio do Sistema H₂S-DEA à 50 oC

APÊNDICE C: Simulação Utilizando a Ferramenta FORTRAN

Programa utilizado para a obtenção do diâmetro, coeficiente global de transferência de massa, perda de carga e altura efetiva de uma torre recheada em processo de absorção.

```

c      Programa Para Torres Recheadas de Absorção
      Program Torres Recheadas
      dimension CC(20), MAT(10,10), MCD(10,10), MCC(10,10)
      real L
      real MAT, MCD, MCC
      open(unit=9,file="pack1.txt")
      open(unit=11,file="perdacarga1.txt")
      open(unit=13,file="pack2.txt")
      open(unit=15,file="perdacarga2.txt")
      open(unit=17,file="pack3.txt")
      open(unit=19,file="perdacarga3.txt")
      open(unit=21,file="pack4.txt")
      open(unit=23,file="perdacarga4.txt")
      open(unit=25,file="pack5.txt")
      open(unit=27,file="perdacarga5.txt")
      open(unit=29,file="pack6.txt")
      open(unit=31,file="perdacarga6.txt")
      open(unit=33,file="pack7.txt")
      open(unit=35,file="perdacarga7.txt")
      open(unit=37,file="pack8.txt")
      open(unit=39,file="perdacarga8.txt")
      open(unit=49,file="CC.txt")
      open(unit=51,file="MCC4.txt")
      open(unit=53,file="MCC7.txt")
      open(unit=55,file="MCC8.txt")
      open(unit=57,file="MCC3.txt")
      open(unit=61,file="MCC1.txt")
c      open(unit=70,file="entrada.txt")
c
      do 77 i=1,8
      read(9,*) MAT(1,i)
77      continue
      do 12 i=1,8
      read(11,*) MCD(1,i)
12      continue
c
      do 14 i=1,6
      read(13,*) MAT(2,i)
14      continue

```

```

do 16 i=1,6
  read(15,*) MCD(2,i)
16  continue
c
do 18 i=1,5
  read(17,*) MAT(3,i)
18  continue
do 78 i=1,5
  read(19,*) MCD(3,i)
78  continue
c
do 22 i=1,4
  read(21,*) MAT(4,i)
22  continue
do 24 i=1,4
  read(23,*) MCD(4,i)
24  continue
c
do 26 i=1,8
  read(25,*) MAT(5,i)
26  continue
do 28 i=1,8
  read(27,*) MCD(5,i)
28  continue
c
do 30 i=1,10
  read(29,*) MAT(6,i)
30  continue
do 32 i=1,10
  read(31,*) MCD(6,i)
32  continue
c
do 34 i=1,3
  read(33,*) MAT(7,i)
34  continue
do 36 i=1,3
  read(35,*) MCD(7,i)
36  continue
c
do 38 i=1,5
  read(37,*) MAT(8,i)
38  continue
do 40 i=1,5
  read(39,*) MCD(8,i)
40  continue
c
20  print *, " CHR$(12) "
    print *, " Programa para Avaliar Torres de Absorção "
    print *, " "

```

```

print *, " Programa Desenvolvido para Tese de Mestradao por JCM"
print *, " Unicamp-LDPSP-Jean/Lisboa"
print *, " "
print *, " "
print *, " "
10 print *, " Digite a Opção do Sistema de Unidades "
print *, " "
print *, " 1-Sistema Inglês Não Disponível"
print *, " 2-Sistema Internacional "

c
Kcont=1
c
read(70,*) O,G,L,D1,D2,V
read(5,*) O
if((O.ne.1.).and.(O.ne.2.)) goto 20
print *, " Entre com as Seguintes Quantidades "
print *, " "
print *, " "
  if(O.gt.1.) goto 360
print *, " Vazão de Gás Combustível(G.C), Lb/hr...="
read(5,*) G
GG=G
FGG=1
print *, " Vazão de Líquido(DEA), Lb/hr...="
read(5,*) L
230 print *, " A Densidade do Gás é Conhecida? 1-Sim 2-Não "
read (5,*) KDEN
  if((KDEN.ne.1).and.(KDEN.ne.2)) goto 230
  if(KDEN.eq.2) goto 280
print *, " Densidade do Gás, Lb/CU.FT...="
read(5,*) D1
280 print *, " Densidade do Líquido, Lb/CU.FT...="
read(5,*) D2
FATY=2.783E+08
print *, " Viscosidade do Líquido, CP...="
FI=62.3/D2
read(5,*) V
  if(KDEN.eq.2) goto 510
goto 560
360 print *, " Vazão de Gás Combustíve(G.C), Kg/s...="
read(5,*) G
GG=G
FGG=7935.8
print *, " Vazão de Líquido(DEA), Kg/s...="
read(*,*) L
print *, " Densidade do Gás, Kg/m3...="
read(5,*) D1
KDEN=1
print *, " Densidade do Líquido, Kg/m3...="
read(5,*) D2

```

```

FI=1000/D2
FATY=1
print *, " Viscosidade do Líquido, Kg/m.s...="
read(5,*) V
goto 560
510 print *, " Pressão do Sistema(atm)...="
read(5,*) ATM
print *, " Temperatura do Sistema (oC)...="
read(5,*) TCEL
TR=(TCEL+273)*1.8
if(KDEN.eq.1) goto 560
print *, " Digite o Peso Molecular Médio do Gás para Estimar a
+   Densidade"
print *, " PMG...="
read(5,*) PMG
D1=ATM*1.36906*PMG/TR
560 print *, " CHR$(12) "
print *, " ***Tabela para Escolher o Tipo de Recheio*** "
print *, " "
print *, " 1----- Selas Intalox de Cerâmica "
print *, " 2----- Selas de Berl de Cerâmica "
print *, " 3----- Anéis Pall de Aço "
print *, " 4----- Intalox Metálico (IMPT) "
print *, " 5----- Anéis Rasching de Aço "
print *, " 6----- Anéis Rasching Cerâmico "
print *, " 7----- HY-PAK "
print *, " 8----- Anéis Pall de Plástico "
print *, " 9----- Selas super Intalox Cerâmica "
print *, " 10----- Selas super Intalox de Plástico "
print *, " "
print *, " Digite o Código do Recheio Escolhido...="
read(5,*) KTIP
if(KTIP.gt.10) goto 560
690 print *, " CHR$(12) "
if(KTIP.gt.1) goto 820
print *, "Tamanhos Nominais Dispon. para Selas Intalox Cerâmicas"
print *, " "
print *, " 1.....1/4(in) "
print *, " 2.....3/8(in) "
print *, " 3.....1/2(in) "
print *, " 4.....3/4(in) "
print *, " 5.....1.0(in) "
print *, " 6.....1.1/4(in) "
print *, " 7.....1.1/2(in) "
print *, " 8.....2.0(in) "
print *, " "
print *, " Digite o Código do tamanho do Recheio...="
read(5,*) KTAM
if(KTAM.gt.8) goto 690

```

```

c
    goto 1720
820  if(KTIP.gt.2) goto 940
c
830  print *, "Tamanhos Nominais Dispon. para Selas Berl Cerâmicas"
    print *, " "
    print *, " 1.....1/4(in) "
    print *, " 2.....1/2(in) "
    print *, " 3.....3/4(in) "
    print *, " 4.....1.0(in) "
    print *, " 5.....1.5(in) "
    print *, " 6.....2.0(in) "
    print *, " "
    print *, " Digite o Código do Tamanho do Recheio...="
    read(5,*) KTAM
    if(KTAM.gt.6) goto 830
c
    goto 1720
940  if(KTIP.gt.3) goto 1050
c
950  print *, "Tamanhos Nominais Dispon.para Anéis Pall de Aço..."
    print *, " "
    print *, " 1.....5/8(in) "
    print *, " 2.....1.0(in) "
    print *, " 3.....1.5(in) "
    print *, " 4.....2.0(in) "
    print *, " 5.....3.5(in) "
    print *, " "
    print *, " Digite o Código do Tamanho do Recheio...="
    read(5,*) KTAM
    if(KTAM.gt.5) goto 950
c
    goto 1720
1050 if(KTIP.gt.4) goto 1160
c
1060 print *, "Tamanhos Nominais Dispon.para Intalox Metálico(IMTP).. "
    print *, " "
    print *, " 1.....1.0(in) "
    print *, " 2.....1.1/2(in) "
    print *, " 3.....2.0(in) "
    print *, " 4.....2.3/4(in) "
    print *, " Digite o Código do Tamanho do Recheio...="
    read(5,*) KTAM
    if(KTAM.gt.4) goto 1060
c
    goto 1720
1160 if(KTIP.gt.5) goto 1270
c
1170 print *, "Tamanhos Nominais Dispon.para Anéis Raschig de Aço.."

```

```

print *, " "
  print *, " 1.....1/2(in) "
  print *, " 2.....5/8(in) "
  print *, " 3.....3/4(in) "
  print *, " 4.....1.0(in) "
  print *, " 5.....1.25(in) "
  print *, " 6.....1.5(in) "
  print *, " 7.....2.0(in) "
  print *, " 8.....3.0(in) "
  print *, " Digite o Código do Tamanho do Recheio...="
  read(5,*) KTAM
  if(KTAM.gt.8) goto 1170
c
  goto 1720
1270 if(KTIP.gt.6) goto 1380
c
1280 print *, "Tamanhos Nominais Dispon.para Anéis Raschig Cerâmico.."
  print *, " "
  print *, " 1.....1/4(in) "
  print *, " 2.....3/8(in) "
  print *, " 3.....1/2(in) "
  print *, " 4.....5/8(in) "
  print *, " 5.....3/4(in) "
  print *, " 6.....1.0(in) "
  print *, " 7.....1.25(in) "
  print *, " 8.....1.5(in) "
  print *, " 9.....2.0(in) "
  print *, " 10.....3.0(in) "
  print *, " Digite o Código do Tamanho do Recheio...="
  read(5,*) KTAM
  if(KTAM.gt.10) goto 1280
c
  goto 1720
1380 if(KTIP.gt.7) goto 1460
c
1390 print *, "Tamanhos Nominais Dispon.para HY-PAK.."
  print *, " "
  print *, " 1.....1.0(in) "
  print *, " 2.....2.0(in) "
  print *, " 3.....3.0(in) "
  print *, " Digite o Código do Tamanho do Recheio...="
  read(5,*) KTAM
  if(KTAM.gt.3) goto 1390
c
  goto 1720
1460 if(KTIP.gt.8) goto 1560
c
c
1470 print *, "Tamanhos Nominais Dispon.p/ Anell de Pall de Plástico."

```

```

print *, " "
  print *, " 1.....5/8(in) "
  print *, " 2.....1.0(in) "
  print *, " 3.....1.5(in) "
  print *, " 4.....2.0(in) "
  print *, " 5.....3.5(in) "
  print *, " Digite o Código do Tamanho do Recheio...="
read(5,*) KTAM
  if(KTAM.gt.5) goto 1470
c
  goto 1720
1560 if(KTIP.gt.9) goto 1640
c
1570 print *, "Tamanhos Nominais Dispon. Sela Super Intalox Cerâmica."
  print *, " "
  print *, " 1.....1.0(in) "
  print *, " 2.....2.0(in) "
  print *, " Digite o Código do Tamanho do Recheio...="
read(5,*) KTAM
  if(KTAM.gt.2) goto 1570
  MAT(9,1)=60.
  MAT(9,2)=30.
  MCD(9,1)=123.
  MCD(9,2)=63.3
  goto 1720
c
1640 print *, "Tamanhos Nominais Dispon. Sela Super Intalox Plástico."
  print *, " "
  print *, " 1.....1.0(in) "
  print *, " 2.....2.0(in) "
  print *, " 3.....3.0(in) "
  print *, " Digite o Código do Tamanho do Recheio...="
read(5,*) KTAM
  if(KTAM.gt.3) goto 1640
  MAT(10,1)=33.
  MAT(10,2)=21.
  MAT(10,3)=16.
  MCD(10,1)= 79.5
  MCD(10,2)=53.5
  MCD(10,3)=30.1
c
  print *, "CHR$(12) "
  goto 1720
1720 F=MAT(KTIP,KTAM)
  CD=MCD(KTIP,KTAM)
  if(J.eq.4) goto 1830
  if(I.eq.3) goto 1930
  if(O.eq.2) then
    T=2

```

```

endif
goto 1780
print *, " "
print *, " A Velocidade Mássica do Gás é Conhecida? 1-Sim 2-Não."
read(5,*) T
1780 X=L/G*SQRT(D1/D2)
goto 1880
if(T.eq.1) goto 2240
if(O.eq.2) then
PW=2
endif
goto 1830
print *, " "
print *, " O Diâmetro da Torre é Conhecido? 1-Sim 2-Não.."
read(5,*) PW
1830 if(PW.eq.1) goto 2240
if((PW.ne.2).and.(J.eq.4)) goto 2240
if((J.eq.4).and.(I.eq.2)) then
Y=Y*2.783E+08
else if(O.eq.2) then
Y=Y*2.783E+08
endif
O=1
if((J.eq.4).and.(I.eq.3)) then
Y=Y*2.783E+08
else if(O.eq.2) then
Y=Y*2.783E+08
endif
O=1
c
if((J.eq.4).and.(I.eq.2)) then
G=GG*FGG
else if((I.eq.2).or.(I.eq.3)) then
G=GG*FGG
endif
goto 1930
c Viscosidade(Centistokes)=Viscosidade (CP)/Densidade(g/cm3)
1880 if(X.gt.10) goto 2170
if(X.lt.0.15) goto 2190
X1=LOG10(X)
Y1=-3.3861-1.0814*X1-0.1273*X1*X1
Y=FATY*EXP (Y1)
1930 G1=Y*D1*(D2-D1)/(FI*F*V**(0.1))
G1=sqrt(G1)
print *, " "
print *, " "
print *, " "
print *, " Percentagem da Inundação, % = "
read(5,*) FF

```

```

A=G*100/(FF*G1)
D3=SQRT(4*A/3.1416)
if(O.eq.1) goto 2030
print *, " Diâmetro = ",D3,"Metros"
goto 2040
2030 print *, " Diâmetro = ",D3,"ft"
2040 print *, " "
print *, " Para Novo Cálculo Digite(1) = "
print *, " Para Cálculo do DeltaP Digite(2) = "
print *, " Para Trocar o Recheio Digite(3) = "
print *, " Stop Digite(4)"
read(5,*) I
if(I.gt.4) goto 2040
if(I.eq.1) goto 2150
if(I.eq.2) goto 2210
if(I.eq.3) goto 560
if(I.eq.4) stop
2150 print *, " CHR$(12) "
goto 10
2170 if(X.gt.10) then
print *, " L/G Maior que o Permitido"
endif
goto 2040
2190 if(X.lt.0.15) then
print *, " L/G Menor que o Permitido"
endif
goto 2040
c
2210 J=0
if(O.eq.1) goto 2300
D3=D3*3.281
2240 if(O.eq.1) goto 2950
G=G*7935.8
V=V*1000
D1=D1*0.062428
D2=D2*0.062428
if(T.eq.1) goto 2950
2300 print *, " CHR$(12) "
print *, " "
print *, " **Cálculo de Perda de Carga pelo Método de PRAHL**"
print *, " "
print *, " "
print *, " "
if(Kcont.eq.1) then
print *, " Diâmetro Calculado para",FF,"% de afastamento da
+ Inundação=",D3,"ft"
endif
goto 2390
if(Kcont.eq.2) then

```

```

    print *, " Diâmetro Usado na Última Avaliação de Perda de
+   Carga=",D3,"ft"
endif
if(KFLAG.eq.2) goto 2390
print *, " Perda de Carga Correspondente a este Diâmetro=",P,"
+   (in/ft)"
2390 Kcont=2
    print *, " "
    if(O.eq.2) goto 2430
    if(J.gt.0) goto 2440
    goto 2540
2430 print *, " "
2440 print *, " "
    if(X.lt.1) goto 2530
    print *, " Relação (L/G)*(DG/DL) =",X
    print *, " "
    print *, " Valor Máximo=1.0 "
    print *, " Delta P Extrapolado "
    print *, " "
    print *, " "
2530 print *, " "
2540 print *, " O arredondamento do Diâmetro deve ser para: "
    print *, " 0.25/0.50/0.75 Imediatamente Superior"
    print *, " "
    print *, " Digite o Diâmetro que será Usado na Estimativa(ft)="
    read(5,*) D3
    print *, " "
    if(J.eq.1) then
        G=G*A
    endif
    A=(3.1416*D3*D3)/4
    G=G/A
    GC=4.18E+08
    YY=(FI*G*G*F*V**(.1))/(D1*D2*GC)
    M=35*X+3
    N=14*X+6
    P=YY*N/(1-M*YY)
    PSECO=(CD*(1.405E-10)*G*G)/D1
    print *, " "
    if(P.lt.0.05) then
        print *, " Delta P inferior a 0.05***Diâmetro está fora da
+   faixa estabelecida "
    endif
    if(P.lt.0.05) then
        print *, " Use outro Diâmetro "
    endif
    print *, " *****"
    print *, " * "
    if((CD.eq.-1).or.(G.lt.500)) goto 2750

```

```

print *, " Leito Seco=",PSECO," (in de água /ft de recheio)"
2750 print *, " "
print *, " Leito Bifásico=",P," (in de água /ft de recheio)"
print *, " "
print *, " Diâmetro da Torre Usado Nesta Estimativa=",D3,"ft"
print *, " *****"
2810 print *, " "
print *, " Para Alterar a Área Digite(1)"
2830 print *, " "
print *, " Para Rodar Outro Caso Digite(2)"
print *, " "
print *, " Para Calcular a Altura Digite(3) "
print *, " "
print *, " Para Trocar o Recheio Digite(4) "
read(5,*) J
if(J.eq.2) goto 2930
if(J.gt.4) goto 2810
if(J.eq.3) goto 3380
if((J.eq.1).and.(KKK.eq.1)) goto 2930
if(J.eq.1) then
    KFLAG=1
    goto 2300
endif
if(J.eq.4) then
    KFLAG=2
endif
goto 560
2930 print *, " CHR$(12) "
goto 10
2950 print *, " CHR$(12) "
print *, " Cálculo do Delta P quando se Conhece a Velocidade
+ Mássica Superficial"
print *, " "
if(J.eq.4) goto 3100
if(PW.eq.1) goto 3070
if(O.eq.1) goto 3030
print *, " Velocidade do Gás, Kg/s.m2...= "
goto 3040
3030 print *, " Velocidade do Gás, Lb/h.ft2...= "
3040 read(5,*) G
if(O.eq.2) then
    G=G*737.402
endif
goto 3090
3070 print *, " Digite Diâmetro da Torre, ft="
read(5,*) DDDD
A=3.1416*DDDD*DDDD/4
G=G/A
3090 GC=4.18E+08

```

```

3100  YYY=(FI*G*G*F*V**(0.1))/(D1*D2*GC)
      N=14*X+6
      M=35*X+3
      P=YYY*N/(1-M*YYY)
      PSECO=(CD*(1.405E-10)*G*G)/D1
      if(T.eq.1) goto 3180
      print *, " "
      print *, "Seção Transversal da Torre =",A,"ft2"
3180  print *, " "
      print *, "*****Perda de Carga no Leito Recheado*****"
      if((G.lt.500).or.(CD.eq.-1)) goto 3220
      print *, " * "
      print *, "Leito Seco =",PSECO,"(in de água/ft de recheio)"
      print *, " * "
3220  print *, "Leito Bifásico =",P,"(in de água/ft de recheio)"
      print *, " "
      print *, "*****"
      if(KDEN.eq.2) then
        print *, "Cálculo com Estimativa da Densidade do Gás= ",D1, "
+      (lb/ft3) "
      endif
      KKK=1
      goto 2830
3260  print *, "CHR$(12)"
      if(KTIP.eq.2) then
        print *, "Não existe Sela de Berl na Correlação da NORTON"
        print *, "A Sela Intalox possui Desempenho Semelhante "
      endif
      goto 2810
      if(KTIP.eq.5) then
        print *, "Não existe Anéis de Raschig na Correlação da NORTON"
      endif
      goto 2810
      if(KTIP.ne.1) goto 3310
      if((KTAM.eq.1).or.(KTAM.eq.2)) then
        goto 3350
      else if((KTAM.eq.3).or.(KTAM.eq.4)) then
        goto 3350
      endif
3310  if(KTIP.ne.2) goto 3320
      if((KTAM.eq.1).or.(KTAM.eq.2)) then
        goto 3350
      else if(KTAM.eq.3) then
        goto 3350
      endif
3320  if((KTIP.eq.3).and.(KTAM.eq.1)) goto 3350
      if((KTIP.eq.8).and.(KTAM.eq.1)) goto 3350
      goto 3360
3350  print *, "Não existe na Correlação da NORTON o Tamanho para o

```

```

+Recheio Especificado"
print *, " "
    print *, "Escolha outro Tamanho "
    goto 2810
3360 print *, "Digite Especificação Disponível"
    if(O.eq.2) then
        L=L*7942.81
    endif
3380 print *, " "
    print *, "1-Recuperação ou "
    print *, "2-Composição de Saída do Gás (Absorção)"
    print *, "2-Composição de Saída do Líquido (Esgotamento)"
    read(5,*) O
    print *, " "
3440 print *, " Digite o Método"
    print *, "1-NORTON / 2-Fair"
    read(5,*) M
    if(M.eq.2) goto 5120
    print *, " "
    print *, "1-Com reação"
    print *, "2-Sem reação"
    read(5,*) N
    print *, " "
    print *, "Digite 1- Absorção ou 2-Esgotamento"
    read(5,*) K
    print *, "CHR$(12)"
    print *, "Cálculo da Altura do Leito"
    print *, " "
    if(M.eq.1) then
        print *, "Método da NORTON"
    endif
    if(M.eq.2) then
        print *, "Método de Fair"
    endif
    print *, "Razão Molar do Gás de entrada  Y1 ="
    read(5,*) Y1
    print *, "Razão Molar do líquido de entrada  X2 ="
    read(5,*) X2
    if(O.eq.2) goto 3680
    print *, "Percentagem Recuperada="
    read(5,*) PR
    goto 3740
3680 if(K.eq.2) goto 3720
    print *, "Razão Molar do Gás de Saída  Y2 ="
    read(5,*) Y2
    goto 3740
3720 print *, "Razão Molar do Líquido de Saída  X1 ="
    read(5,*) X1
3740 print *, "Peso Molecular do Solute ="

```

```

read(5,*) MOLA
print *, "Peso Molecular do Solvente ="
read(5,*) MOLS
print *, "Peso Molecular do Inerte Gasoso ="
read(5,*) MOLI
if(N.eq.2) goto 3850
print *, "Peso Molecular do Reagente ="
read(5,*) MOLR
print *, "Concentração de Reagente, % PESO ="
read(5,*) CONC
3850 if(M.eq.2) goto 4760
3860 print *, "CHR$(12)"
print *, "Digite o Código do Sistema que está sendo Utilizado"
print 93, "Opção do Sistema", "Componente Absorvido", "Solvente
+ (% em peso)", "Concentração"
93 format(T5,f10.2,T15,f10.2,T35,f10.2,T55,f10.2)
print 94, " Absorvido", " (% em peso)"
94 format(T15,f10.2,T35,f10.2)
print *, " "
print 95, "1", "CO2", "NaOH (4%)", "CO2/Na=0.125"
95 format(T7,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 96, "2", "CO2", "KOH (4%)", "CO2/K=0.125"
96 format(T7,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 97, "3", "CO2", "MEA (17%)", "CO2/MEA=0.3"
97 format(T7,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 98, "4", "CO2", "H2O", "-----"
98 format(T7,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 99, "5", "Cl2", "H2O", "-----"
99 format(T7,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 101, "6", "H2S", "NaOH (4%)", "S/Na=0.25"
101 format(T7,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 102, "7", "H2S", "MEA (17%)", "S/MEA=0.3"
102 format(T7,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 103, "8", "H2S", "H2O", "-----"
103 format(T7,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 104, "9", "H2S", "DEA (20%)", "S/DEA=0.3"
104 format(T7,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 105, "10", "SO2", "NaOH(30%)", "S/Na=1 até 1.2"
105 format(T6,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 106, "11", "Br", "H2O", "-----"
106 format(T6,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 107, "12", "O2", "H2O", "-----"
107 format(T6,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 108, "13", "Benzeno", "Óleo Leve", "-----"
108 format(T6,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 109, "14", "Cl2", "NaOH(5%)", "Cl/Na<0.95"
109 format(T6,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
print 111, "15", "HCL/HBr/HF", "H2O", "-----"
111 format(T6,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)

```

```

    print 112, "16", "HCHO/HCN", "H2O", "-----"
112 format(T6,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
    print 113, "17", "NH3", "H2O", "-----"
113 format(T6,f8.2,T17,f8.2,T35,f8.2,T55,f8.2)
    read(5,*) KSIST
    if((KSIST.lt.1).or.(KSIST.gt.17)) goto 3860
    print *, "CHR$(12)"
    C3=.05
    if(KSIST.gt.13) then
        C3=.66
    endif
    S=0
    do 50 i=1,17
        S=S+CC(i)
        read(49,*) S
50    continue
    C1=CC(KSIST)
c
    do 52 i=1,4
        read(51,*) MCC(4,i)
52    continue
c
    do 54 i=1,3
        read(53,*) MCC(7,i)
54    continue
c
    do 56 i=2,5
        read(55,*) MCC(8,i)
56    continue
c
    do 58 i=2,5
        read(57,*) MCC(3,i)
58    continue
c
    do 62 i=5,8
        read(61,*) MCC(1,i)
62    continue
c
    do 64 i=1,2
        read(63,*) MCC(9,i)
64    continue
c
    do 66 i=1,3
        read(65,*) MCC(10,i)
66    continue
c
    C2=MCC(KTIP,KTAM)
    print *, " "
    if(KDEN.eq.2) goto 4250

```

```

print *, "Digite a Pressão de Operação...="
read(5,*) ATM
print *, " "
4250 print *, " "
      Y1F=Y1/(1+Y1)
      MOLM=MOLA*Y1F+MOLI*(1-Y1F)
      G=G*A/MOLM
      GI=G*(1-Y1F)
      AIN=G-GI
c
      if(K.eq.2) goto 4880
      if(O.eq.2) then
        AOUT=GI*Y2
      endif
c
      if(O.eq.1) then
        AOUT=AIN*(1-(PR/100))
      endif
c
      if(O.eq.1) then
        Y2=AOUT/GI
      endif
c
4350 ESGT=AIN-AOUT
      if(K.eq.2) then
        ESGT=-ESGT
      endif
      L2=L+ESGT*MOLA
      GPM=(L+L2)/A/D2/16.04
      FS=G*MOLM/3600/sqrt(D1)
      if(K.eq.2) then
        Y1F=-ESGT/(G-ESGT)
      endif
      PP=ATM*Y1F
      if(K.eq.2) goto 5080
      if(N.eq.1) then
        X1=100*MOLR*ESGT/CONC/L+X2
      endif
      if(N.eq.2) then
        X1=ESGT/((1-X2)*L/MOLS)
      endif
4450 print *, "Razão Molar do Líquido na Saída X1 = ",X1
      if(N.eq.1) then
        print *, "P/MOL DE REAGENTE"
      endif
      if(N.eq.2) then
        print *, "P/MOL DE INERTE"
      endif
      print *, " "

```

```

print * , "Digite Razão Molar de Equilíbrio no Fundo="
read(5,*) Y1E
print * , "Digite Razão Molar de Equilíbrio no Topo="
read(5,*) Y2E
print * , "CHR$(12)"
KOGA=C1*C2*(GPM**(.17))*(FS**(C3))*(PP**(-.21))
print * , " "
print * , "KOGA= ",KOGA
DY=(Y1-Y1E-Y2+Y2E)/LOG10((Y1-Y1E)/(Y2-Y2E))
print * , " "
print * , "DELTA Y =",DY
print * , " "
H=ESGT/A/KOGA/ATM/DY
print * , " "
NOG=(Y1-Y2)/DY
HOG=H/NOG
print * , " NOG= ",NOG
print * , " "
print * , "HOG =",HOG,"ft"
print * , " "
H1=H*(.3048)
print * , " "
print * , "Altura do Leito =",H1,"m", " (" ,H," ft)"
print * , " "
print * , " "
print * , " "
if(K.eq.1) goto 4810
4760 print * , " "
print * , "Razão Molar Gasosa no Topo =",Y2
print * , "Vazão Molar de Inerte Gasoso no Topo, Kgmol/hr= ",
+ GIT*(.45359)
print * , "Vazão Molar de Inerte Gasoso no Fundo, Kgmol/hr= ",
+ GI*(.45359)
print * , "Vapor Condensado, Kgmol/hr=",VCOND*.4539
4810 print * , "Vazão de Solute Recuperado Kgmol/hr=",ESGT*.45359
print * , " "
print * , " "
print * , "Para Novo Cálculo Digite 2 ou 3 para parar"
read(5,*) O
if(O.eq.3) then
    stop
endif
print * , " CHR$(12) "
goto 10
4880 if(N.eq.2) goto 4910
LI=L*CONC/100/MOLR
goto 4920
4910 LI=L*(1-(X1/(1+X1)))/MOLI
4920 print "Digite Calor Latente de Vaporização do Solvente, Btu/Lb="

```

```
read(5,*) LAT
print "Digite Calor de Solução do Solute, Btu/Lb="
read(5,*) CSOL
AIN=LI*X2
print *, "Digite Temperatura do Topo, F="
read(5,*) TT
print *, "Digite Temperatura do Fundo, F="
read(5,*) TF
if(O.eq.2) then
  AOUT=LI*X1
endif
if(O.eq.2) then
  AOUT=AIN*(1-PR/100)
  ESGT=AIN-AOUT
  VCOND=(ESGT*MOLA*CSOL+L*(TT-TF))/LAT/MOLS
  GIT=GI-VCOND
  Y2=ESGT/GIT
endif
goto 4350
5080 if(O.eq.2) goto 4450
      X1=X2*PR/100
      goto 4450
5120 print *, "O método de Fair não está Disponível no Momento"
      print *, " "
      print *, "Neste estágio a escolha deve ser o Método da Norton"
      print *, " "
      goto 3440
      stop
      end
```