UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

CAPTURA DE CO_2 E H_2S COM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ALCANOLAMINAS VIA DESTILAÇÃO REATIVA

LEANDRO CHAGAS BARBOSA

PESQUISA DE TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS

RIO DE JANEIRO
2010

CAPTURA DE CO_2 E H_2S COM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ALCANOLAMINAS VIA DESTILAÇÃO REATIVA

LEANDRO CHAGAS BARBOSA

PESQUISA DE TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS

Aprovada por:

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc. – Orientador

Profa. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – Orientadora

Dra. Ana Paula Fonseca Teles, D.Sc.

Profa. Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

Profa. Teresa Massako Kakuta Ravagnani, D.Sc.

Profa. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Dr. Wilson Mantovani Grava, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2010

FICHA CATALOGRÁFICA

B238c Barbosa, Leandro Chagas.

Captura de CO2 e H2S com Soluções Aquosas de Alcanolaminas via Destilação Reativa / Leandro Chagas Barbosa. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.

xxiv, 266 p., il.

Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo

I. Alcanolaminas. II. Absorção reativa. III. Complexos não-iônicos. IV. Grafos.- Teses. I. Medeiros, José Luiz de. (Orient.). II. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Doutorado.

CDD 542.4

À minha mãe, Conceição, ao meu pai, Agenor,
e aos meus irmãos Leonardo, Alan e André.

“Hoje acordei mais feliz (...)
(...) já posso destrancar meu piano e tocar
todas as sonatas que venho adiando de mim.”
(Cyana Leahy)

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

- A Deus.
- À minha grande família pela confiança, presença, exemplo e suporte emocional.
- Aos meus orientadores José Luiz e Ofélia pela dedicação, atenção, disponibilidade e grande competência em ensinar, orientar, ao longo de tantos anos de convivência, entre Projeto Final, Mestrado e Doutorado.
- Aos colegas de trabalho e amigos do CENPES.
- Aos grandes amigos e 'primos-amigos' Felipe, Carla, Flávia, Taís, Alana, Paula, Paulo e Mário que, de perto ou de longe, fazem-se sempre presentes, participando ativamente de cada momento importante da minha vida.
- Ao corpo docente e funcionários da Escola de Química da UFRJ.
- À Petrobras pelo incentivo.

RESUMO

Restrições ambientais e crescentes esforços no sentido de reduzir emissões atmosféricas de gases poluentes ou causadores do efeito estufa fazem crescer a importância da absorção de gases ácidos na indústria do petróleo. Neste contexto, soluções aquosas de etanolaminas, empregadas individualmente ou em mistura, têm sido amplamente utilizadas para absorção de CO_2 e H_2S de gás natural, gás de síntese e correntes de refinaria.

A absorção de CO_2 e H_2S com etanolaminas apresenta-se principalmente descrita na literatura sob a forma de modelos cinéticos de reação e de transferência interfacial de massa e calor, havendo a participação de íons fracos em reações reversíveis em meio aquoso. Esses modelos dependem de grandezas de difícil determinação, como propriedades termodinâmicas de espécies iônicas, propriedades de transporte e expressões confiáveis para taxas das muitas reações envolvidas. Essa complexidade pode exigir esforços numéricos proibitivos para simulação e otimização de fluxogramas contendo operações de absorção. Além disso, grande parte dos íons relevantes origina-se de espécies com baixo grau de dissociação, de modo que não parece justificável a utilização, a título de rigor, do pesado arcabouço termodinâmico apropriado para problemas com soluções de eletrólitos.

Tendo isso em vista, este trabalho expõe uma abordagem alternativa para processos de absorção de CO_2 e H_2S em etanolaminas aquosas, onde o Equilíbrio Líquido-Vapor de Espécies Reais é superposto ao Equilíbrio Químico Multi-reacional de Formação de Espécies Fictícias – Complexos não-iônicos e não voláteis, formados pelas associações na fase aquosa envolvendo água, uma etanolamina e uma espécie ácida. Propriedades são calculadas via equações de estado convencionais. Constantes de Equilíbrio Químico de formação dos Complexos são estimadas em várias temperaturas pelo Critério de Máxima Verossimilhança, usando-se dados de equilíbrio em sistemas gases ácidos / etanolaminas aquosas. A partir disto, propriedades de formação dos Complexos podem ser geradas, viabilizando a predição de entalpias e efeitos térmicos de absorção. Por fim, emprega-se modelo em simulador para processos estacionários multi-estágio de absorção de CO_2/H_2S com regeneração de solvente, desenvolvido no Laboratório H2CIN, onde são modelados estágios de equilíbrio multi-reacionais com multiconexões entre colunas.

ABSTRACT

Environmental restrictions and growing efforts in reducing atmospheric emissions of polluting gases and greenhouse effect gases rise the importance of acid gas scrubbing processes in the petroleum industry. In this context, aqueous solutions of ethanolamines have been widely used for absorption of CO_2 and H_2S from natural gas, synthesis gas and refinery streams.

The literature describes the absorption of CO_2 and H_2S with ethanolamines by means of kinetic reaction models and interfacial mass and heat transfer, where weak ionic species participate in reversible reactions in aqueous phase. These models require some parameters that may be difficult to determine, like thermodynamic properties of ions, transport properties and precise reaction rate expressions. Due to its high demand of computing effort, this complex description may compromise the performance of simulation/optimization of chemical processes having absorption operations. Another fact is that the majority of relevant ions are produced by species with low degree of dissociation, thus making not entirely justifiable the use of the heavy framework of electrolyte thermodynamics.

In this scenario, the present work proposes an alternate approach for absorption processes of CO_2 and H_2S with aqueous ethanolamines. Vapor-Liquid Equilibrium of Real Species are superimposed on the Multi-Reaction Chemical Equilibrium for Formation of Fictitious Species – non-ionic and non-volatile Complexes, which are formed in aqueous phase through association of water, an amine and an acid species. Properties are calculated by using non-electrolyte thermodynamics via conventional equations of state.

Chemical Equilibrium Constants for Complex formation are estimated at several temperatures via the Maximum Likelihood Criterion over equilibrium data of acid gases / aqueous ethanolamines systems. This allows the estimation of formation properties of Complexes, enabling the prediction of enthalpies and absorption thermal effects. Finally, the model was installed in a simulator of multi-stage steady processes for CO_2/H_2S absorption with solvent regeneration, develop by H2CIN Group, able to handle multi-reactive equilibrium stages and multi-connected columns.

ÍNDICE

I. Introdução **1**

II. Revisão Bibliográfica **10**

II.1 Principais processos de aplicação industrial para remoção de gases ácidos de correntes gasosas **10**

II.1.1 – Processos de Adsorção **15**

II.1.2 – Processos de Separação por Membranas **16**

II.1.3 – Processos de Absorção por Solventes Físicos **18**

II.1.4 – Processos de Absorção por Solventes Químicos **20**

II.1.5 – Processos de Absorção por Solventes Físico-Químicos **26**

II.2 Cinética de absorção de CO_2 e H_2S em soluções aquosas de alcanolaminas **28**

II.3 Revisão da modelagem de absorção/esgotamento de CO_2 e H_2S em soluções aquosas de alcanolaminas **35**

II.3.1 – Modelagem de Não-Equilíbrio (Rate-Based Models) **35**

II.3.2 – Modelagem de Equilíbrio para Absorção/Esgotamento de Gases Ácidos **61**

III. Compilação de Dados de Equilíbrio de Absorção de CO_2 e H_2S em Soluções Aquosas de Aminas **66**

IV. Modelo de Equilíbrio para Absorção de H_2S/CO_2 com Soluções Aquosas de Etanolaminas **76**

IV.1 – Modelo de Absorção de CO_2 e H_2S em Soluções Aquosas de Etanolaminas Via Formação de Complexos Não-Voláteis e Não-Iônicos **76**

IV.1.1 – Termodinâmica de Experimentos de Absorção em Equilíbrio **79**

IV.2 – Descrição de Experimentos de Absorção em Equilíbrio **84**

IV.3 – Estimação de Constantes de Equilíbrio de Formação de Complexos **89**

IV.4 – Resultados da Estimação de Constantes de Equilíbrio **94**

V. Conversão de Estado de Referência de Formação de Complexos **124**

V.1 – Conversão de Estado de Referência de Formação de Complexos **124**

V.2 – Obtenção de propriedades de formação de gás ideal de complexos 135

VI. Separação Líquido-Vapor Reativa em Processos Multiconectados 141

VI.1 – Representação de Colunas de Absorção/Esgotamento Multiconectadas 141

VI.2 – Definições para Representação de Processos em Grafos Orientados 144

VI.3 –Modelagem de Colunas Reativas em Multiconexão 148

VII. Resultados da Modelagem de Processos Multiconectados de Absorção Reativa 161

VII.1 - Conjuntos de Constantes de Equilíbrio de Absorção 161

VII.2 - Estudos de Caso: Modelagem de Absorção Reativa 164

VII.2.1 – Caso I: Absorção a Quente 166

VII.2.1.1 - Resultados G700_SRK_2004 170

VII.2.1.2 - Resultados G700_SRK_2010 182

VII.2.2 – Caso II: Absorção a Frio 193

VII.2.2.1 - Resultados G23_SRK_2004 197

VII.2.2.2 -Resultados G23_SRK_2010 209

VIII. Conclusões 223

Referências Bibliográficas 230

Apêndice 1 – Banco de Dados Expandido de Equilíbrio de Absorção de CO_2 e H_2S em Soluções Aquosas de MEA, MDEA, DEA e AMP 237

Apêndice 2 – Equações de Estado Cúbicas Soave-Redlich-Kwong e Peng-Robinson 260

Apêndice 3 – Método de Contribuição de Grupos Joback para Cálculo de Propriedades 264

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1	Emissão total de gases do efeito estufa (EPA, 2010)	2
Figura II.1	Guia de seleção de processos de adoçamento [1] (Bergel e Tierno, 2009)	12
Figura II.2	Guia de seleção de processos de adoçamento [2] (Bergel e Tierno, 2009)	13
Figura II.3	Guia de seleção de processos de adoçamento [3] (Bergel e Tierno, 2009)	13
Figura II.4	Estrutura molecular das principais alcanolaminas de uso comercial	21
Figura II.5	Fluxograma simplificado de planta de remoção de gases ácidos com aminas aquosas (Sheilan et al., 2007)	24
Figura II.6	Efeito da razão molar MEA/AMP na intensificação da absorção de CO_2 (Mandal e Bandyopadhyay, 2006b)	33
Figura II.7	Diagrama esquemático do modelo de filme (Al-Baghli et al., 2001)	34
Figura II.8	Perfis de concentração de CO_2, H_2S e DEA no filme líquido do 5º estágio (Al-Baghli et al., 2001)	48
Figura II.9	Perfis de frações molares de CO_2 e H_2S no vapor vs estágio da coluna com MEA (Al-Baghli et al., 2001)	49
Figura II.10	Perfis de frações molares de CO_2 e H_2S no vapor vs estágio da coluna com DEA (Al-Baghli et al., 2001)	50
Figura II.11	Perfis de carga de CO_2 e H_2S no líquido vs estágio da coluna com DEA (Al-Baghli et al., 2001)	51
Figura II.12	Temperatura do gás na saída dos estágios na coluna com DEA (Al-Baghli et al., 2001)	52
Figura II.13	Níveis de complexidade de modelos de absorção com reação química (Kenig et al., 2001)	60
Figura II.14	Predição de Equilíbrio CO_2-H_2O-Etanolaminas (Gabrielsen et al., 2005)	65
Figura III.1	Histograma de temperaturas dos experimentos do BDAb Expandido	71
Figura III.2	Histograma de distribuição de aminas e solutos nos experimentos do BDAb Expandido	72
Figura III.3	Histograma de distribuição de complexos nos experimentos do	72

	BDAb Expandido	
Figura III.4	Histograma de distribuição de aminas e solutos nos experimentos do BDAb Expandido	73
Figura III.5	Histograma de distribuição de complexos nos experimentos do BDAb Expandido	74
Figura III.6	Histograma de distribuição de complexos nos experimentos selecionados para estimação de parâmetros	75
Figura IV.1	Descrição de Experimento de Absorção em Equilíbrio	80
Figura IV.2	Estimação das constantes de formação de complexos a 40^{o}C	97
Figura IV.3	Estimação das constantes de formação de complexos a 75^{o}C	97
Figura IV.4	Estimação das constantes de formação de complexos a 100^{o}C	98
Figura IV.5	Estimação das constantes de formação de complexos a 120^{o}C	98
Figura IV.6	Resíduos de Restrições $\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}_i}^{(m)}, \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right)$, estimação a 40^{o}C	99
Figura IV.7	Resíduos de Restrições $\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}_i}^{(m)}, \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right)$, estimação a 75^{o}C	100
Figura IV.8	Resíduos de Restrições $\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}_i}^{(m)}, \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right)$, estimação a 100^{o}C	100
Figura IV.9	Resíduos de Restrições $\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}_i}^{(m)}, \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right)$, estimação a 120^{o}C	101
Figura IV.10	Valores Preditos vs Observados de pressões parciais e retenções de CO_2 e H_2S	102
Figura IV.11	Regiões 3D de confiança (nível de confiança 99%) para constantes de equilíbrio estimadas a 40^{o}C	104
Figura IV.12	Matriz de Covariância (nível de confiança 99%) de constantes estimadas a 40^{o}C	105
Figura IV.13	(a) Pressões parciais de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=40^{o}C]. (b) Retenções de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=40^{o}C].	106
Figura IV.14	Regiões 3D de confiança (nível de confiança 99%) para constantes de equilíbrio estimadas a 75^{o}C.	107
Figura IV.15	Matriz de Covariância (nível de confiança 99%) de constantes estimadas a 75^{o}C	108
Figura IV.16	(a) Pressões parciais de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=75^{o}C]. (b) Retenções de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=75^{o}C].	109

Figura IV.17	Regiões 3D de confiança (nível de confiança 99%) para constantes de equilíbrio estimadas a 100°C.	110
Figura IV.18	Matriz de Covariância (nível de confiança 99%) de constantes estimadas a 100°C	111
Figura IV.19	(a) Pressões parciais de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=100°C]. (b) Retenções de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=100°C].	112
Figura IV.20	Regiões 3D de confiança (nível de confiança 99%) para constantes de equilíbrio estimadas a 120°C	113
Figura IV.21	Matriz de Covariância (nível de confiança 99%) de constantes estimadas a 120°C	114
Figura IV.22	(a) Pressões parciais de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=120°C]. (b) Retenções de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=120°C].	115
Figura IV.23	Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação $CO_2 + H_2O + MEA \xleftrightarrow{K_1} CO_2 \cdot MEA \cdot H_2O$	119
Figura IV.24	Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação $CO_2 + H_2O + MDEA \xleftrightarrow{K_2} CO_2 \cdot MDEA \cdot H_2O$	119
Figura IV.25	Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação $CO_2 + H_2O + DEA \xleftrightarrow{K_3} CO_2 \cdot DEA \cdot H_2O$	120
Figura IV.26	Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação $CO_2 + H_2O + AMP \xleftrightarrow{K_4} CO_2 \cdot DEA \cdot H_2O$	120
Figura IV.27	Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação $H_2S + H_2O + MEA \xleftrightarrow{K_5} H_2S \cdot MEA \cdot H_2O$	121
Figura IV.28	Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação $H_2S + H_2O + MDEA \xleftrightarrow{K_6} H_2S \cdot MDEA \cdot H_2O$	121
Figura IV.29	Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação $H_2S + H_2O + DEA \xleftrightarrow{K_7} H_2S \cdot DEA \cdot H_2O$	122
Figura IV.30	Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação $H_2S + H_2O + AMP \xleftrightarrow{K_8} H_2S \cdot AMP \cdot H_2O$	122
Figura V.1	Trajetória entre Estados de Referência *(g)* e *(l)* do Complexo *i* Puro	126
Figura V.2	Dependência de $\ln P^{sat}$ com a temperatura para complexos com CO_2. Regressão dos parâmetros da equação V.12	131
Figura V.3	Dependência de $\ln P^{sat}$ com a temperatura para complexos com H_2S. Regressão dos parâmetros da equação V.12	132
Figura V.4	Dependência de $\ln K^{(l)}$, $\ln K^{(g)}$ e $\ln P^{sat}$ com a temperatura	133

	para complexos com CO_2	
Figura V.5	Dependência de $\ln K^{(l)}$, $\ln K^{(g)}$ e $\ln P^{sat}$ com a temperatura para complexos com H_2S	134
Figura VI.1	Seção de Separador em Digrafo . Arestas V e L: Conexões com Vértices; W e U: Retiradas de Gás e Líquido; F e G: Cargas de Gás e Líquido; Q: Cargas Térmicas	144
Figura VI.2	Grande Matriz Jacobiana do Processo $\underline{\underline{J}}$	157
Figura VI.3	Bloco $\underline{\underline{J}}_{\Gamma_j Z_i} = \left(\underline{\nabla}_{Z_i} \underline{\Gamma}_j^t\right)^t$ da Grande Matriz Jacobiana $\underline{\underline{J}}$	158
Figura VI.4	Bloco $\underline{\underline{J}}_{E\ Z_i} = \left(\underline{\nabla}_{Z_i} \underline{E}^t\right)^t$ da Grande Matriz Jacobiana $\underline{\underline{J}}$	159
Figura VI.5	Bloco $\underline{\underline{J}}_{\Gamma_j \Psi} = \left(\underline{\nabla}_{\Psi} \underline{\Gamma}_j^t\right)^t$ da Grande Matriz Jacobiana $\underline{\underline{J}}$	160
Figura VI.6	Bloco $\underline{\underline{J}}_{E\ \Psi} = \left(\underline{\nabla}_{\Psi} \underline{E}^t\right)^t$ da Grande Matriz Jacobiana $\underline{\underline{J}}$	160
Figura VII.1	Conjuntos R2004, R2009 e R2010 de Parâmetros Estimados para Constantes de Equilíbrio de Absorção de CO_2 e H_2S em Aminas Aquosas	162
Figura VII.2	Perfis *ln(K) vs T* do Conjunto R2004 [CO2,H2S]X[MEA,MDEA].	163
Figura VII.3	Perfis *ln(K) vs T* do Conjunto R2009 [CO2,H2S]X[MEA,MDEA].	163
Figura VII.4	Perfis *ln(K) vs T* do Conjunto R2010 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA,DEA,AMP].	164
Figura VII.5	Digrafo do Processo – Estudo de Caso I	168
Figura VII.6	Cargas – Estudo de Caso I	169
Figura VII.7	Especificações – Estudo de Caso I	169
Figura VII.8	Arestas de Líquido, Caso G700_SRK_2004	171
Figura VII.9	Arestas de Vapor, Caso G700_SRK_2004	172
Figura VII.10	Variáveis de Fase Vapor de Vértices, Caso G700_SRK_2004.	173
Figura VII.11	Variáveis de Fase Líquido de Vértices, Caso G700_SRK_2004	174
Figura VII.12	Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Temperatura; (b) ln(K). Caso G700_SRK_2004	177
Figura VII.13	Perfis de frações molares no líquido, ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Complexos; (b) Espécies reais. Caso G700_SRK_2004	178

Figura VII.14	Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Frações molares de espécies reais no vapor; (b) Graus de avanço. Caso G700_SRK_2004.	179
Figura VII.15	Perfis de: (a) Arestas L; (b) Arestas V; (c) Cargas G; (d) Cargas F; (e) Saídas U; (f) Cargas W; (g) Cargas Térmicas. Caso G700_SRK_2004.	180
Figura VII.16	Histogramas de Resíduos de Equações. (a) Resíduos Essenciais; (b) Todos os Resíduos. Caso G700_SRK_2004.	181
Figura VII.17	Arestas de Líquido, Caso G700_SRK_2010	183
Figura VII.18	Arestas de Vapor, Caso G700_SRK_2010	184
Figura VII.19	Variáveis de Fase Vapor de Vértices, Caso G700_SRK_2010	185
Figura VII.20	Variáveis de Fase Líquido de Vértices, Caso G700_SRK_2010.	186
Figura VII.21	Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Temperatura; (b) ln(K). Caso G700_SRK_2010.	188
Figura VII.22	Perfis de frações molares no líquido, ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Complexos; (b) Espécies reais. Caso G700_SRK_2010	189
Figura VII.23	Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Frações molares de espécies reais no vapor; (b) Graus de avanço. Caso G700_SRK_2010	190
Figura VII.24	Perfis de: (a) Arestas L; (b) Arestas V; (c) Cargas G; (d) Cargas F; (e) Saídas U; (f) Cargas W; (g) Cargas Térmicas. Caso G700_SRK_2010	191
Figura VII.25	Histogramas de Resíduos de Equações. (a) Todos os resíduos; (b) resíduos essenciais. Caso G700_SRK_2010	192
Figura VII.26	Digrafo do Processo do Caso II	195
Figura VII.27	Cargas – Estudo de Caso II	196
Figura VII.28	Especificações – Estudo de Caso II	196
Figura VII.29	Arestas de Líquido, Caso G23_SRK_2004	198
Figura VII.30	Arestas de Vapor, Caso G23_SRK_2004	199
Figura VII.31	Variáveis de Fase Vapor de Vértices, Caso G23_SRK_2004	200
Figura VII.32	Variáveis de Fase Líquido de Vértices, Caso G23_SRK_2004	201
Figura VII.33	Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Temperatura; (b) ln(K). Caso G23_SRK_2004.	204
Figura VII.34	Perfis de frações molares no líquido, ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Complexos; (b) Espécies reais.	205

	Caso G23_SRK_2004	
Figura VII.35	Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Frações molares de espécies reais no vapor; (b) Graus de avanço. Caso G23_SRK_2004	206
Figura VII.36	(a) Arestas L; (b) Arestas V; (c) Cargas G; (d) Cargas F; (e) Saídas U; (f) Cargas W; (g) Cargas Térmicas. Caso G23_SRK_2004	207
Figura VII.37	Histogramas de Resíduos de Equações. (a) Resíduos Essenciais; (b) Todos os Resíduos. Caso G23_SRK_2004	208
Figura VII.38	Arestas de Líquido, Caso G23_SRK_2010	210
Figura VII.39	Arestas de Vapor, Caso G23_SRK_2010	211
Figura VII.40	Variáveis de Fase Vapor de Vértices, Caso G23_SRK_2010	212
Figura VII.41	Variáveis de Fase Líquido de Vértices, Caso G23_SRK_2010	213
Figura VII.42	Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Temperatura; (b) ln(K). Caso G23_SRK_2010	216
Figura VII.43	Perfis de frações molares no líquido, ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Complexos; (b) Espécies reais. Caso G23_SRK_2010	217
Figura VII.44	Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Frações molares de espécies reais no vapor; (b) Graus de avanço. Caso G23_SRK_2010	218
Figura VII.45	(a) Arestas L; (b) Arestas V; (c) Cargas G; (d) Cargas F; (e) Saídas U; (f) Cargas W; (g) Cargas Térmicas. Caso G23_SRK_2010	219
Figura VII.46	Histogramas de Resíduos de Equações. (a) Todos os resíduos; (b) resíduos essenciais. Caso G23_SRK_2010	220
Figura VII.47	Padrão de Blocos da Grande Jacobiana do Modelo - G23_SRK_R2010.	221
Figura VII.48	6 Tipos de Blocos Matriciais na Grande Jacobiana, G23_SRK_R2010.	222
Figura VIII.1	Perfis de ln(K) e temperatura ao longo das colunas de absorção e esgotamento, para os 4 casos estudados	228
Figura VIII.2	Perfis de frações molares de vapor ao longo das colunas de absorção e esgotamento, para os 4 casos estudados.	229

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II.1	Tecnologias para remoção de gases ácidos (Bergel e Tierno, 2009)	11
Tabela II.2	Resultados preditos comparados aos dados de projeto da unidade KNPC (Alatiqi et al., 1994)	39
Tabela II.3	Resultados preditos comparados aos dados de projeto da unidade PIC (Alatiqi et al., 1994)	40
Tabela II.4	Dados operacionais típicos de colunas de absorção com aminas	46
Tabela II.5	Resultados de projeto da coluna (Al-Baghli et al., 2001)	47
Tabela II.6	Correlações empregadas por Bolhàr-Nordenkampf et al. (2003)	56
Tabela III.1	Experimentos de solubilidade de gases ácidos em alcanolaminas aquosas, nas 4 isotermas selecionadas por Barbosa (2004)	68
Tabela IV.1	Propriedades Críticas das Espécies do Modelo	79
Tabela IV.2	Desvios Padrões de Observações Experimentais	88
Tabela IV.3	Resumo dos experimentos empregados na estimação de parâmetros	95
Tabela IV.4	Constantes Ativas no processo de otimização (A = Ativa; I = Inativa)	96
Tabela IV.5	Resultados da estimação de parâmetros para formação de Complexos	117
Tabela IV.6	Resultados de regressão linear de parâmetros da equação IV.49	123
Tabela V.1	Descrição dos Estados de Referência de formação dos complexos	124
Tabela V.2	Parâmetros da expressão de $\ln P_i^{sat}(T)$ (eq. V.12) regredidos	129
Tabela V.3	Coeficientes para constantes de equilíbrio de formação dos complexos no Estado de Referência (g)	129
Tabela V.4	Propriedades críticas via Literatura (Lit.) ou Método de Joback	137
Tabela V.5	Coeficientes de C_P de gás ideal ($\overline{C}_P^{(g)}(T)$, eq. V.16) via Literatura (Lit.) ou Método de Joback	138
Tabela V.6	Entalpia e energia livre de Gibbs padrão via Literatura (Lit.) ou Método de Joback	138
Tabela V.7	Propriedades de formação de gás ideal de complexos via equilíbrio químico (Cap. IV) com mudança de Estado de Referência (Cap. V)	139
Tabela V.8	Comparação entre $\Delta G_i^0(T_0)$ de complexos, Estados de Referência (l) e (g)	140
Tabela VI.1	Descrição de classes de arestas	142

Tabela VI.2	Conceito de formação das matrizes de incidência	147
Tabela VII.1	Parâmetros para Processos Exemplificados	166
Tabela A1.1	Banco de Dados Expandido de Equilíbrio de Absorção de CO_2 e H_2S em Soluções Aquosas de MEA, MDEA, DEA e AMP	237
Tabela A2.1	Valores de Parâmetros Numéricos de Equações de Estado Cúbicas	261
Tabela A3.1	Grupos Joback Utilizados nesta Tese	264
Tabela A3.2	Frequência de Grupos Joback por composto	264
Tabela A3.3	Contribuições de grupo para cálculo de propriedades críticas e de gás ideal	266

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

- Modelo de Absorção

$\underline{\hat{f}^{l}}$ Vetor de fugacidades das espécies reais no líquido, bar

$\underline{\hat{f}^{v}}$ Vetor de fugacidades das espécies reais no vapor, bar

$\underline{\hat{f}_{C}^{l}}$ Vetor de fugacidades de complexos no líquido, bar

$\underline{F}$ Vetor de funções de restrições

FD Função densidade de probabilidade

$\underline{\underline{H}}$ Matriz (n x n_r) de coeficientes estequiométricos de espécies reais

$\underline{K}$ Vetor de constantes de equilíbrio de formação dos complexos

L Número de moles da fase líquida, mol

n Número de espécies reais

n_A Número de aminas

n_r, n_c Número de reações químicas independentes ou número de complexos

n_S Número de solutos gasosos

n_Z Número de observações (variáveis medidas) por experimento

$\underline{N}$ Vetor de números de moles de espécies reais, mol

N_E Número de experimentos

P Pressão, bar

$P_{C\,i}$ Pressão crítica da espécie i, bar

P_i^{sat} Pressão de vapor da espécie i, bar

$\underline{P_S}$ Vetor de pressões parciais dos solutos gasosos, bar

R Constante dos gases (8,314 Pa.m^3/mol.K)

$\underline{\underline{S_A}}$ Matriz (n_A x n) seletora de aminas

$\underline{\underline{S_S}}$	Matriz (n_S *x* n) seletora de solutos
T	Temperatura, K
$T_{C\,i}$	Temperatura crítica da espécie i, K
TEB_i	Temperatura normal de ebulição da espécie i, K
V	Número de moles da fase vapor, mol
$V_{C\,i}$	Volume crítico da espécie i, cm^3/mol
$\underline{\underline{W}}$	Matriz de ponderação de caracterizadores observados
$\underline{x}$	Vetor de frações molares de espécies reais no líquido
$\underline{x_C}$	Vetor de frações molares de complexos no líquido
$\underline{y}$	Vetor de frações molares de espécies reais no vapor
$\underline{z}$	Vetor de observações experimentais
$\underline{Z}$	Vetor de variáveis
$\underline{\hat{Z}}$	Vetor de variáveis estimadas pelo modelo
$Z_{C\,i}$	Fator de compressibilidade da espécie i

- Modelo de Separação

N	Número de vértices
N_F	Número de cargas de gás
N_G	Número de cargas de líquido
n	Número de espécies reais
n_r	Número de reações (ou de complexos) por vértice
N_V	Número de arestas V (vapor)
N_L	Número de arestas L (líquido)
N_W	Número de arestas (saídas) W (vapor)
N_U	Número de arestas (saídas) U (líquido)

N_Q	Número de arestas de cargas térmicas
$\underline{V}$	Vetor de vazões de arestas *V* (vapor), mol/s
$\underline{L}$	Vetor de vazões de arestas *L* (líquido), mol/s
$\underline{W}$	Vetor de vazões de arestas *W* (saídas de vapor), mol/s
$\underline{U}$	Vetor de vazões de arestas *U* (saídas de líquido), mol/s
$\underline{F}$	Vetor de vazões de arestas *F* (cargas de vapor), mol/s
$\underline{G}$	Vetor de vazões de arestas *G* (cargas de líquido), mol/s
$\underline{\underline{y}}$	Matriz (*n* x *N*) de frações molares em fase vapor de espécies reais em vértices
$\underline{\underline{x}}$	Matriz (*n* x *N*) de frações molares em fase líquida de espécies reais em vértices
$\underline{\underline{x_C}}$	Matriz (n_r x *N*) de frações molares em fase líquida de complexos em vértices
$\underline{\underline{z_F}}$	Matriz (*n* x N_F) de frações molares de espécies reais em cargas "*F*"
$\underline{\underline{z_G}}$	Matriz (*n* x N_G) de frações molares de espécies reais em cargas "*G*"
$\underline{\underline{z_C}}$	Matriz (n_r x N_G) de frações molares de complexos em cargas do tipo "*G*"
$\underline{T}$	Vetor de temperaturas de vértices, K
$\underline{P}$	Vetor de pressões de vértices, bar
$\underline{Q}$	Vetor de arestas de cargas térmicas, kJ/s
$\underline{T_F}$	Vetor de temperaturas de cargas do tipo "*F*", K
$\underline{P_F}$	Vetor de pressões de cargas do tipo "*F*", bar
$\underline{\overline{H}_F}$	Vetor de entalpias molares de cargas do tipo "*F*", kJ/mol
$\underline{T_G}$	Vetor de temperaturas de cargas do tipo "*G*", K
$\underline{P_G}$	Vetor de pressões de cargas do tipo "*G*", bar
$\underline{\overline{\mathrm{H}}_G}$	Vetor de entalpias molares de cargas do tipo "*G*", kJ/mol
$\underline{\overline{\mathrm{H}}_L}$	Vetor de entalpias molares de correntes *L*, kJ/mol

$\underline{\overline{\mathrm{H}}_V}$ Vetor de entalpias molares de correntes *V*, kJ/mol

$\underline{\underline{H}}$ Matriz (n x n_r) estequiométrica de espécies reais

$\underline{\underline{H_C}}$ Matriz (n_r x n_r) estequiométrica de complexos

$\underline{\underline{K}}$ Matriz (n_r x N) de constantes de equilíbrio nos vértices

SÍMBOLOS GREGOS

$\underline{\hat{\theta}}$ Vetor de parâmetros estimados do modelo de absorção

$\underline{\alpha_S}$ Vetor de retenções dos solutos, mol de soluto por mol de aminas

δ_{ij} Delta de Dirac

$\underline{\hat{\phi}}^l$ Vetor de coeficientes de fugacidade de espécies reais no líquido

$\underline{\hat{\phi}}^v$ Vetor de coeficientes de fugacidade de espécies reais no vapor

$\underline{\underline{\hat{\phi}_L}}$ Matriz (n x N) de coeficientes de fugacidade em fase líquida de espécies reais em todos os vértices

$\underline{\underline{\hat{\phi}_V}}$ Matriz (n x N) de coeficientes de fugacidade em fase vapor de espécies reais em todos os vértices

$\underline{\gamma}$ Vetor de especificações do processo

$\underline{\eta}$ Vetor de taxas de graus de avanço das reações de formação de complexos, mol/s

$\underline{\underline{\eta}}$ Matriz (n_r x N) de taxas de graus de avanço das reações de formação de complexos em todos os vértices, mol/s

$\underline{\lambda}_i$ Vetor de multiplicadores de Lagrange para experimento i

$\underline{\mu}$ Vetor de potenciais químicos de espécies reais em fase líquida, kJ/mol

$\underline{\mu_C}$ Vetor de potenciais químicos de complexos em fase líquida, kJ/mol

ω_i Fator acêntrico da espécie i

$\underline{\underline{\theta_y}}$	Matriz (n x N) de variáveis transformadas de $\underline{\underline{y}}$
$\underline{\underline{\theta_x}}$	Matriz (n x N) de variáveis transformadas de $\underline{\underline{x}}$
$\underline{\underline{\theta_C}}$	Matriz (n_r x N) de variáveis transformadas de $\underline{\underline{x_C}}$
$\sigma^2_{i,k}$	Variância experimental da observação k no experimento i

SUBSCRITOS

A	Aminas
S	Solutos
C	Complexos
l	Fase líquida
v	Fase vapor

SIGLAS

AMP	2-amino-2-metil-1-propanol
BDAb	Banco de Dados de Absorção
DEA	Dietanolamina
DEMEA	Dietilmonoetanolamina
DGA	Diglicolamina
DIPA	Diisopropanolamina
EMEA	Etilmonoetanolamina
EQ	Escola de Química
HDT	Hidrotratamento
MDEA	Metildietanolamina
MMEA	Metilmonoetanolamina
MEA	Monoetanolamina
PR	Peng-Robinson
SRK	Soave-Redlich-Kwong
SCA	Simulador de Colunas de Aminas
TEA	Trietanolamina

UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
URE	Unidade de Recuperação de Enxofre
UTGR	Unidade de Tratamento de Gás Residual

I – Introdução

A remoção de componentes ácidos tais como sulfeto de hidrogênio (H_2S) e dióxido de carbono (CO_2) de correntes de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos é um processo cada vez mais requerido em muitas etapas da indústria de processamento de petróleo e gás. Este fato se deve especialmente ao crescimento das exigências ambientais, combinado à necessidade de processamento de gás natural e óleos crus com níveis de enxofre cada vez maiores (Sheilan et al., 2007).

A habilidade da sociedade em causar significantes distúrbios ao meio ambiente é um fenômeno recente e fortemente influenciado pelo crescimento demográfico e desenvolvimento tecnológico. O homem primitivo, vivendo em menor número e realizando sua prática cotidiana com baixo consumo de matéria e energia, não alterou significativamente o seu ambiente natural (Pires, 2005).

Portanto, está cientificamente evidenciado que o homem tem causado o aumento da concentração de gases poluentes e gases que contribuem para o fenômeno do efeito estufa na atmosfera (DOE, 1999). Em contrapartida, percebe-se o aumento da atenção dada a questões ambientais, que tornam temas como o desenvolvimento sustentável e o aquecimento global cada vez mais recorrentes e cotidianos.

Toda a preocupação acerca desse assunto tem resultado no aumento do rigor no controle de atividades humanas que impactam o meio-ambiente, como é o caso das emissões industriais.

Atividades humanas são responsáveis pela emissão de cerca de 32 bilhões de toneladas de dióxido de carbono por ano. Mundialmente, cerca de 80% dessas emissões são provenientes da queima de combustíveis fósseis, principalmente óleo combustível, carvão e gás natural (CBO, 2007). As empresas do ramo de energia têm investido em alternativas aos combustíveis fósseis, incluindo fontes de energia renováveis como energia solar. Mas é improvável que tal substituição ocorra de forma ampla em curto ou médio prazo devido, principalmente, a limitações tecnológicas e econômicas. Em suma, os combustíveis fósseis continuarão como as principais fontes de energia no horizonte de consideração, demandando, todavia, medidas cautelares para limitar a emissão de gases como CO_2. A

Figura I.1 apresenta a projeção das emissões de gases do efeito estufa dos países desenvolvidos e em desenvolvimento nos próximos 20 anos.

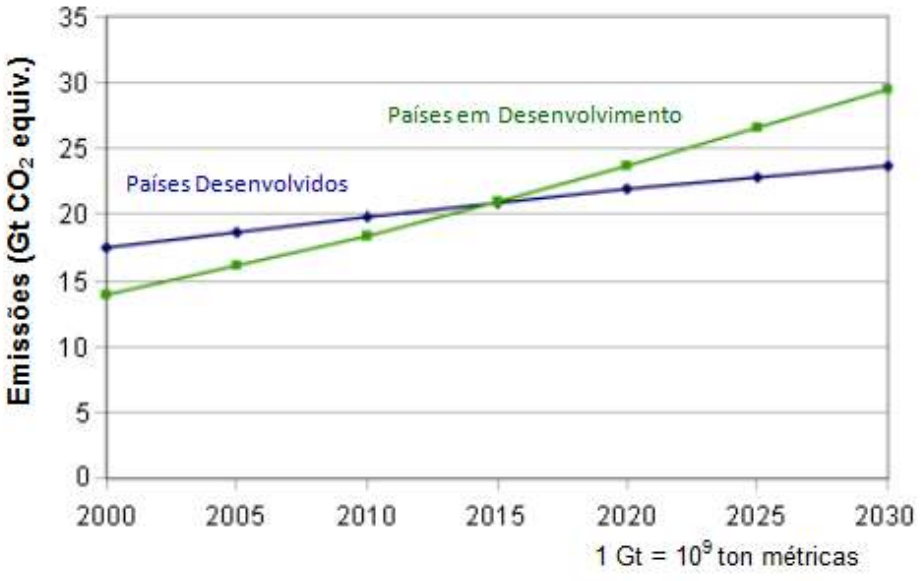


Figura I.1: Emissão total de gases do efeito estufa (EPA, 2010)

Neste cenário, desponta a busca por processos aperfeiçoados e cada vez mais eficientes para o sequestro econômico de CO_2 proveniente de fontes de emissões estacionárias, evitando sua liberação à atmosfera. Assim, processos aprimorados para a captura de CO_2 de correntes gasosas efluentes de plantas energéticas à base de combustíveis fósseis são de essencial importância hoje (Samanta e Bandyopadhyay, 2009). A meta do Departamento de Energia Americano é ter o potencial de sequestrar o total significativo de 1 Gt C/ano em 2025 e de 4 Gt C/ano em 2050 (DOE, 1999). Em conexão com isto, cabe lembrar que qualquer método de sequestro de carbono requer a etapa de captura, no qual o CO_2 é removido de uma corrente gasosa diluída.

Além do problema de emissões ao meio ambiente, a remoção de componentes ácidos de correntes gasosas é importante em vários processos industriais, que incluem a purificação de hidrogênio, produção de gás de síntese e de amônia (Kundu e Bandyopadhyay, 2005). Os gases removidos muitas vezes são empregados em outros processos, como é caso do sulfeto de hidrogênio na produção de enxofre ou ácido sulfúrico.

No tratamento de gás natural, por exemplo, a remoção de gases ácidos é importante para aumentar o poder calorífico do gás, reduzir o volume de gás transportado em dutos, reduzir a corrosão em gasodutos e prevenir a poluição atmosférica por dióxido de enxofre, gerado durante a combustão.

A composição, quantidade e qualidade do gás a ser processado, a temperatura e pressão de operação, a especificação requerida para o gás tratado e os requisitos de qualidade demandados por processos subsequentes, tanto para o gás tratado quanto para o gás ácido removido, são alguns dos fatores que devem ser considerados na seleção do processo de tratamento. Outros fatores como o custo fixo e de operação da planta, condições climáticas e facilidade de operação/controle da unidade devem também ser avaliados para a definição do processo mais adequado (Sheilan et al., 2007).

A remoção de gases ácidos de correntes gasosas pode ser realizada através de algumas técnicas de separação, incluindo a absorção com solventes líquidos, a adsorção em sólido, a permeação através de membranas e a conversão química. Entre essas técnicas, os processos de absorção em solventes líquidos são os mais amplamente empregados no tratamento contínuo de grandes volumes de gás. Nesse contexto, por mais de 50 anos as alcanolaminas têm sido utilizadas para remoção de gás ácido nas indústrias de processamento de petróleo e gás natural (Jamal et al., 2006*a*).

No que diz respeito ao caso particular de captura de CO_2, apesar de terem inevitável motivação na busca de novas tecnologias e processos, os estudos tendem, por razões práticas, a concentrar-se em conhecer melhor e aprimorar tecnologias já perfeitamente desenvolvidas e comercialmente operacionais ao longo das últimas décadas. No contexto de tecnologias existentes para captura de CO_2 a partir de efluentes gasosos de queima, os processos de absorção química com solventes aquosos alcalinos, dotados da etapa de regeneração do solvente, são tecnológica e economicamente dominantes.

Dentre as aminas mais comumente empregadas industrialmente, destacam-se as aminas primárias, como a monoetanolamina (MEA), as aminas secundárias, como a dietanolamina (DEA) e a diisopropanolamina (DIPA), aminas terciárias, como a N-metildietanolamina (MDEA) e as aminas estericamente impedidas, como a 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP).

De todas as aminas mencionadas, a MEA distingue-se por sua maior reatividade. Contudo, apesar de seu baixo custo, a operação do processo de absorção com este solvente é significantemente mais cara, principalmente devido a: (i) grande quantidade de energia requerida para a regeneração do solvente; (ii) problemas operacionais como corrosão e formação irreversível de produtos de degradação do solvente com CO_2, COS e CS_2 e (iii) maiores perdas do solvente por vaporização, devido a sua alta pressão de vapor (Sheilan et al., 2007). Além disso, a MEA tem como desvantagem o fato de não ser seletiva na absorção de CO_2 ou H_2S.

A DEA, provavelmente a amina mais utilizada como solvente em tratamento de gás, é menos reativa que a MEA, por ser uma amina secundária. Se comparada às aminas primárias, apresenta como vantagem ser mais resistente à degradação, menos corrosiva e menos volátil. A MDEA, por sua vez, apresenta baixa taxa de reação com o CO_2 e mostra-se altamente resistente à degradação. Vantagens do uso de soluções de MDEA incluem ainda a alta capacidade de absorção em equilíbrio e baixo custo de regeneração, por não formar produtos estáveis com o CO_2. Devido à sua baixa reatividade com o CO_2, tem sido empregada na remoção seletiva de H_2S de correntes gasosas que também contêm CO_2. Um exemplo é sua aplicação em unidades de tratamento de gás residual (UTGR). Neste processo, o gás residual efluente da unidade de recuperação de enxofre (URE) é tratado de forma que os compostos sulfurados ainda presentes na corrente são convertidos a H_2S e este, por sua vez, é removido seletivamente da corrente gasosa (que também contém CO_2) para ser reciclado para a URE, aumentando assim a eficiência global do processo de produção de enxofre.

Além da seletividade, a MDEA apresenta baixa entalpia de reação com gases ácidos e baixa pressão de vapor, se comparada a aminas primárias e secundárias. A menor entalpia de reação leva a uma menor demanda energética para a etapa de regeneração, enquanto que a pressão de vapor mais baixa resulta em menor perda do solvente por evaporação.

Assim como a MDEA, a amina estericamente impedida, AMP, também oferece uma capacidade de absorção de equilíbrio cerca de duas vezes maior do que qualquer amina primária ou secundária. Além disso, também apresenta uma demanda energética menor na regeneração da solução solvente. Por outro lado, a AMP oferece uma vantagem adicional em relação à MDEA, particularmente na absorção de CO_2, devido ao fato da reação CO_2-

AMP ser muito mais rápida do que a reação CO_2-MDEA (Samanta e Bandyopadhyay, 2009).

O uso de misturas de aminas, com o intuito de reunir qualidades desejadas, particulares de cada amina individualmente, também tem sido praticado. O objetivo específico nesse aspecto é obter soluções aquosas de amina terciária + amina secundária ou amina terciária + amina primária, que apresentem alta reatividade (como as aminas primárias e secundárias), que propiciem maiores retenções (mol de gás ácido por mol de amina) de equilíbrio conjuntamente com baixos custos de regeneração (similares aos observados em plantas que empregam aminas terciárias) e, por fim, que sejam menos corrosivas e requeiram menores taxas de circulação de solvente para um grau desejado de tratamento (Mandal e Bandyopadhyay, 2006*a*).

Estudos de simulação com misturas de MDEA+MEA e MDEA+DEA indicam aumentos consideráveis na absorção e/ou economias apreciáveis na demanda energética, quando resultados são comparados a sistemas de uma única amina (Li e Shen, 1993). Estudos experimentais com misturas MDEA+DEA+AMP comprovaram que a solubilidade de CO_2 e H_2S na fase líquida aumenta com o aumento da concentração de AMP na solução, mantendo-se constantes a concentração de MDEA e de DEA e, assim, mostraram claramente o benefício do uso de uma terceira amina no sistema MDEA+DEA (Rebolledo-Libreros e Trejo, 2004 *a*, 2004 *b*).

Outra frente de interesse é o uso de soluções de alcanolaminas aquosas ativadas pelo emprego de um acelerador de taxa de reação como, por exemplo, a piperazina. Em processos de absorção de CO_2, soluções de MDEA ou AMP ativadas com piperazina combinam a característica de alta taxa de reação devida à piperazina, com a alta capacidade de absorção em equilíbrio que a MDEA e a AMP apresentam, em conjunto com demandas energéticas de regeneração relativamente mais baixas (Samanta e Bandyopadhyay, 2009).

O processo de tratamento com alcanolaminas envolve a absorção química dos constituintes ácidos em uma solução aquosa de amina(s), que é posteriormente regenerada através do esgotamento dos gases, que ocorre mediante aumento da temperatura e redução da pressão.

O gás a ser tratado, depois de passar por um vaso separador e/ou um coalescerdor para evitar que líquidos ou sólidos possivelmente arrastados cheguem ao sistema (o que

geralmente é causa de problemas de espuma), é introduzido no fundo da coluna absorvedora, entrando em contato contra-corrente com a solução de amina. A solução de amina rica, efluente da absorvedora, é encaminhada ao vaso expansor, onde a pressão da corrente é reduzida, de forma que hidrocarbonetos solubilizados na solução de amina possam ser liberados. Deste vaso, a solução flui para o topo da regeneradora, passando antes por um trocador de calor amina rica x amina pobre, onde é aquecida.

Devido ao caráter corrosivo de soluções de aminas, em geral é prevista a filtração da solução circulante, seja no circuito da amina pobre, seja na amina rica.

Na regeneradora, em virtude da redução de pressão e aumento da temperatura da solução, o gás ácido se desprende da solução de amina à medida que a solução percorre a coluna, do topo para o fundo, entrando em contato com o vapor gerado pelo refervedor. A amina recuperada, pobre em gás ácido, deixa a regeneradora e é recirculada para a absorvedora, sendo antes resfriada no trocador de calor amina rica x amina pobre e bombeada, sofrendo ainda um resfriamento final para se adequar às condições ótimas da operação de absorção.

Motivação do trabalho

Na simulação e otimização de diversos processos da indústria do petróleo, o conhecimento da natureza do processo de absorção de gases ácidos faz-se necessário. Nos processos de hidrotratamento (HDT) de nafta e diesel, por exemplo, deve-se operar o reator de hidrogenação com grande excesso de H_2, de forma a favorecer-se a hidrogenação pelo deslocamento do equilíbrio. Com isso, a corrente gasosa efluente do reator deve ser reciclada e, para tanto, deve ser tratada para a remoção de H_2S. Sua presença em grande quantidade no gás de reciclo prejudicaria as reações de hidrogenação, uma vez que é produto das mesmas, impossibilitando que as especificações em termos de teor de enxofre, cada vez mais restritivas, fossem atingidas pelos óleos hidrotratados.

Outros vários processos industriais possuem uma etapa intermediária ou final de tratamento de correntes gasosas, seja para especificação de produtos ou para atender a requisitos de processos existentes na cadeia de produção. Destaca-se, ainda, o emprego de tecnologias de remoção de gases ácidos na produção de gás natural e no tratamento de gases efluentes de usinas de energia que usam combustíveis fósseis.

Diante disso, fica evidente que a tecnologia para desenvolvimento de modelos para a absorção de gases ácidos com aminas aquosas torna-se cada vez mais importante, seja para implementação de forma robusta e confiável na modelagem de processos maiores e mais complexos – como o HDT, seja para avaliação, acompanhamento e otimização de unidades de absorção em operação.

Identifica-se que as principais linhas de pesquisa sobre tecnologias de separação de CO_2 e H_2S a partir de correntes gasosas concentram-se em processos de absorção com solventes aquosos empregando misturas de alcanolaminas. Tais linhas de pesquisa buscam melhorias tecnológicas nestes processos, focando os seguintes pontos:

- Redução do consumo de energia térmica para regeneração do solvente;
- Redução do consumo mecânico para compressão/movimentação de grandes vazões de correntes gasosas;
- Redução de perdas por volatilização e degradação química ou térmica do solvente;
- Minimização de efeitos de acúmulo de impurezas nas expressivas taxas de circulação do processo;

- Minimização da corrosividade da solução solvente e da formação de produtos de degradação;
- Otimização/integração dos sistemas de vapor e energia com as plantas responsáveis pela produção da corrente gasosa a ser tratada;
- Desenvolvimento de anti-corrosivos para adição à solução de amina.

Com respeito às linhas acima, um aspecto sutil, porém muito relevante, tem a ver com a necessária disponibilidade de modelagem precisa, numericamente robusta, termodinamicamente consistente, e computacionalmente viável, para descrição quantitativa e eficiente de desempenhos de processo à medida que alternativas ou modificações operacionais vão sendo implementadas, testadas ou otimizadas.

Em se tratando de modelagem de processos de captura com colunas de absorção e regeneração, duas abordagens são comumente empregadas:

- A abordagem baseada em equilíbrio – adotando modelo de transformação com equilíbrio químico e de fases;
- A abordagem baseada em taxas – adotando modelo de transformação com taxas de reação e taxas de transporte interfacial de massa.

A abordagem de equilíbrio – em geral um caso limite da abordagem em taxas – tem sido usada mais frequentemente para modelagem de sistemas não reativos. Admitem-se estágios teóricos em que as fases atingem o equilíbrio, sendo o desempenho de cada estágio ajustado aplicando-se um fator de correção de eficiência de prato.

Para sistemas reativos, como é o caso das torres de aminas, costuma-se aplicar mais frequentemente a abordagem de taxas. Esta abordagem se baseia em modelos de transferência de massa e calor que ocorrem num estágio real, através de balanços de massa e energia para cada fase. Esses balanços são interconectados por equações de taxas de transporte através da interface líquido-gás.

A literatura apresenta muitos modelos rigorosos para operações de absorção de gases ácidos em alcanolaminas aquosas, baseados em taxas de transferência de massa e calor e em taxas cinéticas de formação de íons fracos. Tais abordagens, apesar de apropriadas a sistemas reativos, demandam o conhecimento de alguns parâmetros muitas vezes de difícil determinação e disponibilidade, tais como difusividades mássicas e térmicas, parâmetros termodinâmicos, solubilidades e, principalmente, parâmetros cinéticos

das reações envolvidas na absorção. Além disso, dados geométricos e propriedades específicas das colunas são essenciais nas abordagens baseada em taxas (Aroonwilas e Veawab, 2004).

Toda essa complexidade, aliada à inconsistência de vários conjuntos de dados publicados e ao grande número de espécies iônicas e moleculares produzidas pelo mecanismo de absorção/esgotamento, pode acarretar inviabilidade à simulação ou otimização de um processo que envolva, integrada a ele, a operação de uma unidade auxiliar de absorção, como ocorre no HDT.

Por outro lado, dados de equilíbrio são de muito mais fácil determinação e, em decorrência disto, oferecem maior confiabilidade, encontrando-se amplamente disponíveis na Literatura.

Tendo em vista este cenário, propõe-se neste trabalho o desenvolvimento de modelagem de processos de absorção de gases ácidos – CO_2 e H_2S – com solventes definidos por soluções aquosas de alcanolaminas. O objetivo central é desenvolver metodologia quantitativa factível para o projeto, avaliação e simulação de processos de absorção de gases ácidos e de regeneração do solvente. Um ponto particular da presente abordagem diz respeito à utilização de ferramentas estritamente baseadas em equilíbrio termodinâmico e em cenários químicos constituídos por espécies não-iônicas.

II – Revisão bibliográfica

II.1 – Principais processos de aplicação industrial para remoção de gases ácidos de correntes gasosas

O estudo do tratamento de gás pode ser bastante complexo, uma vez que diferentes processos, de natureza e características bastante variadas, existem e competem. O entendimento dos processos disponíveis ajuda na seleção da tecnologia mais adequada para o tratamento em questão (Bergel e Tierno, 2009).

O tratamento de gás é definido aqui como a remoção de H_2S e/ou CO_2 de gás natural ou qualquer outra corrente gasosa industrial, seja efluente, gás combustível ou corrente intermediária de processo. Também é conhecido como processo de adoçamento. O H_2S deve ser removido do gás natural ou de correntes gasosas de processo por questão de segurança, devido a sua alta toxicidade, e prevenção à corrosão. O CO_2 deve ser removido para prevenir corrosão e porque reduz o poder calorífico do gás natural ou gás combustível.

Existem situações em que a remoção seletiva de H_2S ou de CO_2 é desejada. São casos particulares, porém não incomuns, que dependem do uso que será dado ao gás tratado e/ou ao gás ácido removido. Se o CO_2 pode ser tolerado no gás tratado, por exemplo, uma planta de tratamento mais econômica pode ser fornecida, para remoção apenas de H_2S. Em outro exemplo, a remoção seletiva de H_2S é praticada para enriquecer o teor de H_2S no gás ácido que alimenta uma planta de recuperação de enxofre, onde baixas concentrações de H_2S são prejudiciais ao processo.

Atualmente, uma grande variedade de tecnologias de tratamento de gás está comercialmente disponível: diferentes solventes químicos e físicos, membranas, adsorção, entre outras. Muitos têm seu próprio nicho, mas existem casos onde diferentes tecnologias competem para a mesma aplicação e onde a adoção de processos combinados pode ser a melhor escolha. Isto torna a seleção da tecnologia mais apropriada ao tratamento um processo difícil e criterioso (Bergel e Tierno, 2009).

Para responder à questão: "qual método melhor se encaixa às demandas do tratamento?", deve-se considerar o esquema global de processamento, a origem e as características do gás a ser tratado (vazão, pressão disponível, temperatura, composição, possíveis contaminantes e interferentes ao processo), o grau de remoção desejado, a especificação do gás tratado (seja ele produto final ou carga de outro processo), a

seletividade do processo ao gás ácido a ser removido, a razão CO_2/H_2S no gás, o destino do gás ácido, seja uma possível aplicação ou descarte, a necessidade de pós-tratamento do gás ácido (em geral, recuperação de enxofre) devido a restrições ambientais, disponibilidade de energia e utilidades, custos operacionais etc (Mokhatab et al., 2006).

Assim sendo, os processos para remoção de gases ácidos variam e devem ser escolhidos de acordo com os fatores listados acima. Dentre as principais tecnologias de aplicação industrial disponíveis, destacam-se as baseadas na absorção do gás ácido através de solventes físicos ou químicos, com sua subsequente dessorção ou descarte, a adsorção em meio sólido e a separação por diferença de permeabilidade.

As diferenças no mecanismo de separação determinam as principais vantagens e desvantagens de cada processo, quando avaliados para um caso específico de tratamento desejado. Para uma breve descrição, estas tecnologias podem ser classificadas de acordo com a Tabela II.1.

Tabela II.1: Tecnologias para remoção de gases ácidos (Bergel e Tierno, 2009)

Mecanismo de remoção	Tipo de processo	Tecnologia	Nome comercial
Absorção química	Regenerativo, Contínuo	Aminas	MEA, DEA, MDEA, DIPA, DGA, Solventes formulados
		Carbonato de potássio	Benfield, Catacarb, Giammarco-Vetrocoke, etc.
	Não-regenerativo, Contínuo	Hidróxido de sódio	-
Absorção física	Regenerativo, Contínuo	Solventes físicos	Selexol, Rectisol, Purisol, Fluor Solvent, IFPexol, etc.
Absorção físico-química	Regenerativo, Contínuo	Solventes físico-químicos	Sulfinol, Ucarsol LE 701, 702 & 703, Flexsorb PS, etc.
Adsorção física	Regenerativo, Contínuo	Peneiras moleculares	Z5A (Zeochem), LNG-3 (UOP), etc.
Permeação	Contínua	Membranas	Separex, Cynara, Z-top, Medal, etc.

Face à vasta gama de tecnologias disponíveis, o desafio reside na seleção do processo mais apropriado ao objetivo do projeto em questão. Uma primeira abordagem ao problema consiste em se referir aos guias tradicionais de seleção, como os ilustrados nas Figuras II.1, II.2 e II.3.

Como ponto de partida, o teor de gases ácidos no gás a ser tratado é um parâmetro adequado para encontrar uma orientação no processo de seleção. Como observado na Figura II.1, algumas tecnologias podem ser facilmente descartadas.

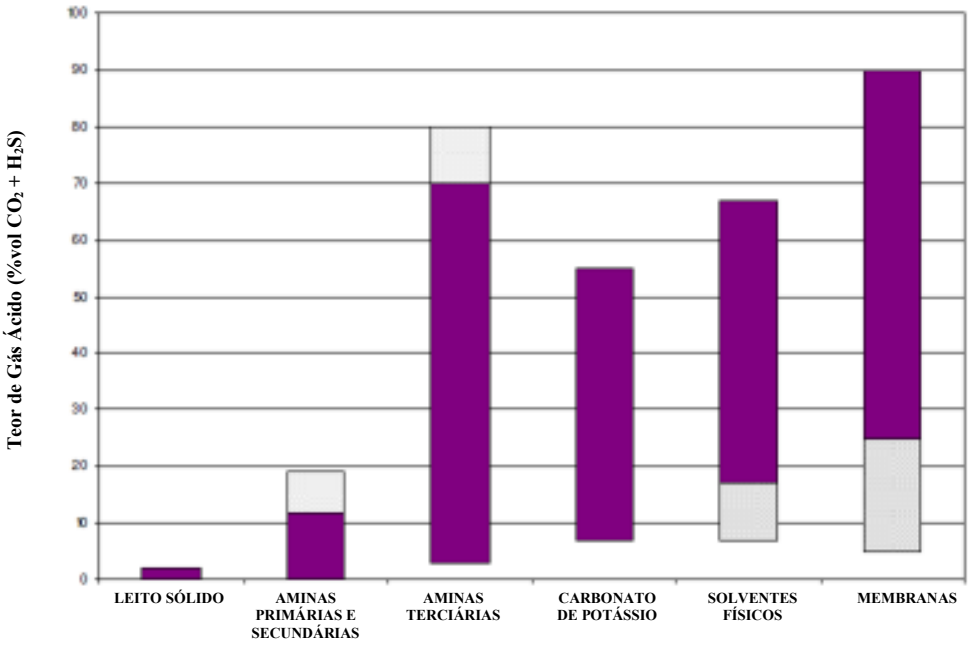


Figura II.1: Guia de seleção de processos de adoçamento [1] (Bergel e Tierno, 2009)

Contudo, a maioria delas apresenta uma faixa ampla – e muitas vezes comum – de aplicação. Adicionalmente, este critério mostra-se insuficiente, uma vez que falha ao não contemplar a especificação que deve ser atingida para o gás tratado.

Incorporando este segundo parâmetro no diagrama de seleção, obtém-se a Figura II.2. Contudo, mais uma vez este critério se revela incompleto, porque não contempla um parâmetro crucial como a pressão do gás a ser tratado e, consequentemente, a pressão parcial dos gases ácidos a serem removidos. A Figura II.3 é um diagrama de seleção que incorpora este terceiro parâmetro.

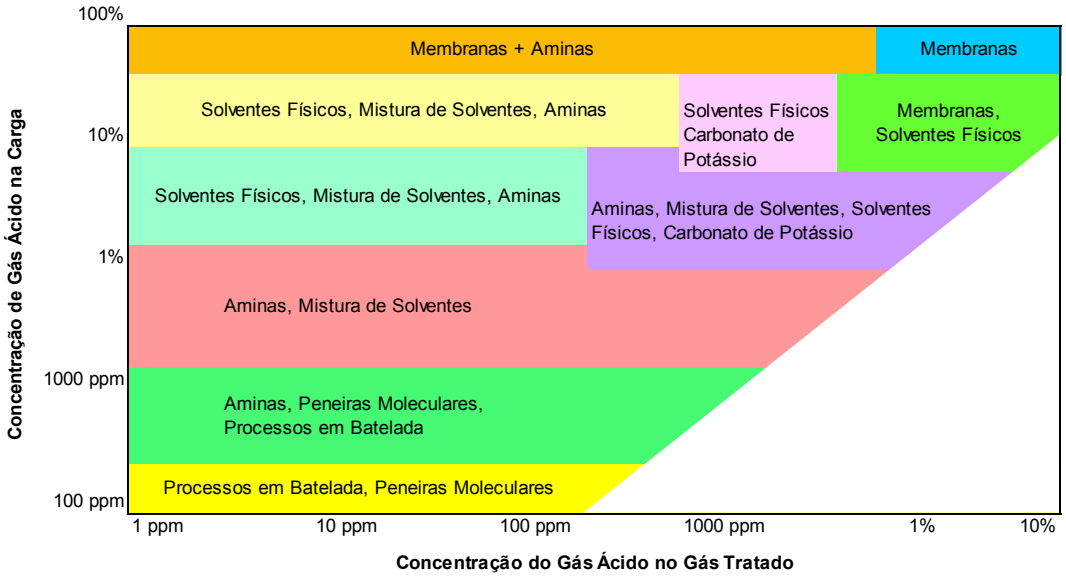


Figura II.2: Guia de seleção de processos de adoçamento [2] (Bergel e Tierno, 2009)

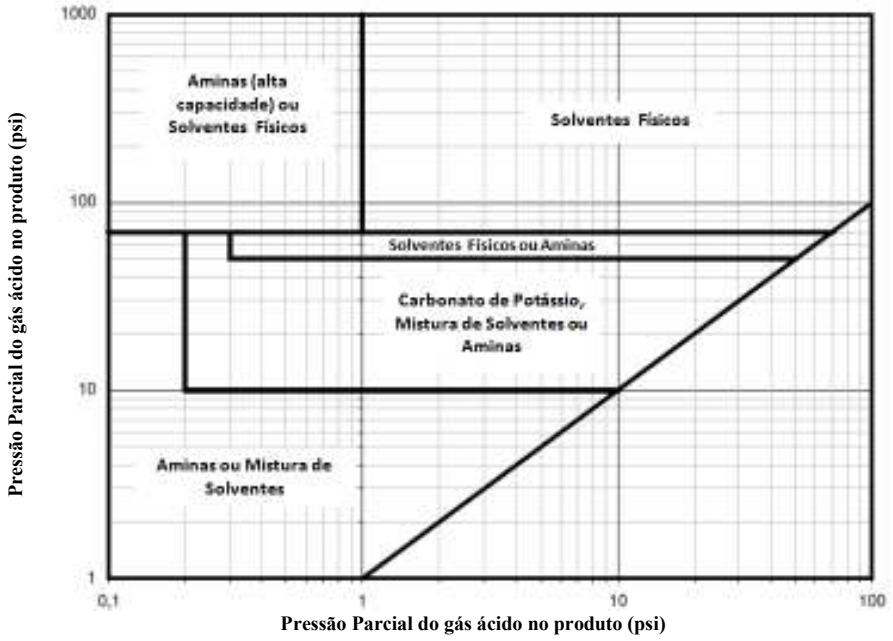


Figura II.3: Guia de seleção de processos de adoçamento [3] (Bergel e Tierno, 2009)

Depois de uma breve inspeção dos diagramas de seleção, algumas "regras" tornam-se claras, permitindo que alguns processos possam ser descartados:

- Para baixas quantidades de gases ácidos a serem removidos, processos não-regenerativos tornam-se a alternativa recomendada, devido ao baixo custo de instalação desta tecnologia, enquanto que para grandes quantidades, o custo operacional do solvente não-regenerável e o problema de gerenciamento de descarte de efluente tornam a aplicação proibitiva.

- A adsorção física se torna economicamente conveniente para baixas concentrações de gases ácidos na carga, e geralmente é aplicada para polimento do gás, onde H_2S, mercaptans ou outros compostos sulfurados devem ser removidos também. Seu uso exclusivamente com CO_2 não é muito usual.

- Os solventes físicos apresentam certa desvantagem para baixas pressões parciais de gases ácidos no gás de entrada. Para pressões parciais acima de 50 – 150 psi, esta tecnologia pode se tornar atrativa em relação aos solventes químicos.

- Processos baseados em aminas possibilitam que se atinjam especificações restritivas de gases ácidos no gás tratado, e apresentam uma larga faixa de aplicação.

- As membranas, a princípio, não parecem ser adequadas para especificações restritivas de gás ácido. Contudo, esta afirmação extraída da análise dos gráficos não é completamente válida. Membranas perdem competitividade para altas razões de remoção, que geralmente estão associadas ao atendimento de especificações restritivas. Mas elas se tornam mais competitivas para baixas razões de remoção, mesmo quando estas estão associadas a especificações restritivas (ou seja: partindo-se de uma concentração já baixa do gás ácido).

- Alguns processos combinados, também conhecidos como "processos híbridos", podem ser atrativos, como, por exemplo, membranas seguidas por aminas. O uso preferencial desses sistemas está geralmente associado a altas concentrações de gás ácido na carga e baixas concentrações requeridas no gás tratado.

Esta rápida análise, que em geral leva ao descarte de algumas tecnologias e à pré-seleção de outras, a princípio mais adequadas, muitas vezes ainda é insuficiente para uma seleção final. É importante incorporar critérios adicionais que levem em conta as restrições do projeto e condições ambientais, além de, obviamente, realizar uma análise econômica das alternativas pré-selecionadas.

A seguir, uma breve descrição das principais tecnologias para tratamento de gás é apresentada.

II.1.1 – Processos de Adsorção

A maioria dos processos comerciais de tratamento de gás por adsorção utiliza dois ou mais leitos adsorventes. O mais simples dos arranjos é composto por dois leitos de recheio, um atuando como leito de adsorção e o outro (já exposto anteriormente à corrente de gás, como leito de adsorção) atua como regenerador. A função de cada leito é então revertida: o leito adsorvedor passa a ser regenerado enquanto o leito recém regenerado se torna novamente o leito adsorvedor. O ciclo é então repetido a intervalos pré-determinados. Embora cada leito opere em batelada, o processo global é contínuo, uma vez que um fluxo contínuo de carga e produto se estabelece.

Para o processo de adoçamento de gás, três leitos geralmente são usados. Enquanto um deles opera como leito adsorvente, outro é resfriado após regeneração e o terceiro é regenerado. Existem alguns adsorventes comerciais disponíveis, com características distintas.

A adsorção, quando aplicada ao tratamento de gás, geralmente é usada para remoção de traços de H_2S da corrente gasosa. Altos teores de H_2S levam à rápida saturação do leito. Uma vez saturado o leito, o ciclo se inverte e o leito saturado é regenerado. Quando o material do leito atinge o fim de sua vida útil, deve ser removido do vaso e descartado, e o vaso recarregado com novo leito.

O processo tradicional de adoçamento por adsorção utiliza como adsorvente óxido de ferro hidratado, impregnado em material suporte, conhecido como “esponja de ferro”. É bastante antigo (introduzido na Inglaterra em meados do século XIX) e simples, utilizado para remover apenas H_2S e mercaptans e adequado apenas a correntes contendo concentrações baixas de H_2S. Sua regeneração é feita com ar e deve ser realizada com cautela, devido à natureza exotérmica da reação de oxidação. Como a regeneração nunca é completa, após certo número de ciclos os leitos devem ser substituídos. Esta operação deve ser feita cuidadosamente, devido à natureza pirofórica (combustão espontânea em presença de ar) do sulfeto de ferro gerado no processo de adsorção (Branan, 2005).

O processo SulfaTreat® também usa leito a base de ferro para remoção de traços de H_2S e compostos orgânicos de enxofre. Tem como vantagem em relação ao processo

tradicional com “esponja de ferro” o fato de que o leito usado não é pirofórico, o que facilita o manuseio e descarte do leito gasto (Branan, 2005). Como desvantagem, contudo, o leito usado não é regenerável *in-situ*.

O óxido de zinco, por sua vez, é o leito mais comumente usado para remoção de H_2S de gás natural. Se a remoção de outros compostos sulfurados é demandada, porém, há necessidade de hidrogenação dos mesmos a H_2S antes do tratamento. É capaz de reduzir o teor de enxofre a cerca de 1 ppmv (Branan, 2005).

Peneiras moleculares (em geral zeólitas) também são empregadas no tratamento de gás. São sólidos com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometria. Processos com peneiras moleculares podem ser projetados para praticamente qualquer finalidade: remoção de H_2S, desidratação, remoção de H_2S e desidratação conjuntas, remoção de CO_2, remoção de mercaptans, etc. São altamente seletivos e mantêm uma alta eficiência contínua de tratamento. A regeneração das peneiras pode ser realizada *in-situ*, enviando-se gás quente para o leito de regeneração. Dois, três ou quatro leitos podem ser usados para permitir tempo de processamento, regeneração e resfriamento (Branan, 2005).

Hidrocarbonetos insaturados como olefinas e aromáticos tendem a ser fortemente adsorvidos pelas peneiras moleculares, que também são susceptíveis a envenenamento por substâncias químicas como glicóis. Por isso, dependendo da natureza do gás a ser tratado, demandam métodos de purificação do gás antes da etapa de adsorção. Alternativamente, algum grau de proteção pode ser oferecido pelo uso de leitos de guarda, onde um leito menos nobre é instalado a montante do leito de zeólita, retendo substâncias nocivas e, assim, protegendo-o de envenenamento (Mokhatab et al. 2006).

II.1.2 – Processos de Separação por Membranas

A tecnologia de separação por membranas, como aplicada no tratamento de gases, envolve a separação de componentes individuais com base na diferença entre suas taxas de permeação através de uma fina barreira de membrana polimérica. A taxa de permeação de cada componente é determinada pelas características do componente, pelas características da membrana e pelo diferencial de pressão parcial do componente gasoso através da membrana. Uma vez que a separação se baseia na diferença nas taxas

de permeação e não em uma barreira absoluta a um componente, o componente recuperado, que flui através da membrana, nunca é 100% puro. Além disso, uma vez que um diferencial de pressão parcial finito é requerido como força motriz, alguma porção do componente que permeia permanece no gás residual, e 100% de recuperação não é possível (Kohl e Nielsen, 1997).

Como essas ponderações sugerem, o processo é particularmente adequado para processos de remoção mais grosseira, preferencialmente à remoção de traços de impurezas de correntes gasosas. Contudo, purezas relativamente altas dos produtos e altas recuperações são possíveis com uso de sistemas multi-estágios de membranas com reciclo, ou quando usadas combinações com outras tecnologias.

O gás residual produto normalmente deixa a unidade com pressão próxima à da carga, enquanto que o produto permeado, que deve atravessar a membrana, deixa a unidade com pressão bastante reduzida. O produto principal pode ser tanto o gás residual quanto o gás permeado (no caso de adoçamento de gás, o gás tratado é o gás residual, enquanto que o gás ácido é quem permeia a membrana), e o processo pode ser classificado como separação ou purificação.

A purificação e separação de gás através de permeação por membrana têm como vantagens (Kohl e Nielsen, 1997):

- Baixo investimento de capital;
- Facilidade de operação;
- Facilidade de *scale-up;*
- Poucos equipamentos associados;
- Ausência de partes móveis (equipamentos dinâmicos);
- Facilidade de instalação;
- Flexibilidade;
- Mínimo consumo de utilidades;
- Baixo impacto ambiental;
- Confiabilidade;
- Facilidade de instalação de membranas tecnologicamente mais novas nos equipamentos existentes.

As principais desvantagens são:

- Carga isenta de particulados e líquidos arrastados;

- Temperatura de tratamento não elevada;

- Por causa de sua natureza modular, há pouca economia de escala associada a instalações maiores;

- Uma vez que membranas usam diferença de pressão como força motriz do processo, pode haver uma demanda energética considerável para compressão do gás.

II.1.3 – Processos de Absorção por Solventes Físicos

Quando os gases ácidos presentes no gás representam uma fração apreciável da corrente gasosa total, o custo de removê-los através de solventes químicos, que demandam uma grande quantidade de calor na etapa de regeneração, pode ser fora de proporção quando comparado ao valor do gás tratado. Este fato incentivou o desenvolvimento de processos que empregam solventes orgânicos não-reativos como agentes de tratamento. Esses solventes dissolvem fisicamente (sem ocorrência de reação química) os gases ácidos, que são posteriormente esgotados com pouca aplicação de calor, ou às vezes meramente por redução da pressão (Branan, 2005; Kohl e Nielsen, 1997).

Os primeiros esforços em empregar água como solvente físico tiveram sucesso limitado. A solubilidade de CO_2 e H_2S em água é muito baixa para que lavagem com água possa ser considerada um processo comercial prático. O primeiro processo comercial – Rectisol – se baseou em um solvente físico orgânico, o metanol, que tem sido usado para aplicações de gás de síntese onde a remoção de outras impurezas além de CO_2 e H_2S – especificados em níveis de ppm – é requerida. Este processo opera a temperaturas muito baixas, devido à alta volatilidade do metanol, que é um dos maiores inconvenientes do uso deste solvente. Apesar de seu baixo custo e de possuir propriedades físico-químicas favoráveis, como baixa viscosidade e baixa tensão superficial (que reduz sua tendência à formação de espuma), sua alta volatilidade com consequente perda por vaporização fazem com que o metanol não seja considerado aplicável à maioria dos serviços de tratamento de gás, embora continue encontrando aplicação na purificação de gás de síntese derivado da gaseificação de óleo pesado ou carvão (Mokhatab et al. 2006).

A tendência aos solventes físicos acelerou na década de 60 com a introdução do processo solvente da Fluor, que foi seguido por vários outros processos com solventes

físicos. Mais recentemente, uma nova classe de processos baseados no uso de misturas de absorventes, contendo um solvente físico e um solvente químico, tem sido comercializada (Branan, 2005).

Embora muitos solventes orgânicos pareçam ser adequados ao uso como solventes físicos, seu número real é limitado por certos critérios que devem ser obedecidos para torná-los aceitáveis para a aplicação econômica. Em termos práticos, os solventes devem ter uma capacidade de equilíbrio de absorção de gases ácidos muitas vezes maior que a capacidade oferecida pela água, combinado a uma baixa capacidade de absorção dos constituintes primários da corrente gasosa, como, por exemplo, hidrocarbonetos e hidrogênio. Adicionalmente, devem ter baixa viscosidade, ser pouco ou moderadamente higroscópicos e com baixa tendência à formação de espuma. Devem ser não-corrosivos e não-reativos com qualquer componente do gás e, preferencialmente, ter uma pressão de vapor muito baixa à temperatura ambiente. Finalmente, devem ser comercialmente disponíveis a um custo razoavelmente baixo (Kohl e Nielsen, 1997).

A solubilidade de hidrocarbonetos em solventes orgânicos aumenta com o aumento do peso molecular do hidrocarboneto. Consequentemente, hidrocarbonetos maiores que o etano também são removidos em larga escala e subsequentemente liberados na regeneração, juntamente com os gases ácidos. Embora projetos especiais para a recuperação desses hidrocarbonetos sejam propostos, processos com solventes físicos geralmente não são econômicos para o tratamento de correntes de hidrocarbonetos que contenham uma quantidade substancial de hidrocarbonetos maiores que o pentano. Aromáticos são especialmente difíceis de lidar e quando presentes, mesmo em traços, requerem uma etapa especial para sua separação do solvente, porque são fortemente absorvidos pela maioria dos solventes físicos empregados e tendem a acumular no solvente, uma vez que esses processos operam em circuito fechado (Kohl e Nielsen, 1997).

Em sua forma mais simples, plantas de absorção com solventes físicos requerem pouco mais que uma coluna absorvedora, um vaso expansor atmosférico e uma bomba de reciclo. Não é necessário, na maioria das vezes, vapor ou outra fonte de calor. Uma vez que os gases ácidos absorvidos são dessorvidos da solução solvente através da redução de pressão para pressão atmosférica, a concentração de gases ácidos na solução

pobre corresponde à concentração de equilíbrio a pressão parcial de gases ácidos de 1 atm e esta, consequentemente, representa a pressão parcial mínima teórica de gás ácido na corrente de gás tratado. Se H_2S está presente no gás em concentrações muito baixas ou é ausente, este esquema é aplicável desde que concentrações tão altas quanto 2 – 3% possam ser toleradas no gás tratado. Nos casos em que H_2S está presente em quantidade significativa, contudo, a regeneração térmica do solvente geralmente é necessária para que se possa atingir um nível de regeneração compatível com o grau de pureza requerido para o gás tratado. Vácuo ou injeção de gás inerte também podem ser aplicados na regeneração do solvente para se obter um grau maior de purificação do gás tratado (Kohl e Nielsen, 1997).

Em geral, a demanda energética para regeneração de solventes físicos é muito menor do que para solventes químicos, como as aminas, uma vez que o calor de dessorção de gases ácidos em solventes físicos é apenas uma fração daquele para solventes químicos (que inclui o calor que deve ser fornecido para a reversão das reações envolvidas no processo de absorção).

A taxa de circulação de solventes físicos pode também ser menor, particularmente quando a pressão parcial do gás ácido é alta.

Processos com solventes físicos são usados principalmente para remoção de gases ácidos de correntes de gás natural a alta pressão e para remoção de CO_2 de correntes de gás de síntese de hidrogênio e de amônia, produzidas por oxidação parcial e reforma com vapor.

II.1.4 – Processos de Absorção por Solventes Químicos

Em processos com solventes químicos, a absorção de gases ácidos ocorre principalmente pelo uso de soluções alcalinas tais quais aminas e carbonatos (Kohl e Nielsen, 1997). A regeneração (dessorção) pode ser conduzida através do uso de pressão reduzida e/ou elevação da temperatura.

As alcanolaminas são os principais solventes químicos usados para o tratamento de correntes gasosas contendo H_2S e CO_2. Seu caráter alcalino, concedido pela função amina (nitrogênio amínico) permite sua reação com os gases ácidos, enquanto que sua função álcool (radical hidroxila) concede sua solubilidade em água, característica

bastante favorável, tanto em termos econômicos, quanto por questões de eficiência de absorção, uma vez que reações ácido-base são melhor conduzidas em meio aquoso.

Derivados de amina como a monoetanolamina (MEA), a dietanolamina (DEA), a trietanolamina (TEA), metildietanolamina (MDEA), diisopropanolamina (DIPA), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) e diglicolamina (DGA) tem sido as principais alcanolaminas usadas em aplicação comercial.

Dependendo da composição e condições de operação do gás carga, diferentes aminas podem ser selecionadas para que as especificações do gás sejam atingidas. Aminas são classificadas como primárias, secundárias e terciárias, dependendo do grau de substituição do nitrogênio central por grupos orgânicos. Aminas primárias reagem diretamente com H_2S, CO_2 e COS. Exemplos de aminas primárias incluem a monoetanolamina e a diglicolamina. Aminas secundárias reagem diretamente com H_2S, CO_2 e COS, sendo este último em menor grau. A amina secundária mais comum é a dietanolamina. A diisopropanolamina é outro exemplo de amina secundária, mas seu uso não é muito comum em sistemas de tratamento de gás. Aminas terciárias reagem diretamente com H_2S, indiretamente com CO_2 e indiretamente, com pouca intensidade, com o COS. O exemplo mais comum de amina terciária é a metildietanolamina (Kohl e Nielsen, 1997). Existem, ainda, as aminas estericamente impedidas, caracterizadas pela presença de um grupo substituinte volumoso próximo ao átomo de nitrogênio. A 2-amino-2-metil-1-propanol e a 2-piperidina-etanol são exemplos de aminas estericamente impedidas, primária e secundária, respectivamente (Vaidya e Kenig, 2007). As principais aminas de aplicação industrial estão ilustradas na Figura II.4.

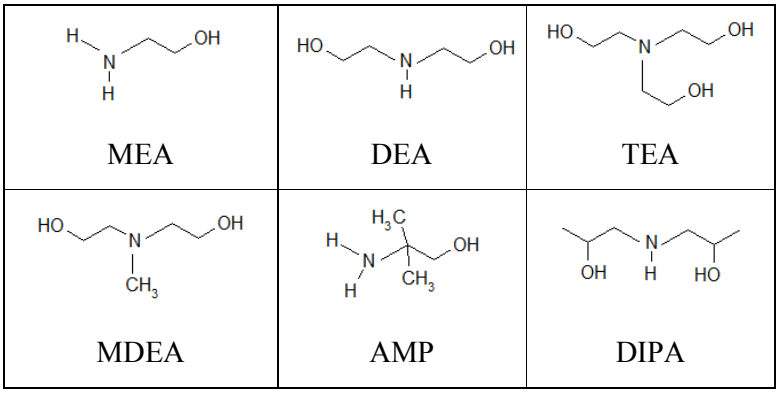


Figura II.4 – Estrutura molecular das principais alcanolaminas de uso comercial

O processo com etanolaminas remove gases ácidos (sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono) de correntes gasosas e líquidas de hidrocarbonetos leves. O solvente utilizado é uma solução aquosa de etanolamina, que é um álcali orgânico com a propriedade reversível de reagir com H_2S e CO_2 a baixas temperaturas, liberando-os a altas temperaturas. O contato gás-solvente se dá em uma torre chamada absorvedora, de pratos ou recheios, que é percorrida pelo gás e pela solução de amina, em fluxo contracorrente. O gás tratado deixa a absorvedora pelo topo enquanto a solução de etanolamina deixa a torre pelo fundo, rica nos gases ácidos absorvidos. A solução de etanolamina é encaminhada para uma segunda torre, chamada regeneradora, onde o aumento de temperatura e a redução de pressão levam à liberação dos gases ácidos previamente absorvidos, num processo chamado de dessorção ou esgotamento, que constitui a etapa de regeneração do solvente. A solução regenerada, pobre em gases ácidos absorvidos, deixa o fundo da torre regeneradora e é reencaminhada ao topo da torre absorvedora, fechando assim o circuito do solvente. Os gases ácidos liberados na regeneradora deixam a torre pelo topo.

Dependendo da aplicação, soluções especiais tais como misturas de aminas, misturas de aminas e solventes físicos, e aminas parcialmente neutralizadas com ácido, tal qual ácido fosfórico, podem também ser usadas (Bullin, 2003).

A seleção adequada da amina pode ter um grande impacto no desempenho e custo de uma unidade de tratamento. Contudo, muitos fatores devem ser considerados ao selecionar uma amina para a aplicação desejada (Polasek e Bullin, 1994). As considerações para se avaliar o tipo adequado de amina em sistemas de tratamento de gás são numerosas. É importante considerar todos os aspectos relacionados ao tipo e química da amina, uma vez que a omissão de uma simples questão pode levar a problemas operacionais. Ao estudar cada questão, é importante entender os fundamentos de cada solução de amina.

A diferença entre o desempenho de absorção de gases ácidos por diversos tipos de aminas depende de:

- Suas reatividades com esses gases, em situações onde a cinética é limitante; e
- Solubilidades dos gases nas aminas, em situações governadas pela termodinâmica (ou seja, pelo equilíbrio).

Aminas primárias e secundárias, como a monoetanolamina (MEA) e a dietanolamina (DEA), respectivamente, são muito reativas e, portanto, exibem altas taxas de remoção de gases ácidos. Contudo, a formação de carbamatos estáveis com o CO_2 causa uma limitação estequiométrica de carga de cerca de 0,5 mol de CO_2 removidos por mol de amina. O termo *carga* ou *retenção* é definido como o número de mols de soluto absorvido por mol de amina. Quando se trata da carga máxima, de equilíbrio, é uma medida da solubilidade dos solutos nas soluções de alcanolaminas.

Aminas terciárias, como a N-metildietanolamina (MDEA), não formam carbamatos e em decorrência disso são capazes de realizar uma remoção maior de CO_2, mas com velocidade de reação muito menor. Consequentemente, elas são empregadas principalmente na remoção seletiva de H_2S de misturas que também contêm CO_2 em processos cineticamente limitados.

Abedini et al. (2010) chamam a atenção para o fato de que a MDEA tem sido empregada e estudada principalmente devido a sua menor taxa de reação com o CO_2, o que possibilita seu uso em processos para a remoção seletiva de H_2S. Até poucos anos atrás, o uso de MDEA não estava associado a casos onde a remoção de grandes quantidades de CO_2 era requerida. Porém, esta amina apresenta um grande número de propriedades desejáveis, como uso em alta concentração (até 50 a 55% em massa), alta capacidade de absorção de gases ácidos, baixa corrosividade, baixas taxas de degradação, menor calor de reação, baixa pressão de vapor e perda de solvente. Devido a essas vantagens, a MDEA tem se tornado a amina mais desejada mesmo em casos onde grandes quantidades de CO_2 precisam ser removidas. Nestes casos, onde um alto grau de remoção de CO_2 é necessário, a taxa de reação CO_2-MDEA, relativamente baixa, deve ser compensada pelo projeto adequado da absorvedora e do sistema de amina. A taxa de reação do CO_2 pode ser significativamente aumentada através de uma combinação de: (i) seleção de temperatura de absorção adequada; (ii) projeto apropriado da torre absorvedora, para garantir tempo de residência suficiente para o líquido e (iii) adição de aminas primárias ou secundárias, mais reativas, para formar uma mistura de aminas em água. As aminas primárias e secundárias são usualmente adicionadas na faixa de 5 a 10% do total de amina presente.

O fluxograma de processo geral para uma planta com amina varia pouco. A Figura II.5 ilustra uma unidade típica de absorção/regeneração de CO_2 e/ou H_2S em aminas aquosas.

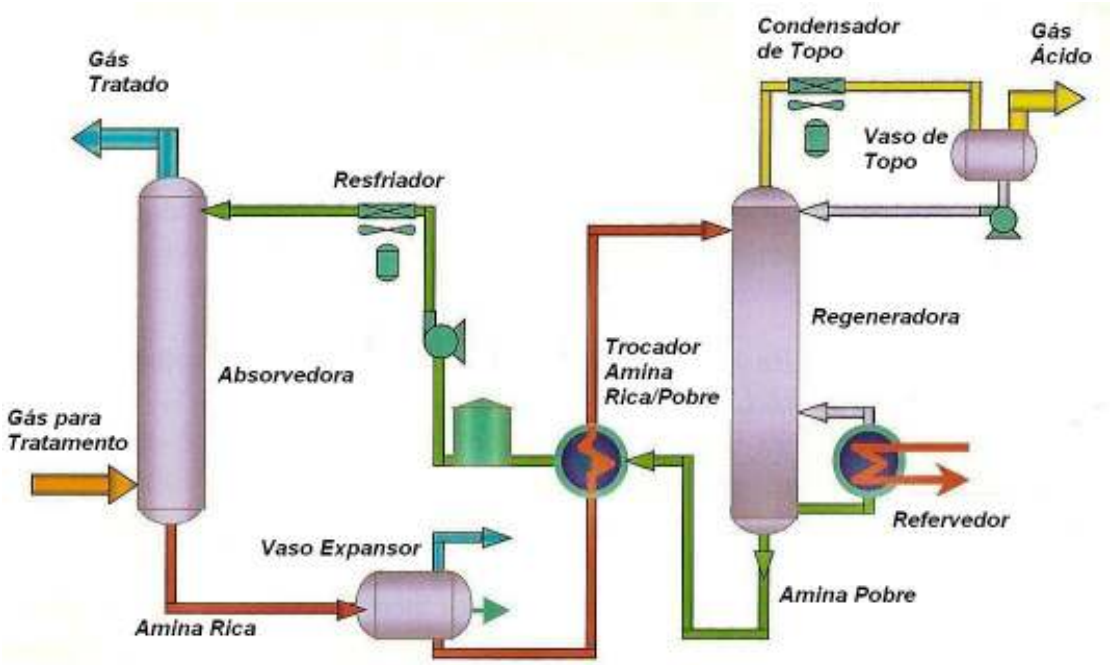


Figura II.5: Fluxograma simplificado de planta de remoção de gases ácidos com aminas aquosas (Sheilan et al., 2007)

O gás a ser tratado, contendo H_2S e/ou CO_2, passa por um separador para remover líquidos e sólidos arrastados. Na sequência, é admitido no fundo da coluna absorvedora e ao percorrer a coluna em direção ao topo, entra em contato contracorrente com a solução aquosa de amina, responsável por absorver os gases ácidos presentes na corrente gasosa. O gás tratado que deixa o topo da absorvedora passa por um separador final, que tem o objetivo de reter a solução de amina arrastada, e então deixa a unidade de tratamento. O destino do gás tratado depende da aplicação que será dada a ele.

Em muitas unidades, a solução de amina rica é enviada do fundo da absorvedora para um vaso expansor, trifásico, para recuperar, na forma gasosa ou líquida, hidrocarbonetos que podem ter sido dissolvidos ou condensados na solução de amina na absorvedora. O solvente rico é então pré-aquecido antes de entrar na torre regeneradora, pelo topo. Este aquecimento ocorre em um trocador casco-tubo, onde o calor é

fornecido pela solução de amina regenerada, quente, que deixa a torre regeneradora. Este permutador de calor atua como um dispositivo de conservação de energia, reduzindo a demanda total de energia do processo. A solução de amina rica, ao entrar na torre regeneradora pelo topo, flui em direção ao fundo, entrando em contato contracorrente com o vapor gerado pelo refervedor da torre. Este vapor promove a remoção dos gases ácidos da solução de amina. Gases ácidos e vapor d'água deixam a torre pelo topo, passando por um condensador, onde a maior parte do vapor condensa. Os gases ácidos são separados do condensado em um vaso separador e encaminhado para tocha ou para processamento, dependendo da natureza do gás e das restrições do órgão ambiental atuante. O condensado retorna à torre como refluxo.

A solução de amina pobre do fundo da regeneradora é bombeada, sendo resfriada ao trocar calor com a amina rica e posteriormente em um resfriador final, antes de ser novamente introduzida no topo da coluna absorvedora. O resfriador final de amina tem como objetivo ajustar a temperatura da solução ao valor adequado ao tratamento (35 – 55 ^{o}C), que por sua vez é função da temperatura e natureza do gás a ser tratado e das utilidades disponíveis para o serviço. Temperaturas altas da solução de amina pobre resultam em perda excessiva de amina e água por evaporação e em redução da eficiência de absorção dos gases ácidos (Kohl e Nielsen, 1997). Temperaturas muito baixas, apesar de favorecerem a absorção, causam o aumento de viscosidade da solução de amina e podem vir a ter efeito negativo na eficiência de absorção, além de aumentar a tendência de formação de espuma da solução. Outra consequência indesejada de baixas temperaturas é a possibilidade de condensação de hidrocarbonetos presentes no gás, que leva à formação de espuma na torre absorvedora, com arraste de amina pelo gás e perda de contato gás-líquido na torre, que decorre na perda de eficiência do tratamento. Este problema é especialmente crítico quando a carga é um gás saturado. Em geral, a temperatura da solução de amina pobre que é enviada à absorvedora é controlada a cerca de 5 – 10^{o}C acima da temperatura de saturação da carga, para que não haja condensação de hidrocarboneto em função da redução de temperatura do gás.

A experiência tem mostrado que o tratamento de gás com aminas costuma ser um serviço sujo. Os particulados formados na planta, assim como os transportados para dentro da planta pelo gás, podem ser bastante inconvenientes à boa operação. Por isso, um esquema de filtração mecânica e com carvão ativado é importante para manter a

qualidade da solução sob controle. Os filtros mecânicos, geralmente do tipo cartucho, removem material particulado, enquanto o filtro de carvão remove contaminantes químicos como hidrocarbonetos e agentes tensoativos (em geral, produtos de degradação da amina).

Apesar da existência de processos que se colocam como alternativa em relação à absorção com aminas, conforme discutido anteriormente, há casos em que o tratamento com aminas se apresenta como única opção economicamente viável, em decorrência de características específicas do processo em questão. Por exemplo, Lawal et al. (2010) afirmam que a captura de CO_2 de gases efluentes da queima de carvão em usinas de energia através do uso de aminas destaca-se como única tecnologia comercial para as grandes vazões de gás envolvidas. Oferece vantagens em relação a outras tecnologias de captura por ser apropriada à adequação de plantas existentes e pela possibilidade de seu uso para tratamento de correntes com baixas pressões parciais de CO_2, tipicamente observadas nestas plantas. Entre as fontes estacionárias antropogênicas de CO_2, as usinas de energia que usam combustíveis fósseis emitem os maiores volumes. Plantas de carvão, por sua vez, emitem duas vezes mais CO_2 por unidade de eletricidade gerada do que o gás natural e são geralmente menos eficientes. Entretanto, estas plantas oferecem algumas vantagens, devido à relativamente alta disponibilidade do carvão se comparado a outros combustíveis.

II.1.5 – Processos de Absorção por Solventes Físico-Químicos

Processos com solventes físico-químicos, como o nome sugere, empregam uma mistura de um solvente físico e um solvente químico. O solvente físico fica responsável por remover a maior quantidade dos gases ácidos, enquanto o solvente químico dá o acabamento, purificando o gás a níveis baixos de contaminantes ácidos, tudo isso em uma única etapa. Embora o fluxograma do processo se pareça com o fluxograma convencional de absorção com amina, a presença do solvente físico aumenta a capacidade de absorção da solução, especialmente quando o gás a ser tratado está sob alta pressão e os componentes ácidos estão presentes em altas concentrações (Kohl e Nielsen, 1997).

O processo Sulfinol®, desenvolvido pela Shell, é um bom exemplo de processo de absorção físico-química. Mistura um solvente físico e uma amina para obter características desejadas de ambos. O solvente físico que usa é o Sulfolano® (dióxido de tetrahidrotiofeno). A amina é usualmente a DIPA, mas MDEA também é usada em algumas aplicações (Branan, 2005). O processo tem como vantagens:

- capacidade de remoção de COS, CS_2 e mercaptans;
- baixa corrosão;
- baixa tendência à formação de espuma;
- baixa perda por vaporização.

Como desvantagens, destacam-se:

- mesmos inconvenientes gerados pela presença de hidrocarbonetos pesados na carga de processos com solventes físicos;
- alto custo do solvente.

Outros processos com solventes físico-químicos estão comercialmente disponíveis. O Amisol®, desenvolvido pela Lurgi GmbH, é um processo similar ao Sulfinol®, mas utiliza metanol como solvente físico e MEA e DEA como solventes químicos. O processo Selefining®, desenvolvido pela Snamprogetti SpA, por sua vez, usa uma amina terciária misturada a um solvente físico não revelado. O solvente foi desenvolvido para remoção seletiva de H_2S de gases contendo CO_2 (Kohl e Nielsen, 1997).

II.2 –Cinética de absorção de CO_2 e H_2S em soluções aquosas de alcanolaminas

A remoção de dióxido de carbono e/ou de sulfeto de hidrogênio de correntes gasosas usando soluções aquosas de alcanolaminas é um processo de grande aplicação industrial. Consequentemente, muitos estudos já foram realizados sobre a cinética das reações envolvidas no processo de absorção de gases ácidos por alcanolaminas.

Apesar disto, existem ainda muitas discrepâncias na literatura acerca da interpretação dos dados cinéticos e das etapas intermediárias que compõem as reações. A modelagem cinética de sistemas aquosos de alcanolaminas e gases ácidos é difícil por diversas razões. Dentre elas, destacam-se: (i) inconsistência de vários conjuntos de dados publicados; (ii) grande número de espécies iônicas e moleculares produzidas no mecanismo de absorção; essas espécies, muitas vezes, encontram-se em equilíbrio químico.

Vaidya e Kenig (2007) apresentaram uma revisão das publicações mais recentes sobre o comportamento cinético de vários sistemas aquosos contendo aminas. Descreveram em detalhes os três mecanismos de reação utilizados para interpretação cinética (zwitterion, termolecular e hidratação catalisada por base). Também discutiram estudos recentes de cinética de absorção com novos absorventes como MMEA (metilmonoetanolamina), EMEA (etilmonoetanolamina) e DEMEA (dietilmonoetanolamina).

Em soluções aquosas, H_2S e CO_2 se dissociam formando uma solução ácida fraca. Quando uma corrente gasosa contendo H_2S e/ou CO_2 entra em contato com uma solução aquosa de amina, os gases ácidos reagem com a amina formando um complexo ácido-base solúvel, um sal em solução. Tanto a reação do H_2S quanto a do CO_2 com uma amina é exotérmica e uma quantidade considerável de calor é liberada. Independentemente da estrutura da amina, o H_2S reage instantaneamente com a amina primária, secundária ou terciária via reação de transferência direta de próton, formando um hidrosulfeto amínico, como representado na equação abaixo (Sheilan et al., 2007):

$$Am + H_2S \rightarrow AmH^+HS^-$$

A absorção de CO_2 com aminas primárias, secundárias e estericamente impedidas é geralmente descrita pelo mecanismo *zwitterion*. Este consiste em um

mecanismo de 2 etapas, que sugere que a reação entre a amina e CO_2 ocorre através da formação de um *zwitterion* (espécie iônica com carga positiva e negativa no mesmo grupo de átomos) como intermediário. Este, por sua vez, sofre desprotonação por uma base (geralmente uma segunda molécula de amina), resultando na formação de um carbamato:

$$AmH + CO_2 \rightarrow AmH^+COO^-$$

$$\underline{AmH^+COO^- + Base \rightarrow AmCOO^- + BaseH^+}$$

Reação global: $AmH + CO_2 + Base \rightarrow AmCOO^-$ (carbamato) $+ BaseH^+$

Já a absorção com aminas terciárias é em geral descrita pela hidrólise do CO_2, catalisada por base. Por não apresentarem hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio amínico, aminas terciárias não seriam capazes de reagir diretamente com o CO_2, com formação de um *zwitterion*. Estas aminas, então, teriam um efeito base-catalítico na hidrólise do CO_2 ($R_3N + H_2O + CO_2 \rightarrow R_3N^+H + HCO_3^-$).

Por último, o mecanismo termolecular considera que uma amina reage simultaneamente com uma molécula de CO_2 e uma molécula de uma base. A reação ocorre em 1 etapa única através de um complexo intermediário de ligações fracas:

$$CO_2 + Am\text{---}Base \leftrightarrow AmCOO^-\text{---}BH^+$$

Este complexo se quebra facilmente voltando a formar CO_2 e amina, enquanto uma pequena fração reage com uma segunda molécula de amina ou água, gerando produtos iônicos.

Em termos práticos, pelo mecanismo *zwitterion* descrito acima, um dos mais bem-aceitos para reações de aminas e CO_2, as principais reações químicas participantes na absorção do CO_2 com soluções aquosas de aminas primárias (RNH_2) e secundárias (RR'NH) acarretam a formação reversível de espécies iônicas carbamatos ($RNHCOO^-$ e $RR'NCOO^-$, respectivamente) estáveis, através de reações rápidas. Aminas primárias e secundárias podem reagir com o CO_2 também pelo mecanismo de hidrólise do CO_2 a ácido carbônico, com sua subsequente dissociação a bicarbonato. Porém, este segundo mecanismo é muito lento para aminas primárias e secundárias. Portanto, estas aminas reagem com o CO_2 principalmente via formação de carbamato. Já as aminas terciárias (RR'R''N) não possuem átomo de hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio. Por isso, a

reação de formação de carbamato não pode acontecer e aminas terciárias reagem com o CO_2 via mecanismo de formação de bicarbonato que, apesar de lento, é mais rápido com aminas terciárias, uma vez que estas facilitam a reação de hidrólise do CO_2 para formação do bicarbonato, HCO_3^- (Wang et al., 2004). Abaixo, a reação de formação de bicarbonato é representada para uma amina terciária (aminas primárias e secundárias também podem reagir com o CO_2 segundo este mecanismo, porém com cinéticas muito lentas se comparadas ao mecanismo de formação de carbamatos):

$$RR'R''N + CO_2 + H_2O \leftrightarrow RR'R''NH^+ + HCO_3^-$$

As reações de formação de carbamatos são rápidas, com grandes calores de reação associados, resultando em alto custo de regeneração do solvente. A estequiometria da reação de formação do carbamato sugere que a capacidade de absorção dessas aminas é limitada a 0,5 mol de CO_2 por mol de amina. Entretanto, o carbamato pode sofrer hidrólise parcial formando bicarbonato e liberando uma amina para nova reação com o CO_2. Desta forma, é possível verificar retenções maiores que 0,5 mol de CO_2 por mol de amina para aminas primárias e secundárias em algumas aplicações (Sheilan et al., 2007).

A reação de formação do bicarbonato é lenta quando comparada às reações de formação de carbamato pelas aminas primárias e secundárias. O calor de reação liberado na formação do bicarbonato é menor que o liberado na formação de carbamato. Assim, o custo de regeneração de aminas terciárias é menor quando comparado a aminas primárias e secundárias. Além disso, uma vez que não formam carbamatos, aminas terciárias têm maior capacidade de absorção: 1 mol de CO_2 por mol de amina. As taxas de absorção de CO_2 por aminas terciárias podem ser aumentadas pela adição de pequenas quantidades de aminas primárias ou secundárias, ou de ativadores como a piperazina (Vaydia e Kenig, 2007).

As aminas primárias e secundárias estericamente impedidas formam carbamatos, porém de baixa estabilidade, resultando em uma capacidade de absorção de 1 mol de CO_2 por mol de amina, assim como as aminas terciárias (Murrieta-Guevara et al., 1998). Comparada à MDEA, a AMP possui a mesma capacidade de absorção de CO_2 no

equilíbrio, mas tem uma taxa de reação maior com o CO_2. Uma vez que é uma amina primária com impedimento estérico e não forma carbamato estável, íons carbonato e bicarbonato podem estar presentes na solução em quantidades maiores do que os íons carbamatos. Portanto, os custos com energia para regeneração quando soluções aquosas de AMP são usadas para absorver CO_2 podem ser menores do que usando MDEA (Mandal e Bandyopadhyay, 2006b).

Segundo Yu e Astarita (1987), soluções de aminas terciárias apresentam as maiores seletividades por H_2S no equilíbrio, se comparadas a aminas primárias e secundárias. Contudo, essas seletividades ainda são notavelmente menores do que as atingidas em processos industriais, que operam em condições de não-equilíbrio, onde limitações cinéticas são determinantes. Nestes casos, a seletividade da MDEA por H_2S é principalmente devida à maior velocidade de reação da amina com o H_2S do que com o CO_2.

Glasscock et al. (1991) apresentaram uma coleção de dados e modelos referentes à absorção e ao esgotamento de CO_2 em soluções aquosas de DEA, MEA e MDEA e em misturas de MEA/MDEA e DEA/MDEA. Admitiram que soluções de aminas aquosas ricas em CO_2 absorvido apresentam forças iônicas relevantes, o que causa grande variação dos coeficientes de atividade sob as faixas de condições operacionais normalmente empregadas. Com o objetivo de prover uma simulação realista dos dados, o modelo eletrólito-NRTL foi usado para cálculo dos coeficientes de atividade das espécies em fase líquida. Através de um detalhado tratamento cinético das reações em soluções não-ideais, reconciliaram satisfatoriamente os dados de absorção e esgotamento, assumindo reversível a reação de formação de carbamato. A consideração da reversibilidade é necessária para a descrição adequada das condições de absorção e recuperação do solvente, por dessorção do soluto CO_2. Consideraram ainda que as constantes de velocidade das reações diretas aumentam com a força iônica. Os resultados obtidos mostraram que a MDEA participa do mecanismo de reação do CO_2 com DEA, interferindo assim em sua cinética, mas não participa da cinética de reação do gás com MEA. Mostraram também que o sistema MEA/MDEA apresenta desempenho muito mais sensível à concentração de CO_2 absorvido do que o sistema DEA/MDEA.

De acordo com Aroonwilas e Veawab (2004), em condições típicas de operação de colunas de absorção com recheio, a cinética de absorção do CO_2 é o fator primário governando a eficiência de remoção global. Portanto, o desempenho de cada amina na absorção do gás deve estar de acordo com a ordem da constante de velocidade de reação: MEA > DEA > AMP > DIPA > MDEA. Contudo, se uma coluna opera sob condições onde as limitações termodinâmicas tendem a ser atingidas (alta concentração de CO_2 na solução pobre de amina e baixo fluxo de líquido na coluna), a termodinâmica (solubilidade) governa a eficiência de remoção. Como resultado, a ordem de desempenho das aminas seria diferente, favorecendo aquelas com maior capacidade de absorção de CO_2 em equilíbrio.

Jamal et al. (2006*a*, 2006*b*) desenvolveram metodologia experimental para estudar a cinética de absorção e esgotamento de CO_2 em sistemas aquosos de MEA, DEA, MDEA, AMP e suas misturas (MEA + AMP, MEA + MDEA, DEA +AMP e DEA + MDEA). Propuseram um rigoroso modelo matemático aplicável tanto para a absorção quanto para o esgotamento do CO_2, com base em reações reversíveis, que englobam formação de diversas espécies intermediárias, iônicas e não-iônicas. Estimaram parâmetros cinéticos a partir de seus resultados experimentais. Verificaram que em todos os casos o modelo proveu predição satisfatória dos resultados experimentais. Os resultados demonstraram que a teoria de absorção com reação química reversível pode ser empregada para prever também taxas de esgotamento.

No que diz respeito a misturas de aminas, muitos são os estudos que comprovam as vantagens de sua aplicação no processo de absorção, comparativamente ao uso de aminas individuais. Estas vantagens geralmente estão vinculadas a demandas específicas de processos, onde características particulares de cada amina se somam, levando ao desempenho desejado do solvente-mistura.

Mandal e Bandyopadhyay (2006b) estudaram a absorção de CO_2 em soluções aquosas de misturas de pequenas quantidades de MEA, amina de rápida cinética de reação, e grandes quantidades de AMP, amina estericamente impedida. Demonstraram que a adição de pequenas quantidades de MEA a soluções aquosas de AMP leva ao aumento significativo da taxa de absorção do gás ácido, quando comparado à solução de AMP pura. A Figura II.6 apresenta o efeito do aumento da concentração de MEA em solução sobre o fator de intensificação da taxa de absorção do CO_2 (E_{CO2}). Esta

constatação sugere a importância do uso de misturas de aminas (MEA + AMP) como uma alternativa potencial para a absorção de CO_2.

O efeito de aceleração da absorção de CO_2 em soluções aquosas de aminas terciárias e estericamente impedidas, como MDEA e AMP, respectivamente, promovido pela adição de aminas primárias e secundárias, como MEA e DEA, também é destacado por Vaidya e Kenig (2007), que apontam as misturas de aminas como solução atrativa para o aumento da captura de CO_2. Os autores destacam ainda a possibilidade de uso de outros ativadores de absorção, como a piperazina, que podem ser adicionados em pequenas quantidades à solução de amina para intensificação da captura de CO_2.

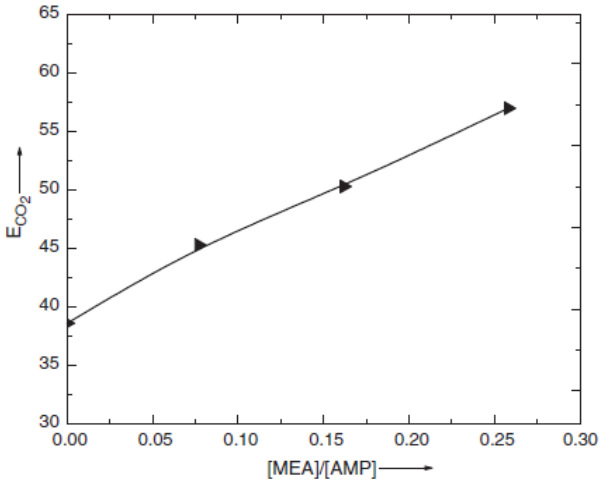


Figura II.6: Efeito da razão molar MEA/AMP na intensificação da absorção de CO_2 (Mandal e Bandyopadhyay, 2006b)

Samanta e Bandyopadhyay (2009) estudaram a cinética de absorção de CO_2 em solução aquosa de AMP ativado por piperazina. Observaram que a adição de pequenas quantidades de piperazina – mesmo menores que 10% em relação à AMP – a uma solução aquosa de AMP aumenta significativamente a taxa de absorção do CO_2. Propuseram um modelo que mescla transferência de massa, cinética de reação e equilíbrio, considerando: (i) a única reação relevante entre o CO_2 e a AMP é a reação de formação do íon bicarbonato (a reação de formação do carbamato é, portanto, negligenciada), sugerindo que a reação CO_2-AMP é similar à reação CO_2-MDEA; (ii) o mecanismo para reação CO_2-piperazina envolve a formação de um *zwitterion*, seguida

pela sua desprotonação por uma base para formar carbamato de piperazina e uma base protonada. Esta base pode ser qualquer base presente na solução. Como a AMP está presente em maior quantidade que a piperazina na solução, apresenta-se catalisando a reação de CO_2 com piperazina para formação do carbamato, predominando a desprotonação da AMP.

De uma forma geral, a absorção de gases ácidos por soluções aquosas de etanolaminas tem sido foco de uma vasta gama de estudos publicados na literatura ao longo dos últimos anos. Mecanismos baseados na formação de íons através de reações intermediárias são extensivamente propostos e, muitas vezes, coincidem. As diferenças entre os resultados obtidos devem-se, em geral, a considerações acerca da reversibilidade, do mecanismo ou da importância controladora da reação. Nos últimos anos, uma atenção especial tem sido dada às misturas de amina, que comprovadamente apresentam vantagens em relação ao uso de aminas simples.

II.3 – Revisão da modelagem de absorção/esgotamento de CO_2 e H_2S em soluções aquosas de alcanolaminas

No que se diz respeito à modelagem de colunas de absorção, duas abordagens são comumente empregadas: (i) abordagem baseada em equilíbrio e (ii) abordagem baseada em taxas.

A abordagem de equilíbrio tem sido usada mais frequentemente para modelagem de sistemas não reativos. Consideram-se estágios teóricos em que as fases atingem o equilíbrio, com ou sem fatores de eficiência de prato.

Para sistemas reativos, como é o caso das torres de aminas, é comum a abordagem de taxas de reação, que se baseia na análise de transferência de massa e calor que ocorrem num estágio real, através de balanços de massa e energia para cada fase, aplicando-se equações de taxas de transporte através da interface líquido-gás.

O conhecimento das difusividades, solubilidades e, principalmente, o conhecimento da cinética das reações envolvidas na absorção e de propriedades específicas do equipamento (tais como coeficientes de transferência de massa, área interfacial e *hold-ups*) são essenciais na abordagem baseada em taxas. Aroonwilas e Veawab (2004), por exemplo, destacam que a hidrodinâmica do sistema contribui significativamente para o desempenho da coluna, porque determina a área interfacial gás-líquido efetiva para a transferência de massa. A determinação da área interfacial é uma tarefa importante e difícil no projeto de colunas de absorção, porque envolve experimentos e cálculos complicados. Os cálculos requerem um grande número de parâmetros fluidodinâmicos e propriedades físicas do solvente, e tornam-se ainda mais complexos no caso da absorção de gases ácidos por soluções de alcanolaminas aquosas, onde o processo de transferência de massa envolve reações químicas exotérmicas, causando variação significante da temperatura ao longo da coluna.

II.3.1 – Modelagem de Não-Equilíbrio (*Rate-Based Models*)

Na literatura, há muitos trabalhos envolvendo pesquisa a respeito da modelagem e cálculo de taxas de transferência de massa no processo de absorção de gases ácidos (principalmente CO_2 e H_2S) em aminas aquosas seguida por reações químicas. A maior

desvantagem destes modelos é que eles são limitados devido às várias considerações e hipóteses adotadas. Além disso, na maior parte dos casos, soluções analíticas não são possíveis e, portanto, o uso de métodos numéricos é necessário.

Alatiqi et al. (1994) desenvolveram um modelo rigoroso baseado em taxas para uma unidade de absorção/esgotamento de CO_2 através de solução aquosa de amina. O modelo proposto essencialmente não contém parâmetros determinados empiricamente, embora não requeira apenas dados específicos do processo (cinéticas de reação, difusividades, solubilidades, dados de equilíbrio termodinâmico, viscosidades e densidades), mas também dados específicos do equipamento (coeficientes de transferência de massa no líquido e no gás, área interfacial e *hold-ups*). Esses dados geralmente são de difícil disponibilidade, mas para os sistemas em estudo no referido trabalho, os métodos para sua obtenção apresentavam-se acessíveis na literatura.

O modelo baseia-se numa abordagem do tipo "célula de mistura" e considera os fenômenos de transferência de calor e de massa através da interface, simultaneamente a taxas de reações químicas. Pode simular colunas de pratos ou de recheio. Para colunas de pratos, cada prato é considerado como sendo uma célula de mistura. Para colunas de recheio, a dispersão requerida é fornecida escolhendo-se um número finito de células de mistura.

O modelo proposto para o absorvedor baseia-se na reação básica envolvida no processo, que ocorre entre a amina aquosa e o CO_2 absorvido:

$$2R_1R_2NH + CO_2 \longleftrightarrow R_1R_2NCOO^- + R_1R_2NH^+ \qquad \text{(II.1)}$$

Supõe-se que esta reação ocorre através da formação de um intermediário, que leva à seguinte expressão para a taxa de reação:

$$r = \frac{[CO_2]\cdot[Am]}{\frac{1}{k_2} + \frac{k_{-1}/k_2}{k_{H_2O}[H_2O] + k_{Am}[Am]}} \qquad \text{(II.2)}$$

A análise da expressão da taxa, dada pela equação acima, mostra que a cinética da reação pode se comportar de maneiras diferentes:

- 1ª ordem em relação à amina, se a reação de formação do intermediário for a etapa controladora, de forma que o primeiro termo do denominador será muito maior que

o segundo termo. Acredita-se que esta situação prevalece para aminas primárias fortes, como MEA e DGA (diglicolamina).

- Se o segundo termo do denominador da expressão da taxa for maior, conforme observado para a DEA, a expressão se reduzirá a:

$$r = k_2 \cdot [CO_2] \cdot [Am] \cdot \left(\frac{k_{H_2O}[H_2O]}{k_{-1}} + \frac{k_{Am}[Am]}{k_{-1}} \right) \qquad \text{(II.3)}$$

A equação II.3 mostra que a reação será de 2ª ordem em relação à amina, para altas concentrações de amina, que é o caso comum em absorvedores industriais. Em relação ao CO_2, a reação é sempre de primeira ordem. O efeito da reação química sobre a absorção de CO_2 foi considerado através do fator de intensificação E, definido como a razão entre a taxa de absorção do CO_2 na presença de reação química e a taxa obtida sem a reação química.

No esgotamento, devido às elevadas temperaturas de operação, os autores consideraram instantâneas as reações reversíveis.

Colunas de pratos e de recheio foram tratadas como um conjunto de células de mistura, que são estágios de não equilíbrio. Em cada célula de mistura considerou-se que:

- O seio de cada fase é completamente misturado, de forma que o gás e o líquido que deixam cada estágio têm as mesmas propriedades do gás e do líquido no estágio.
- As fases gás e líquido não estão em equilíbrio e ocorre transferência de massa e calor na interface. Assim, existem perfis de concentração e temperatura nos filmes adjacentes à interface.

Na seção de absorção, 5 espécies estão envolvidas: o soluto CO_2, o solvente volátil H_2O, a amina reativa não-volátil, o produto não-volátil e um inerte. As principais considerações do modelo foram:

- Velocidade de reação finita, mas alta o suficiente para que a reação aconteça somente no filme líquido.
- Líquido e vapor perfeitamente misturados.
- Resistência à transferência de calor no líquido é pequena se comparada com a resistência no gás. Assim, a temperatura é constante ao longo do seio da fase líquida.

Uma vez que as células de mistura são assumidas como estágios de não equilíbrio, o problema de modelar o processo de absorção/esgotamento de CO_2 em aminas aquosas requer considerar: (i) balanços de massa e energia globais; (ii) transferência de calor e massa na interface; (iii) efeito da reação na taxa de transferência de massa.

O modelo proposto foi empregado para predizer o desempenho de unidades de absorção/esgotamento da Kuwait National Petroleum Company (KNPC) e da Petrochemical Industries Company (PIC). Os resultados obtidos no artigo são apresentados nas Tabelas II.2 e II.3. Em ambos os casos, verificaram-se resultados satisfatórios, quando comparados aos dados das plantas.

Tabela II.2: Resultados preditos comparados aos dados de projeto da unidade KNPC (Alatiqi et al., 1994)

Coluna de absorção		
Amina (% p/p)	20	
Carga de CO_2 (mol CO_2/mol de amina)	0,472	
Parâmetros	Predito	Dado de projeto
Carga de CO_2 no líquido de entrada	0,0826	0,0821
Vazão do líquido de entrada (kmol/h)	18.967,6	18.984,8
Temperatura do líquido de entrada (^oC)	37,6	37,8
Temperatura do gás de saída (^oC)	49,9	48,9
Fração molar de CO_2 no gás de saída	$8,9*10^{-7}$	$< 1*10^{-4}$
Fração molar de H_2O no gás de saída	$4,34*10^{-3}$	$< 4,5*10^{-4}$
Coluna de esgotamento		
Amina (% p/p)	20	
Carga de CO_2 (mol CO_2/mol de amina)	0,427	
Parâmetros	Predito	Dado de projeto
Carga de CO_2 no líquido de saída	0,083	0,0821
Vazão do líquido de entrada (kmol/h)	18.993,9	18.984,8
Carga térmica do refervedor (MJ/h)	107.152,0	113.455,0
Temperatura do refervedor (^oC)	119,7	117,2

Tabela II.3: Resultados preditos comparados aos dados de projeto da unidade PIC (Alatiqi et al., 1994)

Coluna de absorção		
Amina (% p/p)	18	
Carga de CO_2 (mol CO_2/mol de amina)	0,481	
Parâmetros	Predito	Dado de projeto
Carga de CO_2 no líquido de entrada	0,12	0,12
Vazão do líquido de entrada (kmol/h)	22.471,4	22.478,1
Temperatura do líquido de entrada (^oC)	36,7	41
Temperatura do gás de saída (^oC)	44,7	43
Fração molar de CO_2 no gás de saída	$7,8*10^{-7}$	-
Fração molar de H_2O no gás de saída	$3,36*10^{-3}$	$4,8*10^{-3}$
Coluna de esgotamento		
Amina (% p/p)	18	
CO_2 (mol/mol de amina)	0,481	
Parâmetros	Predito	Dado de projeto
Carga de CO_2 no líquido de saída	0,121	0,120
Vazão do líquido de entrada (kmol/h)	22.391,7	22.478,1
Carga térmica do refervedor (MJ/h)	109.583,9	-
Temperatura do refervedor (^oC)	119,5	118,0

Al-Baghli et al. (2001) também propuseram um algoritmo baseado em taxas, que pode ser usado para modelar uma coluna de absorção de gases ácidos empregando-se soluções aquosas de MEA ou DEA. A taxa de transferência de massa dos solutos gasosos através da interface foi descrita adotando-se a teoria do filme. Assumiu-se o equilíbrio termodinâmico na interface, enquanto que no seio do líquido considerou-se um estado de equilíbrio químico. O algoritmo baseia-se em cálculos estágio-por-estágio, e trata cada prato como um tanque contínuo de mistura perfeita (CSTR). Um diagrama com o modelo de filme aplicado em cada prato da coluna de absorção é apresentado na Figura II.7. O esquema ilustra um estágio típico de contato gás-líquido.

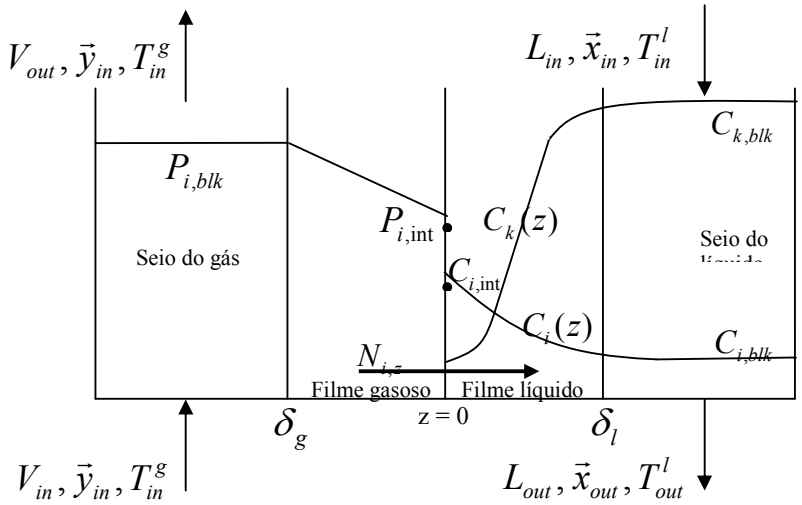


Figura II.7: Diagrama esquemático do modelo de filme (Al-Baghli et al., 2001)

O gás ácido entra no estágio com temperatura T_{in}^{g}, fluxo molar V_{in} e composição $\vec{y}_{in}$, entrando em contato com o líquido, que entra no estágio com temperatura T_{in}^{l}, fluxo molar L_{in} e composição $\vec{x}_{in}$. O soluto ***i*** atravessa a interface em direção à fase líquida com um fluxo $N_{i,z}$. A concentração de qualquer reagente líquido ***k*** é designada por $C_{k,blk}$ no seio do líquido e por $C_k(z)$ no filme líquido. Para a descrição da transferência de massa do soluto do seio da fase gasosa para o seio da fase líquida, as seguintes considerações foram feitas:

- a resistência à transferência de massa ocorre apenas nas películas de gás e líquido próximas à interface, de espessuras δ_g e δ_l, respectivamente.
- as reações entre o soluto absorvido e os reagentes líquidos completam-se no filme líquido, de forma a estabelecer-se um estado de equilíbrio químico no seio do líquido.
- mistura perfeita do líquido e do gás em cada prato. Com isso, o líquido e o gás que deixam cada estágio apresentam a mesma temperatura e composição do líquido e do gás no prato, respectivamente.

Para os gases solutos, CO_2 e H_2S, admitiu-se equilíbrio termodinâmico na interface:

$$P_{i,\text{int}} = H_i \cdot C_{i,\text{int}} \tag{II.4}$$

onde H_i é a constante de Henry, $P_{i,\text{int}}$ é a pressão parcial de ***i*** na interface e $C_{i,\text{int}}$ é a concentração molar do soluto ***i*** na interface. O fluxo do soluto ***i*** satisfaz as relações:

$$N_{i,z} = V_{in} \cdot y_{i,in} - V_{out} \cdot y_{i,out} = k_{g,i} \cdot a \cdot \left(P_{i,out} - P_{i,\text{int}}\right) = k_{l,i}^{0} \cdot a \cdot E_i \cdot \left(C_{i,\text{int}} - C_{i,blk}\right) \tag{II.5}$$

onde $k_{g,i}$ e $k_{l,i}^{0}$ são os coeficientes de transferência de massa do soluto ***i*** na fase gás e na fase líquido, respectivamente (os autores não mencionam como esses coeficientes foram determinados). O subscrito *blk* refere-se ao seio do líquido, ***a*** é a área da interface e E_i é o fator de intensificação do soluto ***i*** dissolvido. Este fator é definido como a razão entre a taxa de absorção do soluto ***i*** na presença de reação química e a taxa obtida sem a reação química:

$$E_i = \frac{-D_i \cdot \left(dC_i / dz\right)\big|_{z=0} + r_i\big|_{z=0}}{k_l \cdot \left(C_{i,\text{int}} - C_{i,blk}\right)} \tag{II.6}$$

D_i é a difusividade do soluto ***i*** no líquido e $r_i\big|_{z=0}$ é a taxa de reação superficial no início do filme gasoso (z = 0). Este termo é nulo apenas para reações não-instantâneas.

Para o sistema CO_2 – H_2S – amina – H_2O, as seguintes equações de equilíbrio foram consideradas no seio do líquido:

- Hidrólise da água

$$2H_2O \xleftrightarrow{k_{H_2O}} H_3O^+ + OH^- \tag{II.7}$$

- Formação de bicarbonato

$$2H_2O + CO_2 \xleftrightarrow{k_{CO_2}} H_3O^+ + HCO_3^- \tag{II.8}$$

- Formação de carbonato

$$H_2O + HCO_3^- \xleftrightarrow{k_{HCO_3^-}} H_3O^+ + CO_3^{=} \tag{II.9}$$

- Formação de bissulfeto

$$H_2O + H_sS \xleftrightarrow{k_{H_2S}} H_3O^+ + HS^- \quad \text{(II.10)}$$

- Formação de sulfeto

$$H_2O + HS^- \xleftrightarrow{k_{HS^-}} H_3O^+ + S^= \quad \text{(II.11)}$$

- Protonação da amina

$$H_2O + RR'NH_2^+ \xleftrightarrow{k_{AmH^+}} H_3O^+ + RR'NH \quad \text{(II.12)}$$

- Formação de carbamato

$$H_2O + RR'NCO_2^- \xleftrightarrow{k_{AmCO_2^-}} HCO_3^- + RR'NH \quad \text{(II.13)}$$

onde $R = C_2H_4OH$, $R' = H$ para MEA, e $R = R' = C_2H_4OH$ para DEA.

Segundo o artigo, empregou-se o modelo proposto por Kent & Eisenberg (1976) na determinação das concentrações das várias espécies (moleculares e iônicas) no seio do líquido.

No filme líquido, exceto para os gases dissolvidos (CO_2 e H_2S), para a amina, o carbamato de amina, a amina protonada e o bissulfeto, as concentrações das demais espécies foram consideradas constantes e iguais às concentrações correspondentes no seio do líquido. As reações importantes que ocorrem no filme líquido são:

$$RR'NH + H_sS \xleftrightarrow{k'_{Am}} HS^- + RR'NH_2^+ \quad \text{(II.14)}$$

$$2RR'NH + CO_2 \xleftrightarrow{k_{Am}} RR'NCO_2^- + RR'NH_2^+ \quad \text{(II.15)}$$

A primeira reação é instantânea, uma vez que envolve a transferência de próton. A segunda reação acontece através da formação de um intermediário, com taxa proposta por Danckwerts (1979):

$$-r_{CO_2} = k_{CO_2} \cdot C_{CO_2} \cdot C_{RR'NH} - \frac{k_{CO_2}}{K_{Am}} \cdot \frac{C_{RR'NH_2^+} \cdot C_{RR'NCO_2^-}}{C_{RR'NH}} \quad \text{(II.16)}$$

para MEA, e

$$-r_{CO_2} = \left(k_{H_2O} \cdot C_{H_2O} + k_{RR'NH} \cdot C_{RR'NH}\right)\left(C_{CO_2} \cdot C_{RR'NH} - \frac{C_{RR'NH_2^+} \cdot C_{RR'NCO_2^-}}{K_{Am} \cdot C_{RR'NH}}\right) \qquad \text{(II.17)}$$

para DEA.

As constantes de velocidade de reação das equações acima (k_{CO_2}, $k_{RR'NH}$ e k_{H_2O}) foram descritas como função de temperatura por Glasscock et al. (1991).

O fator de intensificação E_i foi calculado a partir dos perfis de concentração dos gases dissolvidos no filme líquido. Estes perfis foram obtidos resolvendo-se o sistema de equações diferenciais não-lineares abaixo (Eqs. II.18 a II.22) relacionadas à difusão dos solutos e às reações no filme líquido:

$$\frac{d^2C_{CO_2}}{dz^2} + \frac{r_{CO_2}}{D_{CO_2}} = 0 \qquad \text{(II.18)}$$

$$\frac{d^2C_{H_2S}}{dz^2} + \frac{D_{HS^-}}{D_{H_2S}} \cdot f_1 = 0 \qquad \text{(II.19)}$$

$$\frac{d^2C_{RR'NH}}{dz^2} + \frac{2r_{CO_2}}{D_{RR'NH}} + \frac{D_{HS^-}}{D_{RR'NH}} \cdot f_1 = 0 \qquad \text{(II.20)}$$

$$\frac{d^2C_{RR'NCO_2^-}}{dz^2} - \frac{r_{CO_2}}{D_{RR'NCO_2^-}} = 0 \qquad \text{(II.21)}$$

$$\frac{d^2C_{HS^-}}{dz^2} - f_1 = 0 \qquad \text{(II.22)}$$

onde:

$$f_1 = \frac{2K'_{Am}}{f_2}\left(\frac{dC_{RR'NH}}{dz} \cdot \frac{dC_{H_2S}}{dz} - \frac{r_{CO_2} \cdot C_{H_2S}}{D_{RR'NH}}\right) - \frac{2}{f_2}\left(\frac{dC_{RR'NCO_2^-}}{dz} \cdot \frac{dC_{HS^-}}{dz} + \left\{\frac{dC_{H_2S}}{dz}\right\}^2\right) - \frac{r_{CO_2} \cdot C_{HS^-}}{f_2 \cdot D_{RR'NCO_2^-}} \qquad \text{(II.23)}$$

$$f_2 = \frac{D_{HS^-}}{D_{H_2S}} \cdot K'_{Am} \cdot C_{RR'NH} + \frac{D_{HS^-}}{D_{RR'NH}} \cdot K'_{Am} \cdot C_{H_2S} + C_{RR'NCO_2^-} + 2C_{HS^-} + \Delta C_{blk} \qquad \text{(II.24)}$$

$$\Delta C_{blk} = C_{RR'NH_2^+,blk} - C_{RR'NCO_2^-,blk} - C_{HS^-,blk} \qquad \text{(II.25)}$$

$$K'_{Am} = \frac{C_{RR'NH_2^+,blk} \cdot C_{HS^-,blk}}{C_{RR'NH,blk} \cdot C_{H_2S,blk}} \quad \text{(II.26)}$$

O sistema de equações diferenciais não-lineares foi resolvido com condições de contorno:

Em z = 0:

$$\frac{dC_{RR'NCO_2^-}}{dz} = 0 \quad \text{(II.27)}$$

$$D_{RR'NH} \frac{dC_{RR'NH}}{dz} + D_{HS^-} \frac{dC_{HS^-}}{dz} = 0 \quad \text{(II.28)}$$

$$V_{in} \cdot y_{CO_2,in} - V_{out} \cdot y_{CO_2,out} - E_{CO_2} \cdot a \cdot k^0_{l,CO_2} \left(C_{CO_2}\big|_{z=0} - C_{CO_2,blk} \right) = 0 \quad \text{(II.29)}$$

$$V_{in} \cdot y_{H_2S,in} - V_{out} \cdot y_{H_2S,out} - E_{H_2S} \cdot a \cdot k^0_{l,H_2S} \left(C_{H_2S}\big|_{z=0} - C_{H_2S,blk} \right) = 0 \quad \text{(II.30)}$$

$$K'_{Am} \cdot C_{RR'NH} \cdot C_{H_2S} - C_{HS^-} \left(C_{RR'NCO_2^-} + C_{HS^-} + \Delta C_{blk} \right) = 0 \quad \text{(II.31)}$$

Em z = δ_l, para qualquer espécie *i* no filme:

$$C_i = C_{i,blk} \quad \text{(II.32)}$$

Consideraram-se também efeitos térmicos na modelagem da coluna. A entalpia da fase gasosa (H^{vap}) e a entalpia da fase líquida (H^{liq}) foram calculadas por:

$$H^{vap} = V \sum_i y_i \cdot h_i^{vap} \quad \text{(II.33)}$$

$$H^{liq} = L \sum_i x_i \cdot h_i^{liq} \quad \text{(II.34)}$$

onde h_i^{vap} e h_i^{liq} são a entalpia molar do componente ***i*** nas fases gás e líquido, respectivamente, e são calculadas por:

$$h_i^{vap} = h_{ref}(T_{ref}) + \overline{C}_{P,i}(T - T_{ref}) \quad \text{(II.35)}$$

$h_i^{liq} = h_i^{vap} - (+\Delta h_i^V)$, para os solventes H_2O, MEA e DEA (II.36)

$h_i^{liq} = h_i^{vap} - (-\Delta h_i^{abs})$, para CO_2 e H_2S dissolvidos (II.37)

h_{ref} é a entalpia do gás na temperatura de referência T_{ref}, $\overline{C}_{P,i}$ é a capacidade calorífica média de gás ideal a pressão constante, $(+\Delta h_i^V)$ e $(-\Delta h_i^{abs})$ são os calores de vaporização e de absorção do componente ***i***, respectivamente. O calor de absorção inclui o efeito de mistura e de reação.

A modelagem descrita acima foi empregada no projeto de uma coluna de absorção. Foi estimado o número de estágios requeridos para atingir um grau especificado de separação, com condições do líquido e do gás de entrada da torre definidas, apresentadas na Tabela II.4.

Tabela II.4: Dados operacionais típicos de colunas de absorção com aminas

Parâmetro	Valor
Vazão molar do gás de entrada, V_{in} (mol/s)	500
Vazão molar do líquido de entrada, L_{in} (mol/s)	2,0 L_{min}
Temperatura do gás de entrada, T_{in}^g (^{o}C)	25
Temperatura do líquido de entrada, T_{in}^l (^{o}C)	40
Composição do gás de entrada, y_i (% molar)	CO_2: 7, H_2S: 5, CH_4: 88
Retenção (carga) de solutos no líquido de entrada (mol de soluto/mol de aminas)	CO_2: 0,02, H_2S: 0,006
Composição máxima do gás de saída (ppm vol.)	H_2S: 10
Molaridade de aminas (mol/cm^3)	0,002
Pressão na coluna, *P* (bar)	40

Apresenta-se um sumário dos resultados obtidos para colunas de absorção com MEA e com DEA na Tabela II.5. Pode-se observar que o número de estágios requeridos para atender às especificações de H_2S é menor na coluna com MEA, quando comparado à coluna com DEA. Este resultado foi atribuído a uma maior reatividade da MEA aos gases ácidos.

Tabela II.5: Resultados de projeto da coluna (Al-Baghli et al., 2001)

Parâmetro	MEA	DEA
Vazão molar do gás de saída, V_{out} (mol/s)	444,6	445,5
Vazão molar do líquido de saída, L_{out} (mol/s)	3074,0	2780,0
Temperatura do gás de saída, T_{out}^{g} (^{o}C)	40,55	40,25
Temperatura do líquido de saída, T_{out}^{l} (^{o}C)	53,35	51,95
Carga de CO_2 no líquido de saída (mol/mol de amina)	0,2802	0,2726
Carga de H_2S no líquido de saída (mol/mol de amina)	0,2143	0,2143
Teor de CO_2 no gás de saída (ppm vol.)	8481,0	10.530,1
Teor de H_2S no gás de saída (ppm vol.)	4,8	9,2
Diâmetro da coluna (cm)	149,4	149,4
Número de estágios	18	26

A Figura II.8 apresenta um gráfico representativo dos perfis de concentração de CO_2, H_2S e DEA no estágio 5 da coluna de absorção com DEA.

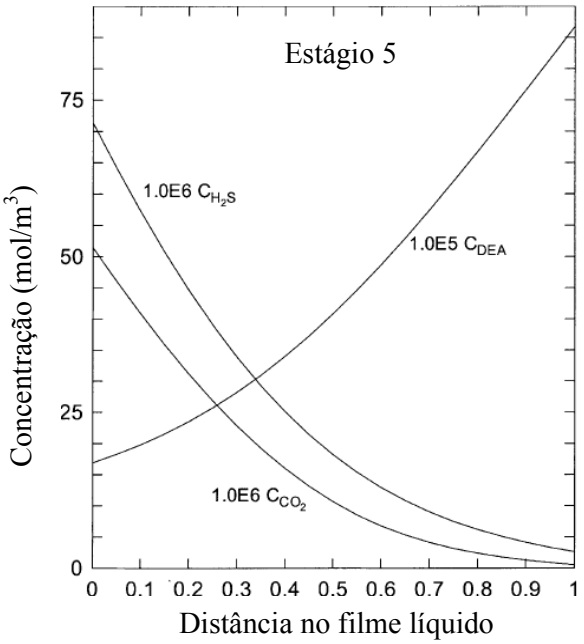


Figura II.8: Perfis de concentração de CO_2, H_2S e DEA no filme líquido do 5º estágio (Al-Baghli et al., 2001).

As Figuras II.9 e II.10 mostram a queda nos perfis de composição de CO_2 e H_2S no vapor ao longo dos estágios, para colunas com MEA e DEA, respectivamente. A concentração de H_2S é reduzida a praticamente zero próximo ao estágio 16 para MEA, e próximo ao estágio 18 para DEA. A total remoção do CO_2 demandaria um número maior de estágios, tanto no emprego de MEA ou DEA, uma vez que sua absorção é menos favorecida do que a do H_2S.

Pode-se verificar, ainda, uma tendência significativamente maior de absorção do CO_2 por parte da MEA do que da DEA. Essa tendência também é verificada na

absorção do H_2S, mas de forma menos acentuada, o que pode ser explicado pelo fato de aminas primárias serem mais reativas do que aminas secundárias, principalmente em relação ao soluto CO_2.

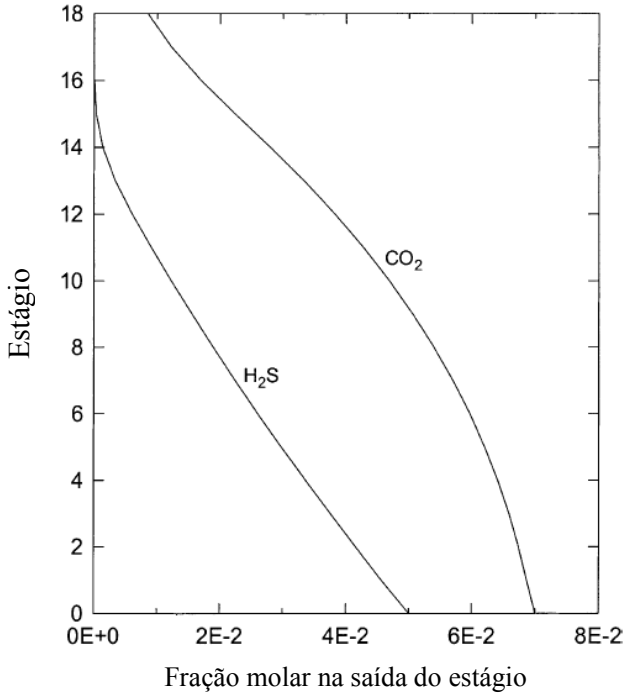


Figura II.9: Perfis de frações molares de CO_2 e H_2S no vapor vs estágio da coluna com MEA (Al-Baghli et al., 2001)

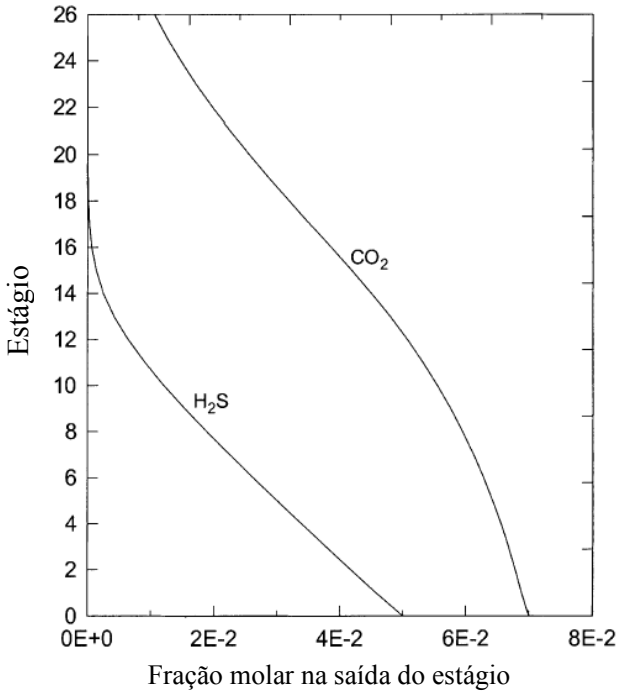


Figura II.10: Perfis de frações molares de CO_2 e H_2S no vapor vs estágio da coluna com DEA (Al-Baghli et al., 2001)

O gráfico de perfis de retenção (mol de gás ácido / mol de amina) através dos estágios da coluna de absorção com DEA é apresentado na Figura II.11. Pode-se observar que a retenção de H_2S atinge um valor assintótico no estágio 18, demonstrando que a partir deste estágio, o H_2S é praticamente removido em sua totalidade da fase gasosa (o valor da retenção não é nulo, apesar de muito baixo). Isso porque há uma pequena concentração de soluto ainda absorvido na solução de amina pobre regenerada, que entra na torre absorvedora. O CO_2, por sua vez, por ter uma menor tendência à absorção, se comparado ao H_2S, continua presente no gás até estágios superiores, e consequentemente sua presença na fase líquida também é observada de forma mais acentuada através das retenções.

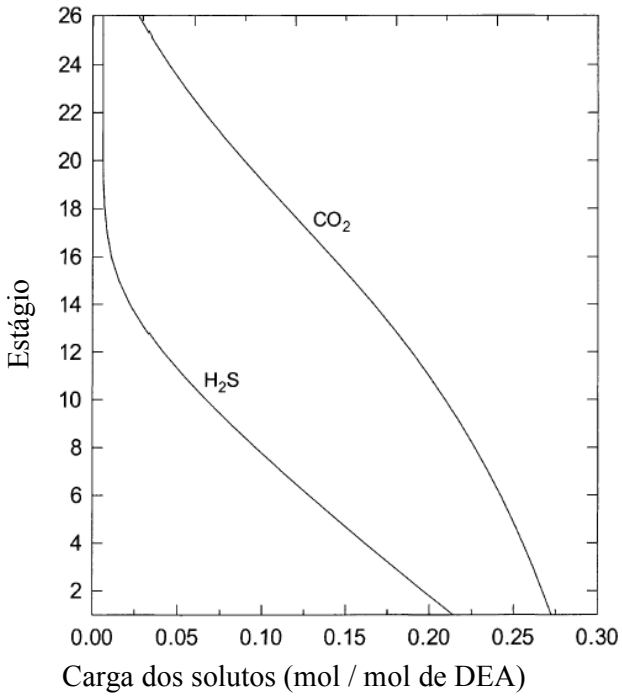


Figura II.11: Perfis de carga de CO_2 e H_2S no líquido vs estágio da coluna com DEA (Al-Baghli et al., 2001)

A Figura II.12 mostra o perfil de temperatura (igual para o gás e para o líquido) ao longo da coluna. A temperatura aumenta em direção à base da coluna, devido à absorção dos gases ácidos, acompanhada de reação (exotérmica). Verifica-se uma drástica redução de temperatura próxima à base da coluna, que é causada pelo resfriamento com o gás de entrada da coluna.

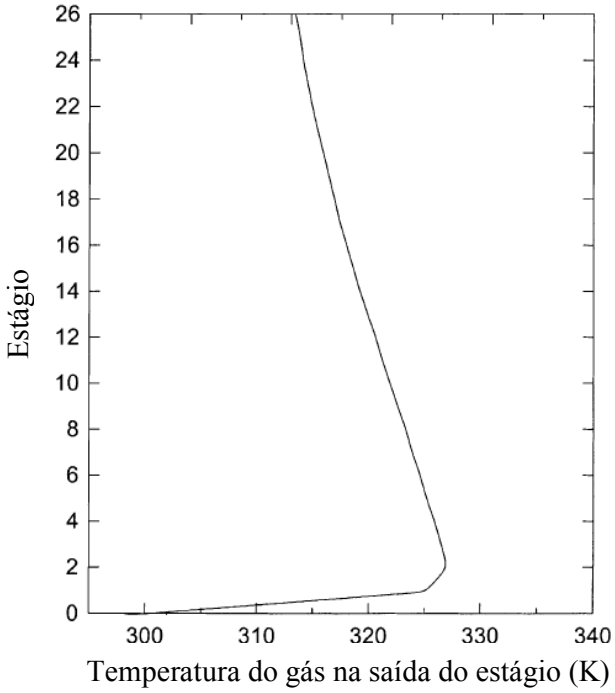


Figura II.12: Temperatura do gás na saída dos estágios na coluna com DEA (Al-Baghli et al., 2001)

Bolhàr-Nordenkampf et al. (2003) apresentaram um modelo de processos de absorção/esgotamento com MDEA, baseado em taxas. O modelo proposto adota a teoria de duplo filme, admitindo que o equilíbrio termodinâmico existe apenas na interface gás-líquido, mas não nas camadas de filme, onde estão presentes gradientes de concentração e temperatura. Analogamente, assume-se o equilíbrio químico entre as espécies no seio do líquido, mas não no filme líquido. O transporte de massa foi modelado usando coeficientes de transferência de massa calculados, combinados com um modelo de intensificação, que leva em conta as reações químicas. Para cálculo de taxas de reação e dados geométricos, como *hold-ups* e área interfacial, foram empregadas correlações da literatura.

A teoria para confecção do modelo proposto baseia-se fundamentalmente nos seguintes cálculos e considerações:

- **Balanços de massa e energia**

A absorção foi tratada como um processo de transferência de massa cineticamente determinado, onde o grau de separação é dado pelas taxas de transferência de massa e energia entre as fases em contato em cada prato ou seção (no caso da coluna de recheio).

Cálculos foram realizados através de taxas reais de transferência estágio-por-estágio (coluna de pratos) ou seção-por-seção (coluna de recheio), que foram determinadas pelos coeficientes de transferência de massa e calor, com gradientes de temperatura e concentração como forças-motrizes.

Os fluxos através da interface foram calculados empregando-se a teoria do filme, assumindo-se que a resistência à transferência de massa está localizada nos filmes de líquido e gás, adjacentes à interface. Cada estágio foi assumido em equilíbrio mecânico e em estado permanente. Os gases transferidos reagem com a amina na fase líquida, gerando produtos e liberando calor. A Lei de Henry foi empregada nos cálculos das frações molares na interface líquido-vapor.

Em contraste com o modelo baseado em taxas empregado na absorção, o processo de esgotamento foi calculado usando um modelo de equilíbrio. A abordagem de equilíbrio foi escolhida porque a etapa de regeneração, devido às altas temperaturas em que opera, apresenta taxas de reação maiores, e portanto se aproxima mais do equilíbrio.

- **Coeficientes de transferência de massa para o gás e para o líquido**

A transferência de massa foi calculada empregando-se a teoria do filme, combinada com a abordagem Maxwell-Stefan generalizada para transferência de massa multicomponente. Esta abordagem considera o potencial químico como a principal força-motriz e é capaz de descrever sistemas altamente não-ideais.

Para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa na fase vapor, Bolhàr-Nordenkampf et al. utilizaram o modelo proposto por Onda et al. (1967). Para a fase líquida, os coeficientes foram estimados a partir de correlações propostas por Billet e Schultes (1993), Bravo et al. (1992) e Brito et al. (1994).

- **Reações químicas**

As reações que ocorrem na fase líquida foram divididas em dois grupos: as controladas pelo equilíbrio e as cineticamente limitadas. As reações químicas determinam a composição das diferentes espécies iônicas na fase líquida e consequentemente o fator de intensificação da transferência de massa. As reações em equilíbrio são consideradas rápidas o suficiente para assumir o equilíbrio químico em toda fase líquida. Esta consideração é verdadeira se a cinética de reação é significantemente mais rápida que o transporte de massa na fase. Essas equações podem ser modeladas empregando-se constantes de equilíbrio (dados da literatura). Para o sistema H_2S-CO_2-alcanolaminas, Versteeg e van Swaaij (1988) previram a ocorrência de algumas reações em equilíbrio, que foram adotadas no artigo:

$$H_2S + MDEA \leftrightarrow MDEAH^+ + HS^- \quad \text{(II.38)}$$

$$HCO_3^- + OH^- \leftrightarrow H_2O + CO_3^{2-} \quad \text{(II.39)}$$

$$MDEA + H_2O \leftrightarrow OH^- + MDEAH^+ \quad \text{(II.40)}$$

$$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^- \quad \text{(II.41)}$$

$$MDEAH^+ + H_2O \leftrightarrow MDEA + H_3O^+ \quad \text{(II.42)}$$

$$H_2S + H_2O \leftrightarrow HS^- + H_3O^+ \quad \text{(II.43)}$$

As reações cineticamente limitadas foram modeladas de forma diferente. Não é possível assumir que a cinética da reação é muito mais rápida do que a transferência de massa. Portanto, a cinética da reação deve ser incluída nos cálculos. A primeira reação considerada é a de hidratação do CO_2:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^- \quad \text{(II.44)}$$

Esta reação é muito lenta e pode ser negligenciada. A outra reação considerada é a de formação do íon bicarbonato:

$$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^- \quad \text{(II.45)}$$

Esta reação é rápida e pode aumentar a transferência de massa, mesmo quando a concentração de íons hidroxila for baixa. Pode significativamente contribuir para a taxa

de reação observada. As correlações empregadas para a cinética da reação de formação do bicarbonato foram apresentadas por Pinsent et al. (1956).

Ko e Li (2000) estudaram a cinética de absorção de CO_2 em soluções aquosas de MDEA. Baseados num modelo de pseudo primeira-ordem para as reações envolvidas no processo de absorção de CO_2 pela amina (modelo este usado anteriormente por Blauwhoff et al., 1984; Kim e Savage, 1987; Versteeg e van Swaaij, 1988; Tomcej e Otto, 1989), determinaram as constantes globais de velocidade de reação do CO_2 com MDEA. Também estimaram a solubilidade e a difusividade do gás em sistemas com aminas. Segundo Ko e Li (2000), aminas terciárias agem como catalisadores alcalinos para a hidrólise de CO_2 a bicarbonato, segundo a reação:

$$MDEA + H_2O + CO_2 \rightarrow HCO_3^- + MDEAH^+ \qquad \text{(II.46)}$$

Esse mecanismo implica que alcanolaminas ternárias, como a MDEA, não reagem diretamente com o CO_2. Estudos da cinética dessa reação foram apresentados por diversos autores. Bolhàr-Nordenkampf et al. utilizaram as medidas feitas por Rinker et al. (1995).

Para a coluna de esgotamento, o mesmo sistema reativo do absorvedor foi assumido.

- **Modelo de intensificação**

Quando um componente sofre reação depois de dissolver-se fisicamente em um líquido, as taxas de transferência de massa sempre aumentam (até milhares de vezes). Isso se reflete em um valor muito maior do coeficiente de transferência de massa no líquido. Por isso, definiu-se um fator de intensificação para cada componente ***i*** absorvido (E_i) para levar em conta esse aumento. Dessa forma, o coeficiente de transferência de massa na presença de reação (k_{ij}^L) e o coeficiente para a absorção meramente física ($k_{ij}^{L^0}$) foram relacionados por:

$$k_{ij}^L = E_i \cdot k_{ij}^{L^0} \qquad \text{(II.47)}$$

Este fator depende, dentre outras coisas, dos detalhes cinéticos da reação particular que está ocorrendo. Dentre todas as reações ocorrendo, a cineticamente mais lenta determina o fator de intensificação. A reação em fase líquida não influencia os coeficientes de transferência de massa da fase gasosa.

Em geral, o fator de intensificação depende de propriedades de transporte como coeficientes de difusão, e de parâmetros cinéticos como velocidade e ordem de reação. Por essa razão, seu valor varia enormemente de estágio a estágio. A equação empregada para determinação do fator de intensificação foi desenvolvida por Danckwerts (1950).

- **Dados geométricos**

O *hold-up* do líquido no absorvedor e na coluna de regeneração, a área interfacial e as espessuras do filme líquido foram estimados a partir de correlações da literatura, cujas referências foram citadas no artigo.

- **Modelos termodinâmicos**

Não idealidades na fase gasosa foram calculadas usando-se a equação cúbica SRK. Para a fase líquida, a equação de estado Eletrólito-NRTL foi empregada para cálculo do potencial químico e dos coeficientes de atividade.

As correlações usadas para cálculo de outros parâmetros empregados pelo modelo são apresentadas na Tabela II.6.

Tabela II.6: Correlações empregadas por Bolhàr-Nordenkampf et al. (2003)

Parâmetro	Fase	Correlação aplicada
Densidade	Líquido	Clark
	Vapor	Soave-Redlich-Kwong
Viscosidade	Líquido	Last (1999)
	Vapor	Chapman-Enskog-Brokaw
Coeficientes de difusão	Líquido	Wilk-Chang, Nerst-Hartley
	Vapor	Chapman-Enskog, Wilke-Lee
Fugacidade	Líquido	Eletrólito-NRTL
	Vapor	Soave-Redlich-Kwong
Tensão superficial	Líquido	Last (1999)

Kabouche et al. (2005) desenvolveram um modelo geral, baseado principalmente em balanço de massa, onde as equações foram escritas em dois níveis, macroscópico e microscópico, correspondendo às regiões seio (líquido e gás) e à região de duplo filme,

respectivamente. Nessa abordagem, cada fase foi considerada separadamente através de balanços de massa e energia, mas ambas as fases são relacionadas através da interface, uma vez que a consideraram em equilíbrio termodinâmico. Na região do filme líquido, a transferência de massa foi expressa pela equação de Nernst-Planck, que combina a lei de Fick para espécies moleculares e gradientes de potenciais eletrostáticos para espécies iônicas, se traduzindo em um conjunto de equações diferenciais que descrevem a transferência de massa acompanhada de diversas reações químicas. O sistema é resolvido pelo método das diferenças finitas combinado ao método de Newton. Equações da continuidade e coeficientes de equilíbrio foram empregadas no tratamento da região *bulk*. Os resultados foram usados como condições de contorno nas equações do filme líquido. As equações de Maxwell-Stefan foram usadas de forma rigorosa no modelo proposto.

Gabrielsen et al. (2006) propuseram um modelo explícito para solubilidade de CO_2 em soluções aquosas de AMP e uma expressão para o calor de absorção deste gás em função da temperatura e carga de CO_2 absorvido (mol de CO_2/mol de amina), aplicando-os no desenvolvimento de um modelo estacionário com base em taxas para a absorção de CO_2 em solução aquosa de AMP, para tratamento de gás efluente da queima de combustíveis fósseis em usinas de energia. A escolha da amina baseou-se nas vantagens que a AMP teria frente à MEA. Apesar de a MEA apresentar altas taxas de reação e baixo custo de matéria prima quando comparada a outras aminas comerciais, os custos operacionais de processos com MEA são elevados devido ao alto consumo energético associado à regeneração do solvente (crítico em processos com grandes quantidades de CO_2 envolvidas) e devido a problemas operacionais como corrosão, perda de solvente por evaporação e degradação. Além disso, a capacidade de absorção de CO_2 no equilíbrio é limitada a 0,5 mol de CO_2 por mol de MEA, enquanto que com a AMP este valor pode atingir 1,0 mol de CO_2 por mol de AMP.

O modelo proposto por Gabrielsen et al. (2006), baseado em taxas, se baseia na teoria do duplo filme e adota como premissas: (i) a reação é rápida o suficiente para acontecer no filme líquido. Assim, o seio do líquido está em equilíbrio químico; (ii) a resistência à transferência de calor do lado do líquido é pequena se comparada à fase gás. Portanto, a temperatura da interface é igual à temperatura do líquido; (iii) a resistência à transferência de massa do lado do líquido para o solvente volátil é

desconsiderada; (iv) a área da interface é a mesma para a transferência de massa e calor; (v) dispersão axial é ignorada; (vi) a torre absorvedora é adiabática; (vii) tanto a fase líquida quanto a fase vapor são formalmente tratadas como misturas ideais. Os autores admitem que esta última consideração, no que diz respeito à não-idealidade da fase líquida, é irrealista, uma vez que o sistema descrito possui eletrólitos fracos. Vários modelos termodinâmicos existentes levam em conta este tipo de não-idealidade e poderiam ser usados para determinar a pressão parcial do CO_2 e sua solubilidade para uma faixa ampla de concentrações. Todavia, estes modelos trazem a necessidade de resolução de conjuntos de equações não-lineares e um grande número de parâmetros a serem ajustados a dados experimentais de solubilidade, o que os torna computacionalmente pesados. Além disso, é incerto se os dados de solubilidade de CO_2 em alcanolaminas disponíveis possuem qualidade suficiente para justificar o uso de tais modelos. Portanto, um modelo simples baseado na idealidade da fase líquida e equilíbrio químico, com as não-idealidades contabilizadas na combinação da Lei de Henry e constantes de equilíbrio, parece ser adequado para as condições encontradas no tratamento de gás em questão.

Mandal e Bandyopadhyay (2006b) estudaram teórica e experimentalmente a absorção de CO_2 em misturas aquosas de pequenas quantidades de MEA e grandes quantidades de AMP. Combinaram transferência de massa, cinética e equilíbrio, de acordo com a teoria da penetração de Higbie, para modelagem do processo de absorção. Os efeitos do tempo de contato e da concentração relativa da amina na taxa de absorção e no fator de intensificação foram estudados através de experimentos em uma coluna de parede molhada, sob pressão atmosférica. Verificaram que a adição de pequenas quantidades de MEA a uma solução aquosa de AMP aumenta significativamente o fator de intensificação e a taxa de absorção. O modelo pode ser usado na identificação dos parâmetros chave do sistema de absorção de CO_2 com estas aminas e na quantificação do efeito destes parâmetros sobre a transferência de massa. Posteriormente, Samanta e Bandyopadhyay (2009) desenvolveram modelo análogo, mas para soluções aquosas de AMP ativadas por piperazina, concluindo que pequenas quantidades de piperazina (mesmo na faixa de 2%) também aumentam o fator de intensificação e a taxa de absorção de CO_2 pela solução.

Como se pode verificar, vários são os estudos acerca da modelagem de sistemas reativos de aminas aquosas / gases ácidos. Os trabalhos publicados na literatura, em geral, empregam modelos estacionários para descrever o processo de absorção com reação química. Kenig et al. (2001) descreveram os diferentes níveis de complexidade destes modelos como ilustrado na Figura II.13. Os modelos de equilíbrio assumem estágios teóricos nos quais as fases líquido e vapor atingem o equilíbrio. Estes modelos podem assumir que as reações estão em equilíbrio ou podem considerar a cinética da reação. A abordagem de taxas, por sua vez, costuma ser empregada mais frequentemente na modelagem de processos de absorção reativa, uma vez que o equilíbrio de fases dificilmente é atingido na prática. Em seu menor nível de complexidade, as reações químicas dos modelos de taxas são consideradas em equilíbrio. Uma abordagem mais rigorosa envolve a inclusão de um fator de intensificação para estimar as taxas reais de absorção (com reações químicas) a partir de taxas de absorção física conhecidas. O fator de intensificação é calculado com base nas taxas de reação estimadas e melhor se aplica a processos que envolvem reações irreversíveis. No nível mais alto de complexidade disponível, a cinética de reação é modelada diretamente. Os modelos consideram a resistência à transferência de massa, termodinâmica de eletrólitos, o sistema reacional e a hidrodinâmica das colunas, e provêem uma estimação direta dos perfis de temperatura e concentração através da implementação das taxas cinéticas de reação diretamente nas equações de transporte e balanço no filme e no seio do líquido.

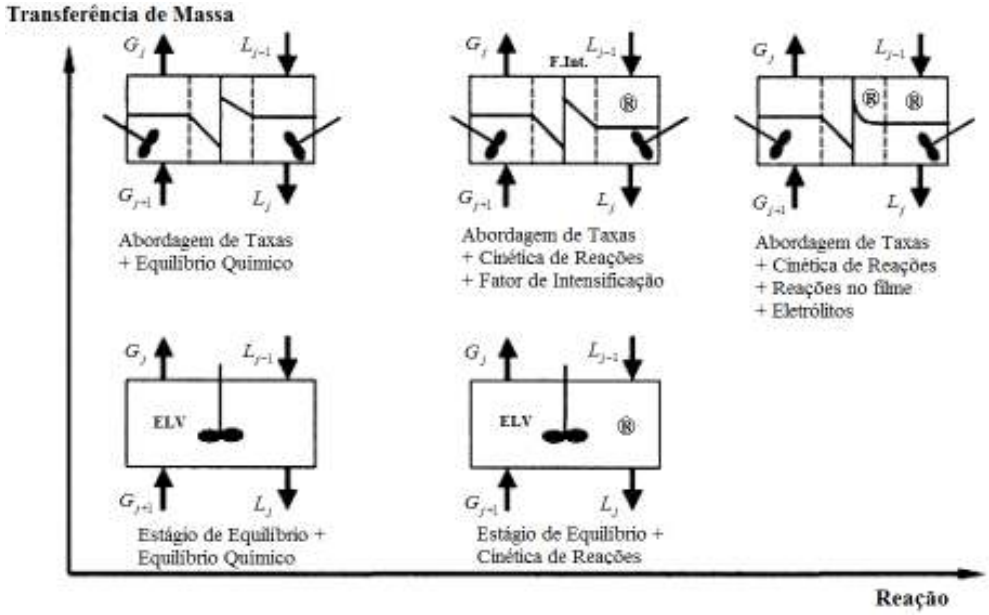


Figura II.13: Níveis de complexidade de modelos de absorção com reação química (Kenig et al., 2001)

Adicionalmente, modelos baseados em taxas também são aplicados no estudo dinâmico de processos de absorção/esgotamento no sistema alcanolaminas aquosas/gases ácidos. Lawal et al. (2010) estudaram a resposta dinâmica de uma unidade de captura de CO_2 com MEA, que trata o gás efluente de uma termoelétrica que usa carvão como combustível, através da modelagem que mescla transferência de massa, calor e reações químicas. Utilizaram a teoria do duplo filme, empregando a formulação de Maxwell-Stefan. A resistência à transferência de calor e massa é considerada nos filmes líquido e vapor. Correlações para cálculo de coeficientes de transferência de massa, difusividades e calor de absorção foram extraídas da literatura. O modelo assume: (i) todas as reações químicas em equilíbrio; (ii) equilíbrio líquido-vapor na interface gás-líquido; (iii) *hold-up* do vapor nulo; (iv) não degradação do solvente; (v) perda de calor nula na coluna absorvedora, devido às baixas temperaturas de operação.

Há outros trabalhos que propõem um tratamento de taxas na modelagem de sistemas reativos aminas – água – gases ácidos. Essas abordagens são semelhantes às descritas acima, baseadas em modelos de taxas que mesclam reação química e transporte interfacial de massa e calor, dependendo fortemente do conhecimento de

propriedades que muitas vezes são de difícil determinação e disponibilidade na literatura, como difusividades, solubilidades, constantes cinéticas das reações envolvidas na absorção, calores de reação, coeficientes de transferência de massa, área interfacial, *hold-ups*, etc.

II.3.2 – Modelagem de Equilíbrio para Absorção/Esgotamento de Gases Ácidos

Embora tradicional, a abordagem de equilíbrio tem sido pouco usada para o sistema CO_2-H_2S-H_2O-Alcanolaminas. Conceitualmente falando, embora tenha sido usada mais frequentemente para sistemas não reativos, aceita perfeitamente a ocorrência simultânea de reações químicas. Basicamente, consiste em admitir-se uma sucessão de estágios teóricos em que as fases atingem o equilíbrio após contato em contracorrente. O desempenho de cada estágio é então ajustado aplicando-se um fator de correção ou de eficiência de prato.

O equilíbrio líquido-vapor de sistemas gás ácido – alcanolamina – água pode ter grande utilidade no projeto de processos de tratamento de gás. Desta forma, um modelo termodinâmico consistente, capaz de predizer o equilíbrio de fases e o equilíbrio químico de gases ácidos em soluções aquosas de aminas, demonstra-se importante.

Um dos primeiros modelos amplamente usados a aparecer na Literatura foi o modelo de Kent e Eisenberg (1976). Eles representaram o sistema de equilíbrio H_2S-CO_2/amina através das reações:

$$RR'NH_2^+ \overset{K_1}{\longleftrightarrow} H^+ + RR'NH \qquad \text{(II.48)}$$

$$RR'NCOO^- + H_2O \overset{K_2}{\longleftrightarrow} RR'NH + HCO_3^- \qquad \text{(II.49)}$$

$$H_2O + CO_2 \overset{K_3}{\longleftrightarrow} H^+ + HCO_3^- \qquad \text{(II.50)}$$

$$H_2O \overset{K_4}{\longleftrightarrow} H^+ + OH^- \qquad \text{(II.51)}$$

$$HCO_3^- \overset{K_5}{\longleftrightarrow} H^+ + CO_3^= \qquad \text{(II.52)}$$

$$H_2S \overset{K_6}{\longleftrightarrow} H^+ + HS^- \qquad \text{(II.53)}$$

$$HS^- \overset{K_7}{\longleftrightarrow} H^+ + S^= \qquad \text{(II.54)}$$

Onde RR'NH representa a amina, sendo R = -CH_2-CH_2-OH e R' = H (MEA) ou -CH_2-CH_2-OH (DEA).

As equações II.48 e II.49 representam as reações de equilíbrio das aminas com íons em solução. As equações II.50 a II.54 representam as reações de dissociação iônica do CO_2, H_2O e H_2S.

Coeficientes de atividade e fugacidade são considerados unitários e as pressões parciais de equilíbrio de CO_2 e H_2S são relacionadas à concentração de CO_2 e H_2S livres em solução, pela Lei de Henry, com constantes H_{CO2} e H_{H2S} conhecidas:

$$P_{CO2} = \mathrm{H}_{CO2} \cdot [CO_2] \tag{II.55}$$

$$P_{H2S} = \mathrm{H}_{H2S} \cdot [H_2S] \tag{II.56}$$

As concentrações dos gases ácidos livres em solução, por sua vez, são determinadas por equilíbrio de cargas iônicas na fase líquida. No que se diz respeito ao equilíbrio químico, foram usados valores de literatura para todas as constantes de equilíbrio, exceto para as duas constantes representando o equilíbrio das aminas (K_1 e K_2), que foram estimadas a partir de dados experimentais de equilíbrio de absorção de CO_2 e H_2S em MEA e DEA. O modelo possui como vantagem sua simplicidade computacional. Porém, por ser um modelo empírico calibrado para faixas de operação não muito amplas, sua capacidade de extrapolação é bastante limitada.

Uma característica comum de modelos de equilíbrio para descrição de sistemas de absorção de gases ácidos em aminas aquosas é a descrição do equilíbrio líquido-vapor através da Lei de Henry, empregando diferentes modelos para descrever a fase líquida.

Jou et al. (1982) modificaram o modelo de Kent e Eisenberg, estendendo-o para descrição de solubilidade de gases ácidos em aminas terciárias.

Deshmukh e Mather (1981), por sua vez, desenvolveram um modelo rigoroso que calcula coeficientes de atividade e de fugacidade, mas negligenciaram as interações entre as espécies a baixas concentrações. Austgen et al. (1989 e 1991) desenvolveram um modelo de energia de Gibbs de excesso, correlacionando dados experimentais de literatura, com base no modelo eletrólito-NRTL. Posey e Rochelle (1997) adotaram a

mesma abordagem, acrescentando um novo conjunto de dados para tratamento do equilíbrio líquido-vapor.

Várias modelagens de equilíbrio para o sistema CO_2-H_2S / aminas podem ser encontradas na literatura. Entretanto, em geral percebe-se uma dificuldade desses modelos em representar o sistema para amplas faixas de condições operacionais. A pressão de experimentos publicados pode variar desde valores muito baixos como 1,0 Pa até milhares de kPa, com o fato agravante de que dados experimentais nem sempre são precisos, especialmente para baixas pressões parciais e retenções. Isso explica por que, em alguns casos, autores consideram dados apenas dentro de uma faixa limitada de pressões parciais e, mesmo assim, os resultados estimados podem estar associados a desvios significantes em relação aos dados experimentais. Chunxi e Fürst (2000) chamam a atenção para o fato de que poucos são os estudos que utilizam equação de estado para representação do equilíbrio líquido-vapor nos sistema CO_2 – H_2S / etanolaminas aquosas e, quando o fazem, geralmente utilizam uma equação de estado apenas para determinar a solubilidade dos gases ácidos na fase líquida, resultando em abordagens diferentes da apresentada por eles, que aplicaram a equação de estado de eletrólito de Fürst e Renon (1993) para representar a solubilidade de CO_2 e H_2S em soluções aquosas de MDEA, descrevendo ambas as fases e incluindo as reações de equilíbrio químico na fase líquida.

Uma abordagem mais recente, chamada e-LCVM, foi apresentada por Vrachnos et al. (2004). Eles desenvolveram uma ferramenta termodinâmica capaz de representar o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio químico em sistemas gás ácido – MDEA – água. O equilíbrio líquido-vapor foi calculado através de um modelo de energia livre de Gibbs de excesso que combina a equação de estado Peng-Robinson com a expressão da energia livre de Gibbs definida pelo modelo eletrólito-UNIQUAC, que é uma extensão do modelo UNIQUAC para soluções de eletrólitos.

Características comuns dos modelos mencionados acima são a complexidade e o grande número de parâmetros que devem ser estimados a partir de dados experimentais. A complexidade é devida ao fato de tanto o equilíbrio químico quanto o equilíbrio líquido-vapor serem descritos simultaneamente. Além disso, a fase líquida é uma solução contendo eletrólitos fracos, mas provavelmente com uma força iônica

substancial. Todos os modelos requerem a resolução de um conjunto de equações não-lineares, que demanda um grande esforço computacional.

Gabrielsen et al. (2005) também defendem abordagens baseadas em equilíbrio para o sistema CO_2-H_2S-H_2O-Alcanolaminas. Estes autores apontam que, apesar do processo de captura de CO_2 e H_2S por absorção de correntes gasosas com soluções aquosas de aminas ser uma tecnologia bem estabelecida, esta se destina normalmente a aplicações de escala muito inferior à escala envolvida nas emissões de CO_2 associadas a gases de combustão de termoelétricas. Os autores ressaltam que a modelagem do equilíbrio termodinâmico é a primeira etapa no desenvolvimento de processos eficientes de separação. Além disto, um modelo baseado em equilíbrio termodinâmico, além de descrever a pressão parcial do CO_2 sobre uma solução aquosa de etanolaminas, poderá quantificar com precisão a energia necessária para regeneração do solvente.

Gabrielsen et al. ressaltam ainda que a qualidade dos dados de solubilidade de CO_2 em etanolaminas aquosas não é boa o suficiente para justificar o uso de modelos sofisticados e dependentes de um grande número de parâmetros. Com esta justificativa, os autores propõem uma abordagem simplificada, baseada em equilíbrio reativo líquido-vapor modelado com gás ideal, solução líquida ideal diluída, e uma reação química em equilíbrio na fase líquida. O objetivo consistia em descrever, com precisão, a pressão parcial de equilíbrio do CO_2, em faixa relativamente estreita de condições encontradas em termoelétricas a carvão, sobre solução aquosa contendo uma única etanolamina. Desta forma, os parâmetros envolvidos no modelo matemático, usados para representar o equilíbrio químico, combinados aos parâmetros da Lei de Henry, foram estimados a partir de publicações disponíveis de dados de solubilidade do gás. O resultado é uma expressão explícita para o cálculo de pressão parcial do CO_2 em uma solução aquosa de alcanolamina. As correlações mostram-se bastante aderidas aos dados experimentais dentro da faixa de condições onde o modelo é assumido válido, conforme observa-se nos gráficos da Figura II.14.

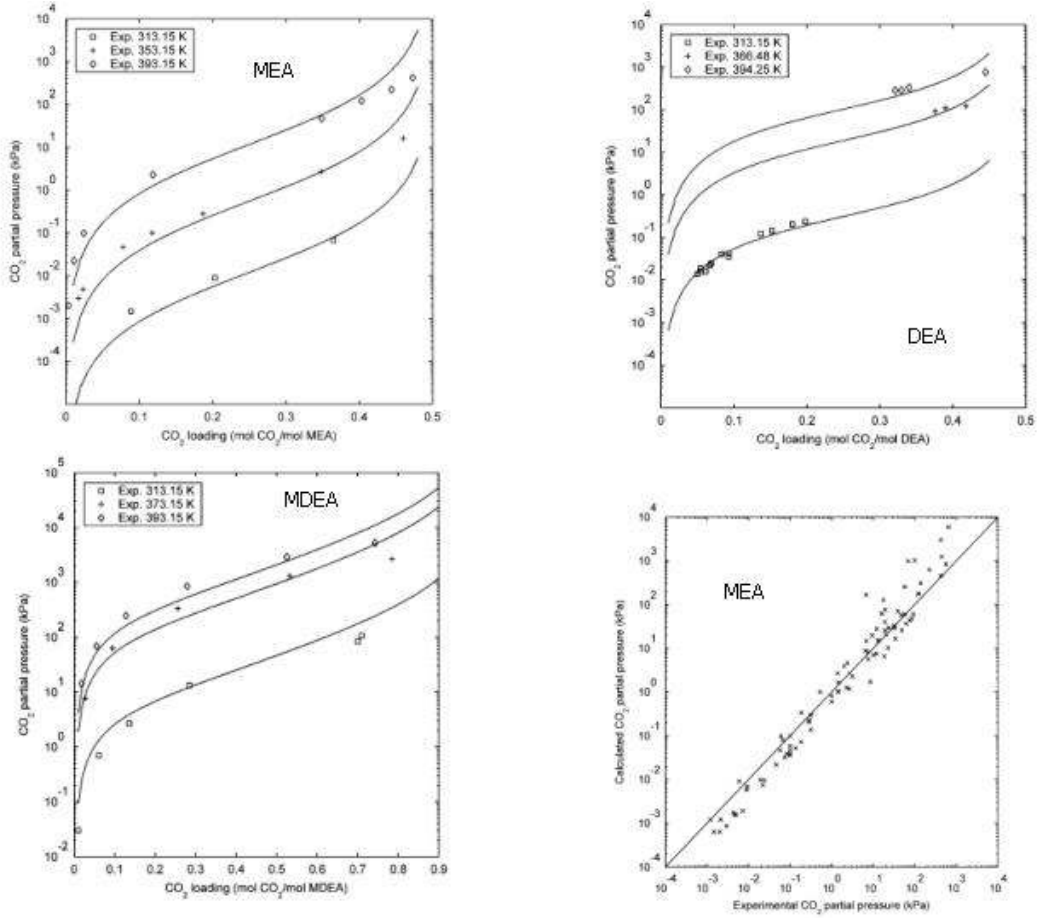


Figura II.14: Predição de Equilíbrio CO_2-H_2O-Etanolaminas (Gabrielsen et al., 2005)

Os autores listam modelos de equilíbrio e de não-equilíbrio disponíveis na literatura, ressaltando que a maioria apresenta grande complexidade decorrente da descrição simultânea do equilíbrio químico parcial superposto ao equilíbrio de fases, com parte das reações em não-equilíbrio, além de apresentarem um número expressivo de parâmetros a serem ajustados. Todos os modelos requerem a resolução de um conjunto de equações não-lineares, com intensos cálculos computacionais.

III – Compilação de Dados de Equilíbrio de Absorção de CO_2 e H_2S em Soluções Aquosas de Aminas

O conhecimento de dados de equilíbrio de gases ácidos, destacadamente CO_2 e H_2S, em soluções aquosas de alcanolaminas é importante no projeto de unidades de absorção para tratamento de correntes gasosas. A solubilidade de equilíbrio de gases ácidos nestas soluções determina a taxa mínima de circulação da solução necessária ao tratamento, que por sua vez determina a concentração máxima permitida de gases ácidos na solução regenerada, a fim de se atingir as especificações do produto (Kundu e Bandyopadhyay, 2005). Por esse motivo, a absorção desses gases em misturas aquosas de aminas tem sido amplamente estudada e dados de solubilidade podem ser facilmente encontrados na literatura.

Com base em um grande conjunto de dados de equilíbrio disponíveis na literatura (Shen e Li, 1992; Li e Shen, 1993; Jou et al., 1993; Dawodu e Meisen, 1994), foi consolidado em trabalho anterior, de Dissertação de Mestrado (Barbosa, 2004), um amplo banco de dados com 630 experimentos para determinação de retenções de equilíbrio de CO_2 e H_2S em soluções aquosas de MEA, MDEA e MEA + MDEA em várias concentrações.

Os experimentos agrupados no Banco de Dados de Absorção (BDAb) foram realizados a diversas temperaturas na faixa de 40 a 180^oC, com pressão parcial de CO_2/H_2S variando entre 0 e 4000 kPa, concentração das aminas entre 5 e 50 % p e retenção dos solutos variando entre 0 e 1,5 mol/mol.

Os experimentos foram conduzidos isotermicamente, em equipamentos que proporcionam o contato de misturas gasosas contendo CO_2 e/ou H_2S com soluções aquosas das aminas, de concentração inicial conhecida, por tempo suficiente para considerar o estabelecimento do equilíbrio. Depois de atingido o equilíbrio (considerado quando a pressão total do sistema se manteve constante por cerca de 2 horas), as pressões parciais e as retenções dos solutos foram medidas.

Como os dados do banco não eram uniformemente distribuídos com respeito às temperaturas de experimentos, foram selecionados em Barbosa (2004) quatro extratos de isotermas para processamento do modelo: 40, 60, 80 e 100^oC.

A Tabela III.1 apresenta um resumo dos experimentos contidos nas 4 isotermas selecionadas (Barbosa, 2004). Estes extratos foram formados após uma seleção de 10%

dos experimentos coletados, totalizando 63 experimentos. A escolha dos experimentos foi realizada de forma a contemplar, nas 4 temperaturas escolhidas, condições mais tipicamente praticadas em colunas de absorção/esgotamento de gases ácidos em aminas aquosas.

Posteriormente ao trabalho de Dissertação de Mestrado (Barbosa, 2004), o modelo de 2 aminas e 2 gases ácidos foi recalibrado, utilizando-se um número maior de experimentos do BDAb. Desta forma, novos experimentos foram incorporados, levando a massa inicial de 63 experimentos a um total de 547 experimentos.

Tabela III.1: Experimentos de solubilidade de gases ácidos em alcanolaminas aquosas, nas 4 isotermas selecionadas por Barbosa (2004)

T (°C)	Número de Exp.	[MEA] (% m)	[MDEA] (% m)	P_{CO_2} (kPa)	P_{H_2S} (kPa)
40	20	30,2	-	-	131,6 / 236,5
		24,2	6,1	-	154,5 / 222,9 / 382,6
		12,2	18,3	-	172,7 / 434,4
		15,3	-	563 / 1000 / 1900 / 2550 / 929 / 2873	-
		-	30,0	208,5 / 1979	-
		12,0	18,0	107,4 / 157,5 / 1966	-
		-	35,0	70,2 / 88,8	31,8 / 13,9
60	15	30,2	-	-	121,3
		24,2	6,1	-	81,64 / 184,9
		-	30,4	-	97,58 / 160,2 / 235,9 / 332,3
		-	30,0	829,0 / 1588 / 1946	-
		12,0	18,0	423,0 / 816,0 / 1244	-
		24,0	6,0	823,0	-
		30,0	-	451,0	-
80	14	30,2	-	-	230,5 / 293,3
		24,2	6,1	-	189,8 / 295,0 / 398,9
		12,2	18,3	-	271,1 / 368,3
		-	30,4	-	153,1 / 210,6 / 426,5
		-	30,0	1197	-
		24,0	6,0	1925	-
		30,0	-	413,0 / 834,0	-
100	14	24,2	6,1	-	363,2
		12,2	18,3	-	379,4
		-	30,0	1525	-
		12,0	18,0	1541 / 1934	-
		24,0	6,0	1509	-
		30,0	-	1165 / 1951	-
		6,1	24,4	1540	-
		-	50,4	3611	-
		4,8	40,1	2171 / 2980	-
		12,7	24,9	2181	-
		-	49,5	2264	-

Adicionalmente, o presente trabalho ampliou o banco de dados de equilíbrio no sistema CO_2, H_2S, H_2O, alcanolaminas, a partir da exploração de informação disponível na literatura pública, de forma a incluir as aminas DEA e AMP na modelagem, cobrindo todas as possíveis aplicações industriais envolvendo alcanolaminas e gases ácidos. Além disto, as faixas de pressão e temperaturas exploradas foram estendidas, visando a alternativas de processamento em alta pressão na etapa de absorção e operação a temperaturas mais elevadas na etapa de regeneração. Desta forma, novos dados de solubilidade foram pesquisados e reunidos em um banco mais abrangente, o BDAb Expandido, a partir dos trabalhos descritos a seguir.

Murrieta-Guevara et al. (1998) determinaram a solubilidade do CO_2 em misturas aquosas de DEA+ MDEA e DEA+AMP a temperaturas de 40, 100 e 120^oC e pressões parciais de CO_2 na faixa de 3-3000 kPa. Foram estudadas as soluções DEA 10% p + MDEA 15% p, DEA 10% p + MDEA 20% p, DEA 20% p + MDEA 10% p, DEA 10% p + MDEA 35% p, DEA 25% p + AMP 5% p e DEA 20% p + AMP 10% p. Os resultados foram apresentados como pressões parciais de CO_2 versus retenção de CO_2 (mol de CO_2/ mol total de amina), na faixa de temperaturas estudadas.

Sidi-Boumedine et al. (2004a) reportaram a solubilidade de dióxido de carbono em soluções aquosas de DEA, MDEA e DEA+MDEA, medidas a temperaturas entre 25 e 75^oC e pressões até 4,5 MPa. Foram estudadas as misturas: MDEA 25,73% p, MDEA 46,88% p, DEA 41,78% p e MDEA 37,59% p + DEA 7,63% p.

Em trabalho análogo, Sidi-Boumedine et al. (2004b) determinaram a solubilidade do sulfeto de hidrogênio em soluções aquosas de DEA, MDEA e DEA+MDEA, medidas a temperaturas entre 40 e 100^oC e pressões até 1,3 MPa. Foram estudadas as misturas: MDEA 46,78% p, DEA 41,78% p e MDEA 37,73% p + DEA 7,64% p.

Rebolledo-Libreros e Trejo (2004a) estudaram a solubilidade do CO_2 em soluções aquosas de MDEA 32,5% p e DEA 12,5% p, com 4, 6 e 10% p de AMP a 40, 70 e 120^oC, na faixa de pressão de 3 a 2000 kPa. Os resultados de solubilidade foram apresentados como pressão parcial de CO_2 vs retenções de CO_2 (mol de CO_2 / mol total de aminas) e fração molar de CO_2 em solução para cada temperatura estudada.

Rebolledo-Libreros e Trejo (2004b) mediram a solubilidade do H_2S em soluções aquosas de MDEA 32,5% p e DEA 12,5% p, com 4, 6 e 10% p de AMP a 40, 70 e 120^oC, na faixa de pressão de 2,5 a 1036 kPa. Os resultados de solubilidade foram apresentados como pressão parcial de H_2S vs retenções de H_2S (mol de H_2S / mol total de aminas) e fração molar de H_2S em solução para cada temperatura estudada.

Benamor e Aroua (2005) analisaram o equilíbrio de CO_2 em soluções aquosas de DEA, MDEA e DEA + MDEA, a partir de dados de literatura listados em seu artigo. Os experimentos compilados foram realizados a temperaturas entre 30 e 50^oC, e pressões parciais de CO_2 entre 0,09 e 100 kPa. A partir desses dados, propuseram um modelo capaz de fornecer uma boa estimativa de retenção de CO_2 e concentração de carbamato, para uma ampla faixa de condições operacionais, tanto para DEA, MDEA e misturas das duas aminas.

Kundu e Bandyopadhyay (2006) apresentam resultados experimentais de solubilidade de CO_2 em misturas aquosas de DEA e MDEA, na faixa de temperatura entre 30 e 50^oC e pressão parcial de CO_2 entre 1 e 100 kPa. As concentrações das soluções estudadas foram 1,5% p DEA + 28,5% p MDEA, 3% p DEA + 27% p MDEA e 4,5% p DEA + 25,5% p MDEA. Os autores propuseram um modelo termodinâmico para predição do equilíbrio líquido-vapor do CO_2 em soluções aquosas de misturas de DEA e MDEA.

Após inclusão de novos dados de solubilidade de CO_2 e H_2S em aminas aquosas, extraídos dos artigos citados acima, o banco de dados inicialmente proposto (Barbosa, 2004) foi ampliado, de forma a totalizar 1331 experimentos englobando dados de solubilidade de CO_2 e H_2S em soluções aquosas de MEA, DEA, MDEA, AMP e suas misturas. O banco de dados expandido é apresentado no Apêndice 1.

A Figura III.1 apresenta a distribuição de temperaturas dos experimentos no BDAb Expandido. Pode-se observar que não há uma distribuição uniforme na massa de dados coletados, com respeito às temperaturas. A maioria expressiva dos experimentos se concentra na temperatura de 40^oC. Entretanto, há um número representativo de experimentos a outras temperaturas, como 60, 70, 80, 100 e 120^oC, por exemplo.

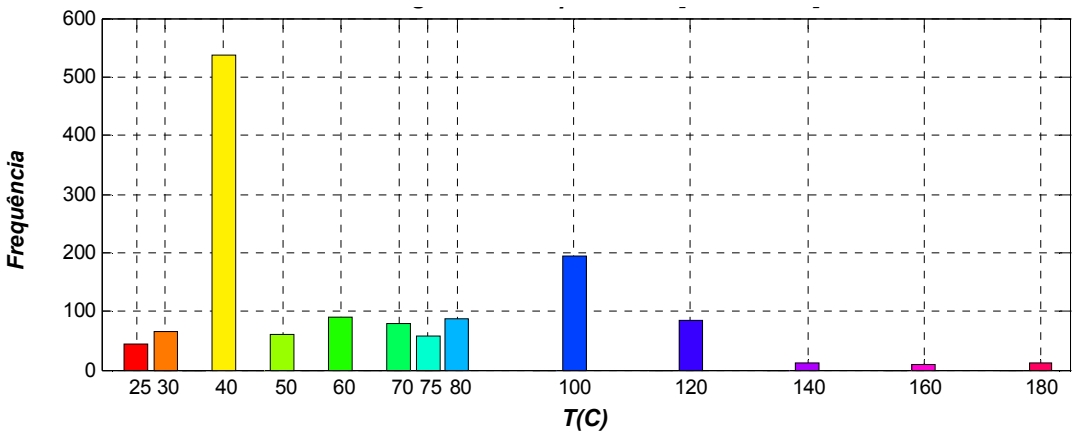


Figura III.1: Histograma de temperaturas dos experimentos do BDAb Expandido

As Figuras III.2 e III.3 apresentam a distribuição de pressões parciais/retenções dos solutos e concentrações de aminas, respectivamente, no BDAb Expandido. Observa-se que os experimentos do banco concentram-se principalmente na região de baixos valores de pressões parciais de CO_2 e H_2S. Apesar disso, mesmo em menor quantidade há experimentos varrendo uma ampla faixa de pressões parciais, de maneira que valores até 30 bar, no caso do CO_2, e até 10 bar, no caso do H_2S, são representados pelos experimentos, cobrindo a operação dos principais processos industriais de absorção com aminas.

As concentrações de MEA, DEA e MDEA nos experimentos do BDAb Expandido, conforme pode-se verificar na Figura III.3, praticamente cobrem a faixa de aplicação industrial. Os experimentos com AMP, em menor número, não abrangem uma faixa ampla de concentrações, estando limitados a valores baixos de percentual mássico. Isso se deve ao fato de que os estudos e uso desta amina estão associados a sua contribuição em misturas com outras aminas, estando presente, em geral, em baixa concentração.

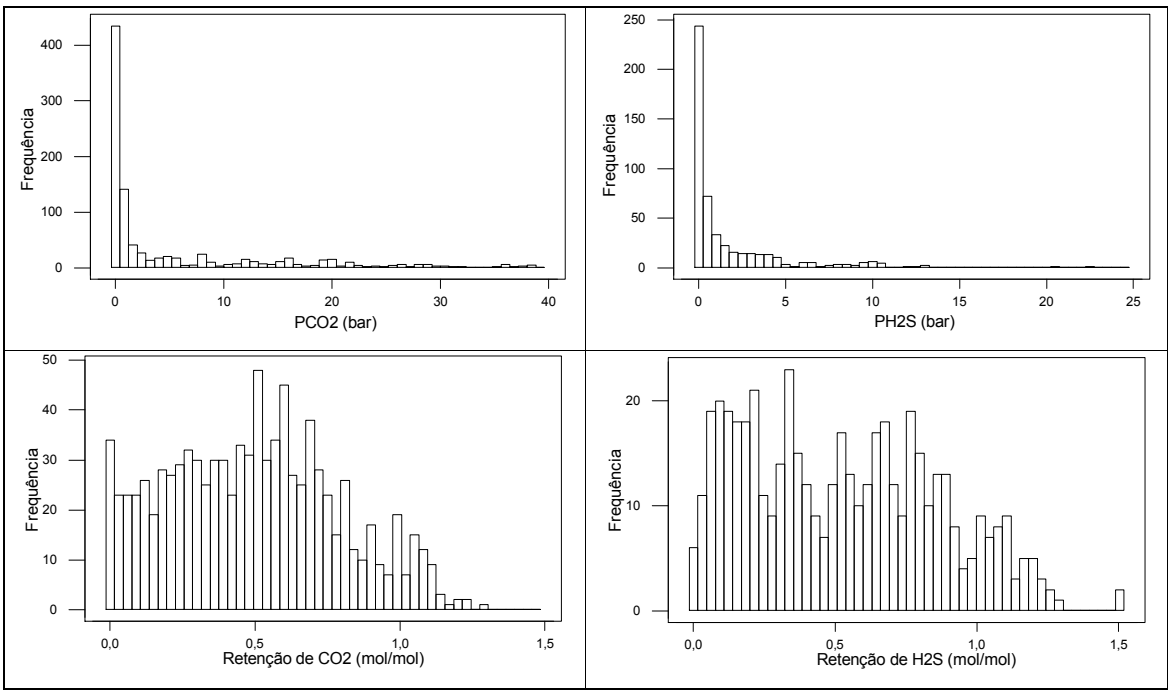


Figura III.2: Histograma de pressões parciais e retenções de CO_2 e H_2S nos experimentos do BDAb Expandido

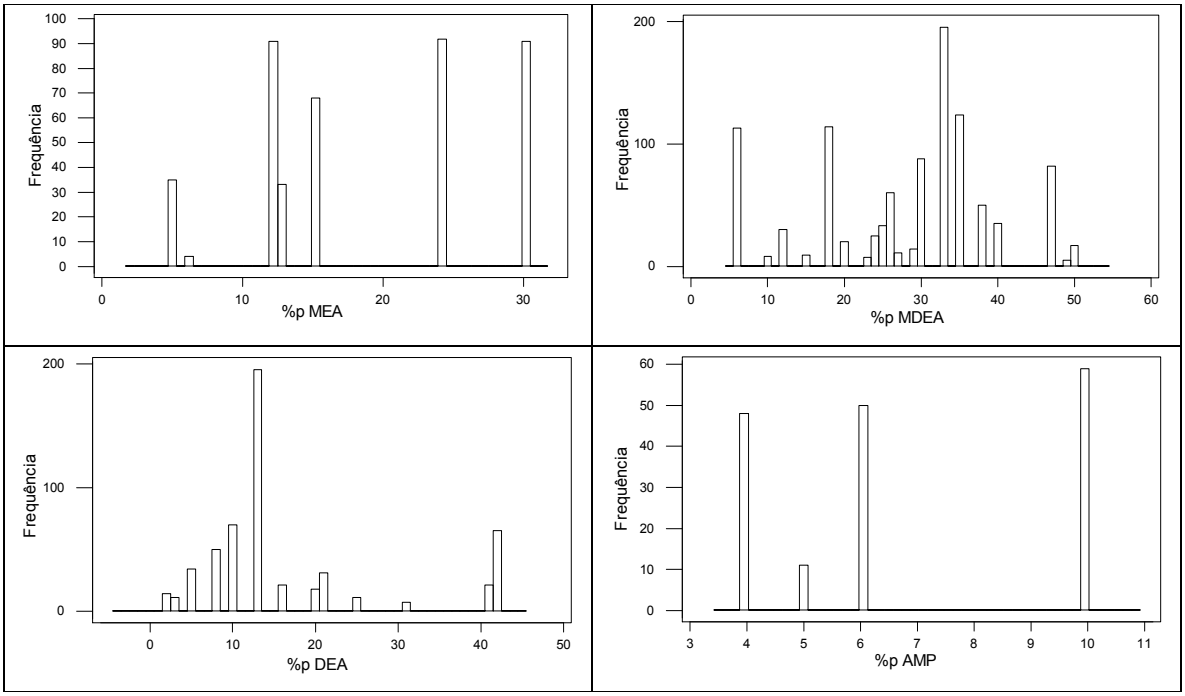


Figura III.3: Histograma de concentração de aminas nos experimentos do BDAb Expandido

A distribuição de aminas e solutos em cada temperatura do BDAb Expandido é ilustrada na Figura III.4. Barras que contêm 6 cores, como nota-se à temperatura de 40, 70, 100 e 120°C, possuem experimentos que abrangem todas as 4 aminas – MEA, MDEA, DEA e AMP – e os 2 solutos, CO_2 e H_2S.

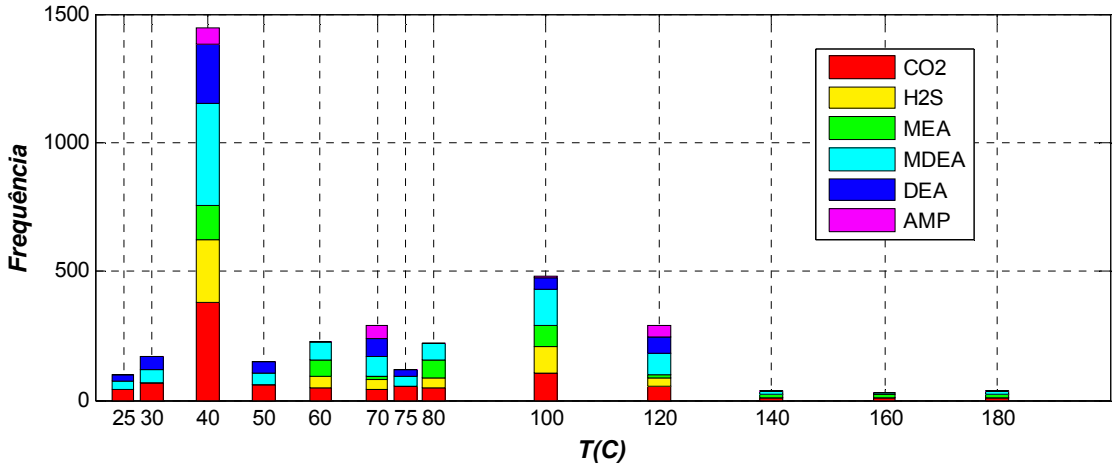


Figura III.4: Histograma de distribuição de aminas e solutos nos experimentos do BDAb Expandido

Entretanto, mesmo que as 4 aminas e os 2 solutos estejam presentes nos experimentos a uma dada temperatura, não há garantia de que todas as oito combinações possíveis (4 aminas x 2 solutos) estejam representadas. A Figura III.5 apresenta o histograma das combinações amina-soluto que ocorrem a cada temperatura do BDAb Expandido.

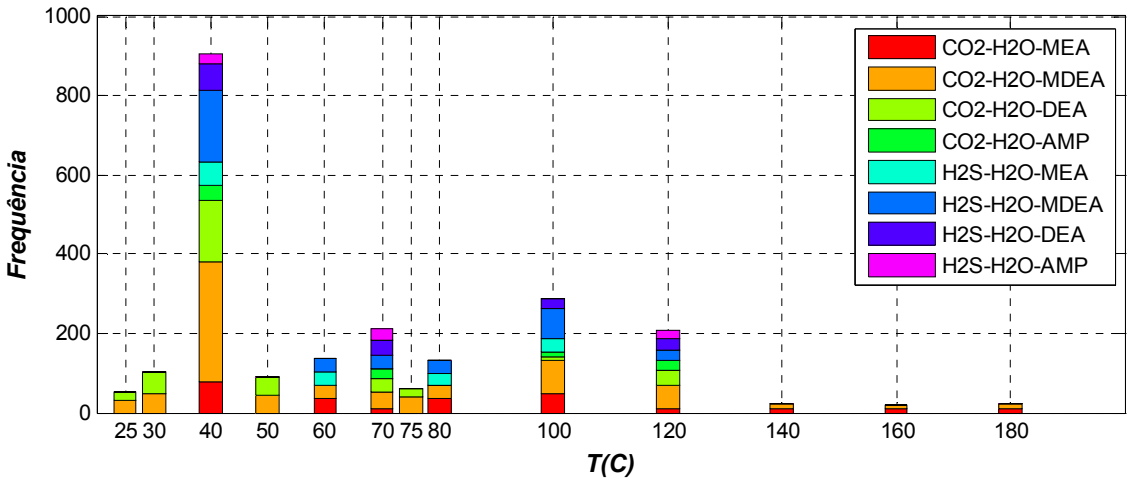


Figura III.5: Histograma de distribuição de complexos nos experimentos do BDAb Expandido

As principais isotermas reúnem todas ou quase todas as combinações possíveis entre as aminas e os solutos considerados no modelo. Percebe-se que na temperatura de 40°C as oito combinações estão presentes. A 100°C, a única combinação ausente corresponde aos experimentos com H_2S-AMP. A 70 e 120°C, a combinação H_2S-MEA está ausente.

Pode-se verificar que os experimentos a 70, 75 e 80°C, quando agrupados, apresentam as oito combinações amina-soluto possíveis. Por isso, a estratégia de agrupar os experimentos destas três temperaturas foi adotada como forma de obter-se representatividade das oito combinações em mais uma "isoterma", além da isoterma de 40°C. Este agrupamento será aqui considerado como a pseudo-isoterma de 75°C, que engloba experimentos a 70, 75 e 80°C.

Foram selecionadas as isotermas 40, 75, 100 e 120°C para estimação dos parâmetros do modelo proposto, que será apresentado no Capítulo IV. A escolha se deve à grande frequência de experimentos em cada uma destas temperaturas, conforme verificado na Fig. III.1, e pela representação de todas ou quase todas as combinações amina-soluto nos experimentos reunidos em cada isoterma, conforme nota-se na Fig. III.5. A Figura III.6 apresenta a distribuição de reações amina-soluto presentes nos experimentos selecionados a cada isoterma.

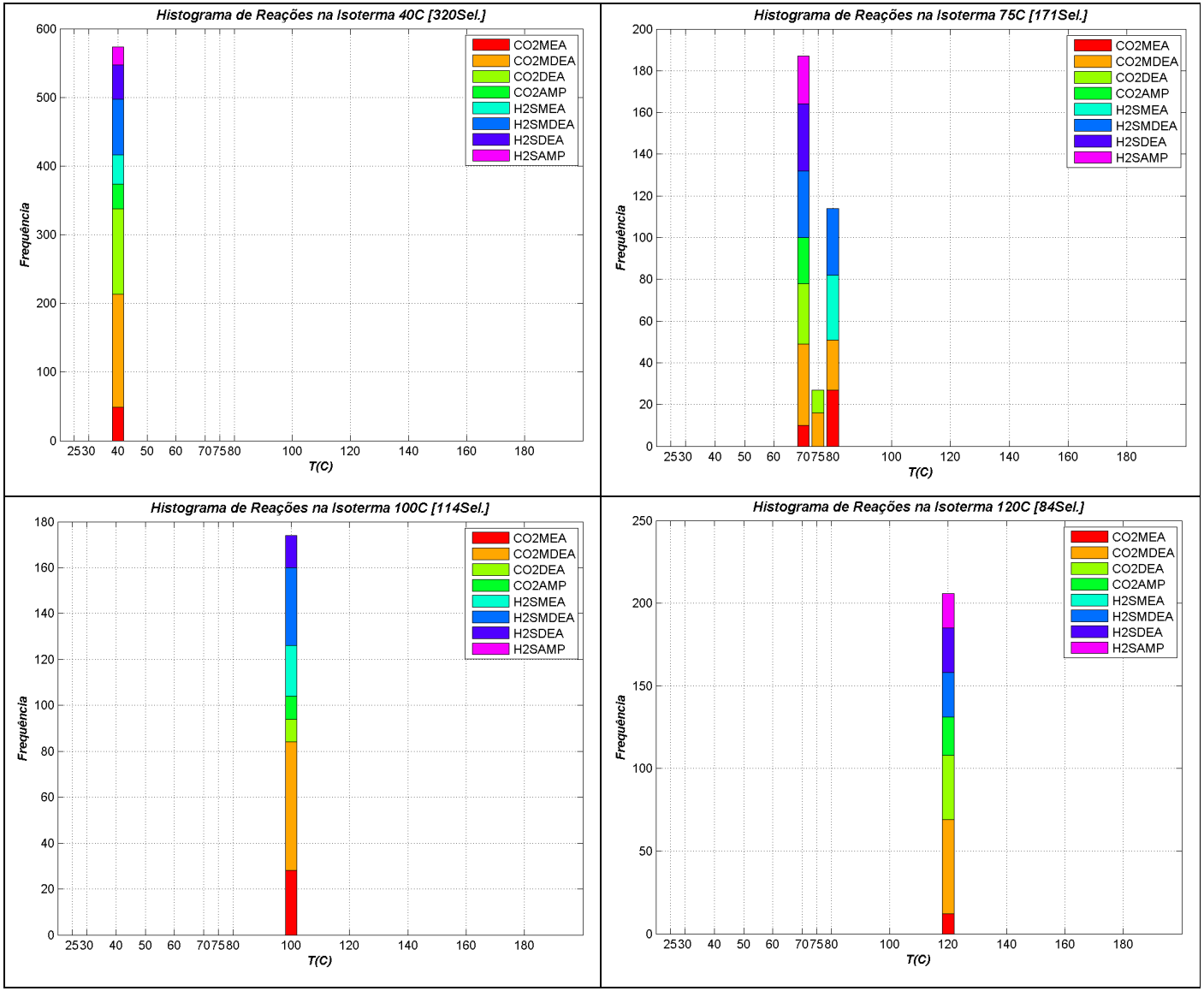


Figura III.6: Histograma de distribuição de complexos nos experimentos selecionados para estimação de parâmetros

IV – Modelo de Equilíbrio para Absorção de H_2S/CO_2 com Soluções Aquosas de Etanolaminas

IV.1 – Modelo de Absorção de CO_2 e H_2S em Soluções Aquosas de Etanolaminas Via Formação de Complexos Não-Voláteis e Não-Iônicos

O presente trabalho propõe a modelagem dos fenômenos de absorção/esgotamento do sistema CO_2, H_2S, H_2O, MEA, MDEA, DEA, AMP, com base no conceito de Equilíbrio Termodinâmico – incluindo Equilíbrio Líquido-Vapor e Equilíbrio Químico – de todas as reações estequiometricamente relevantes no sistema aminas aquosas / gases ácidos. Consiste da expansão do modelo desenvolvido anteriormente em Barbosa (2004), com inclusão das novas aminas DEA e AMP ao sistema reacional e expansão do banco de dados de equilíbrio de absorção, utilizado para calibração do modelo, conforme descrito no Capítulo III.

Cabe lembrar que tal formulação é uma idealização simplificadora do problema real, que envolve reações de formação de íons em solução, nem sempre em equilíbrio químico. Consequentemente, mostra-se muito mais simples do que os modelos baseados em taxas (*Rate-Based Models*) discutidos anteriormente. Todavia, é assintoticamente exata em condições limites das operações de absorção/esgotamento com aminas, estando apoiada nos sólidos princípios físicos do Equilíbrio Termodinâmico. Além disso, sua calibração se dá via estimação de parâmetros a partir de dados experimentais, obtidos na literatura, verdadeiramente de equilíbrio no sistema CO_2, H_2S, H_2O, MEA, MDEA, DEA, AMP.

A abordagem proposta inspira-se na conhecida Teoria Química (Prausnitz et al., 1986), utilizada na modelagem de sistemas complexos de equilíbrio de fases com ou sem reações químicas. Através da Teoria Química, comportamentos complicados da termodinâmica do sistema em questão (como fortes interações moleculares via pontes de hidrogênio, dissociações iônicas fracas, fenômenos de solvatação, formação de agregados moleculares, etc) são emulados pela proposição de um conjunto de reações químicas em equilíbrio que destroem espécies reais e produzem espécies fictícias, não necessariamente pertinentes à física original do sistema. Apesar disto, as transformações composicionais criadas por essas reações possuem razoável afinidade física com os

fenômenos que se passam no sistema, podendo, se devidamente calibradas, reproduzir o comportamento termodinâmico em questão. Na Teoria Química, a calibração do modelo ocorre pela estimação de Constantes de Equilíbrio das reações propostas e/ou de parâmetros de caracterização das espécies fictícias associadas.

Neste trabalho, a Teoria Química é empregada de forma a distribuir as substâncias em dois grupos: As espécies reais e as espécies fictícias, estas últimas aqui denominadas complexos. Somente as espécies reais estão autorizadas a participar do Equilíbrio Líquido-Vapor, podendo portanto ser encontradas nas duas fases. Os complexos são não-voláteis (i.e. apresentam pressões de vapor nulas) e estão confinados na fase líquida. Todas as espécies participam dos processos de Equilíbrios Químicos. Conforme ficou evidenciado no Cap. II, os íons participantes nesse sistema são gerados pela dissociação de eletrólitos fracos. Com base nisso, admite-se que os complexos formados são espécies moleculares, não havendo íons no cenário químico proposto.

No horizonte dos componentes considerados, são definidas as 7 *espécies reais* do sistema: os solutos CO_2 e H_2S, as aminas MEA, MDEA, DEA e AMP, e o solvente H_2O. As reações entre um soluto, uma amina e água definirão um conjunto completo e suficiente para descrever qualquer transformação química que ocorra no sistema. Com base nisso, foram propostos os 8 complexos hipotéticos: $CO_2.MEA.H_2O$, $CO_2.MDEA.H_2O$, $H_2S.MEA.H_2O$, $H_2S.MDEA.H_2O$, $CO_2.DEA.H_2O$, $CO_2.AMP.H_2O$, $H_2S.DEA.H_2O$, $H_2S.AMP.H_2O$. As respectivas reações de formação são diretamente obtidas conforme em (IV.1). A inclusão de uma molécula de água em todos os complexos procura emular o papel de agente de solvatação dessa espécie.

$$
\begin{aligned}
&CO_2 + H_2O + MEA \xleftrightarrow{K_1} CO_2 \cdot MEA \cdot H_2O \\
&CO_2 + H_2O + MDEA \xleftrightarrow{K_2} CO_2 \cdot MDEA \cdot H_2O \\
&CO_2 + H_2O + DEA \xleftrightarrow{K_3} CO_2 \cdot DEA \cdot H_2O \\
&CO_2 + H_2O + AMP \xleftrightarrow{K_4} CO_2 \cdot AMP \cdot H_2O \\
&H_2S + H_2O + MEA \xleftrightarrow{K_5} H_2S \cdot MEA \cdot H_2O \\
&H_2S + H_2O + MDEA \xleftrightarrow{K_6} H_2S \cdot MDEA \cdot H_2O \\
&H_2S + H_2O + DEA \xleftrightarrow{K_7} H_2S \cdot DEA \cdot H_2O \\
&H_2S + H_2O + AMP \xleftrightarrow{K_8} H_2S \cdot AMP \cdot H_2O
\end{aligned}
\qquad \text{(IV.1)}
$$

A matriz estequiométrica (n x n_r) das reações (IV.1) com respeito às *espécies reais*, ordenadas segundo [CO_2 H_2S H_2O MEA MDEA DEA AMP], é dada abaixo.

$$\underline{\underline{H}} = \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Para utilização de modelos termodinâmicos, como a equação de estado aqui usada (Soave-Redlich-Kwong, ver Apêndice 2), é necessário o conhecimento de constantes críticas das espécies reais e dos complexos. Para estimar valores razoáveis para essas constantes no caso de complexos e das aminas, foi utilizado o Método Joback de Contribuição de Grupos (Apêndice 3). Nesses cálculos, admitiram-se frequências de grupos funcionais compatíveis com a distribuição atômica dos complexos. A Tabela IV.1 apresenta propriedades críticas das aminas, complexos, H_2S, CO_2 e H_2O. Propriedades críticas do H_2S, CO_2 e H_2O foram obtidas da literatura (Reid et al., 1987). Notam-se valores elevados de temperaturas de ebulição das espécies complexos, o que embasa a consideração aqui feita de que os complexos são não-voláteis, confinados na fase líquida.

O modelo de absorção reativa em equilíbrio inclui, portanto, as seguintes premissas:

(i) Equilíbrio líquido-vapor apenas para espécies reais (CO_2, H_2S, H_2O, MEA, MDEA, DEA, AMP);

(ii) Equilíbrio químico das reações de formação dos complexos;

(iii) Complexos confinados na fase líquida, devido a pressões de vapor nulas;

(iv) Propriedades termodinâmicas em ambas as fases rigorosamente calculadas via equação de estado convencional – SRK (Soave-Redlich-Kwong).

Tabela IV.1: Propriedades Críticas das Espécies do Modelo

ESPÉCIE	MOL(g)	TC(K)	PC(bar)	w	TEB(K)	ZC	VC(cm3/gmol)
MEA	61,084	618,7	61,542	0,75725	431,16	0,22411	195,5
MDEA	119,16	677,44	42,751	1,2669	518,21	0,17939	371,5
DEA	105,14	707,97	49,506	1,3468	541,08	0,17238	332,5
AMP	89,138	666,75	49,185	0,74963	471,87	0,22478	296,5
CO2-H2O-MEA	123,11	845,75	61,244	1,6991	659,27	0,14146	312,5
CO2-H2O-MDEA	181,19	880,41	42,579	1,9906	714,24	0,11589	488,5
CO2-H2O-DEA	167,16	903,02	49,29	2,1031	732,38	0,10601	449,5
CO2-H2O-AMP	151,16	873,95	48,982	1,6425	686,43	0,14643	413,5
H2S-H2O-MEA	113,18	758,39	60,183	1,1539	560,55	0,18931	304,5
H2S-H2O-MDEA	171,26	794,1	42,214	1,63	628,27	0,14753	480,5
H2S-H2O-DEA	157,23	819,9	48,683	1,7226	648,29	0,1394	441,5
H2S-H2O-AMP	141,23	788,26	46,087	1,1919	595,3	0,18597	410,5
CO2	44,01	304,1	73,8	0,239	216,6	0,274	93,9
H2S	34,08	373,2	89,4	0,081	213,5	0,284	98,6
H2O	18,015	647,3	221,2	0,344	373,2	0,235	57,1

IV.1.1 – Termodinâmica de Experimentos de Absorção em Equilíbrio

A calibração do modelo de equilíbrio acima exigiu a manipulação de valores experimentais de equilíbrio líquido-vapor no sistema CO_2, H_2S, H_2O, MEA, MDEA, DEA, AMP em confronto com predições geradas. O experimento típico segue o sugerido na Fig. IV.1, onde quantidades conhecidas das *espécies reais* CO_2, H_2S, H_2O, MEA, MDEA, DEA, AMP são postas em contato em um *Sistema Fechado* sob temperatura (T) e pressão (P) especificadas. O vetor de preparação (número inicial de mols) das *espécies reais* é $\underline{N}$. Após tempo suficiente para o equilíbrio termodinâmico se estabelecer, o estado final do experimento é atingido. Esse estado é caracterizado pelas variáveis seguintes (*nem todas são observáveis, conforme será descrito adiante*):

- frações molares das *espécies reais* nas duas fases ($\underline{x}$, $\underline{y}$);
- frações molares de *complexos* na fase líquida ($\underline{x_C}$);
- número de mol total de cada fase (L, V);
- vetor de graus de avanço molar das reações (IV.1) ($\underline{\eta}$);
- vetor de pressões parciais de equilíbrio dos solutos ($\underline{P_S}$);
- vetor de retenções (mol de solutos absorvidos por mol de aminas) ($\underline{\alpha_S}$);

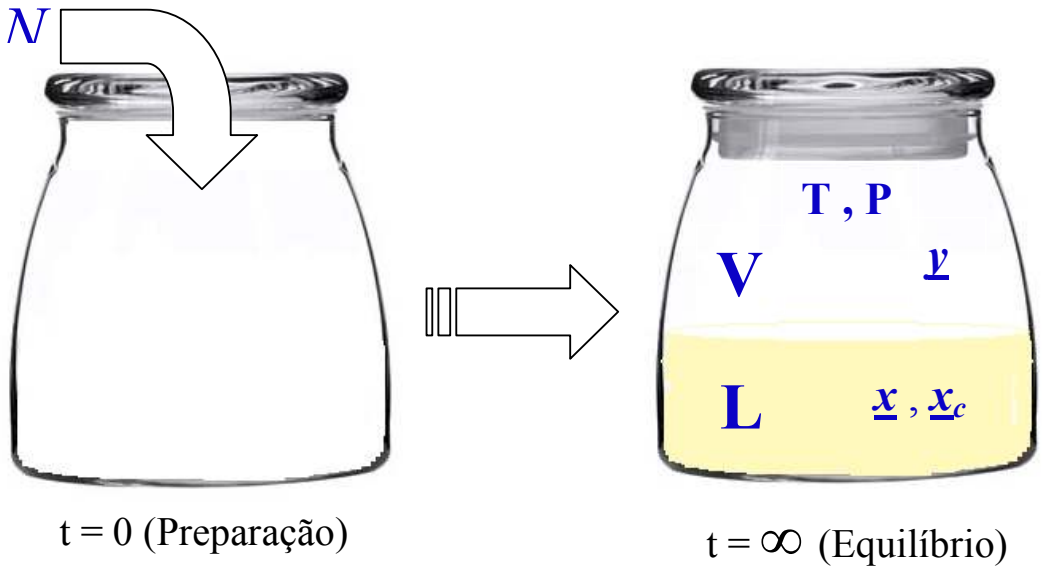


Figura IV.1: Descrição de Experimento de Absorção em Equilíbrio

As equações que modelam os experimentos são apresentadas a seguir.

Balanço de massa de *espécies reais*

$$\underline{N} + \underline{\underline{H}} \cdot \underline{\eta} = L \cdot \underline{x} + V \cdot \underline{y} \qquad \text{(IV.2)}$$

Graus de avanço de formação de *complexos*

$$\underline{\eta} = L \cdot \underline{x_C} \qquad \text{(IV.3)}$$

Normalização das frações molares

$$\sum_{k=1}^{n} x_k + \sum_{k=1}^{n_C} x_{Ck} = 1 \qquad \text{(para a fase líquida)} \qquad \text{(IV.4)}$$

$$\sum_{k=1}^{n} y_k = 1 \qquad \text{(para a fase vapor)} \qquad \text{(IV.5)}$$

Pressões parciais de solutos

$$\underline{P_S} = P \cdot \underline{\underline{S_S}} \cdot \underline{y} \quad , \quad \underline{\underline{S_S}} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \qquad \text{(IV.6)}$$

Restrições de Retenções de solutos

$$\underline{\underline{S_S}} \cdot \underline{N} = V \cdot \underline{\underline{S_S}} \cdot \underline{y} + \underline{\alpha_S} \cdot \sum_{k=1}^{n_A} N_{A(k)} \qquad \text{(IV.7)}$$

Em (IV.7), a preparação de solutos corresponde ao membro esquerdo. Após equilíbrio, solutos se dividem entre o gás ($V \cdot \underline{\underline{S_S}} \cdot \underline{y}$) e o absorvido no líquido ($\underline{\alpha_S} \cdot \sum_{k=1}^{n_A} N_{A_k}$).

Equilíbrio líquido-vapor para *espécies reais*

$$\ln \underline{\hat{f}}^{v} = \ln \underline{\hat{f}}^{l} \qquad \text{(IV.8)}$$

$\underline{\hat{f}}^{l}$ e $\underline{\hat{f}}^{v}$ são vetores (n x 1) de fugacidades das *espécies reais* em fases líquido e vapor, calculados por (IV.9). O operador ($\cdot*$) realiza multiplicação elemento a elemento entre vetores e o operador (^{t}) transpõe vetores ou matrizes. $\underline{\hat{\phi}}^{l}$ e $\underline{\hat{\phi}}^{v}$ são vetores (n x 1) de coeficientes de fugacidade de *espécies reais* em fases líquido e vapor, calculados via equação de estado SRK (Apêndice 2).

$$\underline{\hat{f}}^{v} = \underline{\hat{\phi}}^{v} \cdot * \underline{y} \cdot P \quad , \quad \underline{\hat{f}}^{l} = \underline{\hat{\phi}}^{l} \cdot * \underline{x} \cdot P \qquad \text{(IV.9)}$$

Equilíbrio químico

$$\underline{\mu_C} + \underline{\underline{H}}^{t} \cdot \underline{\mu} = \underline{0} \qquad \text{(IV.10)}$$

$\underline{\mu_C}$ e $\underline{\mu}$ são vetores de potenciais químicos em fase líquida dos *complexos* e das *espécies reais*, escritos como:

$$\underline{\mu_C} = \underline{\mu_C^0}(T) + RT \ln \underline{\hat{a}_C^l} \quad , \quad \underline{\mu} = \underline{\mu^0}(T) + RT \ln \underline{\hat{a}^l} \qquad \text{(IV.11)}$$

Tem-se ainda a seguinte relação, que introduz o vetor de Constantes de Equilíbrio:

$$\underline{\Delta G^0}(T) = \underline{\mu_C^0}(T) + \underline{\underline{H^t}} \cdot \underline{\mu^0}(T) = -RT \ln \underline{K}(T) \tag{IV.12}$$

$\underline{\hat{a}_C^l}$ é o vetor (n_r x 1) de atividades dos *complexos* no líquido, $\underline{\hat{a}^l}$ é o vetor (n x 1) de atividades das *espécies reais* no líquido, $\underline{K}(T)$ é o vetor (n_r x 1) de constantes de equilíbrio em T, e $\underline{\Delta G^0}(T)$ é o vetor (n_r x 1) de variações de energia livre de Gibbs padrão das reações em T. A atividade do componente ***i*** em mistura é escrita por (IV.13) e depende da escolha do estado de referência apropriado para a espécie em T. Nesse estado, $f_i^0(T)$ é a fugacidade da espécie ***i***. Primeiramente, admitiu-se o estado de referência **(*g*)** de gás ideal puro ($f_i^0(T) = P_0 = 1\,bar$) para todas as espécies, incluindo-se os *complexos*. As atividades reduziram-se, portanto, à forma (IV.14). Tal escolha mostrou-se, todavia, inconveniente para os *complexos* pela seguinte razão. Devido à grande estabilidade destes em fase líquida (i.e. baixíssima volatilidade), seus coeficientes de fugacidade são baixíssimos ($\approx 10^{-23}$) acarretando sérios problemas numéricos na resolução das equações de equilíbrio químico. Por esse motivo, optou-se, para essas espécies, pelo estado de referência **(*l*)** de líquido puro saturado em T ($f_i^{\,0}(T) = f_i^{\,l}(T, P_i^{\,sat}(T)) \cong P_i^{\,sat}(T)$). As atividades de *complexos* passam, portanto, à forma (IV.15). Como as pressões de vapor de *complexos* são baixíssimas, a diferença entre as duas fugacidades de líquido puro em (IV.15) são irrelevantes, podendo ser canceladas. Por fim, os coeficientes de atividade (γ_C) de *complexos* foram admitidos próximo da condição de solução ideal ($\gamma_C \cong 1$), simplificando-se a expressão da atividade destes para a forma (IV.16).

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i^l}{f_i^0(T)} \tag{IV.13}$$

$$\hat{a}_i = \hat{f}_i^l = \hat{\phi}_i^l \cdot x_i \cdot P \tag{IV.14}$$

$$\hat{a}_C = \frac{\hat{f}_C^l}{f_C^0(T)} = \frac{\gamma_C \cdot x_C \cdot f_C^l(T,P)}{f_C^l(T, P_C^{SAT}(T))} \tag{IV.15}$$

$$\hat{a}_C = x_C \tag{IV.16}$$

Com atividades de *complexos* (IV.16) e *espécies reais* (IV.14) em (IV.11), obtêm-se:

$$\underline{\mu_C} = \underline{\mu_C^0}(T) + RT \ln \underline{x_C} \quad , \quad \underline{\mu} = \underline{\mu^0}(T) + RT \ln \underline{\hat{f}^l} \tag{IV.17}$$

Reagrupando-se Eqs (IV.2) a (IV.9); substituindo-se Eqs (IV.17) em (IV.10), combinadas com (IV.12), chega-se ao conjunto final de restrições (IV.18) a (IV.24) de um experimento, simbolizadas por $\underline{F}(\underline{Z}) = \underline{0}$. Variáveis experimentais são coletadas em $\underline{Z}$, onde $\underline{Z} = \lfloor T \;;\; \underline{P_S} \;;\; \underline{\alpha_S} \;;\; \underline{N} \;;\; \underline{x} \;;\; \underline{y} \;;\; \underline{x_C} \;;\; P \;;\; V \;;\; L \rfloor$.

$$\underline{N} + L \cdot \underline{\underline{H}} \cdot \underline{x_C} - L \cdot \underline{x} - V \cdot \underline{y} = \underline{0} \qquad (n \text{ equações}) \tag{IV.18}$$

$$\sum_{k=1}^{n} x_k + \sum_{k=1}^{n_C} x_{Ck} - 1 = 0 \qquad (1 \text{ equação}) \tag{IV.19}$$

$$\sum_{k=1}^{n} y_k - 1 = 0 \qquad (1 \text{ equação}) \tag{IV.20}$$

$$\ln \underline{\hat{f}^v} - \ln \underline{\hat{f}^l} = \underline{0} \qquad (n \text{ equações}) \tag{IV.21}$$

$$\ln \underline{x_C} + \underline{\underline{H}}^t \cdot \ln \underline{\hat{f}^l} - \ln \underline{K} = \underline{0} \qquad (n_r \text{ equações}) \tag{IV.22}$$

$$\underline{P_S} - P \cdot \underline{\underline{S_S}} \cdot \underline{y} = \underline{0} \qquad (n_S \text{ equações}) \tag{IV.23}$$

$$V \cdot \underline{\underline{S_S}} \cdot \underline{y} + \underline{\alpha_S} \cdot \sum_{k=1}^{n_A} N_{A_k} - \underline{\underline{S_S}} \cdot \underline{N} = \underline{0} \qquad (n_S \text{ equações}) \tag{IV.24}$$

O total de restrições $\underline{F}(\underline{Z}) = \underline{0}$ de um experimento é dado por $n_F = 2n + 2 + n_r + 2n_S = 28$. O total de variáveis é $n_z = 3n + 4 + n_r + 2n_S = 37$, ou:

- T, P (2 variáveis)
- $\underline{P_S}$, $\underline{\alpha_S}$ ($2n_S$ variáveis)
- $\underline{N}$, $\underline{x}$, $\underline{y}$ ($3n$ variáveis)
- $\underline{x_C}$, V, L ($n_r + 2$ variáveis)

Os parâmetros do modelo, $\underline{\theta}$, são as Constantes de Equilíbrio das reações IV.1 de formação dos complexos ($\underline{\theta} = \underline{K}$) nas temperaturas selecionadas. Os parâmetros são estimados a partir de valores de dados experimentais de equilíbrio. Valores estimados de $\underline{Z}$ e $\underline{\theta}$ são representados por $\underline{\hat{Z}}$ e $\underline{\hat{\theta}}$. Admitindo-se que este modelo é *correto*, as

equações de restrição, para cada experimento, são anuladas quando são substituídos os valores *corretos* de $\underline{Z}$ e $\underline{\theta}$ conforme em (IV.25). Além disso, impõe-se que valores estimados satisfaçam restrições, conforme em (IV.26).

$$\underline{F}\left(\underline{Z},\underline{\theta}\right)=\underline{0} \tag{IV.25}$$

$$\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}},\underline{\hat{\theta}}\right)=\underline{0} \tag{IV.26}$$

IV.2 – Descrição de Experimentos de Absorção em Equilíbrio

As observações experimentais de solubilidade de CO_2 e/ou H_2S em soluções aquosas de MEA, MDEA, DEA, AMP e suas misturas compõem o banco de dados descrito no Capítulo III e apresentado no Apêndice 1. Os valores coletados na Literatura incluem:

(i) concentração inicial de aminas na solução solvente;

(ii) temperatura do experimento;

(iii) pressões parciais dos solutos na fase gás;

(iv) retenções de equilíbrio dos solutos (mol de soluto absorvido / mol de aminas).

Admite-se que os valores observados estejam associados a variâncias experimentais (variâncias de erros de medição) de magnitude compatível com procedimentos típicos de medição de cada grandeza. Essa massa de dados compõe o que aqui chamaremos de *Observações Reais*.

A partir das *Observações Reais*, outros valores foram grosseiramente estimados e adicionados ao banco. Estas são as chamadas *Observações Fictícias*. As *Observações Fictícias,* que não fazem parte do conjunto original de valores realmente mensurados em cada experimento, foram adicionadas à massa experimental com o exclusivo objetivo de completar formalmente a lista de variáveis observadas no contexto do vetor $\underline{Z}$ de cada experimento, apresentado em (IV.25) e (IV.26).

Deve-se antecipadamente esclarecer que no procedimento de estimação de parâmetros que será aqui adotado, valores experimentais são levados em conta na regressão com importâncias relativas que dependem inversamente dos respectivos valores de variâncias experimentais. Assim, medidas com menores variâncias

experimentais terão papéis mais decisivos no processo, ao contrário do que ocorre com medidas associadas a grandes variâncias.

Com isso, as *Observações Fictícias* não significarão introdução de arbitrariedades significantes na massa de dados, uma vez que para elas serão, automaticamente, designadas variâncias experimentais muito maiores (100% a 1000% de desvio padrão, por exemplo) do que as incidentes sobre valores verdadeiramente experimentais (0,1% a 10% de desvio padrão, por exemplo). O papel das *Observações Fictícias* é apenas permitir a implementação numérica do algoritmo de estimação de parâmetros no formato de *Desvios Estimados* (Medeiros, 1994), onde todas as variáveis do modelo devem ter contrapartidas experimentais. Dessa forma, um artifício simples consiste em completar o conjunto de observações com valores falsamente medidos (em geral, grosseiramente estimados) e, por isso, sujeitos a variâncias experimentais enormes. Durante a busca numérica de estimação de parâmetros as *Observações Fictícias* serão praticamente ignoradas devido aos seus grandes desvios padrões, mas constarão formalmente do algoritmo e facilitarão aspectos de implementação.

O conjunto de *Observações Reais* consiste das variáveis:

(i) temperaturas (T) de experimentos;

(ii) pressões parciais de equilíbrio de solutos ($\underline{P_S}$);

(iii) retenções ($\underline{\alpha_S}$) de equilíbrio de solutos;

(iv) número de mols iniciais de água (N_{H_2O}) e de aminas ($\underline{N_A}$), considerando-se base de cálculo como 1000g de solução aquosa inicial de aminas.

O conjunto de *Observações Fictícias*, por sua vez, contém:

(i) número de mols iniciais de CO_2 e H_2S na fase gasosa ($\underline{N_S}$);

(ii) frações molares de *espécies reais* no líquido ($\underline{x}$);

(iii) frações molares de *complexos* no líquido ($\underline{x_C}$);

(iv) frações molares de *espécies reais* no gás ($\underline{y}$);

(v) pressão total do sistema (P);

(vi) número de mols totais da fase líquida (L) e o número de mols totais da fase vapor (V).

Os procedimentos seguintes foram empregados para gerar os valores de *Observações Fictícias*. Estes foram estimados grosseiramente a partir de *Observações Reais* ou mesmo meramente arbitrados. Todavia, procurou-se manter coerência com a natureza e com particularidades de cada experimento e das grandezas envolvidas, como no caso de valores composicionais de espécies existentes, ou ausentes, em determinado teste (por exemplo, testes onde apenas um soluto e/ou uma amina são usados). No caso de espécies ausentes, *Observações Fictícias* associadas a frações molares dessas espécies receberão valores próximos de zero com variâncias pequenas.

- $\underline{N_S}$: Estimados admitindo-se absorção de 50% dos solutos iniciais.

$$\underline{N_S} = \begin{bmatrix} N_{CO_2} \\ N_{H_2S} \end{bmatrix} = 2 \cdot \underline{\alpha_S} \cdot \sum_{k=1}^{n_A} N_{A_k} \tag{IV.27}$$

- P: Estimada próximo à soma de pressões parciais.

$$P = 1{,}1 \cdot \sum_{k=1}^{n_S} P_{S\,k} \tag{IV.28}$$

- $\underline{y_S}$: Frações molares dos solutos no vapor estimados com $\underline{N_S}$.

$$\underline{y_S} = \begin{bmatrix} y_{CO_2} \\ y_{H_2S} \end{bmatrix} = \frac{\underline{N_S}}{\sum_{k=1}^{n_S} N_{S_k}} \tag{IV.29}$$

- $\underline{y_A}$, y_{H_2O} : Frações molares de aminas (n_A x 1) e de água no vapor como resíduos

$$\underline{y_A} = \begin{bmatrix} y_{MEA} \\ y_{MDEA} \\ y_{DEA} \\ y_{AMP} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0{,}001 \\ 0{,}001 \\ 0{,}001 \\ 0{,}001 \end{bmatrix} \qquad , \qquad y_{H_2O} = 0{,}01$$

- L: Número de mols de fase líquida estimado a partir da preparação de líquidos

$$L = 0{,}9 \cdot \left(\sum_{k=1}^{n_A} N_{A_k} + N_{H_2O} \right) \tag{IV.30}$$

- V: Número de mol de fase vapor estimado como 50% da preparação de solutos

$$V = 0{,}5 \cdot \left(\sum_{k=1}^{n_S} N_{S_k} \right) \tag{IV.31}$$

- $\underline{x_C}$: Frações molares de *complexos* em fase líquida (n_r x 1), estimadas com o número de mol inicial da amina responsável por cada *complexo* ($N_A^{Associado}$)

$$x_{C_k} = \frac{N_A^{Associado}}{4 \cdot L}, \qquad \underline{x}_C = \begin{bmatrix} x_{CO_2 \cdot MEA \cdot H_2O} \\ x_{CO_2 \cdot MDEA \cdot H_2O} \\ x_{CO_2 \cdot DEA \cdot H_2O} \\ x_{CO_2 \cdot AMP \cdot H_2O} \\ x_{H_2S \cdot MEA \cdot H_2O} \\ x_{H_2S \cdot MDEA \cdot H_2O} \\ x_{H_2S \cdot DEA \cdot H_2O} \\ x_{H_2S \cdot AMP \cdot H_2O} \end{bmatrix} \tag{IV.32}$$

- $\underline{x}$: Frações molares das *espécies reais* em fase líquida (*n* x 1) via balanços (IV.18)

$$\underline{x} = \begin{bmatrix} x_{CO_2} \\ x_{H_2S} \\ x_{H_2O} \\ x_{MEA} \\ x_{MDEA} \\ x_{DEA} \\ x_{AMP} \end{bmatrix} = \frac{1}{L} \cdot \left(\underline{N} + L \cdot \underline{\underline{H}} \cdot \underline{x}_C - V \cdot \underline{y} \right), \tag{IV.33}$$

Para solutos, valores obtidos foram substituídos por $x_{CO_2} = x_{H_2S}$=0,001. Para solutos e aminas ausentes no experimento, atribuíram-se valores de 10^{-5} para P_S, N_S, N_A, α_S, x, y e x_C, evitando-se problemas numéricos associados ao uso do valor *zero*. Valores de desvios-padrões associados às *Observações Reais* e às *Observações Fictícias* são mostrados na Tabela IV.2.

Tabela IV.2: Desvios Padrões de Observações Experimentais

Observação	Desvio Padrão Absoluto (mesma unidade da grandeza observada)	
T (K)	0,01	
P_S (bar)	0,01	(soluto presente no experimento)
	1	(soluto ausente no experimento)
α_S (mol/mol)	0,01	(soluto presente no experimento)
	1	(soluto ausente no experimento)
N_{H_2O} (mol)	0,01	
N_A (mol)	0,01	(amina presente no experimento)
	10^{-6}	(amina ausente no experimento)
N_S (mol)	0,1	(soluto presente no experimento)
	10^{-6}	(soluto ausente no experimento)
P (bar)	1	
y	1	
x_{H_2O}	1	
x_A	1	
x_S	1	(soluto presente no experimento)
x_C	1	(complexo formado no experimento)
	10^{-6}	(complexo não formado no experimento)
L (mol)	1	
V (mol)	1	

IV.3 – Estimação de Constantes de Equilíbrio de Formação de *Complexos*

As Constantes de Equilíbrio das reações de formação dos *complexos* (IV.1) $CO_2.MEA.H_2O$, $CO_2.MDEA.H_2O$, $H_2S.DEA.H_2O$, $CO_2.AMP.H_2O$, $H_2S.MEA.H_2O$, $H_2S.MDEA.H_2O$, $CO_2.DEA.H_2O$, e $H_2S.AMP.H_2O$ em fase líquida foram estimadas através do Critério de Máxima Verossimilhança para cada uma das temperaturas especificadas, sequencialmente, uma temperatura por vez.

Dada a distribuição das temperaturas dos experimentos no Banco de Dados de Absorção Expandido, optou-se por estimar as Constantes de Equilíbrio em 4 temperaturas: 40, 75, 100 e 120^{o}C. Conforme descrito no Capítulo III, todas as oito reações de formação de complexo estão representadas pelos experimentos reunidos a 40^{o}C. Os experimentos a 70, 75 e 80^{o}C foram agrupados em uma única isoterma, a pseudo-isoterma '75^{o}C', com o intuito de contabilizarem-se as oito reações de formação de complexos. A reação de formação do complexo $H_2S.AMP.H_2O$ está ausente a 100^{o}C e a reação de formação do complexo $H_2S.MEA.H_2O$ está ausente a 120^{o}C.

As restrições (IV.26) inerentes à natureza dos experimentos são aplicadas implicitamente ao longo do processo. A descrição a seguir corresponde à estimação de Constantes de Equilíbrio a uma dada temperatura. As variáveis e símbolos são definidos adiante:

$\underline{z}_i$: valores de observações do experimento i (n_z x 1)

$\underline{Z}_i, \underline{\hat{Z}}_i$: valores corretos e estimados para o experimento i (n_z x 1), respectivamente

$\underline{\theta}, \underline{\hat{\theta}}$: valores corretos e estimados de parâmetros (n_p x 1), respectivamente

$\underline{F}$: restrições a serem atendidas por $\underline{Z}_i$ e $\underline{\theta}$ (n_F x 1)

σ_ε^2: variância fundamental

$\underline{\underline{W}}_i$: matriz diagonal ($n_z$ x n_z) conhecida para variâncias de observações do exp. i

N_E: número de experimentos

$\underline{\underline{z}}$: matriz de observações experimentais (n_z x N_E)

FD: Função densidade de probabilidade

L: Função Verossimilhança

Admitiram-se as seguintes hipóteses de cunho estatístico:

(i) As observações ($k=1..n_z$) de cada experimento ***i*** ($z_{i,k}$) são independentes e seguem distribuição normal ao redor dos respectivos valores ($Z_{i,k}$) corretos. Assim $z_{i,k} \rightarrow \mathrm{N}\left(\mathrm{Z}_{i,k}, \sigma_{i,k}^2\right)$ onde $\sigma_{i,k}^2$ é a variância experimental da observação ***k*** no experimento ***i***. A função densidade de probabilidade associada é dada por (IV.34). A independência entre observações de cada experimento permite escrever (IV.35), a qual implica em (IV.36), onde $\underline{\underline{R_i}}$ é a matriz de variâncias-covariâncias das observações do experimento ***i***. Substituindo-se $\underline{\underline{R_i}} = \sigma_\varepsilon^2 \cdot \underline{\underline{W_i}}^{-1}$ em (IV.36), obtém-se a expressão (IV.37) para a Função Densidade de Observações do experimento ***i***.

$$\mathrm{FD}\left(z_{i,k}\right) = \mathrm{N}\left(\mathrm{Z}_{i,k}, \sigma_{i,k}^2\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\sqrt{\sigma_{i,k}^2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{\left(z_{i,k} - Z_{i,k}\right)^2}{\sigma_{i,k}^2} \right) \tag{IV.34}$$

$$\mathrm{FD}\left(\underline{z}_i\right) = \prod_{\mathrm{k}=1}^{n_Z} \mathrm{FD}\left(z_{i,k}\right) \tag{IV.35}$$

$$\mathrm{FD}\left(\underline{z}_i\right) = \frac{1}{\left(2\pi\right)^{\mathrm{n_Z}/2} \cdot \left(\det\left(\underline{\underline{\mathrm{R_i}}}\right)\right)^{1/2}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\underline{z}_i - \underline{Z}_i\right)^{\mathrm{t}} . \underline{\underline{\mathrm{R_i}}}^{-1} . \left(\underline{z}_i - \underline{Z}_i\right) \right) \tag{IV.36}$$

$$\underline{\underline{R_i}} = \underline{\underline{COV}}\left(\underline{z}_i\right) = \sigma_\varepsilon^2 \cdot \underline{\underline{W_i}}^{-1} = \begin{bmatrix} \sigma_T^2 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & \sigma_{P_{S_1}}^2 & \ldots & 0 \\ . & . & \ldots & . \\ 0 & 0 & \ldots & \sigma_L^2 \end{bmatrix}$$

$$\mathrm{FD}\left(\underline{z}_i\right) = \frac{\sqrt{\det\left(\underline{\underline{W_i}}\right)}}{\left(2\pi \cdot \sigma_\varepsilon^2\right)^{\mathrm{n_Z}/2}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2\sigma_\varepsilon^2} \left(\underline{z}_i - \underline{Z}_i\right)^{\mathrm{t}} . \underline{\underline{W_i}} . \left(\underline{z}_i - \underline{Z}_i\right) \right) \tag{IV.37}$$

(ii) O erro em cada observação do experimento ***i*** ($\varepsilon_{i,k} = Z_{i,k} - z_{i,k}$) é escrito como $\varepsilon_{i,k} = \varepsilon / \sqrt{w_{i,k}}$, onde ε representa um erro aleatório fundamental com variância σ_ε^2, e $w_{i,k}$ é a k-ésima posição diagonal em $\underline{\underline{W_i}}$, significando o inverso da variância

experimental característica da medida Os valores de $1/\sqrt{w_{ik}}$ correspondem aos desvios padrões da Tabela IV.2.

(iii) Os experimentos são independentes entre si, o que permite escrever:

$$\mathrm{FD}\left(\underline{\underline{z}}\right)=\prod_{i=1}^{N_E}\mathrm{FD}\left(\underline{z}_i\right) \tag{IV.38}$$

A partir dessas hipóteses, o problema corresponde a estimar os valores de $\underline{\hat{Z}}_i$ e $\underline{\hat{\theta}}$ de modo a maximizar a função verossimilhança global (*L*) da massa experimental da temperatura em questão. Esta função é criada, por sua vez, a partir de $\mathrm{FD}\left(\underline{z}_i\right)$ pela inserção de $\underline{\hat{Z}}_i$ no lugar de $\underline{Z}_i$, sob as restrições $\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}}_i,\underline{\hat{\theta}}\right)$. A Função verossimilhança do experimento ***i*** é dada em (IV.39). A Função verossimilhança global é dada em (IV.40) pelo produto das respectivas funções verossimilhança de cada experimento. O Critério de estimação é apresentado em (IV.41). Este critério equivale à resolução do problema de minimização (IV.42).

$$L\left(\underline{z}_i,\underline{\hat{Z}}_i\right)=\frac{\sqrt{\det\left(\underline{\underline{W}}_i\right)}}{\left(2\pi\cdot\sigma_\varepsilon^2\right)^{\mathrm{n}/2}}\cdot\exp\left(-\frac{1}{2\sigma_\varepsilon^2}\left(\underline{z}_i-\underline{\hat{Z}}_i\right)^{\mathrm{t}}.\underline{\underline{W}}_i.\left(\underline{z}_i-\underline{\hat{Z}}_i\right)\right) \tag{IV.39}$$

$$L=\prod_{i=1}^{N_E}L\left(\underline{z}_i,\underline{\hat{Z}}_i\right) \tag{IV.40}$$

$$\underset{\left\{\underline{\hat{Z}}_i,\underline{\hat{\theta}}\right\}}{Max}\ln L\quad sob\quad \underline{F}\left(\underline{\hat{Z}}_i,\underline{\hat{\theta}}\right)=\underline{0}\ ,\ \mathrm{i}=1..\mathrm{N_E} \tag{IV.41}$$

$$\underset{\left\{\underline{\hat{Z}}_i,\underline{\hat{\theta}}\right\}}{Min}\quad\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_E}\left(\underline{\hat{Z}}_i-\underline{z}_i\right)^{\mathrm{t}}.\underline{\underline{W}}_i.\left(\underline{\hat{Z}}_i-\underline{z}_i\right) \tag{IV.42}$$

$$sob\quad \underline{F}\left(\underline{\hat{Z}}_i,\underline{\hat{\theta}}\right)=\underline{0}\ ,\ \mathrm{i}=1..\mathrm{N_E}$$

O problema (IV.42) implica em buscar o ponto estacionário da função Lagrangeana (IV.43), onde $\underline{\lambda}_i$ é o vetor de multiplicadores de Lagrange das restrições do experimento ***i***. O ponto estacionário de (IV.43) corresponde às Eqs. (IV.44) a (IV.46). Matrizes jacobianas das restrições são simbolizadas em (IV.47).

$$\Lambda = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_E}\left(\underline{\hat{Z}}_i - \underline{z}_i\right)^{\mathrm{t}}.\underline{\underline{W}}_i.\left(\underline{\hat{Z}}_i - \underline{z}_i\right) + \sum_{i=1}^{N_E}\underline{\lambda}_i^t \cdot \underline{F}\left(\underline{\hat{Z}}_i, \underline{\hat{\theta}}\right) \qquad \text{(IV.43)}$$

$$\sum_{i=1}^{N_E}\underline{\underline{J}}_i^t \cdot \underline{\lambda}_i = \underline{0} \qquad (\mathrm{i} = 1..\ N_E) \qquad \text{(IV.44)}$$

$$\underline{\underline{W}}_i.\left(\underline{\hat{Z}}_i - \underline{z}_i\right) + \underline{\underline{H}}_i^t \cdot \underline{\lambda}_i = \underline{0} \qquad (\mathrm{i} = 1..\ N_E) \qquad \text{(IV.45)}$$

$$\underline{F}_i \equiv \underline{F}\left(\underline{\hat{Z}}_i, \underline{\hat{\theta}}\right) = \underline{0} \qquad (\mathrm{i} = 1..\ N_E) \qquad \text{(IV.46)}$$

$$\underline{\underline{J}}_i \equiv \left[\nabla_{\hat{\theta}}\,\underline{F}^t{}_i\right]^t \quad , \quad \underline{\underline{H}}_i \equiv \left[\nabla_{\hat{Z}_i}\,\underline{F}^t{}_i\right]^t \qquad \text{(IV.47)}$$

Este sistema é resolvido pelo Método Gauss-Newton com sucessivas linearizações de (IV.46) sobre estimativas $\underline{\hat{Z}}_i^{(m)}$, $\underline{\hat{\theta}}^{(m)}$ conforme mostrado em (IV.48).

$$\underline{F}_i \cong \underline{F}_i^{(m)} + \underline{\underline{J}}_i\left(\underline{\hat{\theta}} - \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right) + \underline{\underline{H}}_i\left(\underline{\hat{Z}}_i - \underline{\hat{Z}}_i^{(m)}\right) \qquad \text{(IV.48)}$$

As matrizes jacobianas $\underline{\underline{J}}_i$ e $\underline{\underline{H}}_i$ são recalculadas sucessivamente à medida que o ponto base $\underline{\hat{Z}}_i^{(m)}$, $\underline{\hat{\theta}}^{(m)}$ é deslocado ao longo da busca.

Eqs. (IV.48) inseridas no lugar de (IV.46), convertem o sistema (IV.44) a (IV.46) em linear, permitindo sua resolução para determinação de novas estimativas de $\underline{\hat{Z}}_i$ e $\underline{\hat{\theta}}$. O sistema (IV.44) a (IV.46) é resolvido iterativamente, através do algoritmo apresentado abaixo. Este algoritmo estimará o vetor de parâmetros $\underline{\hat{\theta}}$ correspondendo a

valores de Constantes de Equilíbrio de formação de *complexos* na temperatura selecionada.

Há que se lembrar que as Constantes assim estimadas corresponderão à escolha de Estados de Referência do tipo ***(l)*** para a formação dos *complexos,* i.e. Líquido Puro Saturado a *T*.

O algoritmo aqui apresentado foi desenvolvido no Laboratório H2CIN, para este trabalho, uma vez que as ferramentas de otimização do software Matlab® não foram capazes de lidar com tão elevado número de variáveis e restrições.

Algoritmo de Estimação Não Linear Implícita e Isotérmica para Constantes de Equilíbrio

1) Inicialização do algoritmo e definição de estimativas iniciais:

$\underline{\hat{\theta}}^{(0)}$; $\underline{\hat{Z}}_i{}^{(0)} = \underline{z}_i$, (i=1.. N_E); tolerância: $TOL = 10^{-5}$; contador de iteração m = 0;

2) Calcular $\underline{F}_i{}^{(m)} = \underline{F}\left(\underline{\hat{Z}}_i{}^{(m)}, \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right)$, $\underline{\underline{J}}_i$, $\underline{\underline{H}}_i$ (i=1.. N_E)

3) Calcular $\underline{\underline{\Omega}}_i = \left[\underline{\underline{H}}_i \underline{\underline{W}}_i{}^{-1} \underline{\underline{H}}_i{}^t\right]^{-1}$ (i=1.. N_E)

4) Calcular $\underline{\underline{\Xi}} = \sum_{i=1}^{N_E} \underline{\underline{J}}_i{}^t \cdot \underline{\underline{\Omega}}_i \cdot \underline{\underline{J}}_i$

5) Calcular vetor de busca de parâmetros

$$\underline{S}^{(m)} = -\underline{\underline{\Xi}}^{-1}\left\{\sum_{i=1}^{N_E} \underline{\underline{J}}_i{}^t \cdot \underline{\underline{\Omega}}_i \cdot \left[\underline{F}_i{}^{(m)} + \underline{\underline{H}}_i \cdot \left(\underline{z}_i - \underline{\hat{Z}}_i{}^{(m)}\right)\right]\right\}$$

6) Calcular vetor de busca de variáveis do experimento i (i=1.. N_E)

$$\underline{SS}_i{}^{(m)} = -\underline{\underline{W}}_i{}^{-1} \cdot \underline{\underline{H}}_i{}^t \cdot \underline{\underline{\Omega}}_i \left[\underline{F}_i{}^{(m)} + \underline{\underline{J}}_i \cdot \underline{S}^{(m)}\right] + \left[\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{W}}_i{}^{-1} \cdot \underline{\underline{H}}_i{}^t \cdot \underline{\underline{\Omega}}_i \cdot \underline{\underline{H}}_i\right] \cdot \left(\underline{z}_i - \underline{\hat{Z}}_i{}^{(m)}\right)$$

7) Calcular $ERRO = \left\| \underline{S}^{(m)} \right\| + \sum_{i=1}^{N_E} \left\| \underline{SS}_i{}^{(m)} \right\|$

8) Atualizar estimativas com $t \in [0,1]$:

$$\underline{\hat{\theta}}^{(m+1)} = \underline{\hat{\theta}}^{(m)} + t * \underline{S}^{(m)} \quad , \quad \underline{\hat{Z}}_i{}^{(m+1)} = \underline{\hat{Z}}_i{}^{(m)} + t * \underline{SS}_i{}^{(m)}, \text{ (i=1.. } N_E)$$

9) Se $ERRO > TOL \rightarrow$ Atualizar contador $m = m + 1$ e voltar ao Passo **2**.

10) Fim. Solução obtida com $\underline{\hat{\theta}}^{(m+1)}$ e $\underline{\hat{Z}}_i{}^{(m+1)}$, (i=1.. N_E)

IV.4 – Resultados da Estimação de Constantes de Equilíbrio

O procedimento aqui proposto de estimação dos parâmetros do modelo de absorção de CO_2 e H_2S por soluções aquosas de MEA, MDEA, DEA e AMP resultou na determinação das constantes de equilíbrio de formação dos complexos hipotéticos $CO_2.MEA.H_2O$, $CO_2.MDEA.H_2O$, $CO_2.DEA.H_2O$, $CO_2.AMP.H_2O$, $H_2S.MEA.H_2O$, $H_2S.MDEA.H_2O$, $H_2S.DEA.H_2O$ e $H_2S.AMP.H_2O$, segundo a equação IV.1:

$$\begin{aligned}
&CO_2 + H_2O + MEA \xleftrightarrow{K_1} CO_2 \cdot MEA \cdot H_2O \\
&CO_2 + H_2O + MDEA \xleftrightarrow{K_2} CO_2 \cdot MDEA \cdot H_2O \\
&CO_2 + H_2O + DEA \xleftrightarrow{K_3} CO_2 \cdot DEA \cdot H_2O \\
&CO_2 + H_2O + AMP \xleftrightarrow{K_4} CO_2 \cdot AMP \cdot H_2O \\
&H_2S + H_2O + MEA \xleftrightarrow{K_5} H_2S \cdot MEA \cdot H_2O \\
&H_2S + H_2O + MDEA \xleftrightarrow{K_6} H_2S \cdot MDEA \cdot H_2O \\
&H_2S + H_2O + DEA \xleftrightarrow{K_7} H_2S \cdot DEA \cdot H_2O \\
&H_2S + H_2O + AMP \xleftrightarrow{K_8} H_2S \cdot AMP \cdot H_2O
\end{aligned} \qquad \text{(IV.1)}$$

As constantes de equilíbrio de formação dos complexos foram estimadas a partir de dados isotérmicos, utilizando-se sequencialmente medidas realizadas a 40, 75 (grupo de experimentos a 70, 75 e 80°C, conforme descrito anteriormente), 100 e 120°C. A Tabela IV.3 apresenta um resumo dos experimentos empregados a cada temperatura. O

banco completo de experimentos (BDAb Expandido) é apresentado no Apêndice 1, onde todos os experimentos empregados no procedimento de estimação encontram-se destacados.

Tabela IV.3: Resumo dos experimentos empregados na estimação de parâmetros

Temperatura (^oC)	Número de Exps.	Retenção CO_2 (mol CO_2/mol Amina)	Retenção H_2S (mol H_2S/mol Amina)	P_{CO2} (bar)	P_{H2S} (bar)
40	320	0,0 – 1,235	0,0 – 1,505	0,0 – 31,6	0,0 – 22,5
75	171	0,0 – 1,088	0,0 – 1,181	0,0 – 37,7	0,0 – 10,1
100	114	0,0 – 0,823	0,0 – 0,822	0,0 – 38,8	0,0 – 3,8
120	84	0,0 – 0,632	0,0 – 0,755	0,0 – 38,3	0,0 – 10,4

Os gráficos de acompanhamento do método Gauss-Newton de estimação das constantes do modelo são apresentados na Figura IV.2, IV.3, IV.4 e IV.5 para as temperaturas de 40, 75, 100 e 120^{o}C, respectivamente, ilustrando o processo de estimação. Evidencia-se forte padrão de convergência do método (erro < 10^{-5}) para todas as 4 isotermas.

A convergência do método depende fortemente da estimativa inicial dada. Inicialmente, ajustes manuais foram feitos sobre os valores das constantes, com minimizações preliminares da Função Objetivo conforme Eq. IV.42, com busca apenas nas variáveis $\underline{\hat{Z}}_i$, porém ainda observando-se as restrições $\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}}_i, \underline{\hat{\theta}}\right) = \underline{0}$. Após definição de valores iniciais coerentes para as constantes de equilíbrio, verificada pela boa aderência de pontos preditos aos experimentais para as principais variáveis, a otimização completa foi realizada, com ativação dos parâmetros (constantes de equilíbrio) na busca. Os gráficos apresentados a seguir correspondem a essa otimização final.

Cabe relembrar que a pseudo-isoterma '75^{o}C' englobou experimentos a 70, 75 e 80^{o}C, de forma a reunir uma massa de experimentos que cobrisse as oito reações possíveis de formação de complexos. Ainda, experimentos a 100^{o}C e 120^{o}C não possuíram representação das reações de formação dos complexos H_2S-AMP-H_2O e H_2S-MEA-H_2O, respectivamente. As constantes de formação dessas espécies foram desativadas durante o processo de busca (i.e. valores 'congelados' durante a busca) nas referidas isotermas, por não terem correspondência experimental que norteasse sua

predição no processo de otimização, sendo atribuídos a elas valores compatíveis com o comportamento esperado para sua variação com a temperatura. Pode-se notar que, apesar disto, o processo de estimação foi bem sucedido.

Além de serem fixados os valores das constantes de formação dos complexos H_2S-AMP-H_2O e H_2S-MEA-H_2O na busca a 100 e 120°C, respectivamente, foi necessário desativar algumas outras constantes durante o ajuste a fim de obter-se a convergência do método, em virtude do baixo número de experimentos representando a reação em questão. Para estas constantes, os valores preliminares obtidos manualmente, conforme descrito anteriormente, foram empregados e congelados durante o processo de otimização dos demais parâmetros. Com base nos resultados obtidos, apresentados a seguir, pode-se concluir que tal procedimento não acarretou em prejuízo na calibração do modelo. Vale ressaltar que os valores das constantes ajustados manualmente já levavam a um bom ajuste das variáveis preditas à massa experimental, cabendo à otimização o ajuste fino.

A Tabela IV.4 apresenta as constantes ativas e as desabilitadas no processo de estimação de parâmetros a cada temperatura.

Tabela IV.4: Constantes Ativas no processo de otimização (A = Ativa; I = Inativa)

Constante		40°C	75°C	100°C	120°C
$K_{CO2\text{-}MEA}$	($CO_2 + H_2O$ + MEA)	A	A	A	I
$K_{CO2\text{-}MDEA}$	($CO_2 + H_2O$ + MDEA)	A	A	A	A
$K_{CO2\text{-}DEA}$	($CO_2 + H_2O$ + DEA)	A	A	A	A
$K_{CO2\text{-}AMP}$	($CO_2 + H_2O$ + AMP)	I	I	I	A
$K_{H2S\text{-}MEA}$	($H_2S + H_2O$ + MEA)	A	A	A	I
$K_{H2S\text{-}MDEA}$	($H_2S + H_2O$ + MDEA)	A	A	A	A
$K_{H2S\text{-}DEA}$	($H_2S + H_2O$ + DEA)	A	I	A	A
$K_{H2S\text{-}AMP}$	($H_2S + H_2O$ + AMP)	A	I	I	A

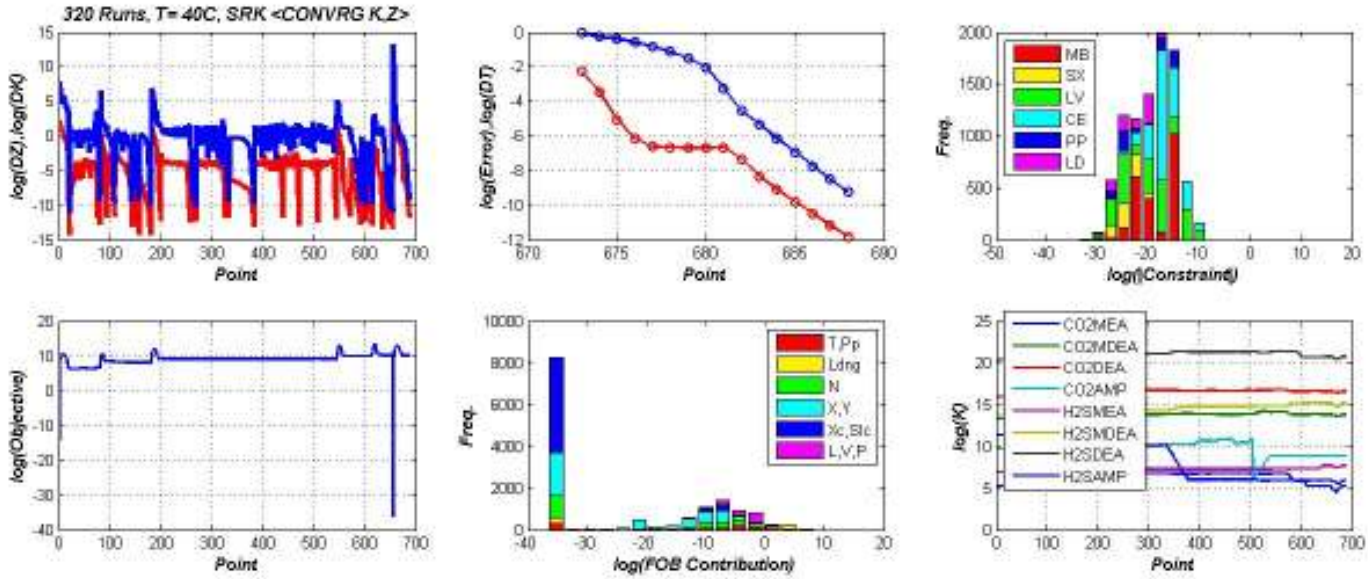


Figura IV.2: Estimação das constantes de formação de complexos a 40°C

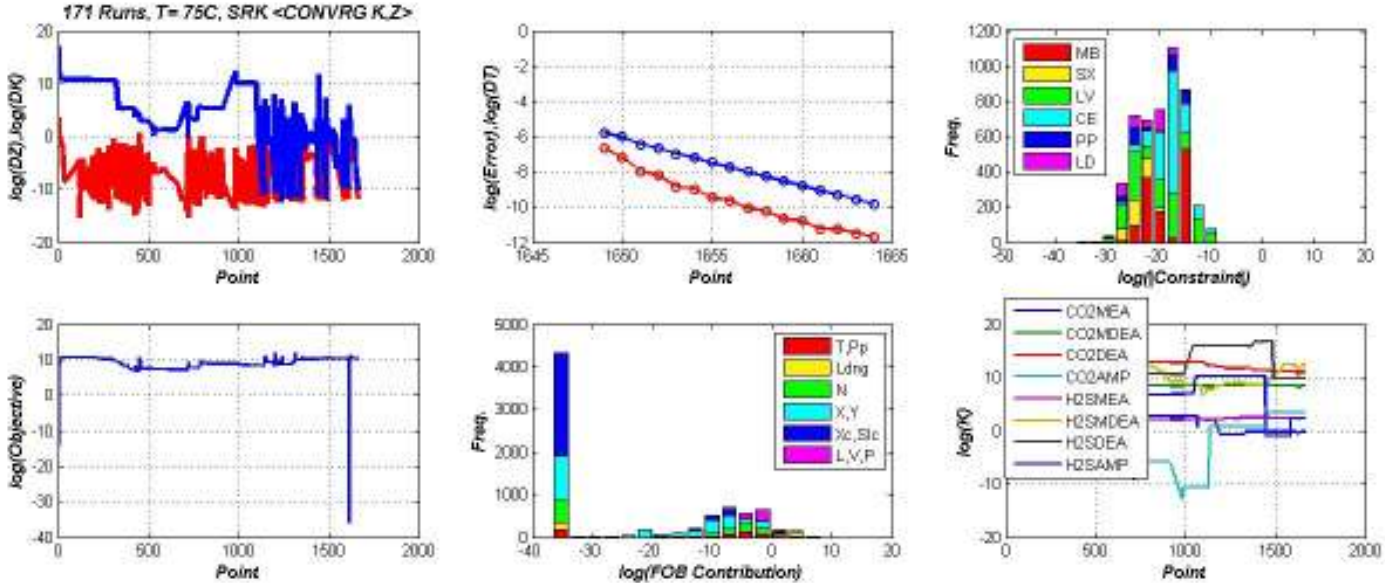


Figura IV.3: Estimação das constantes de formação de complexos a 75°C

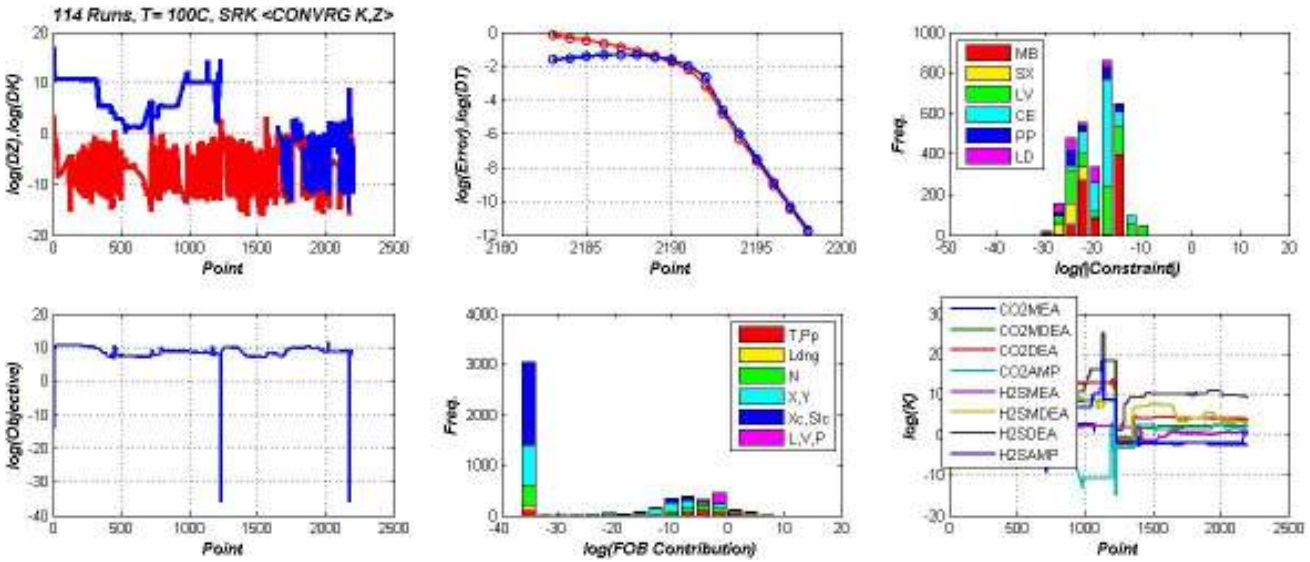


Figura IV.4: Estimação das constantes de formação de complexos a 100°C

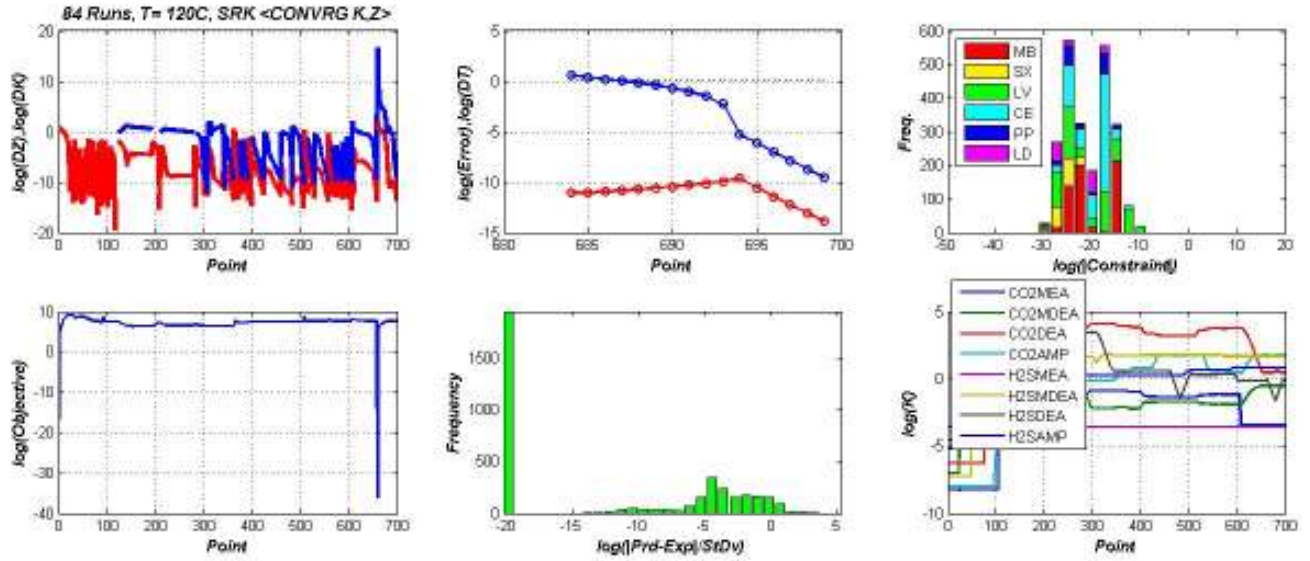


Figura IV.5: Estimação das constantes de formação de complexos a 120°C

Os histogramas de resíduos das restrições $\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}_i}^{(m)}, \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right)$, aplicadas no processo de busca dos parâmetros do modelo, são apresentadas nas Figuras IV.6 a IV.9. Pode-se verificar que todos os resíduos apresentam valores extremamente baixos, o que demonstra que a estimação das constantes de equilíbrio de formação dos complexos, para todas as temperaturas empregadas, foi realizada respeitando-se as restrições impostas pela natureza do sistema reacional, descritas pelas equações IV.18 a IV.24.

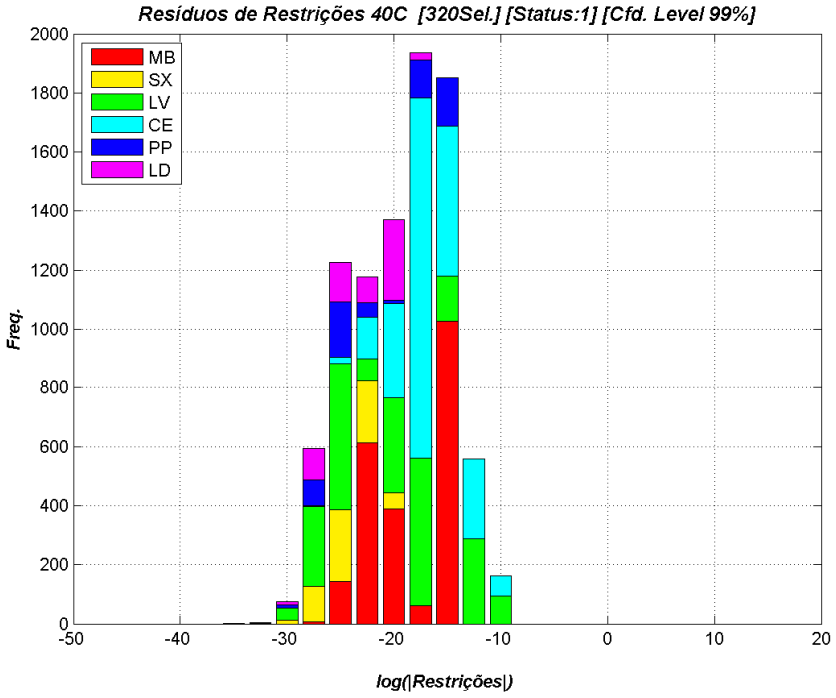


Figura IV.6: Resíduos de Restrições $\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}_i}^{(m)}, \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right)$, estimação a 40°C

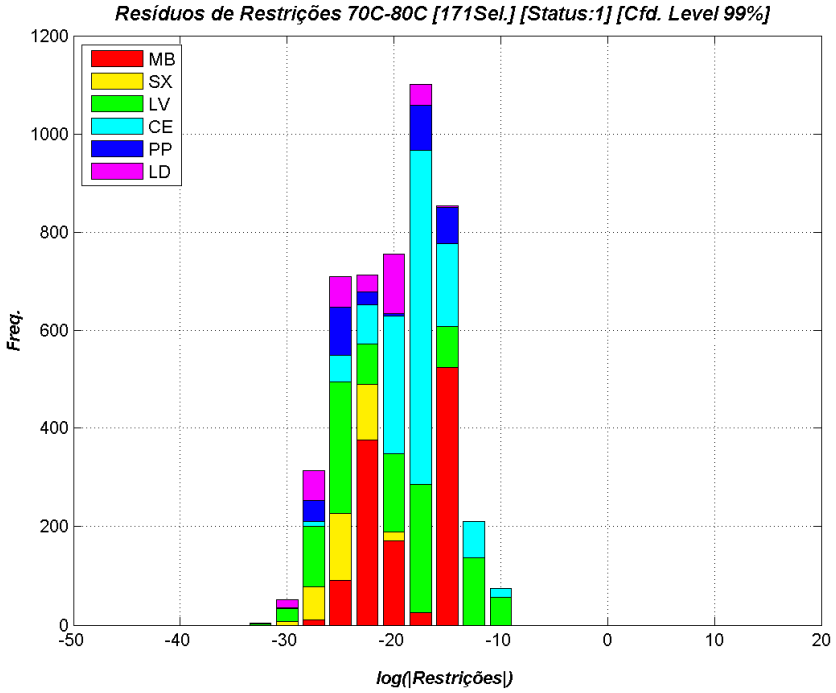


Figura IV.7: Resíduos de Restrições $\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}_i}^{(m)}, \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right)$, estimação a 75°C

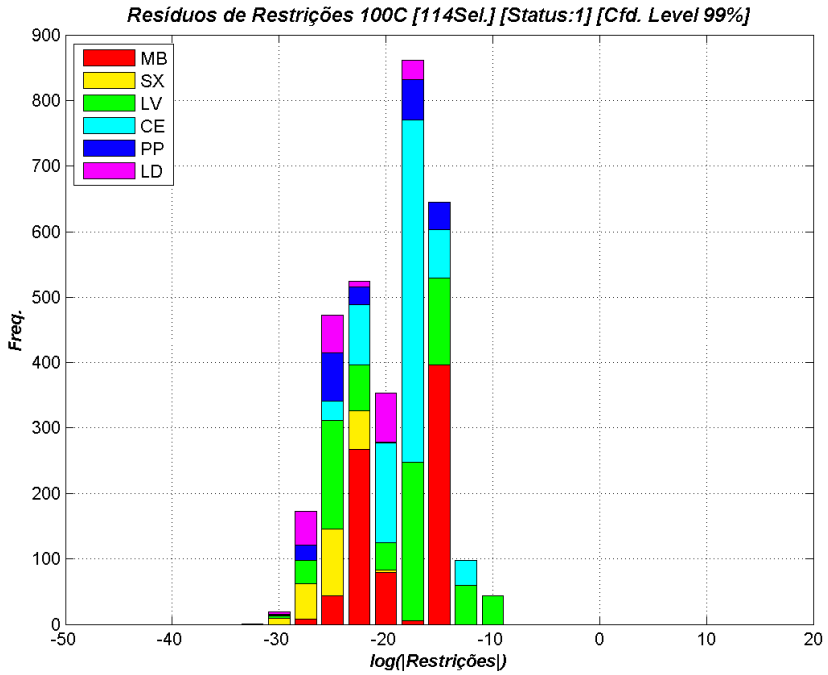


Figura IV.8: Resíduos de Restrições $\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}_i}^{(m)}, \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right)$, estimação a 100°C

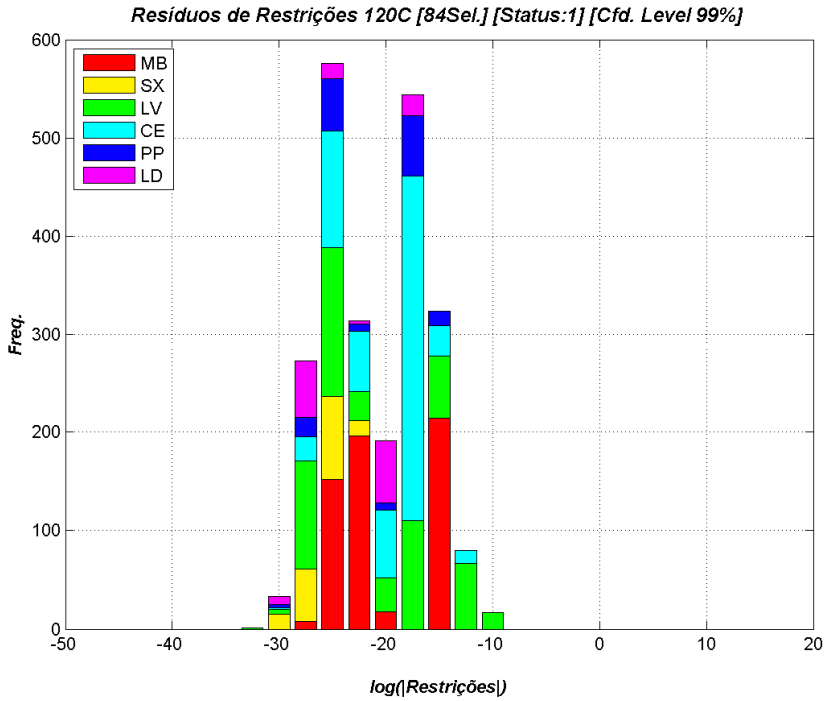


Figura IV.9: Resíduos de Restrições $\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}_i}^{(m)}, \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right)$, estimação a 120°C

A Figura IV.10 apresenta os gráficos logarítmicos de valores preditos versus experimentais de pressões parciais e retenções de CO_2 e H_2S para as 4 isotermas selecionadas. Pode-se verificar a grande nuvem de pontos aderidos ou muito próximos à diagonal x = y, que representa valores preditos iguais a valores observados, mostrando que a expressiva maioria da massa de valores preditos aproxima-se de suas contrapartidas experimentais. Este fato confirma a boa qualidade dos resultados obtidos no processo de ajuste dos parâmetros do modelo. Os maiores desvios encontram-se a baixas pressões parciais e a baixos valores de retenção de solutos. Esta tendência é observada também em trabalhos publicados na literatura e em geral é atribuída à má qualidade de dados experimentais a valores baixos dessas observações.

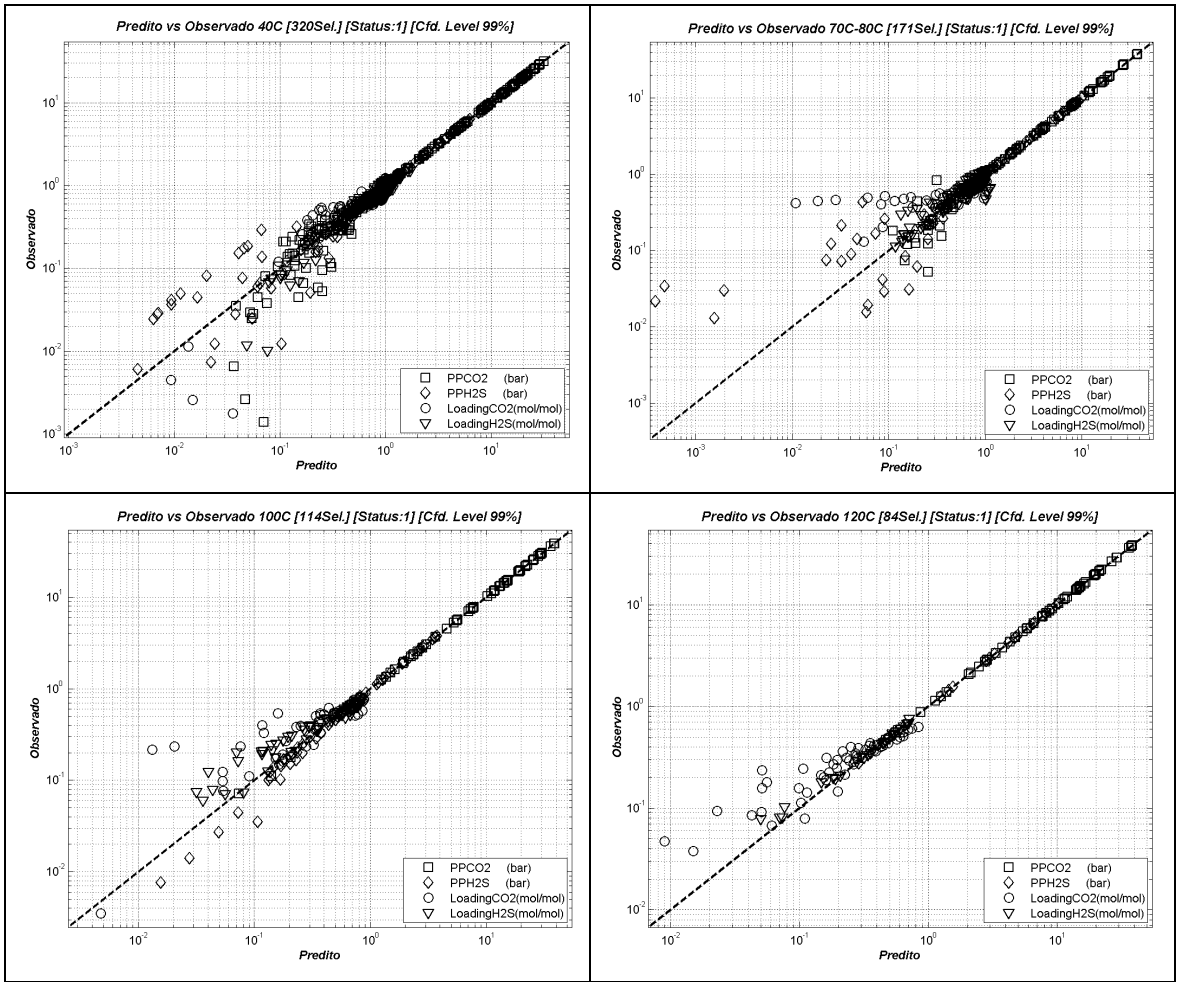


Figura IV.10: Valores Preditos vs Observados de pressões parciais e retenções de CO_2 e H_2S

As Figuras IV.11, IV.14, IV.17 e IV.20 apresentam as regiões 3D de confiança (para nível de confiança 99%) para algumas constantes de equilíbrio estimadas a 40, 75, 100 e 120^{o}C, respectivamente. Nota-se que em geral os intervalos de confiança das constantes são bastante estreitos, em relação aos valores absolutos estimados para as constantes, o que demonstra a boa qualidade do ajuste. Valores maiores de faixa de confiança são atribuídos às constantes que não participaram do processo de estimação, por não terem representação experimental suficiente para a reação correspondente de formação de complexo.

As Figuras IV.12, IV.15, IV.18 e IV.21 apresentam as matrizes de covariância (para nível de confiança 99%) dos parâmetros do modelo (constantes de formação dos complexos, numerados de 1 a 8 nos eixos), estimados a 40, 75, 100 e 120^{o}C, respectivamente. Covariâncias maiores em geral estão relacionadas às constantes desligadas durante o processo de estimação.

As Figuras IV.13, IV.16, IV.19 e IV.22 apresentam as distribuições de pressões parciais e retenções de CO_2 e H_2S preditos versus observados de todos os experimentos a T = 40, 75, 100 e 120^{o}C, respectivamente. Apesar das simplificações assumidas no desenvolvimento do modelo e do pequeno número de parâmetros ajustados, a aderência das predições ao longo do extenso conjunto de dados é surpreendentemente boa. Mais uma vez é possível observar que os maiores desvios dos pontos preditos em relação aos experimentais ocorrem para baixos valores de pressões parciais e de retenções dos solutos.

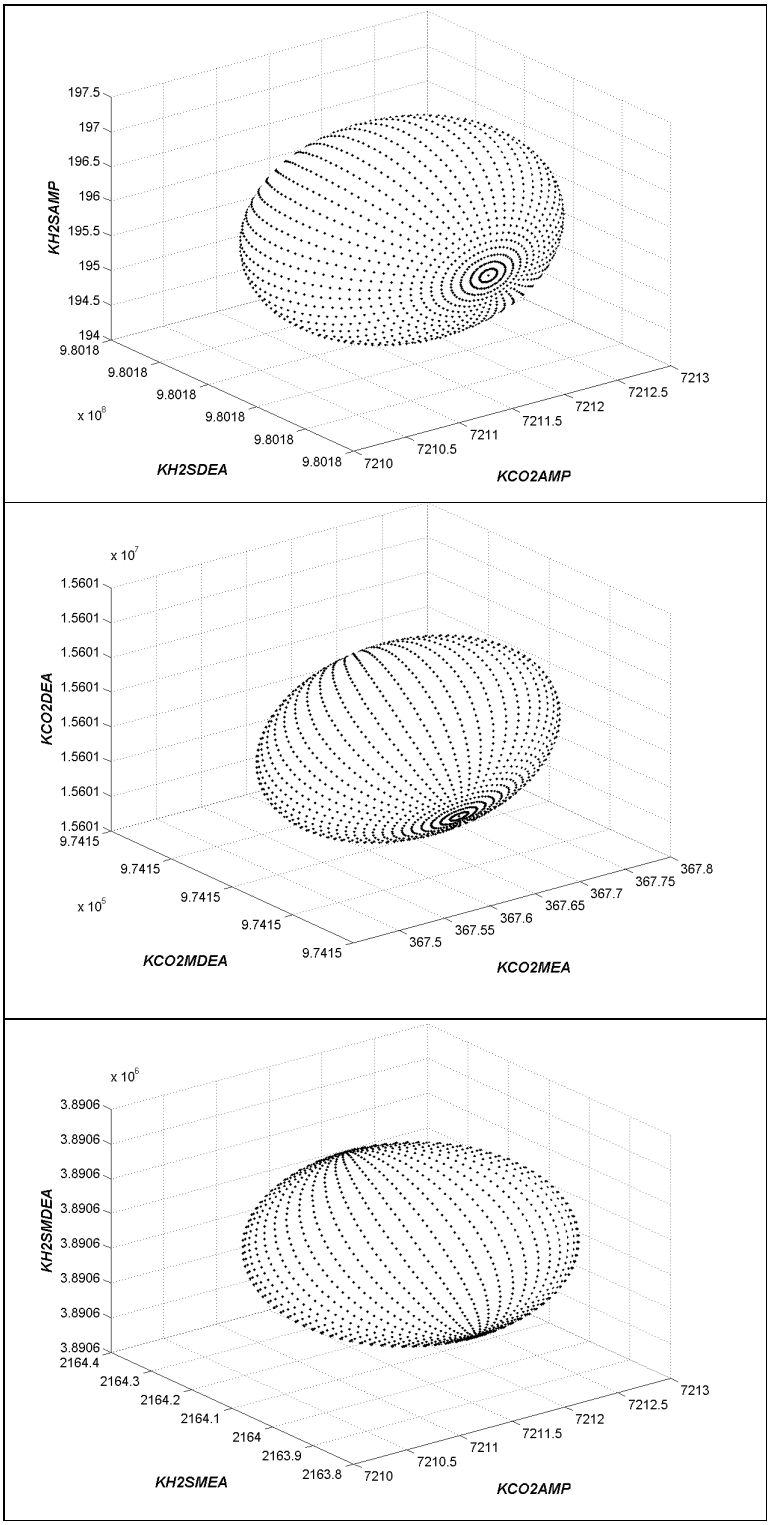


Figura IV.11: Regiões 3D de confiança (nível de confiança 99%) para constantes de equilíbrio estimadas a 40^{o}C

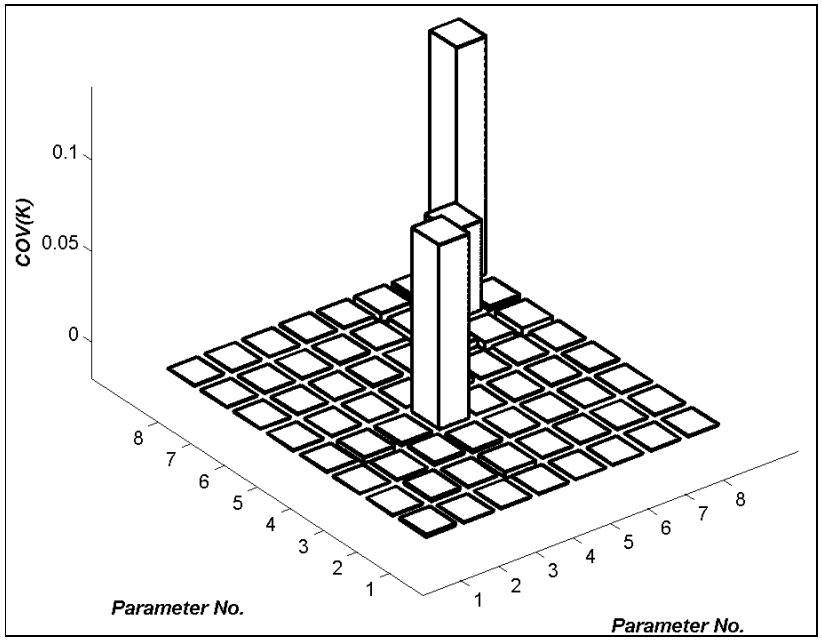


Figura IV.12: Matriz de Covariância (nível de confiança 99%) de constantes estimadas a 40^{o}C

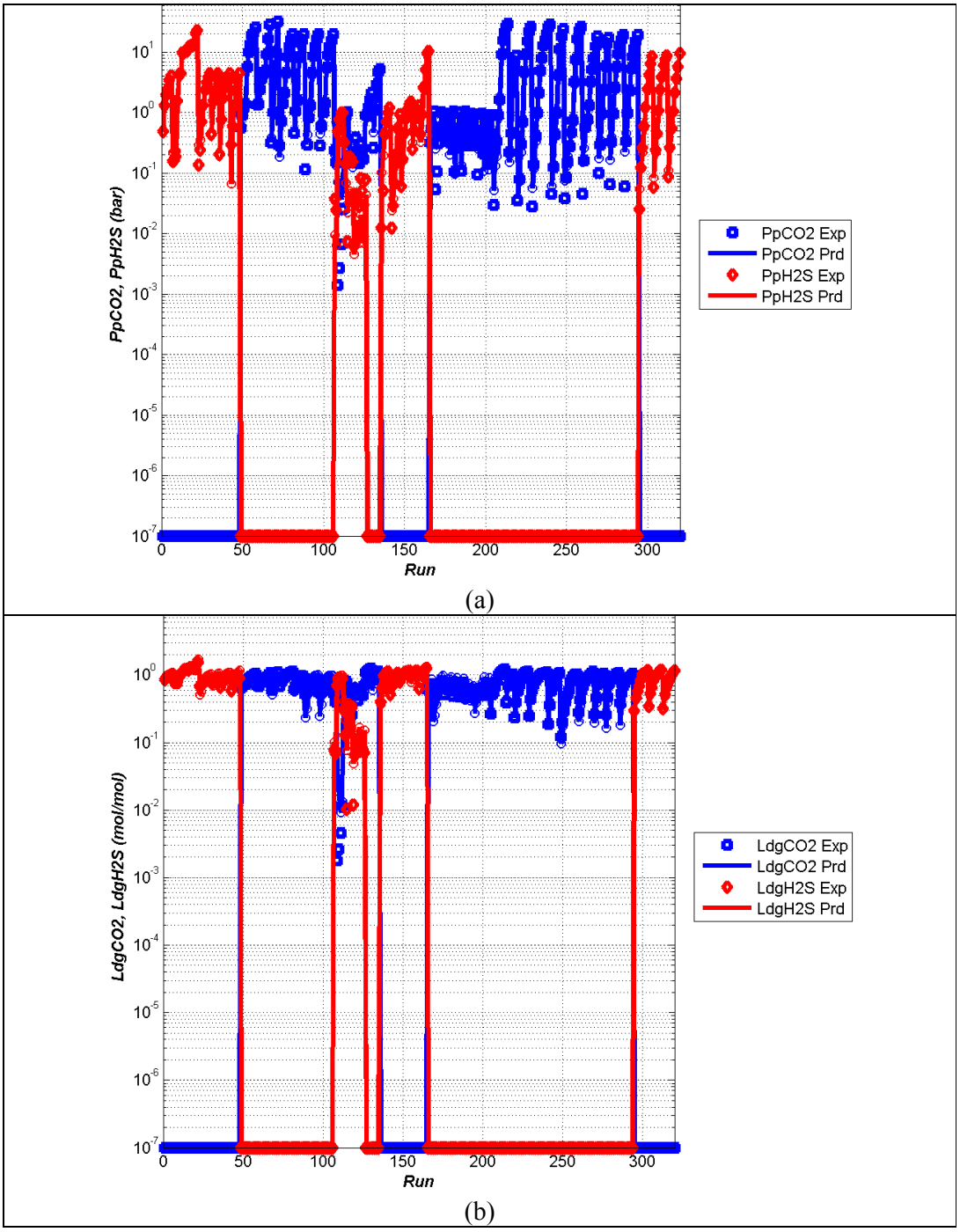


Figura IV.13: (a) Pressões parciais de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=40oC]. (b) Retenções de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=40oC].

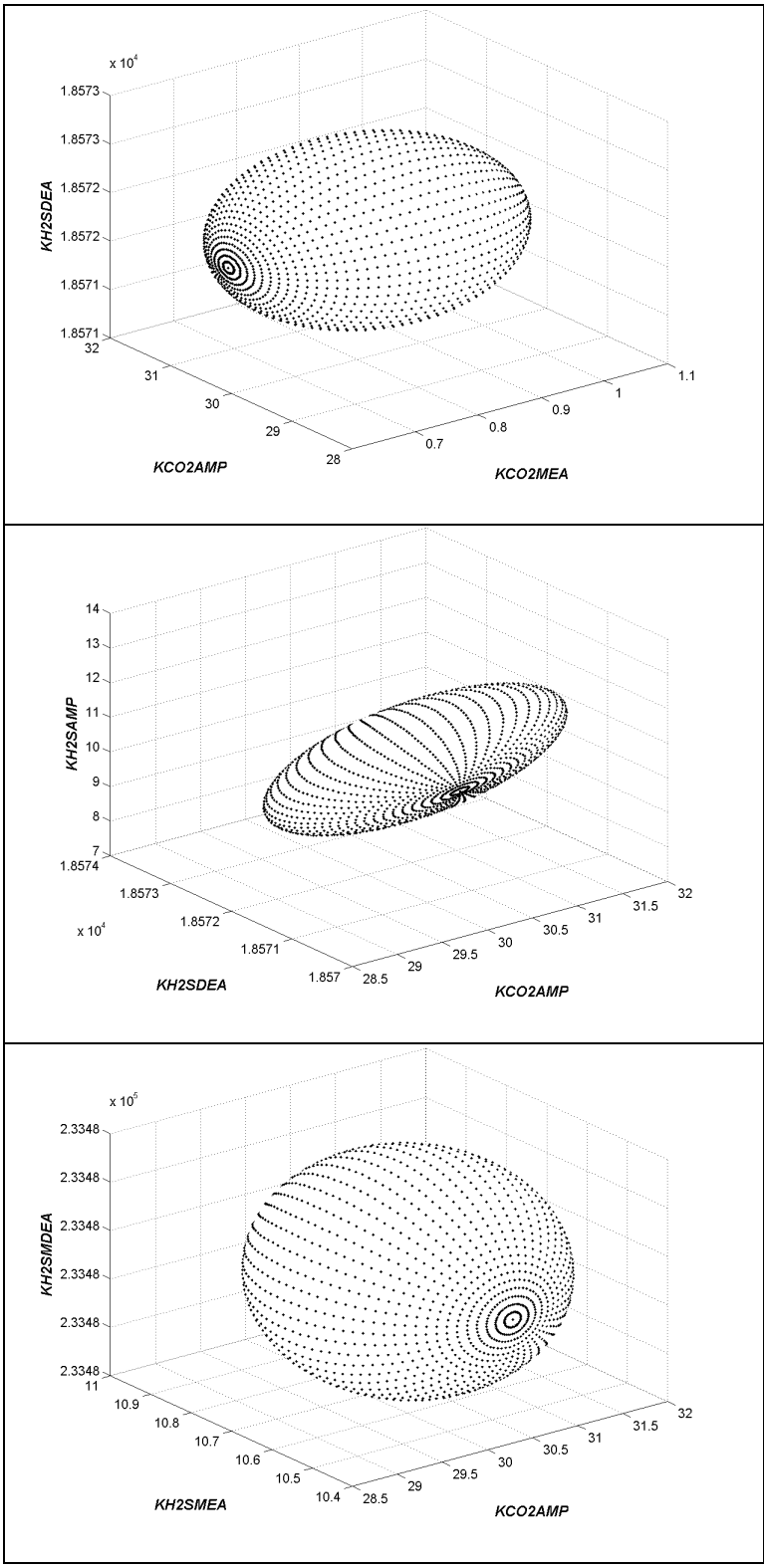


Figura IV.14: Regiões 3D de confiança (nível de confiança 99%) para constantes de equilíbrio estimadas a 75^{o}C.

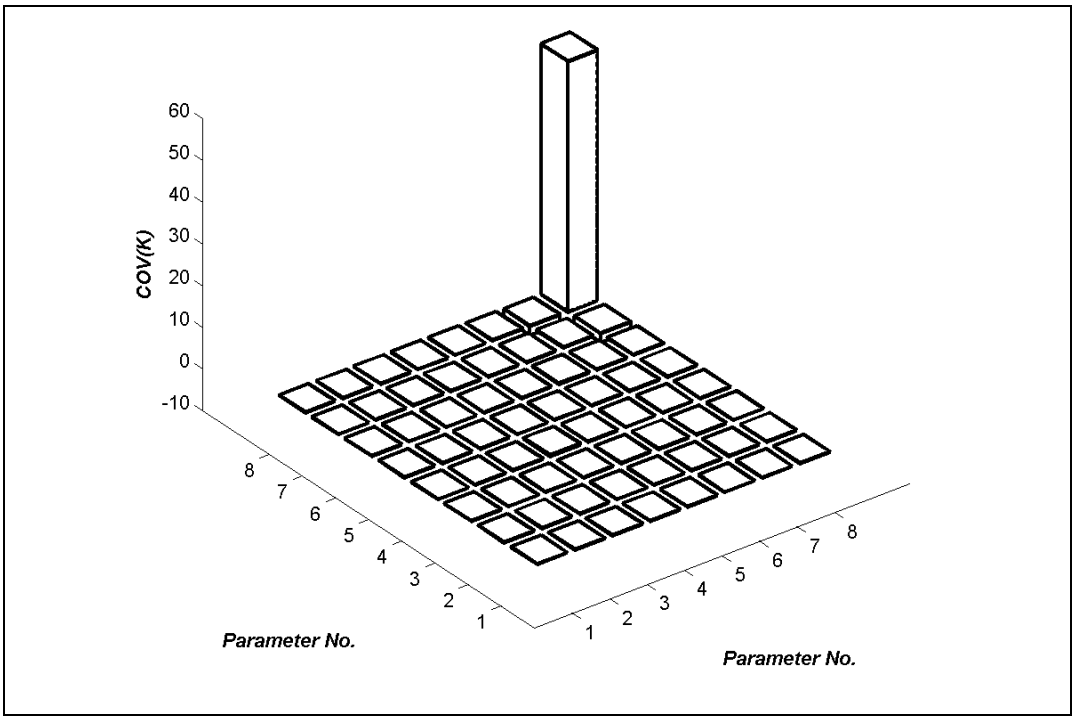
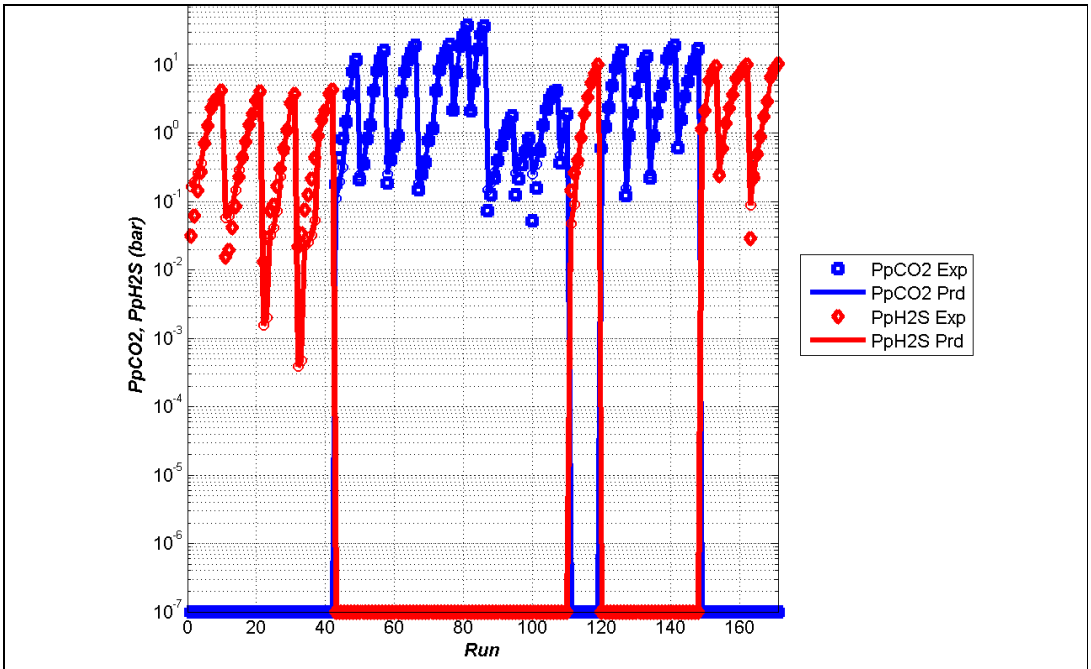
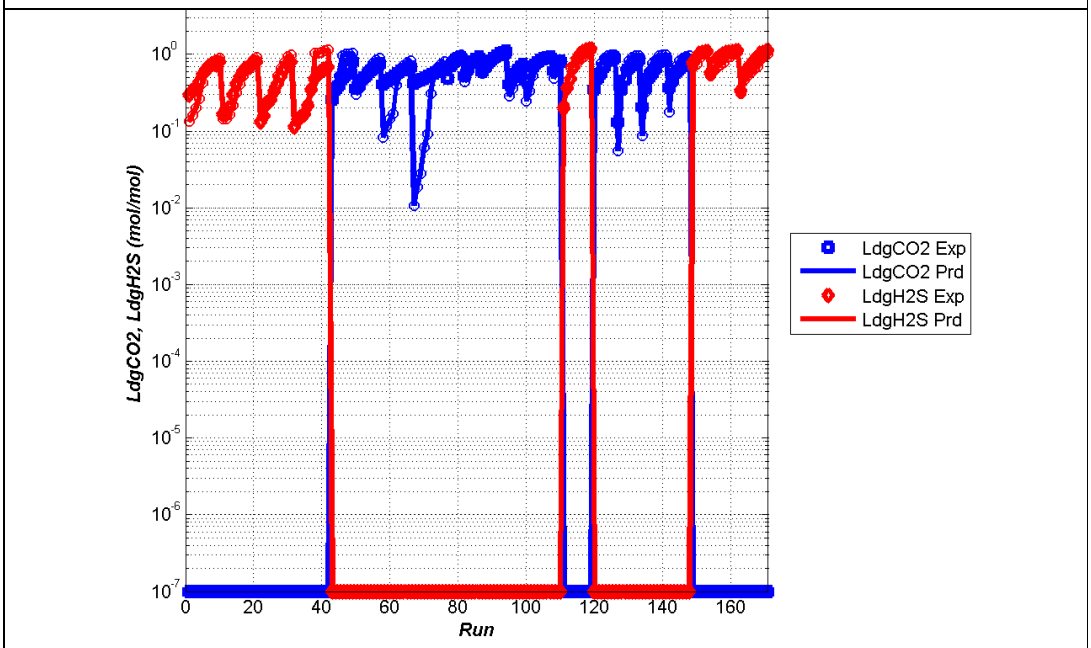


Figura IV.15: Matriz de Covariância (nível de confiança 99%) de constantes estimadas a 75^{o}C



(a)



(b)

Figura IV.16: (a) Pressões parciais de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=75°C]. (b) Retenções de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=75°C].

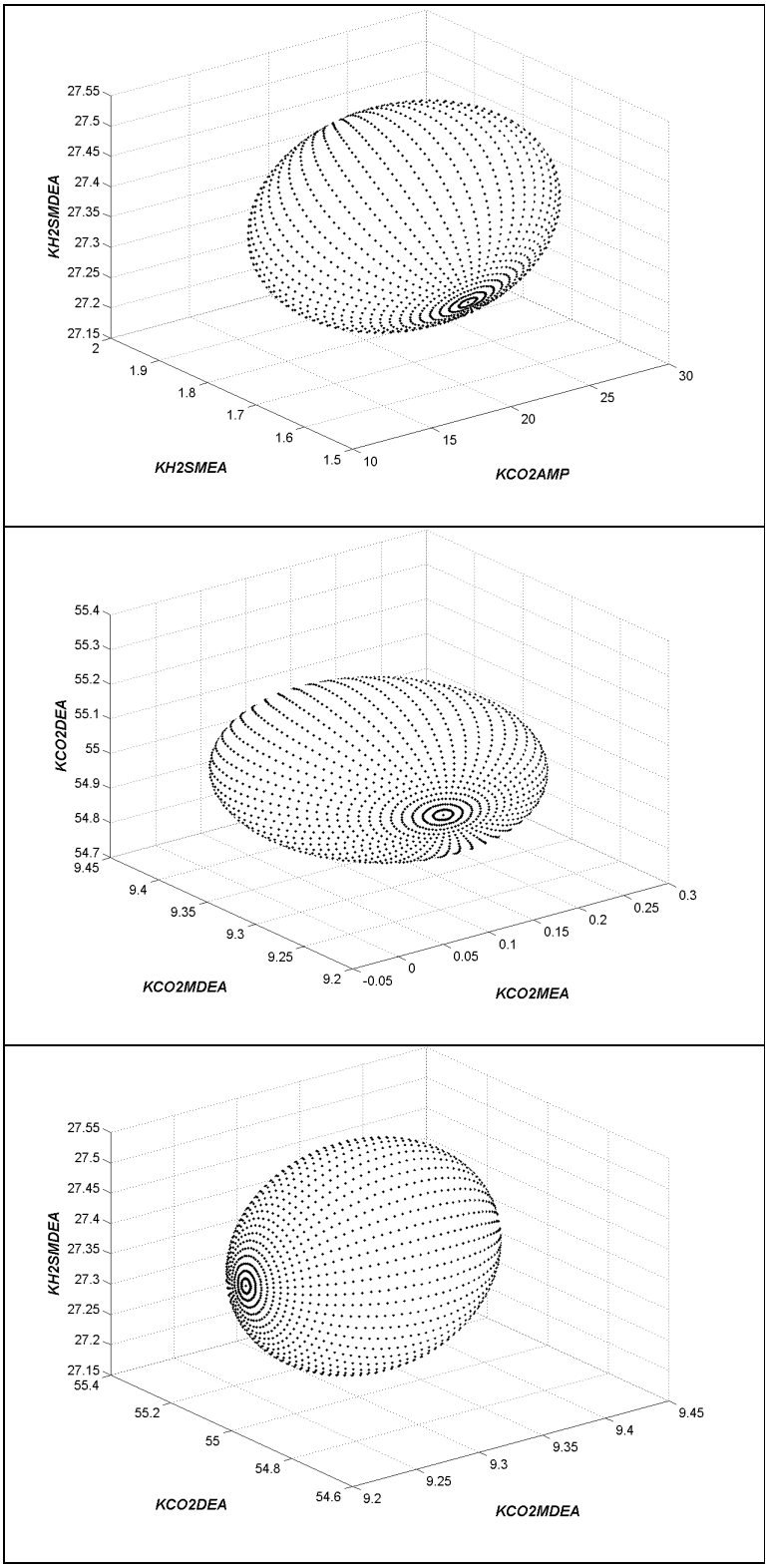


Figura IV.17: Regiões 3D de confiança (nível de confiança 99%) para constantes de equilíbrio estimadas a 100^{o}C.

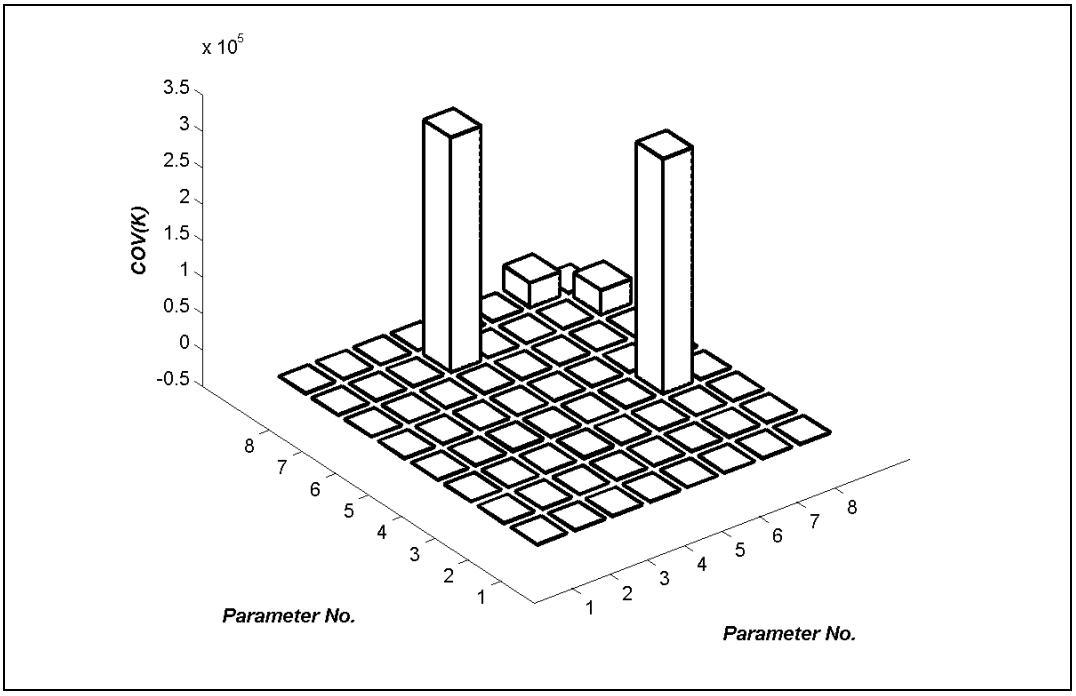
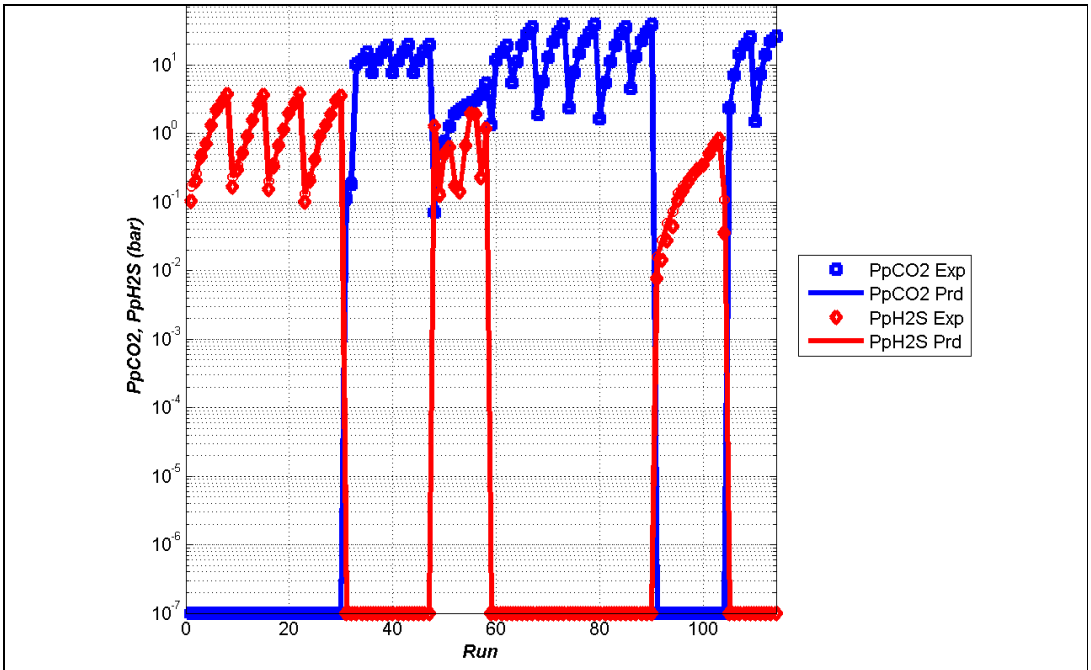
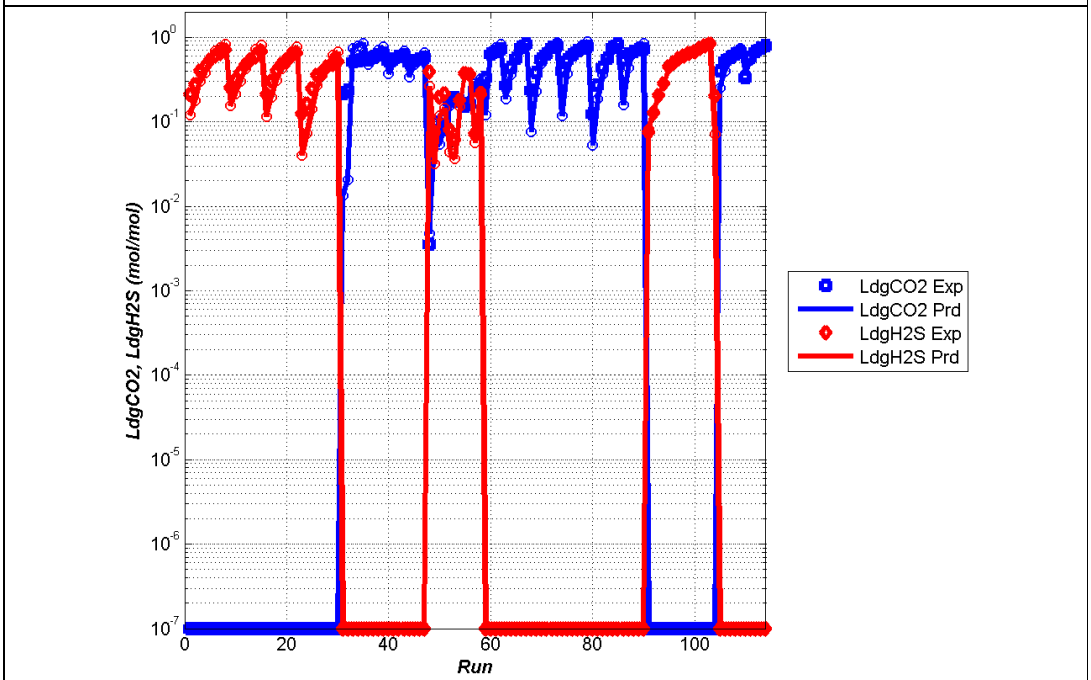


Figura IV.18: Matriz de Covariância (nível de confiança 99%) de constantes estimadas a 100^{o}C.



(a)



(b)

Figura IV.19: (a) Pressões parciais de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=100°C]. (b) Retenções de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=100°C].

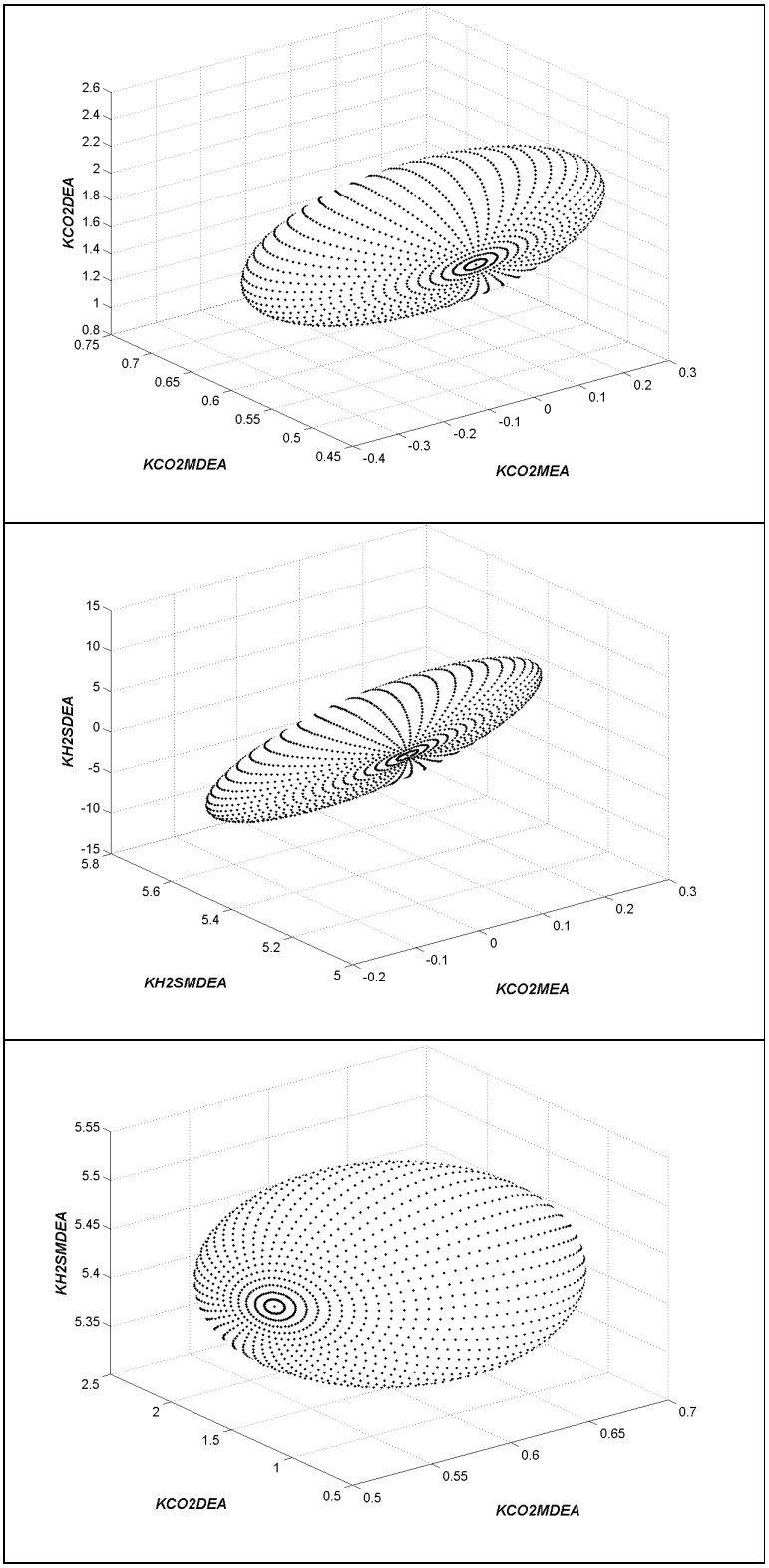


Figura IV.20: Regiões 3D de confiança (nível de confiança 99%) para constantes de equilíbrio estimadas a 120^{o}C.

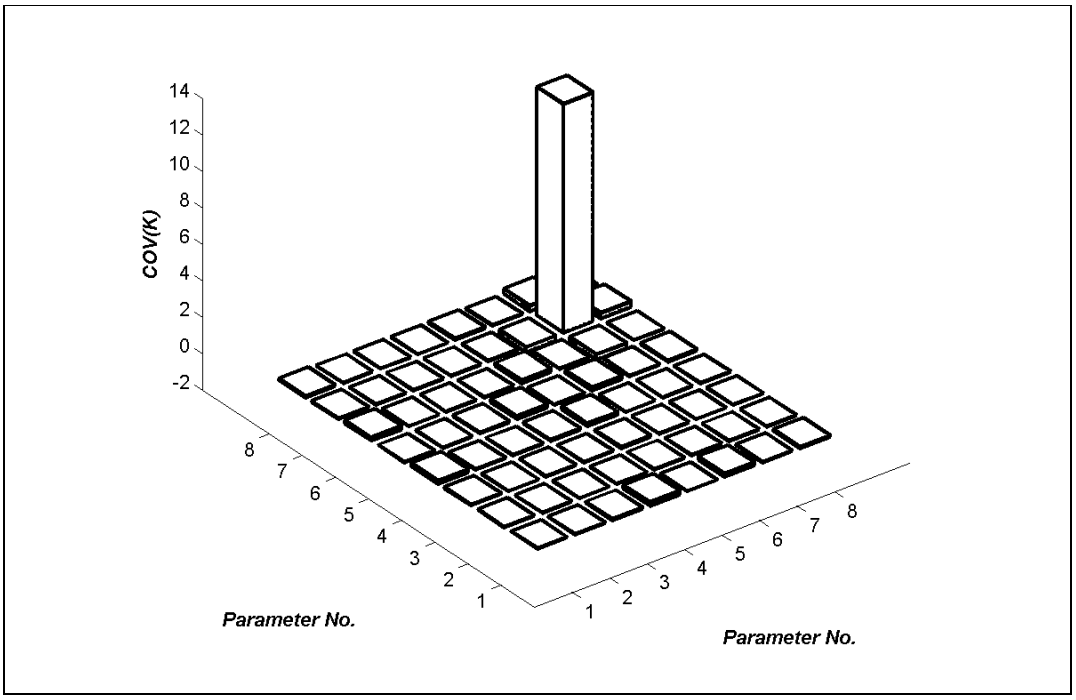


Figura IV.21: Matriz de Covariância (nível de confiança 99%) de constantes estimadas a 120^{o}C.

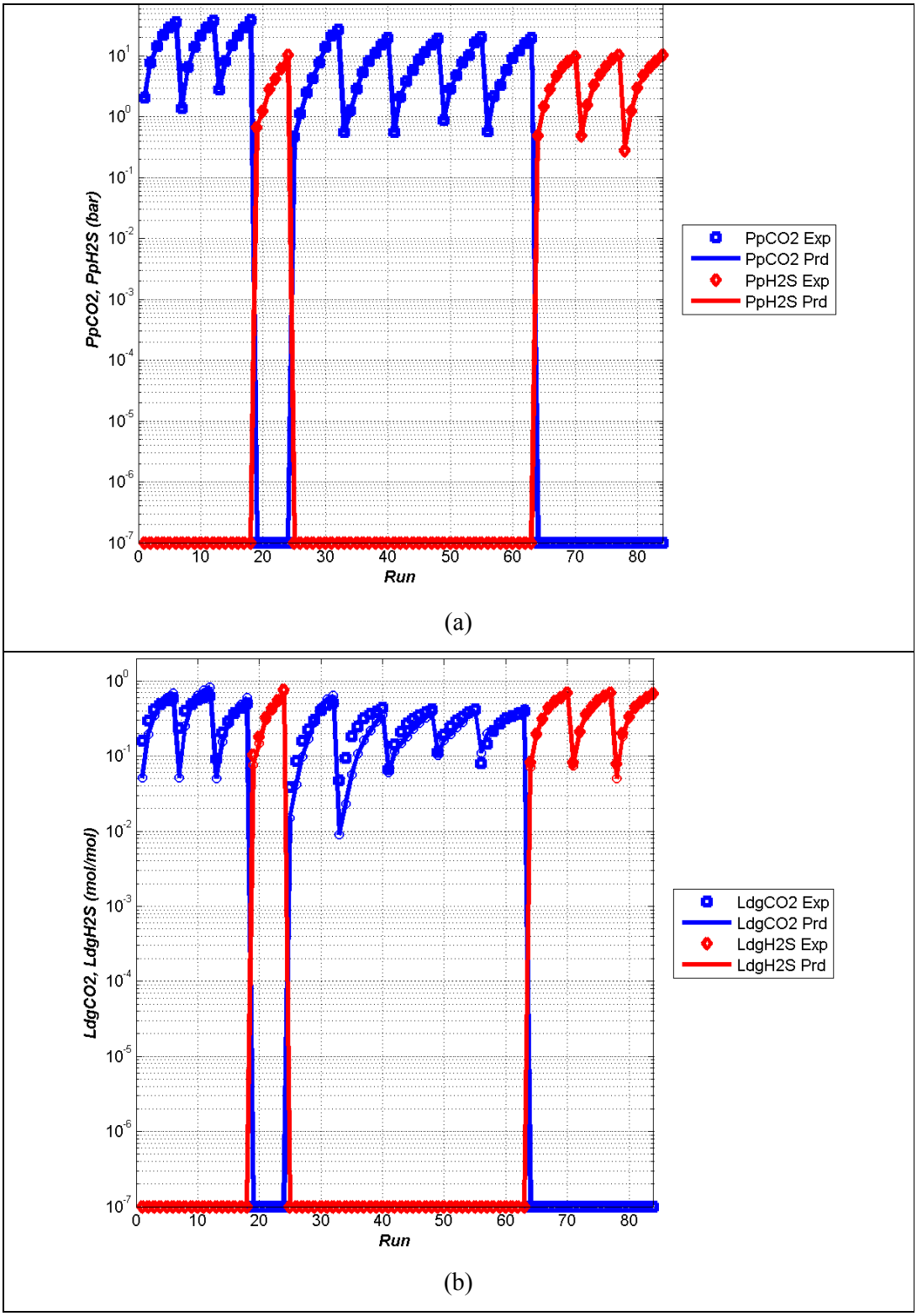


Figura IV.22: (a) Pressões parciais de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=120°C]. (b) Retenções de CO_2 e H_2S Preditos e Observados [T=120°C].

As Constantes de Equilíbrio estimadas pelo modelo de absorção de CO_2 e H_2S em soluções aquosas de MEA, MDEA, DEA e AMP, para cada temperatura estudada, são consolidadas na Tabela IV.5, que também apresenta detalhes acerca do processo de otimização. O número total de variáveis ativas corresponde à soma de todas as variáveis ativas em todos os experimentos selecionados no ajuste. Assim, o ajuste realizado na temperatura de 40^{o}C, por exemplo, foi feito com base em 320 experimentos, cada um deles contendo 6172 variáveis ativas em um total de 11840 variáveis. As variáveis ativas correspondem às propriedades de solutos, aminas ou complexos presentes no experimento. O número total de restrições ativas corresponde à soma de todas as restrições ativas em todos os experimentos selecionados no ajuste. As restrições ativas correspondem àquelas referentes a solutos, aminas ou complexos presentes no experimento.

Tabela IV.5: Resultados da estimação de parâmetros para formação de Complexos

Temperatura do Experimento	40°C	75°C	100°C	120°C
Número de Experimentos (n_E)	320	171	114	84
Número Total de Variáveis ($n_Z . n_E$)	11840	6327	4218	3108
Número Total de Variáveis Ativas	6172	3364	2086	1832
Número Total de Restrições ($n_F . n_E$)	8960	4788	3192	2352
Número Total de Restrições Ativas	4319	2352	1456	1290
Número de Constantes Ativas	7	5	6	6
Graus de Liberdade	4312	2347	1450	1284
Constantes de Equilíbrio Estimadas para Reações de Formação de Complexos				
$K_{CO2\text{-}MEA}$ ($CO_2 + H_2O + MEA$)	367,607	0,845	0,098	0,031
$K_{CO2\text{-}MDEA}$ ($CO_2 + H_2O + MDEA$)	974146,340	4802,666	9,311	0,604
$K_{CO2\text{-}DEA}$ ($CO_2 + H_2O + DEA$)	15600575	66623,525	55,027	1,545
$K_{CO2\text{-}AMP}$ ($CO_2 + H_2O + AMP$)	7211,686	30,312	20,749	5,723
$K_{H2S\text{-}MEA}$ ($H_2S + H_2O + MEA$)	2164,099	10,667	1,744	0,027
$K_{H2S\text{-}MDEA}$ ($H_2S + H_2O + MDEA$)	3890570,4	233478,760	27,369	5,412
$K_{H2S\text{-}DEA}$ ($H_2S + H_2O + DEA$)	980184100	18571,663	15518,452	0,842
$K_{H2S\text{-}AMP}$ ($H_2S + H_2O + AMP$)	195,638	10,378	2,148	2,257

Para correlacionar as Constantes de Equilíbrio com temperatura, propôs-se um modelo de três parâmetros, dado pela Eq. (IV.49). Com os valores das constantes

estimadas a 40, 75, 100 e 120°C, os parâmetros A_i, B_i e C_i da Eq. (IV.49), para cada reação, foram estimados. Conforme explicado anteriormente neste capítulo, as constantes estimadas correspondem à escolha de Estados de Referência de Líquido Puro Saturado a T ***(l)***.

$$\ln K_i = A_i^{(l)} + \frac{B_i^{(l)}}{T} + C_i^{(l)} \cdot \ln(T) \qquad (i=1..n_R;\ n_R = \text{número de reações}) \qquad \text{(IV.49)}$$

É esperado caráter fortemente exotérmico de todas as reações de absorção ($\Delta H^0 < 0$). Assim sendo, entalpias padrão de reação fortemente negativas implicarão em constantes de equilíbrio rapidamente decrescentes com a temperatura ($\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} < 0$).

Após o ajuste das fórmulas (IV.49), este comportamento foi de fato verificado para todas as reações. Isto pode ser comprovado nos gráficos *lnK* versus *T*, apresentados nas Figuras IV.23 a IV.30, juntamente com os valores obtidos para os coeficientes A_i, B_i e C_i, que são apresentados na Tabela IV.6.

O comportamento correto com *T* exibido pelas Constantes de Equilíbrio estimadas é uma comprovação indireta da consistência física do modelo de absorção de equilíbrio proposto.

Adicionalmente, pode-se verificar um bom ajuste das curvas (IV.49) às constantes estimadas, indicando a coerência do modelo de absorção proposto, com satisfatória aderência aos dados experimentais.

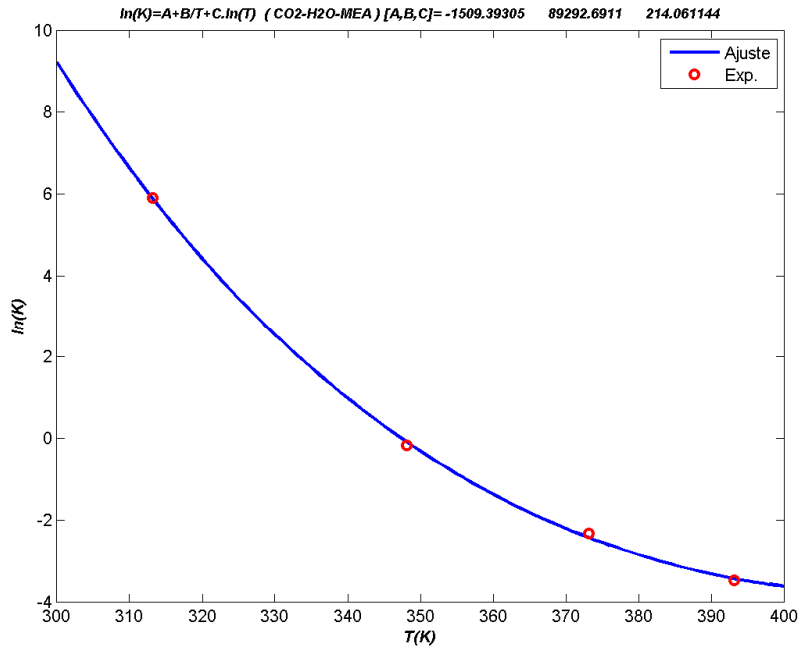


Figura IV.23: Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação

$$CO_2 + H_2O + MEA \xleftrightarrow{K_1} CO_2 \cdot MEA \cdot H_2O$$

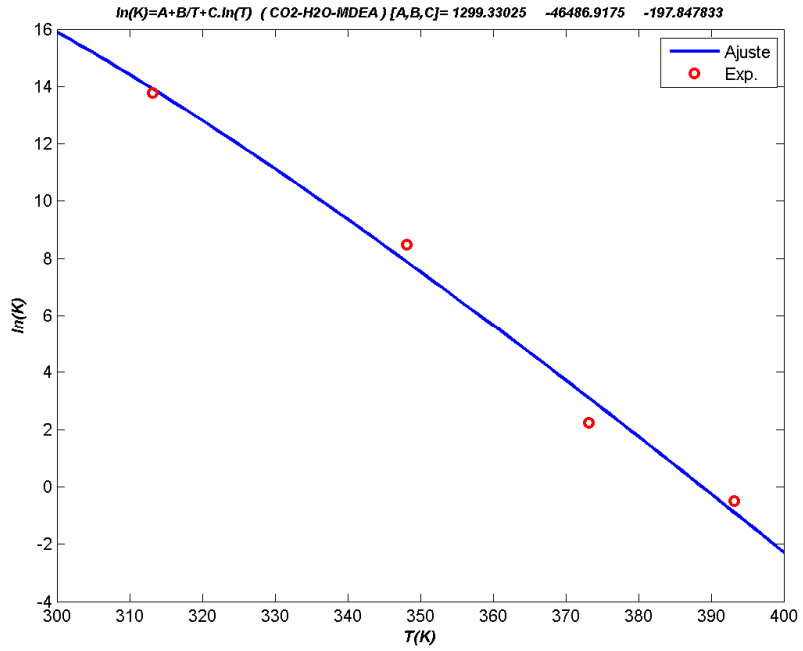


Figura IV.24: Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação

$$CO_2 + H_2O + MDEA \xleftrightarrow{K_2} CO_2 \cdot MDEA \cdot H_2O$$

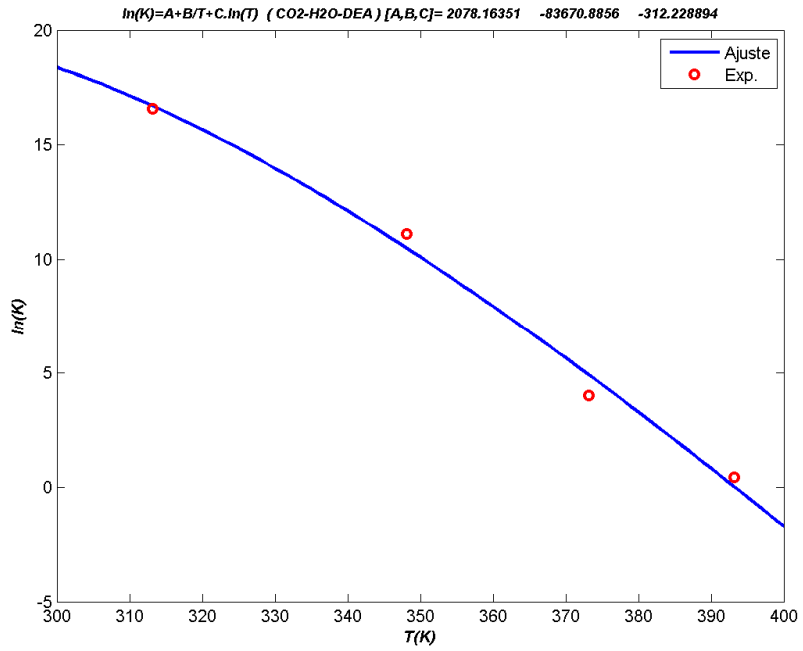


Figura IV.25: Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação

$$CO_2 + H_2O + DEA \xleftrightarrow{K_3} CO_2 \cdot DEA \cdot H_2O$$

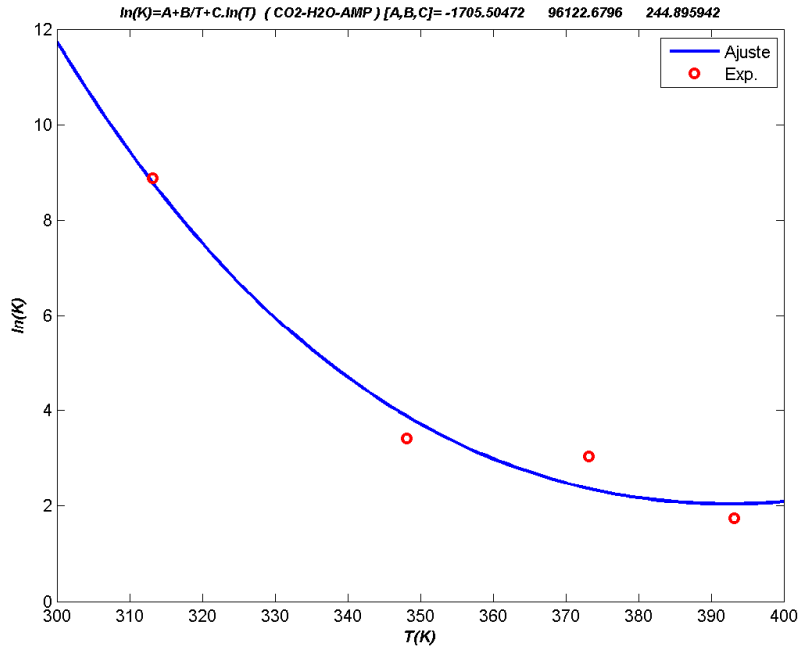


Figura IV.26: Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação

$$CO_2 + H_2O + AMP \xleftrightarrow{K_4} CO_2 \cdot AMP \cdot H_2O$$

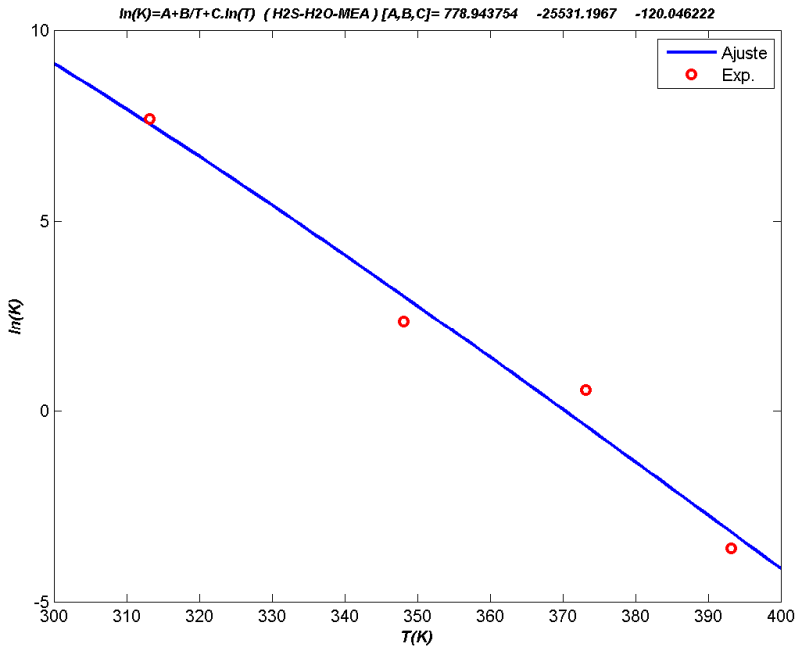


Figura IV.27: Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação

$$H_2S + H_2O + MEA \xleftrightarrow{K_5} H_2S \cdot MEA \cdot H_2O$$

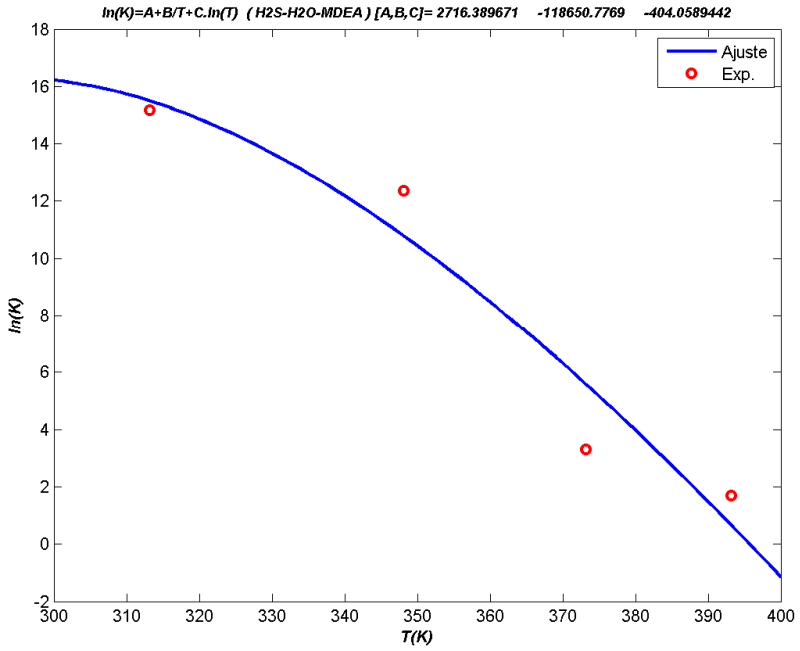


Figura IV.28: Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação

$$H_2S + H_2O + MDEA \xleftrightarrow{K_6} H_2S \cdot MDEA \cdot H_2O$$

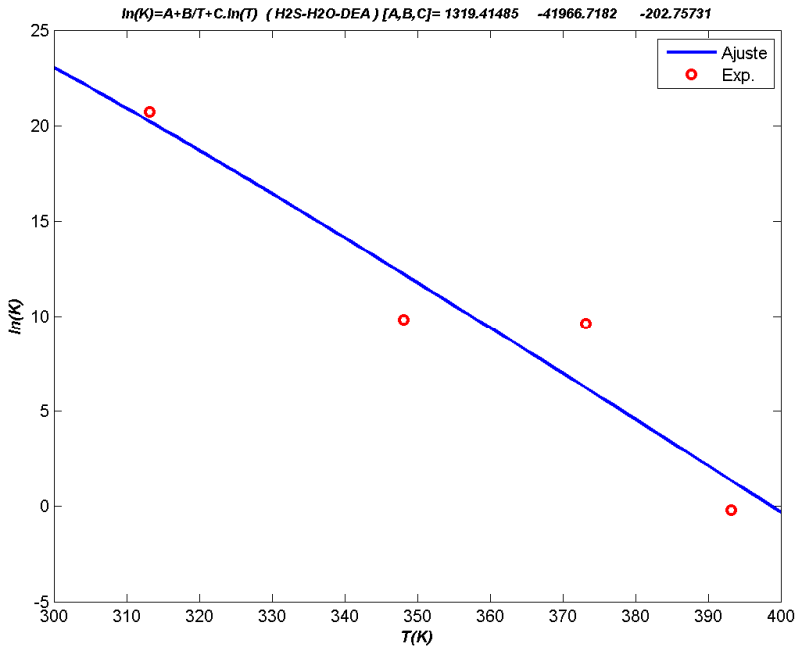


Figura IV.29: Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação

$$H_2S + H_2O + DEA \xleftrightarrow{K_7} H_2S \cdot DEA \cdot H_2O$$

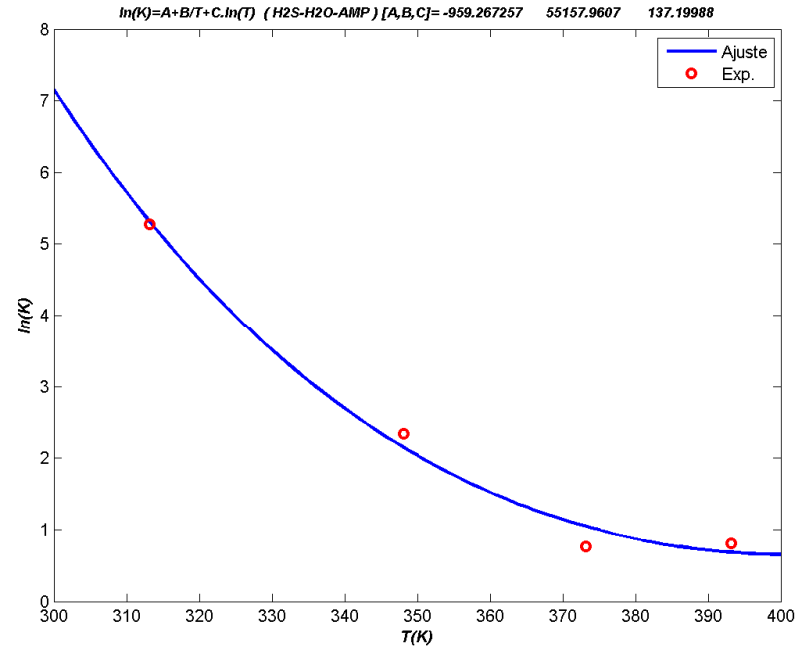


Figura IV.30: Regressão dos parâmetros da eq. IV.49 para a reação

$$H_2S + H_2O + AMP \xleftrightarrow{K_8} H_2S \cdot AMP \cdot H_2O$$

Tabela IV.6: Resultados de regressão linear de parâmetros da equação IV.49

	$A^{(l)}$	$B^{(l)}$	$C^{(l)}$
ln $K_{CO2\text{-}MEA}$ ($CO_2 + H_2O + MEA$)	-1509,393	89292,691	214,061
ln $K_{CO2\text{-}MDEA}$ ($CO_2 + H_2O + MDEA$)	1299,330	-46486,917	-197,848
ln $K_{CO2\text{-}DEA}$ ($CO_2 + H_2O + DEA$)	2078,164	-83670,886	-312,229
ln $K_{CO2\text{-}AMP}$ ($CO_2 + H_2O + AMP$)	-1705,505	96122,680	244,896
ln $K_{H2S\text{-}MEA}$ ($H_2S + H_2O + MEA$)	778,944	-25531,197	-120,046
ln $K_{H2S\text{-}MDEA}$ ($H_2S + H_2O + MDEA$)	2716,390	-118650,777	-404,059
ln $K_{H2S\text{-}DEA}$ ($H_2S + H_2O + DEA$)	1319,415	-41966,718	-202,757
ln $K_{H2S\text{-}AMP}$ ($H_2S + H_2O + AMP$)	-959,267	55157,961	137,200

V – Conversão de Estado de Referência de Formação de Complexos

V.1 – Conversão de Estado de Referência de Formação de Complexos

Conforme apresentado no Cap. IV, as equações de equilíbrio químico de formação de complexos empregaram o Estado de Referência de Líquido Puro Saturado **(*l*)** em T para os complexos. Para os reagentes, aplicou-se o Estado de Referência de Gás Ideal Puro ***(g)*** em T e P=1 bar, conforme as reações abaixo. A Tabela V.1 apresenta a descrição dos estados de referência mencionados, onde $f_i^0(T)$ expressa a fugacidade da espécie no estado de referência em questão.

$$
\begin{aligned}
&CO_2(g) + H_2O(g) + MEA(g) \xleftrightarrow{K_1} CO_2 \cdot MEA \cdot H_2O(l) \\
&CO_2(g) + H_2O(g) + MDEA(g) \xleftrightarrow{K_2} CO_2 \cdot MDEA \cdot H_2O(l) \\
&CO_2(g) + H_2O(g) + DEA(g) \xleftrightarrow{K_3} CO_2 \cdot DEA \cdot H_2O(l) \\
&CO_2(g) + H_2O(g) + AMP(g) \xleftrightarrow{K_4} CO_2 \cdot AMP \cdot H_2O(l) \\
&H_2S(g) + H_2O(g) + MEA(g) \xleftrightarrow{K_5} H_2S \cdot MEA \cdot H_2O(l) \\
&H_2S(g) + H_2O(g) + MDEA(g) \xleftrightarrow{K_6} H_2S \cdot MDEA \cdot H_2O(l) \\
&H_2S(g) + H_2O(g) + DEA(g) \xleftrightarrow{K_7} H_2S \cdot DEA \cdot H_2O(l) \\
&H_2S(g) + H_2O(g) + AMP(g) \xleftrightarrow{K_8} H_2S \cdot AMP \cdot H_2O(l)
\end{aligned}
\qquad \text{(V.1)}
$$

Para denotar a utilização do Estado **(*l*)** acima de forma clara, as Constantes de Equilíbrio estimadas e colocadas sob a forma (IV.49) são referenciadas neste capítulo como $K_i^{(l)}(T), (i = 1..n_R)$.

Tabela V.1: Descrição dos Estados de Referência de formação dos complexos

Estado de Referência	Descrição
(l)	Líquido puro saturado ($f_i^0 = P_i^{sat}(T_0)$); T_0=298,15K; $P = P_i^{sat}(T_0)$
(g)	Gás ideal puro ($f_i^0 = P_0 = 1\,bar$); T_0=298,15K; $P = P_0 = 1\,bar$

A metodologia para a estimação das constantes de equilíbrio de formação dos *complexos*, apresentada no Capítulo IV, foi realizada a partir de dados isotérmicos de

equilíbrio líquido-vapor no sistema CO_2, H_2S, H_2O, aminas. Consequentemente, não foi necessário o conhecimento de propriedades térmicas como C_P de gás ideal e entalpia padrão de formação de gás ideal ($\overline{H}^{0,(g)}(T_0)$) para os compostos do problema, pois não havia observações experimentais relacionadas a efeitos térmicos.

Entretanto, para a modelagem de colunas de absorção e esgotamento, que não operam isotermicamente, balanços de energia ao longo das mesmas são essenciais. Nesse contexto, o conhecimento de propriedades de formação de gás ideal ($\overline{H}^{0,(g)}(T_0)$, $\overline{C}_P^{(g)}(T)$) das espécies presentes torna-se indispensável para o cálculo de entalpias de fase e aplicação em balanços de energia. Note-se que tanto entalpias de fases líquidas como de fases vapor serão obtidas adicionando-se o termo de entalpia residual correspondente – gerado via equação de estado tipo SRK (Apêndice 2) – ao valor de entalpia de gás ideal da fase.

Para CO_2, H_2S e H_2O, as propriedades de gás ideal são facilmente obtidas em tabelas termodinâmicas (Reid et al., 1987). Para as aminas, essas propriedades foram parcialmente encontradas, de modo que optou-se pela estimação das mesmas pelo Método de Joback, de contribuição de grupos (Apêndice 3). Como a estrutura molecular dessas aminas é definida, o Método de Joback é razoavelmente bem sucedido.

Para os complexos, todavia, o Método de Joback foi empregado apenas para estimar constantes críticas (T_c, P_c, ω). Como suas estruturas moleculares são fictícias ou imprecisamente conhecidas, seria temerário aplicar esse método para estimar propriedades térmicas como $\overline{H}^{0,(g)}(T_0)$ e $\overline{C}_P^{(g)}(T)$.

Por outro lado, as propriedades de formação de *complexos* no estado de referência de gás ideal ***(g)*** podem ser facilmente determinadas a partir do conhecimento da dependência com temperatura de Constantes de Equilíbrio de formação dos *complexos* no Estado de Referencia ***(g)*** de gás ideal puro ($K_i^{(g)}(T)$). Estas últimas formas podem ser obtidas via tratamento termodinâmico sobre as expressões $K_i^{(l)}(T), (i = 1..n_R)$.

A transformação $K_i^{(l)}(T) \rightarrow K_i^{(g)}(T)$ $(i = 1..n_R)$ define o procedimento aqui chamado de *conversão do estado de referência de líquido puro saturado em T para gás ideal puro em T e 1 bar*. Como resultado, obtém-se $K_i^{(g)}(T)$ a partir de $K_i^{(l)}(T)$.

A Figura V.1 apresenta uma trajetória de estados que pode ser traçada entre o estado de referência ***(g)*** e o estado de referência ***(l)*** para cada *complexo* ***i*** puro. Considerando-se a via percorrida nesta figura entre os dois estados de referência, têm-se as variações seguintes de potencial químico do complexo ***i***:

$$\Delta\mu_i^{(A)} = R \cdot T_0 \cdot \ln P_i^{sat}(T_0) \qquad \text{(V.2)}$$

$$\Delta\mu_i^{(B)} = 0\,, \text{ pois } P_i^{sat}(T_0) \cong 0\,. \qquad \text{(V.3)}$$

$$\Delta\mu_i^{(C)} = 0\,, \text{ devido ao equilíbrio líquido-vapor.} \qquad \text{(V.4)}$$

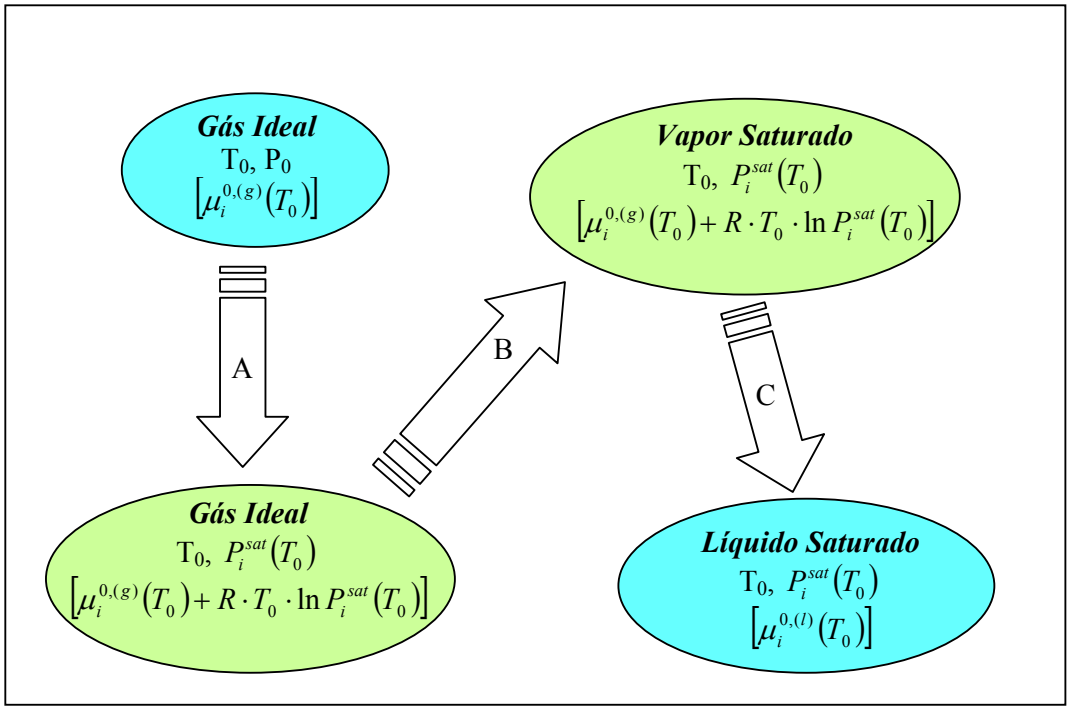


Figura V.1: Trajetória entre Estados de Referência *(g)* e *(l)* do Complexo *i* Puro

Com base nas equações V.2, V.3 e V.4, chega-se às relações (V.5) e (V.6) entre valores de potencial químico do *complexo* ***i*** nos dois estados de referência:

$$\mu_i^{0,(g)}(T_0) = \mu_i^{0,(l)}(T_0) - R \cdot T_0 \cdot \ln P_i^{sat}(T_0) \qquad \text{(V.5)}$$

$$\overline{G}_i^{0,(g)}(T_0) = \overline{G}_i^{0,(l)}(T_0) - R \cdot T_0 \cdot \ln P_i^{sat}(T_0) \qquad \text{(V.6)}$$

Define-se $\Delta G_i^{0,(l)}$ como o ΔG padrão da reação de formação do complexo ***i*** com estado de referência ***(l)***, a partir de reagentes com estado de referência ***(g).*** Analogamente, define-se $\Delta G_i^{0,(g)}$ como o ΔG padrão da reação de formação do *complexo* ***i*** com estado de referência ***(g)***, a partir de reagentes com estado de referência ***(g)***. Têm-se assim:

$$\Delta G_i^{0,(l)}(T) = \overline{G}_i^{0,(l)}(T) - \overline{G}_{H_2O}^{0,(g)}(T) - \overline{G}_{AMINA}^{0,(g)}(T) - \overline{G}_{GÁS}^{0,(g)}(T) \tag{V.7}$$

$$\Delta G_i^{0,(g)}(T) = \overline{G}_i^{0,(g)}(T) - \overline{G}_{H_2O}^{0,(g)}(T) - \overline{G}_{AMINA}^{0,(g)}(T) - \overline{G}_{GÁS}^{0,(g)}(T) \tag{V.8}$$

O que resulta, com (V.6), em:

$$\begin{aligned} \Delta G_i^{0,(g)}(T) &= \Delta G_i^{0,(l)}(T) + \overline{G}_i^{0,(g)}(T) - \overline{G}_i^{0,(l)}(T) \\ &= \Delta G_i^{0,(l)}(T) - R \cdot T \cdot \ln P_i^{sat}(T) \end{aligned} \tag{V.9}$$

ou

$$\frac{-\Delta G_i^{0,(g)}(T)}{R \cdot T} = \frac{-\Delta G_i^{0,(l)}(T)}{R \cdot T} + \ln P_i^{sat}(T) \tag{V.10}$$

Chega-se, portanto, a

$$\ln K_i^{(g)} = \ln K_i^{(l)} + \ln P_i^{sat}(T) \tag{V.11}$$

onde $K_i^{(l)}$ é a constante de equilíbrio químico para a reação de formação do complexo ***i*** com estado de referência ***(l)***, partindo-se de reagentes no estado de referência ***(g)***; $K_i^{(g)}$ é a constante de equilíbrio químico para a reação de formação do complexo ***i*** com estado de referência ***(g)*** , partindo-se de reagentes no estado de referência ***(g)***.

Considerando-se que a dependência de $\ln P_i^{sat}$ com a temperatura seja dada por uma relação na forma (V.12), e que a dependência de $\ln K_i^{(l)}$ com a temperatura seja dada pela Eq. (IV.49), obtém-se a relação (V.13) para $\ln K_i^{(g)}$.

$$\ln P_i^{sat}(T) = A_i^* + \frac{B_i^*}{T} + C_i^* \cdot \ln T \tag{V.12}$$

$$\ln K_i^{(l)} = A_i^{(l)} + \frac{B_i^{(l)}}{T} + C_i^{(l)} \cdot \ln(T) \qquad \text{(III.49)}$$

$$\ln K_i^{(g)}(T) = A_i^{(g)} + \frac{B_i^{(g)}}{T} + C_i^{(g)} \cdot \ln T \qquad \text{(V.13)}$$

onde

$$\begin{aligned} A_i^{(g)} &= A_i^{(l)} + A_i^* \\ B_i^{(g)} &= B_i^{(l)} + B_i^* \\ C_i^{(g)} &= C_i^{(l)} + C_i^* \end{aligned} \qquad \text{(V.14)}$$

Os coeficientes $A_i^{(l)}$, $B_i^{(l)}$ e $C_i^{(l)}$ da expressão IV.49, de dependência com temperatura das constantes de formação de complexos segundo modelo de absorção de 8 reações, foram apresentados no Capítulo IV, Tabela IV.6.

Os coeficientes para cálculo de $\ln P_i^{sat}$ (eq. V.12) em função da temperatura, por sua vez, foram regredidos a partir de dados de P_i^{sat} estimados em várias temperaturas. Para cada temperatura, a estimativa de P_i^{sat} consistiu na determinação da pressão que satisfaz a equação V.15, calculada para o complexo ***i*** puro nas fases líquido e vapor, sendo a equação de estado SRK (Apêndice 2) utilizada nos cálculos dos coeficientes de fugacidade do complexo ***i*** nas duas fases.

$$\ln \phi_i^v - \ln \phi_i^l = 0 \qquad \text{(V.15)}$$

Os gráficos da Figura V.2 mostram a dependência de $\ln P^{sat}$ com a temperatura para cada complexo, com o ajuste dos pontos à equação V.12. Os coeficientes ajustados são apresentados na Tabela V.2.

Tabela V.2: Parâmetros da expressão de $\ln P_i^{sat}(T)$ (eq. V.12) regredidos

Complexo	A^*	B^*	C^*
$CO_2 \cdot MEA \cdot H_2O$	213,757	-29453,737	-26,007
$CO_2 \cdot MDEA \cdot H_2O$	248,517	-35040,802	-30,297
$CO_2 \cdot DEA \cdot H_2O$	263,196	-37688,665	-32,037
$CO_2 \cdot AMP \cdot H_2O$	206,880	-29525,190	-25,050
$H_2S \cdot MEA \cdot H_2O$	145,705	-19081,908	-17,630
$H_2S \cdot MDEA \cdot H_2O$	202,432	-26629,007	-24,802
$H_2S \cdot DEA \cdot H_2O$	214,922	-28853,006	-26,279
$H_2S \cdot AMP \cdot H_2O$	150,044	-20330,017	-18,121

A partir dos coeficientes A^*, B^* e C^* apresentados na Tabela V.2, dos coeficientes $A^{(l)}$, $B^{(l)}$ e $C^{(l)}$ apresentados na Tabela IV.6, foram calculados os coeficientes $A^{(g)}$, $B^{(g)}$ e $C^{(g)}$ para Constantes de Equilíbrio de formação de complexos no estado de referência ***(g)*** (eq. V.13), empregando-se as relações V.14. Os resultados são apresentados na Tabela V.3.

Tabela V.3: Coeficientes para constantes de equilíbrio de formação dos complexos no Estado de Referência (g)

Complexo	$A^{(g)}$	$B^{(g)}$	$C^{(g)}$
$CO_2 \cdot MEA \cdot H_2O$	-1295,636	59838,955	188,054
$CO_2 \cdot MDEA \cdot H_2O$	1547,847	-81527,719	-228,145
$CO_2 \cdot DEA \cdot H_2O$	2341,359	-121359,550	-344,266
$CO_2 \cdot AMP \cdot H_2O$	-1498,624	66597,490	219,845
$H_2S \cdot MEA \cdot H_2O$	924,649	-44613,105	-137,676
$H_2S \cdot MDEA \cdot H_2O$	2918,821	-145279,784	-428,861
$H_2S \cdot DEA \cdot H_2O$	1534,336	-70819,724	-229,036
$H_2S \cdot AMP \cdot H_2O$	-809,224	34827,944	119,078

Com base nos coeficientes determinados nos estados de referência ***(l)*** e ***(g)***, curvas de comportamento de $\ln K$ com temperatura foram traçadas. Os gráficos de $\ln K$ (linha azul para estado de referência ***(g)*** e verde para estado de referência ***(l)***) e $\ln P^{sat}$ (linha vermelha) versus temperatura são apresentados na Figura V.3 para todos os complexos.

As figuras V.2 e V.3 revelam os baixos valores de P^{sat} para todos os complexos, mesmo para temperaturas altas. Esta constatação dá suporte à consideração feita pelo modelo de absorção (Cap. IV), de que os complexos são não-voláteis e confinados na fase líquida, não participando, portanto, do equilíbrio líquido-vapor.

Pode-se observar pelas figuras V.3 e V.4 que, considerando-se os complexos com estado de referência ***(l)***, suas reações de formação (segundo eq. V.1) possuem sempre um forte caráter exotérmico, uma vez que $\ln K^{(l)}$ diminui com o aumento da temperatura. Entretanto, usando-se complexos com estado de referência ***(g)***, a forte exotermicidade das reações deixa de ser verificada, e muitas passam a ser endotérmicas em grande parte da faixa de temperatura analisada. Isto ocorre devido às baixas pressões de vapor dos complexos, o que se traduz em grandes entalpias de vaporização dos mesmos, necessárias para a passagem do estado ***(l)*** para o estado ***(g)***.

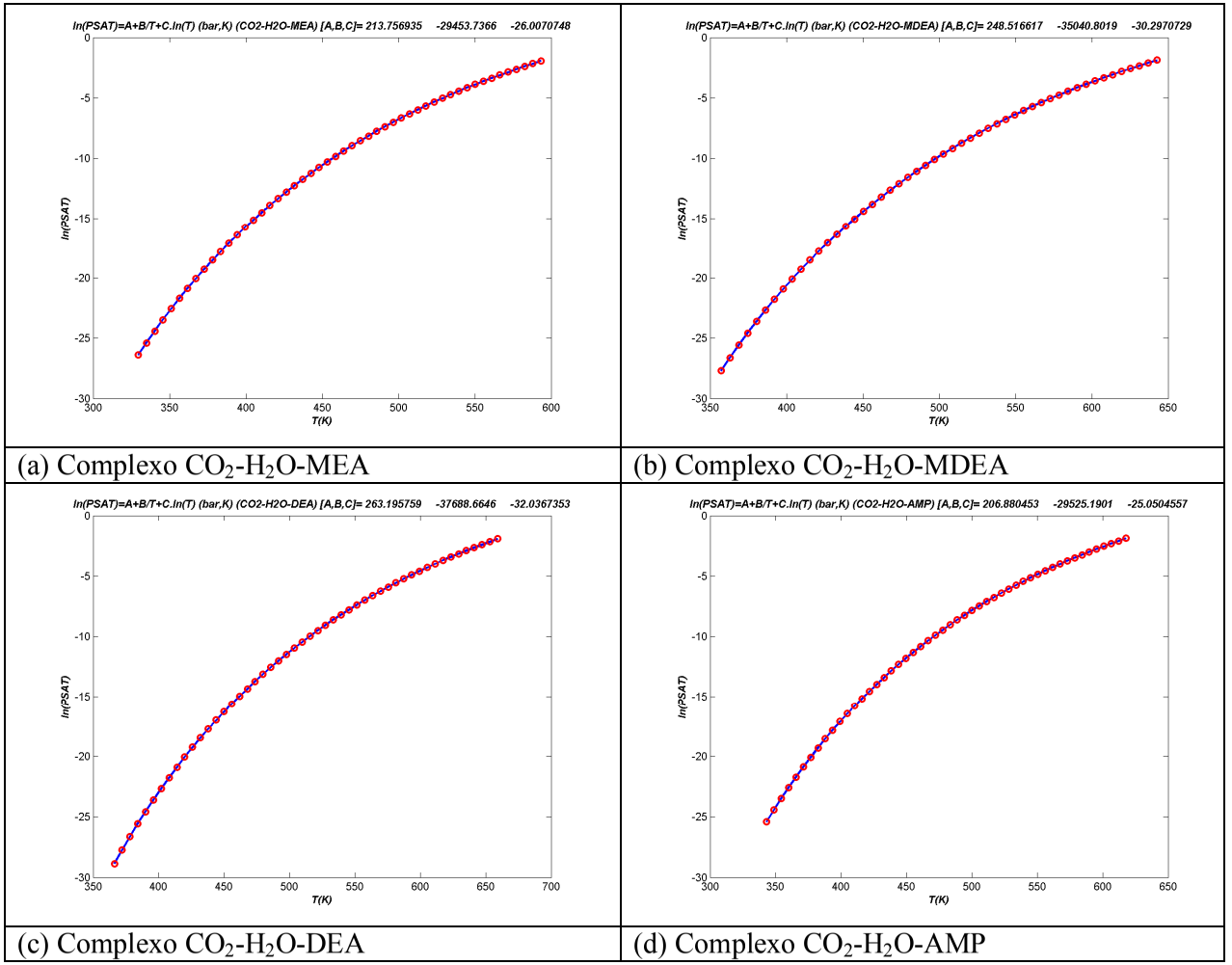


Figura V.2: Dependência de $\ln P^{sat}$ com a temperatura para complexos com CO_2. Regressão dos parâmetros da equação V.12

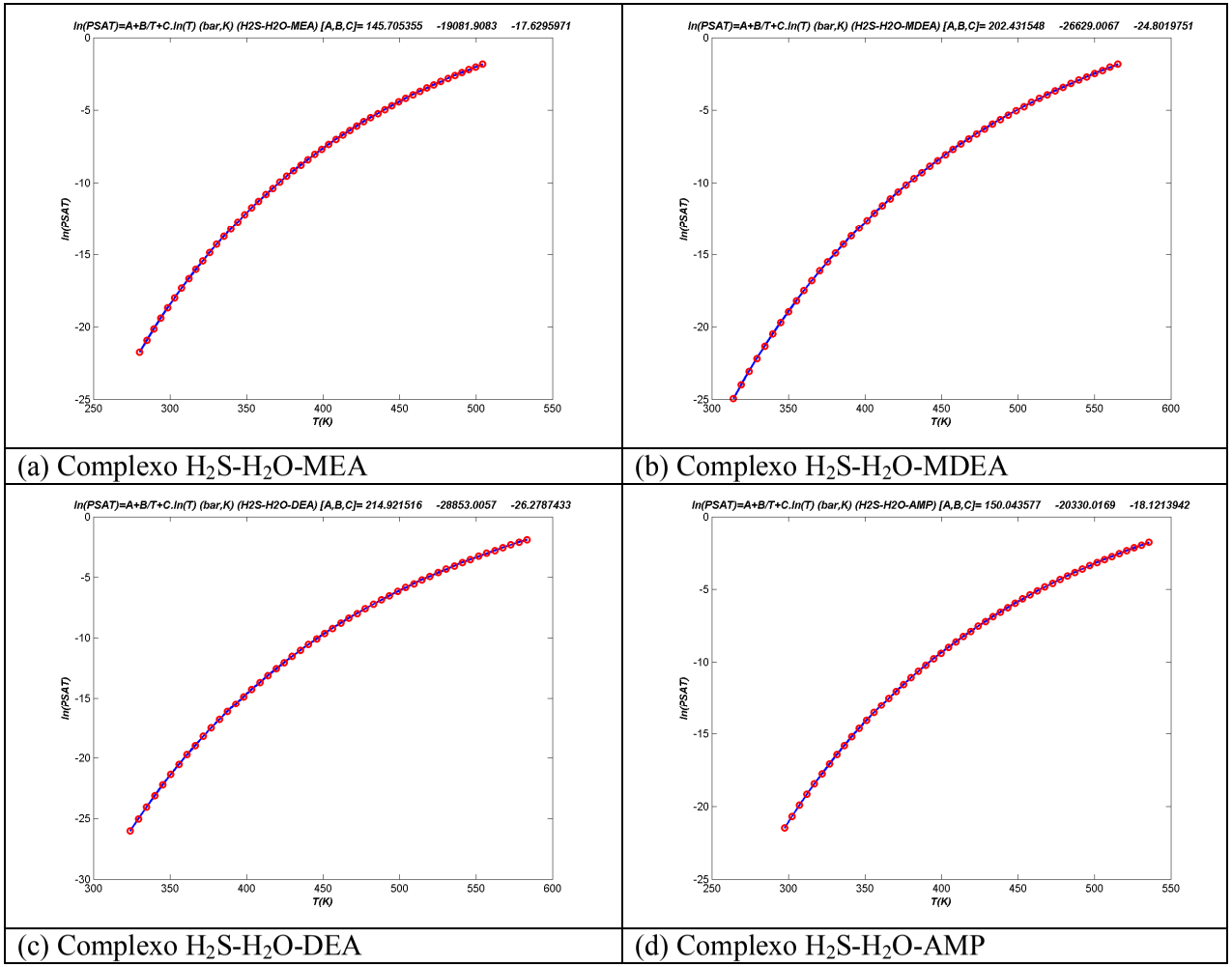
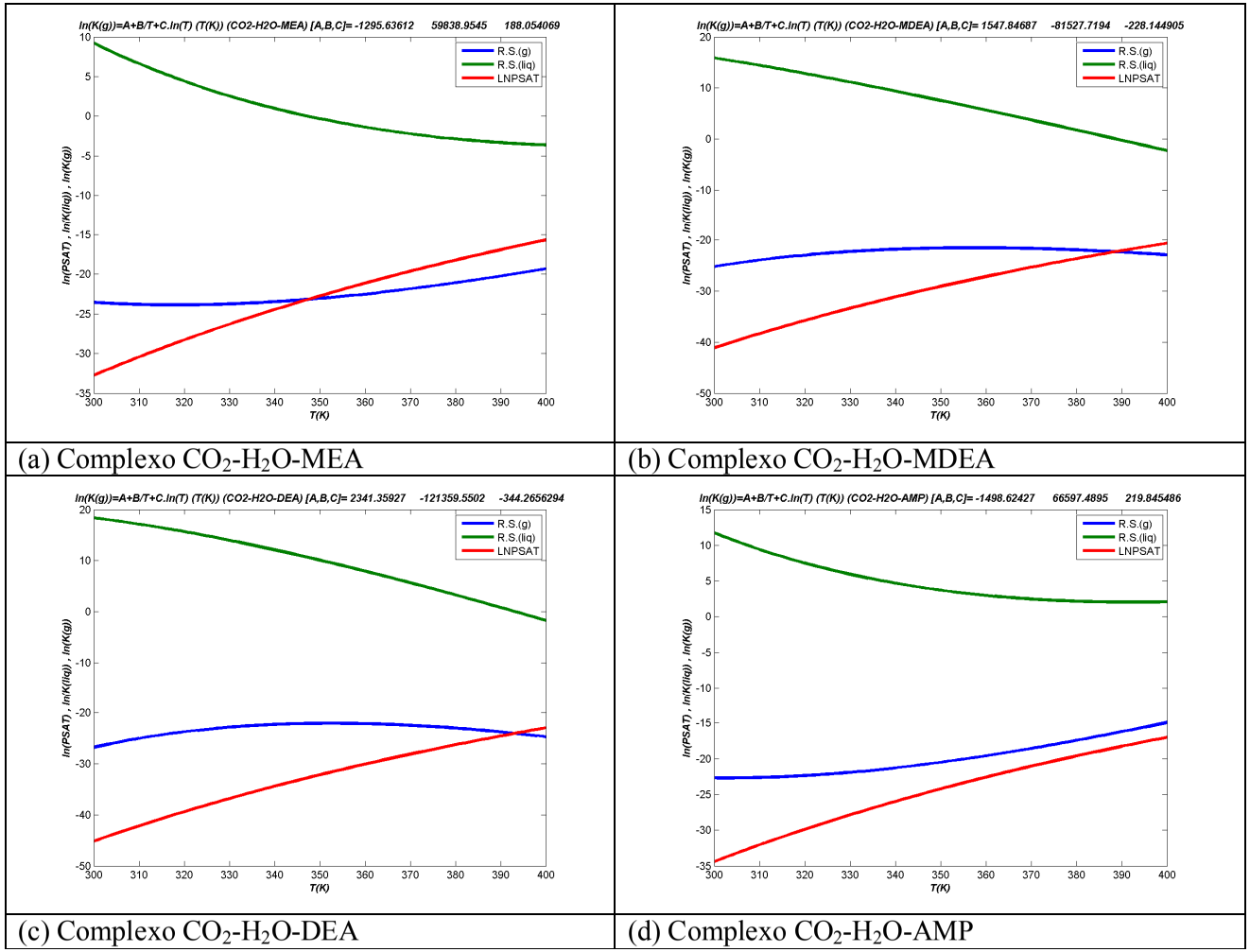


Figura V.3: Dependência de $\ln P^{sat}$ com a temperatura para complexos com H_2S. Regressão dos parâmetros da equação V.12



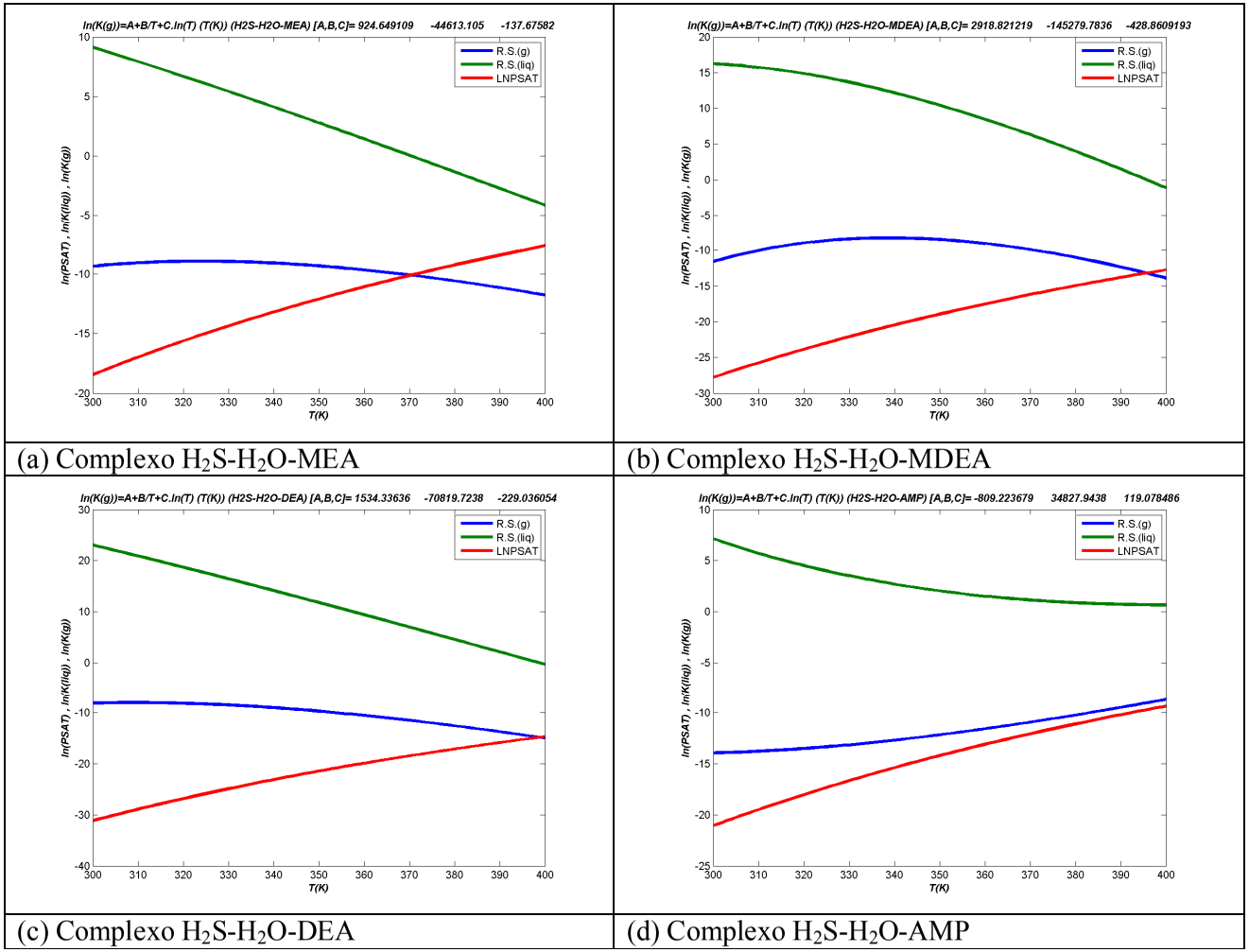
(a) Complexo CO_2-H_2O-MEA

(b) Complexo CO_2-H_2O-MDEA

(c) Complexo CO_2-H_2O-DEA

(d) Complexo CO_2-H_2O-AMP

Figura V.4: Dependência de $\ln K^{(l)}$, $\ln K^{(g)}$ e $\ln P^{sat}$ com a temperatura para complexos com CO_2



(a) Complexo H_2S-H_2O-MEA

(b) Complexo H_2S-H_2O-MDEA

(c) Complexo H_2S-H_2O-DEA

(d) Complexo H_2S-H_2O-AMP

Figura V.5: Dependência de $\ln K^{(l)}$, $\ln K^{(g)}$ e $\ln P^{sat}$ com a temperatura para complexos com H_2S

V.2 – Obtenção de propriedades de formação de gás ideal de complexos

Seja a dependência da capacidade calorífica de gás ideal da substância ***k*** (*k* = aminas, solutos ou H_2O) com a temperatura, no estado de referência ***(g),*** dada pela Eq. V.16. Sejam as Eqs. V.17 e 18 que introduzem $\Delta C_{P_i}^{(g)}$ e $\Delta H_i^{0,(g)}$, respectivamente, a variação de $\overline{C}_P^{(g)}$ e a variação de entalpia padrão na formação do complexo ***i*** no estado de referência ***(g),*** partindo-se de reagentes com estado de referência ***(g).*** Substituindo-se a expressão para $\Delta C_{P_i}^{(g)}$ na Eq. V.18, obtém-se a expressão para $\Delta H_i^{0,(g)}$ em V.19 e V.20. Uma vez que a relação entre $K_i^{(g)}$ e $\Delta G_i^{0,(g)}$ é dada por V.21, tem-se a fórmula V.22, que pode ser integrada em *T* para obter expressão para $K_i^{(g)}$ conforme feito em V.23.

$$\overline{C}_{P_k}^{(g)}(T) = \alpha_k + \beta_k \cdot T + \gamma_k \cdot T^2 + \delta_k \cdot T^3 \tag{V.16}$$

$$\Delta C_{P_i}^{(g)}(T) = \Delta\alpha_i + \Delta\beta_i \cdot T + \Delta\gamma_i \cdot T^2 + \Delta\delta_i \cdot T^3 \tag{V.17}$$

$$\Delta H_i^{0,(g)}(T) = \Delta H_i^{0,(g)}(T_0) + \int_{T_0}^{T} \Delta C_{P_i}^{(g)}(T) \cdot dT \tag{V.18}$$

$$\Delta\alpha_i = \alpha_i - \alpha_{H_2O} - \alpha_{AMINA\ ASSOCIADA} - \alpha_{SOLUTO\ ASSOCIADO}$$

$$\Delta\beta_i = \beta_i - \beta_{H_2O} - \beta_{AMINA\ ASSOCIADA} - \beta_{SOLUTO\ ASSOCIADO}$$

$$\Delta\gamma_i = \gamma_i - \gamma_{H_2O} - \gamma_{AMINA\ ASSOCIADA} - \gamma_{SOLUTO\ ASSOCIADO}$$

$$\Delta\delta_i = \delta_i - \delta_{H_2O} - \delta_{AMINA\ ASSOCIADA} - \delta_{SOLUTO\ ASSOCIADO}$$

$$\Delta H_i^{0,(g)}(T) = \Delta H_i^{0,(g)}(T_0) - \not\subset + \Delta\alpha_i \cdot T + \frac{\Delta\beta_i}{2} \cdot T^2 + \frac{\Delta\gamma_i}{3} \cdot T^3 + \frac{\Delta\delta_i}{4} \cdot T^4 \tag{V.19}$$

$$\not\subset = \Delta\alpha_i \cdot T_0 + \frac{\Delta\beta_i}{2} \cdot T_0^2 + \frac{\Delta\gamma_i}{3} \cdot T_0^3 + \frac{\Delta\delta_i}{4} \cdot T_0^4 \tag{V.20}$$

$$\ln K_i^{(g)} = -\frac{\Delta G_i^{0,(g)}}{R \cdot T} \tag{V.21}$$

$$\frac{d \ln K_i^{(g)}}{dT} = \frac{\Delta H_i^{0,(g)}}{RT^2} = \frac{\Delta H_i^{0,(g)}(T_0) - \not\subset}{RT^2} + \left(\frac{\Delta\alpha_i}{R}\right)\frac{1}{T} + \left(\frac{\Delta\beta_i}{2R}\right) + \left(\frac{\Delta\gamma_i}{3R}\right)T + \left(\frac{\Delta\delta_i}{4R}\right)T^2 \tag{V.22}$$

$$\ln K_i^{(g)}(T) = \ln K_i^{(g)}(T_0) + \frac{\Delta H_i^{0,(g)}(T_0) - \not<}{RT_0} - \left(\frac{\Delta\alpha_i}{R}\right)\ln T_0 - \left(\frac{\Delta\beta_i}{2\cdot R}\right)T_0 - \left(\frac{\Delta\gamma_i}{6R}\right)T_0^2 - \left(\frac{\Delta\delta_i}{12R}\right)T_0^3$$
$$- \frac{\Delta H_i^{0,(g)}(T_0) - \not<}{RT} + \left(\frac{\Delta\alpha_i}{R}\right)\ln T + \left(\frac{\Delta\beta_i}{2R}\right)T + \left(\frac{\Delta\gamma_i}{6R}\right)T^2 + \left(\frac{\Delta\delta_i}{12R}\right)T^3 \quad \text{(V.23)}$$

A comparação termo a termo das Eqs. V.23 e V.13 resulta em:

$$\Delta\beta_i = \Delta\gamma_i = \Delta\delta_i = 0 \quad \text{(V.24)}$$
$$\Delta\alpha_i = R\cdot C_i^{(g)} \quad \text{(V.25)}$$
$$\not< = T_0\cdot\Delta\alpha_i = R\cdot T_0\cdot C_i^{(g)} \quad \text{(V.26)}$$
$$\Delta H_i^{0,(g)}(T_0) = R\cdot T_0\cdot C_i^{(g)} - R\cdot B_i^{(g)} \quad \text{(V.27)}$$
$$\ln K_i^{(g)}(T_0) = A_i^{(g)} + \frac{B_i^{(g)}}{T_0} + C_i^{(g)}\cdot\ln T_0 \quad \text{(V.28)}$$
$$\Delta G_i^{0,(g)}(T_0) = -R\cdot T_0\cdot\ln K_i^{(g)}(T_0) \quad \text{(V.29)}$$

A partir das relações anteriores e das propriedades de formação de gás ideal disponíveis (Reid et al., 1987 ou Método de Joback) para reagentes, é possível calcularem-se propriedades de formação no estado de referência *(g)* para complexos *(i=1..n_R)*.

$$\overline{H}_i^{0,(g)}(T_0) = \Delta H_i^{0,(g)}(T_0) + \sum_k^{nreag}\overline{H}_k^{0,(g)}(T_0) \quad \text{(V.30)}$$
$$\overline{G}_i^{0,(g)}(T_0) = \Delta G_i^{0,(g)}(T_0) + \sum_k^{nreag}\overline{G}_k^{0,(g)}(T_0) \quad \text{(V.31)}$$
$$\alpha_i = \Delta\alpha_i + \sum_k^{nreag}\alpha_k \quad \text{(V.32)}$$
$$\beta_i = \Delta\beta_i + \sum_k^{nreag}\beta_k \quad \text{(V.33)}$$
$$\gamma_i = \Delta\gamma_i + \sum_k^{nreag}\gamma_k \quad \text{(V.34)}$$
$$\delta_i = \Delta\delta_i + \sum_k^{nreag}\delta_k \quad \text{(V.35)}$$

Onde *nreag* é o número de reagentes envolvidos na formação do complexo ***i***.

Para fins de comparação, apresentam-se estimativas de propriedades térmicas de complexos pelo procedimento termodinâmico dos Capítulos IV e V e por método

ordinário de contribuição de grupos – Método de Joback. As Tabelas V.4, V.5, e V.6 apresentam valores de propriedades físicas dos compostos reais e dos complexos conforme disponibilidade na literatura ou segundo o Método de Joback.

As Tabelas V.7 e V.8, por sua vez, apresentam propriedades térmicas de formação de complexos na condição ***(g)*** obtidas a partir da estimação de Constantes de Equilíbrio Químico – com complexos formados originalmente na condição ***(l)*** – aplicando-se o procedimento de Mudança de Estado de Referência de formação aqui apresentado.

As diferenças de valores impressionam, especialmente aquelas entre os das Tabelas V.5 e V.6 e os da Tabela V.7. É esperado que os valores gerados para propriedades térmicas de formação de complexos a partir da estimação de Constantes de Equilíbrio, seguida da Mudança de Estado de Referência, apresentem consistência física muito superior. Também faz sentido, podendo ser observado na Tabela V.7 e na Figura V.5, que em alguns casos as reações de formação de complexos passem a ser *endotérmicas* ($\frac{\Delta H^0}{RT^2} > 0$) quando estes são formados na condição ***(g)***.

Por fim, a variação da energia livre de Gibbs padrão de formação de *complexos* no estado de referência ***(l)*** foi determinada através da Eq. V.36, e comparada com os respectivos valores obtidos no estado de referência ***(g)*** na Tabela V.8.

$$\Delta G_i^{0,(l)}(T) = -RT \ln K_i^{(l)} \qquad \text{(V.36)}$$

Tabela V.4: Propriedades críticas via Literatura (Lit.) ou Método de Joback

ESPÉCIE	MOL(g)	TC(K)	PC(bar)	w	TEB(K)	ZC	VC(cm3/gmol)
MEA	61,084	618,7	61,542	0,75725	431,16	0,22411	195,5
MDEA	119,16	677,44	42,751	1,2669	518,21	0,17939	371,5
DEA	105,14	707,97	49,506	1,3468	541,08	0,17238	332,5
AMP	89,138	666,75	49,185	0,74963	471,87	0,22478	296,5
CO2-H2O-MEA	123,11	845,75	61,244	1,6991	659,27	0,14146	312,5
CO2-H2O-MDEA	181,19	880,41	42,579	1,9906	714,24	0,11589	488,5
CO2-H2O-DEA	167,16	903,02	49,29	2,1031	732,38	0,10601	449,5
CO2-H2O-AMP	151,16	873,95	48,982	1,6425	686,43	0,14643	413,5
H2S-H2O-MEA	113,18	758,39	60,183	1,1539	560,55	0,18931	304,5
H2S-H2O-MDEA	171,26	794,1	42,214	1,63	628,27	0,14753	480,5
H2S-H2O-DEA	157,23	819,9	48,683	1,7226	648,29	0,1394	441,5
H2S-H2O-AMP	141,23	788,26	46,087	1,1919	595,3	0,18597	410,5
CO2 (Lit.)	44,01	304,1	73,8	0,239	216,6	0,274	93,9
H2S (Lit.)	34,08	373,2	89,4	0,081	213,5	0,284	98,6
H2O (Lit.)	18,015	647,3	221,2	0,344	373,2	0,235	57,1

Tabela V.5: Coeficientes de C_P de gás ideal ($\overline{C}_P^{(g)}(T)$, eq. V.16) via Literatura (Lit.) ou Método de Joback

Espécie	α (kJ/mol.K)	β (kJ/mol.K^2)	γ (kJ/mol.K^3)	δ (kJ/mol.K^4)
MEA	0,012852	0,0002897	-1,588e-007	3,34e-011
MDEA	-0,001766	0,00067072	-4,216e-007	1,053e-010
DEA	0,008624	0,000528	-3,032e-007	6,65e-011
AMP	-0,013439	0,00060554	-4,394e-007	1,291e-010
CO2-H2O-MEA	0,062652	0,0002633	9,86e-008	-1,341e-010
CO2-H2O-MDEA	0,048034	0,00064432	-1,642e-007	-6,22e-011
CO2-H2O-DEA	0,058424	0,0005016	-4,58e-008	-1,01e-010
CO2-H2O-AMP	0,036361	0,00057914	-1,82e-007	-3,84e-011
H2S-H2O-MEA	0,11467	-6,136e-005	6,18e-007	-3,856e-010
H2S-H2O-MDEA	0,10005	0,00031966	3,552e-007	-3,137e-010
H2S-H2O-DEA	0,11044	0,00017694	4,736e-007	-3,525e-010
H2S-H2O-AMP	0,11117	0,00013456	5,06e-007	-3,623e-010
CO2 (Lit.)	0,0198	7,344e-005	-5,602e-008	1,715e-011
H2S (Lit.)	0,03194	1,436e-006	2,432e-008	-1,176e-011
H2O (Lit.)	0,03224	1,924e-006	1,055e-008	-3,596e-012

Tabela V.6: Entalpia e energia livre de Gibbs padrão via Literatura (Lit.) ou Método de Joback

Espécie	$\overline{H}^{0,(g)}(T_0)$ (kJ/mol)	$\overline{G}^{0,(g)}(T_0)$ (kJ/mol)
MEA	-203.05	-104.41
MDEA	-383.46	-171.64
DEA	-376.88	-201.45
AMP	-253.08	-84.73
CO2-H2O-MEA	-837.81	-681.48
CO2-H2O-MDEA	-1018.2	-748.71
CO2-H2O-DEA	-1011.6	-778.52
CO2-H2O-AMP	-887.84	-661.8
H2S-H2O-MEA	-540.04	-421.36
H2S-H2O-MDEA	-720.45	-488.59
H2S-H2O-DEA	-713.87	-518.4
H2S-H2O-AMP	-586.6	-406.96
CO2 (Lit.)	-393.8	-394.6
H2S (Lit.)	-20.18	-33.08
H2O (Lit.)	-242	-228.8

Tabela V.7: Propriedades de formação de gás ideal de complexos via equilíbrio químico (Cap. IV) com mudança de Estado de Referência (Cap. V)

Espécie	α (kJ/mol,K)	β (kJ/mol,K^2)	γ (kJ/mol,K^3)	δ (kJ/mol,K^4)	$\Delta\alpha$ (kJ/mol,K)	$\overline{H}^{0,(g)}(T_0)$ (kJ/mol)	$\Delta\overline{H}^{0,(g)}(T_0)$ (kJ/mol)	$\overline{G}^{0,(g)}(T_0)$ (kJ/mol)	$\Delta\overline{G}^{0,(g)}(T_0)$ (kJ/mol)
CO2-H2O-MEA	1,6284	0,00036506	-2,0427e-007	4,6954e-011	1,5636	-870,2	-31,351	-669,61	58,203
CO2-H2O-MDEA	-1,8466	0,00074608	-4,6707e-007	1,1885e-010	-1,8969	-906,96	112,3	-731,89	63,154
CO2-H2O-DEA	-2,8017	0,00060336	-3,4867e-007	8,0054e-011	-2,8624	-857,06	155,62	-757,5	67,351
CO2-H2O-AMP	1,8665	0,0006809	-4,8487e-007	1,4265e-010	1,8279	-897,61	-8,7348	-651,95	56,183
H2S-H2O-MEA	-1,0677	0,00029306	-1,2393e-007	1,8044e-011	-1,1447	-435,59	29,641	-342,97	23,315
H2S-H2O-MDEA	-3,5033	0,00067408	-3,8673e-007	8,9944e-011	-3,5657	-500,85	144,79	-403,96	29,564
H2S-H2O-DEA	-1,8315	0,00053136	-2,6833e-007	5,1144e-011	-1,9043	-618,00	21,057	-443,13	20,201
H2S-H2O-AMP	1,0408	0,0006089	-4,0453e-007	1,1374e-010	0,99007	-509,65	5,6148	-312,03	34,579

Tabela V.8: Comparação entre $\Delta G_i^0(T_0)$ de complexos, Estados de Referência (l) e (g)

Complexo	$\Delta G_i^{0,(l)}(T_0)$ (kJ/mol)	$\Delta G_i^{0,(g)}(T_0)$ (kJ/mol)
$CO_2 \cdot MEA \cdot H_2O$	-14,605	58,203
$CO_2 \cdot MDEA \cdot H_2O$	-34,486	63,154
$CO_2 \cdot DEA \cdot H_2O$	-41,377	67,351
$CO_2 \cdot AMP \cdot H_2O$	-21,785	56,183
$H_2S \cdot MEA \cdot H_2O$	-18,705	23,315
$H_2S \cdot MDEA \cdot H_2O$	-38,414	29,564
$H_2S \cdot DEA \cdot H_2O$	-50,117	20,201
$H_2S \cdot AMP \cdot H_2O$	-13,177	34,579

VI – Separação Líquido-Vapor Reativa em Processos Multiconectados

Com intuito de aplicar o modelo de absorção de gases ácidos em alcanolaminas aquosas, apresentado no Cap. IV, somado às propriedades térmicas de gás ideal, estimadas no Cap. V, apresenta-se aqui a modelagem rigorosa de colunas de absorção e esgotamento de gases ácidos com soluções aquosas de aminas.

Esta modelagem estará, claramente, restrita às simplificações inerentes à descrição em Equilíbrio Líquido-Vapor-Químico desenvolvida nos Capítulos anteriores.

A representação de um processo de absorção com etapa regenerativa, por mais simplificado que seja, demanda pelo menos duas colunas, com diversos reciclos e conexões. Resolveu-se adotar a abordagem de grafos orientados – os dígrafos, que dispensa as noções clássicas de estágios e correntes materiais opostas em inter-estágios, respectivamente substituídas pelos conceitos mais flexíveis de vértices e arestas orientadas. O resultado final obtido mostrou-se um arcabouço generalizado e poderoso, capaz de lidar com processos multiconectados, topologicamente complexos, que aplicam, internamente, modelos de separação não-lineares como os de Equilíbrio Químico Multi-Reacional superposto ao tradicional Equilíbrio Líquido-Vapor Multicomponente.

VI.1 – Representação de Colunas de Absorção/Esgotamento Multiconectadas

Uma unidade genérica de absorção com etapa de regeneração do solvente associada é, em geral, composta por duas cascatas:

(i) Cascata de absorção de gases ácidos pela solução de amina pobre.

(ii) Cascata de esgotamento, onde a solução de amina rica é regenerada, com liberação dos solutos ácidos dissolvidos.

Na etapa de absorção, uma carga gasosa contendo componentes ácidos entra em contato contra-corrente com solução pobre (em solutos ácidos) de aminas, absorvendo H_2S e CO_2 através da formação de *complexos* em meio aquoso, conforme equações IV.1, propostas no Capítulo IV. O solvente rico em *complexos* é encaminhado à coluna de esgotamento, que opera sob temperaturas maiores e pressões mais reduzidas, favoráveis à reversão do sentido das reações de equilíbrio químico IV.1, com destruição

dos complexos e liberação de gases ácidos. Além disso, o uso de agente de retificação, como o vapor d'água, pode promover reduções de fugacidades dos gases ácidos na fase vapor, também favorecendo o deslocamento dos equilíbrios químicos no sentido reverso, com quebra dos *complexos* e liberação de gases para a fase vapor.

A abordagem em grafos orientados constitui uma forma eficiente e poderosa de descrever estruturas complexas formadas por objetos/estados (os vértices), interconectados por relações/associações/transformações orientadas (as arestas), podendo ser aplicada na descrição de processos estacionários contínuos de absorção de gases ácidos em aminas aquosas. Foi aplicada anteriormente por Passos (2002) e Passos e Medeiros (2001), na modelagem de processos de separação por adsorção gás-sólido.

As "correntes materiais" e "correntes de energia" são substituídas pelas arestas correspondentes, com origens e destinos definidos pela conectividade do processo. As arestas são "correias de transmissão" de propriedades aditivas como massa e energia. Os estágios das colunas são tratados como vértices, conectados através de arestas. Cada aresta está associada ao seu vértice de origem e/ou de destino, sendo responsável por carregar o efeito de uma perturbação (quantidade de material ou energia) ao vértice de destino a que está conectada.

As arestas pertencem a 7 classes, listadas na tabela abaixo:

Tabela VI.1: Descrição de classes de arestas

Classe de Aresta	Descrição
U	Arestas de retirada de líquido
W	Arestas de retirada de vapor
G	Arestas de carga de líquido
F	Arestas de carga de gás
L	Arestas de líquido entre vértices
V	Arestas de vapor entre vértices
Q	Arestas de carga térmica

Todas as arestas que deixam um vértice (U, W, L, V) trazem composições de equilíbrio (nas condições do vértice de origem) de fases líquida (U e L) ou vapor (W e V). Cabe ressaltar que os *complexos* somente existem em fases líquidas de equilíbrio.

Os vértices sofrem perturbações e perturbam outros vértices através das arestas L e V. Tanto estas como qualquer outra classe de arestas têm origem e/ou destino em vértices. As arestas L e V são responsáveis por estabelecer conexões entre vértices, que não são necessariamente consecutivos. A Figura VI.1 representa um trecho de coluna colocado sob a forma de digrafo, apresentando 3 estágios (vértices) *j-1 , j , j+1* de equilíbrio. Cabe ressaltar que a indexação de vértices não necessita seguir nenhum padrão pré-definido. Neste exemplo, eles foram numerados em ordem crescente, de cima para baixo, apenas para efeito ilustrativo. Propriedades como pressão, temperatura e composição pertencem aos vértices e são transmitidos às suas arestas de saída. Cada vértice pode receber movimentos de líquido e/ou gás seja do ambiente ou de outros vértices. As arestas que deixam o vértice levam material em equilíbrio.

Equações do processo devem ser escritas apenas para os vértices, i.e. não existem equações de arestas. Estas relações são:

(i) Balanços Materiais de *Espécies Reais* (BMR)
(ii) Balanços Materiais de *Complexos* (BMC)
(iii) Equilíbrio Líquido-Vapor de *Espécies Reais* (ELV)
(iv) Equilíbrios Químicos (EQ)
(v) Balanço de Energia (BE)
(vi) Normalização de Frações Molares em Fase Líquida (SX)
(vii) Normalização de Frações Molares em Fase Vapor (SY)

Há ainda as Equações de Especificação (EE), que se aplicam ao processo como um todo.

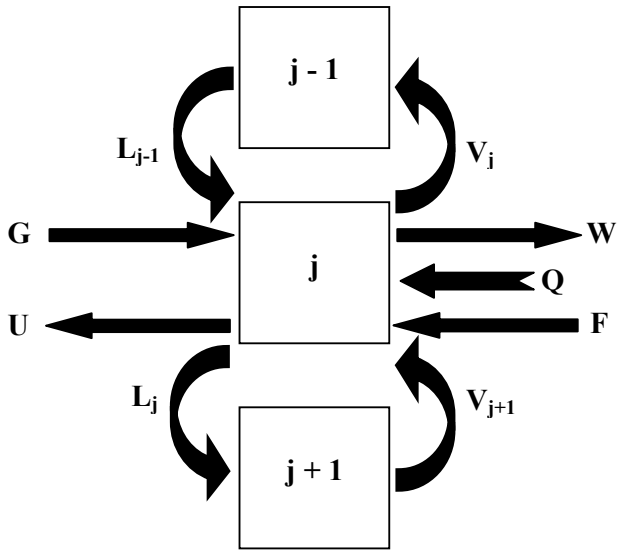


Figura VI.1: Representação de Seção de Coluna em Digrafo
(Arestas V e L: Conexões com Vértices; W e U: Retiradas de Gás e Líquido;
F e G: Cargas de Gás e Líquido; Q: Cargas Térmicas)

VI.2 – Definições para Representação de Processos em Grafos Orientados

Com o intuito de facilitar o entendimento das equações do modelo de colunas em grafos orientados, serão previamente apresentadas aqui as definições de simbologia adotada na modelagem:

- Tamanhos de variáveis

N : Número de vértices.

N_F : Número de arestas F de cargas de gás.

N_G : Número de arestas G de cargas de líquido.

n : Número de espécies reais.

n_r : Número de reações (= número de complexos).

N_V , N_L : Número de arestas V (vapor) e L (líquido), respectivamente.

N_W , N_U : Número de arestas W (vapor) e U (líquido), respectivamente.

N_Q : Número de arestas de cargas térmicas.

- Vetores de vazões (mol/s) e de calor (kW) das classes de arestas

$\underline{V}$: Arestas de vapor entre vértices (N_V x 1)

$\underline{L}$: Arestas de líquido entre vértices (N_L x 1)

$\underline{W}$: Arestas de saídas de vapor (N_W x 1)

$\underline{U}$: Arestas de saídas de líquido (N_U x 1)

$\underline{F}$: Arestas de cargas em fase vapor (N_F x 1)

$\underline{G}$: Arestas de cargas em fase líquida (N_G x 1)

$\underline{Q}$: Arestas de cargas térmicas (N_Q x 1)

- Matrizes de frações molares

$\underline{\underline{y}}$: matriz (n x N) de frações molares de *espécies reais* no vapor de vértices

$\underline{\underline{x}}$: matriz (n x N) de frações molares de *espécies reais* no líquido de vértices

$\underline{\underline{x_C}}$: matriz (n_r x N) de frações molares de *complexos* no líquido de vértices

$\underline{\underline{z_F}}$: matriz (n x N_F) de frações molares de *espécies reais* em cargas do tipo F

$\underline{\underline{z_G}}$: matriz (n x N_G) de frações molares de *espécies reais* em cargas do tipo G

$\underline{\underline{z_C}}$: matriz (n_r x N_G) de frações molares de *complexos* em cargas do tipo G

- Outras variáveis e propriedades de vértices

$\underline{T}$: Vetor (N x 1) de temperaturas (K) de vértices

$\underline{P}$: Vetor (N x 1) de pressões (bar) de vértices

$\underline{\overline{\mathrm{H}}_L}$, $\underline{\overline{\mathrm{H}}_V}$: Vetores (N x 1) de entalpias (kJ/mol) de fases líquida e vapor de vértices

$\underline{\underline{\hat{\phi}_L}}$, $\underline{\underline{\hat{\phi}_V}}$: Matrizes (n x N) de coeficientes de fugacidade em fases líquida e vapor de *espécies reais* em vértices

$\underline{\underline{\eta}}$: Matriz (n_r x N) de taxas de graus de avanço (mol/s) em vértices

$\underline{\underline{K}}$: Matriz (n_r x N) de Constantes de Equilíbrio em vértices – Estados de referência ***(g)*** para reagentes e ***(l)*** para complexos, Constantes calculadas via Eqs. (IV.49)

- Outras variáveis e propriedades

$\underline{T_F}$: Vetor (N_F x 1) de temperaturas (K) de cargas do tipo F

$\underline{P_F}$: Vetor (N_F x 1) de pressões (bar) de cargas do tipo F

$\underline{\overline{\mathrm{H}}_F}$: Vetor (N_F x 1) de entalpias molares (kJ/mol) de cargas do tipo F

$\underline{T_G}$: Vetor (N_G x 1) de temperaturas (K) de cargas do tipo G

$\underline{P_G}$: Vetor (N_G x 1) de pressões (bar) de cargas do tipo G

$\underline{\overline{\mathrm{H}}_G}$: Vetor (N_G x 1) de entalpias molares (kJ/mol) de cargas do tipo G

$\underline{\underline{H}}$, $\underline{\underline{H_C}}$: Matrizes estequiométricas de *espécies reais* (n x n_r) e *complexos* (n_r x n_r)

Como pode-se notar, procurou-se seguir um padrão matricial para a aplicação da modelagem em grafos orientados, onde espécies (*reais ou complexos*) são dispostos *Verticalmente*, enquanto vértices são dispostos *Horizontalmente*.

Para a descrição em grafos, as Matrizes de Incidência (vértices x arestas) desempenham um papel fundamental, conforme colocado adiante.

- Matrizes de incidência: vértices x arestas

São responsáveis pelo mapeamento entre vértices e arestas, indicando as arestas que estão relacionadas com cada vértice, incidindo sobre ele ou deixando-o. Atuam nas equações de balanço material e balanço de energia, selecionando nos vetores de arestas e nas matrizes de frações molares os efeitos relevantes em cada vértice. Há 3 tipos de matrizes de incidência para todas as classes de arestas, são elas:

(i) matriz de incidência comum ($\underline{\underline{M}}$)

(ii) matriz de incidência em entrada ($\underline{\underline{M}}^E$)

(iii) matriz de incidência em saída ($\underline{\underline{M}}^S$)

O conceito de formação dessas matrizes vem a seguir:

Tabela VI.2: Conceito de formação das matrizes de incidência

$M(i,j)$	
+1	Aresta ***j*** chega ao vértice ***i***
0	Aresta ***j*** não incide no vértice ***i***
-1	Aresta ***j*** deixa o vértice ***i***
$M^S(i,j)$	
+1	Aresta ***j*** deixa o vértice ***i***
0	Aresta ***j*** não deixa o vértice ***i***
$M^E(i,j)$	
+1	Aresta ***j*** chega ao vértice ***i***
0	Aresta ***j*** não chega ao vértice ***i***

As matrizes de incidência utilizadas são as seguintes:

$$\underline{\underline{M_L}} : (N \text{ x } N_L);\ \underline{\underline{M_L^S}} : (N \text{ x } N_L);\ \underline{\underline{M_L^E}} : (N \text{ x } N_L);$$

$$\underline{\underline{M_U}} : (N \text{ x } N_U);\ \underline{\underline{M_U^S}} : (N \text{ x } N_U);\ \underline{\underline{M_U^E}} : (N \text{ x } N_U);$$

$$\underline{\underline{M_G}} : (N \text{ x } N_G);\ \underline{\underline{M_G^S}} : (N \text{ x } N_G);\ \underline{\underline{M_G^E}} : (N \text{ x } N_G);$$

$$\underline{\underline{M_V}} : (N \text{ x } N_V);\ \underline{\underline{M_V^S}} : (N \text{ x } N_V);\ \underline{\underline{M_V^E}} : (N \text{ x } N_V);$$

$$\underline{\underline{M_W}} : (N \text{ x } N_W);\ \underline{\underline{M_W^S}} : (N \text{ x } N_W);\ \underline{\underline{M_W^E}} : (N \text{ x } N_W);$$

$$\underline{\underline{M_F}} : (N \text{ x } N_F);\ \underline{\underline{M_F^S}} : (N \text{ x } N_F);\ \underline{\underline{M_F^E}} : (N \text{ x } N_F).$$

$$\underline{\underline{M_Q}} : (N \text{ x } N_Q);\ \underline{\underline{M_Q^S}} : (N \text{ x } N_Q);\ \underline{\underline{M_Q^E}} : (N \text{ x } N_Q).$$

- Variáveis composicionais transformadas

Devido à alta não-linearidade das equações de equilíbrio químico, são empregadas transformações sobre variáveis composicionais para garantir fidelidade a domínios físicos (por exemplo, valores sempre positivos para frações molares). Assim são criadas variáveis (θ) no domínio ($-\infty, +\infty$) que obrigam frações molares a operar na faixa positiva de valores.

$\underline{\underline{\theta_y}}$: Matriz (n x N) relacionada à matriz $\underline{\underline{y}}$ através de:

$$\underline{\underline{\theta_y}} = \ln\left(\underline{\underline{y}}\right) \therefore \underline{\underline{y}} = \exp\left(\underline{\underline{\theta_y}}\right) \tag{VI.1}$$

$\underline{\underline{\theta_x}}$: Matriz (n x N) relacionada à matriz $\underline{\underline{x}}$ através de:

$$\underline{\underline{\theta_x}} = \ln\left(\underline{\underline{x}}\right) \therefore \underline{\underline{x}} = \exp\left(\underline{\underline{\theta_x}}\right) \tag{VI.2}$$

$\underline{\underline{\theta_C}}$: Matriz (n_r x N) relacionada à matriz $\underline{\underline{x_C}}$ através de:

$$\underline{\underline{\theta_C}} = \ln\left(\underline{\underline{x_C}}\right) \therefore \underline{\underline{x_C}} = \exp\left(\underline{\underline{\theta_C}}\right) \tag{VI.3}$$

- Diagonalizador

Define-se o operador $\underline{\underline{D}}$ como um "*diagonalizador*" de vetores. Opera sobre um vetor $\underline{vet}$ (n_{vet} x 1), encaixando-o na diagonal principal de uma matriz de elementos nulos de tamanho (n_{vet} x n_{vet}).

$$\underline{\underline{D}}\left(\underline{vet}\right) \equiv \underline{\underline{DIAG}}\left(\underline{vet}\right) \tag{VI.4}$$

VI.3 –Modelagem de Colunas Reativas em Multiconexão

São desenvolvidas as equações de conservação (BMR, BMC, BE), as de equilíbrio (ELV, EQ), as de normalização (SX, SY) e as de especificação do processo (EE). A natureza e propriedades das operações matriciais utilizadas foi detalhada por Passos (2002) e Passos e Medeiros (2001). Analogamente apresentam-se os balanços materiais/de energia deste trabalho, na forma matricial (resolvidos para todos os vértices em paralelo), empregando-se as matrizes de incidência definidas anteriormente. Na formulação aqui empregada admite-se que os vértices operam como estágios perfeitos (eficiência de 100%), isto é, em cada vértice aplicam-se todas as relações de equilíbrio cabíveis.

Balanços materiais de *espécies reais* em vértices (*n x N*) – BMR

$$\underline{\underline{x}}\,\underline{\underline{M_L^S}}\,\underline{\underline{D(L)}}\,\underline{\underline{M_L^t}} + \underline{\underline{x}}\,\underline{\underline{M_U^S}}\,\underline{\underline{D(U)}}\,\underline{\underline{M_U^t}} + \underline{\underline{z_G}}\,\underline{\underline{D(G)}}\,\underline{\underline{M_G^t}} + \underline{\underline{z_F}}\,\underline{\underline{D(F)}}\,\underline{\underline{M_F^t}} + \\ + \underline{\underline{y}}\,\underline{\underline{M_V^S}}\,\underline{\underline{D(V)}}\,\underline{\underline{M_V^t}} + \underline{\underline{y}}\,\underline{\underline{M_W^S}}\,\underline{\underline{D(W)}}\,\underline{\underline{M_W^t}} + \underline{\underline{H}}\,\underline{\underline{\eta}} = \underline{\underline{0}} \qquad \text{(VI.5)}$$

Balanços materiais de *complexos* em vértices (*nr x N*) – BMC

$$\underline{\underline{x_C}}\,\underline{\underline{M_L^S}}\,\underline{\underline{D(L)}}\,\underline{\underline{M_L^t}} + \underline{\underline{x_C}}\,\underline{\underline{M_U^S}}\,\underline{\underline{D(U)}}\,\underline{\underline{M_U^t}} + \underline{\underline{z_C}}\,\underline{\underline{D(G)}}\,\underline{\underline{M_G^t}} + \underline{\underline{H_C}}\,\underline{\underline{\eta}} = \underline{\underline{0}} \qquad \text{(VI.6)}$$

Equilíbrio líquido-vapor de *espécies reais* em vértices (*n x N*) – ELV

$$\ln \underline{\underline{\hat{f}^v}} = \ln \underline{\underline{\hat{f}^l}} \qquad \text{(VI.7)}$$

$$\underline{\underline{\hat{f}^v}} = \underline{\underline{\hat{\phi}^v}} \cdot * \underline{\underline{y}} \cdot * \left(\underline{\underline{1}} \cdot \underline{\underline{P^t}}\right) \qquad \text{(VI.8)}$$

$$\underline{\underline{\hat{f}^l}} = \underline{\underline{\hat{\phi}^l}} \cdot * \underline{\underline{x}} \cdot * \left(\underline{\underline{1}} \cdot \underline{\underline{P^t}}\right) \qquad \text{(VI.9)}$$

Substituindo-se (VI.8) e (VI.9) em (VI.7) e usando-se (VI.1) e (VI.2), obtém-se a forma final (VI.10). Coeficientes de fugacidade nas fases líquido e vapor foram calculados através da equação de estado SRK.

$$\ln \underline{\underline{\hat{\phi}_V}} + \underline{\underline{\theta_y}} - \ln \underline{\underline{\hat{\phi}_L}} - \underline{\underline{\theta_x}} = \underline{\underline{0}} \qquad \text{(VI.10)}$$

- Equilíbrio químico em vértices (*nr x N*) – EQ

Admitindo-se o estado de referência ***(g)*** para reagentes e estado de referência de líquido puro saturado ***(l)*** para os complexos formados, a expressão de equilíbrio para a reação de formação do complexo ***i*** é dada por (VI.11). Aplicando-se *logaritmos* nos dois membros e formatando-se matricialmente (para as n_r reações, em todos os *N* vértices), tem-se a forma (VI.12). A matriz (n_r x *N*) de Constantes de Equilíbrio é dada por (VI.13), seguindo a forma (IV.49). Os vetores (n_r x 1) de coeficientes $\underline{A}$, $\underline{B}$ e $\underline{C}$, foram estimados no Capítulo IV.

$$K_i = \frac{x_{C_i}}{\prod_j^n \left(\hat{\phi}_j^L \cdot x_j \cdot P\right)^{-H_{ji}}}, \text{ para i = 1.. } n_r \qquad \text{(VI.11)}$$

$$\underline{\underline{\theta_C}} - \ln \underline{\underline{K}} + \underline{\underline{H^t}} \ln \underline{\underline{\hat{\phi}_L}} + \underline{\underline{H^t}}\,\underline{\underline{\theta_x}} + \underline{\underline{H^t}} \ln\left(\underline{1} \cdot \underline{P^t}\right) = \underline{\underline{0}} \qquad \text{(VI.12)}$$

$$\ln \underline{\underline{K}} = \underline{\underline{A}}\,\underline{1^t} + \underline{\underline{B}}\left(1./\underline{T^t}\right) + \underline{\underline{C}} \ln\left(\underline{T^t}\right) \qquad \text{(VI.13)}$$

- Balanços de energia em vértices (1 x N) – BE

$$\begin{aligned}\underline{\overline{\mathrm{H}}_L^t}\,\underline{\underline{M_L^S}}\,\underline{\underline{D}}(\underline{L})\,\underline{\underline{M_L^t}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_L^t}\,\underline{\underline{M_U^S}}\,\underline{\underline{D}}(\underline{U})\,\underline{\underline{M_U^t}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_G^t}\,\underline{\underline{D}}(\underline{G})\,\underline{\underline{M_G^t}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_F^t}\,\underline{\underline{D}}(\underline{F})\,\underline{\underline{M_F^t}} + \\ + \underline{\overline{\mathrm{H}}_V^t}\,\underline{\underline{M_V^S}}\,\underline{\underline{D}}(\underline{V})\,\underline{\underline{M_V^t}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_V^t}\,\underline{\underline{M_W^S}}\,\underline{\underline{D}}(\underline{W})\,\underline{\underline{M_W^t}} + \underline{Q^t}\,\underline{\underline{M_Q^t}} = \underline{0^t}\end{aligned} \qquad \text{(VI.14)}$$

- Normalização das frações molares (2 x *N*) – SX, SY

$$\underline{1^t} \cdot \exp\left(\underline{\underline{\theta_C}}\right) + \underline{1^t} \cdot \exp\left(\underline{\underline{\theta_x}}\right) - \underline{1^t} = \underline{0^t} \qquad \text{(VI.15)}$$

$$\underline{1^t} \cdot \exp\left(\underline{\underline{\theta_y}}\right) - \underline{1^t} = \underline{0^t} \qquad \text{(VI.16)}$$

- Matrizes de transmissão de propriedades aditivas

Definem-se as matrizes $\underline{\underline{R}}$ em forma análoga ao procedimento reportado por Passos (2002) e Passos e Medeiros (2001). Essas matrizes possibilitam condensar ainda mais os balanços de massa e energia do processo. O elemento R_{ij} da matriz define o efeito de transmissão de propriedades do vértice ***i*** para o vértice ***j*** através da classe de aresta em questão. Estas matrizes são desenvolvidas nas equações seguintes.

$$\underline{\underline{R_L}} = \underline{\underline{M_L^S}} \cdot \underline{\underline{D}}(\underline{L}) \cdot \underline{\underline{M_L^t}} \quad , \quad \underline{\underline{R_U}} = \underline{\underline{M_U^S}} \cdot \underline{\underline{D}}(\underline{U}) \cdot \underline{\underline{M_U^t}} \qquad \text{(VI.17)}$$

$$\underline{\underline{R_G}} = \underline{\underline{D}}(\underline{G}) \cdot \underline{\underline{M_G^t}} \quad , \quad \underline{\underline{R_F}} = \underline{\underline{D}}(\underline{F}) \cdot \underline{\underline{M_F^t}} \qquad \text{(VI.18)}$$

$$\underline{\underline{R_V}} = \underline{\underline{M_V^S}} \cdot \underline{\underline{D}}(\underline{V}) \cdot \underline{\underline{M_V^t}} \quad , \quad \underline{\underline{R_W}} = \underline{\underline{M_W^S}} \cdot \underline{\underline{D}}(\underline{W}) \cdot \underline{\underline{M_W^t}} \qquad \text{(VI.19)}$$

$$\underline{\underline{R_Q}} = \underline{\underline{M_Q^t}} \qquad \text{(VI.20)}$$

- Graus de liberdade e equações de especificação do processo

O conjunto total de variáveis envolvidas na modelagem é dado por $\left(\underline{\underline{\theta_C}} \;,\; \underline{\underline{\theta_x}} \;,\; \underline{\underline{\theta_y}} \;,\; \underline{\underline{\eta}} \;,\; \underline{T} \;,\; \underline{L} \;,\; \underline{V} \;,\; \underline{Q}\right)$, composto por um total de $(2nN + N + 2n_rN + N_L + N_V + N_Q)$ variáveis. O número total de equações, por sua vez, é dado por nN (BMR) + n_rN (BMC) + nN (ELV) + n_rN (EQ) + N (BE) + N (SX) + N (SY). O número de graus de liberdade do problema corresponde ao total de variáveis subtraído do total de equações, sendo dado pela Eq. (VI.21). Portanto, devem-se especificar $(N_L + N_V + N_Q - 2 \cdot N)$ variáveis do processo, através de um grupo de equações de especificações (EE) de tamanho ($N_L + N_V + N_Q - 2 \cdot N$ x 1). As equações EE são colocadas em formato matricial (Eq. (VI.22)) mediante matrizes de seleção $\underline{\underline{E_V}}$ ($N_L + N_V + N_Q - 2N$ x N_V), $\underline{\underline{E_L}}$ ($N_L + N_V + N_Q - 2N$ x N_L), $\underline{\underline{E_Q}}$ ($N_L + N_V + N_Q - 2N$ x N_Q). Estas matrizes operam, respectivamente, sobre vetores $\underline{V}$, $\underline{L}$, $\underline{Q}$ selecionando os termos devidos para especificar por possuírem valor 1 nas posições referentes às especificações ativas e valor nulo nas demais posições. Em (VI.22) $\underline{\gamma}$ é vetor ($N_L + N_V + N_Q - 2N$ x 1) com valores atribuídos às especificações.

$$GL = \left(2 \cdot n \cdot N + N + 2 \cdot n_r \cdot N + N_L + N_V + N_Q\right) - \left(2 \cdot n \cdot N + 2 \cdot n_r \cdot N + 3 \cdot N\right) = \\ = N_L + N_V + N_Q - 2 \cdot N \qquad \text{(VI.21)}$$

$$\underline{\underline{E_V}}\,\underline{V} + \underline{\underline{E_L}}\,\underline{L} + \underline{\underline{E_Q}}\,\underline{Q} = \underline{\gamma} \qquad \text{(VI.22)}$$

- Consolidação de equações do processo

Aplicando-se as matrizes de transmissão e incluindo-se as equações de especificação (EE), reescreve-se o sistema final de equações do processo nas Eqs. (VI.23) a (VI.30).

$$\underline{\underline{x}}\,\underline{\underline{R_L}} + \underline{\underline{x}}\,\underline{\underline{R_U}} + \underline{\underline{z_G}}\,\underline{\underline{R_G}} + \underline{\underline{z_F}}\,\underline{\underline{R_F}} + \underline{\underline{y}}\,\underline{\underline{R_V}} + \underline{\underline{y}}\,\underline{\underline{R_W}} + \underline{\underline{H}}\,\underline{\eta} = \underline{0} \qquad \text{(BMR)(VI.23)}$$

$$\underline{\underline{x_C}}\,\underline{\underline{R_L}} + \underline{\underline{x_C}}\,\underline{\underline{R_U}} + \underline{\underline{z_C}}\,\underline{\underline{R_G}} + \underline{\underline{H_C}}\,\underline{\eta} = \underline{0} \qquad \text{(BMC)(VI.24)}$$

$$\underline{\overline{\mathrm{H}}_L}^t \underline{\underline{R_L}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_L}^t \underline{\underline{R_U}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_G}^t \underline{\underline{R_G}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_F}^t \underline{\underline{R_F}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_V}^t \underline{\underline{R_V}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_V}^t \underline{\underline{R_W}} + \underline{Q}^t \underline{\underline{R_Q}} = \underline{0}^t \qquad \text{(BE)(VI.25)}$$

$$\underline{\underline{E_V}}\,\underline{V} + \underline{\underline{E_L}}\,\underline{L} + \underline{\underline{E_Q}}\,\underline{Q} - \underline{\gamma} = \underline{0} \qquad \text{(EE)(VI.26)}$$

$$\underline{1}^t \exp\left(\underline{\underline{\theta_C}}\right) + \underline{1}^t \exp\left(\underline{\underline{\theta_x}}\right) - \underline{1}^t = \underline{0}^t \qquad \text{(SX)(VI.27)}$$

$$\underline{1}^t \exp\left(\underline{\underline{\theta_y}}\right) - \underline{1}^t = \underline{0}^t \qquad \text{(SY)(VI.28)}$$

$$\ln \underline{\underline{\hat{\phi}_V}} + \underline{\underline{\theta_y}} - \ln \underline{\underline{\hat{\phi}_L}} - \underline{\underline{\theta_x}} = \underline{\underline{0}} \qquad \text{(ELV)(VI.29)}$$

$$\underline{\underline{\theta_C}} - \ln \underline{\underline{K}} + \underline{\underline{H}}^t \cdot \ln \underline{\underline{\hat{\phi}_L}} + \underline{\underline{H}}^t \cdot \underline{\underline{\theta_x}} + \underline{\underline{H}}^t \cdot \ln\left(\underline{1}\underline{P}^t\right) = \underline{\underline{0}} \qquad \text{(EQ) (VI.30)}$$

Representando $\underline{R_j}$ a coluna j de $\underline{\underline{R}}$, associam-se estas equações ao vértice ***j*** via:

$$\underline{BMR_j} = \underline{\underline{x}}\,\underline{\underline{R_{L\,j}}} + \underline{\underline{x}}\,\underline{\underline{R_{U\,j}}} + \underline{\underline{z_G}}\,\underline{\underline{R_{G\,j}}} + \underline{\underline{z_F}}\,\underline{\underline{R_{F\,j}}} + \underline{\underline{y}}\,\underline{\underline{R_{V\,j}}} + \underline{\underline{y}}\,\underline{\underline{R_{W\,j}}} + \underline{\underline{H}}\,\underline{\underline{\eta_j}} = \underline{0} \qquad \text{(VI.31)}$$

$$\underline{BMC_j} = \underline{\underline{x_C}}\,\underline{\underline{R_{L\,j}}} + \underline{\underline{x_C}}\,\underline{\underline{R_{U\,j}}} + \underline{\underline{z_C}}\,\underline{\underline{R_{G\,j}}} + \underline{\underline{H_C}}\,\underline{\underline{\eta_j}} = \underline{0} \qquad \text{(VI.32)}$$

$$BE_j = \underline{\overline{\mathrm{H}}_L}^t \underline{\underline{R_{L\,j}}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_L}^t \underline{\underline{R_{U\,j}}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_G}^t \underline{\underline{R_{G\,j}}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_F}^t \underline{\underline{R_{F\,j}}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_V}^t \underline{\underline{R_{V\,j}}} + \underline{\overline{\mathrm{H}}_V}^t \underline{\underline{R_{W\,j}}} + \underline{Q}^t \underline{\underline{R_{Q\,j}}} = 0 \qquad \text{(VI.33)}$$

$$S_{yj} = \exp\left(\underline{\underline{\theta_{yj}}}\right)^t \underline{1} - 1 = 0 \qquad \text{(VI.34)}$$

$$S_{xj} = \exp\left(\underline{\underline{\theta_{Cj}}}\right)^t \cdot \underline{1} + \exp\left(\underline{\underline{\theta_{xj}}}\right)^t \cdot \underline{1} - 1 = 0 \qquad \text{(VI.35)}$$

$$\underline{ELV_j} = \ln \underline{\underline{\hat{\phi}_{Vj}}} + \underline{\underline{\theta_{yj}}} - \ln \underline{\underline{\hat{\phi}_{Lj}}} - \underline{\underline{\theta_{xj}}} = \underline{\underline{0}} \qquad \text{(VI.36)}$$

$$\underline{EQ_j} = \underline{\underline{\theta_{Cj}}} - \ln \underline{\underline{K_j}} + \underline{\underline{H}}^t \ln \underline{\underline{\hat{\phi}_{Lj}}} + \underline{\underline{H}}^t \underline{\underline{\theta_{xj}}} + \underline{\underline{H}}^t \cdot \ln\left(P_j \underline{1}\right) = \underline{\underline{0}} \qquad \text{(VI.37)}$$

$$\underline{EE} = \underline{\underline{E_V}}\,\underline{V} + \underline{\underline{E_L}}\,\underline{L} + \underline{\underline{E_Q}}\,\underline{Q} - \underline{\gamma} = \underline{0} \qquad \text{(VI.38)}$$

- Variáveis e equações essenciais aos vértices e de conectividade

As variáveis são classificadas como *essenciais aos vértices* e variáveis de *conectividade*, Eqs. (VI.39) e (VI.40). As essenciais são agrupadas por vértice ***i*** ($i = 1..N$) no vetor $\underline{Z_i}$, de tamanho ($2 \cdot n + 2 \cdot n_r + 1$ x 1). As de conectividade são agrupadas no vetor $\underline{\Psi}$, de tamanho ($N_V + N_L + N_Q$ x 1).

As equações, por sua vez, são classificadas em *essenciais aos vértices* e equações *residuais* (eq. VI.41 e VI.42). As essenciais são agrupadas por vértice ***j*** ($j = 1..N$), no vetor $\underline{\Gamma_j}$, de tamanho ($2 \cdot n + 2 \cdot n_r + 1$ x 1). As residuais são agrupadas no vetor $\underline{E}$, de tamanho ($N_V + N_L + N_Q$ x 1).

$$\underline{Z_i} = \begin{bmatrix} \underline{\theta_{Ci}} \\ \underline{\theta_{xi}} \\ \underline{\theta_{yi}} \\ \underline{\eta_i} \\ \underline{T_i} \end{bmatrix} \quad , \qquad \text{variáveis essenciais ao vértice } \boldsymbol{i},\ i = 1..N \tag{VI.39}$$

$$\underline{\Psi} = \begin{bmatrix} \underline{L} \\ \underline{V} \\ \underline{Q} \end{bmatrix} \quad , \qquad \text{variáveis de conectividade} \tag{VI.40}$$

$$\underline{\Gamma_j} = \begin{bmatrix} \underline{BMC_j} \\ \underline{BMR_j} \\ \underline{ELV_j} \\ \underline{EQ_j} \\ \underline{BE_j} \end{bmatrix}, \qquad \text{equações essenciais ao vértice } \boldsymbol{j},\ j = 1..N \tag{VI.41}$$

$$\underline{E} = \begin{bmatrix} \underline{S_x} \\ \underline{S_y} \\ \underline{EE} \end{bmatrix} \quad , \qquad \text{equações residuais} \tag{VI.42}$$

- Equações do processo sob forma indiciada

O conjunto de equações pode ser colocado em forma indiciada como a seguir. É simples verificar-se que o número de variáveis a obter é igual ao número de equações disponíveis.

$$\underline{\Gamma}_j\left(\underline{Z}_1,\cdots,\underline{Z}_N,\underline{\Psi}\right)=\underline{0} \qquad , \qquad j=1..N \tag{VI.43}$$

$$\underline{E}\left(\underline{Z}_1,\cdots,\underline{Z}_N,\underline{\Psi}\right)=\underline{0} \tag{VI.44}$$

Procedimento Newton-Raphson de resolução numérica

A resolução numérica de (VI.43) e (VI.44) foi implementada de acordo com algoritmo Newton-Raphson empregando-se a forma recursiva dada pelas Eqs. (VI.45) e (VI.46). Nestas equações $\underline{\Phi}^{(k)}$ é o vetor de direção de busca da iteração k, obtido pela tradicional Eq. (VI.46) que opera a inversão da Grande Matriz Jacobiana do processo, $\underline{\underline{J}}$, calculada no ponto base $\left[\underline{Z}_1;\underline{Z}_2;...;\underline{Z}_N;\underline{\Psi}\right]^{(k)}$ da iteração k. A implementação numérica deste algoritmo foi feita em Matlab R12, consistindo das seguintes etapas principais:

- Entrada de parâmetros do processo (distribuição de pressões, número de vértices, número de arestas de cada classe, conectividade de arestas e vértices, cargas e vazões de produtos) e valores de especificações (vetor $\underline{\chi}$).
- Estimativa inicial via composição de cargas com interpolações para perfis *y* no vapor; graus de avanço de reações químicas pela carga de absorção/esgotamento esperada; perfis *x* e x_C pela resolução (linear) das equações BMR e BMC; vazões via especificações e relações McCabe-Thiele; balanços de energia resolvidos via Newton-Raphson para gerar perfil *T* (método "Sum-of-Rates" para absorvedoras).
- Iteração recursiva via (VI.45) e (VI.46) sobre o vetor de variáveis, avaliando-se propriedades termodinâmicas, resíduos de equações e Grande Jacobiana em cada iteração. Na correção de variáveis aplicam-se reduzidos fatores de amortecimento (*t*) exceto se em convergência.
- Terminação quando $\left\|\underline{\Phi}^{(k)}\right\| \le \textit{Tolerância}$.
- Geração gráfica da solução obtida através dos perfis composicionais, temperaturas, graus de avanço, vazões de arestas *L* e *V*, e valores de arestas *Q*

$$\left[\underline{Z}_1;\underline{Z}_2;...;\underline{Z}_N;\underline{\Psi}\right]^{(k+1)}=\left[\underline{Z}_1;\underline{Z}_2;...;\underline{Z}_N;\underline{\Psi}\right]^{(k)}+t\cdot\underline{\Phi}^{(k)} \qquad , \qquad t\in[0,1] \tag{VI.45}$$

$$\underline{\Phi}^{(k)}=-\underline{\underline{J}}^{-1}\cdot\left[\underline{\Gamma}_1;\underline{\Gamma}_2;...;\underline{\Gamma}_N;\underline{E}\right]^{(k)} \tag{VI.46}$$

Grande Matriz Jacobiana do processo

A Grande Jacobiana $\underline{\underline{J}}$ é apresentada na Figura VI.2, onde a linha superior apresenta a lista horizontal de variáveis para diferenciação ($\underline{Z_1}^t\ \underline{Z_2}^t \cdots \underline{Z_N}^t\ \underline{\Psi}^t$) e a coluna à esquerda apresenta a lista vertical de equações a diferenciar ($\underline{\Gamma_1}^t\ \underline{\Gamma_2}^t \cdots \underline{\Gamma_N}^t\ \underline{E}^t$). Trata-se de uma grande matriz esparsa, estruturada em blocos, alguns deles densos, alguns dos quais são quadrados e outros retangulares. Esta matriz possui alto grau de esparsividade. Seus blocos constituintes enquadram-se entre os 4 tipos explicitados nas Eqs. (VI.47), (VI.48), (VI.49), e (VI.50) de acordo com o subgrupo de *equações* cujo gradiente está sendo gerado e para qual subgrupo de *variáveis* esta diferenciação ocorre. Estes blocos são detalhados, por sua vez, nas Figuras VI.3, VI.4, VI.5 e VI.6. Por razões óbvias, a Grande Jacobiana é estocada internamente apenas pelos seus blocos não nulos via gerenciamento de ponteiros e alocação dinâmica de memória. A Figura VII.47 apresenta a distribuição (esqueleto) de blocos não nulos na Grande Jacobiana do Caso de Estudo II, exemplificado no Cap. VII. A Figura VII.48 apresenta, também para este exemplo, os esqueletos não nulos dos 3 tipos de blocos diagonais: diagonal principal, diagonal inferior e diagonal superior, Eq. (VI.47); e os demais 3 tipos não diagonais: blocos da banda horizontal, Eq. (VI.48); blocos da banda vertical, Eq. (VI.49); e bloco de intersecção de bandas, Eq. (VI.50).

$$\underline{\underline{J}}_{\Gamma_j Z_i} = \left(\underline{\nabla}_{Z_i} \underline{\Gamma}_j^t\right)^t \quad , \text{(Gradiente de } \underline{\Gamma}_j \textit{ com } \underline{Z}_i\text{)} \tag{VI.47}$$

$$\underline{\underline{J}}_{EZ_i} = \left(\underline{\nabla}_{Z_i} \underline{E}^t\right)^t \quad , \text{(Gradiente de } \underline{E} \textit{ com } \underline{Z}_i\text{)} \tag{VI.48}$$

$$\underline{\underline{J}}_{\Gamma_j \Psi} = \left(\underline{\nabla}_{\Psi} \underline{\Gamma}_j^t\right)^t \quad , \text{(Gradiente de } \underline{\Gamma}_j \textit{ com } \underline{\Psi}\text{)} \tag{VI.49}$$

$$\underline{\underline{J}}_{E\Psi} = \left(\underline{\nabla}_{\Psi} \underline{E}^t\right)^t \quad , \text{(Gradiente de } \underline{E} \textit{ com } \underline{\Psi}\text{)} \tag{VI.50}$$

Procedimento de inversão numérica da Grande Jacobiana

A Grande Jacobiana não pode ser invertida por processos tradicionais. Mesmo tradicionais estratégias numéricas de inversão de matrizes esparsas não devem ser usadas cegamente. Há, isto sim, que se lançar mão do padrão rarefeito em blocos desta

matriz para otimizar o processo de inversão. Para isto foi desenvolvido um processador numérico para inversões de grandes sistemas lineares com padrão esparso em blocos densos, apropriado para a execução algébrica em (VI.46). Este processador é uma rotina MATLAB^{TM} para sistemas algébricos bloco-esparsos, desenvolvida no laboratório H2CIN-SDVDUTOS da Escola de Química da UFRJ (Medeiros, 1998).

	$\underline{Z_1^t}$	$\underline{Z_2^t}$	…	$\underline{Z_i^t}$	…	$\underline{Z_N^t}$	$\underline{L^t}$	$\underline{V^t}$	$\underline{Q^t}$
$\underline{\Gamma_1}$	$\underline{\underline{J_{\Gamma_1 Z_1}}}$	$\underline{\underline{J_{\Gamma_1 Z_2}}}$	…	$\underline{\underline{J_{\Gamma_1 Z_i}}}$	…	$\underline{\underline{J_{\Gamma_1 Z_N}}}$	$\underline{\underline{J_{\Gamma_1 \Psi}}}$		
$\underline{\Gamma_2}$	$\underline{\underline{J_{\Gamma_2 Z_1}}}$	$\underline{\underline{J_{\Gamma_2 Z_2}}}$	…	$\underline{\underline{J_{\Gamma_2 Z_i}}}$	…	$\underline{\underline{J_{\Gamma_2 Z_N}}}$	$\underline{\underline{J_{\Gamma_2 \Psi}}}$		
⋮	⋮	⋮	⋱	⋮	⋰	⋮	⋮		
$\underline{\Gamma_j}$	$\underline{\underline{J_{\Gamma_j Z_1}}}$	$\underline{\underline{J_{\Gamma_j Z_2}}}$	…	$\underline{\underline{J_{\Gamma_j Z_i}}} = \left(\underline{\nabla}_{Z_i} \underline{\Gamma_j^t}\right)^t$ ($2\cdot n + 2\cdot n_r + 1$ x $2\cdot n + 2\cdot n_r + 1$)	…	$\underline{\underline{J_{\Gamma_j Z_N}}}$	$\underline{\underline{J_{\Gamma_j \Psi}}} = \left(\underline{\nabla}_{\Psi} \underline{\Gamma_j^t}\right)^t$ ($2\cdot n + 2\cdot n_r + 1$ x $N_V + N_L + N_Q$)		
⋮	⋮	⋮	⋰	⋮	⋱	⋮	⋮		
$\underline{\Gamma_N}$	$\underline{\underline{J_{\Gamma_N Z_1}}}$	$\underline{\underline{J_{\Gamma_N Z_2}}}$	…	$\underline{\underline{J_{\Gamma_N Z_i}}}$	…	$\underline{\underline{J_{\Gamma_N Z_N}}}$	$\underline{\underline{J_{\Gamma_N \Psi}}}$		
$\underline{S_x}$ $\underline{S_y}$ $\underline{EE}$	$\underline{\underline{J_{E\ Z_1}}}$	$\underline{\underline{J_{E\ Z_2}}}$	…	$\underline{\underline{J_{E\ Z_i}}} = \left(\underline{\nabla}_{Z_i} \underline{E^t}\right)^t$ ($N_V + N_L + N_Q$ x $2\cdot n + 2\cdot n_r + 1$)	…	$\underline{\underline{J_{E\ Z_N}}}$	$\underline{\underline{J_{E\ \Psi}}} = \left(\underline{\nabla}_{\Psi} \underline{E^t}\right)^t$ ($N_V + N_L + N_Q$ x $N_V + N_L + N_Q$)		

Figura VI.2: Grande Matriz Jacobiana do Processo $\underline{\underline{J}}$

	$\underline{\theta}^t_{Ci}$	$\underline{\theta}^t_{xi}$	$\underline{\theta}^t_{yi}$	$\underline{\eta}^t_i$	T_i
BMC$_j$	$\left(R_{Lij}+R_{Uij}\right)\underline{\underline{D}}\left(\underline{x}_{Ci}\right)$	$\begin{bmatrix}0 & \cdots & 0\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & \cdots & 0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0 & \cdots & 0\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & \cdots & 0\end{bmatrix}$	$\underline{\underline{H}}_C \cdot \delta_{ij}$	$\begin{bmatrix}0 & \cdots & 0\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & \cdots & 0\end{bmatrix}$
BM$_j$	$\begin{bmatrix}0 & \cdots & 0\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & \cdots & 0\end{bmatrix}$	$\left(R_{Lij}+R_{Uij}\right)\underline{\underline{D}}\left(\underline{x}_i\right)$	$\left(R_{Vij}+R_{Wij}\right)\underline{\underline{D}}\left(\underline{y}_i\right)$	$\underline{\underline{H}} \cdot \delta_{ij}$	$\begin{bmatrix}0 & \cdots & 0\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & \cdots & 0\end{bmatrix}$
ELV$_j$	$-\delta_{ij}\left(\underline{\nabla}_{x_C}\ln\underline{\hat{\phi}}^t_{Lj}\right)\underline{\underline{D}}\left(\underline{x}_{Ci}\right)$	$-\delta_{ij}\cdot\left[\underline{\underline{I}}+\left(\underline{\nabla}_x\ln\underline{\hat{\phi}}^t_{Lj}\right)\underline{\underline{D}}\left(\underline{x}_i\right)\right]$	$\delta_{ij}\cdot$ $\left[\underline{\underline{I}}+\left(\underline{\nabla}_y\ln\underline{\hat{\phi}}^t_{Vj}\right)\underline{\underline{D}}\left(\underline{y}_i\right)\right]$	$\begin{bmatrix}0 & \cdots & 0\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & \cdots & 0\end{bmatrix}$	$\delta_{ij}\cdot\left(\nabla_T\ln\underline{\hat{\phi}}_{Vj}-\nabla_T\ln\underline{\hat{\phi}}_{Lj}\right)$
EQ$_j$	$\delta_{ij}\cdot$ $\left[\underline{\underline{I}}+\underline{\underline{H}}^t\left(\underline{\nabla}_{x_C}\ln\underline{\hat{\phi}}^t_{Lj}\right)\underline{\underline{D}}\left(\underline{x}_{Ci}\right)\right]$	$\delta_{ij}\underline{\underline{H}}^t\cdot$ $\left[\underline{\underline{I}}+\left(\underline{\nabla}_x\ln\underline{\hat{\phi}}^t_{Lj}\right)\underline{\underline{D}}\left(\underline{x}_i\right)\right]$	$\begin{bmatrix}0 & \cdots & 0\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & \cdots & 0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0 & \cdots & 0\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & \cdots & 0\end{bmatrix}$	$-\delta_{ij}\cdot$ $\left(\nabla_T\ln\underline{K}_j-\underline{\underline{H}}^t\nabla_T\ln\underline{\hat{\phi}}_{Lj}\right)$
BE$_j$	$\left(R_{Lij}+R_{Uij}\right)\left(\underline{\nabla}^t_{x_C}\overline{\mathrm{H}}_{Lj}\right)\underline{\underline{D}}\left(\underline{x}_{Ci}\right)$	$\left(R_{Lij}+R_{Uij}\right)\left(\underline{\nabla}^t_x\overline{\mathrm{H}}_{Lj}\right)\underline{\underline{D}}\left(\underline{x}_i\right)$	$\left(R_{Vij}+R_{Wij}\right)\cdot$ $\left(\underline{\nabla}^t_y\overline{\mathrm{H}}_{Vj}\right)\underline{\underline{D}}\left(\underline{y}_i\right)$	$\begin{bmatrix}0 & \cdots & 0\\ \vdots & \ddots & \vdots\\ 0 & \cdots & 0\end{bmatrix}$	$\left(R_{Lij}+R_{Uij}\right)\overline{C}_{PLi}$ $+\left(R_{Vij}+R_{Wij}\right)\overline{C}_{PVi}$

Figura VI.3: Bloco $\underline{\underline{J}}_{\Gamma_j Z_i}=\left(\underline{\nabla}_{Z_i}\underline{\Gamma}^t_j\right)^t$ da Grande Matriz Jacobiana $\underline{\underline{J}}$

	$\underline{\theta_{Ci}^t}$	$\underline{\theta_{xi}^t}$	$\underline{\theta_{yi}^t}$	$\underline{\eta_i^t}$	T_i
$\underline{S_x}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$ $\underline{x_{Ci}^t}$ $\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$ $\underline{x_i^t}$ $\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$
$\underline{S_y}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$ $\underline{y_i^t}$ $\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$
$\underline{EE}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$

Figura VI.4: Bloco $\underline{\underline{J}}_{E\,Z_i} = \left(\underline{\nabla}_{Z_i}\,\underline{E^t}\right)^t$ da Grande Matriz Jacobiana $\underline{\underline{J}}$

	$\underline{L^t}$	$\underline{V^t}$	$\underline{Q^t}$
BMC_j	$\underline{\underline{x_C}}\,\underline{\underline{M_L^S}}\,\underline{\underline{D}}\left(\underline{M_L(j,:)}\right)$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$
BM_j	$\underline{\underline{x}}\,\underline{\underline{M_L^S}}\,\underline{\underline{D}}\left(\underline{M_L(j,:)}\right)$	$\underline{\underline{y}}\,\underline{\underline{M_V^S}}\,\underline{\underline{D}}\left(\underline{M_V(j,:)}\right)$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$
ELV_j	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$
EQ_j	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$
BE_j	$\underline{\overline{\mathrm{H}}_L^t}\,\underline{\underline{M_L^S}}\,\underline{\underline{D}}\left(\underline{M_L(j,:)}\right)$	$\underline{\overline{\mathrm{H}}_V^t}\,\underline{\underline{M_V^S}}\,\underline{\underline{D}}\left(\underline{M_V(j,:)}\right)$	$\underline{M_Q(j,:)}$

Figura VI.5: Bloco $\underline{\underline{J_{\Gamma_j \Psi}}} = \left(\underline{\nabla}_\Psi \underline{\Gamma_j^t}\right)^t$ da Grande Matriz Jacobiana $\underline{\underline{J}}$

	$\underline{L^t}$	$\underline{V^t}$	$\underline{Q^t}$
$\underline{S_x}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$
$\underline{S_y}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 \end{bmatrix}$
$\underline{EE}$	$\underline{\underline{E_L}}$	$\underline{\underline{E_V}}$	$\underline{\underline{E_Q}}$

Figura VI.6: Bloco $\underline{\underline{J_{E\Psi}}} = \left(\underline{\nabla}_\Psi \underline{E^t}\right)^t$ da Grande Matriz Jacobiana $\underline{\underline{J}}$

VII – Resultados da Modelagem de Processos Multiconectados de Absorção Reativa

VII.1 – Conjuntos de Constantes de Equilíbrio de Absorção

Os resultados de parâmetros do modelo de absorção proposto (constantes de equilíbrio de formação de complexos), apresentados no Capítulo IV, referem-se ao modelo de absorção com 2 gases ácidos [CO_2, H_2S] e 4 aminas [MEA, MDEA, DEA, AMP], calibrado a partir de experimentos do BDAb Expandido. A codificação ***R2010 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA,DEA,AMP]*** será empregada doravante para fazer referência a estes resultados, obtidos nesta Tese de Doutorado.

Em trabalho anterior de Dissertação de Mestrado (Barbosa, 2004), o modelo de absorção proposto contemplou 2 gases ácidos [CO_2, H_2S] e 2 aminas [MEA, MDEA], tendo sido calibrado a partir de seleção de 63 experimentos do BDAb original, conforme descrito no Capítulo III. A codificação ***R2004 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA]*** será empregada para fazer referência aos resultados obtidos neste contexto. Este mesmo modelo, com 2 gases ácidos [CO_2, H_2S] e 2 aminas [MEA, MDEA], foi posteriormente recalibrado (2009), empregando-se um número maior de experimentos do BDAb original (547 experimentos). A codificação ***R2009 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA]*** será empregada para referenciar os resultados de 2009, que foram publicados em Barbosa (2010).

A Figura VII.1 apresenta os conjuntos R2004, R2009 e R2010 de parâmetros estimados para constantes de equilíbrio de absorção, segundo eq. IV.49. As Figuras VII.2, VII.3 e VII.4 apresentam os comportamentos de variação das constantes com a temperatura, para os 3 conjuntos de resultados. Cabe ressaltar que os resultados aqui apresentados correspondem à adoção do estado de referência ***(g)*** para reagentes e ***(l)*** para complexos.

Conjunto : R2004 [CO2,H2S]X[MEA,MDEA] [ln(Ki) = Ai + Bi/T + Ci*ln(T), T(K)]

Reações	Ai	Bi	Ci
CO2+H2O+MEA = CO2H2OMEA	-107.23428	17851.45982	9.46719
CO2+H2O+MDEA = CO2H2OMDEA	-1845.8303	110627.8256	261.8638
H2S+H2O+MEA = H2SH2OMEA	781.98437	-27382.82993	-119.8375
H2S+H2O+MDEA = H2SH2OMDEA	-158.33314	25145.05049	15.75288

Conjunto : R2009 [CO2,H2S]X[MEA,MDEA] [ln(Ki) = Ai + Bi/T + Ci*ln(T), T(K)]

Reações	Ai	Bi	Ci
CO2+H2O+MEA = CO2H2OMEA	-800.33181	51085	112.1179
CO2+H2O+MDEA = CO2H2OMDEA	-857.69525	63723.5039	116.208
H2S+H2O+MEA = H2SH2OMEA	-779.34608	52941.5953	107.6803
H2S+H2O+MDEA = H2SH2OMDEA	-1511.9974	93647.3634	213.4479

Conjunto : R2010 [CO2,H2S]X[MEA,MDEA,DEA,AMP] [ln(Ki) = Ai + Bi/T + Ci*ln(T), T(K)]

Reações	Ai	Bi	Ci
CO2+H2O+MEA = CO2H2OMEA	-1509.3931	89292.69113	214.0611
CO2+H2O+MDEA = CO2H2OMDEA	1299.3303	-46486.91749	-197.8478
CO2+H2O+DEA = CO2H2ODEA	2078.1635	-83670.88561	-312.2289
CO2+H2O+AMP = CO2H2OAMP	-1705.5047	96122.67963	244.8959
H2S+H2O+MEA = H2SH2OMEA	778.94375	-25531.19671	-120.0462
H2S+H2O+MDEA = H2SH2OMDEA	2716.3897	-118650.7769	-404.0589
H2S+H2O+DEA = H2SH2ODEA	1319.4148	-41966.71816	-202.7573
H2S+H2O+AMP = H2SH2OAMP	-959.26726	55157.96073	137.1999

Figura VII.1: Conjuntos R2004, R2009 e R2010 de Parâmetros Estimados para Constantes de Equilíbrio de Absorção de CO_2 e H_2S em Aminas Aquosas.

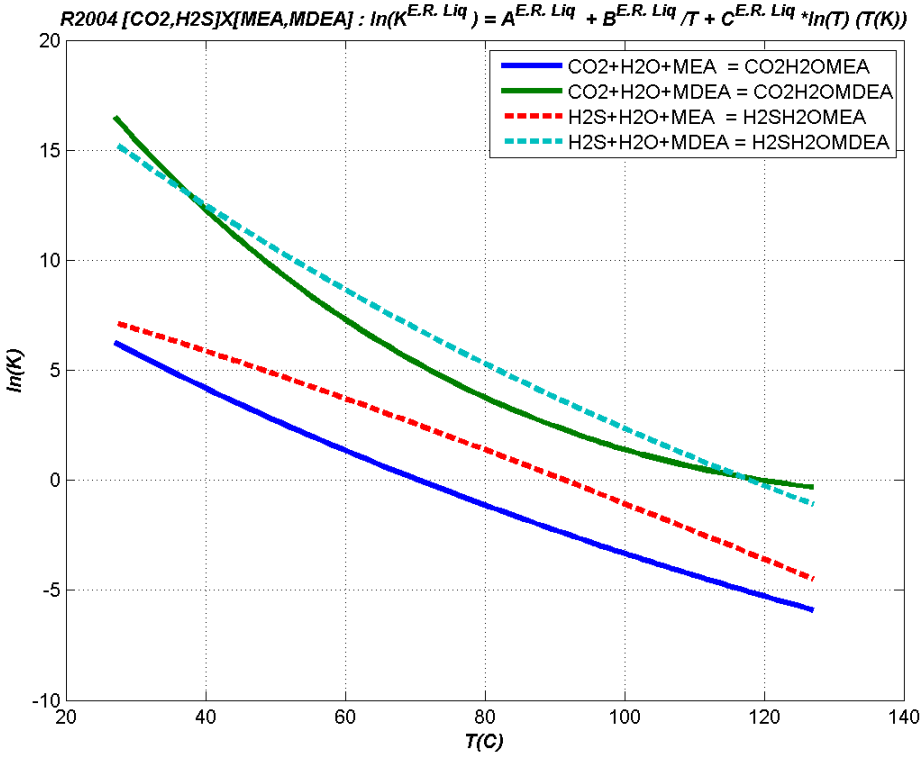


Figura VII.2: Perfis *ln(K) vs T* do Conjunto R2004 [CO2,H2S]X[MEA,MDEA].

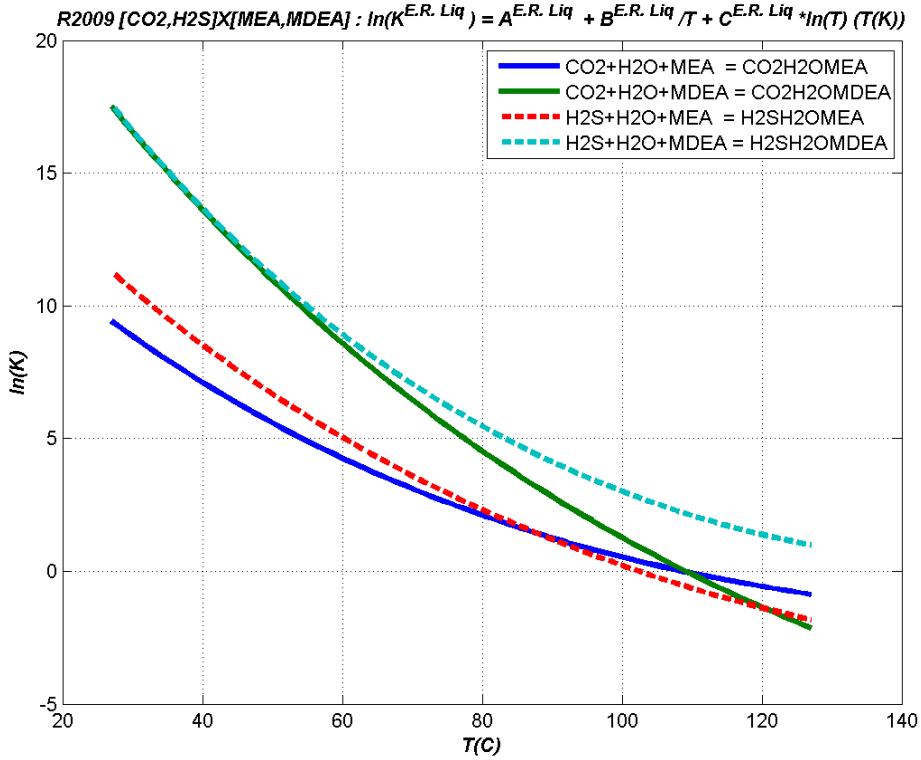


Figura VII.3: Perfis *ln(K) vs T* do Conjunto R2009 [CO2,H2S]X[MEA,MDEA].

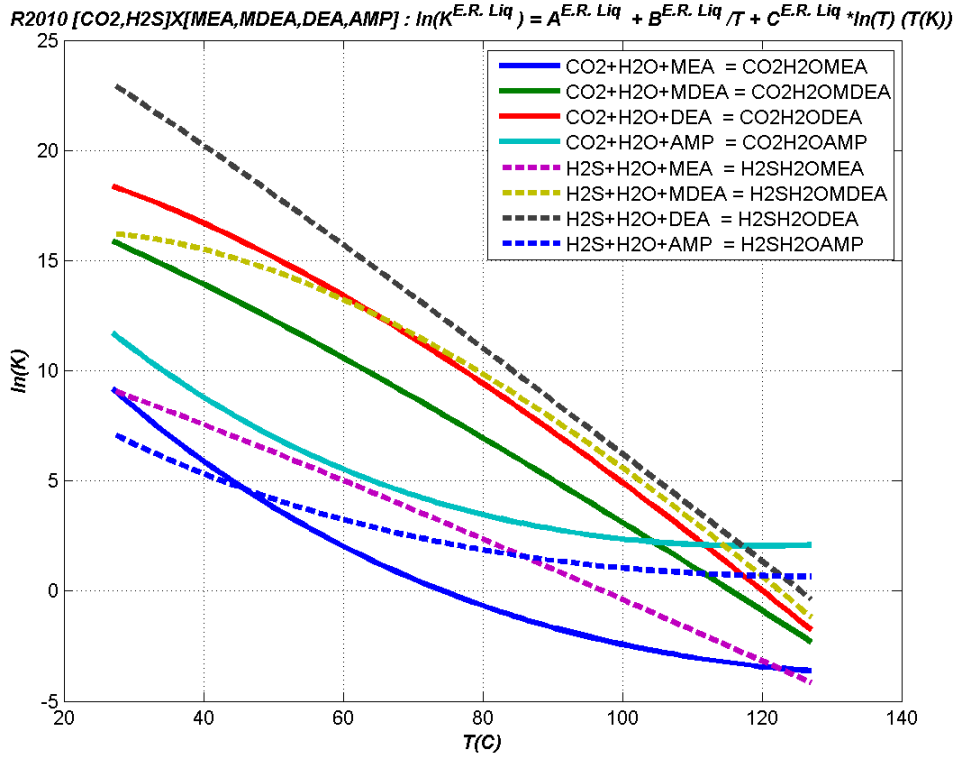


Figura VII.4: Perfis *ln(K) vs T* do Conjunto R2010 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA,DEA,AMP].

VII.2 – Estudos de Caso: Modelagem de Absorção Reativa

Dois processos, originalmente descritos no trabalho de Dissertação de Mestrado (Barbosa, 2004), foram simulados de acordo com a metodologia apresentada no Capítulo VI, através do software SCA, Simulador de Colunas de Aminas, desenvolvido pelo Laboratório H2CIN e atualmente empregado pela PETROBRAS. A proposição das duas configurações visou a explorar limites operacionais, permitindo analisar a robustez e coerência do modelo de absorção aqui proposto.

Para efeito de comparação, os dois processos foram modelados empregando-se tanto as constantes de absorção do conjunto ***R2004 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA]***, do trabalho de Dissertação de Mestrado, quanto o conjunto mais atual, produto desta Tese de Doutorado, o ***R2010 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA,DEA,AMP]***. Pretende-se avaliar as respostas geradas pelo novo conjunto de parâmetros, última geração de tratamento de dados de equilíbrio de absorção, calibrado a partir de um banco de dados mais extenso e abrangente quanto a faixas operacionais, frente ao conjunto de parâmetros R2004, cuja

calibração contou com um número extremamente limitado de dados de equilíbrio (63 experimentos).

Uma vez que se optou por empregar uma mistura aquosa de MEA + MDEA como solvente, somente as reações com MEA e MDEA do conjunto R2010 encontram-se ativas. A Equação de Estado SRK, a mesma empregada na estimação das constantes de equilíbrio de formação de complexos, tanto para o conjunto R2004 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA] quanto para o conjunto R2010 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA,DEA,AMP], foi utilizada para os estudos de caso. Vale esclarecer que os casos aqui apresentados, mesmo já tendo sido rodados anteriormente com o conjunto R2004 (Barbosa, 2004), foram simulados novamente, uma vez que o simulador sofreu alterações desde seu uso em 2004.

Nos dois casos em estudo, o tamanho das colunas e os pontos de aplicação e retirada de gás ou líquido coincidem. Um resumo dos processos é apresentado na Tabela VII.1, descrevendo o número de vértices, arestas de líquido, vapor, cargas e retiradas. Os dois processos compartilham as seguintes características:

- A coluna de absorção e a coluna de esgotamento são compostas por 6 vértices cada;
- Processos têm 4 especificações: Cargas térmicas Q_1, Q_2, Q_3 e recirculação L_{12} (mas a especificação Q_3 difere de um caso para o outro);
- A coluna de esgotamento é apenas um *stripper*, isto é, não há refluxo de topo (via condensador, por exemplo), e a carga a ser esgotada é alimentada no topo;
- A coluna de esgotamento é aquecida no fundo pelas cargas térmicas Q_1 e Q_2 e também recebe carga de vapor d'água superaquecido no fundo, F_2;
- Solvente esgotado, pobre em *complexos* (L_{12}), retirado quente no fundo da torre regeneradora e recirculado a 800 mol/s (especificação) para o topo da absorção (vértice 1);
- Carga de gás ácido (F_1) alimentada a 100 mol/s no fundo da absorvedora (vértice 6), contendo CH_4, CO_2, H_2S e um pouco de H_2O;
- Produto de topo da absorção constitui-se, principalmente, de gás CH_4 tratado (corrente V_6), deixando a coluna pelo vértice 1;

- Solvente fresco contém H_2O, MEA e MDEA, sendo injetado como *make-up* (G_1) no vértice 1, topo da absorvedora. Sua composição é a mesma nos 2 casos, mas não a vazão de injeção;
- Há retirada de solvente esgotado (L_{13}) no fundo do esgotamento (vértice 12);
- Efluente do fundo da absorvedora (vértice 6), rico em *complexos* (L_6), é direcionado ao topo da coluna regeneradora (vértice 7);
- Produto de topo da coluna regeneradora (V_{12}) contém a maior parte dos gases ácidos absorvidos na seção de absorção;
- Carga de solvente (G_2) e retiradas de líquido (U_1,U_2) e vapor (W_1,W_2), apresentam vazões nulas, apesar de graficamente representadas nos fluxogramas;
- Pressão de absorção a 3 bar; Pressão no esgotamento a 1,2 bar;

Tabela VII.1: Parâmetros para Processos Exemplificados

Parâmetro	Valor
Número de vértices (N)	12
Número de arestas L (N_L)	13
Número de arestas V (N_V)	12
Número de cargas F (N_F)	2
Número de cargas G (N_G)	2 (1 inativa)
Número de retiradas W (N_W)	2 (ambas inativas)
Número de retiradas U (N_U)	2 (ambas inativas)
Número de cargas térmicas Q (N_Q)	3

VII.2.1 – Caso I: Absorção a Quente

No processo do Caso I (Figura VII.5), o topo da absorvedora (vértice 1) recebe razoável alimentação externa (G_1) de solvente fresco (15% mol MEA + 5% mol MDEA em água) a 700 mol/s que se soma à corrente de solvente quente em recirculação no

trajeto desde a absorvedora até a coluna de esgotamento. Este líquido deixa o processo via L_{13} pelo vértice 12 (fundo da coluna esgotadora).

O número de vértices do processo é N=12, sendo 6 vértices na coluna de Absorção e 6 vértices na coluna de Esgotamento. A pressão de absorção é 3 bar, enquanto a de esgotamento é 1,2 bar. O calor fornecido ao processo é distribuído em 5000kW no vértice 12, 300kW no vértice 10 e 100kW no vértice 7, todos na coluna de esgotamento. Como não há resfriamento, o solvente retorna quente, via L_{12}, que deixa o vértice 12. Por esta razão, as temperaturas da absorção são também elevadas. O gás carga (F_1) é alimentado a 60^{o}C no vértice 6 (fundo da torre absorvedora) com 100 mol/s a 30% mol CO_2 + 10% mol H_2S + 58% mol CH_4. O gás tratado é V_6, deixa o processo no vértice 1 (topo da coluna absorvedora), sendo as composição estimada pela simulação.

Pressões de Vértices (P) e Arestas Externas (F, G, U, W) são parâmetros do processo. Arestas Internas (L, V) e de Calor (Q) são variáveis de arestas a serem calculadas. Composições (x, x_C, y), Graus de Avanço (η) e Temperaturas (T) são variáveis de vértices a serem calculadas. Os seguintes fatos se aplicam:

- Número de variáveis = N_V (n^o arestas V = 12) + N_L (n^o arestas L = 13) + N_Q (n^o arestas de carga térmica = 3) + N (n^o de vértices = 12)*(2*n_r+2*n+1) = 12+13+3+12*21 = 280; onde n_r é o número de reações ou complexos (n_r = 4, CO_2-H_2O-MEA, CO_2-H_2O-MDEA, H_2S-H_2O-MEA, H_2S-H_2O-MDEA) e n é o número de espécies reais (n = 6: MEA, MDEA, H_2O, CO_2, H_2S, CH_4).

- Equações Essenciais: BMC (Balanço de Massa dos Complexos) + BMR (Balanço de Massa de Reais) + ELV (Equilíbrio Líquido-Vapor) + EQ (Equilíbrio Químico) + BE (Balanço de Energia) = 4*12+6*12+6*12+4*12+12 = 252;

- Equações Não Essenciais de Normalização de Frações : SX+SY = 12+12 = 24;

- Equações de Especificações (EE) são, portanto, 280 - 252 - 24 = 4; sendo dadas por Q_1=300kW, Q_2=5000kW, Q_3=100 kW, L_{12}=800mol/s (Figura VII.7).

A Figura VII.5 apresenta o digrafo do processo Caso I. Neste caso, a carga térmica Q_3 é um pequeno aquecimento aplicado na aresta L_6. Como arestas atuam como transportadoras de propriedades e perturbações, este efeito equivale a aplicar a carga Q_3 no vértice 7. As Figs. VII.6 e VII.7 apresentam as cargas e as especificações para este estudo de caso.

O Caso I foi simulado usando os conjuntos de parâmetros ***R2004 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA]*** e ***R2010 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA,DEA,AMP]***, tendo sido nomeado ***G700_SRK_2004*** e ***G700_SRK_2010***, respectivamente (onde G700 refere-se à carga de solvente fresco G_1 equivalente a 700 mol/s, e SRK à Equação de Estado empregada).

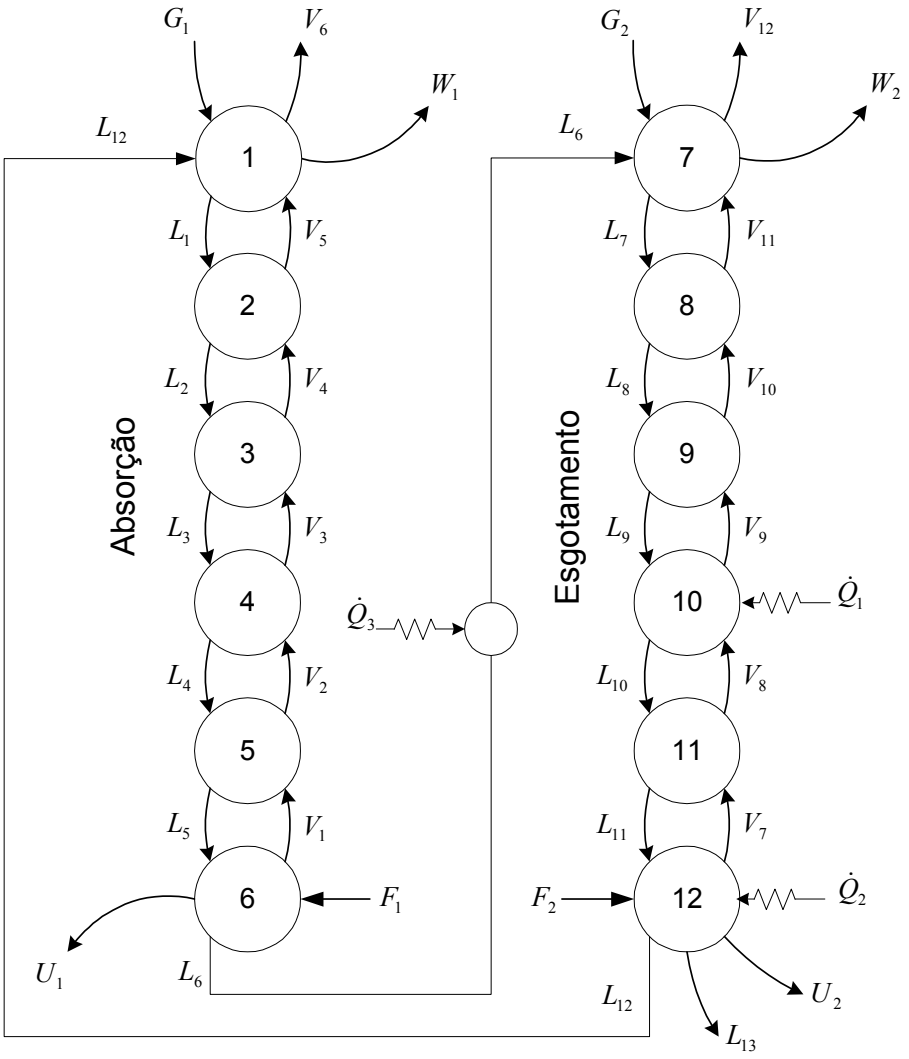


Figura VII.5: Digrafo do Processo – Estudo de Caso I

Arestas	F1	F2	G1	G2
Vertice-Destino	6	12	1	7
Vertice-Origem	-	-	-	-
Vazao(gmol/s)	100	20	700	0
Entalpia(kJ/gmol)	-167.1361	-236.0465	-290.1058	-290.1104
Energia(kW)	-16713.6149	-4720.9306	-580211.5826	0
Frac.Vapor	1	1	0	0
T(C)	60	200	30	30
P(bar)	3	1.2	3	1.2
TOrv(C)	38.1158	106.1107	181.7284	160.3097
TBol(C)	-144.2452	106.1107	130.1092	101.8841
%mol MEA	0	0	15	15
%mol MDEA	0	0	5	5
%mol CO2_H2O_MEA	0	0	0	0
%mol CO2_H2O_MDEA	0	0	0	0
%mol H2S_H2O_MEA	0	0	0	0
%mol H2S_H2O_MDEA	0	0	0	0
%mol CO2	30	0	0	0
%mol H2S	10	0	0	0
%mol H2O	2	100	80	80
%mol CH4	58	0	0	0

Figura VII.6: Cargas – Estudo de Caso I

As demais arestas externas, apesar de representadas na Fig. VII.5, são nulas.

Arestas	Q1	Q2	Q3
Vertice-Destino	10	12	7
Vertice-Origem	-	-	-
Vazao(gmol/s)	-	-	-
Entalpia(kJ/gmol)	-	-	-
Energia(kW)	300	5000	100
Frac.Vapor	-	-	-
T(C)	-	-	-
P(bar)	-	-	-
TOrv(C)	-	-	-
TBol(C)	-	-	-

Arestas	L12
Vertice-Destino	1
Vertice-Origem	12
Vazao(gmol/s)	800

Figura VII.7: Especificações – Estudo de Caso I

VII.2.1.1 - Resultados G700_SRK_2004

Esta simulação usou Constantes de Equilíbrio Químico ajustadas no Conjunto R2004 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA], estimadas em trabalho anterior de Dissertação de Mestrado (Barbosa, 2004). A Convergência foi obtida com Erro Absoluto Médio de *ER=2,9E-5* e Erro Relativo Médio *ERRL=3,5E-6*. Os resultados estão ilustrados nas figuras seguintes. Observar que frações molares e graus de avanço são variáveis de vértices, sendo apresentadas, portanto, nas figuras referentes a propriedades de vértices. Vazões, cargas térmicas e fluxos de entalpia, por sua vez, serão encontrados nas figuras de variáveis de arestas.

As Figs. VII.8 e VII.9 apresentam valores numéricos para arestas internas *L* e *V*, que são variáveis calculadas. A Fig. VII.10 apresenta as variáveis de fase vapor de vértices e a Fig. VII.11 as variáveis de fase líquida de vértice.

Arestas	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Vertice-Destino	2	3	4	5	6	7
Vertice-Origem	1	2	3	4	5	6
Vazao(gmol/s)	1496.5514	1495.7883	1495.5783	1494.9866	1491.5887	1472.7574
Entalpia(kJ/gmol)	-289.4553	-290.0323	-290.1641	-290.2825	-290.6918	-292.5347
Energia(kW)	-433184.7204	-433826.8557	-433963.1415	-433968.4244	-433592.656	-430832.7165
Frac.Vapor	0	0	0	0	0	0
T(C)	78.5078	78.8079	78.922	79.031	78.9039	76.4217
P(bar)	3	3	3	3	3	3
TOrv(C)	-	-	-	-	-	-
TBol(C)	78.5078	78.8079	78.922	79.031	78.9039	76.4217

Arestas	L7	L8	L9	L10	L11	L12
Vertice-Destino	8	9	10	11	12	1
Vertice-Origem	7	8	9	10	11	12
Vazao(gmol/s)	1514.4025	1553.6173	1581.2706	1591.2277	1599.3958	800
Entalpia(kJ/gmol)	-289.5255	-286.8614	-285.0002	-283.9516	-283.47	-283.7637
Energia(kW)	-438457.9267	-445672.5713	-450662.2182	-451831.617	-453380.8403	-227010.9841
Frac.Vapor	0	0	0	0	0	0
T(C)	89.2996	96.5276	99.9774	101.9876	102.9511	103.3224
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TOrv(C)	-	-	-	-	-	-
TBol(C)	89.2996	96.5276	99.9774	101.9876	102.9511	103.3224

Arestas	L13
Vertice-Destino	-
Vertice-Origem	12
Vazao(gmol/s)	681.576
Entalpia(kJ/gmol)	-283.7637
Energia(kW)	-193406.6002
Frac.Vapor	0
T(C)	103.3224
P(bar)	1.2
TOrv(C)	-
TBol(C)	103.3224

Figura VII.8: Arestas de Líquido, Caso G700_SRK_2004.

Arestas	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Vertice-Destino	5	4	3	2	1	-
Vertice-Origem	6	5	4	3	2	1
Vazao(gmol/s)	105.8669	105.4601	104.7588	104.1151	102.2677	93.5693
Entalpia(kJ/gmol)	-183.9438	-188.2164	-189.426	-189.2881	-186.4286	-170.6322
Energia(kW)	-19473.5544	-19849.3226	-19844.0393	-19707.7531	-19065.6174	-15965.9348
Frac.Vapor	1	1	1	1	1	1
T(C)	76.4217	78.9039	79.031	78.922	78.8079	78.5078
P(bar)	3	3	3	3	3	3
TOrv(C)	76.4217	78.9039	79.031	78.922	78.8079	78.5078
TBol(C)	-	-	-	-	-	-

Arestas	V7	V8	V9	V10	V11	V12
Vertice-Destino	11	10	9	8	7	-
Vertice-Origem	12	11	10	9	8	7
Vazao(gmol/s)	139.3959	134.7526	132.5916	117.7741	90.2923	44.5885
Entalpia(kJ/gmol)	-234.4702	-231.0529	-223.737	-209.5205	-193.3886	-218.3552
Energia(kW)	-32684.1849	-31134.9591	-29665.5607	-24675.9282	-17461.3031	-9736.0743
Frac.Vapor	1	1	1	1	1	1
T(C)	103.3224	102.9511	101.9876	99.9774	96.5276	89.2996
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TOrv(C)	103.3224	102.9511	101.9876	99.9774	96.5276	89.2996
TBol(C)	-	-	-	-	-	-

Figura VII.9: Arestas de Vapor, Caso G700_SRK_2004.

Fr.Mol. Fases V	Vertice 1	Vertice 2	Vertice 3	Vertice 4	Vertice 5	Vertice 6
T(C)	78.5078	78.8079	78.922	79.031	78.9038	76.4217
P(bar)	3	3	3	3	3	3
MEA	0.01132	0.011506	0.011567	0.011607	0.011472	0.0099847
MDEA	1.3342e-005	1.3793e-005	1.3948e-005	1.4087e-005	1.3976e-005	1.1477e-005
CO2_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
CO2_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
CO2	0.22747	0.27626	0.28502	0.28553	0.2834	0.28138
H2S	0.0006741	0.00093626	0.0017022	0.0040017	0.010834	0.031035
H2O	0.14231	0.14385	0.14448	0.14509	0.14421	0.12966
CH4	0.61821	0.56743	0.55721	0.55376	0.55007	0.54794
G.A.(mol/s) CO2MEA	5.1977	1.0545	0.17221	-0.024164	-0.081434	0.1706
G.A.(mol/s) CO2MDEA	0.83047	0.17512	0.029938	-0.00077421	-0.0053213	0.056457
G.A.(mol/s) H2SMEA	0.044322	0.071246	0.21176	0.63272	1.8731	5.8703
G.A.(mol/s) H2SMDEA	0.0010469	0.0043895	0.012929	0.038718	0.11599	0.38477

Fr.Mol. Fases V	Vertice 7	Vertice 8	Vertice 9	Vertice 10	Vertice 11	Vertice 12
T(C)	89.2997	96.5277	99.9775	101.9877	102.9512	103.3224
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
MEA	0.043362	0.06029	0.071018	0.077931	0.081445	0.081011
MDEA	7.5669e-005	0.00012802	0.00016252	0.00018618	0.00019896	0.00020385
CO2_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
CO2_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
CO2	0.19546	0.020405	0.0014874	9.4154e-005	5.7636e-006	3.2302e-007
H2S	0.21934	0.21077	0.12253	0.055836	0.021958	0.0065779
H2O	0.53829	0.7084	0.8048	0.86595	0.89639	0.91221
CH4	0.003469	5.314e-006	6.9992e-009	8.6834e-012	1.0961e-014	1.3557e-017
G.A.(mol/s) CO2MEA	-5.2077	-1.166	-0.10768	-0.0075407	-0.00046244	-2.8215e-005
G.A.(mol/s) CO2MDEA	-0.84076	-0.21879	-0.024326	-0.0018862	-0.0001239	-7.8407e-006
G.A.(mol/s) H2SMEA	7.5916	-4.2408	-5.9009	-3.6437	-1.6485	-0.73691
G.A.(mol/s) H2SMDEA	0.48626	-0.24084	-0.38501	-0.24489	-0.11334	-0.051104

Figura VII.10: Variáveis de Fase Vapor de Vértices, Caso G700_SRK_2004.

Fr.Mol. Fases L	Vertice 1	Vertice 2	Vertice 3	Vertice 4	Vertice 5	Vertice 6
T(C)	78.5078	78.8079	78.922	79.031	78.9038	76.4217
P(bar)	3	3	3	3	3	3
MEA	0.14664	0.14598	0.14576	0.1454	0.14443	0.14146
MDEA	0.050272	0.050177	0.050156	0.05015	0.05019	0.050531
CO2_H2O_MEA	0.0034731	0.0041799	0.0042956	0.0042811	0.0042363	0.0044063
CO2_H2O_MDEA	0.00055492	0.00067228	0.00069239	0.00069215	0.00069016	0.00073732
H2S_H2O_MEA	0.00012704	0.00017474	0.00031635	0.0007397	0.0019972	0.0060087
H2S_H2O_MDEA	7.6979e-006	1.0636e-005	1.9283e-005	4.5189e-005	0.00012306	0.00038589
CO2	0.00062768	0.00075744	0.00078029	0.00078094	0.00077467	0.00077414
H2S	1.0292e-005	1.4201e-005	2.5773e-005	6.051e-005	0.00016386	0.0004778
H2O	0.79816	0.79792	0.79785	0.79774	0.79728	0.79512
CH4	0.00012352	0.00011302	0.00011098	0.00011037	0.0001093	0.00010503
G.A.(mol/s) CO2MEA	5.1977	1.0545	0.17221	-0.024164	-0.081434	0.1706
G.A.(mol/s) CO2MDEA	0.83047	0.17512	0.029938	-0.00077421	-0.0053213	0.056457
G.A.(mol/s) H2SMEA	0.044322	0.071246	0.21176	0.63272	1.8731	5.8703
G.A.(mol/s) H2SMDEA	0.0010469	0.0043895	0.012929	0.038718	0.11599	0.38477

Fr.Mol. Fases L	Vertice 7	Vertice 8	Vertice 9	Vertice 10	Vertice 11	Vertice 12
T(C)	89.2997	96.5277	99.9775	101.9877	102.9512	103.3224
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
MEA	0.13831	0.14018	0.14277	0.14458	0.14507	0.14948
MDEA	0.049381	0.048436	0.047851	0.047708	0.047536	0.051332
CO2_H2O_MEA	0.00084634	7.4479e-005	5.08e-006	3.093e-007	1.8582e-008	1.0155e-009
CO2_H2O_MDEA	0.00016187	1.6957e-005	1.2764e-006	8.3067e-008	5.1736e-009	2.929e-010
H2S_H2O_MEA	0.010856	0.0078527	0.0039836	0.0016688	0.00062957	0.00018226
H2S_H2O_MDEA	0.00069637	0.00052377	0.00027113	0.00011553	4.408e-005	1.3092e-005
CO2	0.00020836	2.1319e-005	1.5401e-006	9.7266e-008	5.9327e-009	3.4908e-010
H2S	0.0012394	0.0011323	0.0006431	0.00028978	0.00011314	3.5122e-005
H2O	0.7983	0.80176	0.80447	0.80564	0.80661	0.79896
CH4	3.1683e-007	5.3059e-010	7.2811e-013	9.2825e-016	1.183e-018	1.5707e-021
G.A.(mol/s) CO2MEA	-5.2077	-1.166	-0.10768	-0.0075407	-0.00046244	-2.8215e-005
G.A.(mol/s) CO2MDEA	-0.84076	-0.21879	-0.024326	-0.0018862	-0.0001239	-7.8407e-006
G.A.(mol/s) H2SMEA	7.5916	-4.2408	-5.9009	-3.6437	-1.6485	-0.73691
G.A.(mol/s) H2SMDEA	0.48626	-0.24084	-0.38501	-0.24489	-0.11334	-0.051104

Figura VII.11: Variáveis de Fase Líquido de Vértices, Caso G700_SRK_2004.

A alimentação G_1 de solvente fresco no topo da absorvedora, com vazão elevada, acarreta dois efeitos no processo, que podem ser conferidos na Figura VII.8: (i) grande circulação de solvente da absorvedora para a coluna regeneradora, na faixa de 1473 mol/s, que é algo próximo a soma da vazão de circulação de solvente da esgotadora para a absorvedora (800 m/s, especificação L_{12}) e da vazão de solvente fresco reposto; (ii) purga de solvente no fundo da regeneradora com taxa elevada, próxima de 680 mol/s (não é exatamente igual à vazão de make-up de solvente fresco devido às perdas por evaporação e reações, que mudam relações molares), com composição de 14,9% mol MEA + 5,1% mol MDEA + 79,9% mol H_2O em mol + traços de complexos.

Na Figura VII.12a, pode-se observar o perfil de temperaturas nas duas colunas. A coluna de absorção (vértice 1 ao 6) apresenta temperaturas mais baixas do que a coluna de esgotamento, favorecendo as reações exotérmicas de formação dos complexos. Uma vez que o processo de absorção é exotérmico, nota-se um pequeno aumento da temperatura em direção ao fundo da coluna. No vértice 6, ocorre um resfriamento, causado pela injeção da carga F_1 a 60^{o}C.

Na coluna de esgotamento, verificam-se temperaturas mais elevadas, devido à aplicação das cargas térmicas Q_3, Q_1 e Q_2 aos vértices 7, 10 e 12, respectivamente. A injeção de vapor a 200^{o}C no vértice 12 contribui com o esgotamento. Altas temperaturas favorecem as reações reversas de quebra dos *complexos*, com liberação dos gases ácidos. Na Figura VII.12b, observam-se os perfis das constantes de equilíbrio de formação dos complexos. Essas constantes apresentam valores mais elevados na absorvedora, onde as temperaturas são mais baixas.

A solução de amina regenerada deixa o esgotamento com temperatura elevada (cerca de 103^{o}C). Esta solução é reciclada para o vértice 1, sem sofrer resfriamento algum. Assim, necessita-se de alta vazão da corrente de *make-up* G_1, injetada a 30^{o}C no vértice 1, para garantir temperaturas razoavelmente baixas na absorvedora e atingir alguma purificação do gás alimentado. Com a vazão G_1 empregada neste estudo de caso (700 mol/s), atingiu-se a temperatura de 78,5^{o}C no vértice 1. Para colunas de absorção operando a pressões relativamente baixas, como o caso deste exemplo, essa temperatura é considerada elevada. Como resultado, a absorção dos gases ácidos pela coluna foi desfavorecida. Pode-se observar ainda que o solvente não foi adequadamente recuperado na coluna de esgotamento. A Figura VII.13a indica presença de complexos, embora em baixos valores, no fundo da coluna (vértice 12).

A Figura VII.14a, de perfis de frações molares na fase vapor, mostra um teor bastante elevado de CO_2 no gás tratado (composição do vértice 1), na faixa de 22% mol. Consequentemente, o gás CH_4 tratado apresenta baixa pureza (aproximadamente 62% mol). Este resultado se deve às altas temperaturas observadas ao longo da coluna absorvedora, que prejudicam o processo de absorção. Apesar disso, a absorção de H_2S, por sua vez, mostrou-se eficiente, com teor do gás ácido no gás tratado na faixa de 670 ppm mol.

A Figura VII.14b ilustra os perfis de graus de avanço das reações de formação dos complexos. Como esperado, os graus de avanço são positivos na coluna de absorção, onde ocorre a formação dos *complexos*, e negativos na coluna de esgotamento, indicando o favorecimento da reação reversa, com destruição dos *complexos* e liberação dos gases ácidos.

Na Figura VII.15a e b apresentam-se os perfis de vazões molares das arestas L e V ao longo da coluna. A distribuição de correntes L atinge valores próximos a 1500 mol/s devido à recirculação de 800 mol/s (especificação) e ao *make-up* no topo da absorvedora de 700 mol/s. Chama-se atenção para o fato das arestas serem numeradas independentemente da numeração dos vértices, conforme nota-se na Figura VII.5. Na Figura VII.16 são exibidos os histogramas de Resíduos das Equações do modelo, que comprovam que todas as restrições do processo foram atendidas dentro de critério numérico aceitável. Os maiores resíduos correspondem a Balanços de Energia (BE) de vértices, na faixa de 10^{-5} a 10^{-3} kW. Os resíduos utilizam a seguinte codificação: (i) BMC, BMR: Balanços de Massa de Espécies, respectivamente, Complexos e Reais; (ii) BE, SX, SY: Balanços de Energia e Normalização de Frações Molares x e y, respectivamente; (iii) ELV, EQ: Equilíbrios de Fases LV para Espécies Reais e Equilíbrios Químicos; (iv) EE: Equações de Especificação.

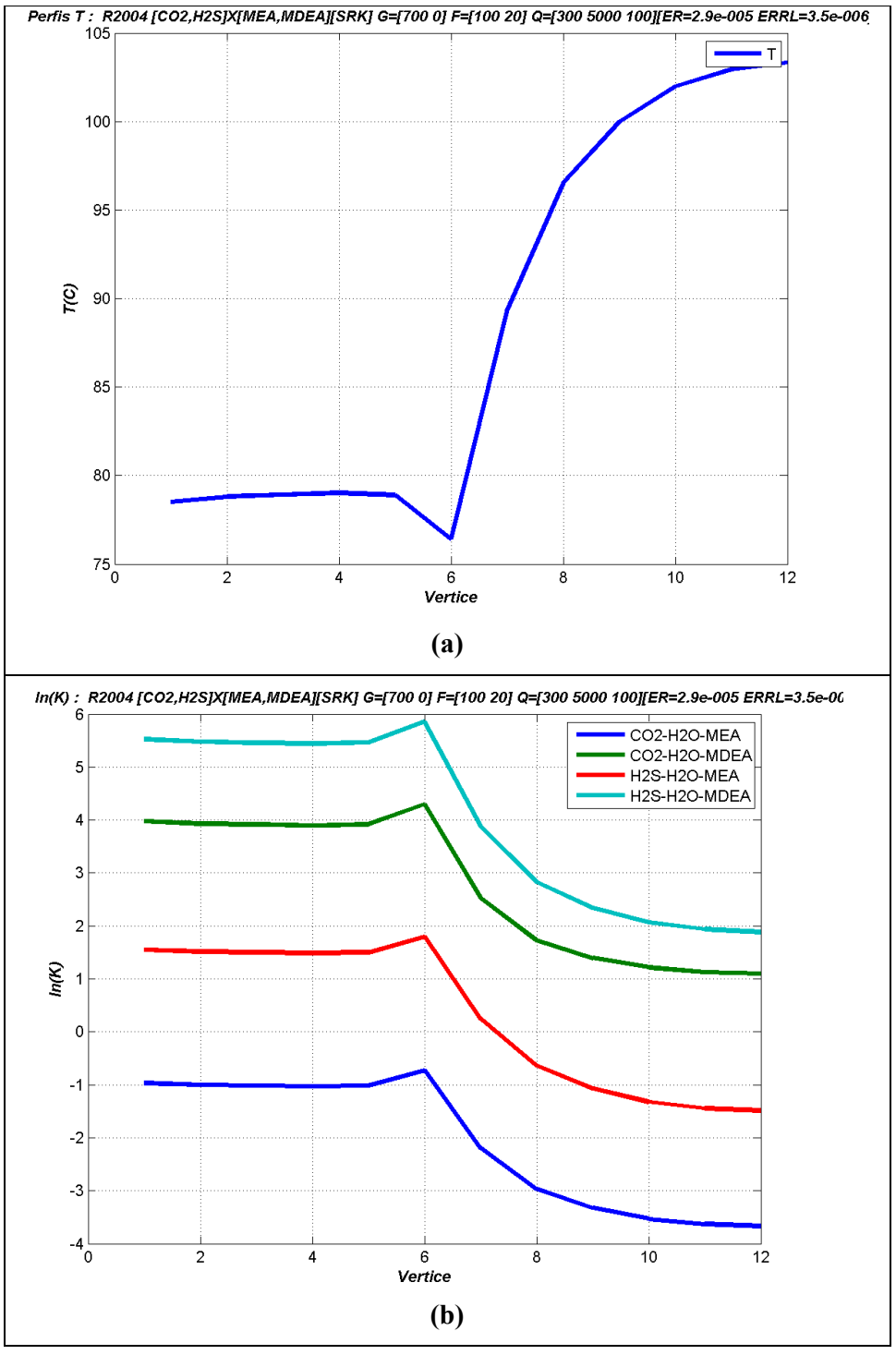


Figura VII.12: Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Temperatura; (b) ln(K). Caso G700_SRK_2004.

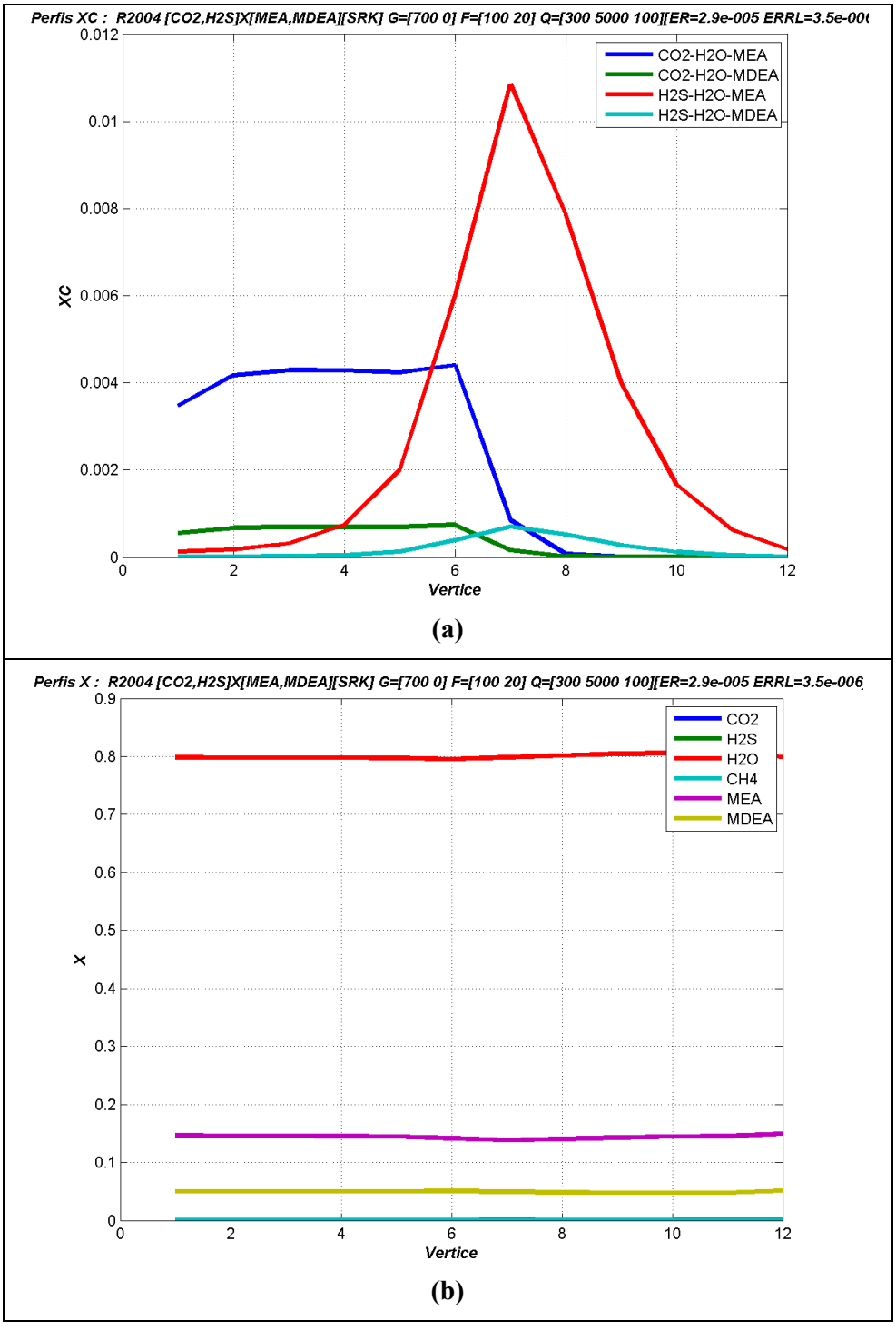


Figura VII.13: Perfis de frações molares no líquido, ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Complexos; (b) Espécies reais. Caso G700_SRK_2004.

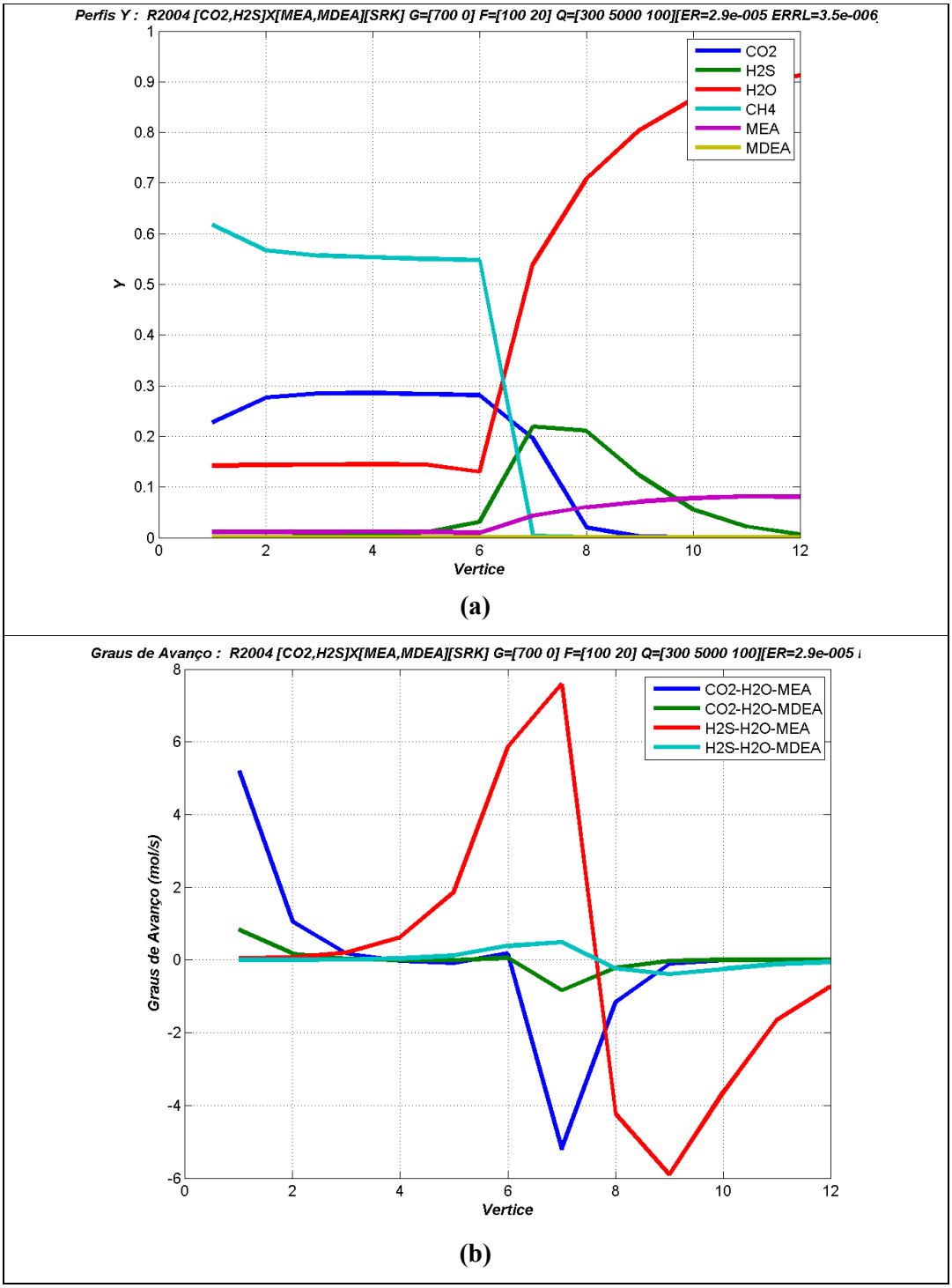


Figura VII.14: Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Frações molares de espécies reais no vapor; (b) Graus de avanço. Caso G700_SRK_2004.

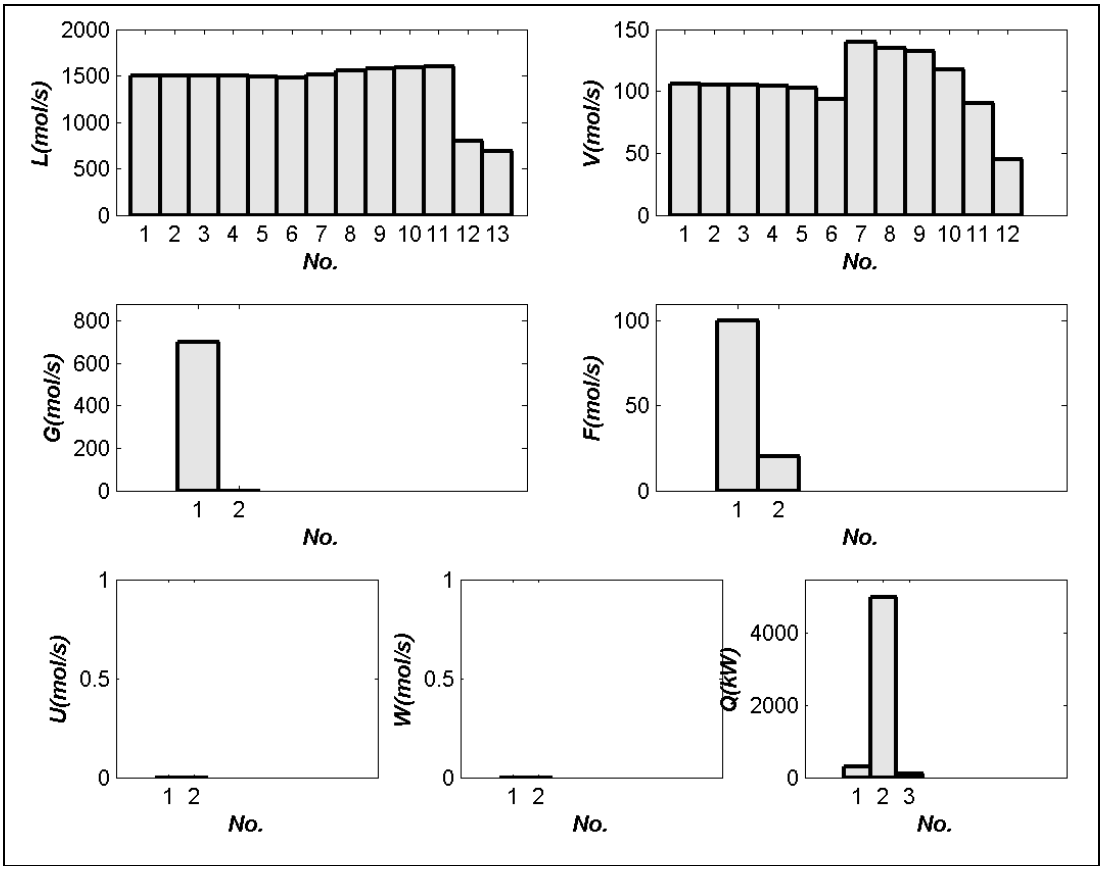
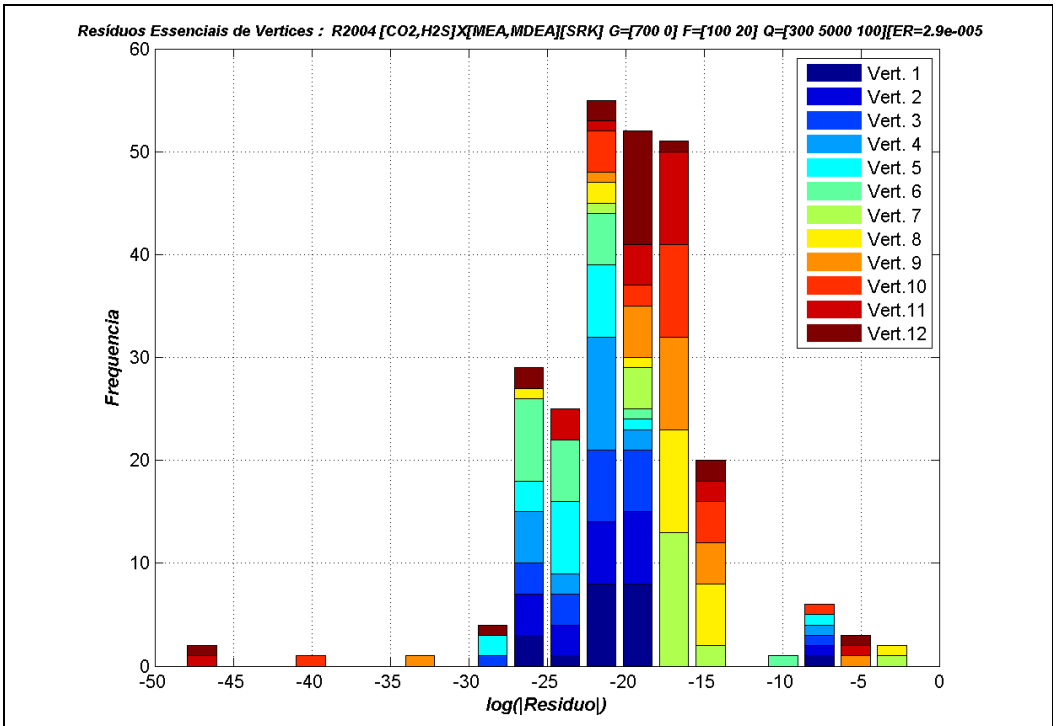
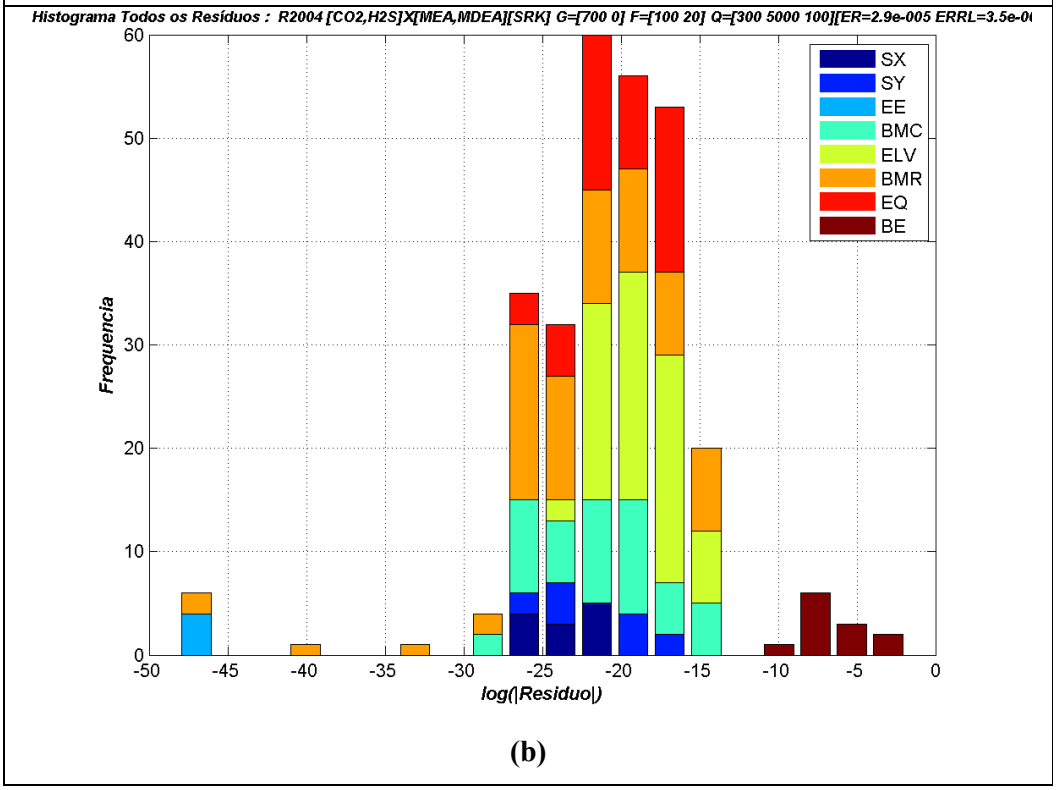


Figura VII.15: Perfis de: (a) Arestas L; (b) Arestas V; (c) Cargas G; (d) Cargas F; (e) Saídas U; (f) Cargas W; (g) Cargas Térmicas. Caso G700_SRK_2004.



(a)



(b)

Figura VII.16: Histogramas de Resíduos de Equações. (a) Resíduos Essenciais; (b) Todos os Resíduos. Caso G700_SRK_2004.

VII.2.1.2 - Resultados G700_SRK_2010

Este caso é idêntico ao anterior, G700_SRK_2004, com a diferença de utilizar Constantes de Equilíbrio Químico ajustadas no Conjunto R2010 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA,DEA,AMP], obtidos nesta Tese de Doutorado, conforme detalhado no Capítulo IV. O Conjunto R2010 dispõe de 8 reações químicas, mas a operação aqui simulada utiliza apenas 4 reações, as mesmas do caso anterior, já que o processo é alimentado apenas com MEA e MDEA na carga G1. O objetivo deste caso é verificar as transformações nas Constantes de Equilíbrio Químico devido ao novo e mais amplo ajuste de parâmetros (R2010) e a influência destas transformações no desempenho do processo. De fato, como poderá ser verificado nas figuras adiante, G700_SRK_2010 prevê maior captura de CO_2 em relação ao caso anterior, G700_SRK_2004. Este comportamento está coerente com os perfis de variação de ln(K) vs temperatura, traçados nas Figs. VII.2 e VII.4, que mostram, especialmente para a reação CO_2-MEA-H_2O, valores mais acentuados de ln(K) a baixas temperaturas (temperaturas da etapa de absorção) quando o conjunto R2010 é empregado.

Os resultados da simulação do Caso I, utilizando conjunto de parâmetros R2010, são apresentados adiante. A Convergência foi obtida com Erro Absoluto Médio *ER=3,9E-7* e Erro Relativo Médio *ERRL=5,9E-8*.

As Figs. VII.17 e VII.18 apresentam valores numéricos para arestas internas *L* e *V*, que são variáveis calculadas. A Fig. VII.19 apresenta as variáveis de fase vapor de vértices e a Fig. VII.20 as variáveis de fase líquida de vértice.

Arestas	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Vertice-Destino	2	3	4	5	6	7
Vertice-Origem	1	2	3	4	5	6
Vazao(gmol/s)	1497.8263	1494.5476	1490.3693	1486.3127	1481.4764	1455.5921
Entalpia(kJ/gmol)	-289.7708	-292.0379	-294.8473	-297.4341	-299.502	-303.6543
Energia(kW)	-434026.3884	-436464.5145	-439431.2974	-442080.0338	-443705.1549	-441996.7863
Frac.Vapor	0	0	0	0	0	0
T(C)	76.6162	77.8865	79.2824	80.4022	80.9169	79.509
P(bar)	3	3	3	3	3	3
TOrv(C)	-	-	-	-	-	-
TBol(C)	76.6162	77.8865	79.2824	80.4022	80.9169	79.509

Arestas	L7	L8	L9	L10	L11	L12
Vertice-Destino	8	9	10	11	12	1
Vertice-Origem	7	8	9	10	11	12
Vazao(gmol/s)	1499.2159	1530.8043	1543.1675	1547.2664	1561.7604	800
Entalpia(kJ/gmol)	-296.2442	-292.3473	-290.9639	-289.8761	-288.4759	-286.7523
Energia(kW)	-444133.9615	-447526.464	-449005.9695	-448515.5197	-450530.2063	-229401.8771
Frac.Vapor	0	0	0	0	0	0
T(C)	88.1899	96.2201	98.5441	99.3778	100.1667	101.4035
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TOrv(C)	-	-	-	-	-	-
TBol(C)	88.1899	96.2201	98.5441	99.3778	100.1667	101.4035

Arestas	L13
Vertice-Destino	-
Vertice-Origem	12
Vazao(gmol/s)	666.9742
Entalpia(kJ/gmol)	-286.7523
Energia(kW)	-191256.4288
Frac.Vapor	0
T(C)	101.4035
P(bar)	1.2
TOrv(C)	-
TBol(C)	101.4035

Figura VII.17: Arestas de Líquido, Caso G700_SRK_2010.

Arestas	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Vertice-Destino	5	4	3	2	1	-
Vertice-Origem	6	5	4	3	2	1
Vazao(gmol/s)	101.2941	96.8499	89.4499	81.0802	74.1519	69.4891
Entalpia(kJ/gmol)	-181.8663	-173.4319	-158.1682	-137.9047	-117.9095	-103.5092
Energia(kW)	-18421.9836	-16796.8625	-14148.1257	-11181.3427	-8743.2168	-7192.7599
Frac.Vapor	1	1	1	1	1	1
T(C)	79.509	80.9169	80.4022	79.2824	77.8865	76.6162
P(bar)	3	3	3	3	3	3
TOrv(C)	79.509	80.9169	80.4022	79.2824	77.8865	76.6162
TBol(C)	-	-	-	-	-	-

Arestas	V7	V8	V9	V10	V11	V12
Vertice-Destino	11	10	9	8	7	-
Vertice-Origem	12	11	10	9	8	7
Vazao(gmol/s)	135.1454	131.9156	136.0199	128.5323	101.8366	72.6969
Entalpia(kJ/gmol)	-218.9704	-209.059	-204.151	-204.5329	-224.8366	-284.1855
Energia(kW)	-29592.8309	-27578.1444	-27768.5941	-26289.0887	-22896.5862	-20659.4112
Frac.Vapor	1	1	1	1	1	1
T(C)	101.4035	100.1667	99.3778	98.5441	96.2201	88.1899
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TOrv(C)	101.4035	100.1667	99.3778	98.5441	96.2201	88.1899
TBol(C)	-	-	-	-	-	-

Figura VII.18: Arestas de Vapor, Caso G700_SRK_2010.

Fr.Mol. Fases V	Vertice 1	Vertice 2	Vertice 3	Vertice 4	Vertice 5	Vertice 6
T(C)	76.6162	77.8865	79.2824	80.4022	80.917	79.509
P(bar)	3	3	3	3	3	3
MEA	0.010405	0.011323	0.012438	0.013426	0.013986	0.013268
MDEA	1.0459e-005	1.157e-005	1.2896e-005	1.404e-005	1.4508e-005	1.192e-005
CO2_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
CO2_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
CO2	0.022955	0.064801	0.12377	0.18426	0.23091	0.26348
H2S	0.0026014	0.0028294	0.003121	0.0034014	0.0037899	0.0083167
H2O	0.13143	0.13749	0.1443	0.14984	0.15208	0.14216
CH4	0.8326	0.78354	0.71636	0.64906	0.59922	0.57276
G.A.(mol/s) CO2MEA	0.88261	1.558	2.1312	2.1466	1.6663	1.3285
G.A.(mol/s) CO2MDEA	2.2315	3.5054	4.0956	3.5226	2.5049	1.8978
G.A.(mol/s) H2SMEA	-1.4463	0.088944	0.11272	0.11024	0.23654	3.6006
G.A.(mol/s) H2SMDEA	1.7504	-0.048933	-0.0655	-0.051158	0.23248	5.4682

Fr.Mol. Fases V	Vertice 7	Vertice 8	Vertice 9	Vertice 10	Vertice 11	Vertice 12
T(C)	88.1899	96.2201	98.5441	99.3778	100.1667	101.4035
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
MEA	0.044905	0.061096	0.066773	0.069114	0.071645	0.074209
MDEA	5.7972e-005	0.00010754	0.00012892	0.00013946	0.00015143	0.00017179
CO2_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
CO2_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
CO2	0.39072	0.11467	0.020079	0.0031397	0.00049325	6.7662e-005
H2S	0.056674	0.13312	0.15873	0.14832	0.12378	0.07812
H2O	0.50567	0.691	0.75429	0.77929	0.80393	0.84743
CH4	0.0019701	2.4133e-006	2.7346e-009	3.0667e-012	3.6262e-015	4.28e-018
G.A.(mol/s) CO2MEA	-4.7595	-3.5366	-1.1654	-0.21232	-0.033495	-0.0055832
G.A.(mol/s) CO2MDEA	-11.6237	-5.1475	-0.8422	-0.12323	-0.018266	-0.002882
G.A.(mol/s) H2SMEA	4.667	5.3051	0.66555	-1.8177	-2.9153	-5.5683
G.A.(mol/s) H2SMDEA	4.47408	0.93265	-1.0958	-1.9483	-2.6651	-4.6028

Figura VII.19: Variáveis de Fase Vapor de Vértices, Caso G700_SRK_2010.

Fr.Mol. Fases L	Vertice 1	Vertice 2	Vertice 3	Vertice 4	Vertice 5	Vertice 6
T(C)	76.6162	77.8865	79.2824	80.4022	80.917	79.509
P(bar)	3	3	3	3	3	3
MEA	0.14901	0.14835	0.14739	0.14638	0.14556	0.14384
MDEA	0.046826	0.044616	0.042038	0.039817	0.038099	0.033715
CO2_H2O_MEA	0.00058956	0.0016333	0.0030679	0.0045205	0.00566	0.0066734
CO2_H2O_MDEA	0.00149	0.0038387	0.0065975	0.0089856	0.010706	0.0122
H2S_H2O_MEA	0.001468	0.0015308	0.0016107	0.0016893	0.0018545	0.0043611
H2S_H2O_MDEA	0.0030747	0.0030487	0.0030133	0.0029871	0.0031538	0.0069666
CO2	6.4072e-005	0.00017561	0.00032381	0.00046739	0.00057316	0.00064155
H2S	4.0486e-005	4.274e-005	4.5533e-005	4.8155e-005	5.2609e-005	0.00011451
H2O	0.79727	0.79661	0.79578	0.79499	0.79423	0.79139
CH4	0.0001632	0.000151	0.000135	0.00011969	0.00010831	9.8395e-005
G.A.(mol/s) CO2MEA	0.88261	1.558	2.1312	2.1466	1.6663	1.3285
G.A.(mol/s) CO2MDEA	2.2315	3.5054	4.0956	3.5226	2.5049	1.8978
G.A.(mol/s) H2SMEA	-1.4463	0.088944	0.11272	0.11024	0.23654	3.6006
G.A.(mol/s) H2SMDEA	1.7504	-0.048933	-0.0655	-0.051158	0.23248	5.4682

Fr.Mol. Fases L	Vertice 7	Vertice 8	Vertice 9	Vertice 10	Vertice 11	Vertice 12
T(C)	88.1899	96.2201	98.5441	99.3778	100.1667	101.4035
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
MEA	0.14169	0.13915	0.13889	0.13987	0.14083	0.14689
MDEA	0.037507	0.03949	0.040431	0.041664	0.042997	0.048899
CO2_H2O_MEA	0.0033045	0.00092606	0.00016345	2.5794e-005	4.1076e-006	5.6705e-007
CO2_H2O_MDEA	0.0040918	0.00064474	9.3814e-005	1.3924e-005	2.099e-006	2.7003e-007
H2S_H2O_MEA	0.0073471	0.010661	0.011007	0.009803	0.0078454	0.0045565
H2S_H2O_MDEA	0.0097481	0.010156	0.0093648	0.0080808	0.0062993	0.0035687
CO2	0.00039405	0.00011601	2.0344e-005	3.1976e-006	5.0318e-007	7.2843e-008
H2S	0.0003084	0.00069853	0.00082474	0.00077071	0.00064164	0.00041966
H2O	0.79561	0.79815	0.7992	0.79977	0.80138	0.79566
CH4	1.6393e-007	2.2961e-010	2.7031e-013	3.0916e-016	3.7082e-019	4.7943e-022
G.A.(mol/s) CO2MEA	-4.7595	-3.5366	-1.1654	-0.21232	-0.033495	-0.0055832
G.A.(mol/s) CO2MDEA	-11.6237	-5.1475	-0.8422	-0.12323	-0.018266	-0.002882
G.A.(mol/s) H2SMEA	4.667	5.3051	0.66555	-1.8177	-2.9153	-5.5683
G.A.(mol/s) H2SMDEA	4.47408	0.93265	-1.0958	-1.9483	-2.6651	-4.6028

Figura VII.20: Variáveis de Fase Líquido de Vértices, Caso G700_SRK_2010.

Da mesma forma que no caso G700_SRK_2004, a vazão elevada de solvente fresco (G_1) no topo da absorvedora leva a uma grande circulação de solvente desde a absorvedora até a coluna regeneradora, na faixa de 1456 mol/s, e a uma excessiva purga de solvente no fundo da regeneradora, com vazão próxima de 667 mol/s, com composição de 14,7% mol MEA + 4,9% mol MDEA + 79,6% mol H_2O em mol + traços de complexos.

Nas Figs. VII.21a e b podem-se observar o perfil de temperaturas e os perfis de ln(K) ao longo das duas colunas. Verifica-se que Constantes de Equilíbrio de consumo de CO_2 são superiores às do caso G700_SRK_2004, resultando em uma maior captura de CO_2 na absorção.

Uma vez que os valores de ln(K) no caso G700_SRK_2010 são superiores, mesmo na seção de regeneração, onde temperaturas são mais elevadas, as reações de destruição dos complexos para regeneração do solvente são menos favorecidas do que no caso G700_SRK_2004. Por esta razão, observa-se na Fig. VII.22a que complexos estão presentes no líquido que deixa a coluna esgotadora em concentração maior do que no caso G700_SRK_2004 Ou seja: os parâmetros novos (R2010) tendem a ser menos otimistas no que diz respeito ao consumo energético envolvido na etapa de regeneração do solvente.

Se comparado ao caso G700_SRK_2004, a solução de amina regenerada deixa o esgotamento com temperatura igualmente elevada (cerca de 101^{o}C). Esta solução é reciclada para o vértice 1, sem sofrer resfriamento, fazendo com que as temperaturas na seção de absorção, no caso G700_SRK_2010, sejam altas (acima de 70^{o}C), assim como no caso G700_SRK_2004. No entanto, o desempenho de captura de CO_2 é melhor, e a absorção de H_2S também. O gás tratado deixa o processo a 76,6^{o}C, com 2,3% mol CO_2 + 0,2% mol H_2S + 83,3% mol CH_4. Neste caso, o gás CH_4 tratado apresenta pureza maior (83,3% contra os 62% no caso G700_SRK_2004), conforme observa-se na Fig. VII.23a.

A Figura VII.23b ilustra os perfis de graus de avanço das reações de formação dos complexos. Como esperado, os graus de avanço são positivos na coluna de absorção, onde ocorre a formação dos *complexos*, e começam a ficar negativos à medida que a temperatura dos vértices aumenta na coluna de esgotamento, indicando o favorecimento da reação reversa, com destruição dos *complexos* e liberação dos gases ácidos.

Nas Figuras VII.24 apresentam-se os perfis de vazões molares das arestas *L* e *V* ao longo da coluna. Da mesma forma que no caso G700_SRK_2004, a distribuição de correntes *L* atinge valores próximos a 1500 mol/s devido à recirculação de 800 mol/s e ao *make-up* no topo da absorvedora de 700 mol/s. Os histogramas de Resíduos das Equações, apresentados nas Figs. VII.25 comprovam que todas as restrições foram atendidas. Os maiores resíduos correspondem a Balanços de Energia (BE) de vértices, na ordem de 10^{-5} kW.

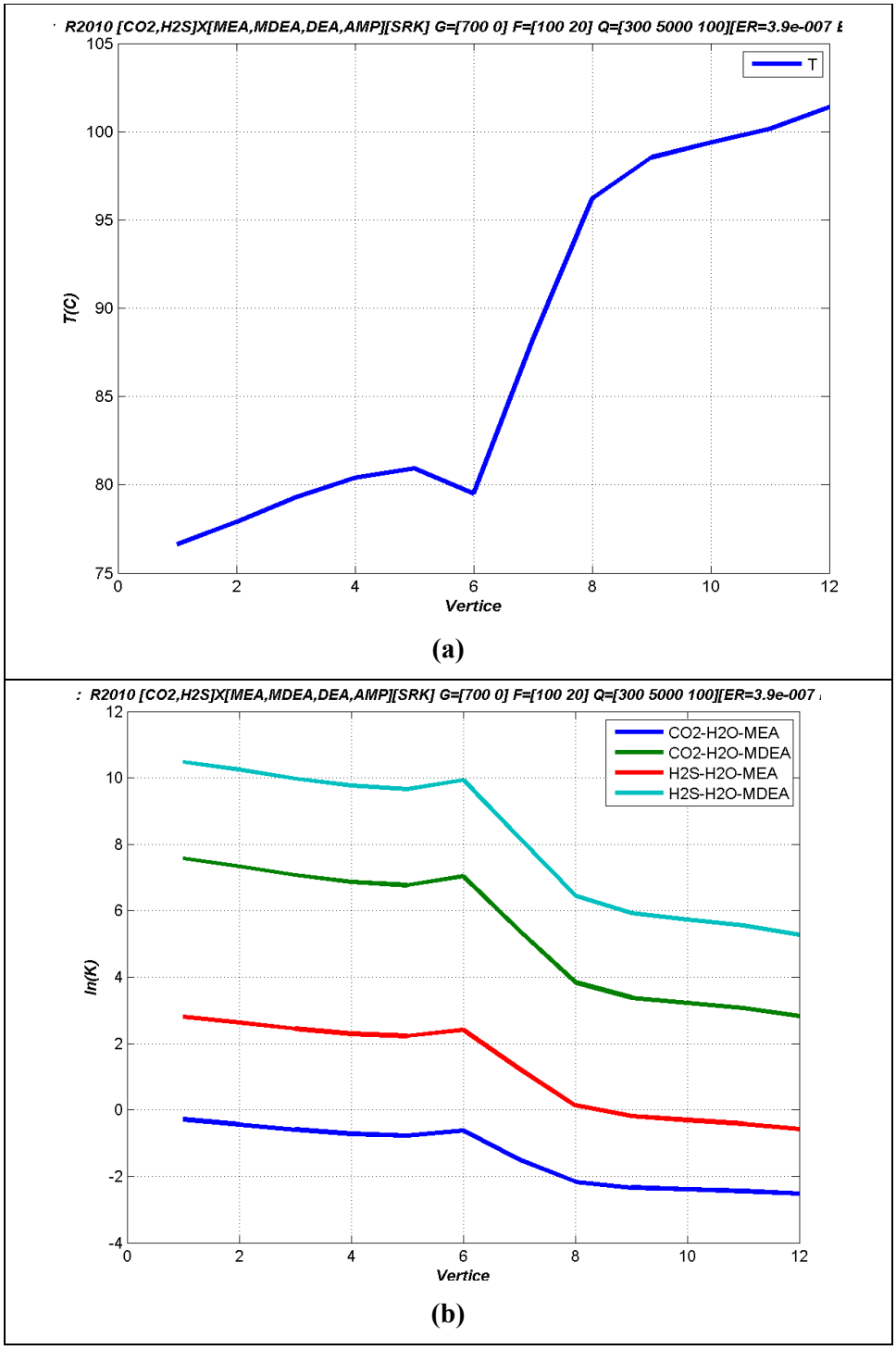


Figura VII.21: Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Temperatura; (b) ln(K). Caso G700_SRK_2010.

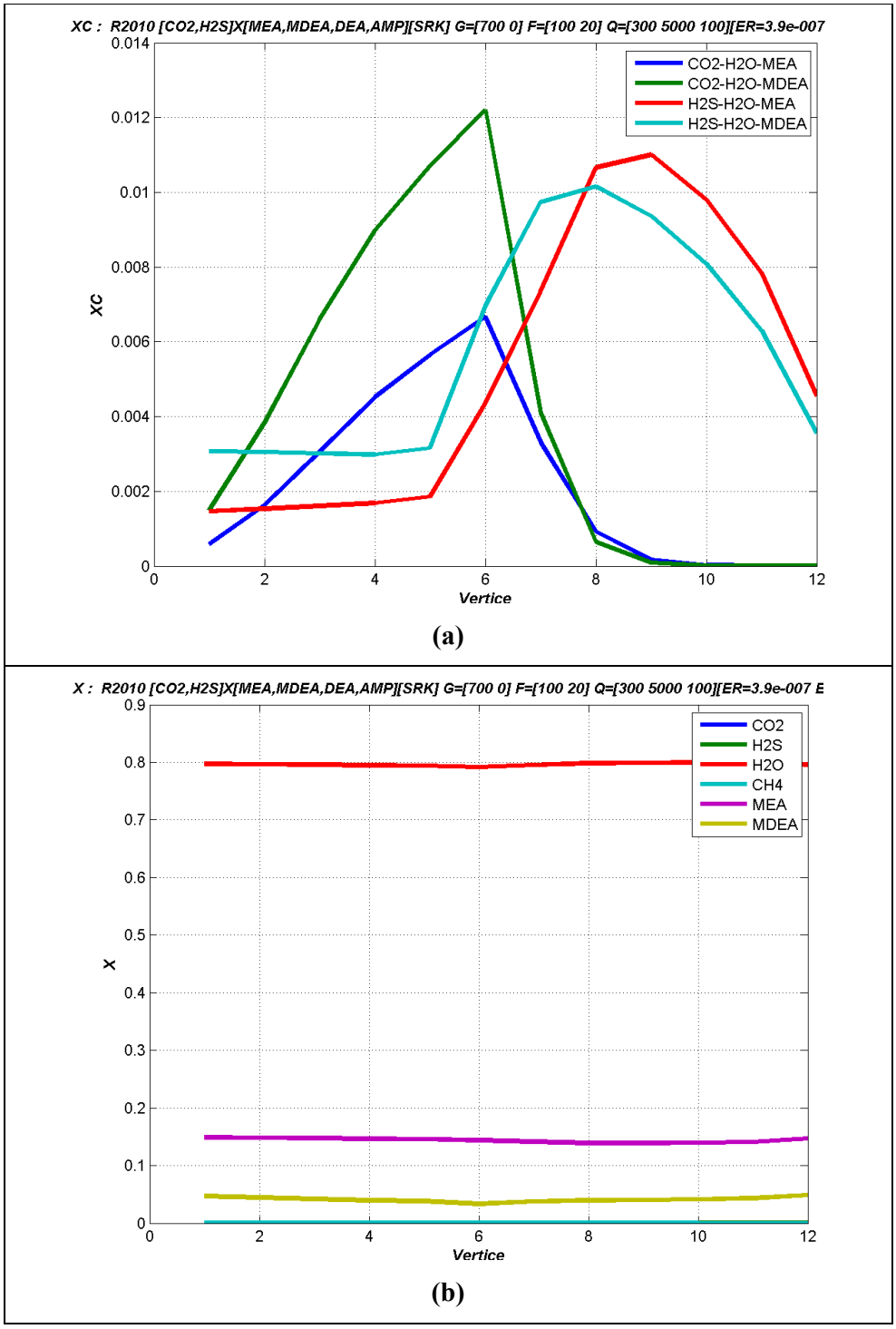


Figura VII.22: Perfis de frações molares no líquido, ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Complexos; (b) Espécies reais. Caso G700_SRK_2010.

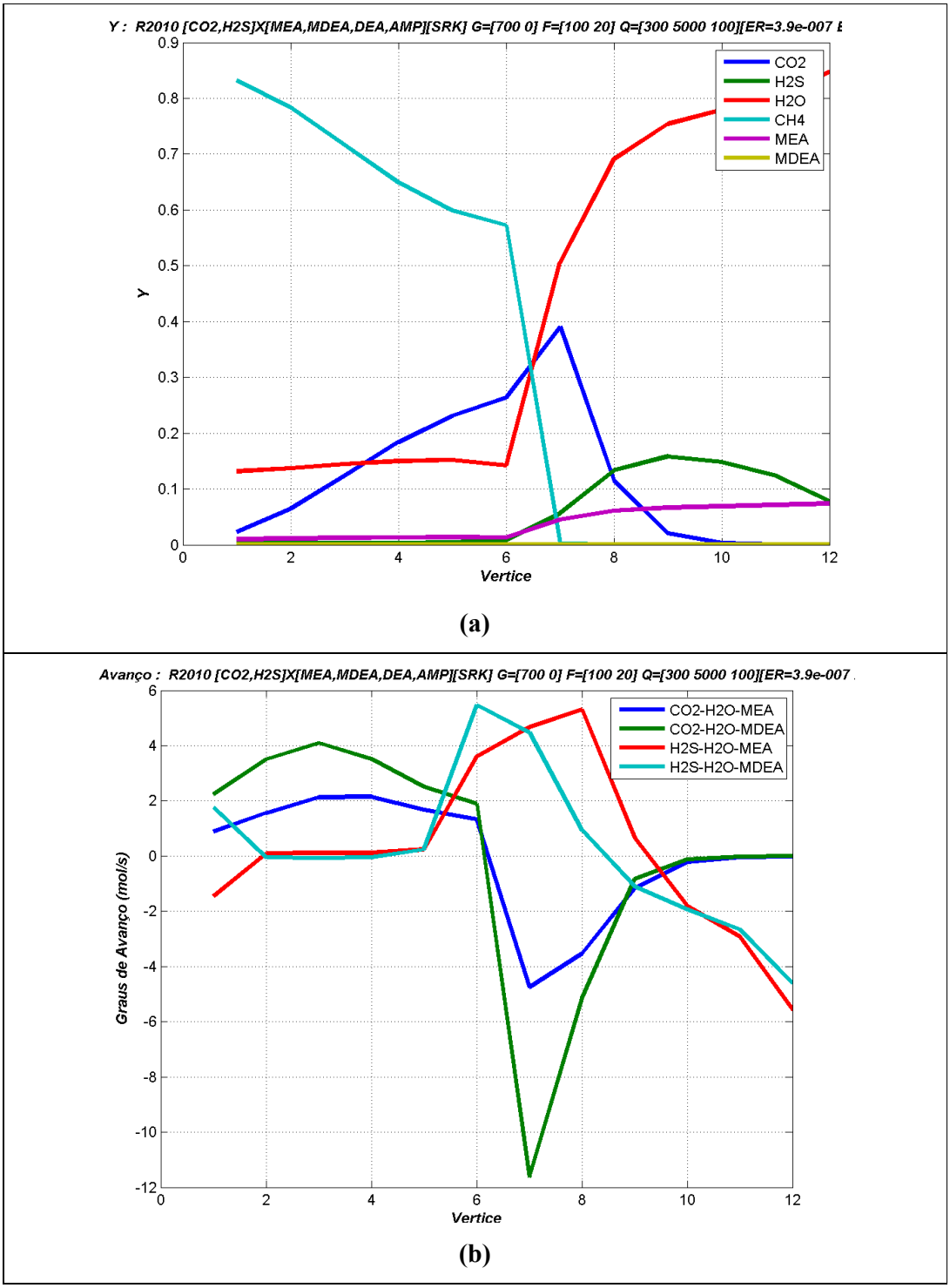


Figura VII.23: Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Frações molares de espécies reais no vapor; (b) Graus de avanço. Caso G700_SRK_2010.

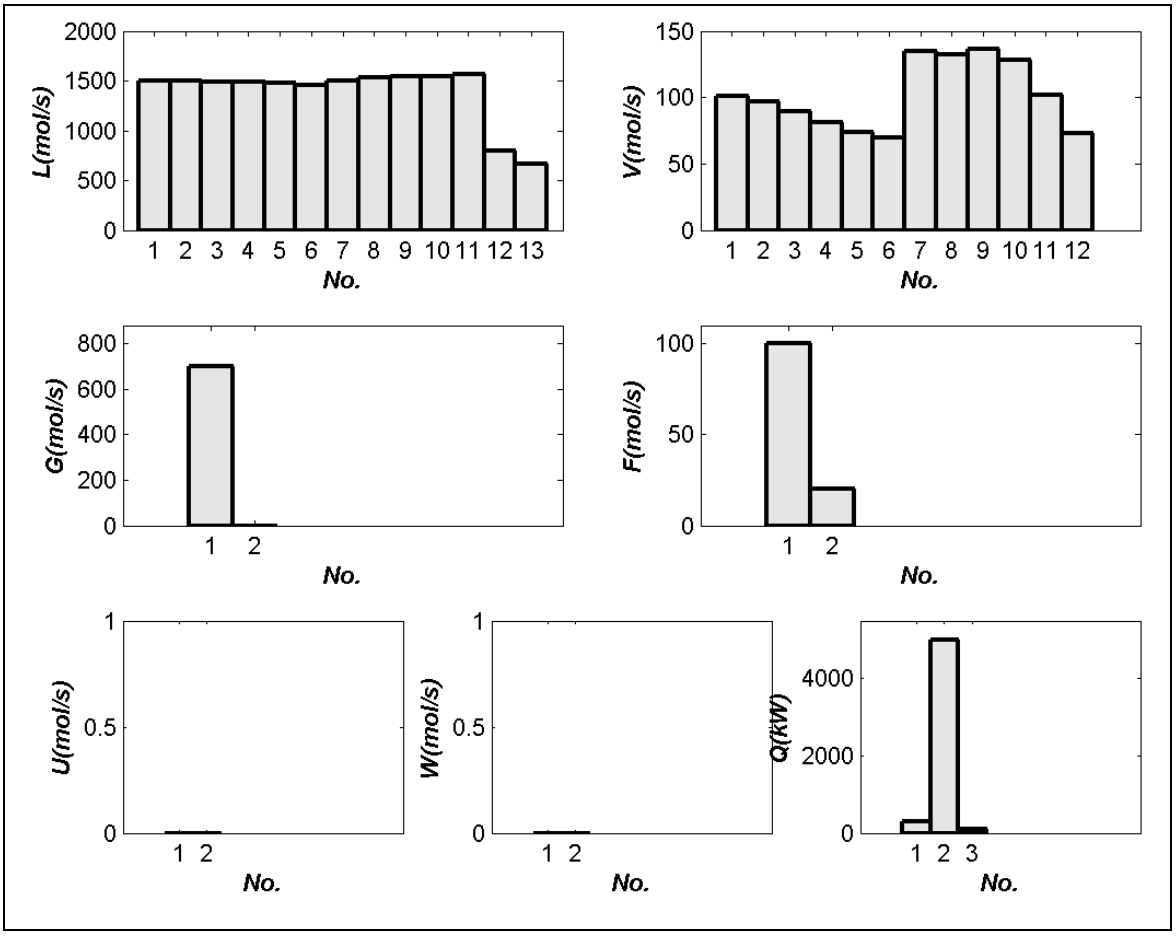
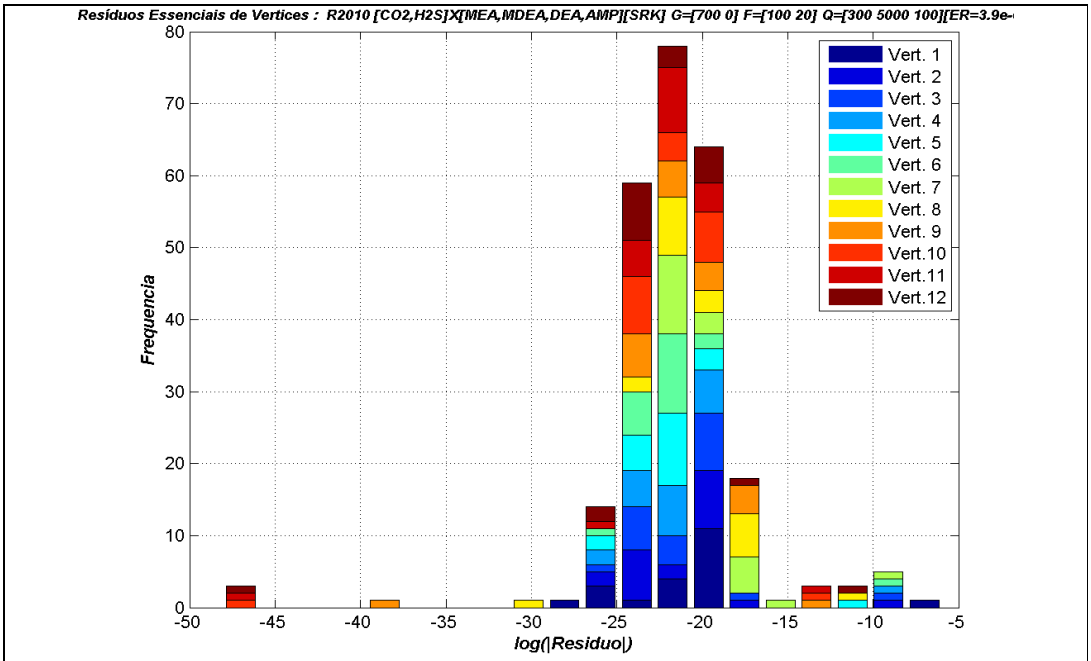
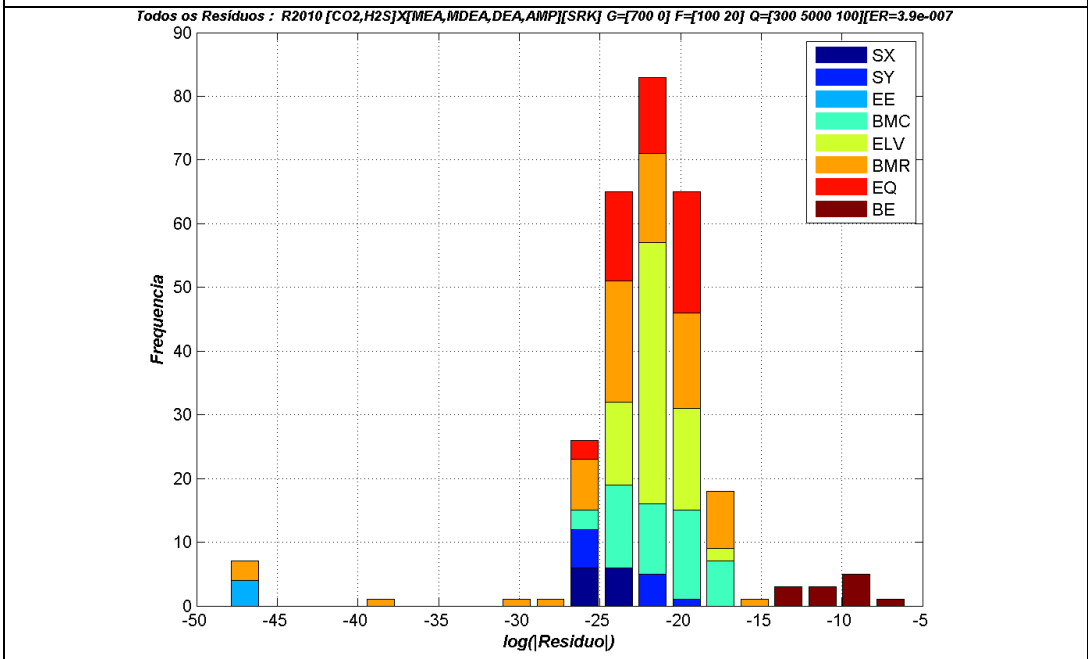


Figura VII.24: Perfis de: (a) Arestas L; (b) Arestas V; (c) Cargas G; (d) Cargas F; (e) Saídas U; (f) Cargas W; (g) Cargas Térmicas. Caso G700_SRK_2010.



(a)



(b)

Figura VII.25: Histogramas de Resíduos de Equações. (a) Todos os resíduos; (b) resíduos essenciais. Caso G700_SRK_2010.

VII.2.2 – Caso II: Absorção a Frio

No processo do Caso II (Figura VII.26), o solvente quente em recirculação recebe vigoroso resfriamento (carga térmica Q_3) antes de ingressar no topo da absorção, havendo também pequeno *make-up* de solvente fresco (15% mol MEA + 5% mol MDEA em água) em adição ao solvente recirculado (G_1). Têm-se dois efeitos: (i) a circulação de solvente da absorvedora para seção de esgotamento é muito inferior à do Caso I; (ii) no fundo do esgotamento haverá pequena retirada de solvente esgotado com taxa próxima à do *make-up* no topo da absorvedora.

O objetivo de apresentar este Caso II é a tentativa de aprimoramento da configuração exposta no Caso I, de modo a testar o processo de captura de CO_2 e H_2S com reduzido consumo de solvente (*make-up*) e com resfriamento no líquido que retorna ao vértice 1, favorecendo a absorção. Deseja-se avaliar a coerência da resposta do simulador para este novo caso.

A Figura VII.26 apresenta o digrafo do processo Caso II. A principal diferença em relação ao Caso I está na aplicação da carga térmica Q_3, que agora traduz-se em vigoroso resfriamento sobre a aresta L_{12}, o que equivale a resfriar o solvente regenerado que retorna à coluna absorvedora, no vértice 1. Em consequência, o *make-up* G_1 de solvente frio pode ser consideravelmente reduzido. Enquanto no Caso I utilizou-se vazão de reposição de solvente de 700 mol/s, no Caso II será estabelecida uma vazão de 23 mol/s. Esta pequena adição de solvente fresco é necessária para repor perdas do processo, que ocorrem principalmente pelo topo da torre regeneradora, onde água e aminas, estas últimas em menores quantidades, encontram-se na fase vapor juntamente com o gás ácido removido da solução de amina rica. As Figuras VII.27 e VII.28 apresentam as cargas e as especificações para este estudo de caso.

O número de vértices do processo é N=12, sendo 6 vértices na coluna de Absorção e 6 vértices na coluna de Esgotamento. A pressão de absorção é 3 bar, enquanto a de esgotamento é 1,2 bar. O calor é distribuído em 5000kW no vértice 12 e 300kW no vértice 10 (coluna de esgotamento) e -5500kW na aresta L_{12} (resfriamento), o que equivale a aplicar a carga térmica diretamente no vértice 1.

Como há resfriamento no solvente regenerado neste Caso, o solvente retorna frio à coluna absorvedora, via L_{12} que deixa o vértice 12 da coluna de esgotamento. Por esta

razão, as temperaturas da absorção são mais baixas, comparativamente ao Caso I. O gás carga (F_1) é alimentado a 60^{o}C no vértice 6 (fundo da torre absorvedora) com vazão de 100 mol/s e 30% mol CO_2 + 10% mol H_2S + 58% mol CH_4 + 2% mol H_2O. O gás tratado é V_6, deixando o processo no vértice 1 (topo da coluna absorvedora).

Analogamente ao Caso I, Pressões de Vértices (P) e Arestas Externas (F, G, U, W) são parâmetros do processo. Arestas Internas (L, V) e de Calor (Q) são variáveis de arestas a serem calculadas. Composições (x, x_C, y), Graus de Avanço (η) e Temperaturas (T) são variáveis de vértices a serem calculadas. Os seguintes fatos se aplicam:

- Número de variáveis = N_V (n^o arestas V = 12) + N_L (n^o arestas L = 13) + N_Q (n^o arestas de carga térmica = 3) + N (n^o de vértices = 12)*(2*n_r+2*n+1) = 12+13+3+12*21 = 280; onde n_r é o número de reações ou complexos (n_r = 4: CO_2-H_2O-MEA, CO_2-H_2O-MDEA, H_2S-H_2O-MEA, H_2S-H_2O-MDEA) e n é o número de espécies reais (n = 6: MEA, MDEA, H_2O, CO_2, H_2S, CH_4).

- Equações Essenciais = BMC (Balanço de Massa dos Complexos) + BMR (Balanço de Massa de Reais) + ELV (Equilíbrio Líquido-Vapor) + EQ (Equilíbrio Químico) + BE (Balanço de Energia) = 4*12+6*12+6*12+4*12+12 = 252;

- Equações Não Essenciais de Normalização de Frações : SX+SY = 12+12 = 24;

- Equações de Especificações (EE) são, portanto, 280 - 252 - 24 = 4; sendo dadas por Q_1=300kW, Q_2=5000kW, Q_3= -5500 kW, L_{12}=800 mol/s (Fig. VII.28).

O Caso II foi simulado usando os conjuntos de parâmetros ***R2004 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA]*** e ***R2010 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA,DEA,AMP]***, tendo sido nomeado ***G23_SRK_2004*** e ***G23_SRK_2010***, respectivamente (onde G23 refere-se à vazão de reposição de solvente fresco G_1 equivalente a 23 mol/s, e SRK à Equação de Estado empregada).

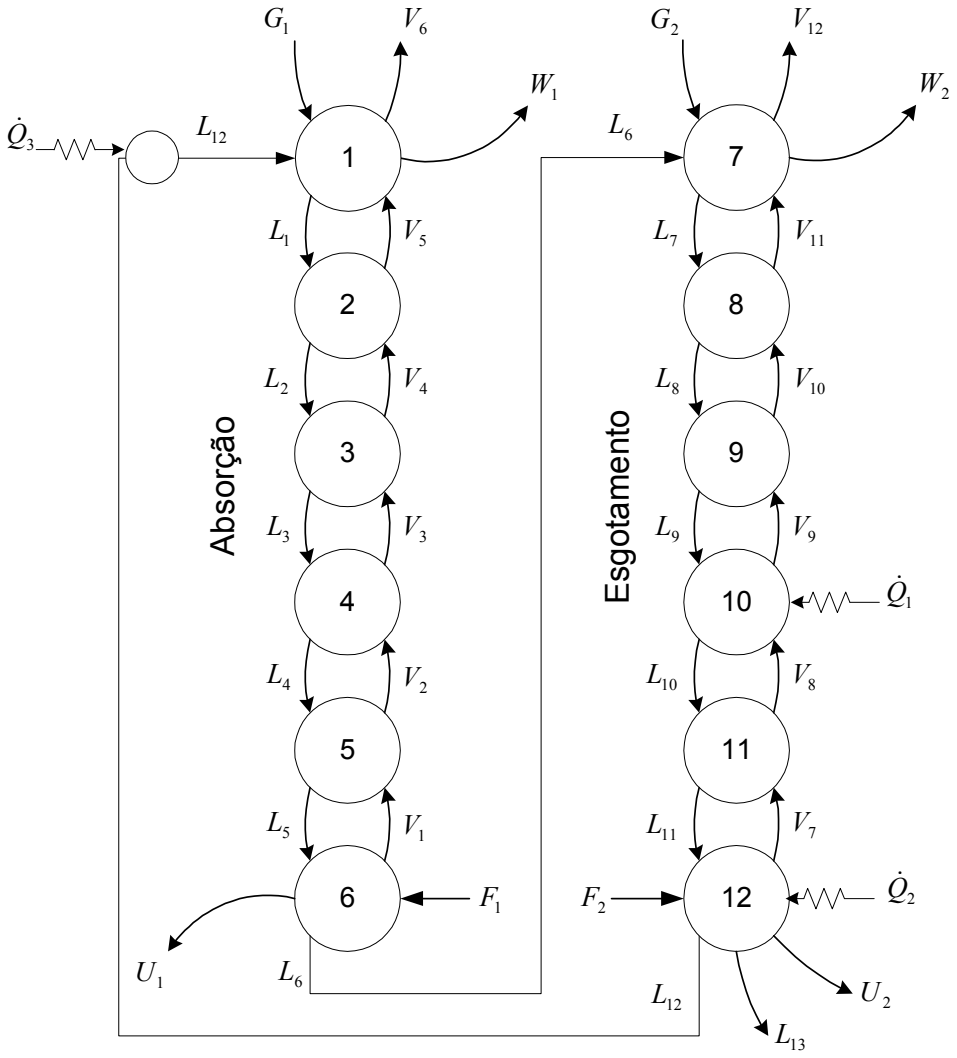


Figura VII.26: Digrafo do Processo do Caso II

Arestas	F1	F2	G1	G2
Vertice-Destino	6	12	1	7
Vertice-Origem	-	-	-	-
Vazao(gmol/s)	100	20	23	0
Entalpia(kJ/gmol)	-167.1361	-236.0465	-290.1058	-290.1104
Energia(kW)	-16713.6149	-4720.9306	-580211.5826	0
Frac.Vapor	1	1	0	0
T(C)	60	200	30	30
P(bar)	3	1.2	3	1.2
TOrv(C)	38.1158	106.1107	181.7284	160.3097
TBol(C)	-144.2452	106.1107	130.1092	101.8841
%mol MEA	0	0	15	15
%mol MDEA	0	0	5	5
%mol CO2_H2O_MEA	0	0	0	0
%mol CO2_H2O_MDEA	0	0	0	0
%mol H2S_H2O_MEA	0	0	0	0
%mol H2S_H2O_MDEA	0	0	0	0
%mol CO2	30	0	0	0
%mol H2S	10	0	0	0
%mol H2O	2	100	80	80
%mol CH4	58	0	0	0

Figura VII.27: Cargas – Estudo de Caso II

As demais arestas externas, apesar de representadas na Fig. VII.26, são nulas.

Arestas	Q1	Q2	Q3
Vertice-Destino	10	12	1
Vertice-Origem	-	-	-
Vazao(gmol/s)	-	-	-
Entalpia(kJ/gmol)	-	-	-
Energia(kW)	300	5000	-5500
Frac.Vapor	-	-	-
T(C)	-	-	-
P(bar)	-	-	-
TOrv(C)	-	-	-
TBol(C)	-	-	-

Arestas	L12
Vertice-Destino	1
Vertice-Origem	12
Vazao(gmol/s)	800

Figura VII.28: Especificações – Estudo de Caso II

VII.2.2.1 - Resultados G23_SRK_2004

Esta simulação usou Constantes de Equilíbrio Químico ajustadas no Conjunto R2004 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA], estimadas em trabalho anterior de Dissertação de Mestrado (Barbosa, 2004). A Convergência foi obtida com Erro Absoluto Médio de *ER=1,6E-9* e Erro Relativo Médio *ERRL=3,7E-10*. Os resultados estão ilustrados nas figuras seguintes.

As Figs. VII.29 e VII.30 apresentam valores numéricos para arestas internas *L* e *V*, que são variáveis calculadas. A Fig. VII.31 apresenta as variáveis de fase vapor de vértices e a Fig. VII.32 as variáveis de fase líquida de vértice.

Arestas	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Vertice-Destino	2	3	4	5	6	7
Vertice-Origem	1	2	3	4	5	6
Vazao(gmol/s)	812.4819	808.347	807.0387	806.2177	804.3297	797.0801
Entalpia(kJ/gmol)	-300.9174	-304.7885	-305.933	-306.3689	-306.9702	-308.8379
Energia(kW)	-244489.9406	-246374.8868	-246899.7617	-247000.0166	-246905.2477	-246168.5338
Frac.Vapor	0	0	0	0	0	0
T(C)	48.4309	50.9041	51.5572	51.6992	51.6391	51.1023
P(bar)	3	3	3	3	3	3
TOrv(C)	-	-	-	-	-	-
TBol(C)	48.4309	50.9041	51.5572	51.6992	51.6391	51.1023

Arestas	L7	L8	L9	L10	L11	L12
Vertice-Destino	8	9	10	11	12	1
Vertice-Origem	7	8	9	10	11	12
Vazao(gmol/s)	862.0812	925.816	948.8397	947.8302	949.241	800
Entalpia(kJ/gmol)	-295.5499	-286.877	-284.2294	-283.6242	-283.5171	-284.3556
Energia(kW)	-254787.9816	-265595.3184	-269688.1549	-268827.546	-269126.0644	-227484.4728
Frac.Vapor	0	0	0	0	0	0
T(C)	76.6464	97.5202	102.6455	103.9265	104.2282	104.3543
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TOrv(C)	-	-	-	-	-	-
TBol(C)	76.6464	97.5202	102.6455	103.9265	104.2282	104.3543

Arestas	L13
Vertice-Destino	-
Vertice-Origem	12
Vazao(gmol/s)	29.33
Entalpia(kJ/gmol)	-284.3556
Energia(kW)	-8340.1618
Frac.Vapor	0
T(C)	104.3543
P(bar)	1.2
TOrv(C)	-
TBol(C)	104.3543

Figura VII.29: Arestas de Líquido, Caso G23_SRK_2004.

Arestas	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Vertice-Destino	5	4	3	2	1	-
Vertice-Origem	6	5	4	3	2	1
Vazao(gmol/s)	96.0612	94.1844	93.286	91.7313	86.7517	74.0521
Entalpia(kJ/gmol)	-181.6585	-186.2845	-187.0039	-184.4514	-173.311	-137.7677
Energia(kW)	-17450.3288	-17545.0977	-17444.8428	-16919.9679	-15035.0217	-10201.9871
Frac.Vapor	1	1	1	1	1	1
T(C)	51.1023	51.6391	51.6992	51.5572	50.9041	48.4309
P(bar)	3	3	3	3	3	3
TOrv(C)	51.1023	51.6391	51.6992	51.5572	50.9041	48.4309
TBol(C)	-	-	-	-	-	-

Arestas	V7	V8	V9	V10	V11	V12
Vertice-Destino	11	10	9	8	7	-
Vertice-Origem	12	11	10	9	8	7
Vazao(gmol/s)	140.0546	139.2526	143.0268	130.75	92.4709	39.6169
Entalpia(kJ/gmol)	-235.782	-234.9962	-232.7148	-223.2627	-198.8114	-246.4811
Energia(kW)	-33022.3603	-32723.8419	-33284.4509	-29191.6144	-18384.2775	-9764.8298
Frac.Vapor	1	1	1	1	1	1
T(C)	104.3543	104.2282	103.9265	102.6455	97.5202	76.6464
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TOrv(C)	104.3543	104.2282	103.9265	102.6455	97.5202	76.6464
TBol(C)	-	-	-	-	-	-

Figura VII.30: Arestas de Vapor, Caso G23_SRK_2004.

Fr.Mol. Fases V	Vertice 1	Vertice 2	Vertice 3	Vertice 4	Vertice 5	Vertice 6
T(C)	48.4309	50.9041	51.5572	51.6992	51.6391	51.1023
P(bar)	3	3	3	3	3	3
MEA	0.0027742	0.0032486	0.0033772	0.003385	0.0032999	0.0029863
MDEA	2.1916e-006	2.9241e-006	3.1546e-006	3.2017e-006	3.1599e-006	2.9199e-006
CO2_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
CO2_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
CO2	0.18166	0.29119	0.32568	0.33392	0.33298	0.3231
H2S	8.8675e-005	0.00025498	0.00084008	0.0028935	0.0099965	0.03333
H2O	0.032524	0.036634	0.037785	0.038031	0.037887	0.036784
CH4	0.78295	0.66867	0.63232	0.62176	0.61583	0.60379
G.A.(mol/s) CO2MEA	6.1703	2.9503	0.83643	0.12694	-0.262	-0.88458
G.A.(mol/s) CO2MDEA	5.4222	1.5533	0.40686	0.077519	-0.059513	-0.13722
G.A.(mol/s) H2SMEA	0.012049	0.043711	0.1528	0.53112	1.7783	5.2474
G.A.(mol/s) H2SMDEA	0.0043167	0.0099212	0.035408	0.12413	0.42559	1.3686

Fr.Mol. Fases V	Vertice 7	Vertice 8	Vertice 9	Vertice 10	Vertice 11	Vertice 12
T(C)	76.6464	97.5202	102.6455	103.9265	104.2282	104.3543
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
MEA	0.022992	0.063195	0.081128	0.085927	0.086915	0.081214
MDEA	6.0252e-005	0.00025788	0.00035538	0.00038538	0.00039761	0.00042353
CO2_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
CO2_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
CO2	0.41768	0.032116	0.0012691	4.508e-005	1.6274e-006	5.6787e-008
H2S	0.25224	0.19365	0.058129	0.013552	0.0030008	0.00056968
H2O	0.30649	0.71078	0.85912	0.90009	0.90969	0.91779
CH4	0.00053507	1.6352e-007	5.5987e-011	1.963e-014	7.2393e-018	2.6471e-021
G.A.(mol/s) CO2MEA	-6.9439	-1.8907	-0.099082	-0.0036901	-0.00012757	-4.6102e-006
G.A.(mol/s) CO2MDEA	-6.4969	-0.72096	-0.043344	-0.0018313	-6.6175e-005	-2.4439e-006
G.A.(mol/s) H2SMEA	7.139	-8.7017	-4.6454	-1.2231	-0.27	-0.063801
G.A.(mol/s) H2SMDEA	0.22818	-1.4145	-0.58563	-0.15366	-0.034196	-0.0080486

Figura VII.31: Variáveis de Fase Vapor de Vértices, Caso G23_SRK_2004.

Fr.Mol. Fases L	Vertice 1	Vertice 2	Vertice 3	Vertice 4	Vertice 5	Vertice 6
T(C)	48.4309	50.9041	51.5572	51.6992	51.6391	51.1023
P(bar)	3	3	3	3	3	3
MEA	0.075061	0.071776	0.070674	0.069924	0.068173	0.062959
MDEA	0.033256	0.031492	0.030995	0.030776	0.030394	0.029125
CO2_H2O_MEA	0.0075944	0.011283	0.012338	0.012508	0.012211	0.011213
CO2_H2O_MDEA	0.0066736	0.0086293	0.0091474	0.0092529	0.0092006	0.0091121
H2S_H2O_MEA	2.8611e-005	8.2832e-005	0.0002723	0.00093136	0.0031444	0.0097564
H2S_H2O_MDEA	7.3438e-006	1.9655e-005	6.3561e-005	0.0002176	0.00074723	0.002471
CO2	0.00026591	0.00040321	0.00044404	0.00045333	0.00045104	0.0004351
H2S	9.4912e-007	2.573e-006	8.3406e-006	2.8604e-005	9.8666e-005	0.00032826
H2O	0.87708	0.87628	0.87603	0.87588	0.87555	0.87457
CH4	3.6209e-005	3.0413e-005	2.8599e-005	2.8053e-005	2.7665e-005	2.6594e-005
G.A.(mol/s) CO2MEA	6.1703	2.9503	0.83643	0.12694	-0.262	-0.88458
G.A.(mol/s) CO2MDEA	5.4222	1.5533	0.40686	0.077519	-0.059513	-0.13722
G.A.(mol/s) H2SMEA	0.012049	0.043711	0.1528	0.53112	1.7783	5.2474
G.A.(mol/s) H2SMDEA	0.0043167	0.0099212	0.035408	0.12413	0.42559	1.3686

Fr.Mol. Fases L	Vertice 7	Vertice 8	Vertice 9	Vertice 10	Vertice 11	Vertice 12
T(C)	76.6464	97.5202	102.6455	103.9265	104.2282	104.3543
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
MEA	0.063708	0.075909	0.08084	0.082024	0.081419	0.079552
MDEA	0.034225	0.0342	0.034042	0.034243	0.034232	0.03912
CO2_H2O_MEA	0.0023125	0.00011115	4.0285e-006	1.396e-007	4.9986e-009	1.6238e-010
CO2_H2O_MDEA	0.00088878	4.887e-005	2.0024e-006	7.2482e-008	2.6609e-009	9.8766e-011
H2S_H2O_MEA	0.017302	0.0067119	0.0016531	0.00036442	7.944e-005	1.3995e-005
H2S_H2O_MDEA	0.0025494	0.00084601	0.00020827	4.6375e-005	1.0281e-005	2.0626e-006
CO2	0.00024358	1.9204e-005	7.6461e-007	2.7277e-008	9.784e-010	3.5602e-011
H2S	0.00093809	0.00066768	0.00019715	4.5862e-005	1.009e-005	1.9793e-006
H2O	0.87783	0.88149	0.88305	0.88328	0.88425	0.88131
CH4	1.754e-008	7.9069e-012	2.959e-015	1.0636e-018	3.907e-022	1.512e-025
G.A.(mol/s) CO2MEA	-6.9439	-1.8907	-0.099082	-0.0036901	-0.00012757	-4.6102e-006
G.A.(mol/s) CO2MDEA	-6.4969	-0.72096	-0.043344	-0.0018313	-6.6175e-005	-2.4439e-006
G.A.(mol/s) H2SMEA	7.139	-8.7017	-4.6454	-1.2231	-0.27	-0.063801
G.A.(mol/s) H2SMDEA	0.22818	-1.4145	-0.58563	-0.15366	-0.034196	-0.0080486

Figura VII.32: Variáveis de Fase Líquido de Vértices, Caso G23_SRK_2004.

No Caso II, a alimentação G_1 de solvente fresco no topo da absorvedora é pequena, tendo apenas a função de repor perdas de solvente no processo (vapor de topo da torre regeneradora, vértice 7, tem 2,2% mol MEA e 31% mol H_2O). A baixa vazão de *make-up* possibilita a operação com baixa circulação de solvente da absorvedora para a coluna regeneradora, na faixa de 800 mol/s. Neste caso, a purga de solvente no fundo da regeneradora (L_{13}) possui baixa vazão, próxima de 29 mol/s (não é exatamente igual à vazão de *make-up* de solvente fresco devido às perdas por evaporação e às reações envolvidas no processo, uma vez que trata-se de vazão molar), com composição de 8% mol MEA + 4% mol MDEA + 88% mol H_2O + traços de complexos.

Na Figura VII.33a, pode-se observar o perfil de temperaturas nas duas colunas. Devido ao resfriamento do solvente regenerado, a coluna de absorção (vértice 1 ao 6)

apresenta temperaturas mais baixas do que no caso G700_SRK_2004 (< 55^{o}C). Consequentemente, as constantes de equilíbrio de formação de complexos apresentam valores mais elevados, favorecendo o processo de absorção. Uma vez que o processo de absorção é exotérmico, nota-se um pequeno aumento da temperatura em direção ao fundo da coluna. No vértice 6, ocorre um resfriamento, causado pela injeção da carga F_1 a 60^{o}C.

Na coluna de esgotamento, verificam-se temperaturas mais elevadas, devido à aplicação das cargas térmicas Q_1 e Q_2 aos vértices 10 e 12, respectivamente. A injeção de vapor a 200^{o}C no vértice 12 contribui para o esgotamento. Altas temperaturas favorecem as reações inversas de quebra dos *complexos*, com liberação dos gases ácidos. Na Figura VII.33b, observam-se os perfis das constantes de equilíbrio de formação dos complexos. Essas constantes apresentam valores mais elevados na absorvedora, onde as temperaturas são mais baixas. Comparando-se com os perfis das constantes de equilíbrio do caso G700_SRK_2004, verifica-se que o caso G23_SRK_2004 apresenta maiores valores de constantes ao longo da coluna absorvedora, como consequência das menores temperaturas desenvolvidas na mesma. É esperado, portanto, um melhor desempenho do processo de absorção neste caso.

A solução de amina regenerada deixa o esgotamento com temperatura elevada (cerca de 104^{o}C), sendo resfriada na entrada da coluna absorvedora. Este resfriamento garante temperaturas baixas na mesma, não maiores que 55^{o}C mesmo com o pequeno aumento em virtude das reações de formação de complexo, exotérmicas, de forma que o tratamento do gás é favorecido sem necessidade de reposição elevada de solvente fresco para manutenção de baixas temperaturas. Temperaturas na faixa de 50-55^{o}C são geralmente aplicadas industrialmente, sendo consideradas adequadas a um bom tratamento. Como resultado, a absorção dos gases ácidos pela coluna foi favorecida, quando comparada ao caso G700_SRK_2004. Entretanto, o grau de pureza do gás tratado ainda não é satisfatório. Atribui-se este fato aos baixos valores previstos para constantes de equilíbrio das aminas com o CO_2, quando é usado o conjunto de parâmetros R2004. As constantes de reação das aminas com H_2S, por outro lado, favorecem sua absorção, de forma que este gás está praticamente ausente no gás tratado.

A Figura VII.35a, de perfis de frações molares na fase vapor, mostra um teor de CO_2 ainda elevado no gás tratado (composição do vértice 1), na faixa de 18% mol,

embora mais baixo que no caso G700_SRK_2004. Consequentemente, o gás CH_4 tratado apresenta baixa pureza (aproximadamente 78% mol).

A regeneração do solvente, por sua vez, foi eficiente na seção de esgotamento. A Figura VII.34a indica uma concentração praticamente nula de complexos no fundo da coluna (vértice 12).

Na Figura VII.36a e b apresentam-se os perfis de vazões molares das arestas *L* e *V* ao longo da coluna. Verifica-se que neste caso a circulação do solvente foi menor, com correntes *L* atingindo valores próximos a 800 mol/s.

Na Figura VII.37 são exibidos os histogramas de Resíduos das Equações do modelo. Os maiores resíduos correspondem a Balanços de Energia (BE) de vértices, na faixa de 10^{-7} kW, comprovando que todas as restrições do processo foram atendidas.

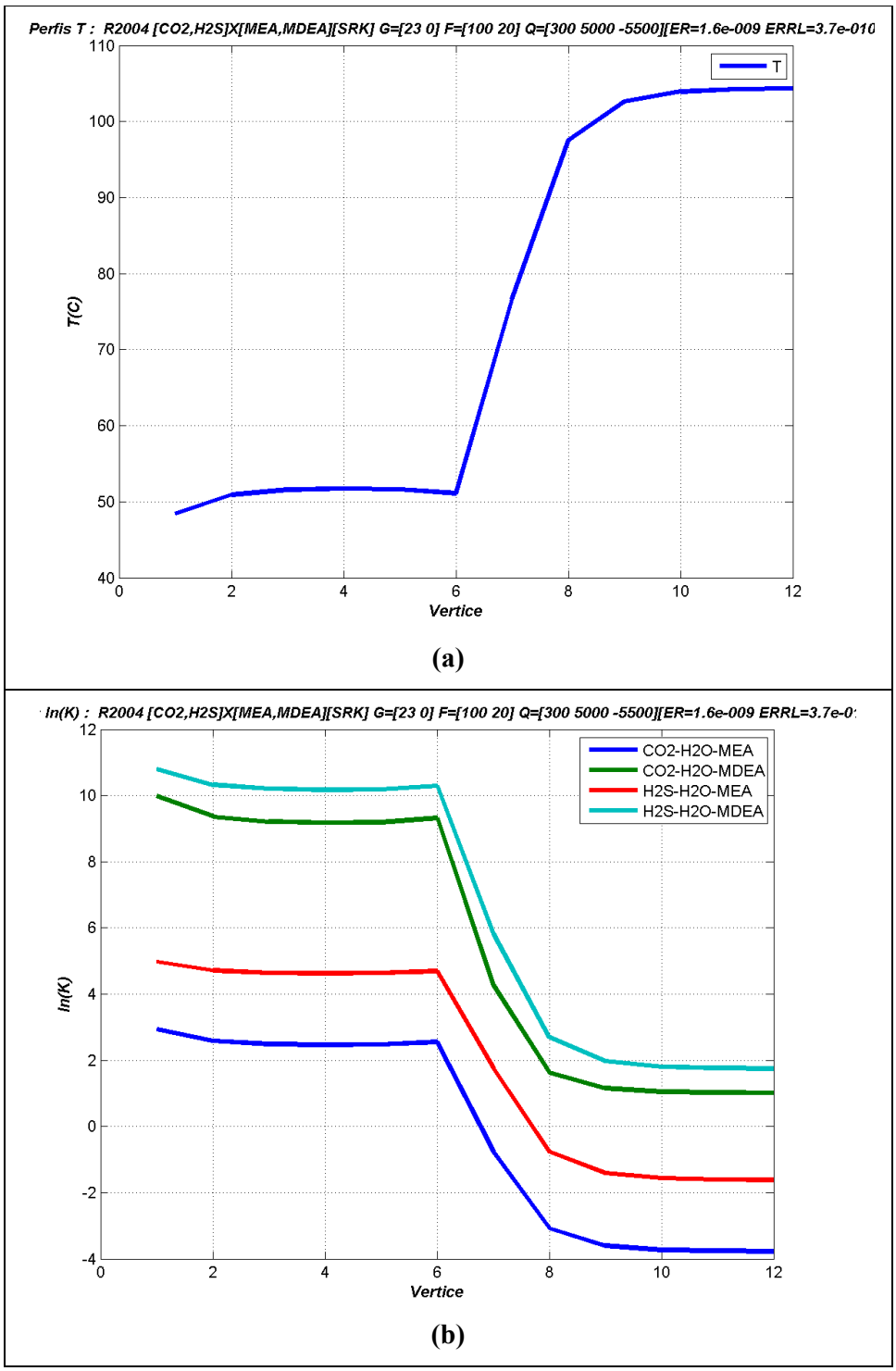


Figura VII.33: Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Temperatura; (b) ln(K). Caso G23_SRK_2004.

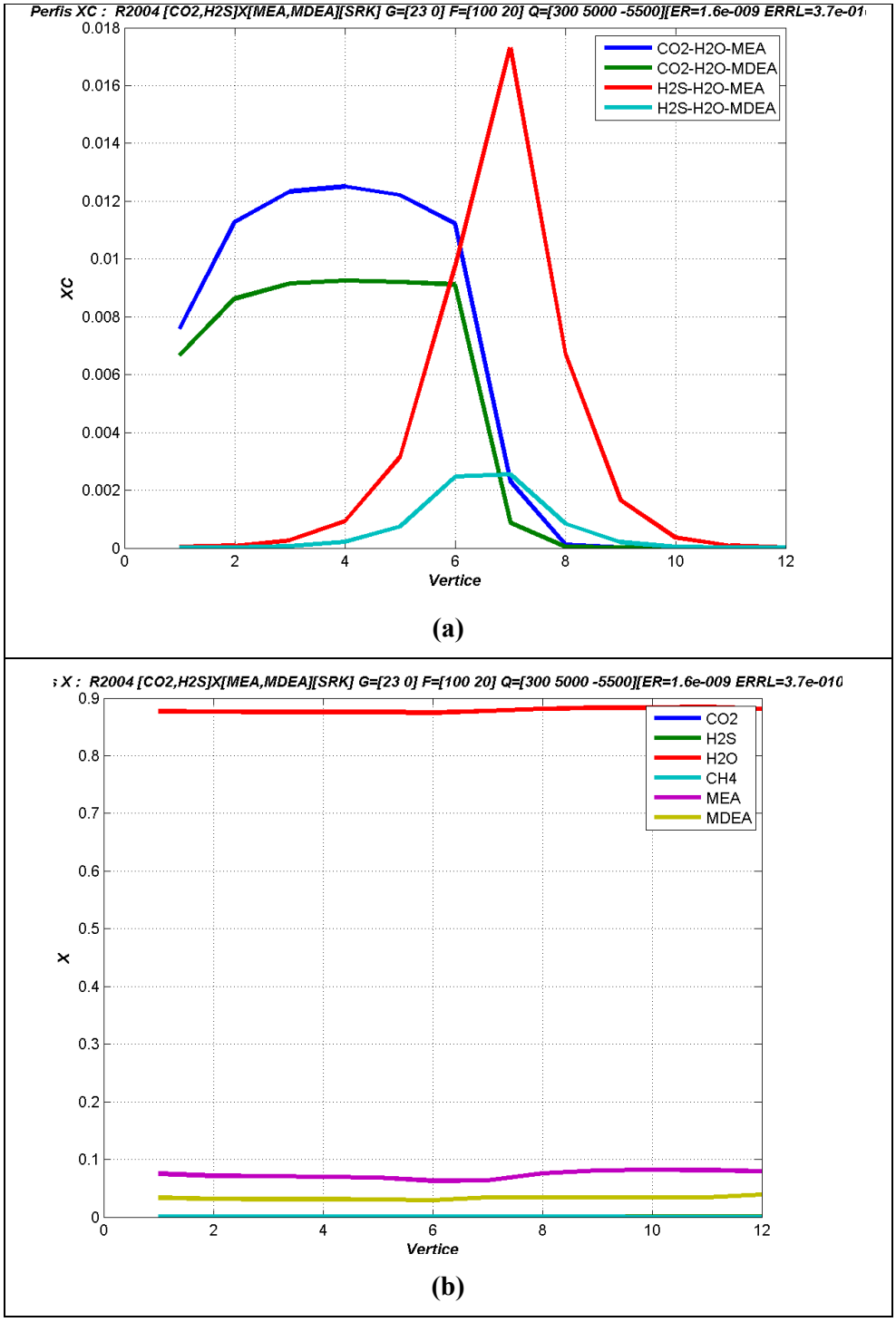


Figura VII.34: Perfis de frações molares no líquido, ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Complexos; (b) Espécies reais. Caso G23_SRK_2004.

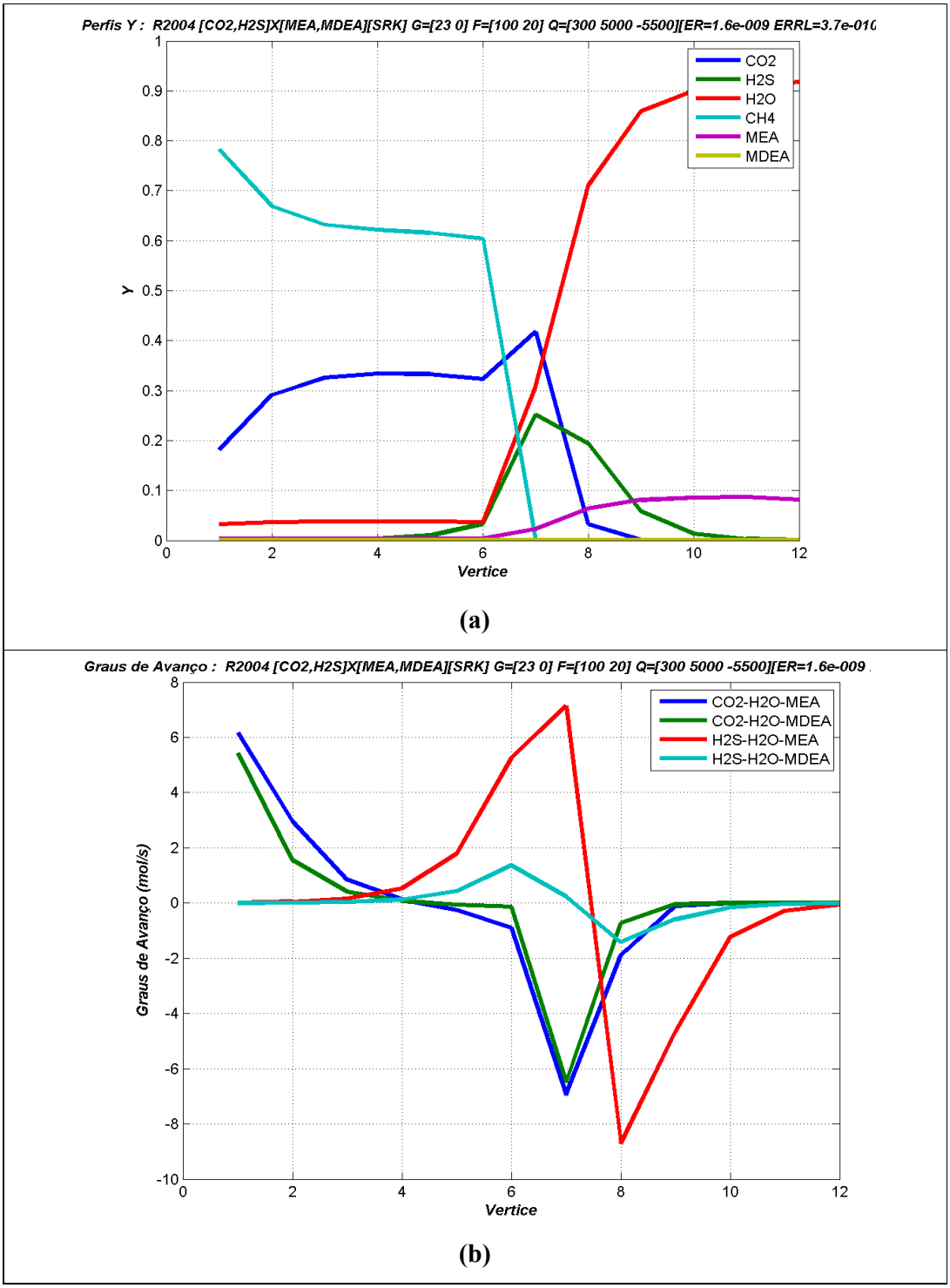


Figura VII.35: Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Frações molares de espécies reais no vapor; (b) Graus de avanço. Caso G23_SRK_2004.

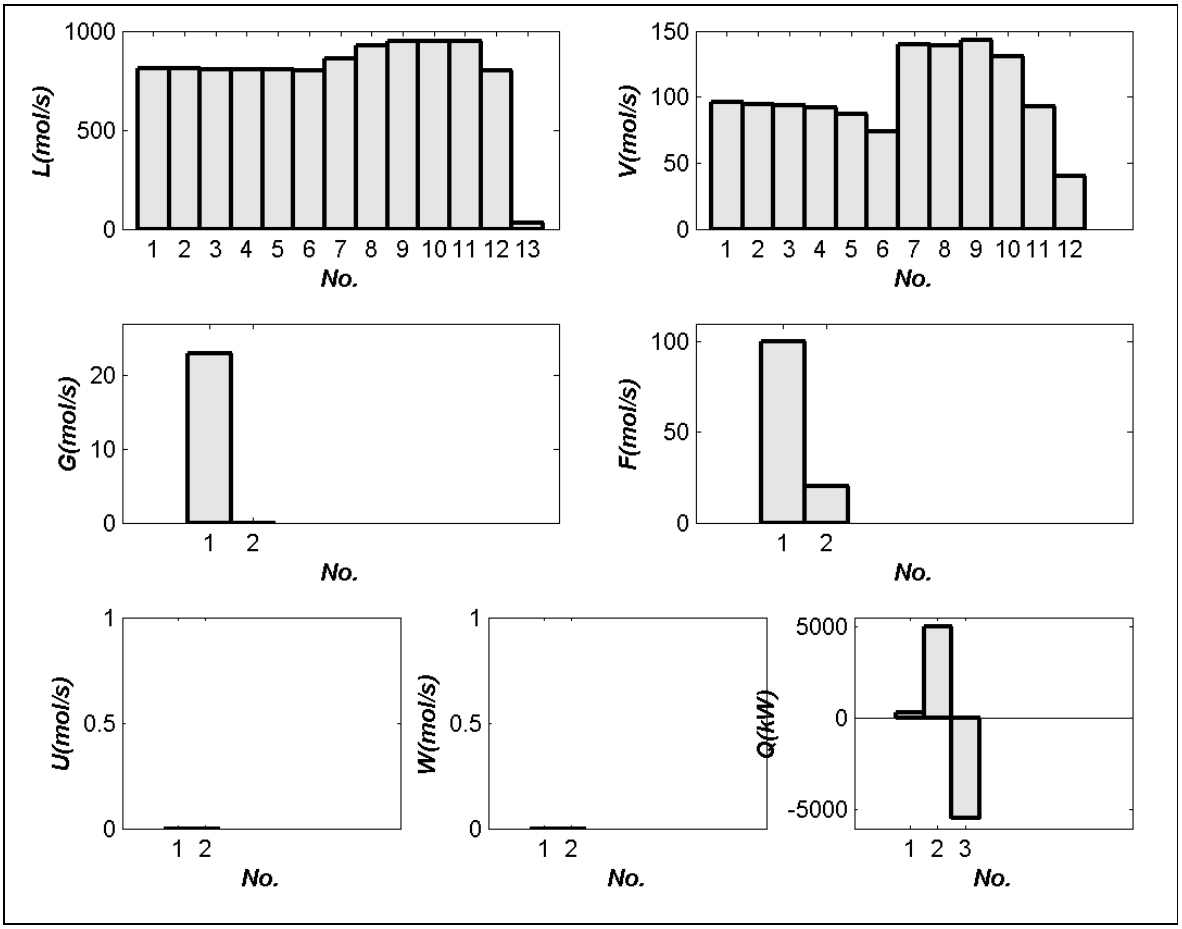


Figura VII.36: Perfis de: (a) Arestas L; (b) Arestas V; (c) Cargas G; (d) Cargas F; (e) Saídas U; (f) Cargas W; (g) Cargas Térmicas. Caso G23_SRK_2004.

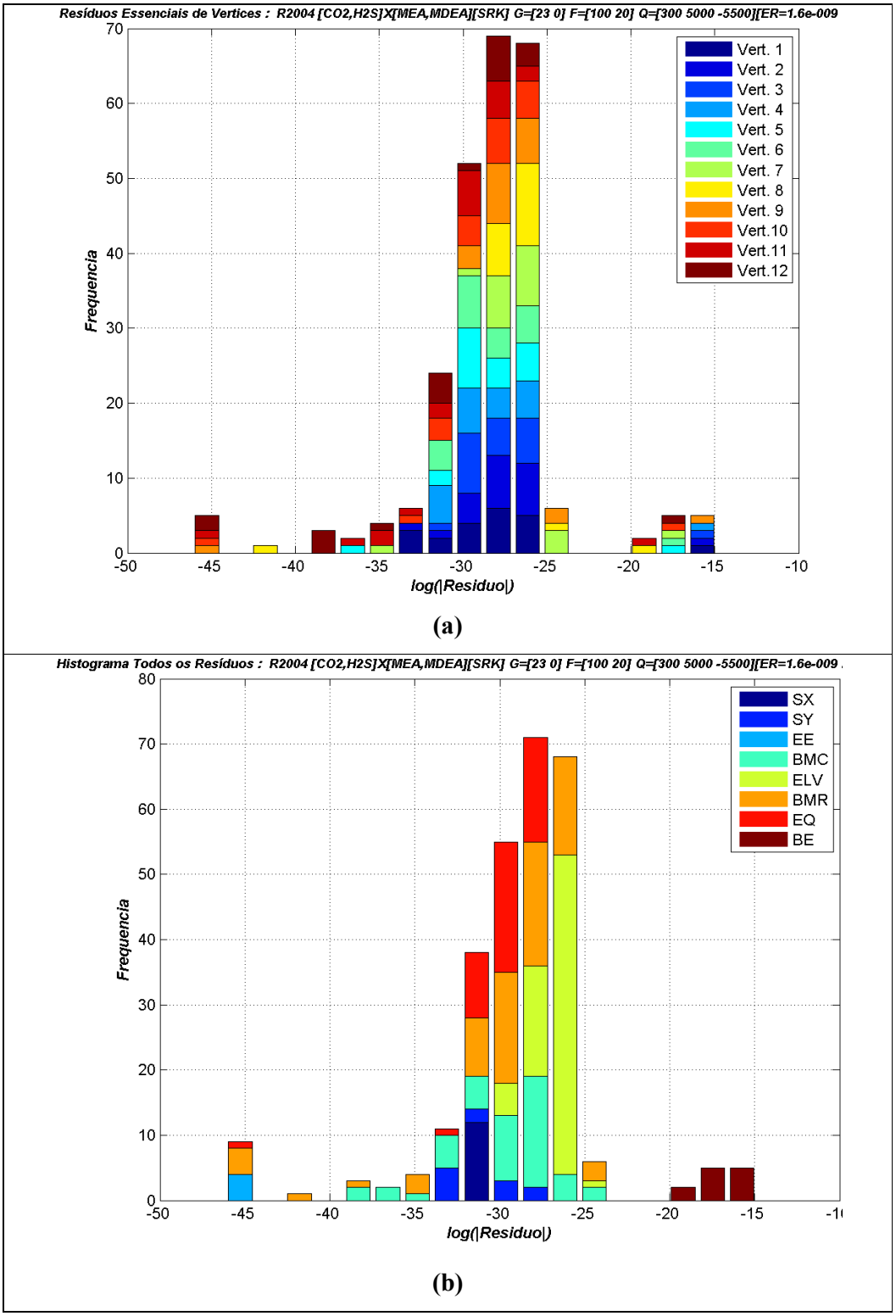


Figura VII.37: Histogramas de Resíduos de Equações. (a) Resíduos Essenciais; (b) Todos os Resíduos. Caso G23_SRK_2004.

VII.2.2.2 -Resultados G23_SRK_2010

Este caso, em termos de configuração de processo, é idêntico ao anterior, G23_SRK_2004, com a diferença de utilizar Constantes de Equilíbrio Químico ajustadas no Conjunto R2010 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA,DEA,AMP], estando ativas (das 8 reações deste conjunto) apenas as 4 reações químicas correspondentes às aminas MEA e MDEA. O Conjunto R2010 de dados de equilíbrio corresponde à última geração de tratamento de dados de captura de gases ácidos obtida nesta Pesquisa. Pretende-se verificar as transformações nas Constantes de Equilíbrio Químico devido a este novo e mais amplo ajuste de parâmetros, bem como sua a influência no desempenho do processo e na coerência das respostas do simulador.

Os resultados da simulação do Caso II, utilizando conjunto de parâmetros R2010, são apresentados adiante. A Convergência foi obtida com Erro Absoluto Médio *ER=4,9E-5* e Erro Relativo Médio *ERRL=8.1E-5*.

As Figs. VII.38 e VII.39 apresentam valores numéricos para arestas internas *L* e *V*, que são variáveis calculadas. A Fig. VII.40 apresenta as variáveis de fase vapor de vértices e a Fig. VII.41 as variáveis de fase líquida de vértice.

Arestas	L1	L2	L3	L4	L5	L6
Vertice-Destino	2	3	4	5	6	7
Vertice-Origem	1	2	3	4	5	6
Vazao(gmol/s)	822.5357	822.5671	822.5953	820.3868	807.4287	784.4422
Entalpia(kJ/gmol)	-296.7998	-296.8121	-297.0688	-300.016	-312.1879	-326.7212
Energia(kW)	-244128.4446	-244147.8114	-244367.4271	-246129.1954	-252069.4866	-256293.8682
Frac.Vapor	0	0	0	0	0	0
T(C)	32.3985	32.484	33.294	38.7147	51.915	57.6278
P(bar)	3	3	3	3	3	3
TOrv(C)	-	-	-	-	-	-
TBol(C)	32.3985	32.484	33.294	38.7147	51.915	57.6278

Arestas	L7	L8	L9	L10	L11	L12
Vertice-Destino	8	9	10	11	12	1
Vertice-Origem	7	8	9	10	11	12
Vazao(gmol/s)	816.0605	843.6977	865.8904	884.45	911.3819	800
Entalpia(kJ/gmol)	-316.3002	-309.1096	-304.3997	-299.5529	-294.5904	-289.9398
Energia(kW)	-258120.146	-260795.0955	-263576.8052	-264939.5511	-268484.4014	-231951.8491
Frac.Vapor	0	0	0	0	0	0
T(C)	74.4689	89.1107	93.2029	95.9879	98.4798	101.2356
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TOrv(C)	-	-	-	-	-	-
TBol(C)	74.4689	89.1107	93.2029	95.9879	98.4798	101.2356

Arestas	L13
Vertice-Destino	-
Vertice-Origem	12
Vazao(gmol/s)	27.7245
Entalpia(kJ/gmol)	-289.9398
Energia(kW)	-8038.4417
Frac.Vapor	0
T(C)	101.2356
P(bar)	1.2
TOrv(C)	-
TBol(C)	101.2356

Figura VII.38: Arestas de Líquido, Caso G23_SRK_2010.

Arestas	V1	V2	V3	V4	V5	V6
Vertice-Destino	5	4	3	2	1	-
Vertice-Origem	6	5	4	3	2	1
Vazao(gmol/s)	81.5282	65.078	59.9535	59.3072	59.2537	59.2164
Entalpia(kJ/gmol)	-153.189	-100.6311	-79.8457	-77.0145	-76.7577	-76.736
Energia(kW)	-12489.232	-6548.8644	-4787.0223	-4567.5094	-4548.1814	-4544.03
Frac.Vapor	1	1	1	1	1	1
T(C)	57.6278	51.915	38.7147	33.294	32.484	32.3985
P(bar)	3	3	3	3	3	3
TOrv(C)	57.6278	51.915	38.7147	33.294	32.484	32.3985
TBol(C)	-	-	-	-	-	-

Arestas	V7	V8	V9	V10	V11	V12
Vertice-Destino	11	10	9	8	7	-
Vertice-Origem	12	11	10	9	8	7
Vazao(gmol/s)	133.6525	129.231	132.0203	126.8496	105.571	55.2296
Entalpia(kJ/gmol)	-211.1074	-190.8999	-174.272	-159.4465	-166.2463	-284.7117
Energia(kW)	-28215.0412	-24670.1906	-23007.4444	-20225.7345	-17550.7849	-15724.5078
Frac.Vapor	1	1	1	1	1	1
T(C)	101.2356	98.4798	95.9879	93.2029	89.1107	74.4689
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TOrv(C)	101.2356	98.4798	95.9879	93.2029	89.1107	74.4689
TBol(C)	-	-	-	-	-	-

Figura VII.39: Arestas de Vapor, Caso G23_SRK_2010.

Fr.Mol. Fases V	Vertice 1	Vertice 2	Vertice 3	Vertice 4	Vertice 5	Vertice 6
T(C)	32.3987	32.4849	33.2963	38.7158	51.915	57.6278
P(bar)	3	3	3	3	3	3
MEA	0.00088514	0.00089076	0.00094559	0.0014092	0.0036401	0.0048889
MDEA	3.2543e-007	3.2849e-007	3.5878e-007	6.2656e-007	1.7485e-006	1.4798e-006
CO2_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
CO2_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
CO2	2.368e-006	3.5762e-005	0.00051617	0.0069438	0.062893	0.22333
H2S	0.0063733	0.0063344	0.006026	0.0046243	0.0039324	0.010901
H2O	0.013673	0.013741	0.014396	0.019446	0.038126	0.049352
CH4	0.97907	0.979	0.97812	0.96758	0.89141	0.71152
G.A.(mol/s) CO2MEA	0.0012797	0.018238	0.23596	1.6124	3.54636	6.3366
G.A.(mol/s) CO2MDEA	0.00069799	0.010207	0.14903	2.0556	10.509	5.3218
G.A.(mol/s) H2SMEA	2.4125	-0.036508	-0.28731	-1.3915	-1.02755	5.7343
G.A.(mol/s) H2SMDEA	-2.1636	0.019069	0.21139	1.39	1.67639	3.3364

Fr.Mol. Fases V	Vertice 7	Vertice 8	Vertice 9	Vertice 10	Vertice 11	Vertice 12
T(C)	74.4689	89.1107	93.2029	95.9878	98.4798	101.2356
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
MEA	0.019725	0.035879	0.046052	0.055432	0.064404	0.069839
MDEA	8.2905e-006	3.5981e-005	6.8604e-005	0.00011492	0.00017824	0.00028791
CO2_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
CO2_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MEA	0	0	0	0	0	0
H2S_H2O_MDEA	0	0	0	0	0	0
CO2	0.54318	0.082571	0.006631	0.0005485	5.0933e-005	4.6145e-006
H2S	0.16652	0.38134	0.35764	0.28443	0.20703	0.11446
H2O	0.27014	0.50017	0.58961	0.65947	0.72834	0.81541
CH4	0.00042067	8.7348e-008	2.1588e-011	5.8072e-015	1.7664e-018	5.7174e-022
G.A.(mol/s) CO2MEA	-7.94241	-3.3802	-0.3906	-0.034257	-0.0030983	-0.00032423
G.A.(mol/s) CO2MDEA	-13.3667	-4.3045	-0.34351	-0.02866	-0.0026171	-0.00026784
G.A.(mol/s) H2SMEA	16.1129	2.5858	-4.9017	-6.1404	-5.7158	-7.1732
G.A.(mol/s) H2SMDEA	14.5578	1.9196	-2.8752	-4.4712	-5.5336	-7.8238

Figura VII.40: Variáveis de Fase Vapor de Vértices, Caso G23_SRK_2010.

Fr.Mol. Fases L	Vertice 1	Vertice 2	Vertice 3	Vertice 4	Vertice 5	Vertice 6
T(C)	32.3987	32.4849	33.2963	38.7158	51.915	57.6278
P(bar)	3	3	3	3	3	3
MEA	0.076214	0.076237	0.076332	0.076454	0.074761	0.061056
MDEA	0.035823	0.035786	0.035346	0.031242	0.016652	0.006102
CO2_H2O_MEA	1.5902e-006	2.3762e-005	0.00031061	0.0022769	0.0067056	0.01498
CO2_H2O_MDEA	8.7845e-007	1.3287e-005	0.00019446	0.0027006	0.015759	0.023005
H2S_H2O_MEA	0.0089516	0.0089069	0.0085573	0.0068842	0.0057221	0.0132
H2S_H2O_MDEA	0.0059008	0.0059238	0.0061805	0.0078915	0.010094	0.014643
CO2	4.2099e-009	6.3537e-008	9.0996e-007	1.1489e-005	8.5415e-005	0.00025841
H2S	8.7468e-005	8.6843e-005	8.171e-005	5.7728e-005	3.8866e-005	9.1666e-005
H2O	0.87298	0.87298	0.87296	0.87244	0.87014	0.86663
CH4	3.9505e-005	3.9556e-005	3.9952e-005	4.1699e-005	4.0397e-005	2.9618e-005
G.A.(mol/s) CO2MEA	0.0012797	0.018238	0.23596	1.6124	3.54636	6.3366
G.A.(mol/s) CO2MDEA	0.00069799	0.010207	0.14903	2.0556	10.509	5.3218
G.A.(mol/s) H2SMEA	2.4125	-0.036508	-0.28731	-1.3915	-1.02755	5.7343
G.A.(mol/s) H2SMDEA	-2.1636	0.019069	0.21139	1.39	1.67639	3.3364

Fr.Mol. Fases L	Vertice 7	Vertice 8	Vertice 9	Vertice 10	Vertice 11	Vertice 12
T(C)	74.4689	89.1107	93.2029	95.9878	98.4798	101.2356
P(bar)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
MEA	0.051985	0.053658	0.0601	0.066956	0.072362	0.077065
MDEA	0.0044102	0.0070983	0.010641	0.015514	0.021147	0.032691
CO2_H2O_MEA	0.004667	0.00050765	4.3549e-005	3.9028e-006	3.8791e-007	3.5406e-008
CO2_H2O_MDEA	0.0057343	0.00044457	3.646e-005	3.2906e-006	3.2177e-007	3.0706e-008
H2S_H2O_MEA	0.032433	0.034436	0.027892	0.020364	0.013491	0.0061882
H2S_H2O_MDEA	0.031915	0.033145	0.028975	0.023311	0.016551	0.0087716
CO2	0.00028077	4.4819e-005	3.6858e-006	3.1327e-007	2.9693e-008	2.897e-009
H2S	0.00056726	0.0012632	0.0011856	0.00095176	0.00069653	0.00040358
H2O	0.86801	0.8694	0.87112	0.87289	0.87575	0.87488
CH4	1.13e-008	3.2457e-012	8.8542e-016	2.5809e-019	8.3874e-023	3.1213e-026
G.A.(mol/s) CO2MEA	-7.94241	-3.3802	-0.3906	-0.034257	-0.0030983	-0.00032423
G.A.(mol/s) CO2MDEA	-13.3667	-4.3045	-0.34351	-0.02866	-0.0026171	-0.00026784
G.A.(mol/s) H2SMEA	16.1129	2.5858	-4.9017	-6.1404	-5.7158	-7.1732
G.A.(mol/s) H2SMDEA	14.5578	1.9196	-2.8752	-4.4712	-5.5336	-7.8238

Figura VII.41: Variáveis de Fase Líquido de Vértices, Caso G23_SRK_2010.

Da mesma forma que no caso G23_SRK_2004, este caso adota vazão de reposição de solvente fresco bastante reduzida, se comparada aos casos G700_SRK_2004 e G700_SRK_2010, apenas com o intuito de repor perdas do processo por evaporação (vapor do vértice 7 tem cerca de 2% MEA e 27% H_2O em mol). A baixa vazão de reposição de solvente fresco leva a uma taxa menor de circulação de solvente, desde a absorvedora até a coluna regeneradora. Menores circulações, em geral, implicam em menores diâmetros de tubulações e equipamentos, além de menores custos operacionais com bombeamento e regeneração do solvente, configurando-se, portanto, em um ponto de otimização do processo de absorção. No

caso G23_SRK_2010, a circulação do solvente (aresta L_6) está na faixa de 784 mol/s, com purga de solvente no fundo da regeneradora (aresta L_{13}) com vazão próxima de 28 mol/s.

Nas Figs. VII.42a e b podem-se observar o perfil de temperaturas e os perfis de ln(K) ao longo das duas colunas. Verifica-se que as Constantes de Equilíbrio de consumo de CO_2 e H_2S são superiores às do caso G23_SRK_2004, resultando em uma maior eficiência do processo de absorção. O aumento de temperatura ao longo dos vértices da seção de absorção se deve ao fato das reações serem exotérmicas, e é mais acentuado que nos casos anteriores devido à menor circulação de solvente ao longo da coluna (quando comparado aos casos G700_SRK_2004 e G700_SRK_2010) e à maior reatividade apresentada pelo conjunto R2010 (quando comparado ao caso G23_SRK_2004).

O modelo de equilíbrio R2010, aplicado com o resfriamento no reciclo de solvente, trouxe um ganho na predição da captura de CO_2 e H_2S comparativamente aos casos G700_SRK_2004 e G23_SRK_2004. Percebe-se que o gás tratado deixa o processo como vapor V_6 do vértice 1 com 98% mol CH_4 + 1,4% mol H_2O + 0% mol CO_2 + 0,6% mol H_2S (ver Figs.VII.40 e VII.44a). Ou seja, a captura de CO_2 foi total e a de H_2S bastante elevada. Devido ao resfriamento no reciclo de líquido, as temperaturas da absorção iniciam-se em 32,4^oC no topo da coluna e terminam no vértice 6 a 58^oC, tornando expressivas as constantes de equilíbrio de absorção (Figs. VII.42a,b) e favorecendo forte conversão de espécies complexos (Figs. VII.43a e VII.44b). Deve-se notar que as concentrações de complexos atingem, no vértice 6, 1,5% e 2,3% para os complexos de CO_2 e 1,3% e 1,5% para os complexos de H_2S com MEA e MDEA, respectivamente. As constantes de equilíbrio do Caso G23_SRK_2010 são ainda maiores comparativamente a G23_SRK_2004 (Fig. VII.42b), atingindo valores 50% (no caso MDEA) a 100% maiores (no caso MEA).

A Figura VII.44b ilustra os perfis de graus de avanço das reações de formação dos complexos. Como consequência das maiores constantes de equilíbrio de formação de complexos (em virtude das baixas temperaturas na seção de absorção e do conjunto de equilíbrio R2010, que prediz constantes mais elevadas para as reações de formação de complexos), verificam-se graus de avanço bastante superiores na coluna de absorção, quando comparados aos casos anteriores listados aqui.

Na Figura VII.45 apresentam-se os perfis de vazões molares das arestas *L* e *V* ao longo da coluna. Da mesma forma que no caso G23_SRK_2004, a distribuição de correntes *L* atinge valores próximos a 800 mol/s. Os histogramas de Resíduos das Equações, apresentados nas Figs. VII.46a e b comprovam que todas as restrições foram atendidas. Os maiores resíduos correspondem a Balanços de Energia (BE) de vértices, na ordem de 10^{-2} kW.

As Constantes de Equilíbrio Químico ajustadas no Conjunto R2010 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA,DEA,AMP] provêm de um banco de dados expandido em relação ao trabalho de Dissertação de Mestrado, Barbosa (2004), onde buscou-se abranger faixas mais amplas de operação. Enquanto R2004 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA] configura-se em ajuste feito a partir de 63 experimentos, R2010 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA,DEA,AMP] empregou 689 experimentos, um número mais de 10 vezes maior. Acredita-se fortemente que, por estas razões, os resultados obtidos a partir do Conjunto R2010 sejam mais coerentes, tendo a calibração do modelo descrito no Capítulo IV trazido melhorias em relação ao ajuste de parâmetros do Conjunto R2004, o que se traduziu na intensificação dos valores das constantes de equilíbrio de formação de complexos a partir de MEA e MDEA, conforme os Estudos de Caso aqui realizados permitiram observar.

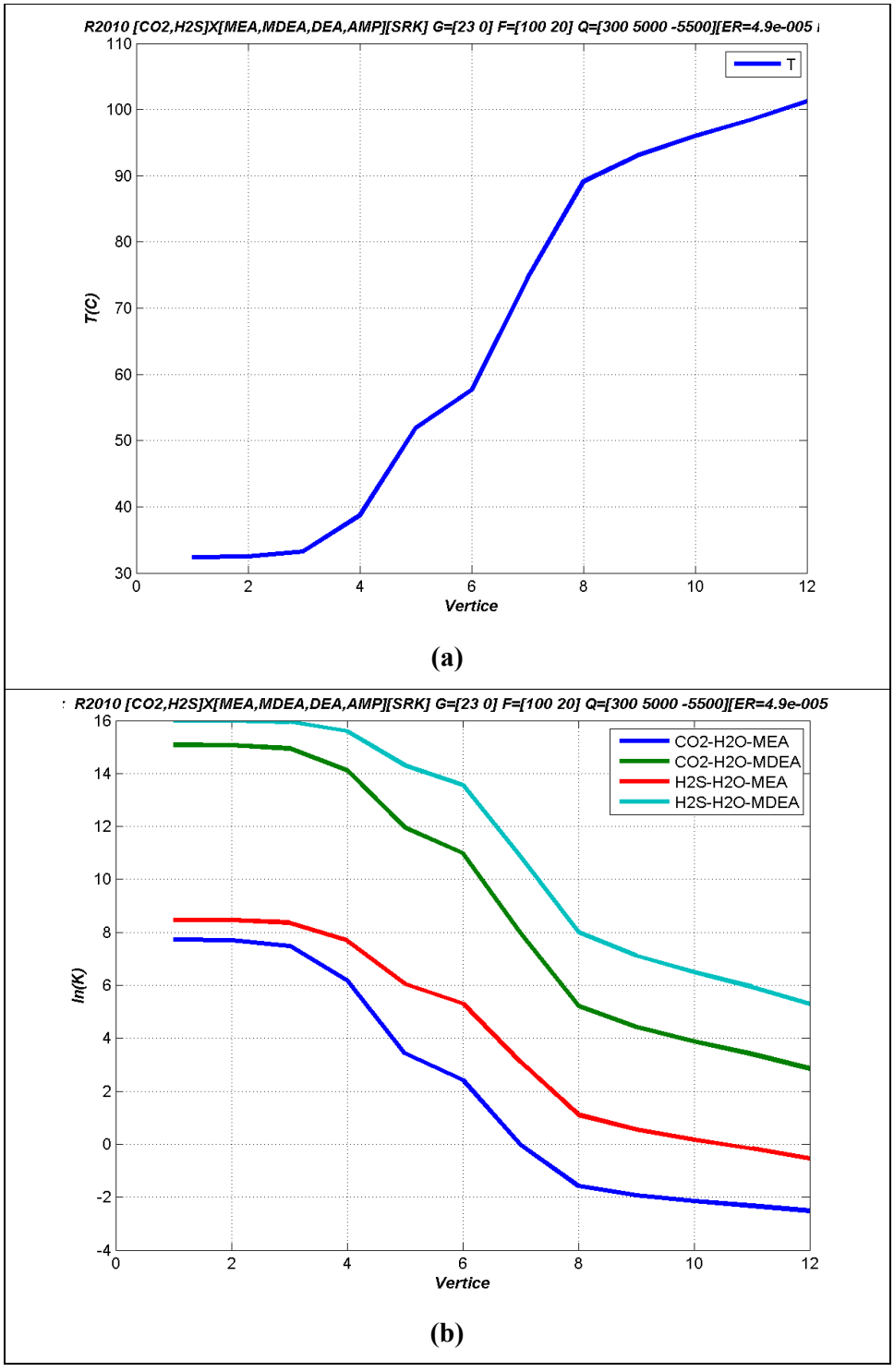


Figura VII.42: Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Temperatura; (b) ln(K). Caso G23_SRK_2010.

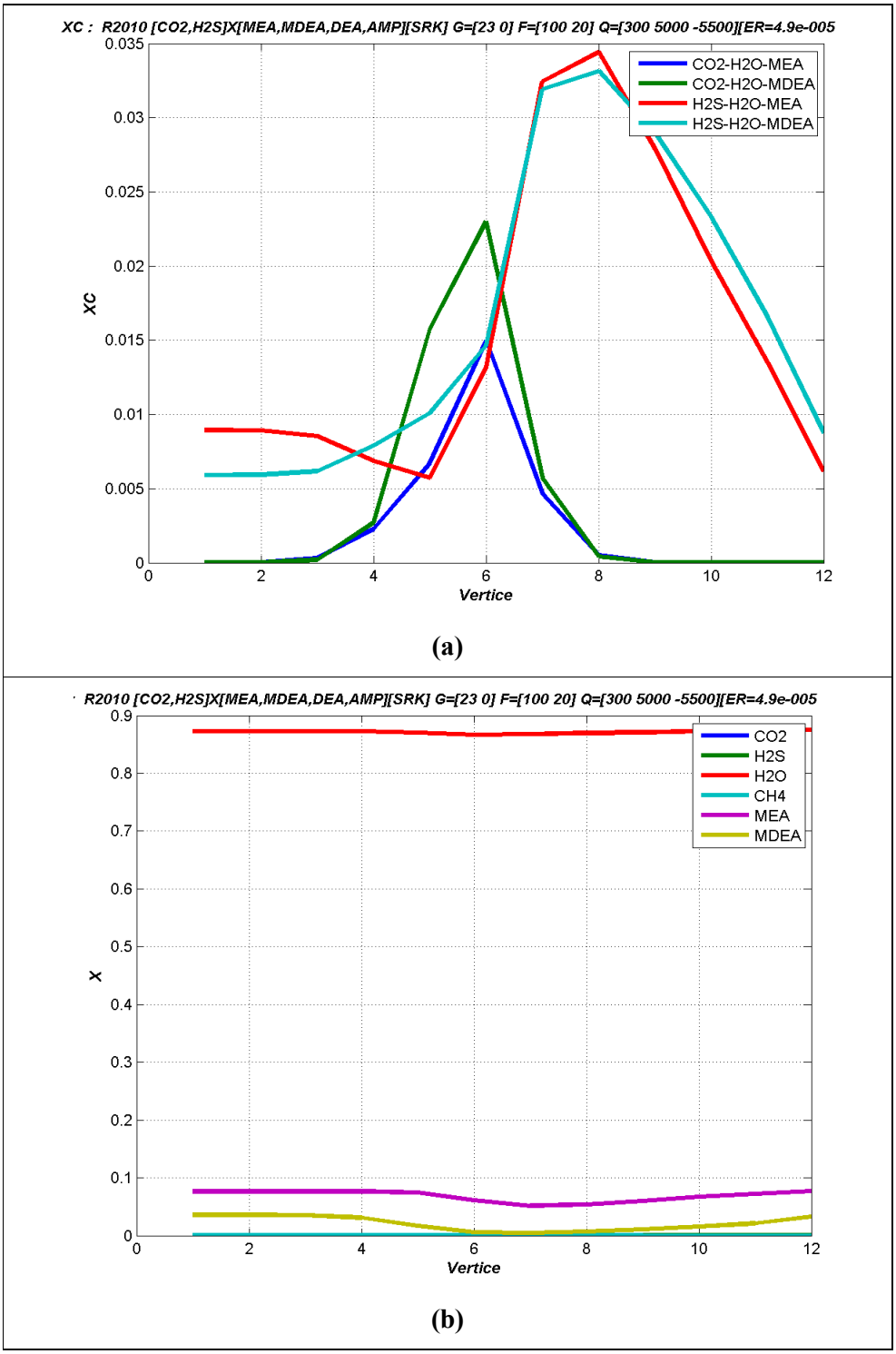


Figura VII.43: Perfis de frações molares no líquido, ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Complexos; (b) Espécies reais. Caso G23_SRK_2010.

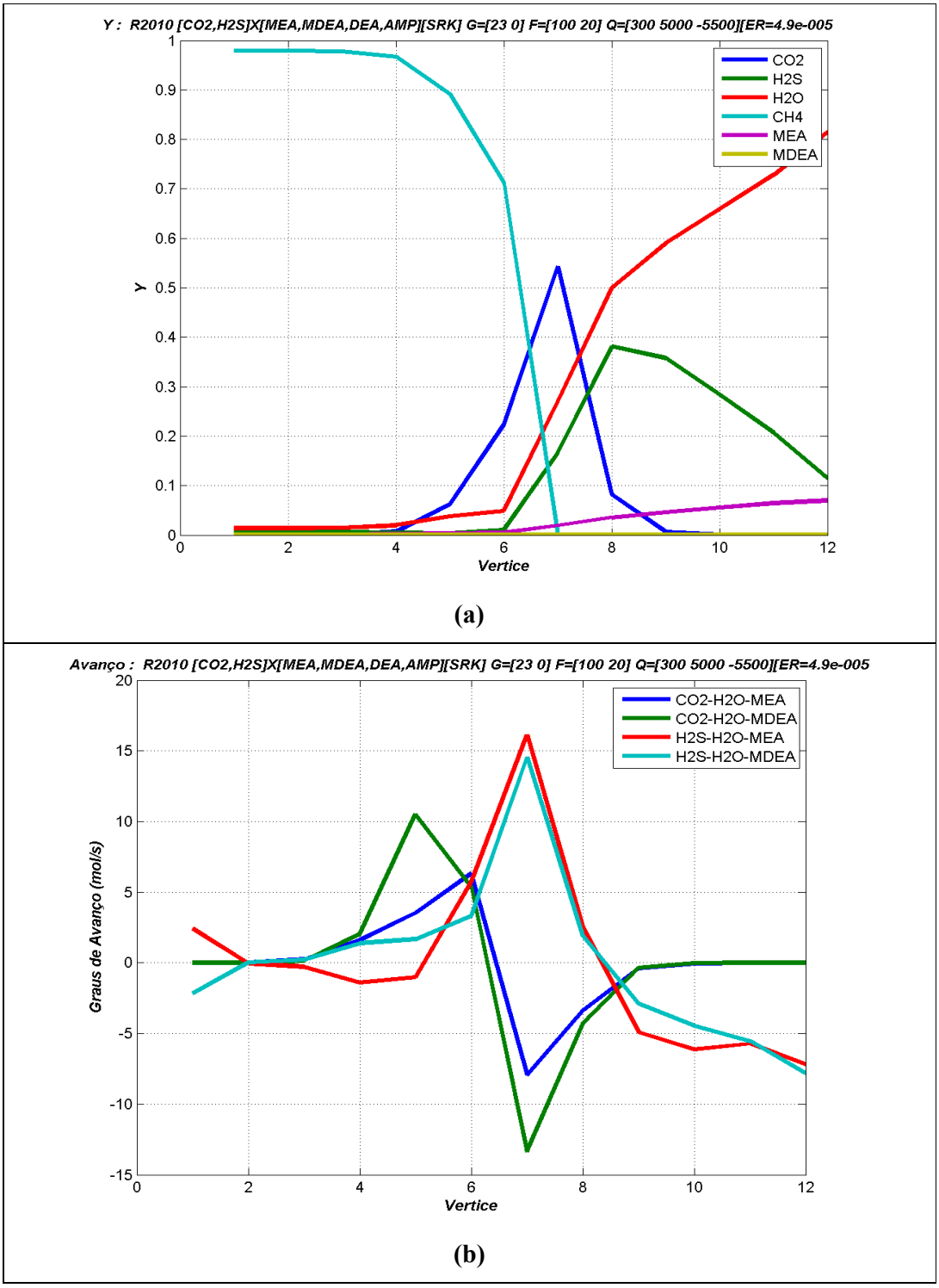


Figura VII.44: Perfis ao longo das colunas de absorção e esgotamento. (a) Frações molares de espécies reais no vapor; (b) Graus de avanço. Caso G23_SRK_2010.

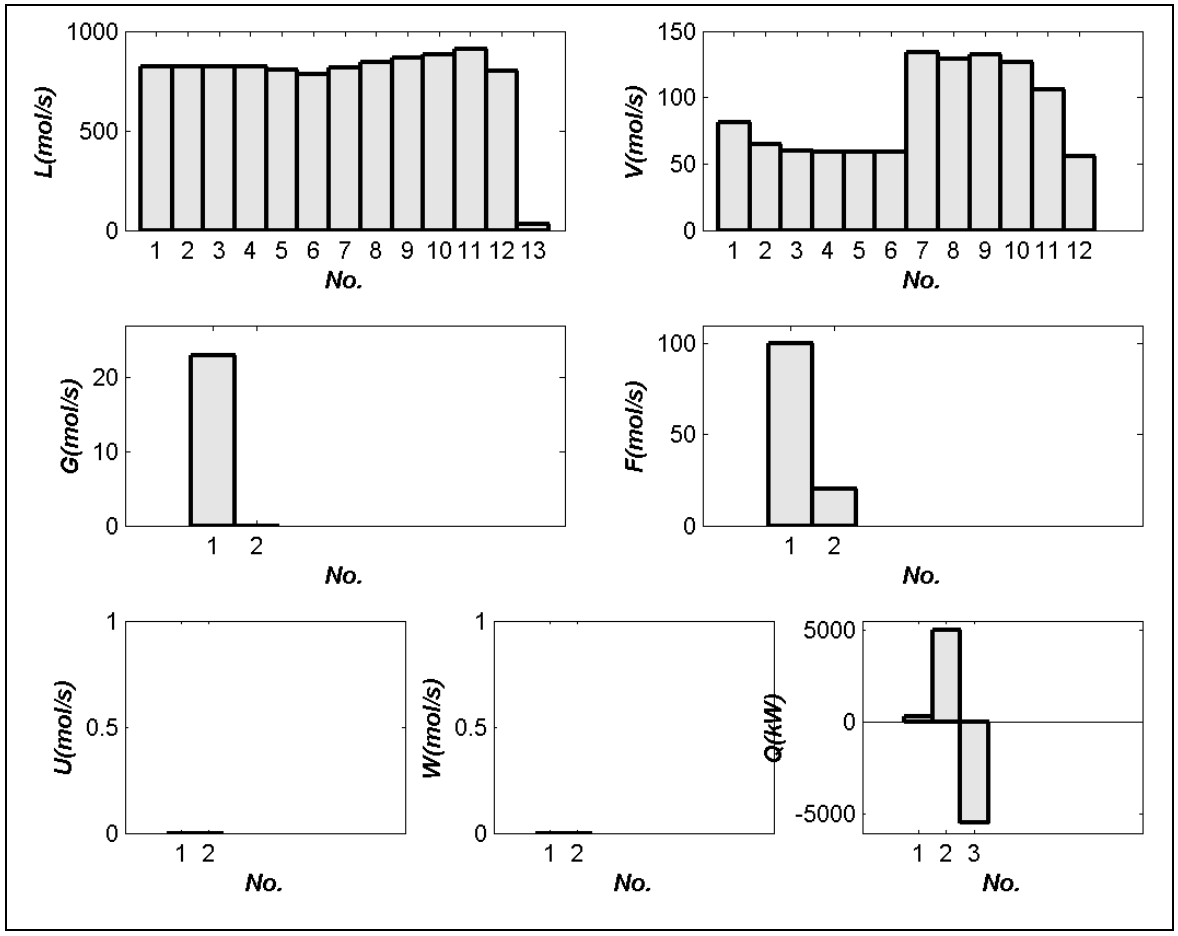


Figura VII.45: Perfis de: (a) Arestas L; (b) Arestas V; (c) Cargas G; (d) Cargas F; (e) Saídas U; (f) Cargas W; (g) Cargas Térmicas. Caso G23_SRK_2010.

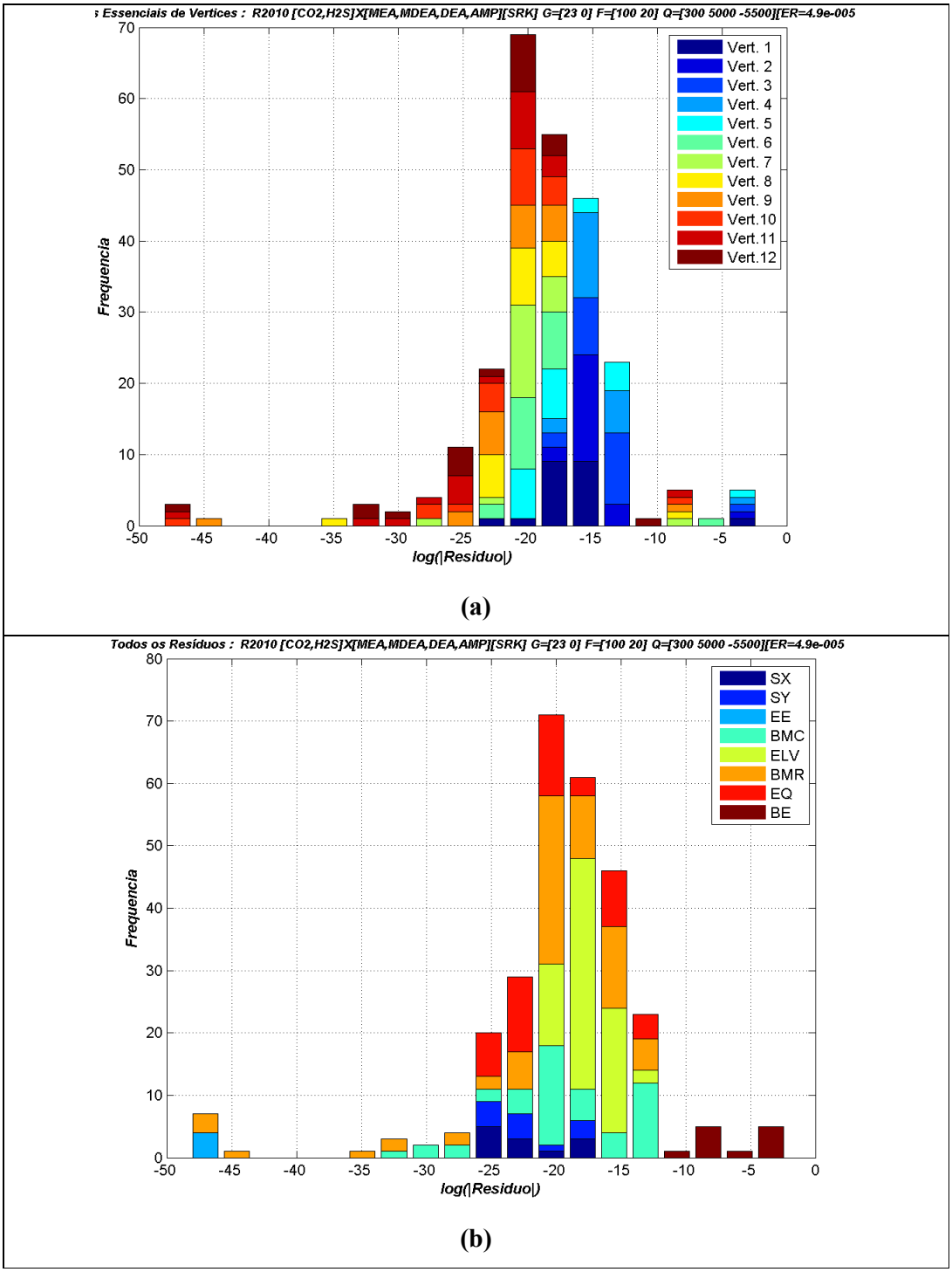


Figura VII.46: Histogramas de Resíduos de Equações. (a) Todos os resíduos; (b) resíduos essenciais. Caso G23_SRK_2010.

A título de comprovação da estrutura bloco-esparsa da Grande Matriz Jacobiana do processo G23_SRK_R2010, apresenta-se a Figura VII.47, que estabelece o padrão (esqueleto) de blocos não nulos na Grande Jacobiana deste exemplo. Este padrão distribui blocos tridiagonalmente, adicionando blocos na banda vertical ao fundo e blocos na banda horizontal inferior. As bandas se cruzam no bloco de intersecção de bandas. Nestas figuras o valor "nz" reporta o número de blocos ou posições não nulas.

A Figura VII.48 apresenta, neste exemplo, os esqueletos não nulos dos 3 tipos de blocos diagonais: diagonal principal, diagonal inferior e diagonal superior, todos de tamanho $2n+2n_r+1$ por $2n+2n_r+1$, Eq. (VI.47); e os demais 3 tipos não diagonais: blocos da banda horizontal, de tamanho $N_L+N_V+N_Q$ por $2n+2n_r+1$, Eq. (VI.48); blocos da banda vertical, de tamanho $2n+2n_r+1$ por $N_L+N_V+N_Q$, Eq.(VI.49); e bloco de intersecção de bandas, de tamanho $N_L+N_V+N_Q$ por $N_L+N_V+N_Q$, Eq.(VI.50).

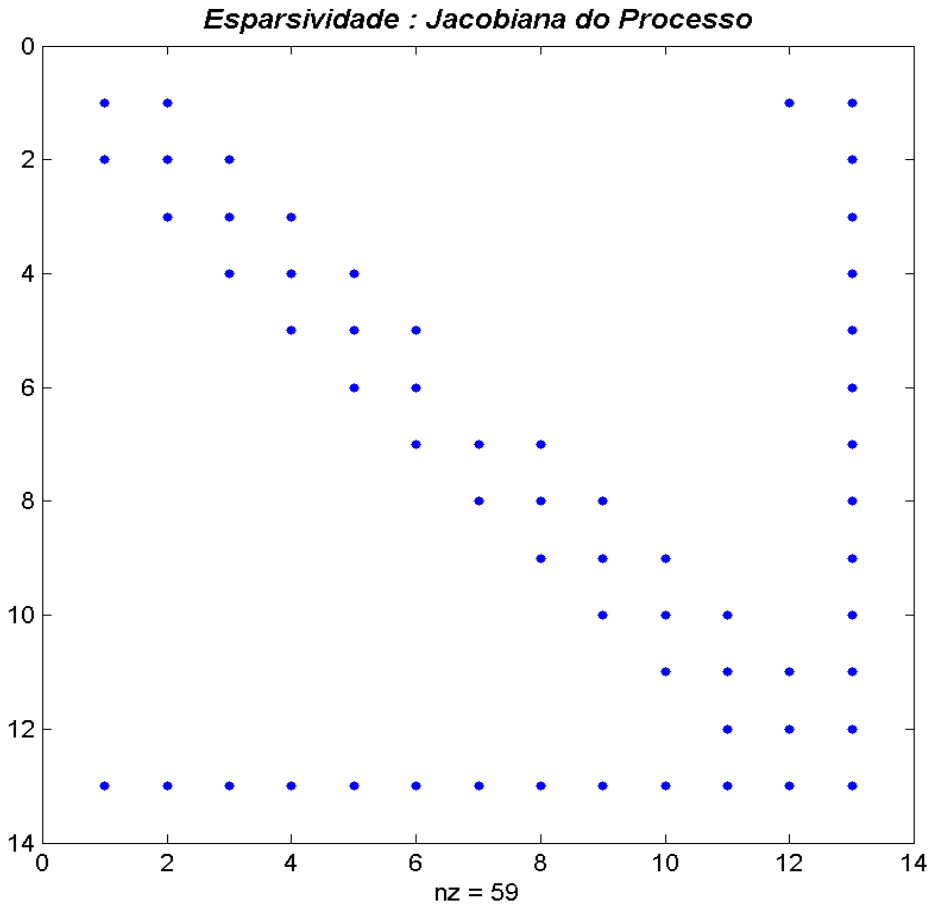


Figura VII.47 : Padrão de Blocos da Grande Jacobiana do Modelo - G23_SRK_R2010.

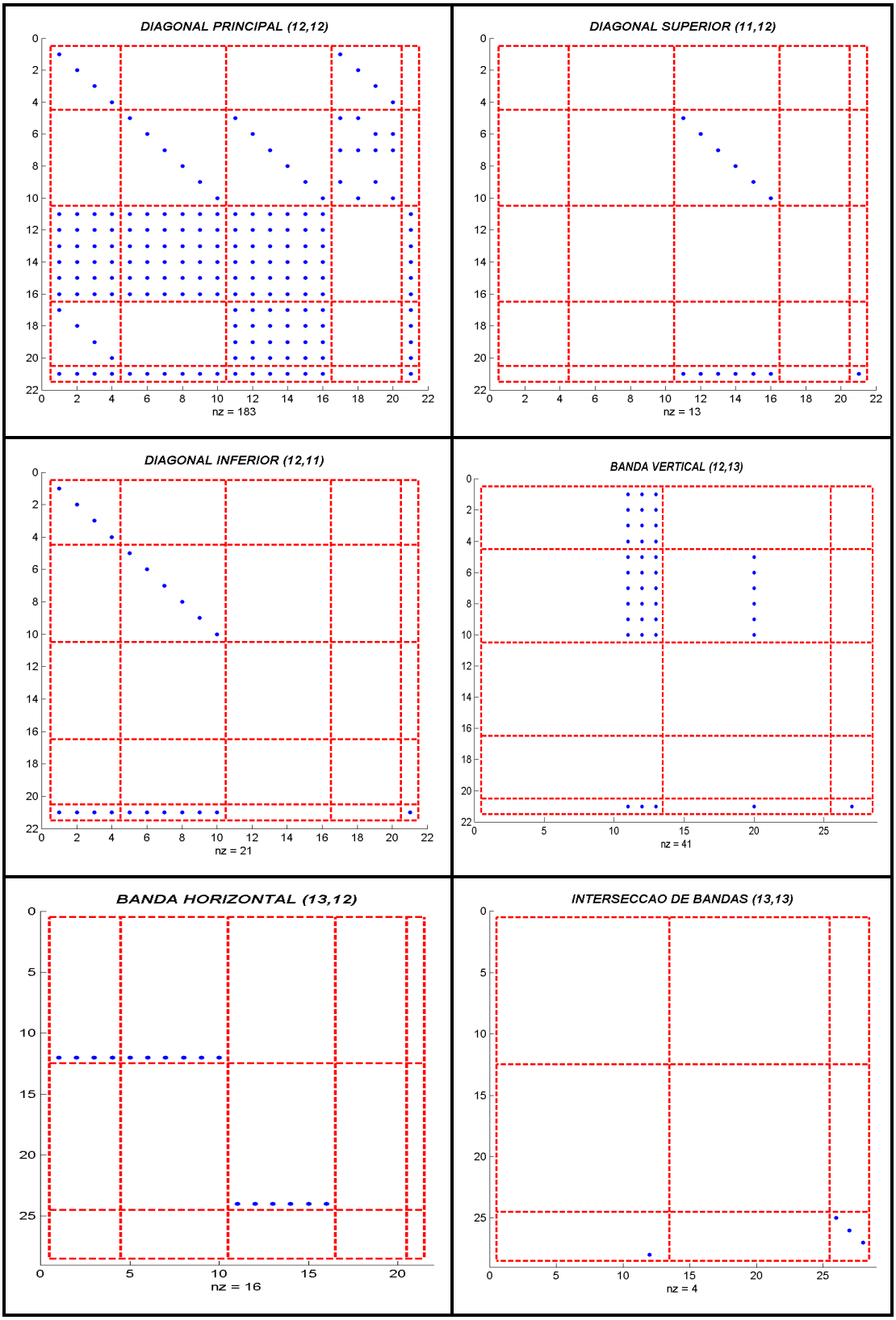


Figura VII.48: 6 Tipos de Blocos Matriciais na Grande Jacobiana, G23_SRK_R2010.

VIII – Conclusões

Este trabalho apresenta uma poderosa ferramenta de descrição do processo de absorção de CO_2 e H_2S em misturas aquosas de alcanolaminas, utilizando-se do formalismo do Equilíbrio Termodinâmico, onde Equilíbrio Líquido-Vapor e Equilíbrio Químico são considerados simultaneamente na modelagem do sistema de absorção/reação química. O modelo propõe a formação de espécies fictícias, os chamados *Complexos*: hipotéticos, não-voláteis e não-iônicos, gerados e confinados na fase líquida. Esta abordagem é inspirada nos princípios da Teoria Química para construção de modelos termodinâmicos de sistemas intrinsecamente complexos.

Experimentos de equilíbrio de absorção de gases ácidos – H_2S e CO_2 – em aminas aquosas – MEA, MDEA, DEA e AMP – foram reunidos em um grande banco de dados, o BDAb Expandido, e modelados com equilíbrio líquido-vapor e equilíbrio químico multirreacional, admitindo-se o contato de quantidades inicialmente conhecidas das *espécies reais* em um sistema fechado sob T e P fixos. Após o estabelecimento do equilíbrio, pressões parciais e retenções de solutos em fase líquida foram medidas. A modelagem desses experimentos, tal como proposta, de absorção de gases ácidos em etanolaminas aquosas, sob equilíbrio líquido-vapor/químico, possui como parâmetros as Constantes de Equilíbrio Químico de formação de *complexos*. Essas constantes foram estimadas pelo Critério de Máxima Verossimilhança para as temperaturas de 40, 75, 100 e 120^{o}C, a partir de dados isotérmicos de solubilidade de equilíbrio de CO_2 e H_2S em soluções de MEA, MDEA, DEA e AMP, disponíveis na Literatura.

Com o intuito de abranger as oito reações possíveis de formação de complexos, a isoterma '75^{o}C' englobou experimentos a 70, 75 e 80^{o}C. Experimentos a 100^{o}C e 120^{o}C não possuíram representação das reações de formação dos complexos H_2S-AMP e H_2S-MEA, respectivamente. Durante o processo de estimação dos parâmetros do modelo, as constantes de formação dessas espécies ficaram inativas, sendo atribuídos a elas valores compatíveis com o comportamento esperado para sua variação com a temperatura.

A otimização numérica foi realizada via método Gauss-Newton sob restrições definidas pelo modelo proposto de experimento, que inclui: balanços de massa de *espécies reais*, equações de pressões parciais e retenções de solutos, normalização de

frações molares nas fases líquido e vapor, equilíbrio químico de todas as espécies, reais e *complexos*, equilíbrio líquido-vapor das espécies reais. O equilíbrio de fases foi considerado através das fugacidades dos componentes, preditas pela equação de estado SRK. Para o equilíbrio químico, considerou-se o estado de referência de gás ideal puro ***(g)*** para os reagentes ou *espécies reais*. Para os *complexos* hipotéticos, entretanto, adotou-se o estado de referência de líquido puro saturado ***(l)***, uma vez que a estimativa de seus coeficientes de fugacidade pela equação de estado gerou valores muito pequenos, que causaram problemas numéricos.

Verificou-se que os parâmetros do modelo – as Constantes de Equilíbrio químico – quando estimados no estado de referência de líquido puro saturado ***(l)***, diminuem rapidamente com o aumento da temperatura, demonstrando que o processo de absorção é, conforme esperado, fortemente exotérmico. Esta constatação demonstra a coerência do modelo proposto com respeito à natureza físico-química do processo de absorção.

Para determinação de propriedades de formação de gás ideal de *complexos*, necessárias para cálculo de propriedades térmicas e de balanços de energia na modelagem das colunas de absorção e esgotamento, realizou-se a conversão do estado de referência de *complexos*, através da determinação de Constantes de Equilíbrio de formação no estado de referência de gás ideal puro ***(g)***, a partir dos correspondentes valores estimados no estado de líquido puro saturado ***(l)***.

Com base nas propriedades de formação de *espécies reais* no estado padrão de gás ideal ***(g)*** e nas expressões de dependência das Constantes de Equilíbrio – sob estados de referência ***(l)*** para *complexos* – com a temperatura, foi possível obter as propriedades de formação como gás ideal ***(g)*** para os *complexos*. Os resultados mostram que no estado de referência ***(g)*** as reações de formação de *complexos* são endotérmicas em grande parte da faixa de temperatura analisada, fato atribuído às baixas pressões de vapor dessas espécies, que se traduzem em grandes entalpias de vaporização, necessárias para a passagem do estado ***(l)*** para o estado ***(g)***.

A modelagem de absorção/esgotamento de equilíbrio (equilíbrio químico e equilíbrio de fases) proposta neste trabalho foi adotada para descrição matemática rigorosa de processos de absorção/regeneração multiconectados, como forma de ilustrar seu uso e demonstrar a robustez da ferramenta computacional desenvolvida.

Devido à existência de reciclos e diversas conexões existentes na representação de um fluxograma de absorção acoplado à etapa de regeneração de solvente, por mais simplificado que o mesmo seja, o processo foi modelado como um grafo direto, onde os vértices são estruturas de contato entre as fases sob equilíbrio e as arestas orientadas são transportadores de matéria e energia de/para/entre vértices. Essa metodologia é flexível, elegante e poderosa, sendo capaz de representar configurações multiconectadas com qualquer número de componentes e reações químicas.

São aplicados aos vértices: (i) equações de balanços materiais de *espécies reais* e de *complexos*, (ii) balanços de energia, (iii) equilíbrio líquido-vapor de *espécies reais*, (iv) equilíbrio químico de formação de *complexos*, e (v) normalização de frações molares. Ao processo como um todo são aplicadas também equações de especificação para remoção dos graus de liberdade do fluxograma. O algoritmo de resolução do modelo de separação é baseado no método Newton-Raphson com gerenciamento do caráter esparso da gigantesca matriz jacobiana do processo.

Foram resolvidos dois exemplos de fluxograma de absorção/regeneração de gás ácido contendo CH_4, CO_2 e H_2S, utilizando-se solvente aquoso contendo MEA e MDEA. A diferença entre eles reside no contraponto de utilização de excesso de solução de *make-up* de aminas no topo do absorvedor (Caso I) versus aplicação de resfriamento à corrente regenerada de solvente retornando à absorvedora (Caso II).

Essas duas configurações são conceitualmente diferentes em termos de qualidade da separação obtida e nos prováveis custos associados. O fato chave consiste em obterem-se temperaturas razoavelmente baixas na fase de absorção de modo a favorecer a formação de *complexos*, gerando-se eficácia de absorção dos gases ácidos.

Ambos os exemplos foram resolvidos utilizando-se dois conjuntos de parâmetros de constantes de equilíbrio de formação de complexos: o R2010 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA,DEA,AMP] (Caso I: **G700_SRK_R2010**; CASO II: **G23_SRK_2010**), que refere-se ao modelo de absorção com 2 gases ácidos [CO_2, H_2S] e 4 aminas [MEA, MDEA, DEA, AMP] , calibrado a partir de experimentos do BDAb Expandido, nesta Tese, e o R2004 [CO2,H2S] X [MEA,MDEA] (Caso I: **G700_SRK_R2004**; CASO II: **G23_SRK_2004**), que refere-se ao modelo de absorção proposto no trabalho de Dissertação de Mestrado (Barbosa, 2004), e contemplou 2 gases ácidos [CO_2, H_2S] e 2

aminas [MEA, MDEA], tendo sido calibrado a partir de seleção de 63 experimentos do BDAb original.

Nos exemplos do Caso I (G700_SRK_2004 e G700_SRK_2010), a redução de temperatura para a etapa de absorção é produzido pelo excesso de *make-up* de solvente fresco aplicado no topo da absorção. Isto acaba por acarretar circulação excessiva do solvente da absorvedora para a esgotadora, e retirada expressiva de solvente no fundo do esgotamento.

Nos exemplos do Caso II (G23_SRK_2004 e G23_SRK_2010), o resfriamento do solvente recuperado que retorna à absorção garante os níveis térmicos requeridos, com baixa circulação de fase líquida e, portanto, menores custos.

Os resultados das simulações mostram que se obteve um perfil de temperaturas mais baixo nos casos G23_SRK_2004 e G23_SRK_2010, onde o resfriamento do solvente foi aplicado (ver Fig. VIII.1). Foram estimados perfis de temperaturas, perfis de graus de avanço, perfis de composição de *complexos* no líquido, perfis de composição de *espécies reais* nas duas fases e perfis de vazões L e V ao longo das colunas. A análise desses perfis levou à conclusão de que temperaturas mais baixas na absorção se refletem em maior eficiência de absorção. Esta conclusão é corroborada pelo fato de que, nos casos G23_SRK_2004 e G23_SRK_2010, obteve-se gás CH_4 efluente com pureza maior que nos casos nos casos G700_SRK_2004 e G700_SRK_2010, respectivamente, conforme mostra a Fig. VIII.2, onde composições na saída do vértice 1 (gás tratado) encontram-se em destaque.

Ainda, a comparação entre os conjuntos R2004 e R2010 leva à conclusão de que o conjunto R2010 prevê valores maiores de constante de equilíbrio de formação de complexos com MEA e MDEA, o que pode ser verificado nos gráficos de perfis de ln(k), reunidos na Fig. VIII.1. Com isto, os casos rodados com R2010 (G700_SRK_2010 e G23_SRK_2010) tendem a apresentar melhores desempenhos de tratamento do que suas contrapartidas com o conjunto R2004, como pode ser verificado na Fig. VIII.2, através da fração molar de CH_4 no vértice 1 (gás tratado, efluente da coluna de absorção).

O caso G23_SRK_2010, tido como a melhor configuração (Caso II), usando parâmetros de predição mais confiáveis (ajuste mais atual, a partir de número maior de experimentos e faixas operacionais mais amplas), gera como resultado um gás tratado

com aproximadamente 98% de pureza. Enquanto isso, no caso G23_SRK_2004 (mesma configuração otimizada, porém com parâmetros de 2004) verifica-se baixo desempenho de tratamento, com pureza de 78% de CH_4 no gás tratado. Nos exemplos do Caso I, G700_SRK_2004 e G700_SRK_2010, observam-se teores de CH_4 efluente na faixa de 62% e 84%, respectivamente. Nota-se que mesmo para a configuração do Caso I, onde a absorção não é favorecida, devido às altas temperaturas, o conjunto de parâmetros R2010 é capaz de prever um tratamento superior àquele previsto para o Caso II, porém com conjunto de parâmetros R2004 (G23_SRK_2004).

As Constantes de Equilíbrio Químico ajustadas no Conjunto R2010 provêm de um banco de dados expandido em relação ao trabalho de Dissertação de Mestrado, Barbosa (2004). Buscou-se no presente trabalho abranger faixas mais amplas de operação, de forma que as mais variadas operações industriais de tratamento de gás com aminas possam ser representadas pelo modelo. O Conjunto R2004 configura-se em ajuste feito a partir de 63 experimentos, contra os 689 experimentos empregados para o Conjunto R2010. Acredita-se que, por estas razões, os resultados obtidos a partir do Conjunto R2010 sejam mais coerentes, traduzindo-se em valores mais elevados das constantes de equilíbrio de formação de complexos a partir de MEA e MDEA, principalmente com o CO_2.

Pode-se concluir que o modelo de absorção de gases ácidos com aminas aquosas, proposto nesta Tese, tem grande potencial para ser empregado em trabalhos de simulação, projeto, acompanhamento e otimização de processos. O cenário atual confere a este trabalho uma relevância ainda maior, dados os grandes desafios tecnológicos associados a processos de tratamento de gás natural com altos teores de CO_2 e ao controle de emissões ambientais.

Sugere-se para trabalhos futuros a ampliação do banco de dados de equilíbrio, com inclusão de um volume maior de experimentos, principalmente com DEA e AMP, e aumento da faixa de condições operacionais dos experimentos para recalibração do modelo. Recomenda-se também a modelagem do efeito de ativadores, como a piperazina, bastante empregados nas formulações comerciais de aminas, sobre as constantes de equilíbrio de formação dos complexos. Outra frente de pesquisa importante diz respeito à estimativa de fatores de eficiência de estágio, com dados levantados a partir de operação de planta-piloto.

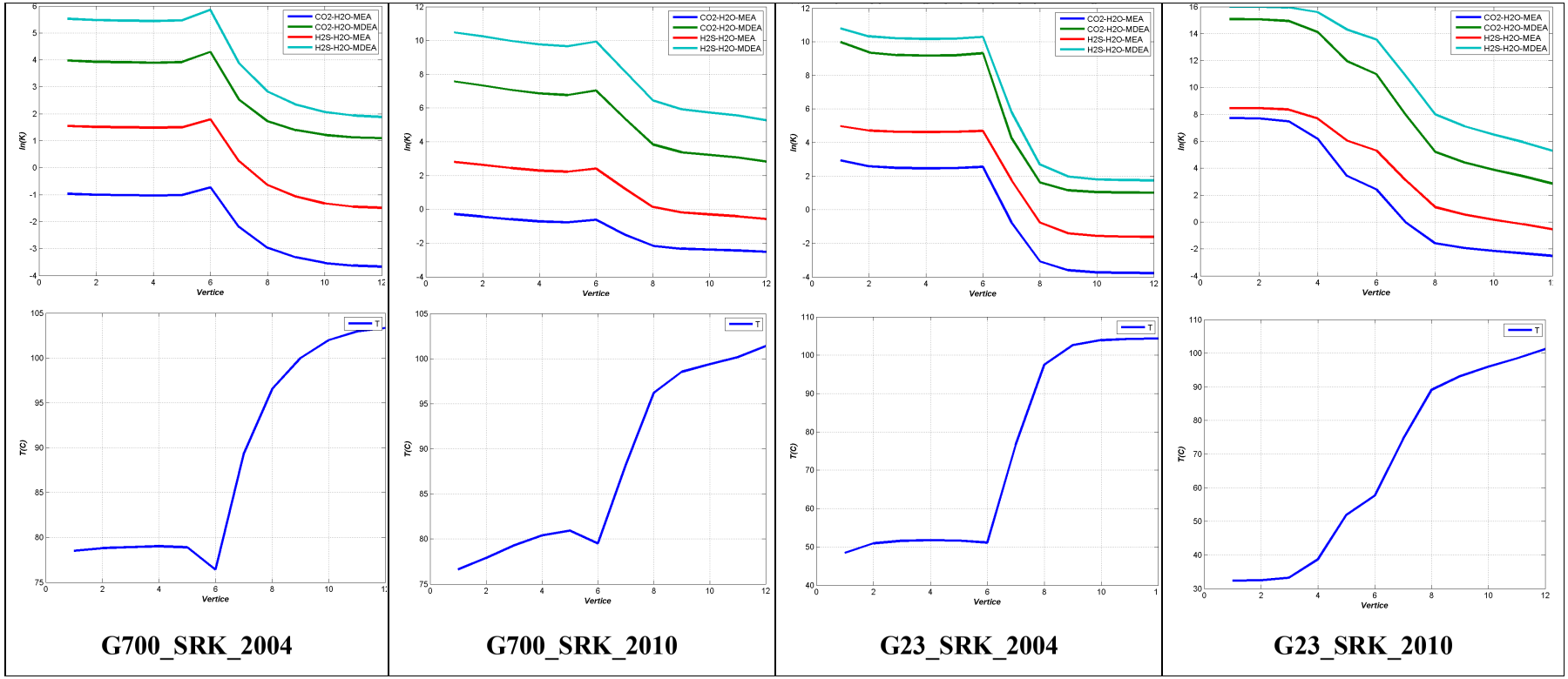
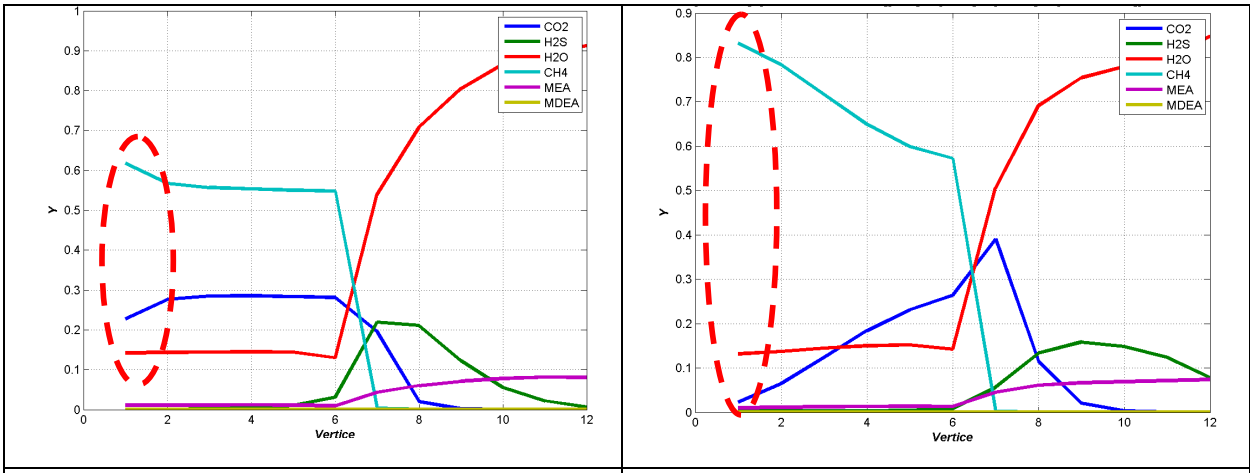
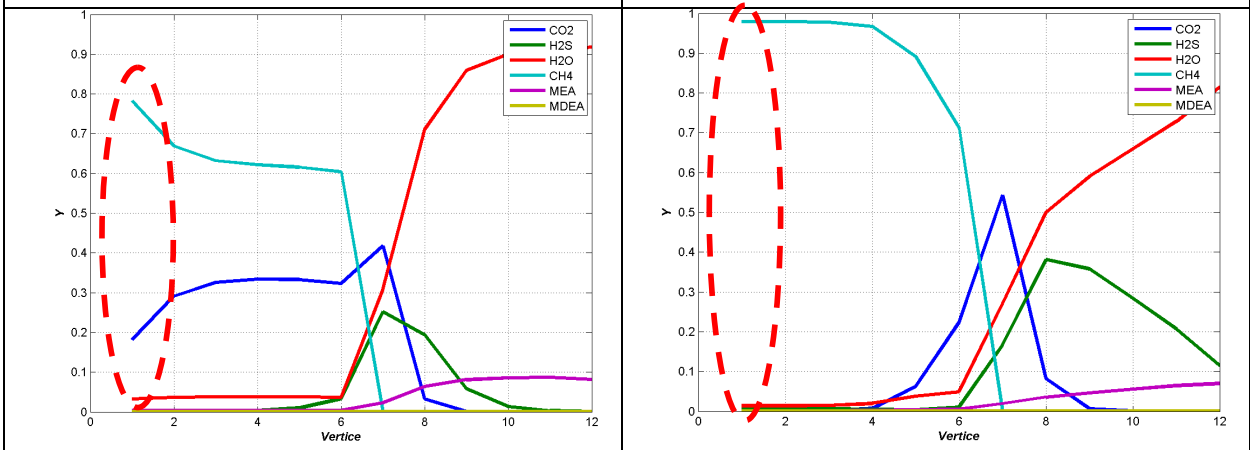


Figura VIII.1: Perfis de ln(K) e temperatura ao longo das colunas de absorção e esgotamento, para os 4 casos estudados.



G700_SRK_2004 | **G700_SRK_2010**



G23_SRK_2004 | **G23_SRK_2010**

Figura VIII.2: Perfis de frações molares de vapor ao longo das colunas de absorção e esgotamento, para os 4 casos estudados.

Referências Bibliográficas

Abedini, R., Abedini, A., Zanganeh, I., Investigation of mixed amine solution in gas sweetening plant, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 2 (2010) 36-40.

Alatiqi, I., Sabri, M.F., Bouhamra, W., Alper, E., Steady-State Rate-Based Modelling for CO_2/Amine Absorption-Desorption Systems, *Gas Separation & Purification* 8 (1994) 3-10.

Al-Baghli, N.A., Pruess, S.A., Yesavage, V.F., Selim, M.S., A Rate-Based Model for the Design of Gas Absorbers for the Removal of CO_2 and H_2S Using Aqueous Solutions of MEA and DEA, *Fluid Phase Equilibria* 185 (2001) 31-43.

Aroonwilas, A., Veawab, A., Characterization and Comparison of the CO_2 Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2228-2237.

Astarita, G., Savage, D.W., Gas Absorption and Desorption with Reversible Instantaneous Chemical Reaction, *Chemical Engineering Science* 35 (1980) 1755-1764.

Austgen, D. M., Rochelle, G. T., Peng, X., Chen, C.-C., Model of vapour-liquid equilibria for aqueous gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 28 (1989) 1060.

Austgen, D. M., Rochelle, G. T., Chen, C.-C., Model of vapour-liquid equilibria for aqueous gas-alkanolamine systems. 2. Representation of H_2S and CO_2 solubility in aqueous MDEA and CO_2 solubility in aqueous mixtures of MDEA with MEA or DEA. *Ind.Eng. Chem. Res*. 30 (1991) 543.

Barbosa, L.C., Medeiros, J.L., Araújo, O.Q.F., Equilíbrio de Absorção de CO_2 e H_2S em Soluções Aquosas de Etanolaminas. *Boletim Técnico da Petrobras*. ACEITO PARA PUBLICAÇÃO (2010).

Barbosa, L.C., Medeiros, J.L., Araújo, O.Q.F., An Equilibrium Approach for CO_2 and H_2S Absorption with Aqueous Ethanolamines. Proceedings of the 10th International Symposium on Process Systems Systems Engineering, PSE 2009, 2009.

Barbosa, L.C., Medeiros, J.L., Araújo, O.Q.F., An Equilibrium Description for the Absorption of CO_2/H_2S with Aqueous Solutions of Ethanolamines. Proceedings of the 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, ENPROMER-2005, Paper 1018, Rio de Janeiro, Brazil (2005).

Barbosa, L. C., Uma Abordagem de Equilíbrio para Absorção de CO_2 e H_2S com Misturas Aquosas de Etanolaminas. Dissertação de Mestrado, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química – UFRJ (2004).

Barbosa, L. C., Medeiros, J. L., Araújo, O. Q., Silva, R. M. C., Optimal Design of Lube

Base Oil Hydroprocessing. In: AIChE Sixth International Conference of Refinery Processing. Conference Proceedings, 2003 Spring National Meeting, March 30 - April 3, 2003, New Orleans, Louisiana, p.26-36.

Benamor, A., Aroua, M.K., Modeling of CO2 solubility and carbamate concentration in DEA, MDEA and their mixtures using the Deshmukh–Mather model, *Fluid Phase Equilibria* 231 (2005) 150–162.

Bergel, M., Tierno, I., Sweetening Technologies – A loot at the whole picture. *Petrotech* (2009).

Bhide, B.D., Voskericyan, A., Stern, S.A., Hybrid Processes for the Removal of Acid Gases from Natural Gas, *Journal of Membrane Science* 140 (1998) 27-49.

Billet, R., Schultes, M., Predicting Mass Transfer in Packed Columns, *Chem. Eng. Technol.* 16 (1993) 1-9.

Blauwhoff, P.M.M., Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M., A Study on the Reaction between CO_2 and Alkanolamines in Aqueous Solutions, *Chemical Engineering Science* 39 (1984) 207-225.

Bolhàr-Nordenkampf, M., Friedl, A., Koss, U., Tork, T., Modelling Selective H_2S Absorption and Desorption in an Aqueous MDEA-Solution Using a Rate-Based non-Equilibrium Approach, *Chemical Engineering and Processing* 00 (2003) 1-15.

Branan, C.R. *Rules of Thumb for Chemical Engineers*. 4th Edition, 2005.

Bravo, J.L., Rocha, J.A., Fair, J.R., Comprehensive Model for the Performance of Columns Containing Structured Packings, *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* 1 (1992) A489-A507.

Brito, M.H., von Stockar, U., Bangerter, A.M., Bomio, P., Effective Mass-Transfer Area in a Pilot Plant Column Equipped with Structured Packings and with Ceramic Rings, *Ind. Chem. Res.* 33 (1994) 647-656.

Bullin, J.A., "Why Not Optimize Your Amine Sweetening Unit." Paper presented at GPA Europe Annual Conference, Heidelberg, Germany (2003).

Chunxi, L., Fürst, W., Representation of CO2 and H2S Solubility in Aqueous MDEA Solutions Using an Electrolyte Equation of State, *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 2975-2988.

CBO – CONGRESSIONAL BUDGET OFFICE (http://www.cbo.gov/ftpdocs/), 2007.

Danckwerts, P.V., Absorption by Simultaneous Diffusion and Chemical Reaction, *Transactions Faraday Society* 46 (1950) 300-304.

Danckwerts, P.V., *Gas-Liquid Reactions.* McGraw-Hill, New York, 1979.

Dawodu, O.F., Meisen, A., Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Alkanolamines, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 548-552.

Deshmukh, R., Mather, A., A Mathematical Model for Equilibrium Solubility of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamine Solutions, *Chem. Eng. Sci.* 36 (1981) 355.

DOE - U.S. DEPARTMENT OF ENERGY, OFFICE OF SCIENCE OFFICE OF FOSSIL ENERGY. *Carbon Sequestration Research and Development*, (www.ornl.gov/carbon_sequestration/) (1999).

Fürst, W., Renon, H., Representation of excess properties of electrolyte solutions using a new equation of state. *AIChE J.* 39 (1993) 335.

Gabrielsen, J., Michelsen, M.L., Stenby, E.H., Kontogeorgis, G.M.. A Model for Estimating CO_2 Solubility in Aqueous Alkanolamines. *Ind. Eng. Chem. Res*. 44 (2005) 3348-3354.

Gabrielsen, J., Michelsen, M.L., Stenby, E.H., Kontogeorgis, G.M., Modeling of CO_2 Absorber Using an AMP Solution. *AIChE Journal* 52 (2006) 3443 - 3451.

Gabrielsen, J., Svendsen, H.F., Michelsen, M.L., Stenby, E.H., Kontogeorgis, G.M., Experimental validation of a rate-based model for CO_2 capture using an AMP solution. *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 2397 – 2413.

Glasscock, D.A., Critchfield, J.E., Rochelle, G.T., CO_2 Absorption/Desorption in Mixtures of Methyldiethanolamine with Monoethanolamine or Diethanolamine, *Chemical Engineering Science* 11 (1991) 2828-2845.

Jamal, A., Meisen, A., Lim, C.J., Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor-I. Experimental apparatus and mathematical modeling. *Chemical Engineering Science* 61 (2006*a*) 6571 – 6589.

Jamal, A., Meisen, A., Lim, C.J., Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor-II. Experimental results and parameter estimation. *Chemical Engineering Science* 61 (2006*b*) 6590 – 6603.

Jenkins, J.L., and Haws, R., Understanding gas treating fundamentals. *Petr, TechnoL Q.* (2002) 61-71.

Jou, F.Y., Mather, A., Otto, F., Solubility of H_2S and CO_2 in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21 (1982) 539.

Jou, F.Y., Carroll, J.J., Mather, A. E., Otto, F.D., Solubility of Mixtures of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous N-Methyldiethanolamine Solutions, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 75-77.

Kabouche, A., Meniai, A.H., Bencheikh-lehocine, M., Modeling the Absorption of Acidic Gases by Alkanolamine Solutions Incorporating Several Reactions, *Chem. Eng. Technol.* 28 (2005) 67-71.

Kenig E.Y., Schneider, R., Górak A., Reactive absorption: optimal process design via optimal modelling. *Chem Eng Sci* 56 (2001) 343–50.

Kent, R.L., Eisenberg, B., Better Data for Amine Treating, *Hydrocarbon Process* 55 (1976) 87-90.

Kim, C.J., Savage, D.W., Kinetics of Carbon Dioxide Reaction with Diethylaminoethanol in Aqueous Solutions, *Chemical Engineering Science* 42 (1987) 1481-1487.

Ko, J.J., Li, M.H., Kinetics of Absorption of Carbon Dioxide into Solutions of N-Methyldiethanolamine + Water, *Chemical Engineering Science* 55 (2000) 4139-4147.

Kohl, A., Nielsen, R. *Gas Purification*. 5th Edition, Gulf Publishing Company, Houston, 1997.

Kundu, M., Bandyopadhyay, S.S., Modelling Vapour–Liquid Equilibrium of CO_2 Modelling Vapour – Liquid Equilibrium of CO2 in Aqueous N-Methyldiethanolamine through the Simulated Annealing Algorithm, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 83 (2005) 344 – 353.

Kundu, M., Bandyopadhyay, S.S., Solubility of CO_2 in water + diethanolamine + *N*-methyldiethanolamine, *Fluid Phase Equilibria* 248 (2006) 158–167.

Kuranov, G., Rumpf, B., Maurer, G., Smirnova, N., VLE modelling for aqueous systems containing methyldiethanolamine, carbon dioxide and hydrogen sulphide. *Fluid Phase Equilib.*136 (1997) 147.

Last, Absorption mit überlagerter chemischer Reaktion in Pack-ungskolonnen bei Drücken bis 50 bar, *Universität Munchen*, Munchen, 1999.

Lawal, A., Wang, M., Stepherson, P., G., Yeung, H., Dynamic modelling of CO_2 absorption for post-combustion capture in coal-fired power plants. *Fuel* 88 (2009) 2455–2462.

Lawal, A., Wang, M., Stepherson, P., Koumpouras, G., Yeung, H., Dynamic modelling and analysis of post-combustion CO_2 chemical absorption process for coal-fired power plants. *Fuel* 89 (2010) 2791–2801.

Leye, L., Froment, G.F., Rigorous Simulation and Design of Columns for Gas Absorption and Chemical Reaction – I. Packed Columns. *Computers & Chemical Engineering* 10 (1986) 493-504.

Li, M.H., Shen, K.P., Solubility of Hydrogen Sulfide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with N-Methyldiethanolamine, *J. Chem. Eng. Data* 38 (1993) 105-108.

Mandal, B., Bandyopadhyay, S.S., Simultaneous Absorption of CO_2 and H_2S into Aqueous Blends of N-Methyldiethanolamine and Diethanolamine, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006a) 6076-6084.

Mandal, B., Bandyopadhyay, S.S., Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and Monoethanolamine, *Chemical Engineering Science* 61 (2006b) 5440 – 5447.

Medeiros, J.L., Barbosa, L.C., Vargas, F.M., Araújo, O.Q.F., Silva, R.M.F., Flowsheet Optimization of a Lubricant Base Oil Hydrotreatment Process, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 21 (2004) 317-324.

Medeiros, J.L., Comunicação Pessoal: Processador para Sistemas Lineares Bloco-Esparsos em MATLAB^{TM} R12, 1998.

Mokhatab, S., Poe, W., Speight, J. *Handbook of Natural Gas Transmission and Processing*, 1st Edition, 2006.

Murrieta-Guevara, F., Rebolledo-Libreros, M.E., Romero-Martínez, A., Trejo, A., Solubility of CO_2 in aqueous mixtures of diethanolamine with methyldiethanolamine and with 2-amino-2-methyl-1-propanol, *Fluid Phase Equilibria* 150-151 (1998) 721–729.

Noble, R.D., Agrawal, R., Separations Research Needs for the 21st Century. *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 2887-2892.

Onda, K., Takeuchi, H., Okumoto, Y., Mass Transfer Coefficients between Gas and Liquid Phases in Packed Columns, *J. Chem. Eng. Jpn.* 12 (1967) 56-70.

Passos, C. N., Processos de Separação por Adsorção gás-sólido em Estruturas de Contato em Contracorrente com Multiconexão. Rio de Janeiro: UFRJ, 2002. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2002.

Passos, C. N., Medeiros, J.L., Simulation of stationary, stream-less, multiconnected equilibrium-stage gas adsorption processes, Latin American Applied Research 31 (2001) 539-546.

Pinsent, B.R.W., Pearson, L., Roughton, F.W.J., The Kinetics of Combination of Carbon Dioxide with Hydroxile Ions, *Transactions Faraday Society* 52 (1956) 1512-1520.

Pires, O.P., Inventário de Emissões Atmosféricas de Fontes Estacionárias e sua Contribuição para a Poluição do Ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: UFRJ, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

Polasek, J., and BuUin, J.A., Selecting Amines for Sweetening Units. Paper presented at the GPA Regional Meeting, Tulsa, OK (1994).

Posey, M. L., Rochelle, G. T., A thermodynamic model of methyldiethanolamine-CO_2-H_2S-water. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 3944.

Rebolledo-Libreros, M.E., Trejo, A., Gas solubility of CO_2 in aqueous solutions of *N*-methyldiethanolamine and diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol, *Fluid Phase Equilibria* 218 (2004*a*) 261–267.

Rebolledo-Libreros, M.E., Trejo, A., Gas solubility of H_2S in aqueous solutions of *N*-methyldiethanolamine and diethanolamine with 2-amino-2-methyl-1-propanol at 313, 343, and 393K in the range 2.5–1036 kPa, *Fluid Phase Equilibria* 224 (2004*b*) 83–88.

Reid, R.C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E.; *The Properties of Gases and Liquids*. 4th Ed, McGraw Hills, 1987.

Rinker, E.B., Ashour, S.S., Sandall, O.C., Kinetics and Modelling of Carbon Dioxide Absorption into Aqueous Solutions of N-Methyldiethanolamine, *Chemical Engineering Science* 50 (1995) 755-768.

Samanta, A., Bandyopadhyay, S.S., Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions of Piperazine Activated 2-amino-2-methyl-1-propanol, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 1185-1194.

Sheilan, M.H., Spooner, B.H., Hoorn, E.; *Amine Treating and Sour Water Stripping*. 3th Ed, 2007.

Shen, K.P., Li, M.H., Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Mixtures of Monoethanolamine with N-Methyldiethanolamine, *J. Chem. Eng. Data* 37 (1992) 96-100.

Sidi-Boumedine, R., Horstmann, S., Fischer, K., Provost, E., Fürst, W., Gmehling, J., Experimental determination of carbon dioxide solubility data in aqueous alkanolamine solutions, *Fluid Phase Equilibria* 218 (2004*a*) 85–94.

Sidi-Boumedine, R., Horstmann, S., Fischer, K., Provost, E., Fürst, W., Gmehling, J., Experimental determination of hydrogen sulfide solubility data in aqueous alkanolamine solutions, *Fluid Phase Equilibria* 218 (2004*b*) 149–155.

Tomcej, R., Otto, F., Absorption of CO_2 and N_2O into Aqueous Solutions of Methyldiethanolamine, *A.I.Ch.E. Journal* 35 (1989) 861-864.

US Congress Carbon Sequestration Report - The Potential for Carbon Sequestration in the United States (2007). Report from the US Congressional Budget Office (CBO), www.cbo.gov/ftpdocs/86xx/doc8624/09-12-CarbonSequestration.pdf

U.S. Environmental Protection Agency - Climate Change - Greenhouse Gas Emissions (2010). http://www.epa.gov/climatechange/emissions/globalghg.html

Vaidya, P.D., Kenig, E.Y., CO2-Alkanolamine Reaction Kinetics: A Review of Recent Studies, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007), 1467–1474.

Vallée, G., Mougin, P., Jullian, S., Fürst, W., Representation of CO_2 and H_2S absorption by aqueous solutions of diethanolamine using an electrolyte equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 3473.

Vargas, F.M., Barbosa, L. C., Medeiros, J. L.; Araújo, O. Q.; Silva, R. M. C., Otimização do Fluxograma do Processo de Hidrotratamento de Óleos Bases de Lubrificantes. In: XIV Congr. Bras. Eng. Química - COBEQ 2002, Natal 2002, Anais do XIV Congr. Bras. de Eng. Química - COBEQ 2002. São Paulo: ABEQ 2002.

Versteeg, G.F., van Swaaij, W.P.M., On the Kinetics between CO_2 and Alkanolamines both in Aqueous and non-Aqueous Solutions - II. Tertiary Amines, *Chemical Engineering Science* 43 (1988) 587-591.

Vrachnos, A., Voutsas, E., Magoulas, K., Lygeros, A., Thermodynamics of Acid Gas-MDEA-Water Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 2798-2804.

Wang, R., Li, D.F., Liang, D.T., Modeling of CO_2 Capture by Three Typical Amine Solutions in Hollow Fiber Membrane Contactors. *Chemical Engineering and Processing* 43 (2004) 849–856.

Yu, W.C., Astarita, G., Selective Absorption of Hydrogen Sulphide in Tertiary Amine Solutions, *Chemical Engineering Science* 42 (1987) 419-424.

APÊNDICE 1

BDAb EXPANDIDO

BANCO DE DADOS EXPANDIDO DE EQUILÍBRIO DE ABSORÇÃO DE CO_2 E H_2S EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE MEA, MDEA, DEA E AMP

Tabela A1.1: Banco de Dados Expandido de Equilíbrio de Absorção de CO_2 e H_2S em Soluções Aquosas de MEA, MDEA, DEA e AMP

Exp.	T (°C)	[MEA] (% m/m)	[MDEA] (% m/m)	[DEA] (% m/m)	[AMP] (% m/m)	P_{CO_2} (kPa)	P_{H_2S} (kPa)	α_{CO_2} (mol/mol)	α_{H_2S} (mol/mol)
1	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,000	0,620
2	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	0,000	0,682
3	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	4,3	0,000	0,705
4	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	10,1	0,000	0,754
5	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	18,0	0,000	0,804
6	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	48,5	0,000	0,857
7	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	129,5	0,000	0,910
8	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	194,0	0,000	0,934
9	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	243,1	0,000	0,958
10	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	337,2	0,000	0,992
11	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	405,1	0,000	1,016
12	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	15,7	0,000	0,781
13	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	16,0	0,000	0,810
14	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	18,4	0,000	0,780
15	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	154,4	0,000	0,930
16	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	428,2	0,000	1,010
17	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	439,9	0,000	1,040
18	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	959,7	0,000	1,190
19	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	968,7	0,000	1,210
20	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1020,0	0,000	1,220
21	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1047,0	0,000	1,190
22	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1214,0	0,000	1,260
23	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1258,0	0,000	1,270
24	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1305,0	0,000	1,280
25	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1323,0	0,000	1,230
26	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	2049,0	0,000	1,490
27	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,0	2253,0	0,000	1,505
28	40	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,000	0,556
29	40	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	3,2	0,000	0,579
30	40	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	5,7	0,000	0,624
31	40	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	13,5	0,000	0,668
32	40	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	23,9	0,000	0,707
33	40	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	69,2	0,000	0,780
34	40	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	131,6	0,000	0,795
35	40	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	236,5	0,000	0,824
36	40	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	316,3	0,000	0,847
37	40	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	380,3	0,000	0,866
38	40	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	435,3	0,000	0,899
39	60	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,000	0,478
40	60	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	3,2	0,000	0,510
41	60	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	9,2	0,000	0,558
42	60	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	11,9	0,000	0,568
43	60	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	23,6	0,000	0,627
44	60	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	55,2	0,000	0,681
45	60	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	121,3	0,000	0,744
46	60	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	184,4	0,000	0,769
47	60	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	222,1	0,000	0,782
48	60	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	330,0	0,000	0,810
49	60	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	409,7	0,000	0,833
50	80	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	3,1	0,000	0,296
51	80	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	6,2	0,000	0,333
52	80	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	14,3	0,000	0,357
53	80	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	26,7	0,000	0,425
54	80	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	69,3	0,000	0,534
55	80	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	125,5	0,000	0,631
56	80	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	230,5	0,000	0,692

57	80	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	293,3	0,000	0,739
58	80	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	322,2	0,000	0,736
59	80	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	415,9	0,000	0,778
60	100	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,000	0,135
61	100	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	0,000	0,143
62	100	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	4,2	0,000	0,169
63	100	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	10,2	0,000	0,209
64	100	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	20,0	0,000	0,272
65	100	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	46,0	0,000	0,393
66	100	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	69,3	0,000	0,441
67	100	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	132,2	0,000	0,530
68	100	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	218,8	0,000	0,606
69	100	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	285,3	0,000	0,639
70	100	30,2	0,0	0,0	0,0	0,0	367,9	0,000	0,706
71	40	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	1,5	0,000	0,345
72	40	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	2,8	0,000	0,414
73	40	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	4,4	0,000	0,484
74	40	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	8,0	0,000	0,562
75	40	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	17,5	0,000	0,670
76	40	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	42,9	0,000	0,757
77	40	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	154,5	0,000	0,825
78	40	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	222,9	0,000	0,870
79	40	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	288,1	0,000	0,872
80	40	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	382,6	0,000	0,876
81	40	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	444,6	0,000	0,886
82	60	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	1,5	0,000	0,244
83	60	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	1,9	0,000	0,246
84	60	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	4,0	0,000	0,323
85	60	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	7,6	0,000	0,406
86	60	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	17,2	0,000	0,512
87	60	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	34,4	0,000	0,605
88	60	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	81,6	0,000	0,708
89	60	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	184,9	0,000	0,782
90	60	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	245,6	0,000	0,812
91	60	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	306,2	0,000	0,822
92	60	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	440,1	0,000	0,843
93	80	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	1,6	0,000	0,163
94	80	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	1,9	0,000	0,164
95	80	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	4,2	0,000	0,199
96	80	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	8,4	0,000	0,293
97	80	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	22,9	0,000	0,410
98	80	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	42,8	0,000	0,502
99	80	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	73,6	0,000	0,594
100	80	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	131,3	0,000	0,658
101	80	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	189,8	0,000	0,680
102	80	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	295,0	0,000	0,753
103	80	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	398,9	0,000	0,781
104	100	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	1,3	0,000	0,130
105	100	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	2,4	0,000	0,136
106	100	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	4,4	0,000	0,157
107	100	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	8,4	0,000	0,189
108	100	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	16,7	0,000	0,252
109	100	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	29,0	0,000	0,307
110	100	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	50,9	0,000	0,381
111	100	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	91,0	0,000	0,461
112	100	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	155,2	0,000	0,538
113	100	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	264,5	0,000	0,593
114	100	24,2	6,1	0,0	0,0	0,0	363,2	0,000	0,676
115	40	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	1,3	0,000	0,291
116	40	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	2,4	0,000	0,349
117	40	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	3,7	0,000	0,422

118	40	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	9,4	0,000	0,558
119	40	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	20,0	0,000	0,650
120	40	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	76,6	0,000	0,802
121	40	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	172,7	0,000	0,866
122	40	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	253,8	0,000	0,878
123	40	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	318,0	0,000	0,899
124	40	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	379,8	0,000	0,913
125	40	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	434,4	0,000	0,950
126	60	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	1,4	0,000	0,198
127	60	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	2,6	0,000	0,247
128	60	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	6,1	0,000	0,326
129	60	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	10,0	0,000	0,390
130	60	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	18,3	0,000	0,482
131	60	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	33,6	0,000	0,577
132	60	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	71,5	0,000	0,704
133	60	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	153,7	0,000	0,781
134	60	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	263,9	0,000	0,829
135	60	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	387,2	0,000	0,855
136	60	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	442,3	0,000	0,881
137	80	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	1,3	0,000	0,132
138	80	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	3,0	0,000	0,155
139	80	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	7,3	0,000	0,229
140	80	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	8,9	0,000	0,253
141	80	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	16,6	0,000	0,324
142	80	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	29,8	0,000	0,409
143	80	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	59,1	0,000	0,511
144	80	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	109,0	0,000	0,624
145	80	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	271,1	0,000	0,741
146	80	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	368,3	0,000	0,779
147	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	1,4	0,000	0,103
148	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	2,8	0,000	0,115
149	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	2,9	0,000	0,116
150	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	3,4	0,000	0,120
151	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	4,3	0,000	0,127
152	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	7,0	0,000	0,147
153	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	15,1	0,000	0,207
154	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	32,9	0,000	0,301
155	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	66,3	0,000	0,400
156	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	112,9	0,000	0,479
157	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	192,8	0,000	0,514
158	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	275,2	0,000	0,594
159	100	12,2	18,3	0,0	0,0	0,0	379,4	0,000	0,637
160	40	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	3,3	0,000	0,230
161	40	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	4,1	0,000	0,266
162	40	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	5,8	0,000	0,315
163	40	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	8,2	0,000	0,360
164	40	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	14,0	0,000	0,440
165	40	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	29,2	0,000	0,585
166	40	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	59,5	0,000	0,705
167	40	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	128,2	0,000	0,800
168	40	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	229,6	0,000	0,855
169	40	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	330,6	0,000	0,887
170	40	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	445,7	0,000	0,902
171	60	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	3,8	0,000	0,180
172	60	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	5,8	0,000	0,195
173	60	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	8,2	0,000	0,230
174	60	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	13,4	0,000	0,291
175	60	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	28,6	0,000	0,416
176	60	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	50,6	0,000	0,530
177	60	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	97,6	0,000	0,642
178	60	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	160,2	0,000	0,716

179	60	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	235,9	0,000	0,754
180	60	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	332,3	0,000	0,792
181	80	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	2,2	0,000	0,113
182	80	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	3,4	0,000	0,137
183	80	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	7,5	0,000	0,151
184	80	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	12,4	0,000	0,166
185	80	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	21,5	0,000	0,211
186	80	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	43,2	0,000	0,339
187	80	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	91,2	0,000	0,473
188	80	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	153,1	0,000	0,560
189	80	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	210,6	0,000	0,598
190	80	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	371,5	0,000	0,644
191	80	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	426,5	0,000	0,667
192	100	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	1,5	0,000	0,082
193	100	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	2,5	0,000	0,086
194	100	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	3,8	0,000	0,108
195	100	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	10,0	0,000	0,123
196	100	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	20,1	0,000	0,163
197	100	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	40,7	0,000	0,244
198	100	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	90,1	0,000	0,357
199	100	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	131,9	0,000	0,383
200	100	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	191,0	0,000	0,446
201	100	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	295,5	0,000	0,481
202	100	0,0	30,4	0,0	0,0	0,0	348,0	0,000	0,515
203	40	15,3	0,0	0,0	0,0	15,7	0,0	0,561	0,000
204	40	15,3	0,0	0,0	0,0	24,1	0,0	0,609	0,000
205	40	15,3	0,0	0,0	0,0	35,3	0,0	0,619	0,000
206	40	15,3	0,0	0,0	0,0	55,6	0,0	0,641	0,000
207	40	15,3	0,0	0,0	0,0	89,4	0,0	0,685	0,000
208	40	15,3	0,0	0,0	0,0	120,7	0,0	0,722	0,000
209	40	15,3	0,0	0,0	0,0	139,9	0,0	0,734	0,000
210	40	15,3	0,0	0,0	0,0	563,0	0,0	0,873	0,000
211	40	15,3	0,0	0,0	0,0	1000,0	0,0	0,900	0,000
212	40	15,3	0,0	0,0	0,0	1370,0	0,0	0,942	0,000
213	40	15,3	0,0	0,0	0,0	1900,0	0,0	0,992	0,000
214	40	15,3	0,0	0,0	0,0	2100,0	0,0	1,022	0,000
215	40	15,3	0,0	0,0	0,0	2550,0	0,0	1,049	0,000
216	40	15,3	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,412	0,000
217	40	15,3	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,485	0,000
218	40	15,3	0,0	0,0	0,0	2,3	0,0	0,495	0,000
219	40	15,3	0,0	0,0	0,0	22,0	0,0	0,599	0,000
220	40	15,3	0,0	0,0	0,0	22,5	0,0	0,602	0,000
221	40	15,3	0,0	0,0	0,0	75,1	0,0	0,684	0,000
222	40	15,3	0,0	0,0	0,0	76,0	0,0	0,685	0,000
223	40	15,3	0,0	0,0	0,0	120,7	0,0	0,713	0,000
224	40	15,3	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,460	0,000
225	40	15,3	0,0	0,0	0,0	3,9	0,0	0,502	0,000
226	40	15,3	0,0	0,0	0,0	19,9	0,0	0,562	0,000
227	40	15,3	0,0	0,0	0,0	132,3	0,0	0,684	0,000
228	40	15,3	0,0	0,0	0,0	137,9	0,0	0,678	0,000
229	40	15,3	0,0	0,0	0,0	245,4	0,0	0,748	0,000
230	40	15,3	0,0	0,0	0,0	365,0	0,0	0,800	0,000
231	40	15,3	0,0	0,0	0,0	446,0	0,0	0,797	0,000
232	40	15,3	0,0	0,0	0,0	488,0	0,0	0,808	0,000
233	40	15,3	0,0	0,0	0,0	929,0	0,0	0,897	0,000
234	40	15,3	0,0	0,0	0,0	1639,0	0,0	0,989	0,000
235	40	15,3	0,0	0,0	0,0	2873,0	0,0	1,072	0,000
236	40	15,3	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,437	0,000
237	40	15,3	0,0	0,0	0,0	3,2	0,0	0,488	0,000
238	40	15,3	0,0	0,0	0,0	10,0	0,0	0,538	0,000
239	40	15,3	0,0	0,0	0,0	31,6	0,0	0,595	0,000

240	40	15,3	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,673	0,000
241	40	15,3	0,0	0,0	0,0	316,0	0,0	0,772	0,000
242	40	15,3	0,0	0,0	0,0	1000,0	0,0	0,902	0,000
243	40	15,3	0,0	0,0	0,0	3160,0	0,0	1,090	0,000
244	40	0,0	30,0	0,0	0,0	1,2	0,0	0,244	0,000
245	40	0,0	30,0	0,0	0,0	2,8	0,0	0,306	0,000
246	40	0,0	30,0	0,0	0,0	6,5	0,0	0,401	0,000
247	40	0,0	30,0	0,0	0,0	28,0	0,0	0,672	0,000
248	40	0,0	30,0	0,0	0,0	72,8	0,0	0,811	0,000
249	40	0,0	30,0	0,0	0,0	140,3	0,0	0,911	0,000
250	40	0,0	30,0	0,0	0,0	208,5	0,0	0,919	0,000
251	40	0,0	30,0	0,0	0,0	455,0	0,0	0,990	0,000
252	40	0,0	30,0	0,0	0,0	834,0	0,0	1,016	0,000
253	40	0,0	30,0	0,0	0,0	1241,0	0,0	1,065	0,000
254	40	0,0	30,0	0,0	0,0	1593,0	0,0	1,082	0,000
255	40	0,0	30,0	0,0	0,0	1979,0	0,0	1,108	0,000
256	60	0,0	30,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,189	0,000
257	60	0,0	30,0	0,0	0,0	3,2	0,0	0,245	0,000
258	60	0,0	30,0	0,0	0,0	7,7	0,0	0,312	0,000
259	60	0,0	30,0	0,0	0,0	22,4	0,0	0,424	0,000
260	60	0,0	30,0	0,0	0,0	44,7	0,0	0,499	0,000
261	60	0,0	30,0	0,0	0,0	98,5	0,0	0,647	0,000
262	60	0,0	30,0	0,0	0,0	163,6	0,0	0,738	0,000
263	60	0,0	30,0	0,0	0,0	829,0	0,0	0,897	0,000
264	60	0,0	30,0	0,0	0,0	1236,0	0,0	0,955	0,000
265	60	0,0	30,0	0,0	0,0	1588,0	0,0	0,978	0,000
266	60	0,0	30,0	0,0	0,0	1946,0	0,0	1,007	0,000
267	80	0,0	30,0	0,0	0,0	1,7	0,0	0,155	0,000
268	80	0,0	30,0	0,0	0,0	8,9	0,0	0,220	0,000
269	80	0,0	30,0	0,0	0,0	18,1	0,0	0,261	0,000
270	80	0,0	30,0	0,0	0,0	43,9	0,0	0,353	0,000
271	80	0,0	30,0	0,0	0,0	82,8	0,0	0,400	0,000
272	80	0,0	30,0	0,0	0,0	145,1	0,0	0,487	0,000
273	80	0,0	30,0	0,0	0,0	376,0	0,0	0,538	0,000
274	80	0,0	30,0	0,0	0,0	804,0	0,0	0,698	0,000
275	80	0,0	30,0	0,0	0,0	1197,0	0,0	0,803	0,000
276	100	0,0	30,0	0,0	0,0	3,0	0,0	0,186	0,000
277	100	0,0	30,0	0,0	0,0	5,9	0,0	0,197	0,000
278	100	0,0	30,0	0,0	0,0	9,5	0,0	0,208	0,000
279	100	0,0	30,0	0,0	0,0	11,1	0,0	0,215	0,000
280	100	0,0	30,0	0,0	0,0	17,8	0,0	0,234	0,000
281	100	0,0	30,0	0,0	0,0	19,1	0,0	0,239	0,000
282	100	0,0	30,0	0,0	0,0	52,9	0,0	0,299	0,000
283	100	0,0	30,0	0,0	0,0	123,9	0,0	0,373	0,000
284	100	0,0	30,0	0,0	0,0	135,6	0,0	0,375	0,000
285	100	0,0	30,0	0,0	0,0	1022,0	0,0	0,508	0,000
286	100	0,0	30,0	0,0	0,0	1187,0	0,0	0,524	0,000
287	100	0,0	30,0	0,0	0,0	1525,0	0,0	0,576	0,000
288	100	0,0	30,0	0,0	0,0	1890,0	0,0	0,644	0,000
289	40	12,0	18,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,357	0,000
290	40	12,0	18,0	0,0	0,0	3,7	0,0	0,441	0,000
291	40	12,0	18,0	0,0	0,0	9,0	0,0	0,488	0,000
292	40	12,0	18,0	0,0	0,0	17,4	0,0	0,536	0,000
293	40	12,0	18,0	0,0	0,0	45,9	0,0	0,608	0,000
294	40	12,0	18,0	0,0	0,0	107,4	0,0	0,684	0,000
295	40	12,0	18,0	0,0	0,0	157,5	0,0	0,710	0,000
296	40	12,0	18,0	0,0	0,0	448,0	0,0	0,781	0,000
297	40	12,0	18,0	0,0	0,0	821,0	0,0	0,839	0,000
298	40	12,0	18,0	0,0	0,0	1421,0	0,0	0,889	0,000
299	40	12,0	18,0	0,0	0,0	1579,0	0,0	0,927	0,000
300	40	12,0	18,0	0,0	0,0	1966,0	0,0	0,947	0,000

301	60	12,0	18,0	0,0	0,0	0,9	0,0	0,278	0,000
302	60	12,0	18,0	0,0	0,0	4,0	0,0	0,346	0,000
303	60	12,0	18,0	0,0	0,0	10,7	0,0	0,417	0,000
304	60	12,0	18,0	0,0	0,0	23,7	0,0	0,459	0,000
305	60	12,0	18,0	0,0	0,0	46,6	0,0	0,512	0,000
306	60	12,0	18,0	0,0	0,0	85,0	0,0	0,561	0,000
307	60	12,0	18,0	0,0	0,0	145,4	0,0	0,605	0,000
308	60	12,0	18,0	0,0	0,0	423,0	0,0	0,680	0,000
309	60	12,0	18,0	0,0	0,0	816,0	0,0	0,742	0,000
310	60	12,0	18,0	0,0	0,0	1244,0	0,0	0,807	0,000
311	60	12,0	18,0	0,0	0,0	1623,0	0,0	0,840	0,000
312	60	12,0	18,0	0,0	0,0	2016,0	0,0	0,872	0,000
313	80	12,0	18,0	0,0	0,0	3,0	0,0	0,253	0,000
314	80	12,0	18,0	0,0	0,0	4,8	0,0	0,290	0,000
315	80	12,0	18,0	0,0	0,0	9,5	0,0	0,327	0,000
316	80	12,0	18,0	0,0	0,0	21,0	0,0	0,359	0,000
317	80	12,0	18,0	0,0	0,0	35,9	0,0	0,399	0,000
318	80	12,0	18,0	0,0	0,0	82,6	0,0	0,480	0,000
319	80	12,0	18,0	0,0	0,0	130,7	0,0	0,527	0,000
320	80	12,0	18,0	0,0	0,0	419,0	0,0	0,593	0,000
321	80	12,0	18,0	0,0	0,0	826,0	0,0	0,646	0,000
322	80	12,0	18,0	0,0	0,0	1226,0	0,0	0,700	0,000
323	80	12,0	18,0	0,0	0,0	1612,0	0,0	0,749	0,000
324	80	12,0	18,0	0,0	0,0	1998,0	0,0	0,764	0,000
325	100	12,0	18,0	0,0	0,0	2,1	0,0	0,197	0,000
326	100	12,0	18,0	0,0	0,0	8,1	0,0	0,262	0,000
327	100	12,0	18,0	0,0	0,0	12,0	0,0	0,287	0,000
328	100	12,0	18,0	0,0	0,0	21,1	0,0	0,309	0,000
329	100	12,0	18,0	0,0	0,0	46,8	0,0	0,353	0,000
330	100	12,0	18,0	0,0	0,0	87,2	0,0	0,411	0,000
331	100	12,0	18,0	0,0	0,0	769,0	0,0	0,532	0,000
332	100	12,0	18,0	0,0	0,0	1169,0	0,0	0,576	0,000
333	100	12,0	18,0	0,0	0,0	1541,0	0,0	0,611	0,000
334	100	12,0	18,0	0,0	0,0	1934,0	0,0	0,645	0,000
335	40	24,0	6,0	0,0	0,0	2,9	0,0	0,473	0,000
336	40	24,0	6,0	0,0	0,0	6,6	0,0	0,500	0,000
337	40	24,0	6,0	0,0	0,0	11,6	0,0	0,510	0,000
338	40	24,0	6,0	0,0	0,0	29,4	0,0	0,549	0,000
339	40	24,0	6,0	0,0	0,0	52,4	0,0	0,584	0,000
340	40	24,0	6,0	0,0	0,0	82,2	0,0	0,612	0,000
341	40	24,0	6,0	0,0	0,0	132,2	0,0	0,637	0,000
342	40	24,0	6,0	0,0	0,0	449,0	0,0	0,678	0,000
343	40	24,0	6,0	0,0	0,0	863,0	0,0	0,745	0,000
344	40	24,0	6,0	0,0	0,0	1256,0	0,0	0,808	0,000
345	40	24,0	6,0	0,0	0,0	1649,0	0,0	0,817	0,000
346	40	24,0	6,0	0,0	0,0	1987,0	0,0	0,849	0,000
347	60	24,0	6,0	0,0	0,0	1,5	0,0	0,355	0,000
348	60	24,0	6,0	0,0	0,0	4,3	0,0	0,415	0,000
349	60	24,0	6,0	0,0	0,0	12,0	0,0	0,448	0,000
350	60	24,0	6,0	0,0	0,0	28,3	0,0	0,489	0,000
351	60	24,0	6,0	0,0	0,0	48,7	0,0	0,524	0,000
352	60	24,0	6,0	0,0	0,0	85,8	0,0	0,548	0,000
353	60	24,0	6,0	0,0	0,0	117,2	0,0	0,566	0,000
354	60	24,0	6,0	0,0	0,0	465,0	0,0	0,637	0,000
355	60	24,0	6,0	0,0	0,0	823,0	0,0	0,672	0,000
356	60	24,0	6,0	0,0	0,0	1244,0	0,0	0,703	0,000
357	60	24,0	6,0	0,0	0,0	1595,0	0,0	0,719	0,000
358	60	24,0	6,0	0,0	0,0	1981,0	0,0	0,752	0,000
359	80	24,0	6,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,257	0,000
360	80	24,0	6,0	0,0	0,0	4,6	0,0	0,332	0,000
361	80	24,0	6,0	0,0	0,0	9,3	0,0	0,370	0,000

362	80	24,0	6,0	0,0	0,0	18,4	0,0	0,407	0,000
363	80	24,0	6,0	0,0	0,0	40,5	0,0	0,448	0,000
364	80	24,0	6,0	0,0	0,0	64,6	0,0	0,474	0,000
365	80	24,0	6,0	0,0	0,0	90,6	0,0	0,502	0,000
366	80	24,0	6,0	0,0	0,0	401,0	0,0	0,545	0,000
367	80	24,0	6,0	0,0	0,0	794,0	0,0	0,602	0,000
368	80	24,0	6,0	0,0	0,0	1187,0	0,0	0,625	0,000
369	80	24,0	6,0	0,0	0,0	1580,0	0,0	0,646	0,000
370	80	24,0	6,0	0,0	0,0	1925,0	0,0	0,677	0,000
371	100	24,0	6,0	0,0	0,0	4,0	0,0	0,235	0,000
372	100	24,0	6,0	0,0	0,0	5,3	0,0	0,282	0,000
373	100	24,0	6,0	0,0	0,0	15,6	0,0	0,334	0,000
374	100	24,0	6,0	0,0	0,0	29,2	0,0	0,375	0,000
375	100	24,0	6,0	0,0	0,0	60,9	0,0	0,417	0,000
376	100	24,0	6,0	0,0	0,0	95,4	0,0	0,439	0,000
377	100	24,0	6,0	0,0	0,0	140,0	0,0	0,457	0,000
378	100	24,0	6,0	0,0	0,0	426,0	0,0	0,478	0,000
379	100	24,0	6,0	0,0	0,0	764,0	0,0	0,520	0,000
380	100	24,0	6,0	0,0	0,0	1164,0	0,0	0,548	0,000
381	100	24,0	6,0	0,0	0,0	1509,0	0,0	0,584	0,000
382	100	24,0	6,0	0,0	0,0	1943,0	0,0	0,620	0,000
383	40	30,0	0,0	0,0	0,0	2,2	0,0	0,471	0,000
384	40	30,0	0,0	0,0	0,0	5,0	0,0	0,496	0,000
385	40	30,0	0,0	0,0	0,0	12,8	0,0	0,512	0,000
386	40	30,0	0,0	0,0	0,0	28,7	0,0	0,538	0,000
387	40	30,0	0,0	0,0	0,0	58,4	0,0	0,570	0,000
388	40	30,0	0,0	0,0	0,0	101,3	0,0	0,594	0,000
389	40	30,0	0,0	0,0	0,0	140,1	0,0	0,620	0,000
390	40	30,0	0,0	0,0	0,0	552,0	0,0	0,676	0,000
391	40	30,0	0,0	0,0	0,0	883,0	0,0	0,728	0,000
392	40	30,0	0,0	0,0	0,0	1256,0	0,0	0,763	0,000
393	40	30,0	0,0	0,0	0,0	1580,0	0,0	0,772	0,000
394	40	30,0	0,0	0,0	0,0	1973,0	0,0	0,806	0,000
395	60	30,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,379	0,000
396	60	30,0	0,0	0,0	0,0	3,8	0,0	0,435	0,000
397	60	30,0	0,0	0,0	0,0	15,1	0,0	0,495	0,000
398	60	30,0	0,0	0,0	0,0	31,8	0,0	0,512	0,000
399	60	30,0	0,0	0,0	0,0	61,0	0,0	0,526	0,000
400	60	30,0	0,0	0,0	0,0	96,5	0,0	0,557	0,000
401	60	30,0	0,0	0,0	0,0	116,3	0,0	0,565	0,000
402	60	30,0	0,0	0,0	0,0	451,0	0,0	0,590	0,000
403	60	30,0	0,0	0,0	0,0	858,0	0,0	0,644	0,000
404	60	30,0	0,0	0,0	0,0	1244,0	0,0	0,671	0,000
405	60	30,0	0,0	0,0	0,0	1595,0	0,0	0,696	0,000
406	60	30,0	0,0	0,0	0,0	1975,0	0,0	0,731	0,000
407	80	30,0	0,0	0,0	0,0	4,0	0,0	0,347	0,000
408	80	30,0	0,0	0,0	0,0	8,3	0,0	0,403	0,000
409	80	30,0	0,0	0,0	0,0	14,7	0,0	0,421	0,000
410	80	30,0	0,0	0,0	0,0	25,1	0,0	0,446	0,000
411	80	30,0	0,0	0,0	0,0	37,5	0,0	0,463	0,000
412	80	30,0	0,0	0,0	0,0	78,7	0,0	0,492	0,000
413	80	30,0	0,0	0,0	0,0	117,9	0,0	0,515	0,000
414	80	30,0	0,0	0,0	0,0	413,0	0,0	0,532	0,000
415	80	30,0	0,0	0,0	0,0	834,0	0,0	0,559	0,000
416	80	30,0	0,0	0,0	0,0	1206,0	0,0	0,594	0,000
417	80	30,0	0,0	0,0	0,0	1578,0	0,0	0,611	0,000
418	80	30,0	0,0	0,0	0,0	1964,0	0,0	0,639	0,000
419	100	30,0	0,0	0,0	0,0	2,8	0,0	0,227	0,000
420	100	30,0	0,0	0,0	0,0	6,4	0,0	0,279	0,000
421	100	30,0	0,0	0,0	0,0	8,5	0,0	0,305	0,000
422	100	30,0	0,0	0,0	0,0	19,9	0,0	0,348	0,000

423	100	30,0	0,0	0,0	0,0	42,3	0,0	0,407	0,000
424	100	30,0	0,0	0,0	0,0	73,4	0,0	0,427	0,000
425	100	30,0	0,0	0,0	0,0	99,9	0,0	0,445	0,000
426	100	30,0	0,0	0,0	0,0	379,0	0,0	0,457	0,000
427	100	30,0	0,0	0,0	0,0	772,0	0,0	0,505	0,000
428	100	30,0	0,0	0,0	0,0	1165,0	0,0	0,520	0,000
429	100	30,0	0,0	0,0	0,0	1551,0	0,0	0,553	0,000
430	100	30,0	0,0	0,0	0,0	1951,0	0,0	0,572	0,000
431	40	0,0	35,0	0,0	0,0	23,9	3,7	0,523	0,077
432	40	0,0	35,0	0,0	0,0	15,1	2,5	0,399	0,068
433	40	0,0	35,0	0,0	0,0	11,0	2,5	0,316	0,078
434	40	0,0	35,0	0,0	0,0	1,0	0,1	0,008	0,016
435	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,9	0,3	0,073	0,036
436	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	8,4	0,001	0,448
437	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	2,1	0,001	0,146
438	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	4,3	0,000	0,215
439	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	1,6	0,001	0,143
440	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,001	0,104
441	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,001	0,085
442	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,001	0,061
443	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,1	0,3	0,007	0,054
444	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,008	0,064
445	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,1	1,2	0,007	0,103
446	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	1,2	0,002	0,108
447	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,2	10,4	0,007	0,360
448	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,2	12,9	0,007	0,490
449	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,1	48,9	0,002	0,699
450	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,3	76,6	0,003	0,811
451	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,3	100,0	0,001	0,888
452	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,7	97,1	0,005	0,873
453	40	0,0	35,0	0,0	0,0	2,5	98,0	0,011	0,873
454	40	0,0	35,0	0,0	0,0	1,1	5,1	0,047	0,266
455	40	0,0	35,0	0,0	0,0	1,0	59,1	0,013	0,746
456	40	0,0	35,0	0,0	0,0	9,4	86,6	0,049	0,815
457	40	0,0	35,0	0,0	0,0	33,8	68,8	0,194	0,650
458	40	0,0	35,0	0,0	0,0	70,2	31,8	0,516	0,304
459	40	0,0	35,0	0,0	0,0	88,8	13,9	0,649	0,127
460	40	0,0	35,0	0,0	0,0	97,4	6,3	0,758	0,086
461	40	0,0	35,0	0,0	0,0	33,7	1,2	0,588	0,049
462	40	0,0	35,0	0,0	0,0	18,1	0,6	0,455	0,041
463	40	0,0	35,0	0,0	0,0	9,1	0,6	0,375	0,055
464	40	0,0	35,0	0,0	0,0	3,4	2,1	0,154	0,160
465	40	0,0	35,0	0,0	0,0	2,2	7,9	0,096	0,341
466	40	0,0	35,0	0,0	0,0	1,7	53,4	0,020	0,715
467	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,1	101,0	0,001	0,882
468	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,2	71,3	0,001	0,805
469	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	27,5	0,000	0,583
470	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	6,5	0,000	0,303
471	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	3,0	0,001	0,194
472	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,001	0,047
473	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,001	0,024
474	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,006	0,017
475	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,021	0,017
476	40	0,0	35,0	0,0	0,0	101,0	0,7	0,788	0,010
477	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,7	10,2	0,021	0,366
478	40	0,0	35,0	0,0	0,0	1,1	9,7	0,031	0,353
479	40	0,0	35,0	0,0	0,0	1,2	10,5	0,032	0,355
480	40	0,0	35,0	0,0	0,0	1,6	10,4	0,039	0,352
481	40	0,0	35,0	0,0	0,0	3,3	10,9	0,078	0,339
482	40	0,0	35,0	0,0	0,0	2,8	11,6	0,067	0,358
483	40	0,0	35,0	0,0	0,0	3,4	10,9	0,084	0,343

484	40	0,0	35,0	0,0	0,0	4,2	11,3	0,102	0,341
485	40	0,0	35,0	0,0	0,0	14,5	17,0	0,249	0,355
486	40	0,0	35,0	0,0	0,0	19,1	18,7	0,291	0,331
487	40	0,0	35,0	0,0	0,0	20,5	17,5	0,310	0,310
488	40	0,0	35,0	0,0	0,0	14,9	15,3	0,260	0,321
489	40	0,0	35,0	0,0	0,0	13,2	16,7	0,226	0,346
490	40	0,0	35,0	0,0	0,0	8,7	13,2	0,168	0,338
491	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,5	2,7	0,027	0,200
492	40	0,0	35,0	0,0	0,0	0,7	3,2	0,032	0,197
493	40	0,0	35,0	0,0	0,0	1,4	3,9	0,053	0,204
494	40	0,0	35,0	0,0	0,0	2,2	5,0	0,076	0,236
495	40	0,0	35,0	0,0	0,0	2,7	5,1	0,091	0,230
496	40	0,0	35,0	0,0	0,0	3,2	4,5	0,112	0,214
497	40	0,0	35,0	0,0	0,0	4,0	5,2	0,127	0,219
498	40	0,0	35,0	0,0	0,0	5,4	5,5	0,164	0,209
499	40	0,0	35,0	0,0	0,0	5,5	4,4	0,178	0,193
500	40	0,0	35,0	0,0	0,0	7,8	5,8	0,218	0,209
501	40	0,0	35,0	0,0	0,0	9,3	6,0	0,252	0,208
502	40	0,0	35,0	0,0	0,0	9,4	4,9	0,270	0,177
503	40	0,0	35,0	0,0	0,0	9,5	6,5	0,242	0,222
504	40	0,0	35,0	0,0	0,0	7,7	4,9	0,237	0,192
505	40	0,0	35,0	0,0	0,0	4,6	3,3	0,199	0,149
506	40	0,0	35,0	0,0	0,0	4,2	3,9	0,184	0,161
507	40	0,0	35,0	0,0	0,0	28,7	0,1	0,594	0,004
508	40	0,0	35,0	0,0	0,0	28,9	0,6	0,591	0,012
509	40	0,0	35,0	0,0	0,0	39,0	4,5	0,612	0,062
510	40	0,0	35,0	0,0	0,0	21,7	4,2	0,506	0,084
511	40	0,0	35,0	0,0	0,0	14,3	2,8	0,420	0,076
512	40	0,0	35,0	0,0	0,0	31,9	8,1	0,539	0,117
513	40	0,0	35,0	0,0	0,0	24,1	5,0	0,537	0,095
514	40	0,0	35,0	0,0	0,0	16,9	2,9	0,498	0,075
515	40	0,0	35,0	0,0	0,0	7,6	1,1	0,342	0,047
516	40	0,0	35,0	0,0	0,0	9,4	1,5	0,349	0,058
517	40	0,0	35,0	0,0	0,0	20,3	3,5	0,599	0,087
518	40	0,0	35,0	0,0	0,0	91,5	7,7	0,709	0,070
519	40	0,0	35,0	0,0	0,0	89,7	5,9	0,679	0,053
520	40	0,0	35,0	0,0	0,0	53,3	3,3	0,658	0,044
521	40	0,0	35,0	0,0	0,0	33,7	2,0	0,556	0,037
522	100	0,0	35,0	0,0	0,0	3,8	20,3	0,008	0,147
523	100	0,0	35,0	0,0	0,0	5,5	12,2	0,016	0,105
524	100	0,0	35,0	0,0	0,0	6,0	60,2	0,006	0,268
525	100	0,0	35,0	0,0	0,0	6,7	15,8	0,020	0,118
526	100	0,0	35,0	0,0	0,0	7,1	126,0	0,004	0,386
527	100	0,0	35,0	0,0	0,0	72,8	12,4	0,098	0,075
528	100	0,0	35,0	0,0	0,0	76,1	50,4	0,077	0,193
529	100	0,0	35,0	0,0	0,0	125,0	61,8	0,111	0,213
530	100	0,0	35,0	0,0	0,0	196,0	16,9	0,172	0,079
531	100	0,0	35,0	0,0	0,0	225,0	14,0	0,191	0,060
532	100	0,0	35,0	0,0	0,0	257,0	67,0	0,172	0,178
533	100	0,0	35,0	0,0	0,0	281,0	196,0	0,150	0,367
534	100	0,0	35,0	0,0	0,0	306,0	190,0	0,161	0,365
535	100	0,0	35,0	0,0	0,0	367,0	22,9	0,235	0,071
536	100	0,0	35,0	0,0	0,0	529,0	118,0	0,244	0,210
537	100	6,1	24,4	0,0	0,0	134,8	0,0	0,330	0,000
538	100	6,1	24,4	0,0	0,0	1168,0	0,0	0,630	0,000
539	100	6,1	24,4	0,0	0,0	1540,0	0,0	0,670	0,000
540	100	6,1	24,4	0,0	0,0	1905,0	0,0	0,720	0,000
541	100	0,0	50,4	0,0	0,0	558,0	0,0	0,269	0,000
542	100	0,0	50,4	0,0	0,0	1103,0	0,0	0,439	0,000
543	100	0,0	50,4	0,0	0,0	1900,0	0,0	0,565	0,000
544	100	0,0	50,4	0,0	0,0	2822,0	0,0	0,756	0,000

545	100	0,0	50,4	0,0	0,0	3611,0	0,0	0,823	0,000
546	70	4,8	40,1	0,0	0,0	214,0	0,0	0,484	0,000
547	70	4,8	40,1	0,0	0,0	775,0	0,0	0,707	0,000
548	70	4,8	40,1	0,0	0,0	1860,0	0,0	0,803	0,000
549	70	4,8	40,1	0,0	0,0	2660,0	0,0	0,859	0,000
550	70	4,8	40,1	0,0	0,0	3773,0	0,0	0,884	0,000
551	100	4,8	40,1	0,0	0,0	190,0	0,0	0,234	0,000
552	100	4,8	40,1	0,0	0,0	569,0	0,0	0,383	0,000
553	100	4,8	40,1	0,0	0,0	1306,0	0,0	0,545	0,000
554	100	4,8	40,1	0,0	0,0	2171,0	0,0	0,633	0,000
555	100	4,8	40,1	0,0	0,0	2980,0	0,0	0,753	0,000
556	100	4,8	40,1	0,0	0,0	3876,0	0,0	0,795	0,000
557	120	4,8	40,1	0,0	0,0	206,0	0,0	0,157	0,000
558	120	4,8	40,1	0,0	0,0	775,0	0,0	0,297	0,000
559	120	4,8	40,1	0,0	0,0	1447,0	0,0	0,411	0,000
560	120	4,8	40,1	0,0	0,0	2205,0	0,0	0,491	0,000
561	120	4,8	40,1	0,0	0,0	2911,0	0,0	0,550	0,000
562	120	4,8	40,1	0,0	0,0	3610,0	0,0	0,589	0,000
563	140	4,8	40,1	0,0	0,0	261,0	0,0	0,109	0,000
564	140	4,8	40,1	0,0	0,0	806,0	0,0	0,215	0,000
565	140	4,8	40,1	0,0	0,0	1364,0	0,0	0,289	0,000
566	140	4,8	40,1	0,0	0,0	2167,0	0,0	0,361	0,000
567	140	4,8	40,1	0,0	0,0	2839,0	0,0	0,408	0,000
568	140	4,8	40,1	0,0	0,0	3562,0	0,0	0,437	0,000
569	160	4,8	40,1	0,0	0,0	220,0	0,0	0,058	0,000
570	160	4,8	40,1	0,0	0,0	723,0	0,0	0,125	0,000
571	160	4,8	40,1	0,0	0,0	1343,0	0,0	0,178	0,000
572	160	4,8	40,1	0,0	0,0	2025,0	0,0	0,224	0,000
573	160	4,8	40,1	0,0	0,0	2659,0	0,0	0,263	0,000
574	160	4,8	40,1	0,0	0,0	3480,0	0,0	0,288	0,000
575	180	4,8	40,1	0,0	0,0	223,0	0,0	0,050	0,000
576	180	4,8	40,1	0,0	0,0	568,0	0,0	0,090	0,000
577	180	4,8	40,1	0,0	0,0	1092,0	0,0	0,132	0,000
578	180	4,8	40,1	0,0	0,0	1722,0	0,0	0,168	0,000
579	180	4,8	40,1	0,0	0,0	2377,0	0,0	0,206	0,000
580	180	4,8	40,1	0,0	0,0	3104,0	0,0	0,228	0,000
581	70	12,7	24,9	0,0	0,0	210,0	0,0	0,526	0,000
582	70	12,7	24,9	0,0	0,0	589,0	0,0	0,660	0,000
583	70	12,7	24,9	0,0	0,0	1650,0	0,0	0,784	0,000
584	70	12,7	24,9	0,0	0,0	2753,0	0,0	0,846	0,000
585	70	12,7	24,9	0,0	0,0	3717,0	0,0	0,917	0,000
586	100	12,7	24,9	0,0	0,0	234,0	0,0	0,399	0,000
587	100	12,7	24,9	0,0	0,0	782,0	0,0	0,536	0,000
588	100	12,7	24,9	0,0	0,0	1502,0	0,0	0,609	0,000
589	100	12,7	24,9	0,0	0,0	2181,0	0,0	0,694	0,000
590	100	12,7	24,9	0,0	0,0	2921,0	0,0	0,738	0,000
591	100	12,7	24,9	0,0	0,0	3859,0	0,0	0,769	0,000
592	120	12,7	24,9	0,0	0,0	138,0	0,0	0,235	0,000
593	120	12,7	24,9	0,0	0,0	658,0	0,0	0,400	0,000
594	120	12,7	24,9	0,0	0,0	1412,0	0,0	0,492	0,000
595	120	12,7	24,9	0,0	0,0	2156,0	0,0	0,558	0,000
596	120	12,7	24,9	0,0	0,0	2894,0	0,0	0,604	0,000
597	120	12,7	24,9	0,0	0,0	3776,0	0,0	0,632	0,000
598	140	12,7	24,9	0,0	0,0	137,0	0,0	0,159	0,000
599	140	12,7	24,9	0,0	0,0	602,0	0,0	0,298	0,000
600	140	12,7	24,9	0,0	0,0	1343,0	0,0	0,386	0,000
601	140	12,7	24,9	0,0	0,0	2108,0	0,0	0,448	0,000
602	140	12,7	24,9	0,0	0,0	2790,0	0,0	0,504	0,000
603	140	12,7	24,9	0,0	0,0	3590,0	0,0	0,536	0,000
604	160	12,7	24,9	0,0	0,0	151,0	0,0	0,094	0,000
605	160	12,7	24,9	0,0	0,0	585,0	0,0	0,205	0,000

606	160	12,7	24,9	0,0	0,0	1219,0	0,0	0,280	0,000
607	160	12,7	24,9	0,0	0,0	2167,0	0,0	0,337	0,000
608	180	12,7	24,9	0,0	0,0	165,0	0,0	0,065	0,000
609	180	12,7	24,9	0,0	0,0	482,0	0,0	0,129	0,000
610	180	12,7	24,9	0,0	0,0	1019,0	0,0	0,187	0,000
611	180	12,7	24,9	0,0	0,0	1674,0	0,0	0,236	0,000
612	180	12,7	24,9	0,0	0,0	2311,0	0,0	0,278	0,000
613	180	12,7	24,9	0,0	0,0	3035,0	0,0	0,315	0,000
614	100	0,0	50,4	0,0	0,0	162,0	0,0	0,123	0,000
615	100	0,0	50,4	0,0	0,0	558,0	0,0	0,269	0,000
616	100	0,0	50,4	0,0	0,0	1103,0	0,0	0,439	0,000
617	100	0,0	50,4	0,0	0,0	1900,0	0,0	0,565	0,000
618	100	0,0	50,4	0,0	0,0	2822,0	0,0	0,756	0,000
619	100	0,0	50,4	0,0	0,0	3611,0	0,0	0,823	0,000
620	120	0,0	50,4	0,0	0,0	276,0	0,0	0,091	0,000
621	120	0,0	50,4	0,0	0,0	827,0	0,0	0,202	0,000
622	120	0,0	50,4	0,0	0,0	1482,0	0,0	0,288	0,000
623	120	0,0	50,4	0,0	0,0	2153,0	0,0	0,369	0,000
624	120	0,0	50,4	0,0	0,0	2894,0	0,0	0,433	0,000
625	120	0,0	50,4	0,0	0,0	3832,0	0,0	0,497	0,000
626	100	0,0	49,5	0,0	0,0	455,0	0,0	0,541	0,000
627	100	0,0	49,5	0,0	0,0	1330,0	0,0	0,622	0,000
628	100	0,0	49,5	0,0	0,0	2264,0	0,0	0,675	0,000
629	100	0,0	49,5	0,0	0,0	3039,0	0,0	0,708	0,000
630	100	0,0	49,5	0,0	0,0	3863,0	0,0	0,723	0,000
631	25	0,0	25,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
632	25	0,0	25,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,035	0,000
633	25	0,0	25,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,106	0,000
634	25	0,0	25,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,194	0,000
635	25	0,0	25,7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,281	0,000
636	25	0,0	25,7	0,0	0,0	0,2	0,0	0,404	0,000
637	25	0,0	25,7	0,0	0,0	0,4	0,0	0,563	0,000
638	25	0,0	25,7	0,0	0,0	1,0	0,0	0,737	0,000
639	25	0,0	25,7	0,0	0,0	5,8	0,0	0,933	0,000
640	25	0,0	25,7	0,0	0,0	34,5	0,0	1,048	0,000
641	25	0,0	25,7	0,0	0,0	87,2	0,0	1,140	0,000
642	25	0,0	25,7	0,0	0,0	151,8	0,0	1,223	0,000
643	25	0,0	25,7	0,0	0,0	233,5	0,0	1,303	0,000
644	40	0,0	25,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
645	40	0,0	25,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,008	0,000
646	40	0,0	25,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,026	0,000
647	40	0,0	25,7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,135	0,000
648	40	0,0	25,7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,245	0,000
649	40	0,0	25,7	0,0	0,0	0,3	0,0	0,353	0,000
650	40	0,0	25,7	0,0	0,0	0,5	0,0	0,460	0,000
651	40	0,0	25,7	0,0	0,0	0,9	0,0	0,566	0,000
652	40	0,0	25,7	0,0	0,0	1,6	0,0	0,669	0,000
653	40	0,0	25,7	0,0	0,0	3,0	0,0	0,766	0,000
654	40	0,0	25,7	0,0	0,0	5,7	0,0	0,852	0,000
655	40	0,0	25,7	0,0	0,0	11,1	0,0	0,920	0,000
656	40	0,0	25,7	0,0	0,0	26,2	0,0	0,991	0,000
657	40	0,0	25,7	0,0	0,0	54,5	0,0	1,053	0,000
658	40	0,0	25,7	0,0	0,0	86,7	0,0	1,102	0,000
659	40	0,0	25,7	0,0	0,0	121,9	0,0	1,146	0,000
660	40	0,0	25,7	0,0	0,0	164,8	0,0	1,192	0,000
661	40	0,0	25,7	0,0	0,0	209,1	0,0	1,235	0,000
662	75	0,0	25,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
663	75	0,0	25,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,021	0,000
664	75	0,0	25,7	0,0	0,0	0,1	0,0	0,057	0,000
665	75	0,0	25,7	0,0	0,0	0,3	0,0	0,113	0,000
666	75	0,0	25,7	0,0	0,0	0,5	0,0	0,169	0,000

667	75	0,0	25,7	0,0	0,0	0,8	0,0	0,237	0,000
668	75	0,0	25,7	0,0	0,0	1,3	0,0	0,305	0,000
669	75	0,0	25,7	0,0	0,0	2,1	0,0	0,372	0,000
670	75	0,0	25,7	0,0	0,0	3,2	0,0	0,445	0,000
671	75	0,0	25,7	0,0	0,0	4,6	0,0	0,508	0,000
672	75	0,0	25,7	0,0	0,0	7,4	0,0	0,596	0,000
673	75	0,0	25,7	0,0	0,0	12,5	0,0	0,691	0,000
674	75	0,0	25,7	0,0	0,0	22,1	0,0	0,789	0,000
675	75	0,0	25,7	0,0	0,0	39,5	0,0	0,879	0,000
676	75	0,0	25,7	0,0	0,0	65,8	0,0	0,948	0,000
677	75	0,0	25,7	0,0	0,0	99,0	0,0	1,002	0,000
678	75	0,0	25,7	0,0	0,0	137,8	0,0	1,047	0,000
679	75	0,0	25,7	0,0	0,0	180,0	0,0	1,088	0,000
680	25	0,0	46,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
681	25	0,0	46,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,051	0,000
682	25	0,0	46,9	0,0	0,0	0,1	0,0	0,128	0,000
683	25	0,0	46,9	0,0	0,0	0,2	0,0	0,223	0,000
684	25	0,0	46,9	0,0	0,0	0,4	0,0	0,318	0,000
685	25	0,0	46,9	0,0	0,0	0,9	0,0	0,454	0,000
686	25	0,0	46,9	0,0	0,0	2,5	0,0	0,631	0,000
687	25	0,0	46,9	0,0	0,0	11,0	0,0	0,822	0,000
688	40	0,0	46,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
689	40	0,0	46,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,038	0,000
690	40	0,0	46,9	0,0	0,0	0,1	0,0	0,107	0,000
691	40	0,0	46,9	0,0	0,0	0,3	0,0	0,198	0,000
692	40	0,0	46,9	0,0	0,0	0,8	0,0	0,309	0,000
693	40	0,0	46,9	0,0	0,0	1,8	0,0	0,428	0,000
694	40	0,0	46,9	0,0	0,0	4,0	0,0	0,569	0,000
695	40	0,0	46,9	0,0	0,0	9,8	0,0	0,716	0,000
696	40	0,0	46,9	0,0	0,0	26,1	0,0	0,851	0,000
697	40	0,0	46,9	0,0	0,0	109,7	0,0	0,983	0,000
698	40	0,0	46,9	0,0	0,0	293,3	0,0	1,056	0,000
699	40	0,0	46,9	0,0	0,0	460,5	0,0	1,094	0,000
700	40	0,0	46,9	0,0	0,0	523,4	0,0	1,105	0,000
701	75	0,0	46,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
702	75	0,0	46,9	0,0	0,0	0,1	0,0	0,021	0,000
703	75	0,0	46,9	0,0	0,0	0,3	0,0	0,054	0,000
704	75	0,0	46,9	0,0	0,0	0,6	0,0	0,093	0,000
705	75	0,0	46,9	0,0	0,0	1,1	0,0	0,132	0,000
706	75	0,0	46,9	0,0	0,0	2,1	0,0	0,187	0,000
707	75	0,0	46,9	0,0	0,0	4,1	0,0	0,256	0,000
708	75	0,0	46,9	0,0	0,0	7,4	0,0	0,331	0,000
709	75	0,0	46,9	0,0	0,0	12,3	0,0	0,404	0,000
710	75	0,0	46,9	0,0	0,0	21,1	0,0	0,491	0,000
711	75	0,0	46,9	0,0	0,0	34,2	0,0	0,575	0,000
712	75	0,0	46,9	0,0	0,0	54,2	0,0	0,653	0,000
713	75	0,0	46,9	0,0	0,0	83,0	0,0	0,725	0,000
714	25	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
715	25	0,0	0,0	41,8	0,0	0,1	0,0	0,326	0,000
716	25	0,0	0,0	41,8	0,0	0,2	0,0	0,458	0,000
717	25	0,0	0,0	41,8	0,0	2,3	0,0	0,623	0,000
718	25	0,0	0,0	41,8	0,0	15,2	0,0	0,763	0,000
719	25	0,0	0,0	41,8	0,0	67,2	0,0	0,897	0,000
720	25	0,0	0,0	41,8	0,0	177,4	0,0	0,987	0,000
721	25	0,0	0,0	41,8	0,0	327,8	0,0	1,046	0,000
722	25	0,0	0,0	41,8	0,0	429,7	0,0	1,073	0,000
723	25	0,0	0,0	41,8	0,0	476,0	0,0	1,083	0,000
724	25	0,0	0,0	41,8	0,0	495,7	0,0	1,088	0,000
725	75	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
726	75	0,0	0,0	41,8	0,0	0,1	0,0	0,020	0,000
727	75	0,0	0,0	41,8	0,0	0,2	0,0	0,063	0,000

728	75	0,0	0,0	41,8	0,0	0,4	0,0	0,114	0,000
729	75	0,0	0,0	41,8	0,0	0,7	0,0	0,179	0,000
730	75	0,0	0,0	41,8	0,0	1,2	0,0	0,260	0,000
731	75	0,0	0,0	41,8	0,0	2,0	0,0	0,338	0,000
732	75	0,0	0,0	41,8	0,0	5,2	0,0	0,455	0,000
733	75	0,0	0,0	41,8	0,0	15,5	0,0	0,560	0,000
734	75	0,0	0,0	41,8	0,0	54,8	0,0	0,678	0,000
735	75	0,0	0,0	41,8	0,0	131,5	0,0	0,770	0,000
736	75	0,0	0,0	41,8	0,0	222,9	0,0	0,830	0,000
737	75	0,0	0,0	41,8	0,0	319,2	0,0	0,872	0,000
738	75	0,0	0,0	41,8	0,0	391,8	0,0	0,897	0,000
739	75	0,0	0,0	41,8	0,0	421,5	0,0	0,907	0,000
740	25	0,0	37,6	7,6	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
741	25	0,0	37,6	7,6	0,0	0,0	0,0	0,089	0,000
742	25	0,0	37,6	7,6	0,0	0,1	0,0	0,203	0,000
743	25	0,0	37,6	7,6	0,0	0,2	0,0	0,316	0,000
744	25	0,0	37,6	7,6	0,0	0,7	0,0	0,469	0,000
745	25	0,0	37,6	7,6	0,0	2,1	0,0	0,621	0,000
746	25	0,0	37,6	7,6	0,0	8,5	0,0	0,783	0,000
747	25	0,0	37,6	7,6	0,0	37,2	0,0	0,909	0,000
748	25	0,0	37,6	7,6	0,0	111,3	0,0	0,984	0,000
749	25	0,0	37,6	7,6	0,0	259,1	0,0	1,048	0,000
750	25	0,0	37,6	7,6	0,0	417,3	0,0	1,091	0,000
751	25	0,0	37,6	7,6	0,0	485,1	0,0	1,105	0,000
752	25	0,0	37,6	7,6	0,0	512,3	0,0	1,109	0,000
753	75	0,0	37,6	7,6	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
754	75	0,0	37,6	7,6	0,0	0,1	0,0	0,021	0,000
755	75	0,0	37,6	7,6	0,0	0,3	0,0	0,065	0,000
756	75	0,0	37,6	7,6	0,0	0,7	0,0	0,130	0,000
757	75	0,0	37,6	7,6	0,0	1,8	0,0	0,210	0,000
758	75	0,0	37,6	7,6	0,0	4,2	0,0	0,303	0,000
759	75	0,0	37,6	7,6	0,0	8,5	0,0	0,394	0,000
760	75	0,0	37,6	7,6	0,0	18,3	0,0	0,506	0,000
761	75	0,0	37,6	7,6	0,0	37,0	0,0	0,609	0,000
762	75	0,0	37,6	7,6	0,0	94,1	0,0	0,720	0,000
763	75	0,0	37,6	7,6	0,0	185,8	0,0	0,799	0,000
764	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
765	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	0,1	0,000	0,085
766	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	0,2	0,000	0,159
767	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	0,5	0,000	0,258
768	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	1,2	0,000	0,397
769	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	2,7	0,000	0,529
770	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	5,1	0,000	0,646
771	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	10,5	0,000	0,765
772	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	22,0	0,000	0,870
773	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	43,2	0,000	0,957
774	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	70,1	0,000	1,024
775	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	96,9	0,000	1,076
776	40	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	120,4	0,000	1,116
777	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
778	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	0,4	0,000	0,039
779	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	1,3	0,000	0,097
780	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	2,6	0,000	0,159
781	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	5,4	0,000	0,245
782	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	10,0	0,000	0,337
783	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	16,0	0,000	0,418
784	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	22,3	0,000	0,480
785	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	28,4	0,000	0,529
786	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	34,7	0,000	0,569
787	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	41,3	0,000	0,606
788	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	48,9	0,000	0,642

789	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	55,6	0,000	0,669
790	100	0,0	46,8	0,0	0,0	0,0	66,2	0,000	0,707
791	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
792	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,2	0,000	0,177
793	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,3	0,000	0,285
794	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,5	0,000	0,353
795	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	1,2	0,000	0,516
796	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	2,8	0,000	0,666
797	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	6,6	0,000	0,794
798	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	20,0	0,000	0,911
799	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	54,5	0,000	1,003
800	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	92,1	0,000	1,064
801	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
802	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,1	0,000	0,164
803	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,3	0,000	0,246
804	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,6	0,000	0,377
805	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	1,2	0,000	0,520
806	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	2,6	0,000	0,656
807	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	6,0	0,000	0,785
808	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	16,9	0,000	0,900
809	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	44,6	0,000	0,988
810	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	79,2	0,000	1,052
811	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	109,1	0,000	1,098
812	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	132,4	0,000	1,130
813	40	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	149,9	0,000	1,154
814	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
815	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,2	0,000	0,021
816	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	0,8	0,000	0,074
817	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	1,4	0,000	0,125
818	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	2,7	0,000	0,205
819	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	4,4	0,000	0,281
820	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	7,4	0,000	0,374
821	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	10,6	0,000	0,441
822	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	14,3	0,000	0,498
823	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	19,3	0,000	0,557
824	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	24,9	0,000	0,606
825	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	30,1	0,000	0,643
826	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	34,9	0,000	0,673
827	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	49,5	0,000	0,735
828	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	65,4	0,000	0,782
829	100	0,0	0,0	41,8	0,0	0,0	83,3	0,000	0,822
830	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
831	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	0,0	0,000	0,041
832	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	0,1	0,000	0,132
833	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	0,4	0,000	0,256
834	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	1,1	0,000	0,402
835	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	2,4	0,000	0,540
836	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	4,9	0,000	0,670
837	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	10,6	0,000	0,794
838	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	24,4	0,000	0,907
839	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	49,9	0,000	0,996
840	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	80,3	0,000	1,065
841	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	108,2	0,000	1,116
842	40	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	131,9	0,000	1,156
843	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	0,0	0,000	0,000
844	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	0,6	0,000	0,052
845	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	1,7	0,000	0,122
846	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	3,5	0,000	0,201
847	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	7,5	0,000	0,306
848	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	13,8	0,000	0,406
849	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	22,3	0,000	0,493

850	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	31,2	0,000	0,560
851	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	40,0	0,000	0,612
852	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	48,2	0,000	0,652
853	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	57,5	0,000	0,691
854	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	65,8	0,000	0,721
855	100	0,0	37,7	7,6	0,0	0,0	72,7	0,000	0,743
856	40	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	15,5	0,000	0,404
857	40	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	43,1	0,000	0,625
858	40	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	92,7	0,000	0,786
859	40	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	256,8	0,000	1,041
860	40	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	504,7	0,000	1,118
861	40	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	940,6	0,000	1,209
862	40	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	1021,1	0,000	1,226
863	70	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	14,3	0,000	0,196
864	70	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	25,9	0,000	0,355
865	70	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	39,3	0,000	0,477
866	70	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	84,4	0,000	0,677
867	70	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	188,8	0,000	0,870
868	70	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	327,9	0,000	1,008
869	70	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	534,9	0,000	1,086
870	70	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	730,3	0,000	1,142
871	70	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	999,1	0,000	1,181
872	120	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	66,1	0,000	0,102
873	120	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	124,6	0,000	0,179
874	120	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	279,8	0,000	0,321
875	120	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	419,7	0,000	0,423
876	120	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	619,8	0,000	0,542
877	120	0,0	32,5	12,5	0,0	0,0	1035,8	0,000	0,755
878	30	0,0	0,0	20,7	0,0	0,1	0,0	0,183	0,000
879	30	0,0	0,0	20,7	0,0	0,5	0,0	0,325	0,000
880	30	0,0	0,0	20,7	0,0	1,1	0,0	0,388	0,000
881	30	0,0	0,0	20,7	0,0	5,4	0,0	0,521	0,000
882	30	0,0	0,0	20,7	0,0	10,7	0,0	0,593	0,000
883	30	0,0	0,0	20,7	0,0	32,5	0,0	0,699	0,000
884	30	0,0	0,0	20,7	0,0	54,2	0,0	0,730	0,000
885	30	0,0	0,0	20,7	0,0	100,9	0,0	0,786	0,000
886	40	0,0	0,0	20,7	0,0	0,1	0,0	0,172	0,000
887	40	0,0	0,0	20,7	0,0	0,5	0,0	0,278	0,000
888	40	0,0	0,0	20,7	0,0	1,0	0,0	0,320	0,000
889	40	0,0	0,0	20,7	0,0	5,3	0,0	0,459	0,000
890	40	0,0	0,0	20,7	0,0	10,7	0,0	0,538	0,000
891	40	0,0	0,0	20,7	0,0	32,1	0,0	0,597	0,000
892	40	0,0	0,0	20,7	0,0	53,8	0,0	0,662	0,000
893	40	0,0	0,0	20,7	0,0	104,7	0,0	0,727	0,000
894	50	0,0	0,0	20,7	0,0	0,1	0,0	0,133	0,000
895	50	0,0	0,0	20,7	0,0	0,5	0,0	0,152	0,000
896	50	0,0	0,0	20,7	0,0	1,0	0,0	0,272	0,000
897	50	0,0	0,0	20,7	0,0	5,1	0,0	0,398	0,000
898	50	0,0	0,0	20,7	0,0	10,0	0,0	0,473	0,000
899	50	0,0	0,0	20,7	0,0	30,4	0,0	0,546	0,000
900	50	0,0	0,0	20,7	0,0	50,8	0,0	0,611	0,000
901	50	0,0	0,0	20,7	0,0	98,2	0,0	0,688	0,000
902	30	0,0	0,0	40,7	0,0	0,1	0,0	0,122	0,000
903	30	0,0	0,0	40,7	0,0	1,0	0,0	0,309	0,000
904	30	0,0	0,0	40,7	0,0	4,9	0,0	0,471	0,000
905	30	0,0	0,0	40,7	0,0	9,9	0,0	0,524	0,000
906	30	0,0	0,0	40,7	0,0	29,4	0,0	0,588	0,000
907	30	0,0	0,0	40,7	0,0	48,9	0,0	0,633	0,000
908	30	0,0	0,0	40,7	0,0	98,6	0,0	0,671	0,000
909	40	0,0	0,0	40,7	0,0	0,1	0,0	0,091	0,000
910	40	0,0	0,0	40,7	0,0	0,9	0,0	0,281	0,000

911	40	0,0	0,0	40,7	0,0	5,3	0,0	0,441	0,000
912	40	0,0	0,0	40,7	0,0	10,4	0,0	0,499	0,000
913	40	0,0	0,0	40,7	0,0	31,0	0,0	0,561	0,000
914	40	0,0	0,0	40,7	0,0	52,6	0,0	0,599	0,000
915	40	0,0	0,0	40,7	0,0	102,1	0,0	0,639	0,000
916	50	0,0	0,0	40,7	0,0	0,1	0,0	0,091	0,000
917	50	0,0	0,0	40,7	0,0	0,9	0,0	0,193	0,000
918	50	0,0	0,0	40,7	0,0	4,5	0,0	0,344	0,000
919	50	0,0	0,0	40,7	0,0	9,0	0,0	0,445	0,000
920	50	0,0	0,0	40,7	0,0	27,0	0,0	0,498	0,000
921	50	0,0	0,0	40,7	0,0	46,3	0,0	0,517	0,000
922	50	0,0	0,0	40,7	0,0	98,7	0,0	0,601	0,000
923	30	0,0	23,7	0,0	0,0	1,1	0,0	0,114	0,000
924	30	0,0	23,7	0,0	0,0	3,1	0,0	0,244	0,000
925	30	0,0	23,7	0,0	0,0	4,8	0,0	0,333	0,000
926	30	0,0	23,7	0,0	0,0	10,5	0,0	0,483	0,000
927	30	0,0	23,7	0,0	0,0	29,8	0,0	0,673	0,000
928	30	0,0	23,7	0,0	0,0	48,4	0,0	0,793	0,000
929	30	0,0	23,7	0,0	0,0	95,8	0,0	0,880	0,000
930	40	0,0	23,7	0,0	0,0	1,1	0,0	0,103	0,000
931	40	0,0	23,7	0,0	0,0	3,1	0,0	0,197	0,000
932	40	0,0	23,7	0,0	0,0	5,2	0,0	0,267	0,000
933	40	0,0	23,7	0,0	0,0	10,0	0,0	0,374	0,000
934	40	0,0	23,7	0,0	0,0	30,3	0,0	0,603	0,000
935	40	0,0	23,7	0,0	0,0	47,5	0,0	0,688	0,000
936	40	0,0	23,7	0,0	0,0	94,0	0,0	0,805	0,000
937	50	0,0	23,7	0,0	0,0	1,0	0,0	0,079	0,000
938	50	0,0	23,7	0,0	0,0	2,9	0,0	0,148	0,000
939	50	0,0	23,7	0,0	0,0	4,8	0,0	0,194	0,000
940	50	0,0	23,7	0,0	0,0	9,7	0,0	0,298	0,000
941	50	0,0	23,7	0,0	0,0	28,4	0,0	0,471	0,000
942	50	0,0	23,7	0,0	0,0	44,1	0,0	0,590	0,000
943	50	0,0	23,7	0,0	0,0	91,5	0,0	0,726	0,000
944	30	0,0	47,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,027	0,000
945	30	0,0	47,1	0,0	0,0	1,0	0,0	0,061	0,000
946	30	0,0	47,1	0,0	0,0	4,9	0,0	0,149	0,000
947	30	0,0	47,1	0,0	0,0	9,8	0,0	0,284	0,000
948	30	0,0	47,1	0,0	0,0	29,5	0,0	0,516	0,000
949	30	0,0	47,1	0,0	0,0	49,1	0,0	0,633	0,000
950	30	0,0	47,1	0,0	0,0	98,2	0,0	0,761	0,000
951	40	0,0	47,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,015	0,000
952	40	0,0	47,1	0,0	0,0	0,9	0,0	0,052	0,000
953	40	0,0	47,1	0,0	0,0	4,8	0,0	0,085	0,000
954	40	0,0	47,1	0,0	0,0	9,5	0,0	0,190	0,000
955	40	0,0	47,1	0,0	0,0	28,5	0,0	0,384	0,000
956	40	0,0	47,1	0,0	0,0	47,5	0,0	0,513	0,000
957	40	0,0	47,1	0,0	0,0	95,2	0,0	0,654	0,000
958	50	0,0	47,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,010	0,000
959	50	0,0	47,1	0,0	0,0	0,9	0,0	0,037	0,000
960	50	0,0	47,1	0,0	0,0	4,5	0,0	0,084	0,000
961	50	0,0	47,1	0,0	0,0	9,0	0,0	0,151	0,000
962	50	0,0	47,1	0,0	0,0	27,1	0,0	0,251	0,000
963	50	0,0	47,1	0,0	0,0	45,1	0,0	0,363	0,000
964	50	0,0	47,1	0,0	0,0	90,3	0,0	0,516	0,000
965	30	0,0	17,8	5,2	0,0	0,1	0,0	0,079	0,000
966	30	0,0	17,8	5,2	0,0	0,6	0,0	0,153	0,000
967	30	0,0	17,8	5,2	0,0	1,1	0,0	0,214	0,000
968	30	0,0	17,8	5,2	0,0	5,4	0,0	0,426	0,000
969	30	0,0	17,8	5,2	0,0	10,8	0,0	0,535	0,000
970	30	0,0	17,8	5,2	0,0	33,2	0,0	0,706	0,000
971	30	0,0	17,8	5,2	0,0	55,1	0,0	0,766	0,000

972	30	0,0	17,8	5,2	0,0	107,1	0,0	0,853	0,000
973	40	0,0	17,8	5,2	0,0	0,1	0,0	0,065	0,000
974	40	0,0	17,8	5,2	0,0	0,5	0,0	0,119	0,000
975	40	0,0	17,8	5,2	0,0	1,1	0,0	0,161	0,000
976	40	0,0	17,8	5,2	0,0	5,3	0,0	0,348	0,000
977	40	0,0	17,8	5,2	0,0	10,6	0,0	0,449	0,000
978	40	0,0	17,8	5,2	0,0	32,1	0,0	0,613	0,000
979	40	0,0	17,8	5,2	0,0	53,2	0,0	0,702	0,000
980	40	0,0	17,8	5,2	0,0	102,8	0,0	0,764	0,000
981	50	0,0	17,8	5,2	0,0	0,1	0,0	0,043	0,000
982	50	0,0	17,8	5,2	0,0	1,1	0,0	0,121	0,000
983	50	0,0	17,8	5,2	0,0	5,1	0,0	0,257	0,000
984	50	0,0	17,8	5,2	0,0	10,2	0,0	0,340	0,000
985	50	0,0	17,8	5,2	0,0	28,9	0,0	0,501	0,000
986	50	0,0	17,8	5,2	0,0	50,9	0,0	0,629	0,000
987	50	0,0	17,8	5,2	0,0	90,7	0,0	0,724	0,000
988	30	0,0	11,8	10,4	0,0	0,1	0,0	0,116	0,000
989	30	0,0	11,8	10,4	0,0	0,6	0,0	0,210	0,000
990	30	0,0	11,8	10,4	0,0	1,1	0,0	0,292	0,000
991	30	0,0	11,8	10,4	0,0	5,4	0,0	0,477	0,000
992	30	0,0	11,8	10,4	0,0	9,8	0,0	0,538	0,000
993	30	0,0	11,8	10,4	0,0	32,1	0,0	0,698	0,000
994	30	0,0	11,8	10,4	0,0	49,3	0,0	0,730	0,000
995	30	0,0	11,8	10,4	0,0	106,4	0,0	0,802	0,000
996	40	0,0	11,8	10,4	0,0	0,1	0,0	0,071	0,000
997	40	0,0	11,8	10,4	0,0	0,5	0,0	0,165	0,000
998	40	0,0	11,8	10,4	0,0	1,1	0,0	0,219	0,000
999	40	0,0	11,8	10,4	0,0	5,4	0,0	0,370	0,000
1000	40	0,0	11,8	10,4	0,0	10,6	0,0	0,485	0,000
1001	40	0,0	11,8	10,4	0,0	32,3	0,0	0,604	0,000
1002	40	0,0	11,8	10,4	0,0	53,0	0,0	0,677	0,000
1003	40	0,0	11,8	10,4	0,0	102,1	0,0	0,764	0,000
1004	50	0,0	11,8	10,4	0,0	0,1	0,0	0,045	0,000
1005	50	0,0	11,8	10,4	0,0	1,0	0,0	0,160	0,000
1006	50	0,0	11,8	10,4	0,0	5,0	0,0	0,304	0,000
1007	50	0,0	11,8	10,4	0,0	10,3	0,0	0,378	0,000
1008	50	0,0	11,8	10,4	0,0	29,3	0,0	0,514	0,000
1009	50	0,0	11,8	10,4	0,0	50,8	0,0	0,603	0,000
1010	50	0,0	11,8	10,4	0,0	97,7	0,0	0,670	0,000
1011	30	0,0	5,9	15,6	0,0	0,1	0,0	0,239	0,000
1012	30	0,0	5,9	15,6	0,0	1,1	0,0	0,328	0,000
1013	30	0,0	5,9	15,6	0,0	5,5	0,0	0,493	0,000
1014	30	0,0	5,9	15,6	0,0	10,9	0,0	0,575	0,000
1015	30	0,0	5,9	15,6	0,0	33,2	0,0	0,691	0,000
1016	30	0,0	5,9	15,6	0,0	55,1	0,0	0,764	0,000
1017	30	0,0	5,9	15,6	0,0	106,4	0,0	0,810	0,000
1018	40	0,0	5,9	15,6	0,0	0,1	0,0	0,145	0,000
1019	40	0,0	5,9	15,6	0,0	1,1	0,0	0,271	0,000
1020	40	0,0	5,9	15,6	0,0	5,4	0,0	0,421	0,000
1021	40	0,0	5,9	15,6	0,0	10,7	0,0	0,478	0,000
1022	40	0,0	5,9	15,6	0,0	31,9	0,0	0,609	0,000
1023	40	0,0	5,9	15,6	0,0	53,9	0,0	0,692	0,000
1024	40	0,0	5,9	15,6	0,0	103,8	0,0	0,764	0,000
1025	50	0,0	5,9	15,6	0,0	0,1	0,0	0,071	0,000
1026	50	0,0	5,9	15,6	0,0	1,0	0,0	0,206	0,000
1027	50	0,0	5,9	15,6	0,0	5,1	0,0	0,353	0,000
1028	50	0,0	5,9	15,6	0,0	10,2	0,0	0,422	0,000
1029	50	0,0	5,9	15,6	0,0	31,0	0,0	0,553	0,000
1030	50	0,0	5,9	15,6	0,0	50,1	0,0	0,606	0,000
1031	50	0,0	5,9	15,6	0,0	101,0	0,0	0,682	0,000
1032	40	0,0	35,2	10,3	0,0	0,1	0,0	0,038	0,000

1033	40	0,0	35,2	10,3	0,0	0,9	0,0	0,121	0,000
1034	40	0,0	35,2	10,3	0,0	4,8	0,0	0,268	0,000
1035	40	0,0	35,2	10,3	0,0	9,8	0,0	0,306	0,000
1036	40	0,0	35,2	10,3	0,0	28,5	0,0	0,465	0,000
1037	40	0,0	35,2	10,3	0,0	47,6	0,0	0,525	0,000
1038	40	0,0	35,2	10,3	0,0	95,1	0,0	0,632	0,000
1039	40	0,0	23,3	20,6	0,0	0,1	0,0	0,063	0,000
1040	40	0,0	23,3	20,6	0,0	0,9	0,0	0,175	0,000
1041	40	0,0	23,3	20,6	0,0	4,8	0,0	0,322	0,000
1042	40	0,0	23,3	20,6	0,0	9,5	0,0	0,385	0,000
1043	40	0,0	23,3	20,6	0,0	28,6	0,0	0,503	0,000
1044	40	0,0	23,3	20,6	0,0	47,4	0,0	0,540	0,000
1045	40	0,0	23,3	20,6	0,0	94,1	0,0	0,609	0,000
1046	40	0,0	11,6	30,7	0,0	0,1	0,0	0,073	0,000
1047	40	0,0	11,6	30,7	0,0	0,9	0,0	0,181	0,000
1048	40	0,0	11,6	30,7	0,0	4,8	0,0	0,371	0,000
1049	40	0,0	11,6	30,7	0,0	9,5	0,0	0,441	0,000
1050	40	0,0	11,6	30,7	0,0	28,5	0,0	0,517	0,000
1051	40	0,0	11,6	30,7	0,0	47,4	0,0	0,579	0,000
1052	40	0,0	11,6	30,7	0,0	95,1	0,0	0,632	0,000
1053	30	0,0	28,5	1,5	0,0	3,0	0,0	0,275	0,000
1054	30	0,0	28,5	1,5	0,0	11,0	0,0	0,350	0,000
1055	30	0,0	28,5	1,5	0,0	19,3	0,0	0,520	0,000
1056	30	0,0	28,5	1,5	0,0	37,6	0,0	0,613	0,000
1057	30	0,0	28,5	1,5	0,0	90,0	0,0	0,732	0,000
1058	40	0,0	28,5	1,5	0,0	3,0	0,0	0,250	0,000
1059	40	0,0	28,5	1,5	0,0	10,0	0,0	0,340	0,000
1060	40	0,0	28,5	1,5	0,0	21,0	0,0	0,501	0,000
1061	40	0,0	28,5	1,5	0,0	38,0	0,0	0,639	0,000
1062	40	0,0	28,5	1,5	0,0	90,0	0,0	0,695	0,000
1063	50	0,0	28,5	1,5	0,0	12,8	0,0	0,309	0,000
1064	50	0,0	28,5	1,5	0,0	21,0	0,0	0,464	0,000
1065	50	0,0	28,5	1,5	0,0	38,0	0,0	0,565	0,000
1066	50	0,0	28,5	1,5	0,0	88,0	0,0	0,675	0,000
1067	30	0,0	27,0	3,0	0,0	3,9	0,0	0,321	0,000
1068	30	0,0	27,0	3,0	0,0	20,8	0,0	0,515	0,000
1069	30	0,0	27,0	3,0	0,0	40,0	0,0	0,606	0,000
1070	30	0,0	27,0	3,0	0,0	87,0	0,0	0,696	0,000
1071	40	0,0	27,0	3,0	0,0	3,9	0,0	0,290	0,000
1072	40	0,0	27,0	3,0	0,0	21,0	0,0	0,500	0,000
1073	40	0,0	27,0	3,0	0,0	39,0	0,0	0,587	0,000
1074	40	0,0	27,0	3,0	0,0	90,0	0,0	0,675	0,000
1075	50	0,0	27,0	3,0	0,0	23,0	0,0	0,461	0,000
1076	50	0,0	27,0	3,0	0,0	39,0	0,0	0,540	0,000
1077	50	0,0	27,0	3,0	0,0	88,0	0,0	0,642	0,000
1078	30	0,0	25,5	4,5	0,0	2,4	0,0	0,271	0,000
1079	30	0,0	25,5	4,5	0,0	23,8	0,0	0,512	0,000
1080	30	0,0	25,5	4,5	0,0	33,4	0,0	0,587	0,000
1081	30	0,0	25,5	4,5	0,0	88,0	0,0	0,677	0,000
1082	40	0,0	25,5	4,5	0,0	2,9	0,0	0,262	0,000
1083	40	0,0	25,5	4,5	0,0	24,0	0,0	0,511	0,000
1084	40	0,0	25,5	4,5	0,0	34,0	0,0	0,555	0,000
1085	40	0,0	25,5	4,5	0,0	90,0	0,0	0,657	0,000
1086	50	0,0	25,5	4,5	0,0	24,0	0,0	0,458	0,000
1087	50	0,0	25,5	4,5	0,0	34,0	0,0	0,521	0,000
1088	50	0,0	25,5	4,5	0,0	88,0	0,0	0,625	0,000
1089	40	0,0	0,0	25,0	5,0	162,0	0,0	0,806	0,000
1090	40	0,0	0,0	25,0	5,0	905,0	0,0	1,014	0,000
1091	40	0,0	0,0	25,0	5,0	1565,0	0,0	1,095	0,000
1092	40	0,0	0,0	25,0	5,0	2136,0	0,0	1,146	0,000
1093	40	0,0	0,0	25,0	5,0	2611,0	0,0	1,178	0,000

1094	40	0,0	0,0	25,0	5,0	2908,0	0,0	1,200	0,000
1095	100	0,0	0,0	25,0	5,0	237,0	0,0	0,393	0,000
1096	100	0,0	0,0	25,0	5,0	703,0	0,0	0,522	0,000
1097	100	0,0	0,0	25,0	5,0	1443,0	0,0	0,572	0,000
1098	100	0,0	0,0	25,0	5,0	1980,0	0,0	0,628	0,000
1099	100	0,0	0,0	25,0	5,0	2538,0	0,0	0,674	0,000
1100	40	0,0	0,0	20,0	10,0	22,0	0,0	0,389	0,000
1101	40	0,0	0,0	20,0	10,0	46,0	0,0	0,689	0,000
1102	40	0,0	0,0	20,0	10,0	277,0	0,0	0,871	0,000
1103	40	0,0	0,0	20,0	10,0	601,0	0,0	0,959	0,000
1104	40	0,0	0,0	20,0	10,0	872,0	0,0	1,000	0,000
1105	100	0,0	0,0	20,0	10,0	150,0	0,0	0,331	0,000
1106	100	0,0	0,0	20,0	10,0	735,0	0,0	0,570	0,000
1107	100	0,0	0,0	20,0	10,0	1415,0	0,0	0,675	0,000
1108	100	0,0	0,0	20,0	10,0	2191,0	0,0	0,732	0,000
1109	100	0,0	0,0	20,0	10,0	2597,0	0,0	0,788	0,000
1110	40	0,0	15,0	10,0	0,0	3,5	0,0	0,234	0,000
1111	40	0,0	15,0	10,0	0,0	8,0	0,0	0,394	0,000
1112	40	0,0	15,0	10,0	0,0	29,7	0,0	0,585	0,000
1113	40	0,0	15,0	10,0	0,0	70,0	0,0	0,717	0,000
1114	40	0,0	15,0	10,0	0,0	470,8	0,0	0,941	0,000
1115	40	0,0	15,0	10,0	0,0	917,2	0,0	1,003	0,000
1116	40	0,0	15,0	10,0	0,0	1516,5	0,0	1,058	0,000
1117	40	0,0	15,0	10,0	0,0	2178,4	0,0	1,099	0,000
1118	40	0,0	15,0	10,0	0,0	2612,7	0,0	1,119	0,000
1119	40	0,0	20,0	10,0	0,0	2,8	0,0	0,248	0,000
1120	40	0,0	20,0	10,0	0,0	13,9	0,0	0,438	0,000
1121	40	0,0	20,0	10,0	0,0	40,7	0,0	0,589	0,000
1122	40	0,0	20,0	10,0	0,0	98,7	0,0	0,718	0,000
1123	40	0,0	20,0	10,0	0,0	209,5	0,0	0,811	0,000
1124	40	0,0	20,0	10,0	0,0	498,9	0,0	0,902	0,000
1125	40	0,0	20,0	10,0	0,0	794,2	0,0	0,958	0,000
1126	40	0,0	20,0	10,0	0,0	1298,0	0,0	1,002	0,000
1127	40	0,0	20,0	10,0	0,0	1621,1	0,0	1,027	0,000
1128	40	0,0	20,0	10,0	0,0	2031,1	0,0	1,048	0,000
1129	40	0,0	20,0	10,0	0,0	2510,5	0,0	1,071	0,000
1130	40	0,0	20,0	10,0	0,0	2833,6	0,0	1,086	0,000
1131	40	0,0	10,0	20,0	0,0	4,5	0,0	0,185	0,000
1132	40	0,0	10,0	20,0	0,0	12,5	0,0	0,356	0,000
1133	40	0,0	10,0	20,0	0,0	43,1	0,0	0,584	0,000
1134	40	0,0	10,0	20,0	0,0	99,0	0,0	0,712	0,000
1135	40	0,0	10,0	20,0	0,0	418,7	0,0	0,858	0,000
1136	40	0,0	10,0	20,0	0,0	1133,3	0,0	0,979	0,000
1137	40	0,0	10,0	20,0	0,0	1814,3	0,0	1,036	0,000
1138	40	0,0	10,0	20,0	0,0	2377,1	0,0	1,056	0,000
1139	40	0,0	35,0	10,0	0,0	3,8	0,0	0,120	0,000
1140	40	0,0	35,0	10,0	0,0	8,3	0,0	0,202	0,000
1141	40	0,0	35,0	10,0	0,0	15,3	0,0	0,291	0,000
1142	40	0,0	35,0	10,0	0,0	27,4	0,0	0,395	0,000
1143	40	0,0	35,0	10,0	0,0	46,5	0,0	0,510	0,000
1144	40	0,0	35,0	10,0	0,0	74,0	0,0	0,596	0,000
1145	40	0,0	35,0	10,0	0,0	324,5	0,0	0,814	0,000
1146	40	0,0	35,0	10,0	0,0	762,2	0,0	0,901	0,000
1147	40	0,0	35,0	10,0	0,0	1676,0	0,0	0,976	0,000
1148	40	0,0	35,0	10,0	0,0	2245,8	0,0	1,000	0,000
1149	40	0,0	35,0	10,0	0,0	2638,3	0,0	1,010	0,000
1150	120	0,0	20,0	10,0	0,0	46,6	0,0	0,038	0,000
1151	120	0,0	20,0	10,0	0,0	112,8	0,0	0,085	0,000
1152	120	0,0	20,0	10,0	0,0	247,3	0,0	0,158	0,000
1153	120	0,0	20,0	10,0	0,0	432,1	0,0	0,223	0,000
1154	120	0,0	20,0	10,0	0,0	765,0	0,0	0,304	0,000

1155	120	0,0	20,0	10,0	0,0	1396,9	0,0	0,407	0,000
1156	120	0,0	20,0	10,0	0,0	2122,8	0,0	0,475	0,000
1157	120	0,0	20,0	10,0	0,0	2655,4	0,0	0,510	0,000
1158	40	0,0	32,5	12,5	0,0	4,5	0,0	0,277	0,000
1159	40	0,0	32,5	12,5	0,0	16,2	0,0	0,425	0,000
1160	40	0,0	32,5	12,5	0,0	57,2	0,0	0,578	0,000
1161	40	0,0	32,5	12,5	0,0	77,1	0,0	0,670	0,000
1162	40	0,0	32,5	12,5	0,0	129,7	0,0	0,787	0,000
1163	40	0,0	32,5	12,5	0,0	322,1	0,0	0,886	0,000
1164	40	0,0	32,5	12,5	0,0	515,9	0,0	0,952	0,000
1165	40	0,0	32,5	12,5	0,0	798,3	0,0	0,996	0,000
1166	40	0,0	32,5	12,5	0,0	1262,3	0,0	1,031	0,000
1167	40	0,0	32,5	12,5	0,0	1809,2	0,0	1,107	0,000
1168	70	0,0	32,5	12,5	0,0	0,4	0,0	0,130	0,000
1169	70	0,0	32,5	12,5	0,0	25,8	0,0	0,222	0,000
1170	70	0,0	32,5	12,5	0,0	61,6	0,0	0,346	0,000
1171	70	0,0	32,5	12,5	0,0	124,2	0,0	0,489	0,000
1172	70	0,0	32,5	12,5	0,0	239,0	0,0	0,562	0,000
1173	70	0,0	32,5	12,5	0,0	492,0	0,0	0,698	0,000
1174	70	0,0	32,5	12,5	0,0	881,6	0,0	0,841	0,000
1175	70	0,0	32,5	12,5	0,0	1236,4	0,0	0,891	0,000
1176	70	0,0	32,5	12,5	0,0	1600,2	0,0	0,898	0,000
1177	120	0,0	32,5	12,5	0,0	55,1	0,0	0,047	0,000
1178	120	0,0	32,5	12,5	0,0	125,9	0,0	0,094	0,000
1179	120	0,0	32,5	12,5	0,0	287,4	0,0	0,180	0,000
1180	120	0,0	32,5	12,5	0,0	542,9	0,0	0,243	0,000
1181	120	0,0	32,5	12,5	0,0	827,0	0,0	0,313	0,000
1182	120	0,0	32,5	12,5	0,0	1123,9	0,0	0,360	0,000
1183	120	0,0	32,5	12,5	0,0	1525,5	0,0	0,390	0,000
1184	120	0,0	32,5	12,5	0,0	1973,1	0,0	0,433	0,000
1185	40	0,0	32,5	12,5	4,0	10,0	0,0	0,260	0,000
1186	40	0,0	32,5	12,5	4,0	28,9	0,0	0,461	0,000
1187	40	0,0	32,5	12,5	4,0	95,0	0,0	0,720	0,000
1188	40	0,0	32,5	12,5	4,0	234,5	0,0	0,814	0,000
1189	40	0,0	32,5	12,5	4,0	578,9	0,0	0,939	0,000
1190	40	0,0	32,5	12,5	4,0	1347,4	0,0	1,002	0,000
1191	40	0,0	32,5	12,5	4,0	1710,9	0,0	1,036	0,000
1192	70	0,0	32,5	12,5	4,0	12,1	0,0	0,131	0,000
1193	70	0,0	32,5	12,5	4,0	43,4	0,0	0,253	0,000
1194	70	0,0	32,5	12,5	4,0	94,0	0,0	0,353	0,000
1195	70	0,0	32,5	12,5	4,0	195,7	0,0	0,473	0,000
1196	70	0,0	32,5	12,5	4,0	390,7	0,0	0,653	0,000
1197	70	0,0	32,5	12,5	4,0	680,9	0,0	0,731	0,000
1198	70	0,0	32,5	12,5	4,0	1073,8	0,0	0,818	0,000
1199	70	0,0	32,5	12,5	4,0	1312,3	0,0	0,841	0,000
1200	120	0,0	32,5	12,5	4,0	55,8	0,0	0,067	0,000
1201	120	0,0	32,5	12,5	4,0	213,6	0,0	0,143	0,000
1202	120	0,0	32,5	12,5	4,0	377,4	0,0	0,210	0,000
1203	120	0,0	32,5	12,5	4,0	588,8	0,0	0,270	0,000
1204	120	0,0	32,5	12,5	4,0	876,2	0,0	0,311	0,000
1205	120	0,0	32,5	12,5	4,0	1152,6	0,0	0,346	0,000
1206	120	0,0	32,5	12,5	4,0	1506,5	0,0	0,376	0,000
1207	120	0,0	32,5	12,5	4,0	1927,0	0,0	0,412	0,000
1208	40	0,0	32,5	12,5	6,0	6,6	0,0	0,259	0,000
1209	40	0,0	32,5	12,5	6,0	32,4	0,0	0,476	0,000
1210	40	0,0	32,5	12,5	6,0	95,7	0,0	0,746	0,000
1211	40	0,0	32,5	12,5	6,0	257,2	0,0	0,834	0,000
1212	40	0,0	32,5	12,5	6,0	560,1	0,0	0,912	0,000
1213	40	0,0	32,5	12,5	6,0	944,8	0,0	0,948	0,000
1214	40	0,0	32,5	12,5	6,0	1319,8	0,0	1,001	0,000
1215	40	0,0	32,5	12,5	6,0	1615,5	0,0	1,048	0,000

1216	40	0,0	32,5	12,5	6,0	1917,2	0,0	1,061	0,000
1217	70	0,0	32,5	12,5	6,0	21,7	0,0	0,205	0,000
1218	70	0,0	32,5	12,5	6,0	89,5	0,0	0,367	0,000
1219	70	0,0	32,5	12,5	6,0	193,0	0,0	0,494	0,000
1220	70	0,0	32,5	12,5	6,0	344,1	0,0	0,564	0,000
1221	70	0,0	32,5	12,5	6,0	518,6	0,0	0,659	0,000
1222	70	0,0	32,5	12,5	6,0	1218,0	0,0	0,800	0,000
1223	70	0,0	32,5	12,5	6,0	1581,9	0,0	0,821	0,000
1224	70	0,0	32,5	12,5	6,0	1921,0	0,0	0,847	0,000
1225	120	0,0	32,5	12,5	6,0	87,4	0,0	0,113	0,000
1226	120	0,0	32,5	12,5	6,0	285,0	0,0	0,190	0,000
1227	120	0,0	32,5	12,5	6,0	475,1	0,0	0,246	0,000
1228	120	0,0	32,5	12,5	6,0	778,1	0,0	0,295	0,000
1229	120	0,0	32,5	12,5	6,0	1030,8	0,0	0,330	0,000
1230	120	0,0	32,5	12,5	6,0	1663,7	0,0	0,376	0,000
1231	120	0,0	32,5	12,5	6,0	1999,1	0,0	0,419	0,000
1232	40	0,0	32,5	12,5	10,0	5,9	0,0	0,383	0,000
1233	40	0,0	32,5	12,5	10,0	33,4	0,0	0,536	0,000
1234	40	0,0	32,5	12,5	10,0	98,4	0,0	0,683	0,000
1235	40	0,0	32,5	12,5	10,0	229,0	0,0	0,741	0,000
1236	40	0,0	32,5	12,5	10,0	528,6	0,0	0,859	0,000
1237	40	0,0	32,5	12,5	10,0	832,1	0,0	0,897	0,000
1238	40	0,0	32,5	12,5	10,0	1152,9	0,0	0,923	0,000
1239	40	0,0	32,5	12,5	10,0	1513,6	0,0	0,976	0,000
1240	40	0,0	32,5	12,5	10,0	1890,0	0,0	1,041	0,000
1241	70	0,0	32,5	12,5	10,0	3,1	0,0	0,174	0,000
1242	70	0,0	32,5	12,5	10,0	60,6	0,0	0,370	0,000
1243	70	0,0	32,5	12,5	10,0	158,6	0,0	0,465	0,000
1244	70	0,0	32,5	12,5	10,0	344,1	0,0	0,583	0,000
1245	70	0,0	32,5	12,5	10,0	574,5	0,0	0,649	0,000
1246	70	0,0	32,5	12,5	10,0	870,0	0,0	0,703	0,000
1247	70	0,0	32,5	12,5	10,0	1187,7	0,0	0,756	0,000
1248	70	0,0	32,5	12,5	10,0	1724,8	0,0	0,820	0,000
1249	120	0,0	32,5	12,5	10,0	58,2	0,0	0,079	0,000
1250	120	0,0	32,5	12,5	10,0	213,9	0,0	0,146	0,000
1251	120	0,0	32,5	12,5	10,0	335,1	0,0	0,214	0,000
1252	120	0,0	32,5	12,5	10,0	579,6	0,0	0,270	0,000
1253	120	0,0	32,5	12,5	10,0	911,4	0,0	0,314	0,000
1254	120	0,0	32,5	12,5	10,0	1204,7	0,0	0,339	0,000
1255	120	0,0	32,5	12,5	10,0	1616,2	0,0	0,362	0,000
1256	120	0,0	32,5	12,5	10,0	1968,7	0,0	0,399	0,000
1257	40	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	2,5	0,000	0,290
1258	40	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	12,2	0,000	0,456
1259	40	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	26,1	0,000	0,570
1260	40	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	58,6	0,000	0,682
1261	40	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	120,3	0,000	0,835
1262	40	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	240,5	0,000	0,999
1263	40	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	411,5	0,000	1,048
1264	40	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	630,8	0,000	1,101
1265	40	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	846,2	0,000	1,154
1266	70	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	2,9	0,000	0,311
1267	70	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	22,0	0,000	0,519
1268	70	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	57,5	0,000	0,661
1269	70	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	112,2	0,000	0,773
1270	70	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	212,9	0,000	0,904
1271	70	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	379,7	0,000	0,986
1272	70	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	587,6	0,000	1,049
1273	70	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	783,9	0,000	1,071
1274	70	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	931,3	0,000	1,096
1275	120	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	48,9	0,000	0,081
1276	120	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	144,7	0,000	0,194

1277	120	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	282,7	0,000	0,312
1278	120	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	471,5	0,000	0,436
1279	120	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	659,1	0,000	0,532
1280	120	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	814,1	0,000	0,606
1281	120	0,0	32,5	12,5	4,0	0,0	981,3	0,000	0,681
1282	40	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	5,8	0,000	0,338
1283	40	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	24,0	0,000	0,525
1284	40	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	45,1	0,000	0,647
1285	40	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	107,4	0,000	0,805
1286	40	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	234,0	0,000	0,956
1287	40	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	378,8	0,000	1,018
1288	40	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	605,8	0,000	1,086
1289	40	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	759,0	0,000	1,154
1290	40	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	872,0	0,000	1,184
1291	70	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	7,6	0,000	0,349
1292	70	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	23,9	0,000	0,567
1293	70	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	59,4	0,000	0,726
1294	70	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	138,0	0,000	0,866
1295	70	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	231,0	0,000	0,927
1296	70	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	361,4	0,000	1,005
1297	70	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	616,1	0,000	1,051
1298	70	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	702,5	0,000	1,066
1299	70	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	882,5	0,000	1,096
1300	70	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	1004,9	0,000	1,106
1301	120	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	47,9	0,000	0,081
1302	120	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	155,3	0,000	0,208
1303	120	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	329,7	0,000	0,350
1304	120	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	499,2	0,000	0,450
1305	120	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	674,4	0,000	0,544
1306	120	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	885,8	0,000	0,634
1307	120	0,0	32,5	12,5	6,0	0,0	1036,8	0,000	0,689
1308	40	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	8,6	0,000	0,320
1309	40	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	25,8	0,000	0,511
1310	40	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	54,6	0,000	0,654
1311	40	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	103,6	0,000	0,772
1312	40	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	210,9	0,000	0,906
1313	40	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	364,3	0,000	0,982
1314	40	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	575,1	0,000	1,052
1315	40	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	937,2	0,000	1,146
1316	70	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	2,9	0,000	0,331
1317	70	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	22,0	0,000	0,505
1318	70	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	48,9	0,000	0,647
1319	70	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	87,3	0,000	0,728
1320	70	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	171,6	0,000	0,836
1321	70	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	289,5	0,000	0,914
1322	70	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	653,6	0,000	1,024
1323	70	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	851,9	0,000	1,076
1324	70	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	1014,5	0,000	1,119
1325	120	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	27,8	0,000	0,078
1326	120	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	124,6	0,000	0,198
1327	120	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	299,1	0,000	0,333
1328	120	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	481,0	0,000	0,448
1329	120	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	644,7	0,000	0,522
1330	120	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	822,7	0,000	0,600
1331	120	0,0	32,5	12,5	10,0	0,0	1031,0	0,000	0,679

APÊNDICE 2

EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS *SOAVE-REDLICH-KWONG* E *PENG-ROBINSON*

Para fins de cálculo de propriedades termodinâmicas como coeficientes de fugacidade e suas derivadas , equações de estado cúbicas como Soave-Redlich-Kwong (SRK) ou Peng-Robinson (PR) podem ser empregadas em amplas faixas de temperatura (T), volume molar (v) e pressão (P), podendo ser utilizadas em fases vapor, líquida ou mesmo em ambas. O formato geral de uma EE cúbica – capaz de cobrir tanto o caso SRK quanto PR – é dado na Equação (A2.1) a seguir, sendo seus coeficientes a e b definidos por funções das frações molares de componentes (Y_i $i=1..nc$) e da temperatura absoluta (T) conforme Equações (A2.2) e (A2.3).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + Ubv + Wb^2} \tag{A2.1}$$

$$b = \sum_{i}^{nc} Y_i b_i \tag{A2.2}$$

$$a = \sum_{i}^{nc} \sum_{j}^{nc} Y_i Y_j \sqrt{a_i \Phi_i(T)} \sqrt{a_j \Phi_j(T)} \left(1 - k_{ij}\right) \tag{A2.3}$$

Os termos constantes de componentes puros a_i , b_i são dados pelas Equações seguintes (A2.4) e (A2.5) de modo a atender as coordenadas de ponto crítico (T_{Ci} , P_{Ci}) de fluido puro do componente i :

$$b_i = \frac{\Omega_b R T_{Ci}}{P_{Ci}} \tag{A2.4}$$

$$a_i = \frac{\Omega_a \left(R T_{Ci}\right)^2}{P_{Ci}} \tag{A2.5}$$

onde unidades nestas formas são *T(K), P(bar), v(cm^3/gmol)* para as quais a Constante do Gás Ideal é *R=83.14 bar.cm^3/gmol.K*. As constantes $U, W, \Omega_a, \Omega_b, g_0, g_1, g_2$ são específicas para a forma SRK ou PR com valores descritos na Tabela A2.1. O denominador de segundo grau no lado direito de (A2.1) costuma ser fatorado de acordo com as Eqs (A2.6) e (A2.7):

$$v^2 + Ubv + Wb^2 = (v + \alpha b)(v - \beta b) \tag{A2.6}$$

$$\alpha = \frac{U}{2} + \sqrt{\frac{U^2}{4} - W}\ , \beta = \frac{-U}{2} + \sqrt{\frac{U^2}{4} - W} \tag{A2.7}$$

Os parâmetros de interação binária k_{ij} da Equação (A2.3) estão associadas a uma forma de equação de estado específica – SRK ou PR – e ao par de compostos *ij* em questão. Em muitas aplicações envolvendo sistemas de hidrocarbonetos não é incomum que sejam usados $k_{ij} = 0$. Neste caso o coeficiente *a* reduz-se à forma:

$$a = \left(\sum_i^{nc} Y_i \sqrt{a_i \Phi_i(T)} \right)^2 \tag{A2.8}$$

As funções de temperatura $\Phi_i(T)$ em (A2.3) são colocadas sob a forma seguinte dependente do fator acêntrico do componente (w_i):

$$\Phi_i(T) = \left(1 + g(w_i) \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{Ci}}} \right) \right)^2 \tag{A2.9}$$

$$g(w_i) = g_0 + g_1 * w_i + g_2 * w_i^2 \tag{A2.10}$$

Tabela A2.1: Valores de Parâmetros Numéricos de Equações de Estado Cúbicas

Parâmetro	**EE Soave-Redlich-Kwong (RKS)**	**EE Peng-Robinson (PR)**
U	*1*	*2*
W	*0*	*-1*
α	*1*	$1+\sqrt{2}$
β	*0*	$-1+\sqrt{2}$
Ω_a	*0.42748*	*0.45724*
Ω_b	*0.08664*	*0.07780*
g_0	*0.48508*	*0.37464*
g_1	*1.55171*	*1.54226*
g_2	*-0.1561*	*-0.26992*

Definindo-se os adimensionais *A, B, Z* – este último conhecido como o Fator de Compressibilidade da fase – a Equação (A2.1) pode ser colocada sob a conhecida forma cúbica em Z:

$$Z^3 - (1 + B - UB)Z^2 + (A + WB^2 - UB - UB^2)Z - (AB + WB^2 + WB^3) = 0 \qquad \text{(A2.11)}$$

$$A = \frac{P.a}{(RT)^2} \quad , \quad B = \frac{P.b}{RT} \quad , \quad Z = \frac{P.v}{RT} \qquad \text{(A2.12)}$$

Propriedades importantes da fase e/ou dos componentes podem ser calculadas a partir das expressões anteriores. Para o Coeficiente de Fugacidade de componente *i* em mistura (empregado em cálculos de Equilíbrio Líquido-Vapor em alta pressão) tem-se a expressão:

$$\begin{aligned} \ln\hat{\phi}_i = -\ln(Z - B) + \frac{B_i}{Z - B} - \frac{A.B_i}{(\alpha + \beta).B}\left\{\frac{\alpha}{Z + \alpha.B} + \frac{\beta}{Z - \beta.B}\right\} + \\ + \frac{A.B_i}{(\alpha + \beta).B}\left\{\frac{C_i}{A.B_i} - \frac{1}{B}\right\}\ln\left\{\frac{Z - \beta.B}{Z + \alpha.B}\right\} \end{aligned} \qquad \text{(A2.13)}$$

onde

$$A_i = \frac{P.a_i}{(RT)^2}, \quad B_i = \frac{P.b_i}{RT} \quad , \quad C_i = 2\sum_j^{nc} Y_j \sqrt{A_i \Phi_i(T)}\sqrt{A_j \Phi_j(T)}(1 - k_{ij}) \qquad \text{(A2.14)}$$

Com os coeficientes de fugacidade acima, fugacidades de componentes na fase em questão podem ser calculadas através da Equação (A2.15) abaixo:

$$\hat{f}_i = P.Y_i.\hat{\phi}_i \qquad \text{(A2.15)}$$

Outras propriedades importantes de mistura podem também ser calculadas através das equações cúbicas SRK ou PR. Este é o caso da entalpia molar ($\overline{H}$, J/gmol), entalpia molar de gás ideal ($\overline{H}'$, J/gmol), entalpia molar residual ($\overline{H}^R$, J/gmol), energia interna molar ($\overline{U}$, J/gmol) e densidade conforme abaixo. Para o cálculo de qualquer uma destas propriedades, o primeiro passo consiste em determinar-se *A* e *B*. Em seguida, *Z* é obtido como raiz *apropriada* da equação cúbica Eq. (A2.11).

$$\overline{H} = \overline{H}' + \overline{H}^R \tag{A2.16}$$

$$\overline{H}' = \sum_i X_i \left[\overline{H}_i^o + \int_{T_o}^{T} \overline{Cp_i}' dT \right] \tag{A2.17}$$

$$\overline{U} = \overline{H}' + \overline{H}^R - RTZ \tag{A2.18}$$

$$\overline{H}^R = RT \left\{ Z - 1 + \left[\frac{A + TA}{(\beta + \alpha)B} \right] \ln\left(\frac{Z + \alpha B}{Z - \beta B} \right) \right\} \tag{A2.19}$$

$$\rho = \frac{PM}{ZRT} \tag{A2.20}$$

Derivadas composicionais de (A2.13) são obtidas via processamento pela Regra da Cadeia com os objetos definidos abaixo, todos sob a forma de gradientes com respeito a ***todas*** as frações molares:

$$\underline{A} = \begin{bmatrix} A_1 \\ \vdots \\ A_{nc} \end{bmatrix} \quad , \quad \underline{B} = \begin{bmatrix} B_1 \\ \vdots \\ B_{nc} \end{bmatrix} \quad , \quad \underline{\underline{K}} = \begin{bmatrix} K_{11} & \cdots & K_{1nc} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ K_{nc1} & \cdots & K_{ncnc} \end{bmatrix}$$

$$\underline{\nabla}_X A = 2[(\sqrt{\underline{A}} * \sqrt{\underline{A^T}}) \bullet (1 - \underline{\underline{K}})] * \underline{X} \tag{A2.21}$$

$$\underline{\nabla}_X B = \underline{B} \tag{A2.22}$$

$$\underline{\nabla}_X Z = -\frac{(Z - B)\underline{\nabla}_X A + \left((U-1)Z^2 + (2BW - 2BU - U)Z - (A + 2BW + 3B^2W)\right)\underline{\nabla}_X B}{3Z^2 - 2Z(1 + B - BU) + (A + B^2W - BU - B^2U)} \tag{A2.23}$$

APÊNDICE 3

MÉTODO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS JOBACK PARA CÁLCULO DE PROPRIEDADES

O Método Joback de Contribuição de Grupos associa grupos funcionais pré-definidos (Tabela A3.1) a frequências na estrutura de uma molécula. A partir destas frequências, propriedades de substância pura são estimadas através de correlações simples com coeficientes gerados estatisticamente (Reid et al, 1987). O Método Joback não é especialmente conhecido por sua precisão. Todavia sua simplicidade de uso e o relativamente pequeno viés nos erros de predição, o recomendam. A Tabela A3.1 apresenta os 7 (*nj=7*) grupos Joback utilizados na predição de propriedades das aminas e dos complexos formados. A Tabela A3.2 apresenta a frequência de cada grupo Joback na estrutura de cada componente. Os complexos formados são hipotéticos e, portanto, não possuem estruturas conhecidas de fato. Para fins de utilização do método Joback pala estimação de suas propriedades, foram atribuídas às suas estruturas frequências de grupos que obedecem ao balanço de átomos das reações propostas entre gases ácidos e aminas em meio aquoso.

Tabela A3.1: Grupos Joback Utilizados nesta Tese

Grupos Joback		
Grupos Alifáticos	1	$-CH_3$
	2	$-CH_2-$ (não anel)
Grupos de Heteroátomos	3	–OH (álcool)
	4	–COOH
	5	$-NH_2$
	6	>N– (não anel)
	7	–SH

Tabela A3.2: Frequência de Grupos Joback por composto

Composto	Frequência (F)						
	$-CH_3$	$-CH_2-$	–OH	–COOH	$-NH_2$	>N–	–SH
MEA	0	2	1	0	1	0	0
MDEA	1	4	2	0	0	1	0
$CO_2 \cdot MEA \cdot H_2O$	0	2	2	1	1	0	0
$CO_2 \cdot MDEA \cdot H_2O$	1	4	3	1	0	1	0
$H_2S \cdot MEA \cdot H_2O$	2	0	2	0	1	0	1
$H_2S \cdot MDEA \cdot H_2O$	3	2	3	0	0	1	1

Predição de Propriedades Críticas e Propriedades de Gás Ideal de Espécies do Modelo Composicional

As propriedades críticas e de compostos puros são calculadas, para cada espécie, através das equações abaixo. Os valores dos deltas de propriedades são apresentados na Tabela A3.3.

- Temperaturas normais de ebulição (K) : $T_{EB} = 198 \cdot \sum_{n=1}^{nj} \Delta_n^{(T_b)} \cdot F_n$
- Temperaturas críticas (K) :

$$T_C = T_{EB} \cdot \left[0{,}584 + 0{,}965 \cdot \sum_{n=1}^{nj} \Delta_n^{(T_C)} \cdot F_n - \left(\sum_{n=1}^{nj} \Delta_n^{(T_C)} \cdot F_n \right)^2 \right]^{-1}$$

- Pressões críticas (bar): $P_C = \left(0{,}113 + 0{,}0032 \cdot n_A - \sum_{n=1}^{nj} \Delta_n^{(P_C)} \cdot F_n \right)^{-2}$, n_A é o número de átomos na molécula.
- Volumes críticos (cm^3/gmol): $V_C = 17{,}5 + \sum_{n=1}^{nj} \Delta_n^{(V_C)} \cdot F_n$
- Fatores acêntricos : $\omega = \frac{3}{7} \cdot \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \cdot \log P_C - 1$, $\theta = \frac{T_{EB}}{T_C}$
- Fatores críticos (Rackett) de compressibilidade : $Z_{RA} = 0{,}29056 - 0{,}08775 \cdot \omega$
- Massas moleculares (g/gmol): $MOL = \sum_{n=1}^{nj} PM_n \cdot F_n$
- Entalpia Padrão de Formação a 25ºC (kJ/gmol): $\overline{H}_F^0 = 68{,}29 + \sum_{n=1}^{nj} \Delta_n^{(H_F^0)} \cdot F_n$
- Energia Livre Padrão de Formação a 25ºC (kJ/gmol): $\overline{G}_F^0 = 53{,}88 + \sum_{n}^{nj} \Delta_n^{(G_F^0)} \cdot F_n$
- Calor Específico (kJ/gmol*K): $\overline{C}_P^0(T) = \frac{\left(C_{P_A}^0 + C_{P_B}^0 * T + C_{P_C}^0 * T^2 + C_{P_D}^0 * T^3 \right)}{1000}$

onde:

$$C_{P_A}^0 = -37{,}93 + \sum_{n}^{nj} \Delta_n^{(C_{P_A})} \cdot F_n$$

$$C_{P_B}^0 = 0{,}210 + \sum_{n}^{nj} \Delta_n^{(C_{P_B})} \cdot F_n$$

$$C_{P_C}^0 = -3{,}91*10^{-4} + \sum_n^{nj} \Delta_n^{(C_{P_C})} \cdot F_n$$

$$C_{P_D}^0 = 2{,}06*10^{-7} + \sum_n^{nj} \Delta_n^{(C_{P_D})} \cdot F_n$$

Tabela A3.3: Contribuições de grupo para cálculo de propriedades críticas e de gás ideal

Grupos Funcionais		delta T_c $\Delta^{(T_c)}$	delta T_b $\Delta^{(T_b)}$	delta P_c $\Delta^{(P_c)}$
GRUPOS ALIFÁTICOS	$-CH_3$	0,0141	23,58	-0,0012
	$-CH_2-$	0,0189	22,88	0,0000
OXIGENADOS	–OH (álcool)	0,0741	92,88	0,0112
	–COOH (ácido)	0,0791	169,09	0,0077
NITROGENADOS	$-NH_2$	0,0243	73,23	0,0109
	>N– (não anel)	0,0169	11,74	0,0074
SULFURADOS	–SH	0,0031	63,56	0,0084

Grupos Funcionais		delta V_c $\Delta^{(V_c)}$	delta H_F $\Delta^{(H_F^0)}$	delta G_F $\Delta^{(G_F^0)}$
GRUPOS ALIFÁTICOS	$-CH_3$	65	-76,45	-43,96
	$-CH_2-$	56	-20,64	8,42
OXIGENADOS	–OH (álcool)	28	-208,04	-189,2
	–COOH (ácido)	89	-426,72	-387,87
NITROGENADOS	$-NH_2$	38	-22,02	14,07
	>N– (não anel)	9	123,34	163,16
SULFURADOS	–SH	63	-17,33	-22,99

Grupos Funcionais		$C_{P_A}^0$ $\Delta^{(C_{P_A}^0)}$	$C_{P_B}^0$ $\Delta^{(C_{P_B}^0)}$	$C_{P_C}^0$ $\Delta^{(C_{P_C}^0)}$	$C_{P_D}^0$ $\Delta^{(C_{P_D}^0)}$
GRUPOS ALIFÁTICOS	$-CH_3$	19,5	$-8{,}08*10^{-3}$	$1{,}53*10^{-4}$	$-9{,}67*10^{-8}$
	$-CH_2-$	-0,909	$9{,}50*10^{-2}$	$-5{,}44*10^{-5}$	$1{,}19*10^{-8}$
OXIGENADOS	–OH (álcool)	25,7	$-6{,}91*10^{-2}$	$1{,}77*10^{-4}$	$-9{,}88*10^{-8}$
	–COOH (ácido)	24,1	$4{,}27*10^{-2}$	$8{,}04*10^{-5}$	$-6{,}87*10^{-8}$
NITROGENADOS	$-NH_2$	26,9	$-4{,}12*10^{-2}$	$1{,}64*10^{-4}$	$-9{,}76*10^{-8}$
	>N– (não anel)	-31,1	$2{,}27*10^{-1}$	$-3{,}20*10^{-4}$	$1{,}46*10^{-7}$
SULFURADOS	–SH	35,3	$-7{,}58*10^{-2}$	$1{,}85*10^{-4}$	$-1{,}03*10^{-7}$