UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Desenvolvimento da Operação Unitária Contactora Gás-Líquido com Membrana no Simulador HYSYS 8.8

Igor Ribeiro de Souza

Orientador:

José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Ofélia de Queiroz F. Araujo, Ph.D.

Rio de Janeiro

Maio de 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

Igor Ribeiro de Souza

Desenvolvimento da Operação Unitária Contactora Gás-Líquido com Membrana no Simulador HYSYS 8.8

Dissertação de Mestrado apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores:

José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Ofélia de Queiroz F. Araujo, Ph.D.

Rio de Janeiro

2018

FICHA CATALOGRÁFICA

XXXXx Souza, Igor Ribeiro de.

Desenvolvimento da Operação Unitária Contactora Gás-Líquido com Membrana no Simulador HYSYS 8.8 / Igor Ribeiro de Souza. – 2018.
153 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2018.

Orientador: José Luiz de Medeiros, Ofélia de Queiroz F. Araujo.

1. Gás Natural. 2. Gás Carbônico. 3. Contactora. 4. Simulação de Processos – Dissertação. I. de Medeiros, José Luiz (Orientador). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. III. Título

CDD: XXX.XX

Desenvolvimento da Operação Unitária Contactora Gás-Líquido com Membrana no Simulador HYSYS 8.8

Igor Ribeiro de Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientado por:

José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Ofélia de Queiroz F. Araujo, Ph.D.

Aprovado por:

José Luiz de Medeiros, D.Sc.
(Presidente da Banca)

Silvia Maria Zanini Sebrão, D.Sc.

Carlos André Vaz Jr., D.Sc.

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
2018

Dedico este trabalho à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

A todos os meus professores e mestres que ao longo da minha vida acadêmica me possibilitaram um ensino da melhor qualidade possível. A todo o corpo docente e membros do programa de EPQB pelo excelente curso de pós-graduação oferecido.

Aos meus pais, Moisés e Sandra, ao meu tio, Jorge, minha avó Maria e à querida amiga Diva Rausch por oferecerem de bom grado todos os subsídios necessários para que eu pudesse concluir meu ensino de nível superior sem ter que me preocupar tanto com outros aspectos do início da vida adulta.

Aos amigos e colegas feitos na Universidade, estágio e trabalho que, cada um a seu modo, contribui e vem contribuindo para o meu desenvolvimento como profissional.

Aos demais amigos que não saíram do meu pé, e sem os quais eu não conseguiria ter chegado a tal ponto. E agradecimentos eternos e especiais aos amigos Ana Karolina Muniz, pela parceira nas disciplinas do programa, Juliana Teixeira Nascimento, Danielle Matsumoto, Aldir Pimentel da Costa e Julia Di Domenico.

Senhor, dai-nos força para aceitar com serenidade tudo o que não pode ser mudado.
Dai-nos coragem para mudar o que pode e deve ser mudado.
Dai-nos sabedoria, para distinguir uma coisa da outra.
Thomas Charles Hart (1897-1971)

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Desenvolvimento da Operação Unitária Contactora Gás-Líquido com Membrana no Simulador HYSYS 8.8

Igor Ribeiro de Souza

Orientadores: José Luiz de Medeiros, D.Sc.
Ofélia de Queiroz F. Araujo, Ph.D.

A utilização de modelos matemáticos para a representação dos processos tem sido de fundamental importância na indústria. Seja qual for o nível de complexidade de um processo produtivo a existência de modelos matemáticos permite avaliações, simulações e projeções sem que haja a necessidade de manipulação física do processo em si. Programas simuladores de processos químicos carregam neles uma compilação de grande quantidade de informação em uma única interface podendo ser utilizada como recurso para a elaboração e avaliação de novos modelos, sejam eles relacionados à estimativa de propriedades termodinâmicas de misturas a partir dos dados das substâncias puras, ou a novos equipamentos. A descoberta das reservas de petróleo de pré-sal no Brasil trouxe vários desafios, entre eles a necessidade de novos equipamentos para a separação de gases ácidos. Nesse contexto, foi inserido no programa HYSYS 8.8 uma Operação Unitária de Usuário com modelo matemático representativo do equipamento conhecido como Contactora Gás-Líquido de Membrana (CGLM) para absorção de CO_2 de correntes de Gás. Foram explorados os diversos aspectos relacionados ao uso do simulador para avaliação do modelo matemático proposto de CGLM através de sua inserção em um fluxograma completo de processamento de gás natural rico em CO_2. As simulações realizadas resultaram em valores de eficiência de remoção de CO_2, bastante próximos dos valores obtidos experimentalmente.

Palavras Chaves: Extensão de Operação Unitária HYSYS, Contactora Gás-Líquido de Membrana, Remoção de CO2, Processamento de Gás Natural, Simulação de Processos

Abstract of the Master Dissertation presented to the Program of Engineering of Chemical and Biochemical Processes of Escola de Química of Federal University of Rio de Janeiro as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master on Science.

Development of Unit Membrane Gas-Liquid Contactor Operation in HYSYS 8.8 Simulator

Igor Ribeiro de Souza

Advisors: José Luiz de Medeiros, D.Sc.
Ofélia de Queiroz F. Araujo, Ph.D.

The use of mathematical models for the representation of processes has been of fundamental importance to industrial development. Whatever the level of complexity of a process, the existence of mathematical models allows evaluations, simulations and projections without the necessity of the physical manipulation of the process. Software type Processes Simulators have in it a compilation of large amount of information in a single interface can be used as a resource for the development and evaluation of new models, be they related to estimation of thermodynamic properties of mixtures from pure component data, or to new equipment. Discovery of the pre-salt oil reserves in Brazil brought various challenges, including the need for new equipment for the separation of acid gases. It was in this context that the presented work was developed. A new user-defined unit operation was inserted in HYSYS 8.8 with mathematical model appropriate to the equipment known as Gas-Liquid Membrane Contactor (GLMC) for absorption of CO2 from natural gas streams. Several aspects related to the use of the simulator were explored for evaluation of the proposed mathematical model for GLMC by means of its insertion in a complete flowsheet for processing CO2 rich natural gas. The simulations undertaken have resulted in values of CO2 removal efficiency, quite close to the values obtained experimentally.

Keywords: HYSYS Unit Operation Extension, Gas-Liquid Membrane Contactor, CO2 Removal, Natural Gas Processing, Process Simulation

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 3

2.1 MODELAGEM MATEMÁTICA DE PROCESSOS 3

2.1.1 Modelagem e simulação 6

2.1.2 Classificação de modelos matemáticos de processos 9

2.1.3 Modelos Matemáticos e a Engenharia Química 11

2.1.4 Elaboração de *Softwares* de Simulação de Processos 12

2.1.5 Simulação de Processos 16

2.1.6 *Softwares* Comerciais de Simulação de Processos Químicos 17

2.2 EXPLORAÇÃO, PRODUÇÃO E PROCESSAMENTO DE GÁS NATURAL 19

2.2.1 Utilização do Gás Natural 22

2.2.2 Reservas, Produção e Consumo de Gás Natural 23

2.2.3 Condicionamento de Gás Natural 27

2.3 MODELAGEM MATEMÁTICA DE CONTACTORA GÁS-LÍQUIDO DE MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES 43

3 METODOLOGIA 49

3.1 MODELAGEM DE CONTACTORA GÁS-LÍQUIDO DE MEMBRANA 49

3.1.1 Premissas Gerais 49

3.1.2 Modelagem Matemática da Contactora Gás-Líquido com Membrana .. 50

3.1.3 Modelo Termodinâmico 54

3.1.4 Recursos de cálculos utilizados 55

3.1.5 Parâmetros de definição do Modelo 55

3.1.6 Algoritmos de resolução 55

3.2 SOFTWARE UTILIZADO 62

3.2.1 User Unit Operation 62

3.2.2 *Aspen Custom Modeler* (ACM) 63

3.3 CRIAÇÃO DO MODELO PERSONALIZADO 'USER OPERATION' 63

4 ESTUDO DE CASO GLMC PARA REMOÇÃO DE CO_2 DE GÁS NATURAL RICO EM CO_2 76

4.1 AVALIAÇÃO PRELIMINAR - FUGACIDADE DO CO_2 NA CORRENTE DE GÁS DE ENTRADA 76

4.1.1 Pressão 78

4.1.2 Temperatura 79

4.1.3 Fração molar de CO_2 (mistura binária) 80

4.2 AVALIAÇÃO PRELIMINAR - FUGACIDADE DO CO_2 NA CORRENTE DE LÍQUIDO DE ENTRADA 81

4.2.1 Pressão 83

4.2.2 Temperatura 84

4.2.3 Fração mássica de CO_2 85

4.3 CENÁRIOS GLMC AVALIADOS 86

4.3.1 Avaliação da influência das condições de processo 86

4.3.2 Fluxograma completo de tratamento de gás natural com GLMC 87

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 89

5.1 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE ENTRADA GLMC 89

5.1.1 Razão de Captura Líquido/CO_2 91

5.1.2 Pressão da corrente gasosa 92

5.1.3 Temperatura da corrente gasosa 93

5.1.4 Perda de carga na corrente gasosa 94

5.1.5 Perda de carga na corrente líquida 95

5.1.6 Fração molar de CO_2 na corrente gasosa 96

5.1.7 Fração mássica de CO_2 na corrente líquida 97

5.2 FLUXOGRAMA COMPLETO DE TRATAMENTO DE GÁS NATURAL RICO EM CO_2 COM GLMC 99

6 CONCLUSÕES 110

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 112

APÊNDICE A – CÓDIGO FONTE UTILIZADO PARA MODELAGEM DO EQUIPAMENTO 120

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Representação gráfica: modelo caixa preta 4

Figura 2.2: Quadro de características características dos modelos caixa-branca, caixa-cinza e 5

Figura 2.3: Fluxograma de elaboração de uma simulação de processo 6

Figura 2.4: Fluxograma para classificação baseada na estrutura matemática do modelo. 10

Figura 2.5: Construção de um algoritmo. 13

Figura 2.6: Exemplos de fluxogramas de algoritmos 14

Figura 2.7: Exemplo de um fluxograma de processo no simulador COCO. 16

Figura 2.8: Consumo per capita de Gás Natural no mundo em 2015. 24

Figura 2.9: Distribuição das reservas provadas de Gás Natural em 1995, 2005 e 2015..... 24

Figura 2.10: Produção e consumo de Gás Natural no mundo em 2015. 25

Figura 2.11: Distribuição da Produção de Gás Natural por estado no Brasil. 27

Figura 2.12: Fluxograma típico da unidade de remoção de CO_2 e H_2S utilizando aminas. 29

Figura 2.13: Unidade típica de absorção de gases ácidos utilizando solventes com aminas 35

Figura 2.14: Módulos MP verticais: *skid* vertical de membranas 37

Figura 2.15: Módulos MP *spiral*-wound e *skid* horizontal de cartuchos *spiral-wound* 38

Figura 2.16: Módulos MP - comparação 38

Figura 2.17: *Layout* de um processo convencional por colunas de absorção (esquerda) e do processo idealizado pela *Kvaerner Process Systems* (direita). 39

Figura 2.18: Unidade típica de absorção de gases ácidos utilizando sistema com membranas. 40

Figura 2.19: Fluxograma típico da unidade de remoção de CO_2 e H_2S utilizando solventes físicos. 41

Figura 2.20: Guia de seleção de processos de adoçamento. 42

Figura 2.21: Resistências dominantes à transferência de massa numa membrana contactora. 45

Figura 2.22: Process Flow Diagram: CO_2 Separation Section with GLMC 48

Figura 3.1: Esquema da simulação GLMC 49

Figura 3.2: Fluxograma representativo do algoritmo "Sem *Loop* de T". 58

Figura 3.3: Fluxograma representativo do algoritmo "Com *Loop* de T". 61

Figura 3.4: Barra de ferramentas do simulador HYSYS 8.8 64

Figura 3.5: Janela de seleção da opção "User Unit Op". 65

Figura 3.6: Janela de adição de operações unitárias personalizadas - Página inicial. 66

Figura 3.7: Janela de definição do nome da nova operação unitária. 66

Figura 3.8: Janela de configuração de UO personalizada – "Connections". 67

Figura 3.9: Janela de configuração de UO personalizada – "Code". 68

Figura 3.10: Ambiente de programação da Operação Unitária Personalizada. 69

Figura 3.11: Janela de configuração de UO personalizada – "Variables". 70

Figura 3.12: Janela de configuração de UO personalizada – "Notes". 71

Figura 3.13: Janela de configuração de UO personalizada - Exportação. 71

Figura 3.14: Aba Worksheet – Página "Conditions". 72

Figura 3.15: Aba Worksheet – Página "Properties". 73

Figura 3.16: Aba Worksheet – Página "Composition". 74

Figura 3.17: Aba Worksheet – Página "PF Specs". 75

Figura 4.1: Pressão do Gás versus Fugacidade do CO_2 78

Figura 4.2: Temperatura do Gás versus Fugacidade do CO_2 80

Figura 4.3: Fração molar do CO_2 versus Fugacidade do CO_2 (mistura binária) 81

Figura 4.4: Pressão do Líquido versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de líquido 83

Figura 4.5: Temperatura do Líquido versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de líquido 84

Figura 4.6: Fração molar do CO_2 versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de líquido..... 85

Figura 4.7: Fluxograma típico de processo de remoção de CO_2 de gás natural com contactora gás-líquido de membranas (GLMC) 88

Figura 5.1: Razão solvente/CO_2 versus Eficiência de Remoção de CO_2 91

Figura 5.2: Pressão da corrente de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2 92

Figura 5.3: Temperatura da corrente de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2 94

Figura 5.4: Perda de carga da corrente de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2. 95

Figura 5.5: Perda de carga da corrente de líquido (solvente) versus Eficiência de Remoção de CO_2 96

Figura 5.6: Fração molar de CO_2 na entrada de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2..... 97

Figura 5.7: Fração massica de CO_2 na entrada de liquido versus Eficiência de Remoção de CO_2 98

Figura 5.8: Fluxograma utilizado para as simulações GLMC no HYSYS 8.8 – Absorção de CO_2 em GLMC e Regeneração do Solvente em coluna *Stripper* com reboiler..... 99

Figura 5.9: Fluxograma utilizado para as simulações no HYSYS 8.8 – Trem de Compressão do CO_2.....101

Figura 5.10: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 8,00E+008 kJ/h.....102

Figura 5.11: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 1,20E+009 kJ/h.....103

Figura 5.12: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 1,60E+009 kJ/h.....104

Figura 5.13: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 3,20E+009 kJ/h.....105

Figura 5.14: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 6,40E+009 kJ/h.....106

Figura 5.15: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 9,60E+009 kJ/h.....107

Figura 5.16: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 1,60E+010 kJ/h.....107

Figura 5.17: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 3,20E+010 kJ/h.....108

Figura 5.18: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 4,40E+010 kJ/h.....109

Figura 5.19: Fração molar de CO_2 na saída de gás e eficiência de remoção versus fração mássica de CO_2 na corrente de entrada de líquido.....109

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição do Gás Natural Bruto em Alguns Países Fonte: (GASNET, 2016). 21

Tabela 2.2: Composição típica de gás natural no Brasil. Fonte: (VAZ, MAIA e SANTOS, 2008). 22

Tabela 2.3: Reservas de Gás Natural no Brasil em 2015 Fonte: Boletim Anual de Reservas da ANP (ANP, 2016) 26

Tabela 2.4: Distribuição da Produção de Petróleo e Gás Natural por Estado Fonte: Boletim Mensal da Produção de Petróleo e Gás Natural - Junho 2016 (ANP, 2016) . 26

Tabela 2.5: Especificação do gás natural comercializado na Brasil, Resolução n° 16 da ANP. Fonte: http://www.scgas.com.br/uploads/editores/20100720165420.pdf (adaptado). 28

Tabela 2.6: Reações de remoção de H2S e CO2 com a utilização de aminas. 31

Tabela 4.1: Parâmetros da corrente de gás para avaliação da fugacidade de CO_2 – Corrente de entrada de gás 77

Tabela 4.2: Pressão do Gás versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de gás 78

Tabela 4.3: Temperatura do Gás versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de gás 79

Tabela 4.4: Fração molar do CO_2 versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de gás (mistura binária) 80

Tabela 4.5: Parâmetros da corrente de líquido de entrada na GLMC (solvente pobre) para avaliação da fugacidade de CO_2 82

Tabela 4.6: Pressão do Líquido versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de líquido 83

Tabela 4.7: Temperatura do Líquido versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de líquido 84

Tabela 4.8: Fração molar do CO_2 versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de líquido..... 85

Tabela 4.9: Valores de permeabilidade do CO_2 utilizados nas simulações de avaliação de influência das condições de processo..... 86

Tabela 4.10: Definição das variáveis avaliadas nas simulações realizadas 87

Tabela 5.1: Parâmetros de configuração GLMC..... 89

Tabela 5.2: Parâmetros de configuração da corrente de entrada de líquido na GLMC 89

Tabela 5.3: Parâmetros de configuração da corrente de entrada de gás na GLMC 90

Tabela 5.4: Razão solvente/CO_2 versus Eficiência de Remoção de CO_2..... 91

Tabela 5.5: Pressão da corrente de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2..... 92

Tabela 5.6: Temperatura da corrente de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2 93

Tabela 5.7: Perda de carga da corrente de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2 94

Tabela 5.8: Perda de carga da corrente de líquido (solvente) versus Eficiência de Remoção de CO_2 95

Tabela 5.9: Fração molar de CO_2 na entrada de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2..... 96

Tabela 5.10: Fração mássica de CO_2 na entrada de líquido versus Eficiência de Remoção de CO_2 97

Tabela 5.11: Parâmetros utilizados para configuração do GLMC nas simulações com fluxograma completo 99

Tabela 5.12: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 8,00E+008 kJ/h 102

Tabela 5.13: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 1,20E+009 kJ/h 103

Tabela 5.14: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 1,60E+009 kJ/h 104

Tabela 5.15: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 3,20E+009 kJ/h 105

Tabela 5.16: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 6,40E+009 kJ/h 106

Tabela 5.17: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 9,60E+009 kJ/h 106

Tabela 5.18: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 1,60E+010 kJ/h 107

Tabela 5.19: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 3,20E+010 kJ/h 108

Tabela 5.20: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 4,40E+010 kJ/h 108

ABREVIATURAS E SIGLAS

ACM	*Aspen Custom Modeler*
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CW	Água de Resfriamento de processo (*Cooling Water*)
EOR	*Enhanced Oil Recovery*
GLMC	Contactora Gás-Líquido de Membrana (*Gas-Liquid Membrane Contactor*)
GN	Gás Natural
GPSA	*Gas Processors & Suppliers Association*
KOV	Vaso de *Knock-Out* (*Knock-Out Vessel*)
HCDP	Ponto de Orvalho de Hidrocarbonetos (*Hydrocarbon Dew-Point*)
HCDPA	Ajuste de Ponto de Orvalho de Hidrocarbonetos (*Hydrocarbon Dew-Point Adjustment*)
MNR	Método Newton-Raphson
MP	Permeação em Membranas (*Membrane Permeation*)
PR	Equação de Estado de Peng-Robinson
PVT	Comportamento do fluido descrito em termos de Pressão, Volume e Temperatura através de uma equação de estado.
SRK	Equação de Estado de Soave-Redlich-Kwong
WDP	Ponto de Orvalho de Água (*Water Dew-Point*)
WDPA	Ajuste de Ponto de Orvalho de Água (*Water Dew-Point Adjustment*)

NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição
A	Área de contato da fase líquida com o gás [m²]
$\hat{f}_j^i$	Fugacidade do componente j na corrente i [bar]
J_j	Permeância do componente j no sistema [mol.s^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}]
$\overline{H}^i$	Entalpia da corrente i [J.mol^{-1}]
H_j^i	Entalpia do componente j da corrente i [J.mol^{-1}]
N_j	Taxa de captura (absorção) do componente j [mol.s^{-1}]
N_j^i	Vazão molar do componente j na corrente i [mol.s^{-1}]
P^i	Pressão na corrente i [bar]
T^i	Temperatura na corrente i [°C]
U	Coeficiente global de troca térmica [W.m^{-2}.°C^{-1}]
x^i	Frações mássicas na corrente i [-]
x_j^i	Fração mássica do componente j na corrente i [-]
y^i	Frações molares na corrente i [-]
y_j^i	Fração molar do componente j na corrente i [-]
x	Fração mássica
y	Fração molar

Gregos	Descrição
φ_j^i	Coeficiente de fugacidade do componente j na corrente i [-]
ΔP^V	Perda de carga na corrente gasosa [bar]
ΔP^L	Perda de carga na corrente líquida [bar]

Subscritos	Descrição
LE	Entrada de Líquido
LS	Saída de Líquido
VE	Vapor de Entrada
VS	Vapor de Saída

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

A inerente e constante pressão por redução de custos e aumento da confiabilidade dos sistemas e recentemente pressão pelo controle e redução da emissão de agentes químicos nocivos, atuam como combustível para o crescimento do interesse industrial em técnicas e pacotes computacionais para a modelagem e simulação de processos. No presente momento diversas ferramentas de simulação de processos estão disponíveis no mercado, sendo possível a utilização de pacotes gratuitos para a simulação de cenários de baixa complexidade e já exaustivamente tratados e consolidados em trabalhos acadêmicos.

Novas tecnologias vêm surgindo e se consolidando, criando a necessidade dessas ferramentas computacionais oferecrem aos usuários a opção de incluir as operações unitárias que representem matematicamente essas novas tecnologias. É nesse contexto que essa dissertação é desenvolvida. Este trabalho tem como objetivo apresentar o processo de implementação de um modelo matemático da operação unitária Membrana Contactora Gás-Líquido no software Aspen Hysys versão 8.8. A operação unitária modelada tem como objetivo o tratamento de correntes de gás natural, tendo como principal foco a diminuição da concentração de dióxido de carbono na corrente de gás.

O trabalho desenvolvido teve como objetivo configurar uma Operação Unitária Membrana Contactora Gás-Líquido usando o recurso *User Unir Operation* do software simulador de processos ASPEN HYSYS 8.8, e em seguida realizar uma série de simulações de forma a avaliar o equipamento personalizado.

Ao longo do texto são desenvolvidos diversos temas relacionados a modelagem matemática de processos e os processos de tratamento e condicionamento de gás natural. Esta dissertação está estruturada em seis capítulos, cujas descrições são resumidas nos parágrafos a seguir.

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica, com foco na obtenção de suporte teórico para o trabalho realizado, além de detalhar aspectos fundamentais relacionados à modelagem e simulação processos químicos relacionados à engenharia química e de processos. Trata também das principais tecnologias clássicas de tratamento de gás natural e de algumas novas tecnologias de separação que já vem sendo utilizadas na indústria. E por fim apresenta uma breve lista de trabalhos acadêmicos anteriores que trataram dos temas de modelagem matemática de processos e sistemas de condicionamento de gás natural.

A modelagem utilizada no estudo é apresentada no Capítulo 3 no qual é descrita a metodologia utilizada para desenvolvimento do trabalho realizado. Este capítulo compreende as premissas utilizadas, assim como todo o equacionamento matemático do sistema e procedimento de criação da Operação Unitária no HYSYS 8.8. O perfeito entendimento do conteúdo apresentado nesse capítulo é fundamental para a compreensão dos resultados apresentados ao longo da dissertação.

No Capítulo 4 são detalhados os Estudos de Caso realizados para avaliação da modelagem matemática utilizada e que foi descrita no capítulo anterior. São detalhados os algoritmos implementados para a solução do sistema algébrico resultante da modelagem matemática efetuada, e apresentada em detalhes a listagem de cenários simulados para avaliação da Operação Unitária personalizada.

O Capítulo 5 refere-se à apresentação da totalidade dos resultados obtidos e respectivas discussões, assim como a análise crítica dos resultados obtidos. A apresentação de figuras, tabelas e gráficos é explorada no intuito de facilitar o entendimento dos resultados obtidos.

No Capítulo 6 são apresentadas as conclusões e sugestões pertinentes a futuros estudos.

CAPÍTULO 2

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

É apresentada a fundamentação teórica da modelagem matemática de processos. Posteriormente são descritas técnicas de adoçamento e processamento do gás natural, etapas fundamentais para o enquadramento do gás natural e sua posterior transferência, transporte e venda. Aspectos relacionados à legislação do gás natural no Brasil também são discutidos.

2.1 Modelagem Matemática de Processos

Um modelo matemático é uma representação conceitual; uma idealização da situação real. Há, basicamente, três abordagens diferentes para a obtenção dos modelos matemáticos: a fenomenológica, baseada na aplicação de princípios fundamentais (caixa-branca), a empírica, baseada em dados experimentais (caixa-preta), e a híbrida, uma combinação ponderada das duas abordagens citadas anteriormente (caixa-cinza).

Conceitualmente, um modelo matemático ou simplesmente modelo, pode ser apresentado como uma representação de um sistema real, o que significa que deve representar um sistema e a forma como ocorrem as modificações no mesmo. (SODRÉ, 2007)

Pereira (2016) descreve que na modelagem empírica o processo é visto como uma "caixa-preta", desconhecendo-se totalmente os mecanismos de causa/efeito entre as variáveis independentes (x) e as variáveis dependentes (y) do processo. As variáveis dependentes são correlacionadas empiricamente com as independentes através das chamadas funções de transferência.

A dinâmica comportamental de alguns sistemas é influenciada por diversos fenômenos físicos, que em alguns casos são de difícil observação e verificação.

Diante disso, a modelagem matemática conceitual torna-se inviável perante a consistência de seus modelos. A identificação de sistemas usando modelos ditos caixa preta surge como uma técnica alternativa à modelagem conceitual (REIMBOLD, 2012), uma vez que nesta técnica os modelos são formulados através da análise dos dados de entrada e de saída (AGUIRRE, 2007).

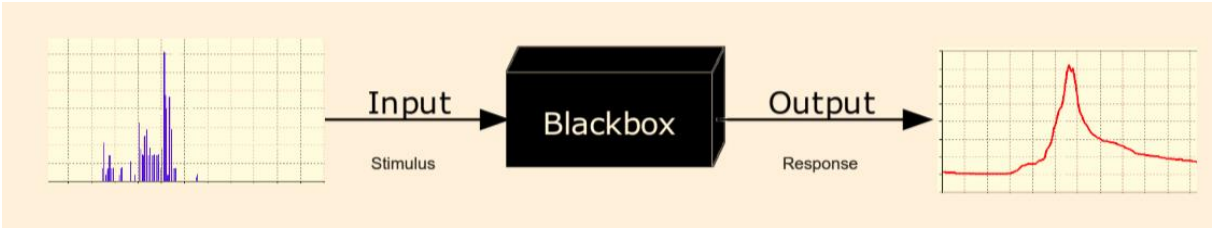


Figura 2.1: Representação gráfica: modelo caixa preta
Fonte: https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=45608217

Para Pereira (2016), modelos fenomenológicos são os que buscam descrever os fenômenos principais envolvidos no processo usando-se os princípios básicos de conservação de massa, energia e quantidade de movimento, equações constitutivas, condições iniciais e de contorno.

De acordo com o Secchi (1995) a construção de um modelo fenomenológico é um processo iterativo de ajustes sucessivos, que segue as seguintes etapas:

1- Definição do sistema a ser modelado.

2- Escolha das variáveis dependentes fundamentais que descrevem o sistema.

3- Escolha das variáveis de estado que permitem medir as variáveis dependentes fundamentais.

4- Aplicação dos princípios básicos de conservação das variáveis fundamentais em uma determinada região do sistema - volume de controle (no volume de controle as variáveis dependentes fundamentais não podem mudar com a posição). Isto é, a seguinte igualdade tem que ser satisfeita:

[X acumulado]=[entrada líquida de X]+[geração líquida de X]

5- Determinação das expressões matemáticas dos princípios básicos em termos das variáveis de estado, resultando em relações entre variáveis dependentes e independentes; as equações básicas.

6- Verificação de igualdade entre o número de equações básicas e o de variáveis dependentes (se iguais, já se tem o modelo). Entretanto, se o número de equações for menor, deve-se verificar se todas as variáveis fundamentais foram consideradas; e sim, introduzir equações constitutivas. Tais como: Lei do Resfriamento de Newton, Lei da Condução de calor de Fourier, Lei da Difusão de Fick e Lei dos Gases Ideais, entre outras.

A fim de facilitar o entendimento das características de cada um dos 3 tipos de modelagem, Aguirre (2007) criou o quadro mostrado na Figura 2.2 abaixo. Nesse quadro, o bloco com duas molduras representa a modelagem caixa-branca; blocos com molduras mais grossas e quinas agudas a modelagem caixa-preta; e o bloco com três molduras finas modelos caixa-cinza.

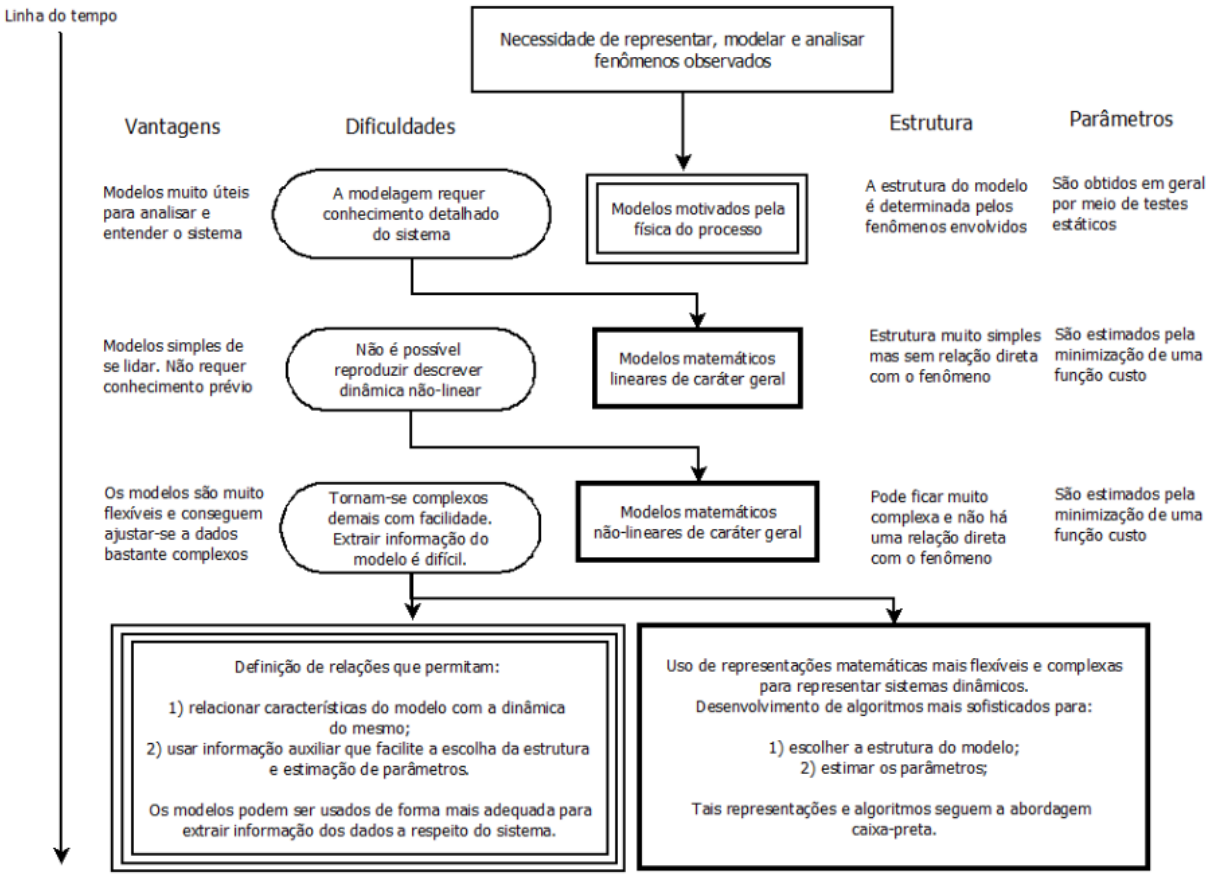


Figura 2.2: Quadro de características características dos modelos caixa-branca, caixa-cinza e caixa-preta
Fonte: (AGUIRRE, 2007)

2.1.1 Modelagem e simulação

A simulação de um processo pode ter diferentes objetivos, tais como o projeto de novas unidades, a melhoria de processos existentes e o controle de pontos de operação frente a perturbações que ocorram nos processos, são alguns dos objetivos mais comuns. É o objetivo que orienta que tipo de análise a ser realizada. Secchi (1995) avalia que a parte mais importante para a análise de um processo é o conhecimento dos fenômenos que o envolvem e o que se deseja conhecer de suas causas e efeitos. As etapas envolvidas na elaboração de uma simulação de processo são ilustradas no fluxograma mostrado na Figura 2.3 abaixo.

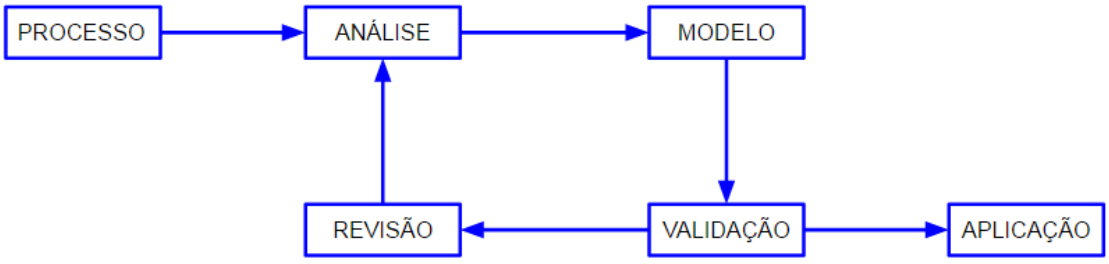


Figura 2.3: Fluxograma de elaboração de uma simulação de processo
Fonte: Adaptado de (PEREIRA, 2016)

No fluxograma ilustrado na Figura 2.3, processo representa qualquer unidade ou arranjo de unidades integradas entre si de maneira racional e sistemática, não ficando restrito apenas ao contexto da indústria química, enquanto o termo análise corresponde ao desenvolvimento do modelo matemático e formulação de hipóteses simplificadoras, condições iniciais e de contorno (PEREIRA, 2016).

Para definição do modelo define-se a teoria que governa os seus fenômenos. Em geral, o a fundamentação teórica é baseada em material disponível através de uma variedade de fontes. No contexto da engenharia química, a maioria dos equipamentos normalmente utilizados em seus processos encontram-se rigorosamente modelados e implementados nos softwares de simulações de processos químicos. No entanto, sempre haverá novos casos onde ainda não há uma

teoria disponível ou plenamente consolidada, o que abre espaço para postulação de uma, ou várias teorias e desenvolvimento da mesma para sua validação através da comparação com resultados experimentais. O tipo de abordagem fica a critério do desenvolvedor.

O próximo passo no desenvolvimento de um modelo é descrição da teoria em simbologia matemática, que na Figura 2.3 é representado no bloco modelo. Um modelo matemático consiste de um conjunto de equações que representam de uma forma quantitativa, as hipóteses usadas na construção do modelo, com o aval do sistema real (SODRÉ, 2007). Nessa etapa devem ser utilizadas equações matemáticas para representação dos principais fenômenos que governam o processo. Secchi (1995) avalia que o papel mais importante do engenheiro na modelagem é o julgamento das considerações feitas e Pereira (2016) defende que a complexidade envolvida na análise desses modelos torna mandatória a necessidade de treinamento especializado para esses profissionais.

O modelo é então o conjunto de equações representativas do processo. E para a sua resolução, em geral, é necessário que sejam feitas diversas considerações, que por sua vez devem ser listadas e analisadas cuidadosamente para assegurar que qualquer termo que venha a ser omitido seja de fato insignificante durante toda a simulação do processo (SECCHI, 1995). Tais considerações devem resultar em um conjunto menos complexo de equações a serem resolvidas. Contudo, é necessário conhecer quais as limitações do modelo. De acordo com Secchi (1995), frequentemente é possível eliminar equações por inteiro pelo simples fato de desprezar pequenas flutuações nas variáveis intermediárias.

É fundamental ter-se em mente que um modelo por mais robusto e detalhado que seja nunca ultrapassa a barreira de ser apenas uma representação da realidade, ou ainda, de acordo com a definição de Pidd (1998): "Um modelo é uma representação externa e explícita de parte de uma realidade vista pela pessoa que deseja usar aquele modelo para entender, mudar, gerenciar e controlar parte daquela realidade".

Como etapa obrigatória a checagem básica da consistência matemática da modelagem proposta deve ser realizada. Por exemplo, deve ser checado se o

número de equações é igual ao número de variáveis a determinar, isto é, se o grau de liberdade é igual a zero. Importante também é a verificação da consistência das unidades de medida de todos os termos envolvidos nas equações.

A natureza das equações do modelo é que determina o método para obtenção da solução a ser selecionado (SECCHI, 1995). Existe uma variedade de métodos para a solução dos conjuntos de equações numéricas, e a seleção dos métodos a serem utilizados deve ser de acordo com a natureza das equações. Essa seleção é fundamental, e se feita de forma errada, pode inviabilizar a solução.

A validação é realizada com olhar nos resultados obtidos. E isso deve ser feito a partir de comparações com dados experimentais ou, de acordo com Secchi (1995), julgamentos de engenharia. Soluções não esperadas devem ser racionalizadas, e a avaliação técnica adequada deve ser utilizada para elaboração das modificações no modelo proposto e/ou no mecanismo de solução utilizado.

De acordo com (SILVA, 2005), a implementação de modelos matemáticos de simulação a serem utilizados em computadores requerem o uso das linguagens de programação como FORTRAN, C e PASCAL, entre outras, ou das linguagens de simulação como SLAM, GPSS, GASP, POWERSIM, ARENA e EXTEND. Além dessas formas a possibilidade de personalização de softwares de simulação de processos químicos, a qual é explorada no presente trabalho.

2.1.2 Classificação de modelos matemáticos de processos

Os modelos matemáticos de processos podem ser classificados de diferentes formas de acordo com base no critério utilizado. Essa seção discute algumas formas de classificação.

Os tipos de classificação mais comumente citados estão baseados segundo a natureza das variáveis, dependência da variável com o tempo e a estrutura matemática do modelo.

Na classificação segundo a natureza das variáveis existem dois tipos:

- Modelo determinístico: Modelo no qual o estado de um sistema é definido por causas que podem ser determinadas, e identificadas e descritas adequadamente sem recorrer a elementos probabilísticos (RAMOS, 1987). Modelo em que cada variável ou parâmetro pode ser associado a um número fixo definido. Sua solução fornece valores exatos para a variável de resposta (PEREIRA, 2016).
- Modelos estocásticos: Modelo matemático cujas variáveis respondem a uma distribuição específica. Tais modelos não oferecem soluções únicas, mas apresentam uma distribuição de soluções associadas a uma probabilidade, segundo uma determinada distribuição de probabilidades (RAMOS, 1987). Ou, simplesmente, modelos que empregam, pelo menos, uma variável aleatória (SILVA, 2005).

A classificação segundo a dependência com a variável tempo:

- Modelos de estado estacionário ou estático: Modelos em que não há termo de acúmulo, isto é, não há variação com o tempo. Normalmente utilizados para o projeto de operações unitárias, as quais são normalmente realizadas em estado estacionário (PEREIRA, 2016). Modelos que visam representar o estado de um sistema em um instante ou que em suas formulações não leva em conta a variável tempo (SILVA, 2005).

- Modelos de estado dinâmico: nesses modelos há variação com o tempo, normalmente utilizados em controle de processos (PEREIRA, 2016). Formulados para representarem as alterações de estado do sistema ao longo da contagem do tempo de simulação (SILVA, 2005).

De acordo com Secchi (1995), a classificação baseada na estrutura matemática do modelo, pode ser feita com auxílio do fluxograma mostrado Figura 2.4.

Figura 2.4: Fluxograma para classificação baseada na estrutura matemática do modelo.
Fonte: (SECCHI, 1995)

Secchi (1995) sugere ainda a classificação baseada no detalhamento dos princípios físico-químicos da seguinte forma:

- Modelo molecular e atômico: trata um sistema arbitrário como se fosse constituído de entidades individuais. Cada uma das quais obedecendo a

certas regras. Consequentemente, as propriedades e variáveis de estado do sistema são obtidas pela soma de todas as entidades.

- Modelo microscópico: considera o sistema como um contínuo, isto é, os detalhes das interações moleculares são ignorados, e um balanço diferencial é feito para massa, quantidade de movimento e energia.
- Modelo de gradientes múltiplos: as formas das equações matemáticas são equivalentes ao modelo microscópico, mas com alguns coeficientes modificados (coeficientes efetivos).
- Modelo de gradientes máximos: simplificação do modelo de gradientes múltiplos, onde os termos de dispersão são desprezados e somente o maior componente do gradiente da variável dependente é mantido nos balanços.
- Modelo macroscópico: ignora todos os detalhes internos ao sistema e, consequentemente, nenhum gradiente espacial é envolvido no modelo. As variáveis dependentes representam valores médios sobre o volume do sistema.

2.1.3 Modelos Matemáticos e a Engenharia Química

De acordo com Silva (2005) a aplicação técnica de simulação de modelos matemáticos no contexto das engenharias tem trazido benefícios diversos benefícios como, por exemplo: a previsão de resultados na execução de uma determinada ação, a redução de riscos na tomada decisão, a possibilidade de identificação de problemas antes mesmo de suas ocorrências, a eliminação de procedimentos em arranjos industriais que não agregam valor à produção, a realização de análises de sensibilidade, a redução de custos com o emprego de recursos (mão-de-obra, energia, água e estrutura física) e a revelação da integridade e viabilidade de um determinado projeto em termos técnicos e econômicos.

Modelos matemáticos podem ser úteis em todas as fases da engenharia química, desde a pesquisa e desenvolvimento até a operação da planta, sendo de grande importância para a compreensão do processo (evitando o uso de fatores) e ponderação da relação causa-efeito. (SECCHI, 1995) A simulação do processo pode ser realizada com diferentes propósitos, destacando-se:

É usualmente muito mais barato, seguro e rápido conduzir os tipos de estudos sobre um modelo matemático do que realizar testes experimentais na unidade em operação (SECCHI, 1995). Isto não quer dizer que não se necessita de testes na planta, pois eles são partes vitais da validade do modelo (SECCHI, 1995).

2.1.4 Elaboração de *Softwares* de Simulação de Processos

O computador é capaz de coletar informações, processá-las e fornecer um resultado com extrema rapidez e eficiência, mas não passam de máquinas de processamento, por isso, para que seja capaz de realizar tarefas é necessário o desenvolvimento de programas (GOMES, 2016).

Para que um programa escrito por uma pessoa seja compreendido por outras é necessário que ele seja escrito de forma clara e, preferencialmente, com um determinado padrão de programação, independente da linguagem usada.

Os primeiros passos no desenvolvimento de um programa de computador são a definição, a análise do problema e, também, a elaboração do fluxograma estruturado. Os passos seguintes constituem a programação propriamente dita, na execução do programa no computador e a interpretação dos resultados obtidos.

Todo problema que requer uma solução através do computador precisa ser completamente definido, assim, é necessário declarar todas as informações disponíveis e o que se deseja calcular. Isso fornecerá meios para determinar o modelo de resolução desejado, selecionar o método a ser usado e construir o algoritmo correspondente através do processo de refinamentos sucessivos (SECCHI, 1995). A Figura 2.5 ilustra a ideia de refinamentos sucessivos na elaboração de um algoritmo.

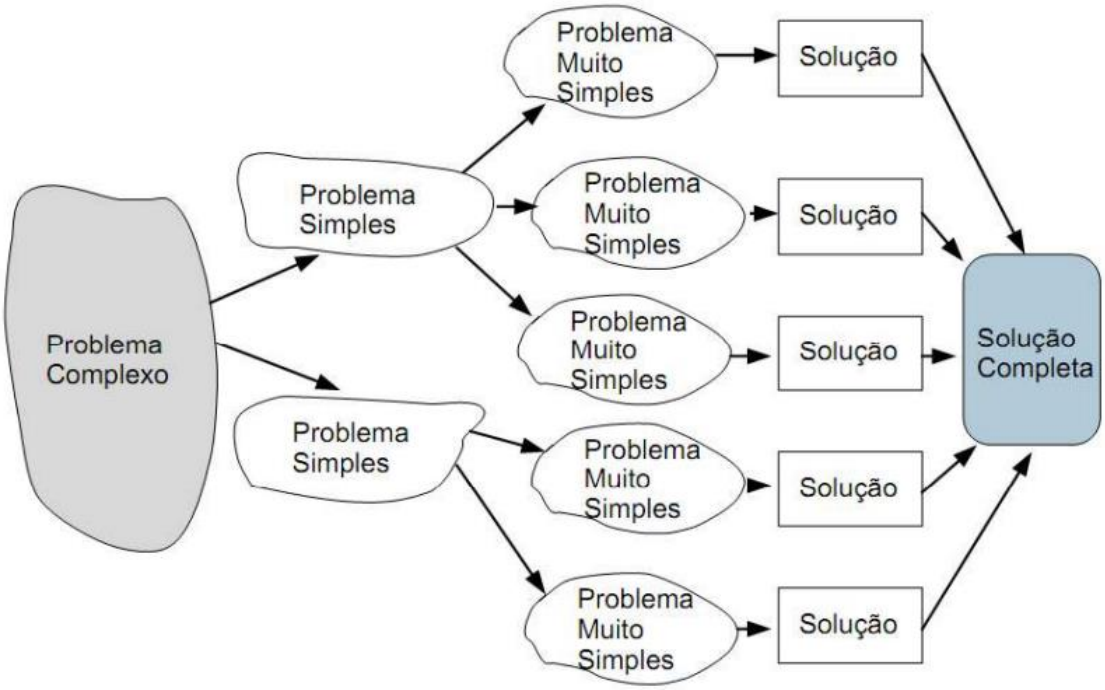


Figura 2.5: Construção de um algoritmo.
Fonte: (GOMES, 2016)

Geralmente, existe mais de um caminho para resolver um problema, e pode ser difícil identificar o melhor deles. Entretanto, quando um caminho particular é escolhido, o passo seguinte é o da programação.

A programação propriamente dita de um problema requer as seguintes sequências:

Elaboração do Fluxograma. Após a elaboração do método a ser usado, deve-se formalizar a técnica escolhida através do fluxograma que deve retratar, fielmente, o algoritmo escolhido. Na elaboração do fluxograma, devem ser esclarecidos os detalhes relacionados ao programa, independentes de linguagem de programação, a fim de facilitar ao originador do problema o acompanhamento dos passos a serem seguidos para a solução do problema e para facilitar o programador na fase de codificação do programa. De acordo com Santos (2009), a principal vantagem de se utilizar fluxogramas para construir algoritmos é que é mais fácil entender o conteúdo descrito de forma gráfica do que escrito textualmente, uma vez que obedecem a um padrão mundial de simbologia. A Figura 2.6 ilustra exemplos de fluxogramas de algoritmos de softwares.

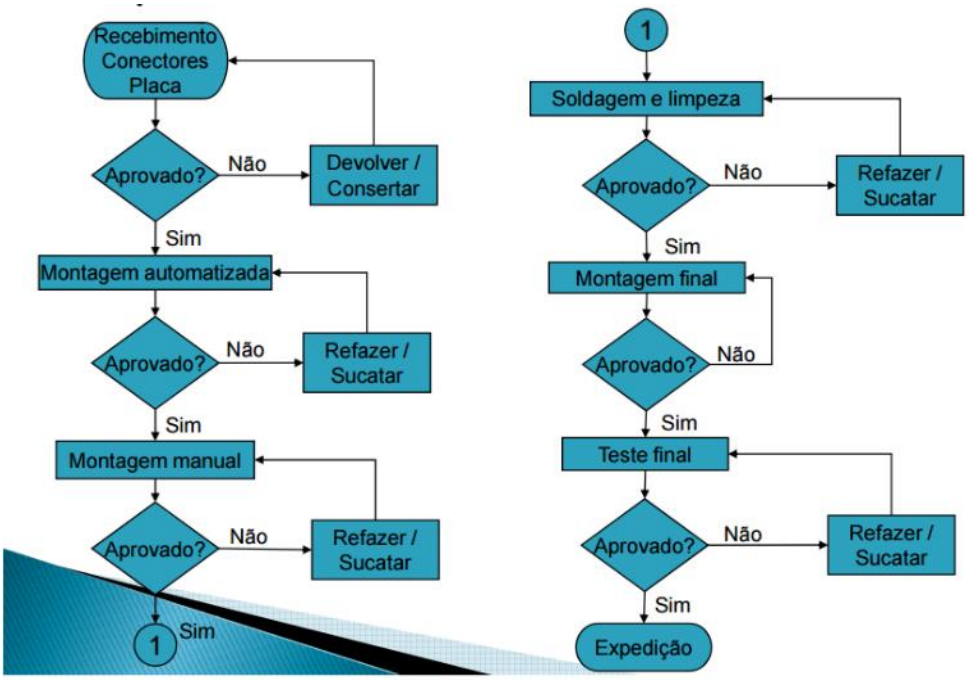


Figura 2.6: Exemplos de fluxogramas de algoritmos
Fonte: (GOMES, 2016)

Codificação. Nessa etapa, o sistema é codificado a partir da descrição computacional da fase de projeto em outra linguagem, onde se tornam possíveis a compilação e geração do código-executável para o software. Em um processo de desenvolvimento orientado a objetos, a implementação se dá, definindo as classes de objetos do sistema em questão, fazendo uso de linguagens de programação como, por exemplo: Delphi (Object Pascal), C++, Java, etc. Pode-se também utilizar na implementação ferramentas de software e bibliotecas de classes preexistentes para agilizar a atividade, como também o uso de ferramentas CASE, que dinamizam o processo de desenvolvimento, nas várias atividades, onde se inclui geração de código-fonte, documentação, etc (LAMOUNIER, 2014).

Compilação. É o processo de tradução do programa escrito em uma linguagem de programação para um formato no qual o computador entenda. A compilação gera um arquivo binário (executável) a partir do código fonte. Nas interfaces de desenvolvimento atuais, é durante esse processo que o compilador detecta erros de sintaxe da linguagem, indicando o local do erro e diagnosticando a sua causa mais provável.

Execução. O passo seguinte é a execução do programa, alimentado com os devidos dados de entrada, a fim de se obter os resultados do processamento.

Depuração dos resultados. Essa etapa consiste em se determinar se o modelo proposto retrata com fidedignidade o sistema em estudo. De acordo com Silva (2005), a literatura especializada recomenda a observância de três preceitos básicos: verificação, validação e implementação de confiabilidade.

- Verificação: trata-se de um conjunto de ações para certificar se a forma conceitual adotada na formulação do modelo foi transcrita corretamente ao utilizar-se das linguagens de programação ou de simulação (LAW e KELTON, 1995).
- Validação: é uma coletânea de ações utilizadas para analisar se um dado modelo representa com fidedignidade o sistema em estudo. Podendo este procedimento ser conduzido em conjunto com a verificação, fato que imprimirá maior confiabilidade ao modelo (LAW e KELTON, 1995).
- Implementação de confiabilidade: de acordo com o trabalho de Menner (1995) a obtenção de modelos validados e confiáveis deve-se ater aos seguintes preceitos:
    - Desenvolver modelos interativos com os potenciais usuários
    - Testar as considerações empíricas utilizadas
    - Determinar o quanto os dados gerados são representativos

A determinação da representatividade dos dados gerados é decisiva na validação, pois na prática consiste na confrontação das informações geradas pelo modelo com as obtidas do sistema real (SILVA, 2005). Vale ressaltar que o nível de precisão irá depender dos propósitos de utilização do modelo.

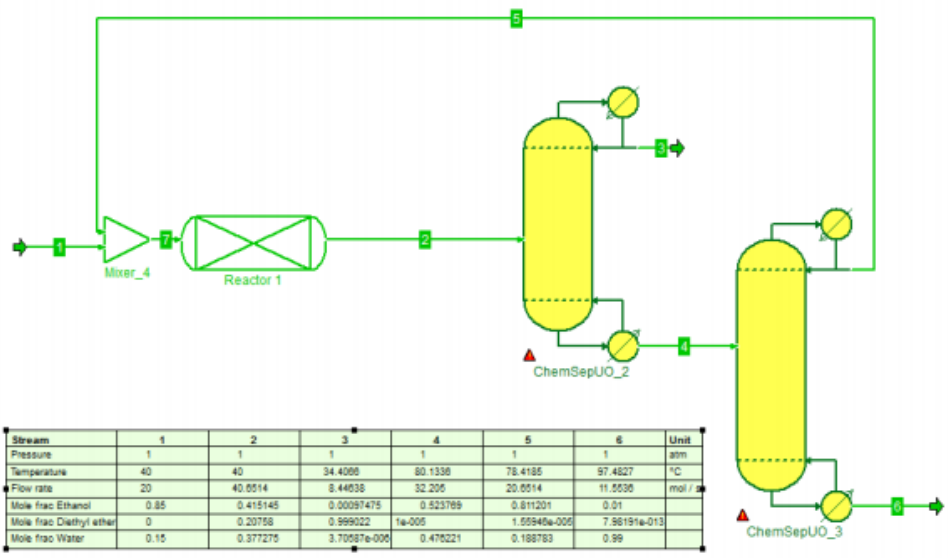
Relatório do programa. Por fim, SECCHI (1995) avalia que para que um programa possa ser aceito como completo, o programador deve elaborar sua documentação, que consiste num relatório composto dos seguintes itens principais:

- ✓ Identificação: onde deve constar o nome do programa, o nome do programador, a instituição a qual pertence e a data de programação.
- ✓ Finalidade: especificar o propósito do programa.

- ✓ Modelo de resolução: descrição do algoritmo ou método usado no programa, ou a citação de referências bibliográficas onde podem ser encontrados.
- ✓ Restrições do programa: onde deve constar o intervalo de abrangência do programa, os dimensionamentos de matrizes e vetores, ocupação do espaço de memória para o programa, estimativa de tempo do processamento para um problema típico, nomes e detalhes dos arquivos usados, subprogramas necessários, etc.

2.1.5 Simulação de Processos

Os fluxogramas são a linguagem dos processos químicos. Eles descrevem um processo existente, ou um fluxograma hipotético, com detalhe suficiente para transmitir suas características principais. A análise e simulação de processos são ferramentas da engenharia química, utilizadas para interpretar fluxogramas, localizar mau funcionamento e predizer performance de processos (SEIDER e LEWIN, 2004).



Stream	1	2	3	4	5	6	Unit
Pressure	1	1	1	1	1	1	atm
Temperature	40	40	34.4066	80.1336	78.4185	97.4827	°C
Flow rate	20	40.6514	8.44638	32.205	20.6514	11.5536	mol / s
Mole frac Ethanol	0.85	0.415145	0.00097475	0.523769	0.811201	0.01	
Mole frac Diethyl ether	0	0.20758	0.999022	1e-005	1.55946e-005	7.98191e-013	
Mole frac Water	0.15	0.377275	3.70587e-005	0.476221	0.188783	0.99	

Figura 2.7: Exemplo de um fluxograma de processo no simulador COCO.
Fonte: (BERTOLDI, 2012)

A Figura 2.7 ilustra um fluxograma de processo simulado no COCO. Simulação é a determinação por via computacional das variáveis das correntes de saída, conhecidas as correntes de entrada e as dimensões de um equipamento, ou de uma planta como um todo. A simulação é intrinsecamente diferente do problema de projeto. No projeto, são conhecidas as correntes de entrada e saída, e as dimensões e outras variáveis características do equipamento são determinadas; de maneira geral, o problema de projeto é uma tarefa mais difícil que a simulação, tendo em vista a natureza combinatorial do projeto (diversos equipamentos podem realizar uma mesma tarefa) (PLATT, 2008).

A utilização de simulação através de modelos de processos químicos permite, com grau de confiança elevado, a análise de um processo químico desde a sua concepção, passando pela fase de projeto básico até a análise de uma unidade operacional definida (BERTOLDI, 2012). Com a sua utilização pode-se estudar alternativas tecnológicas para produção de substâncias químicas através da comparação de rendimentos, uso de energia, subprodutos e condições operacionais. Seu uso na fase de projeto básico de uma unidade vai desde a consolidação do balanço material e energético, dimensionamento de equipamentos e estudo de estratégias de controle. Na fase de operação de uma unidade industrial, a simulação permite a otimização da produção e estudo de alternativas de matérias-primas, entre outras análises.

Uma pergunta a ser feita é: o que de fato o simulador de processos resolve ao entrarmos em um equipamento, por exemplo, uma coluna de destilação, suas especificações fundamentais e as correntes de entrada? A resposta para esta pergunta é: um sistema não linear de equações algébricas, representando balanços materiais, balanços energéticos, relações de equilíbrio e equações de especificação na coluna de destilação (PLATT, 2008).

2.1.6 *Softwares* Comerciais de Simulação de Processos Químicos

Já faz algum tempo desde que projetos de simuladores de processos químicos deixaram de serem projetos nas universidades e se transformaram em produtos

comerciais presentes no dia a dia de trabalho da indústria mundial. Com o advento da popularização da internet, hoje se encontram também várias ferramentas de livre acesso na rede, dentre as quais vale o destaque para o DWSIM, que possui código livre aberto à comunidade de desenvolvedores interessados em promover as funcionalidades do mesmo.

Abaixo são listados alguns dos principais softwares de simulação de processos disponíveis para compra ou livre acesso na rede.

- ASPEN PLUS: De acordo com página da ASPENTECH na internet (2016), o ASPEN PLUS é o software de otimização de processo químico líder de mercado e usado na maior parte do mundo. É utilizado em indústrias de especialidade, de processos bioquímicos, bem como a indústria de polímeros para o projeto, operação e otimização de instalações de fabricação segura e rentável.
- ASPEN HYSYS: Também de com o site de seu fabricante, o Aspen HYSYS é o software de simulação de processos líder na indústria de energia, sendo utilizado pelos maiores produtores de petróleo e gás, refinarias e empresas de engenharia para otimização do processo no projeto e operações (ASPENTECH, 2016).
- CHEMCAD: Desenvolvido pela empresa alemã Chemstations é uma ferramenta poderosa e eficiente que atende praticamente todos os processos químicos, petroquímicos, farmacêuticos e tecnologias de processos ambientais. Com intuitiva interface de software amplia os recursos do engenheiro e aumenta a produtividade (CHEMSTATIONS, 2016).
- gPROMS: A plataforma gPROMS é desenvolvida pela empresa britânica PSE e de acordo com a *webpage* de seu desenvolvedor fornece todas as funcionalidades essenciais para modelagem personalizada, estimação de parâmetros e mais importante, um quadro de optimização poderosa que permite a procura de soluções ótimas diretamente, em vez de por simulação de tentativa e erro (PSE, 2016).
- EMSO: O software EMSO (*Environment for Modelling, Simulation and Optimisation*) que apesar de não ser um software livre é distribuído sob a

licença ALSOC para fins educacionais e não lucrativos. O simulador EMSO surgiu como resultado de uma parceria entre universidades e empresas petroquímicas nacionais (SOARES, 2007).

- COCO Simulator: Gratuito, mas não livre, já que seu código fonte não é disponibilizado; nativo para Windows, mas pode rodar em Linux pelo Wine (COCO, 2016).
- DWSIM: simulador de processos de código aberto (open-source) para Windows, Linux e Mac OS X. Escrito em VB.NET e C#, DWSIM apresenta um conjunto abrangente de operações unitárias, avançados modelos termodinâmicos, suporte para sistemas de reagir, ferramentas de caracterização de petróleo e uma interface gráfica completa (SOURCEFORGE, 2016).

Além dos softwares listados acima existem também as ditas linguagens de simulação, que datam da década de 50. Linguagens como SLAM, GPSS, GASP, POWERSIM, ARENA e EXTEND vem sendo desenvolvidas e tem o seu espaço de utilização no mercado. No site da linguagem EXTEND, por exemplo, a linguagem é descrita como uma ferramenta poderosa, de simulação de vanguarda, podendo ser utilizada para o desenvolvimento de modelos dinâmicos de processos novos ou existentes em uma ampla variedade de campos (EXTEND, 2016).

2.2 Exploração, Produção e Processamento de Gás Natural

O gás natural (GN) é um combustível fóssil que se encontra na natureza, associado ou não ao petróleo, formado por hidrocarbonetos com predominância de metano, e à temperatura ambiente e pressão atmosférica permanece em estado gasoso (MAISGÁSBRASIL, 2016).

A composição do GN bruto é função de uma série de fatores naturais que determinaram o seu processo de formação e as condições de acumulação do seu reservatório de origem. Sua origem vem da matéria orgânica depositada junto aos sedimentos. A matéria orgânica marinha é basicamente originada de microrganismos

e algas que formam o fito plâncton e por estarem isoladas do conato com a atmosfera não sofrem processo de oxidação. A interação dos fatores, matéria orgânica, sedimentos e condições termoquímicas, apropriadas é fundamental para o início da cadeia de processos que leva a formação do petróleo e do gás natural (THOMAS, 2001). Os processos naturais de formação do gás natural são a degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbias, a degradação da matéria orgânica e do carvão por temperatura e pressão elevadas ou da alteração térmica dos hidrocarbonetos líquidos (GASNET, 2016).

Reservatórios subterrâneos de GN e petróleo estão em muitos lugares do planeta, tanto em terra quanto no mar sendo considerável o número de reservatórios que contém gás natural associado ao petróleo. Nestes casos, o gás recebe a designação de gás natural associado. Quando o reservatório contém pouca ou nenhuma quantidade de petróleo o gás natural é dito não associado (GASNET, 2016).

A Tabela 2.1 apresenta a composição do gás natural (GN) bruto produzido em alguns países pelo mundo.

Tabela 2.1: Composição do Gás Natural Bruto em Alguns Países
Fonte: (GASNET, 2016).

ORIGEM	COMPOSIÇÃO EM % VOLUME						Densidade	Poder Calorífico Superior (MJ / Nm³)
País / Campo	Metano CH_4	Etano C_2H_6	Propano C_3H_8	C_4 e Maiores	CO_2	N_2		
USA/Panh.	81,8	5,6	3,4	2,2	0,1	6,9	-	42,7
USA/Ashlaw	75,0	24,0	-	-	-	1,0	-	46,7
Canadá	88,5	4,3	1,8	1,8	0,6	2,6	-	43,4
Rússia	97,8	0,5	0,2	0,1	0,1	1,3	-	39,6
Austrália	76,0	4,0	1,0	1,0	16,0	2,0	-	35,0
França	69,2	3,3	1,0	1,1	9,6	0,6	-	36,8
Alemanha	74,0	0,6	-	-	17,8	7,5	-	29,9
Holanda	81,2	2,9	0,4	0,2	0,9	14,4	0,640	31,4
Pérsia	66,0	14,0	10,5	7,0	1,5	1,0	0,870	52,3
Mar do Norte	94,7	3,0	0,5	0,4	0,1	1,3	0,590	38,6
Argélia	76,0	8,0	3,3	4,4	1,9	6,4	-	46,2
Venezuela	78,1	9,9	5,5	4,9	0,4	1,2	0,702	47,7
Argentina	95,0	4,0	-	-	-	1,0	0,578	40,7
Bolívia	90,8	6,1	1,2	0,0	0,5	1,5	0,607	38,8
Chile	90,0	6,6	2,1	0,8	-	-	0,640	45,2
Brasil								
Rio de Janeiro	89,44	6,7	2,26	0,46	0,34	0,8	0,623	40,22
Bahia	88,56	9,17	0,42	-	0,65	1,2	0,615	39,25
Alagoas	76,9	10,1	5,8	1,67	1,15	2,02	-	47,7
Rio Grande do Norte	83,48	11	0,41	-	1,95	3,16	0,644	38,54
Espírito Santo	84,8	8,9	3,0	0,9	0,3	1,58	0,664	45,4
Ceará	76,05	8,0	7,0	4,3	1,08	1,53	-	52,4

A Tabela 2.2, com dados extraídos de Vaz (2008), apresenta composições típicas de GN no Brasil.

Tabela 2.2: Composição típica de gás natural no Brasil.
Fonte: **(VAZ, MAIA e SANTOS, 2008)**.

Composição (%vol.)	Ceará/ Rio Grande do Norte	Sergipe/ Alagoas	Bahia	Espírito Santo	Rio de Janeiro	São Paulo	Amazonas
C_1	74,53	81,32	81,14	88,16	79,69	87,98	68,88
C_2	10,40	8,94	11,15	4,80	9,89	6,27	12,20
C_3	5,43	3,26	3,06	2,75	5,90	2,86	5,19
C_4	2,81	1,84	1,39	1,55	2,13	1,16	1,80
C_5	1,30	0,74	0,72	0,44	0,77	0,27	0,43
C_{6+}	1,40	0,42	0,30	0,44	0,44	0,07	0,18
N_2	1,39	1,51	1,43	1,62	0,80	1,16	11,12
CO_2	2,74	1,97	0,81	0,24	0,50	0,23	0,20
H_2S (mg/m^3)	1,50	7,50	7,60	7,50	6,70	Traços	Traços

Contudo, os teores de CO_2 nos campos do Pré-Sal são mais elevados, o campo de Libra, por exemplo, possui reservas de petróleo estimadas entre 8 e 12 bilhões de barris, tem volumes recuperáveis de gás estimados entre 560 bilhões e 840 bilhões de metros cúbicos *standard* (sm^3) sendo que cerca de 44% correspondem a CO_2 (PAMPLONA, 2014).

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é responsável pela regulamentação e fiscalização de todas as atividades relacionadas ao petróleo e gás natural. A ANP foi instituída pela Lei 9.478 de 6 de agosto de 1997, sendo o órgão regulador da indústria do petróleo, Gás Natural e biocombustíveis no Brasil, com a finalidade de promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas a ela vinculadas.

2.2.1 Utilização do Gás Natural

O gás natural (GN) tem um amplo espectro de aplicações. É usado como combustível industrial, comercial, domiciliar, veicular e residencial; na recuperação secundária de petróleo em campos petrolíferos, através de sua reinjeção; como matéria-prima nas indústrias petroquímica (plásticos, tintas, fibras sintéticas e

borracha) e de fertilizantes (uréia, amônia e seus derivados); e na redução do minério de ferro na indústria siderúrgica (MAISGÁSBRASIL, 2016). Outra importante forma de utilização de GN é como combustível na geração de eletricidade, em usinas termoelétricas, em unidades industriais, instalações comerciais e de serviços, e em regime de cogeração (produção combinada de vapor e eletricidade) (MAISGÁSBRASIL, 2016).

O gás natural vem se destacando dentro da matriz energética mundial por suas fontes ainda abundantes e por gerar consequências menos danosas ao meio ambiente (NAKAO, 2010). Por ser uma mistura composta de hidrocarbonetos mais leves, tem uma combustão mais completa gerando menos CO e CO_2 e apresenta menos contaminantes (SOx, NOx). Reduz, portanto, a preocupação com o efeito estufa e, ao mesmo tempo, representa uma fonte de energia superior ao petróleo, em qualidade.

2.2.2 Reservas, Produção e Consumo de Gás Natural

O GN é um produto de extrema relevância para todos os países, e não sem razão são procuradas e, por hora, ainda encontradas novas fontes de reservas ano a ano. Todas as frações resultantes do processamento do GN tem uso em duas principais finalidades:

- Fonte de energia, como combustível;
- Matéria-prima para obtenção de produtos químicos básicos.

O uso como combustível representa a principal aplicação do GN, com mais de 90% comercializados no mundo destinando-se a essa finalidade. É a terceira fonte de energia primária mais impor-tante no mundo, contribuindo com 22% da matriz energética, abaixo apenas do petróleo, com 41%, e do carvão, com 25% (MONTENEGRO e PAN, 2000). Como matéria-prima da indústria química, as frações do GN têm a seguinte utilização:

- Gás residual (metano e etano) – produção de amônia, metanol, ácido cianídrico e derivados clorados de metano (clorofórmio e cloreto de metila);
- Etano, GLP e gasolina natural – produção de olefinas, principal-mente eteno.

A Figura 2.8 mostra um gráfico do consumo per capita de GN sobre o mapa terrestre.

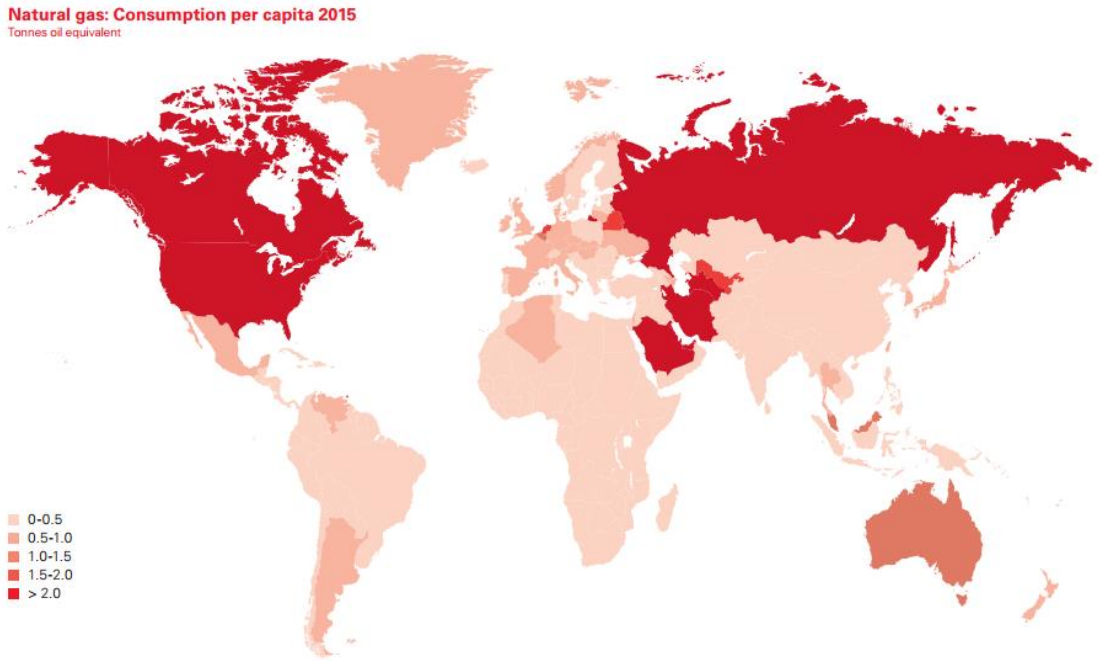


Figura 2.8: Consumo per capita de Gás Natural no mundo em 2015.
Fonte: (BP, 2016)

A Figura 2.9 abaixo mostra a evolução do volume das reservas GN provadas no mundo num horizonte de 20 anos.

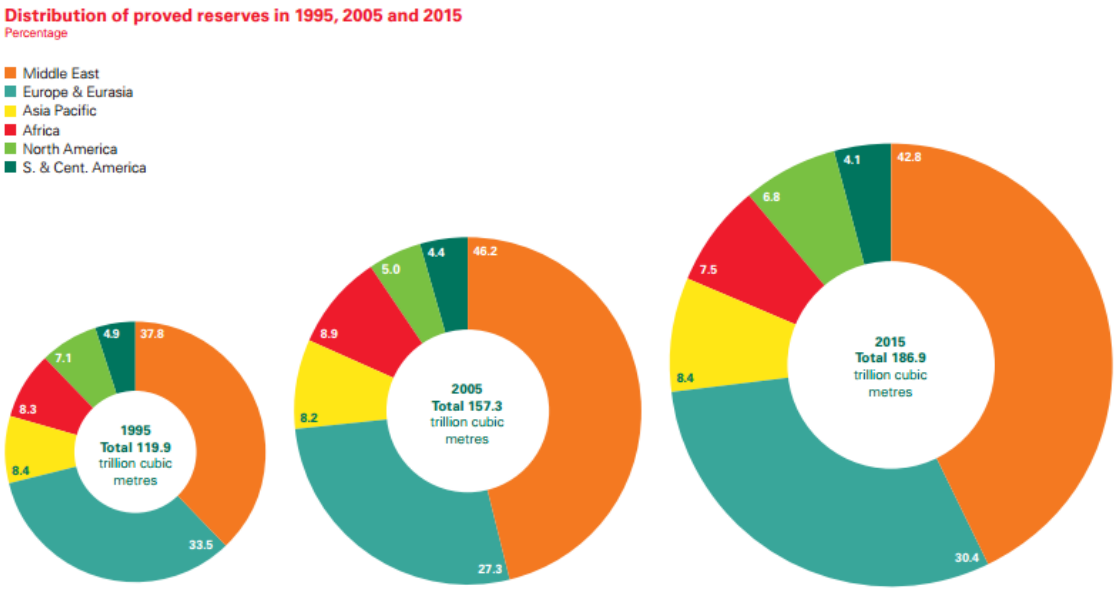


Figura 2.9: Distribuição das reservas provadas de Gás Natural em 1995, 2005 e 2015.
Fonte: (BP, 2016)

De forma equivalente é crescente a produção de GN em todo o mundo conforme pode ser observado na Figura 2.10.

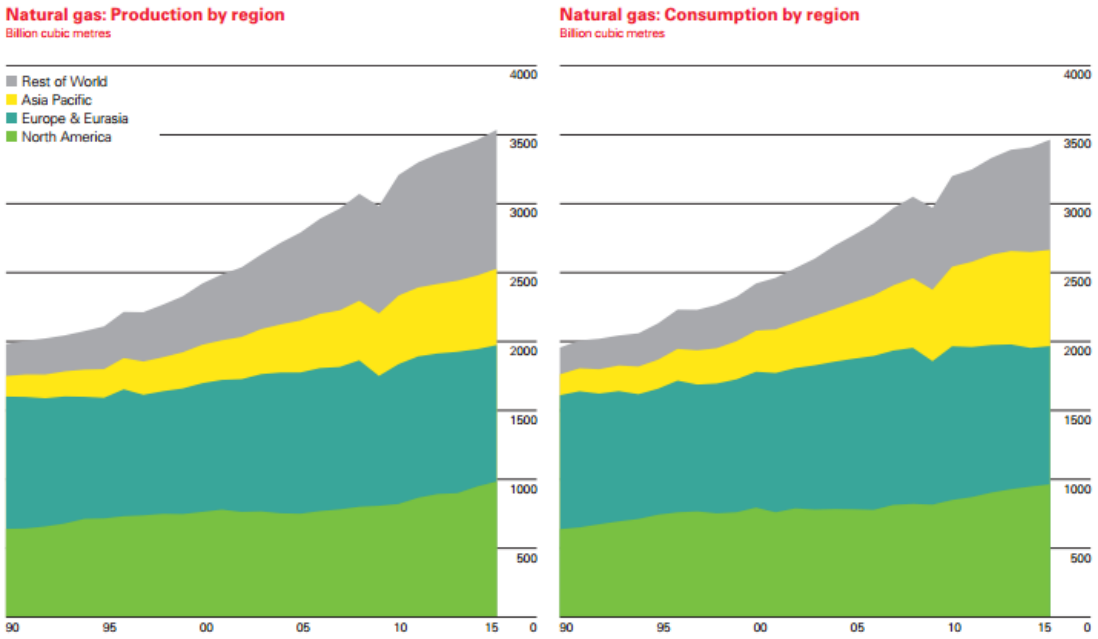


Figura 2.10: Produção e consumo de Gás Natural no mundo em 2015.
Fonte: (BP, 2016)

Os dados de reserva e produção de petróleo e GN no Brasil são regulados pela ANP que emite uma série documentos periódicos relacionados às reservas, produção, distribuição e consumo de GN no Brasil. Na sequência são mostrados alguns exemplos do tipo de informação que se é possível extrair desses documentos. A Tabela 2.3 mostra a tabela presente no Boletim Anual de Reservas datado de 31/12/2015. Nessa tabela as reservas são categorizadas como: Provadas (1P), Provadas e Prováveis (2P) ou Provadas, Prováveis e Possíveis (3P)

Tabela 2.3: Reservas de Gás Natural no Brasil em 2015

Fonte: Boletim Anual de Reservas da ANP (ANP, 2016)

	Petróleo (MMm³)			Gás (MMm³)		
	Reservas 1P	Reservas 3P	Recursos Contingentes	Reservas 1P	Reservas 3P	Recursos Contingentes
Mar						
Alagoas	0,11	0,11	-	502,25	502,25	-
Camamu	3,83	14,36	0,05	11.948,82	13.944,71	4.278,87
Campos	1.037,32	1.684,22	311,27	109.838,97	186.566,11	28.181,78
Ceará	4,00	4,00	1,60	255,94	255,94	97,51
Espírito Santo	6,12	8,56	1,73	5.406,05	7.247,81	1.696,64
Potiguar	17,35	20,45	0,30	2.256,65	2.480,26	1.279,65
Recôncavo	0,06	0,06	0,02	-	-	-
Santos	896,43	1.999,60	150,51	226.912,95	435.898,41	35.811,25
Sergipe	0,95	12,40	1,12	1.580,68	4.776,69	769,32
Mar Total	**1.966,18**	**3.743,78**	**466,61**	**358.702,31**	**651.672,18**	**72.115,03**
Terra						
Alagoas	0,69	1,96	0,06	1.525,98	2.907,72	309,47
Amazonas	-	0,08	0,08	-	1.898,14	1.851,58
Camamu	0,02	0,02	0,02	27,42	27,42	-
Espírito Santo	3,34	8,25	1,78	556,45	766,87	107,73
Parnaíba	0,03	0,03	-	12.603,90	17.533,40	-
Potiguar	31,68	42,36	3,36	1.696,88	2.108,82	70,60
Recôncavo	27,13	41,27	3,28	6.208,37	10.195,52	507,14
Sergipe	33,88	43,31	3,29	1.374,02	1.566,01	37,49
Solimões	9,18	9,76	0,13	46.661,68	49.327,24	9.017,34
Tucano Sul	0,003	0,003	0,002	100,05	100,05	37,45
Terra Total	**105,94**	**147,03**	**12,00**	**70.754,75**	**86.431,19**	**11.938,80**
Total (MMm³)	**2.072,1**	**3.890,8**	**478,6**	**429.457,1**	**738.103,4**	**84.053,8**
Total (MMbbl)	**13.033,7**	**24.473,2**	**3.010,4**			

Outro documento emitido pela ANP é o Boletim de Produção de Petróleo e Gás Natural que é publicado mensalmente. A Tabela 2.4 abaixo mostra a distribuição de produção de petróleo e GN dividido por estado para o mês de junho de 2016. A Figura 2.11 foi extraída do mesmo documento e mostra a distribuição da produção na forma de gráfico.

Tabela 2.4: Distribuição da Produção de Petróleo e Gás Natural por Estado

Fonte: Boletim Mensal da Produção de Petróleo e Gás Natural - Junho 2016 (ANP, 2016)

Estado	Petróleo (bbl/d)	Gás Natural (Mm³/d)	Produção Total (boe/d)	Nº Campos produtores
Rio de Janeiro	1.741.195	46.609	2.034.364	42
Espírito Santo	382.838	11.472	454.996	45
São Paulo	274.838	15.279	370.942	5
Amazonas	24.670	13.700	110.841	6
Bahia	36.052	6.762	78.585	80
Rio Grande do Norte	56.407	912	62.143	80
Sergipe	30.617	2.665	47.380	18
Maranhão	38	4.816	30.332	3
Alagoas	4.577	1.195	12.095	11
Ceará	7.226	108	7.907	6
Total geral	**2.558.457**	**103.518**	**3.209.585**	**296**

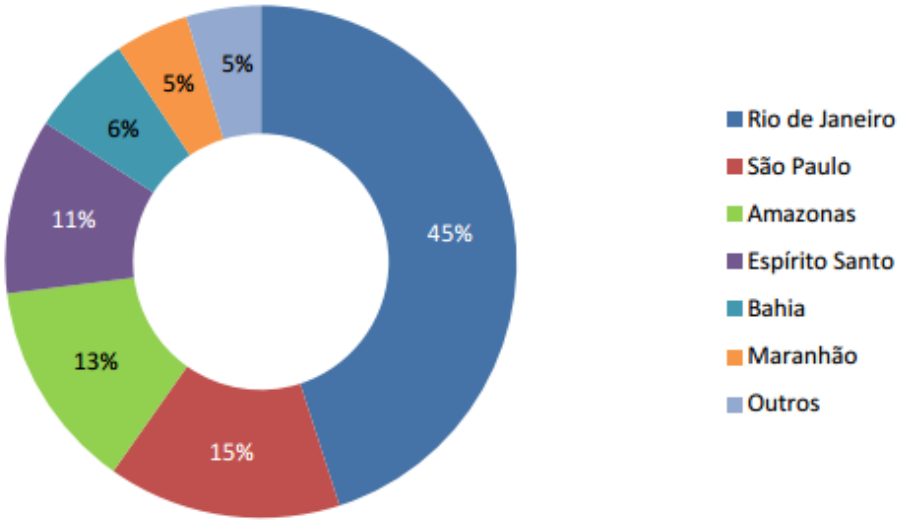


Figura 2.11: Distribuição da Produção de Gás Natural por estado no Brasil.
Fonte: Boletim Mensal da Produção de Petróleo e Gás Natural - Junho 2016 (ANP, 2016)

2.2.3 Condicionamento de Gás Natural

A composição comercial do GN depende da composição do GN bruto e da finalidade do seu uso. Apesar desta variabilidade da composição, são utilizados vários parâmetros fundamentais para determinar a especificação comercial do gás natural, tais como: o seu teor de enxofre total, o teor de gás sulfídrico, o teor de gás carbônico, o teor de gases inertes, o ponto de orvalho da água, o ponto de orvalho dos hidrocarbonetos e o poder calorífico, por exemplo.

A Tabela 2.5 abaixo mostra os dados estabelecidos na Resolução ANP nº 16, de 17 de junho de 2008, e apresenta as especificações determinadas para o GN nacional, ou importado, a ser comercializado em território brasileiro.

Tabela 2.5: Especificação do gás natural comercializado na Brasil, Resolução n° 16 da ANP. Fonte: http://www.scgas.com.br/uploads/editores/20100720165420.pdf (adaptado).

Característica	Unidade	Limite		
		Norte	Nordeste	Demais Regiões
Poder Calorífico Superior	kJ/m³	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000	
Índice de Wobbe	kJ/m³	40.500 a 45.000	46.500 a 53.500	
Número de Metano	(-)	Anotar	65	
Metano, mínimo	% mol	68,0	85,0	
Etano, máximo	% mol	12,0	12,0	
Propano, máximo	% mol	3,0	6,0	
Butanos e mais pesados, máximo	% mol	1,5	3,0	
Oxigênio, máximo	% mol	0,8	0,5	
Inertes (N_2 + CO_2), máximo	% mol	18,0	8,0	6,0
CO_2, máximo	% mol		3,0	
Enxofre Total, máximo	mg/m³		70	
Gás Sulfídrico (H_2S), máximo	mg/m³	10	13	10
Ponto de Orvalho de Água a 1 atm, máximo	ºC	-39	-39	-45
Ponto de Orvalho de Hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máximo	ºC	15	15	0
Mercúrio, máximo	µg/m³		Anotar	

Além dos dados apresentados na Tabela 2.5 a resolução da ANP dita uma série de outras regras referentes ao GN, por exemplo:

- GN não deve conter traços visíveis de partículas sólidas ou líquidas.
- Os limites especificados são valores referidos a 293,15K (20ºC) e 101,325 kPa (1atm) em base seca, exceto o ponto de orvalho de hidrocarbonetos (HCDP) e ponto de orvalho de água (WDP).

Para que GN bruto extraído da reserva alcance o nível de pureza e as especificações técnicas exigidas por lei é necessário que ele passe por uma série de processos de separação. Os subitens na sequência tratam justamente sobre alguns principais processos de tratamento de GN.

2.2.3.1 Remoção de Gases Ácidos – Absorção em Aminas com Água

O uso de aminas no processamento de GN ocorre desde 1930, sendo primeiramente usada a solução de trietanolamina (TEA), a qual em anos posteriores foi substituída devido à baixa estabilidade, reatividade e capacidade de absorção de CO_2 e H_2S (KOHL e RIESENFELD, 1985). Atualmente a absorção de CO_2 e H_2S com aminas é bastante difundida, empregando-se principalmente a monoetanolamina (MEA), a dietanolamina (DEA) e a Metil-dietanolamina (MDEA) (COSTA, 2013). Destas, a mais utilizada é MEA, podendo tratar gas a baixa pressão, com alta capacidade de absorção em baixa pressão parcial de CO_2 (CARVALHO, NEVES, *et al.*, 2007). A Figura 2.12 ilustra adoçamento de GN com MEA.

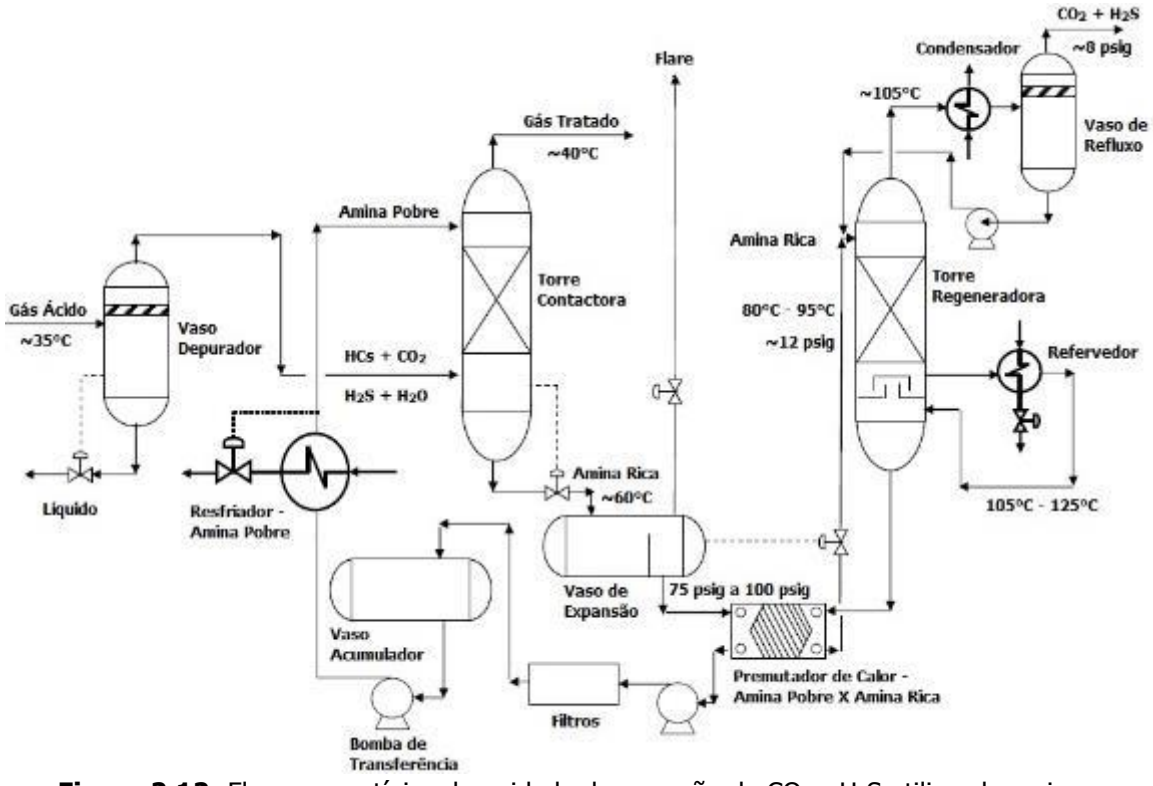


Figura 2.12: Fluxograma típico da unidade de remoção de CO_2 e H_2S utilizando aminas.
Fonte: fluxograma: Santos, 2012 (adaptado), dados de processo: Smith, 1996 (adaptado).

O processo ilustrado na Figura 2.12 ocorre da seguinte forma, o gás ácido proveniente do sistema de separação alimenta a torre absorvedora, pela porção inferior, distribuindo-se de maneira homogênea pelo interior do equipamento, por meio de um distribuidor. Em seguida, o gás em fluxo ascendente entra em contato

com a solução aquosa de amina, em contracorrente, proporcionando a absorção gradativa do CO_2 e H_2S pela solução de amina. É importante ressaltar que esta seção é constituída por internos que asseguram o maior contato entre as fases envolvidas, havendo projetos utilizando recheios (randômico ou estruturado) ou bandejas (VAZ, MAIA e SANTOS, 2008). Os teores de CO_2 e H_2S são reduzidos aos valores requeridos, tornando o gás do topo da absorvedora com baixo teor de contaminantes, denominado "gás doce". A corrente de solvente que entra no topo da absorvedora, após receber injeção de água de *make-up* (para recomposição do solvente) é usualmente denominada "amina pobre", pois a presença de gases ácidos nesta corrente é reduzida, ao passo que a corrente efluente do fundo da torre é denominada "amina rica", ou seja, rica nos componentes ácidos removidos do gás. Esta corrente necessita ser regenerada, para uma condição de baixos teores de contaminantes, ou seja, "amina pobre".

A absorção de gases ácidos pela solução de amina é favorecida pelo aumento da pressão do sistema e decréscimo da temperatura (VAZ, MAIA e SANTOS, 2008). Neste contexto, aproveita-se deste fenômeno termodinâmico para transformar "amina rica" em "amina pobre", aumentando-se a temperatura e reduzindo-se a pressão da corrente a ser regenerada. Para isto, a corrente de fundo da absorvedora é aquecida por uma bateria de trocadores de calor e sua pressão reduzida em um vaso de expansão, removendo-se todo o gás dissolvido na solução aquosa e grande quantidade de hidrocarbonetos líquidos que porventura tenham contaminado esta solução na torre absorvedora. Em seguida, a corrente é direcionada para a torre regeneradora, onde efetivamente o processo ocorre. O refervedor garante a temperatura de fundo da torre, enquanto o condensador a do topo, sendo o controle do perfil de temperatura na torre determinante na distribuição dos gases ácidos ao longo do equipamento. A corrente de fundo da torre regeneradora é considerada "amina pobre", direcionada ao processo de absorção dos gases, enquanto a corrente gasosa efluente do topo da torre é rica em gases ácidos, direcionada em alguns casos para os queimadores. Vale ressaltar que a "amina pobre" obtida se encontra a baixa pressão e alta temperatura, condições insatisfatórias ao processo de absorção. Neste cenário, esta corrente é resfriada utilizando a bateria de trocadores de calor citada, onde o fluido frio é a "amina rica", ressaltando a importância da otimização

da integração energética no processo. Em seguida, a pressão da corrente é aumentada por meio de uma bomba a um valor levemente superior ao de operação da torre absorvedora. A corrente de gás ácido pode ter inúmeros destinos: direcionada ao flare para a queima ou ao vent (desde que não infrinja a legislação vigente, portanto há tendências para que estas alternativas de direcionamento sejam evitadas), comprimida e reinjetada ou tratada, em unidades de recuperação de enxofre, por exemplo.

O fenômeno químico relativo à absorção dos gases ácidos pelas soluções aquosas de aminas foi estudado exaustivamente por muitos pesquisadores sendo o modelo proposto por Danckwerts (1979) o mais aceito para aminas primárias e secundárias, onde há formação de um *zwitterion*. Segundo Donaldson & Nguyen, (1980), para o caso de aminas terciárias o CO_2 pode reagir diretamente com a solução aquosa, de modo a hidratar este gás em meio básico, sem passagem por intermediários. As reações mostradas na Tabela 2.6 abaixo ilustram, simplificadamente, o processo de absorção inerente a uma amina primária.

Tabela 2.6: Reações de remoção de H2S e CO2 com a utilização de aminas.

Remoção de H_2S	**Remoção de CO_2**
$RNH_2 + H_2S = RNH_3^+ + HS^-$ **(2.1)** (etapa rápida) $RNH_2 + HS^- = RNH_3^+ + S^{2-}$ **(2.2)** (etapa rápida)	$2RNH_2 + CO_2 = RNH_3^+ + RNHCOO^-$ **(2.3)** (etapa rápida) $RNH_2 + CO_2 + H_2O = RNH_3^+ + HCO_3^-$ **(2.4)** (etapa lenta) $RNH_2 + HCO_3^- = RNH_3^+ + CO_3^{2-}$ **(2.5)** (etapa lenta)

O trabalho de Littel et al, (1992), mostrou, que de maneira geral, a taxa de reação é muito mais baixa para aminas terciárias, quando comparadas às primárias e secundárias, o que explica a crescente popularidade das aminas terciárias para a absorção seletiva. Neste contexto, soluções aquosas de MDEA são ideais para serem utilizadas em processos em que se exija alta seletividade em H_2S, tendo como vantagens adicionais fatores como alta capacidade de absorção, baixa energia requerida para regeneração, baixa degradação térmica e pequena taxa de corrosividade. A adição de aminas estericamente impedidas podem trazer

significativos ganhos na seletividade da absorção, além de menor probabilidade de formação de subprodutos durante o adoçamento, consequente da redução da degradação química (LU, ZHENG e HE, 2006). De acordo com Godini & Mowla (2008) a seletividade de absorção de componentes num processo envolvendo aminas pode também depender de fatores como: pressão, concentração da amina, tamanho da torre absorvedora, razão líquido-gás e composição da corrente gasosa, e ainda de acordo com o trabalho de Everett et al (1998) usualmente as soluções de MDEA tem concentração de 50% em massa, podendo ser encontradas soluções mais concentradas.

Costa (2013) ressalta que a solução aquosa de MEA pode remover ambos os gases ácidos, sendo mais adequada em torres absorvedoras que operam em pressão parcial baixa ou moderada de gases ácidos, ausência de COS e CS_2 (compostos que formam produtos não regeneráveis se em contato com a solução em questão, aumentando a necessidade de make-up de MEA) e em serviços restritivos quanto à especificação do gás tratado, onde a concentração de H_2S e CO_2 alcançada pode ser inferior a 4ppmv e 100 ppmv, respectivamente (ARONU, GONDAL, *et al.*, 2011). De acordo com Schäfer et al (2012), o uso de MEA deve ser limitado a 0,3-0,35mol (*loading*) de gás ácido para cada mol de amina, tendo a sua concentração operacional da solução aquosa na faixa de 10-20% em massa, estando concentrações superiores associadas ao aumento dos fenômenos corrosivos. Em relação à MEA, também é importante destacar sua alta pressão de vapor, o que remete ao aumento das perdas tanto na torre absorvedora quanto na regeneradora, exigindo, portanto, maior vazão de *make-up* (HARUN, NITTAYA, *et al.*, 2012).

A DEA também pode ser utilizada no processo de absorção de gases ácidos, porém apresenta menor capacidade de absorção, não sendo adequada aos tratamentos rigorosos de gás (COSTA, 2013). A concentração limite da solução recomendada para a operação em plantas usuais é de 30% em massa, com procedimentos operacionais para acompanhamento da taxa de corrosão, sendo admissível 0,35-0,82 mol de gás ácido para cada mol de amina (*loading*), valor superior à solução de MEA. Além disso, a DEA, se comparada a MEA, é mais estável, ou seja, não tem tendência a formar produtos não regeneráveis com COS e CS_2, negligenciado a necessidade de purificação da corrente após a etapa de

regeneração, operação pela qual o gasto energético é menor, se comparada com a MEA, por ser uma amina secundária, onde suas interações químicas com os gases ácidos são mais fracas, facilitando a regeneração (EVERETT, LUCAS e SAAR, 1998). Por ter maior massa molar, e consequente menor volatilidade, a perda de DEA no regenerador é menor, se comparada à de MEA (COELHO, 2007).

Existe, portanto, uma grande variedade de aminas potencialmente capazes de conduzir a absorção dos gases ácidos em plantas de condicionamento, ratificando a importância da seleção adequada as solução absorvedora. Devendo ser avaliados inúmeros fatores, como: a qualidade do gás ácido na entrada da torre absorvedora e na saída, a vazão circulante da solução de amina e sua concentração, extremamente associada ao consumo energético na regeneração e aos níveis de corrosão dos equipamentos, respectivamente, as dimensões dos equipamentos de processo, fator limitante em ambiente offshore, dentre outros (MAIOLI, GURUCHAGA e RAVENTOS, 2002). Estudos recentes investigam a possibilidade de uso de soluções não aquosas, minimizando gastos energéticos no processo (DRAXLER, STEVENS e KENTISH, 2005).

De acordo com Vaz et al, (2008), as principais variáveis operacionais a serem controladas na operação são:

I. Pressão parcial de gás ácido na torre absorvedora, variável determinante na eficiência de remoção de gases ácidos;

II. Relação H_2S/CO_2 da carga, variável determinante na otimização da concentração da solução de amina circulante;

III. Vazão de água de reposição, de modo a repor a água perdida na torre regeneradora, evitando concentração excessiva e mitigando problemas de corrosão;

IV. Diferença de temperatura entre "amina pobre" e o gás tratado, inerente a questões termodinâmicas da reação de neutralização. Valor sugerido entre 6°C e 8°C para soluções de MEA;

V. Temperatura de fundo da regeneradora, variável responsável pelo controle da carga térmica do refervedor e limitadora da degradação

térmica da amina, não podendo ultrapassar 126°C quando do uso de MEA;

VI. Teor de gases ácidos no gás doce, definindo a eficiência de absorção da planta.

O mesmo autor lista os principais problemas operacionais da unidade em foco, notadamente: formação de espuma, inundação, alto teor de gases ácidos no gás tratado, ocorrência de corrosão na unidade e aumento de perda de amina.

Mediante observações de Wissen *et al*, (2005), correntes com elevados teores de CO_2, mais especificamente superiores a 10% em base mol, podem acarretar, dependendo da situação, que o processo convencional de absorção com aminas não seja a melhor solução em custo operacional devido ao elevado gasto energético na regeneração, alta vazão de solução recirculante e o elevado *footprint* da planta. Neste contexto, é de comum acordo que cargas de GN oriundas do Pré-Sal, cujos teores de CO_2 podem atingir ou ultrapassar a 60% em mol, poderão demandar outras tecnologias para serem condicionados. Mas deve-se ressaltar que costuma haver em plataformas *offshore* com grande volume de processamento de gás, alta disponibilidade de calor residual do gás exausto de *turboshafts* de produção de potência elétrica para compressores. Esta enorme disponibilidade de calor – que atualmente é diretamente desperdiçada na atmosfera criando impacto ambiental – favorece enormemente a captura de CO_2 com planta de aminas, já que o custo térmico de regeneração de solvente seria desprezível.

Como desvantagens adicionais podem ser citadas ainda as altas demandas energéticas e de utilidades, principalmente nos casos onde o teor de CO_2 é muito alto, como nos gases oriundos do Pré-Sal Grava & Nascimento, (2012). Outro ponto desfavorável são as correntes efluentes do processo, tanto de gás tratado quanto de CO_2 (gás ácido), serem saturadas em água. Como já mencionado, há o inconveniente relativo ao elevado *footprint* da instalação da planta e à altura das torres, muitas vezes aspectos impeditivos nos projetos *offshore*, como pode ser visualizado pela Figura 2.13.

Figura 2.13: Unidade típica de absorção de gases ácidos utilizando solventes com aminas
Fonte: (VME, 2016).

2.2.3.2 Remoção de Gases Ácidos – Permeação em Membranas

Nos últimos anos a utilização de membranas para a remoção de gases ácidos vem ganhando grande espaço na utilização industrial, sobretudo no contexto de plataformas *offshore* de produção de petróleo e gás natural. Ainda em 2010, Anadão (2010), já classificava a permeação por membranas (MP) como uma estratégia eficiente para o condicionamento industrial de gases, principalmente ao que tange à remoção de CO_2.

O processo de separação de gases via MP se baseia na diferença de solubilidade e difusividade dos diferentes componentes de uma mistura gasosa em relação ao meio. Essa diferença gera permeação desigual das espécies através da membrana decorrente às diferenças de velocidade de escoamento das moléculas no meio, decrescente na ordem: H_2O, H_2, H_2S, CO_2, O_2, Ar, Co, N_2, CH_4. Este diferencial possibilita a separação dos componentes indesejáveis da corrente de GN de modo bastante seletivo. As membranas são, em sua maioria, constituídas por polímeros,

mais especificamente acetato de celulose, poliamidas, policarbonatos, dentre outros. Vale ressaltar que membranas utilizadas no condicionamento de GN não possuem poros, i.e., são densas – não sendo, portanto, a separação baseada no tamanho das moléculas (MULDER, 1996).

O trabalho de Kohl & Nielsen (1997) afirma que se baseando em alguns fundamentos da termodinâmica clássica, no que diz respeito à diferença de potencial químico ou fugacidade, para o caso específico de um gás, entre a carga e o permeado através da membrana e assumindo-se um comportamento ideal para o fenômeno de difusão, é possível utilizar a Lei de Fick na Eq. (2.6) para modelar, de forma aproximada o fenômeno físico de transferência de massa que ocorre através da membrana:

$$J_i = \frac{S_i D_i \Delta P_i}{L} \qquad \textbf{(2.6)}$$

Onde,

J_i : é o fluxo molar do componente *i* trans-membrana,

S_i : é o termo relacionado à solubilidade do componente *i*,

D_i *:* é o coeficiente de difusão do componente *i*,

ΔP_i *:* diferença trans-membrana de pressão parcial do componente *i*

L : espessura da membrana.

O trabalho de Habert *et al*, (2006) define que a membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte dos componentes presentes nas fases. Estes processos podem ser classificados de acordo com a força motriz utilizada no processo, sendo o gradiente de pressão parcial a mais comum, em detrimento aos gradientes de concentração, de temperatura e potencial elétrico.

Membranas com espessura reduzida e seletivas tornam-se naturalmente bastante atrativas, uma vez que resultam em menores custos operacionais, ocupam menos espaço e ainda tem reduzida perda de produto. A seletividade está associada ao fato da pele – *skin* – apresentar alta permeabilidade para alguns componentes da

mistura e baixa permeabilidade para outros, sendo altas seletividades muitas vezes só atingidas em baixos fluxos (AMARAL, 2009). Valores baixos de permeabilidade solicitam elevadas áreas de separação o que é contornado pelas formas de preparação citadas, as quais são capazes de aumentar a área por volume e, consequentemente, aumentando o fluxo por volume, compensando fluxo e permeabilidade baixos e permitindo maior flexibilidade operacional (BHIDE e STERN, 1993). O trabalho de Grava & Nascimento (2012) ressalta que o modo de síntese das membranas impacta diretamente na configuração dos módulos MP. Para as classificadas como fibra-oca o módulo de permeação é vertical, conforme ilustrado na Figura 2.14.

Figura 2.14: Módulos MP verticais: *skid* vertical de membranas
Fonte: Costa (2013).

No caso das classificadas como folha enrolada ou *spiral-wound* o módulo MP é horizontal, como pode ser visualizado na Figura 2.15.

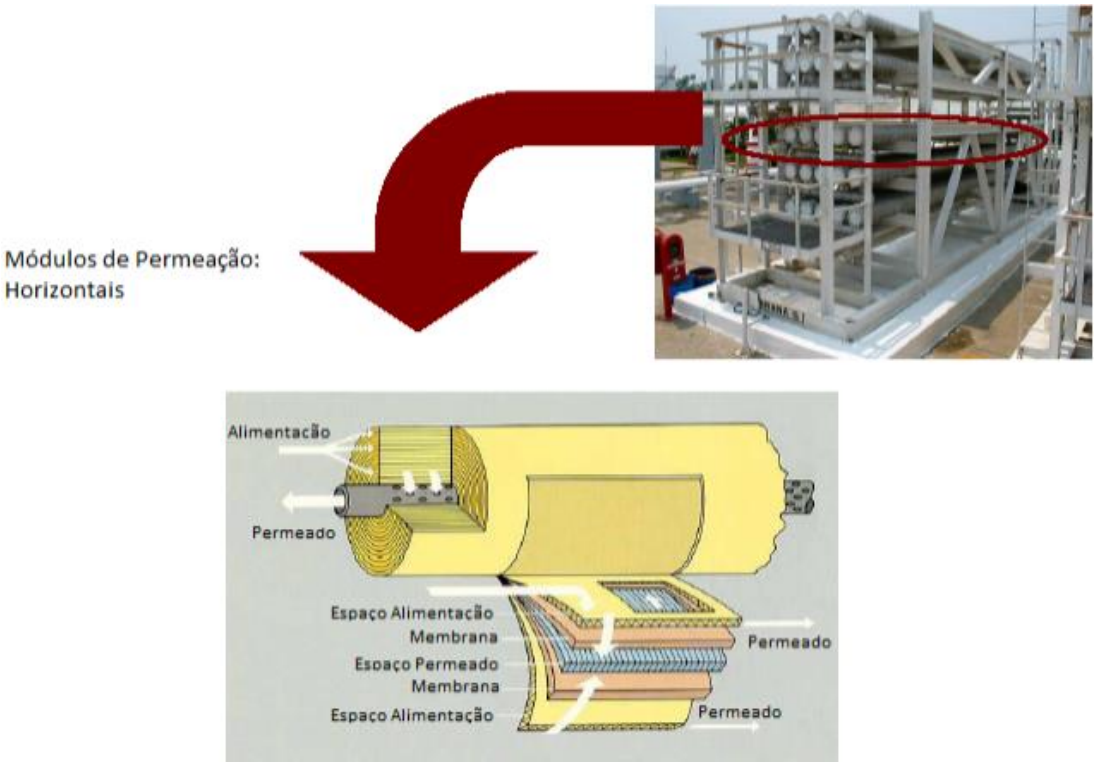


Figura 2.15: Módulos MP *spiral*-wound e *skid* horizontal de cartuchos *spiral-wound*
Fonte: Costa (2013).

Em Grava & Nascimento (2012) é possível ainda comparar os dois módulos de permeação listados anteriormente, como mostra a Figura 2.16.

	Fibra-Oca	Espirais
Resistência à Pressão	↓	↑
Tolerância à Condensação de Líquidos	↑	↓
Super-aquecimento do gás na entrada (acima do P.O.)	↓	↑
Inspeção / Manutenção	mais simples	mais complexa
Área Ocupada	↓	↑
Custo de Instalação (CAPEX)	↑	↓
Custo de Operação (OPEX)	↓	↑

Figura 2.16: Módulos MP - comparação
Fonte: Grava & Nascimento (2012).

O número de aplicações de condicionamento de GN via MP tem aumentado, visto que comercialmente esta técnica se mostra mais competitiva e com menores riscos que os sistemas tradicionais. Destaca-se também a sua facilidade operacional, indo de encontro às necessidades inerentes a ambientes remotos e *offshore*. Além disto, relativamente a plantas de aminas, os *skids* de membranas possuem menores dimensões, *footprint* e peso associado, sendo a tecnologia adequada em processos *offshore*, principalmente em unidades semi-submersíveis (SS) em que o peso é um considerável limitante (SCHOLES, STEVENS e KENTISH, 2012) .

A dissertação de Amaral (2009) cita que em 1992 a empresa *Kvaerner Process Systems* iniciou um programa de estudos para a redução de CO_2 no Mar do Norte, tendo em 2003 o início da operação de uma unidade piloto com bons resultados obtidos. A Figura 2.17 compara o *layout* de um processo tradicional e o utilizando contactores idealizados pela *Kvaerner Process Systems,* o qual, por ser mais compacto apresenta redução de até 70% no tamanho e 66% no peso, se comparado ao processo convencional (FALKPEDERSEN e DANNSTRÖM, 1997).

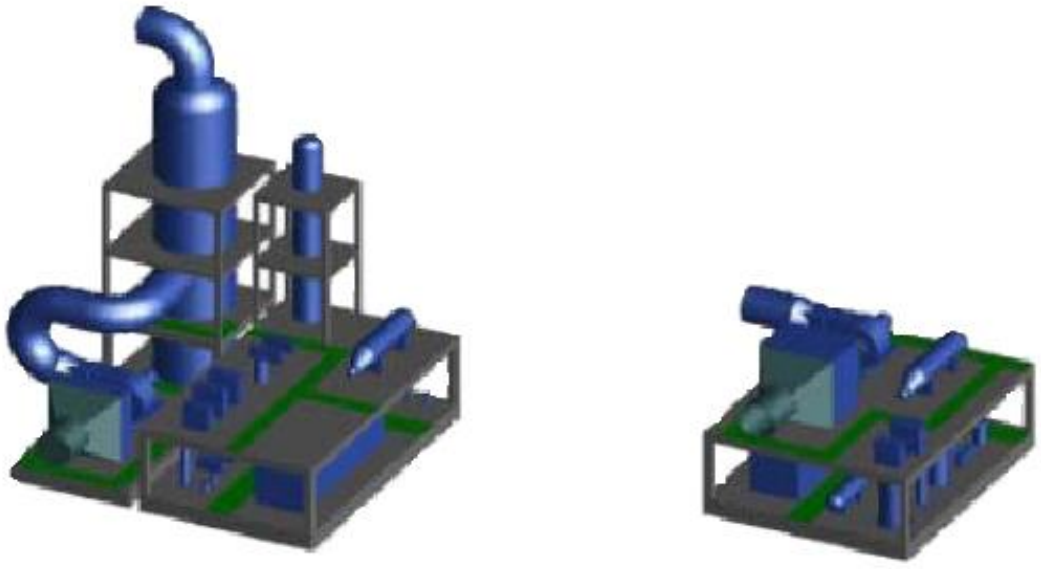


Figura 2.17: *Layout* de um processo convencional por colunas de absorção (esquerda) e do processo idealizado pela *Kvaerner Process Systems* (direita).
Fonte: Falkpedersen & Dannström, (1997)

Além da redução do espaço, foram observados no novo processo: maior desempenho, maior densidade de empacotamento (aumento da área de contato gás-líquido) e maior flexibilidade operacional (AMARAL, 2009).

A título de exemplificação da possibilidade de compactação das unidades de separação baseadas em membranas, a Figura 2.18 mostra o *layout* de uma unidade *offshore* típica de tratamento de gases ácidos via MP.

Figura 2.18: Unidade típica de absorção de gases ácidos utilizando sistema com membranas. Fonte: VME Process (2016).

2.2.3.3 Remoção de Gases Ácidos de Cargas Gasosas – Outras Tecnologias

Além dos processos descritos nos itens acima, outras tecnologias estão disponíveis para uso industrial. Uma destas tecnologias é a lavagem cáustica, utilizando solução de hidróxido de sódio (NaOH), por exemplo, para remoção de gases ácidos. O processo é realizado por contato contracorrente com o gás a ser tratado em uma coluna de pratos ou bandejas, podendo, inclusive, ser utilizado mais de um estágio, aumentando a eficiência do processo como discutido na publicação da GAS PROCESSORS & SUPPLIERS ASSOCIATION (GPSA) (2004).

Outras tecnologias utilizadas são processos baseados em solventes físicos, cuja aplicação é adequada quando a corrente a ser tratada possui alto teor de gases ácidos, dentre outras ocasiões. Este processo pode proporcionar uma remoção seletiva de H_2S e a demanda energética para sua regeneração geralmente é inferior

àquela necessária às aminas, pois as ligações das moléculas de gás com o solvente são mais fracas, exigindo menores temperaturas tornando-os atrativos economicamente. Em certos casos os processos de absorção física são capazes de, simultaneamente, desidratar e adoçar o gás. Uma vantagem adicional é a baixa corrosividade dos solventes, permitindo o uso de aço carbono para a fabricação dos equipamentos. A obra referenciada da GPSA lista inúmeros processos utilizando solventes físicos distintos (*Selexol®*, *Rectisol®*, *Purisol®*, dentre outros) e suas peculiaridades, as quais fogem do objetivo deste texto (GPSA, 2004). Um processo típico de tratamento de GN via absorção física é ilustrado pela Figura 2.19.

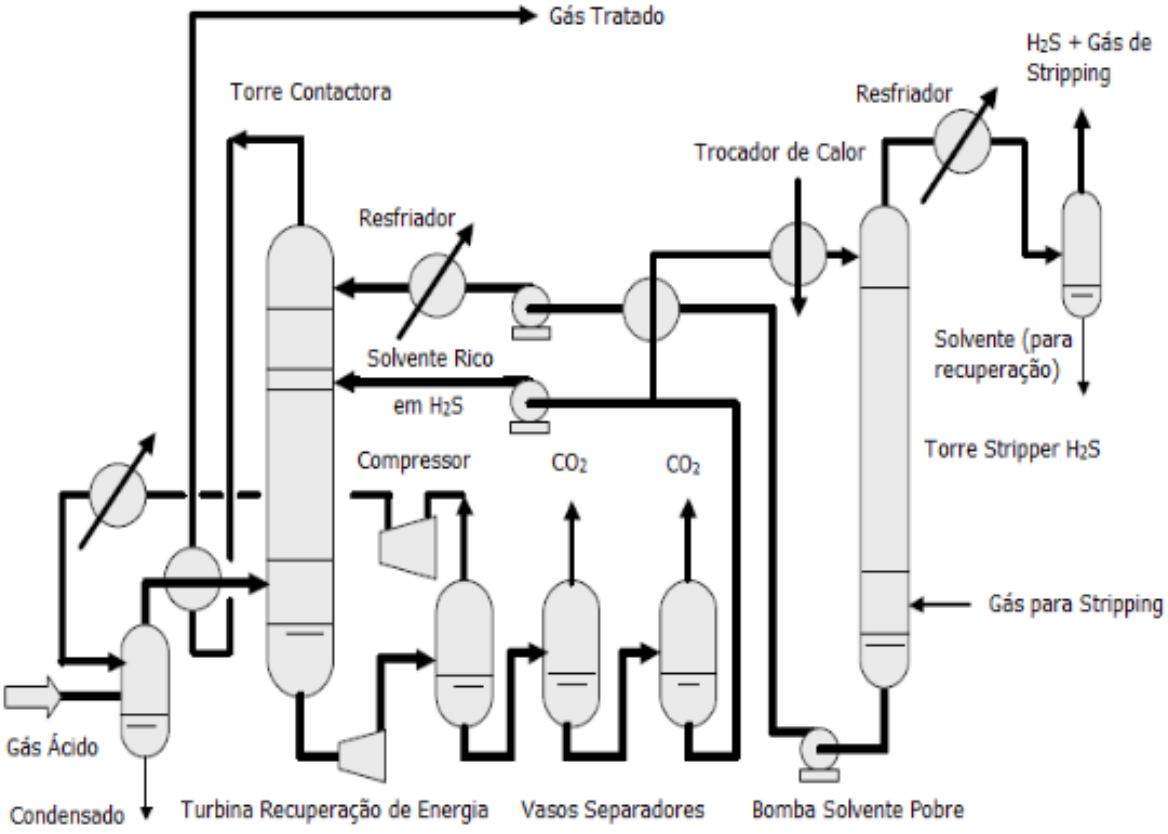


Figura 2.19: Fluxograma típico da unidade de remoção de CO_2 e H_2S utilizando solventes físicos. Fonte: Gas Processors & Suppliers Association, 2004 (adaptado).

A GPSA (2004) lista inúmeras outras tecnologias de remoção de contaminantes ácidos do gás natural, as quais fogem do objetivo deste texto.

No trabalho de Barbosa (2010) é apresentada um gráfico que sumariza os processos previamente discutidos, auxiliando na escolha do processo ideal a ser empregado, conhecendo-se o teor de contaminantes na carga e teor esperado na corrente de gás tratado, conforme necessidade e/ou especificação A Figura 2.20 apresenta uma adaptação deste gráfico.

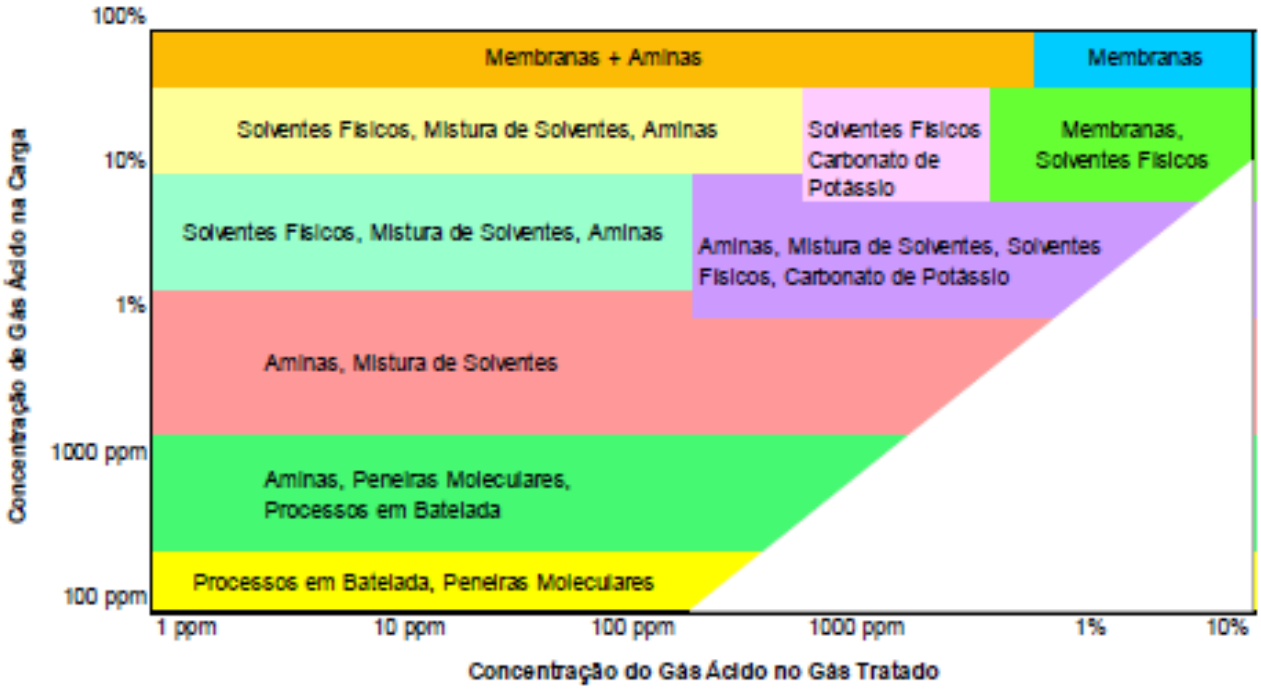


Figura 2.20: Guia de seleção de processos de adoçamento.
Fonte: Adaptado de (BARBOSA, 2010).

2.3 Modelagem Matemática de Contactora Gás-Líquido de Membranas para Separação de Gases

Hoje em dia, já é de conhecimento da engenharia que a operação unitária conhecida como Contactoras Gás-Líquido de Membrana (GLMC) oferece várias vantagens sobre dispositivos de separação de CO_2 tidos como convencionais até alguns anos atrás. Essas vantagens fomentam a pesquisa e desenvolvimento desta nova operação de separação GLMC, o que passa pelo melhor entendimento dos mecanismos atuantes no processo e, consequentemente a modelagem matemática de tais fenômenos. Atualmente existem várias propostas de modelos matemáticos para modelagem da taxa de transferência de massa em GLMC visando à separação de gases (e.g. remoção de CO_2) e muitos trabalhos vêm sendo desenvolvidos nesse contexto.

De acordo com a pesquisa publicada por MANSOURIZADEH e ISMAIL (2009), em 1975, Esato e Eisman foram os primeiros a empregar uma membrana microporosa como um dispositivo de contato gás-líquido, utilizando as membranas hidrofóbicas PFTE da Gore-Tex para oxigenação do sangue (ESATO e EISMAN, 1975). Porém, foi na década seguinte que os primeiros estudos para desenvolver a tecnologia GLMC aplicada na remoção de CO_2 de correntes gasosas começaram.

No ano de 1985 o trabalho de Qi e Cussler mostrou o uso de contactoras de fibras-ocas – Hollow-Fiber GLMC – para a captura de CO_2. O trabalho apresentava módulos GLMC de membrana microporosa de polipropileno, funcionando em operação seca e utilizando uma solução aquosa de NaOH como solvente (QI e CUSSLER, 1985).

Oito anos mais tarde, dois outros trabalhos viriam a se destacar no assunto. Karoor e Sirka (1993) foram publicaram um estudo focado na absorção gasosa conduzida em módulos GLMC de membranas fibras-ocas (SOUZA, 2007). Os autores apresentaram um estudo sobre absorção gás-líquido em um contactor de membranas microporosas hidrofóbicas em configuração paralela. Os autores analisam sistemas de absorção de CO_2 e SO_2 (puros e em mistura com N_2 e ar) em água. Também em 1993, Kreulen *et al*, publicaram um estudo, pela primeira vez está

explicitada a analogia relacionada a transferência de massa em contactores de membranas de fibras-ocas para absorção gasosa e os fenômenos de transferência de calor, contribuindo para futuros estudos na área (KREULEN, SMOLDERS, *et al.*, 1993).

Em 1997, foi apresentado o trabalho elaborado Al-saffar *et al* demonstrou que misturas gasosas podem ser separadas em GLMC tanto de membranas porosas quanto de membranas não porosas. Os autores comparam um módulo GLMC de membranas microporosas e um módulo GLMC de membranas não porosas (AL-SAFFAR, OZTURK e HUGHES, 1997). Em 1999, Gabelman e Hwang editaram um estudo geral sobre contactoras de membranas de fibras-ocas, apresentando suas principais vantagens e desvantagens, definindo suas principais características e discriminando os modos de proceder com as membranas. Por fim, discutiram ainda suas aplicações nos processos de separação incluindo a absorção química de gases ácidos (GABELMAN e HWANG, 1999).

Mavroudi *et al* (2003) apresentaram um trabalho, com o objetivo de avaliar o desempenho de um módulo comercial GLMC para remoção de CO_2. Foram realizados experimentos de absorção, utilizando a água e a solução aquosa de DEA como solventes. Nesse trabalho um novo modelo teórico, considerando membranas parcialmente molhadas, foi elaborado e o ajuste com os resultados experimentais se tornou mais satisfatório. A partir do modelo proposto, o fluxo de transferência de massa na GLMC seria determinado por etapas consecutivas através da quebra de resistências em 3 fases: na película gasosa, através da membrana e na película líquida (Figura 2.21).

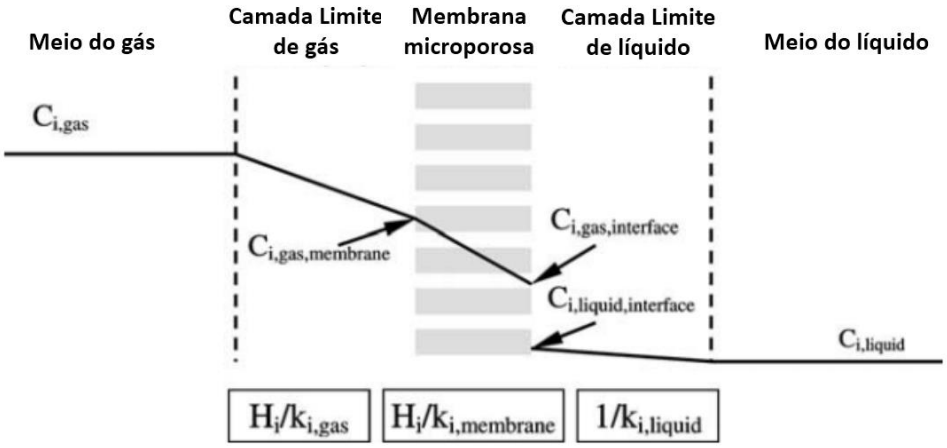


Figura 2.21: Resistências dominantes à transferência de massa numa membrana contactora. Fonte: Adaptado de (MAVROUDI, KALDIS e SAKELLAROPOULOS, 2003).

O modelo propôs que a resistência global à transferência poderia ser expressa pela Eq. (2.7) mostrada na sequência, onde o coeficiente global de transferência poderia ser calculado experimentalmente pela Eq. (2.8) abaixo.

$$\frac{1}{K_{\text{overall}}} = \frac{H_i}{k_{i,\text{gas}}} + \frac{H_i}{k_{i,\text{membrane}}} + \frac{1}{Ek_{i,\text{liquid}}} \quad \textbf{(2.7)}$$

Onde,

$K_{i,gas}$: é o coeficiente de transferência na camada limite de gás (cm/s);

$K_{i,membrane}$: é o coeficiente de transferência na membrana (cm/s);

$K_{i,liquid}$: é o coeficiente de transferência na camada limite de líquido (cm/s);

H_i: é a constante adimensional de Henry;

$E_{ki,liquid}$: fator de intensificação devido à reação química

$$K_{\text{overall}} = \frac{Q_1 c_{il}^{\text{out}}}{A_m(\Delta C)_{lm}} \quad \textbf{(2.8)}$$

Onde,

Q_1: é fluxo de líquido (cm^3/s);

c_{il}^{out}: é a concentração de CO_2 na fronteira da fase líquida com a membrana (mol/cm^3);

$(\Delta C)_{lm}$: é a média logarítmica da força motriz gerada pela diferença entre as concentrações mostrada na Eq. (2.9).

$$(\Delta C)_{\mathrm{lm}} = \frac{(c_{il}^{\mathrm{in}*} - c_{il}^{\mathrm{out}}) - (c_{il}^{\mathrm{out}*})}{\ln\left[\dfrac{(c_{il}^{\mathrm{in}*} - c_{il}^{\mathrm{out}})}{c_{il}^{\mathrm{out}*}}\right]} \quad \textbf{(2.9)}$$

Os coeficientes indicados com "*" são as concentrações hipotéticas de CO_2 na fase líquida em que correspondem ao equilíbrio com o CO_2 presente na fase gasosa, que podem ser expressos pela versão da Lei de Henry na Eq. (2.10).

$$c_{il}^{*} = H_i c_{ig} \quad \textbf{(2.10)}$$

Para o coeficiente de transferência de massa global em função da vazão de líquido, os resultados mostraram que, para baixas vazões de líquido, o sistema torna-se saturado com CO_2, reduzindo a taxa de transferência de massa. Por outro lado, maiores fluxos foram obtidos com maiores vazões de líquido.

Em 2003, no trabalho de Yeon *et al*, foi desenvolvido um módulo GLMC de membranas fibras-ocas de PVDF, em escala piloto, foi desenvolvido e aplicado em processos híbridos de recuperação de CO_2. O processo elaborado por eles apontou uma eficiência maior do que a observada em processos convencionais de colunas de absorção, obtendo uma remoção 2,7 vezes mais alta (YEON, SEA, *et al.*, 2003).

Em 2005, Li e Chen proporcionam uma revisão dos aspectos fundamentais da absorção de CO_2 em GLMC de fibras-ocas, apresentando uma seleção de estudos recolhidos da literatura que tratam do assunto, resumindo-os e esclarecendo os principais fatores e critérios da tecnologia adotada em cada um dos estudos. Discutem, também, os pontos fundamentais dos processos de remoção do CO_2 e apresentam sugestões para um melhor desempenho de GLMC (LI e CHEN, 2005).

Em 2006 Ren *et al* desenvolveram GLMC de fibras-ocas de PVDF para remoção de CO_2. As membranas foram dopadas com várias soluções em condições diferentes de taxa de cisalhamento, com a finalidade de se compreender melhor as influências das características reológicas das soluções na estrutura e desempenho do sistema na absorção de CO_2 (REN, WANG, *et al.*, 2006).

No trabalho de Medeiros *et al* (2013) foi apresentada uma modelagem completa cuja abordagem teve foco em equipamentos GLMC de fibras-ocas para remoção de CO_2 de correntes de alta pressão de GN ricos em CO_2. A modelagem é coposta por:

(i) Robusto modelo de equilíbrio na fase aquosa (gás ácido, água, amina AGWA), baseado na Teoria Química, usando a formação de formação de niônicos e reações químicas de equilíbrio, capazes de reproduzir a absorção e de desabsorção de CO_2 e H_2S em soluções aquosas de alcoaminas;

(ii) Dois *solvers* numéricos que são apropriados para problemas envolvendo equilíbrio reativo em meios AGWA a altas pressões usando especificações de temperatura e fluxo de entalpia;

(iii) modelo matemático GLMC assumindo fluxos concorrentes de corrente bifásica de solvente em meio aquoso e corrente de gasosa, e o cálculo do fluxo de material entre as correntes calculado através de balanços de massa, energia e momento em ambas correntes, permitindo transferência interfacial de massa e calor, com todas as propriedades de todas as fases envolvidas calculadas rigorosamente através de equações de estado como PR e SRK.

O trabalho apresentado por Cunha *et al* (2018) foi realizada uma abordagem simplificada da complexa modelagem apresentada por Medeiros *et al* em 2013. É proposta uma modelagem matemática para GLMC para remoção de CO_2 de GN em alta pressão na qual a força matriz para transferência de CO_2 é dada pela média logarítmica da diferença da fugacidade desse componente nas fases líquida e gasosa conforme pode ser observado na Eq. (2.11) que descreve a fórmula geral para o cálculo da taxa de transferência de CO_2 através da membrana. A Figura 2.22 mostrada na sequência ilustra o fluxograma utilizado pelos autores para a realização das simulações com o modelo.

$$N_{CO2} = \Pi_{CO2}.A.\left\{\frac{(\hat{f}_{CO2}^{G,\,IN} - \hat{f}_{CO2}^{L,\,OUT}) - (\hat{f}_{CO2}^{G,\,OUT} - \hat{f}_{CO2}^{L,\,IN})}{\ln(\hat{f}_{CO2}^{G,\,IN} - \hat{f}_{CO2}^{L,\,OUT}) - \ln(\hat{f}_{CO2}^{G,\,OUT} - \hat{f}_{CO2}^{L,\,IN})}\right\} \qquad \textbf{(2.11)}$$

Onde,

A: Área de transferência de massa (m^2);

Π_{CO2}: Coeficiente de transferência de CO_2 ($mol/s.bar.m^2$);

N_{CO2}: Taxa de transferência de CO2 (mol/s).

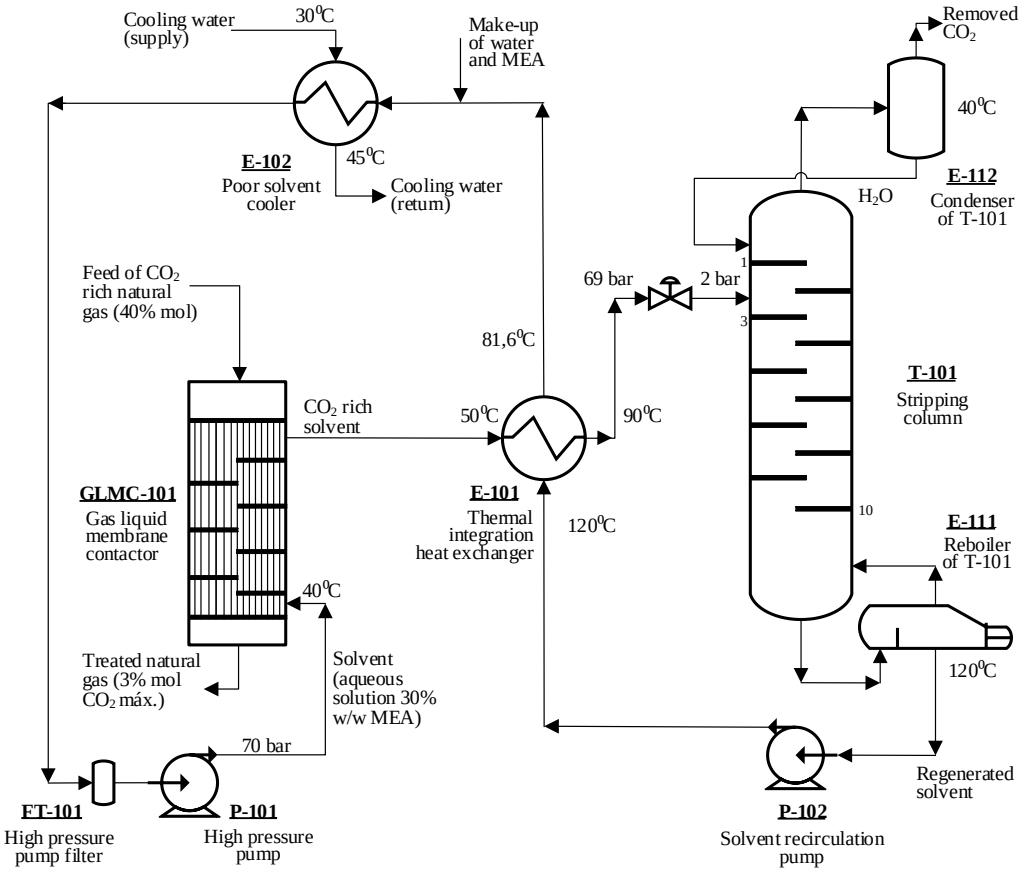


Figura 2.22: Process Flow Diagram: CO_2 Separation Section with GLMC
Fonte: (CUNHA, MEDEIROS e ARAÚJO, 2018).

As simulações realizadas pelos autores indicaram que unidades GLMC de remoção de CO_2 são capazes de retirar até 92% do CO_2 presente em cargas GN em alta pressão (CUNHA, MEDEIROS e ARAÚJO, 2018).

CAPÍTULO 3

3 METODOLOGIA

Este capítulo é destinado à apresentação a metodologia utilizada para a implementação da modelagem utilizada para instalação da operação unitária Contactora Gás-Líquido de Membranas (GLMC) no HYSYS 8.8. A descrição inicia-se pelas premissas e simplificações adotadas e define a base para o correto entendimento dos resultados proporcionados pelo novo modelo e para o entendimento de suas limitações. Também é apresentado o passo a passo do processo de criação da Operação Unitária de Usuário.

3.1 MODELAGEM DE CONTACTORA GÁS-LÍQUIDO DE MEMBRANA

3.1.1 Premissas Gerais

A Figura 3.1 abaixo mostra o arranjo entre as correntes materiais consideradas e o equipamento GLMC a ser modelado.

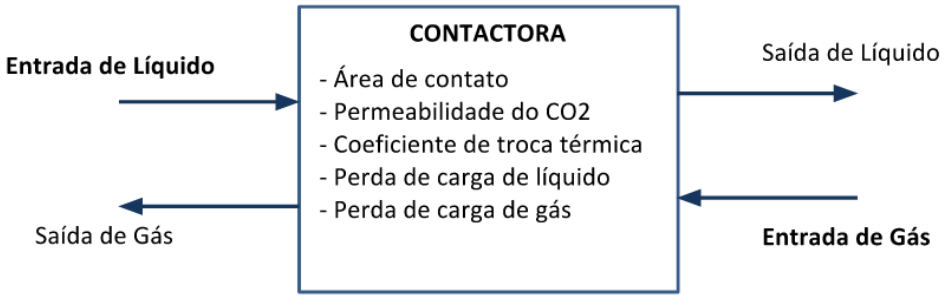


Figura 3.1: Esquema da simulação GLMC
Fonte: Elaboração própria

As seguintes premissas gerais foram consideradas na elaboração do modelo GLMC e realização das simulações:

- Estado Estacionário;
- Configuração contracorrente;
- Somente o CO_2 é transportado no fluxo trans-membrana;

- O valor do coeficiente global de transferência de massa – aqui denominado, embora não apropriadamente, permeância apenas por conveniência para manter a analogia com MP – trans-membrana do CO_2 é conhecido e constante;
- A pressão das correntes de saída é calculada através dos valores de perda de carga pré-estabelecidos;
- Equipamento termicamente isolado, isto é, não é considerada troca de calor dos fluidos no interior do equipamento com o ambiente.

3.1.2 Modelagem Matemática da Contactora Gás-Líquido com Membrana

A modelagem utilizada para elaboração da extensão HYSYS de operação unitária (UO) personalizada GLMC para separação do CO_2 do gás natural trata-se de uma analogia ao modelo classicamente utilizado para transferência de calor. O modelo utilizado trata-se de uma abordagem simplificada de modelagem proposta por de Medeiros *et al* em 2013 e explorada no trabalho publicado por CUNHA *et al* em 2018 e tem como principal fundamento a premissa de que a taxa de transporte do CO_2 da corrente gasosa para a corrente líquida tem como principal força motriz a diferença de fugacidade desse componente nas correntes que compõem o sistema, sendo dependente também de características do equipamento, área de contato (A), e da afinidade do CO_2 com os outros componentes envolvidos no processo, esta última representada pela "permeância" (fictícia) do CO_2. Essas dependências estão consideradas através da Eq. (3.1) para o fluxo trans-membrana de CO_2 mostrada abaixo (CUNHA, MEDEIROS e ARAÚJO, 2018). Os valores das composições e das propriedades das correntes de saída são calculados numericamente através de cálculo iterativo usando o método de Newton-Raphson (MNR), conforme detalhamento apresentado no Capítulo 4.

$$N_{CO2} = J_{CO2}.\mathrm{A}.\frac{\left(f_{CO_2}^{VS} - f_{CO_2}^{LE}\right) - \left(f_{CO_2}^{VE} - f_{CO_2}^{LS}\right)}{\ln\left(\frac{f_{CO_2}^{VS} - f_{CO_2}^{LE}}{f_{CO_2}^{VE} - f_{CO_2}^{LS}}\right)} \qquad \textbf{(3.1)}$$

As fugacidades do CO_2 nas correntes na GLMC – gás e líquido – são obtidas pelo produto da pressão (P), fração molar (y) do CO_2 e coeficiente de fugacidade do componente (φ) da respectiva corrente como na Eq. (3.2).

$$f_{CO2}^{i} = P^{i} \,.\, y_{CO2}^{i} . \varphi_{CO2}^{i} \quad \textbf{(3.2)}$$

As vazões molares de CO_2 nas correntes de saída GLMC são calculadas diretamente através do valor das vazões das correntes de entrada correspondentes, somada (corrente líquida) ou reduzida (corrente gasosa) da taxa trans-membrana de CO_2 transportado de uma corrente para outra nas Eqs. (3.3) e (3.4).

$$N_{CO2}^{VS} = N_{CO2}^{VE} - N_{CO2} \quad \textbf{(3.3)}$$

$$N_{CO2}^{LS} = N_{CO2}^{LE} + N_{CO2} \quad \textbf{(3.4)}$$

A vazão global das correntes de saída leva em conta os demais componentes das correntes de entrada correspondentes nas Eqs. (3.5) e (3.6), enquanto as composições das correntes de saída da GLMC são calculadas pelas Eqs. (3.7), (3.8), (3.9) e (3.10).

$$N^{VS} = \sum_i \left(N^{VE} . y_i^{VE}\right) + N_{CO2}^{VS}; \;\; \forall i \neq CO_2 \quad \textbf{(3.5)}$$

$$N^{LS} = \sum_i \left(N^{LE} . y_i^{VE}\right) + N_{CO2}^{LS} \;; \;\; \forall i \neq CO_2 \quad \textbf{(3.6)}$$

$$y_i^{LS} = \frac{N^{LE} . y_i^{LE}}{N^{LS}}; \; \forall i \neq CO_2 \quad \textbf{(3.7)}$$

$$y_i^{VS} = \frac{N^{VE} . y_i^{VE}}{N^{VS}}; \; \forall i \neq CO_2 \quad \textbf{(3.8)}$$

$$y_{CO2}^{LS} = \frac{N_{CO2}^{LS}}{N^{LS}} \quad \textbf{(3.9)}$$

$$y_{CO2}^{VS} = \frac{N_{CO2}^{VS}}{N^{VS}} \quad \textbf{(3.10)}$$

As equações que governam o balanço global de energia do sistema são representadas pelas Eqs. (3.11) e (3.12). A entalpia total das correntes de saída leva

em conta a taxa de energia trocada entre fases, sendo calculada pela taxa de energia massicamente transportada trans-membrana (E) na Eq. (3.13) e pela troca térmica direta (Q) promovida pelo contato entre as fases na Eq. (3.14).

$$N^{LS}.H^{LS} = N^{LE}.H^{LE} + E + Q \quad \textbf{(3.11)}$$

$$N^{VS}.H^{VS} = N^{VE}.H^{VE} - E - Q \quad \textbf{(3.12)}$$

$$\mathrm{E} = N_{CO2}.H_{CO2}^{VE} \quad \textbf{(3.13)}$$

$$Q = \mathrm{U.A.}\frac{\left(T^{VS}-T^{LE}\right)-\left(T^{VE}-T^{LS}\right)}{\ln\left(\frac{T^{VS}-T^{LE}}{f^{VE}-f^{LS}}\right)} \quad \textbf{(3.14)}$$

As pressões das correntes de saída são calculadas de forma direta através dos valores de perda de carga estipulados empiricamente e previamente pelas Eqs. (3.15) e (3.16); i.e., não há modelagem até o momento de balanço de *momentum* para as fases na GLMC, embora isto seja um desenvolvimento a ser implementado futuramente.

$$P^{VS} = P^{VE} - \Delta P^{V} \quad \textbf{(3.15)}$$

$$P^{LS} = P^{LE} - \Delta P^{L} \quad \textbf{(3.16)}$$

As equações de Balanço de Energia completas são mostradas nas Eqs. (3.17) e (3.18) abaixo, onde F_1 e F_2, representam os resíduos (i.e. algo que se quer zerar) dos balançoa de energia das correntes de líquido e de vapor, respectivamente.

$$F_1\left(T^{VS},T^{LS}\right) = N^{LS}.H^{LS} - N^{LE}.H^{LE} - N_{CO2}.H_{CO2}^{VE} - \mathrm{U.A.}\frac{\left(T^{VS}-T^{LE}\right)-\left(T^{VE}-T^{LS}\right)}{\ln\left(\frac{T^{VS}-T^{LE}}{f^{VE}-f^{LS}}\right)} \quad \textbf{(3.17)}$$

$$F_2\left(T^{VS},T^{LS}\right) = N^{VS}.H^{VS} - N^{VE}.H^{VE} + N_{CO2}.H_{CO2}^{VE} + \mathrm{U.A.}\frac{\left(T^{VS}-T^{LE}\right)-\left(T^{VE}-T^{LS}\right)}{\ln\left(\frac{T^{VS}-T^{LE}}{f^{VE}-f^{LS}}\right)} \quad \textbf{(3.18)}$$

Para que as equações acima sejam consistentes com as premissas consideradas, os valores das temperaturas do vapor e do líquido na saída, T^{VS} e T^{LS}, respectivamente, devem ser tal que os resíduos respectivos resultem em zero, isto é, $F_1=F_2=0$. Matematicamente esses resultados foram obtidos através de um processo

iterativo utilizando o método de Newton-Raphson (MNR), conforme mostrado na Eq. (3.19) abaixo.

$$\begin{bmatrix} T^{VS} \\ T^{LS} \end{bmatrix}_{n+1} = \begin{bmatrix} T^{VS} \\ T^{LS} \end{bmatrix}_{n} - \boldsymbol{J}^{-1}.\begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \end{bmatrix}_{n} \tag{3.19}$$

Para a realização do cálculo iterativo MNR para as temperaturas, são necessários os cálculos da matriz jacobiana (J), mostrada na Eq. (3.20), e dos resíduos F_1 e F_2 em função das temperaturas de saída. As fórmulas numéricas de diferenças finitas utilizadas para o cálculo de cada uma das derivadas parciais na Eq. (3.20) são mostradas nas Eqs. (3.21) a (3.24). A inversa da matriz jacobiana (J^1) é calculada a partir da fórmula básica para inversão de matriz 2x2, a qual é demonstrada de forma genérica na Eq. (3.25).

$$\boldsymbol{J} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial T^{VS}} & \frac{\partial F_1}{\partial T^{LS}} \\ \frac{\partial F_2}{\partial T^{VS}} & \frac{\partial F_2}{\partial T^{LS}} \end{bmatrix} \tag{3.20}$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial T^{VS}} = \frac{F_1\left(T^{VS}+\frac{\Delta T}{2},\ T^{LS}\right)-F_1\left(T^{VS}-\frac{\Delta T}{2},\ T^{LS}\right)}{\Delta T} \tag{3.21}$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial T^{LS}} = \frac{F_1\left(T^{VS},\ T^{LS}+\frac{\Delta T}{2}\right)-F_1\left(T^{VS},\ T^{LS}-\frac{\Delta T}{2}\right)}{\Delta T} \tag{3.22}$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial T^{VS}} = \frac{F_2\left(T^{VS}+\frac{\Delta T}{2},\ T^{LS}\right)-F_2\left(T^{VS}-\frac{\Delta T}{2},\ T^{LS}\right)}{\Delta T} \tag{3.23}$$

$$\frac{\partial F_2}{\partial T^{LS}} = \frac{F_2\left(T^{VS},\ T^{LS}+\frac{\Delta T}{2}\right)-F_2\left(T^{VS},\ T^{LS}-\frac{\Delta T}{2}\right)}{\Delta T} \tag{3.24}$$

$$M = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \Rightarrow M^{-1} = \begin{bmatrix} {}^{D}/_{(AD-BC)} & {}^{-B}/_{(AD-BC)} \\ {}^{-C}/_{(AD-BC)} & {}^{A}/_{(AD-BC)} \end{bmatrix} \quad \textbf{(3.25)}$$

3.1.3 Modelo Termodinâmico

O pacote HYSYS de modelagem termodinâmica utilizado para a realização das simulações foi o "*Acid-Gas Package*". O modelo termodinâmico "*Acid-Gas Package*" é uma funcionalidade integral do HYSYS disponível a partir da versão 8.3. Ele foi elaborado para ser utilizado nas simulações que envolvam a remoção de CO_2 (dióxido de carbono), H_2S (ácido sulfídrico), e outros compostos de enxofre. Esse pacote de propriedades fornece uma abordagem termodinâmica baseada no modelo NRTL de eletrólitos considerando internamente todos os aspectos necessários para equilíbrio da fase aquosa através de rigorosa modelagem da cinética de reações envolvidas no processo.

No modelo do pacote disponível a partir da versão 8.6 a funcionalidade passou a ser beseada no "*Perturbed Chain Statistical Association Fluid Theory (PC-SAFT) Equation Of State*", que permite a modelagem da substância *Dimethyl Ether of Polyethylene Glycol* (DEPG) que é um dos principais constituintes dos solventes utilizados industrialmente nas atividades de adoçamento de gases.

A tecnologia de modelagem da interação química e física do solvente com gases ácidos internamente é separada em dois outros modelos. As propriedades termodinâmicas da fase aquosa formada pela mistura da água com o solvente são calculadas a partir de um modelo baseado no "*Electrolyte Non-Random Two-Liquid (Electrolyte NRTL)*" descrito no trabalho de Song e Chen (2009), enquanto a fase vapor tem suas propriedades calculadas a partir da utilização da Equação de Estado de Peng-Robinson. O modelo da fase líquida inclui os parâmetros de interação baseado nos dados de equilíbrio líquido vapor e calor de absorção para um grande número de solventes, incluindo os mais comumente utilizados na indústria, tais como: Metildietanolamina (MDEA), monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA),

piperazina (PZ), PZ+MDEA, diglicolamina (DGA), diisopropanolamina (DIPA), Sulfolane-DIPA, Sulfolane-MDEA, and Trietanolamina (TEA) (ZHANG, 2011).

3.1.4 Recursos de cálculos utilizados

Para o cálculo dos valores de fugacidade do CO_2 nas correntes de entrada e saída de líquido foi necessária à realização de uma manobra termodinâmica. Essa manobra consistiu na realização de um Flash utilizando temperatura igual a temperatura da linha, e fração vaporizada igual a zero (i.e. equivalente a um cálculo de ponto de bolha). Desta forma, é possível a geração de uma fase vapor para captura do valor de fugacidade do CO_2. Essa abordagem se baseia no fato de que as propriedades do líquido pouco sofrem alteração mediante a alteração da pressão. Assim, o valor de fugacidade do CO_2 obtido para a pressão do ponto de bolha é praticamente a mesma da pressão real, desde que mantida a temperatura constante.

3.1.5 Parâmetros de definição do Modelo

Os parâmetros de definição do equipamento modelado são mostrados abaixo.

- **A**: Área de contato [m^2];
- **J_{CO2}**: "Permeância" do CO_2 na membrana [kmol/m^2.bar];
- **U**: Coeficiente Global de Troca Térmica [kJ/m^2.°C];
- **dP_L**: Perda de carga da corrente líquida [bar];
- **dP_V**: Perda de carga da corrente gasosa [bar].

3.1.6 Algoritmos de resolução

3.1.6.1 Algoritmo Sem *Loop* interno para temperaturas

Conforme citado anteriormente, foram utilizados 2 (dois) diferentes algoritmos para a modelagem da Operação Unitária GLMC. Para ambos os algoritmos foi utilizado MNR para cálculo do processo iterativo. Na sequência encontra-se descrito o algoritmo de cálculo sem *loop* interno para cálculo das temperaturas das correntes de saída.

- **Dados de entrada**:

  Corrente de entrada de gás: $P^{VE}, T^{VE}, y^{VE}, N^{VE}$

  Corrente de entrada de líquido: $P^{LE}, T^{LE}, y^{LE}, N^{LE}$

  Parâmetros da CONTACTORA: $J_{CO2}, A\ \ , U\ \ , \Delta P^{V}, \Delta P^{L}$

- **Estimativa inicial:**

  Valores numéricos de: N_{CO2}, T^{LS} e T^{VS}

- **Critério de convergência:**

  Valor absoluto da diferença da taxa de captura de CO_2 entre a iteração atual e a iteração anterior ser menor que 1E-04.

- **1ª etapa – Cálculo das vazões e pressões das correntes de saída e suas respectivas composições**

  Resolução das Eqs. (3.3) a (3.10), (3.15) e (3.16)

  Variáveis calculadas: $y^{VS}, y^{LS}, N^{VS}, N^{LS}, P^{VS}, P^{LS}$

- **2ª etapa – Cálculo das entalpias das correntes de saída**

  Resolução das Eqs. (3.11) a (3.14)

  Variáveis calculadas: H^{VS} e H^{LS}

- **3ª etapa – Cálculo das temperaturas e fugacidades dos componentes das correntes de saída**

  Cálculo interno das temperaturas pelo HYSYS: Método *HPFlash*

  Resgate das fugacidades de CO_2 calculadas pelo HYSYS: *FugacitiesValue*

  Variáveis calculadas: $T^{VS}, T^{LS}, f_{CO2}^{VS}\ e\ f_{CO2}^{LS}$

- **4ª etapa – Cálculo da taxa de captura CO_2**

  Resolução da Eq. (3.1)

  Variáveis calculadas: N_{CO2}

- **5ª etapa – Cálculo do valor de N_{CO2} da próxima iteração**

  Cálculo de N_{CO2} via MNR

  Variáveis calculadas: N_{CO2}

- **6ª etapa – Verificação da convergência**

  Verificação do valor absoluto da diferença entre o valor de N_{CO2} recém calculado e o valor respectivo no início do passo.

  Se for menor que o valor de tolerância definido, o cálculo é encerrado.

  Senão, retorna à 1ª etapa.

A Figura 3.2 mostra um fluxograma representativo do algoritmo descrito.

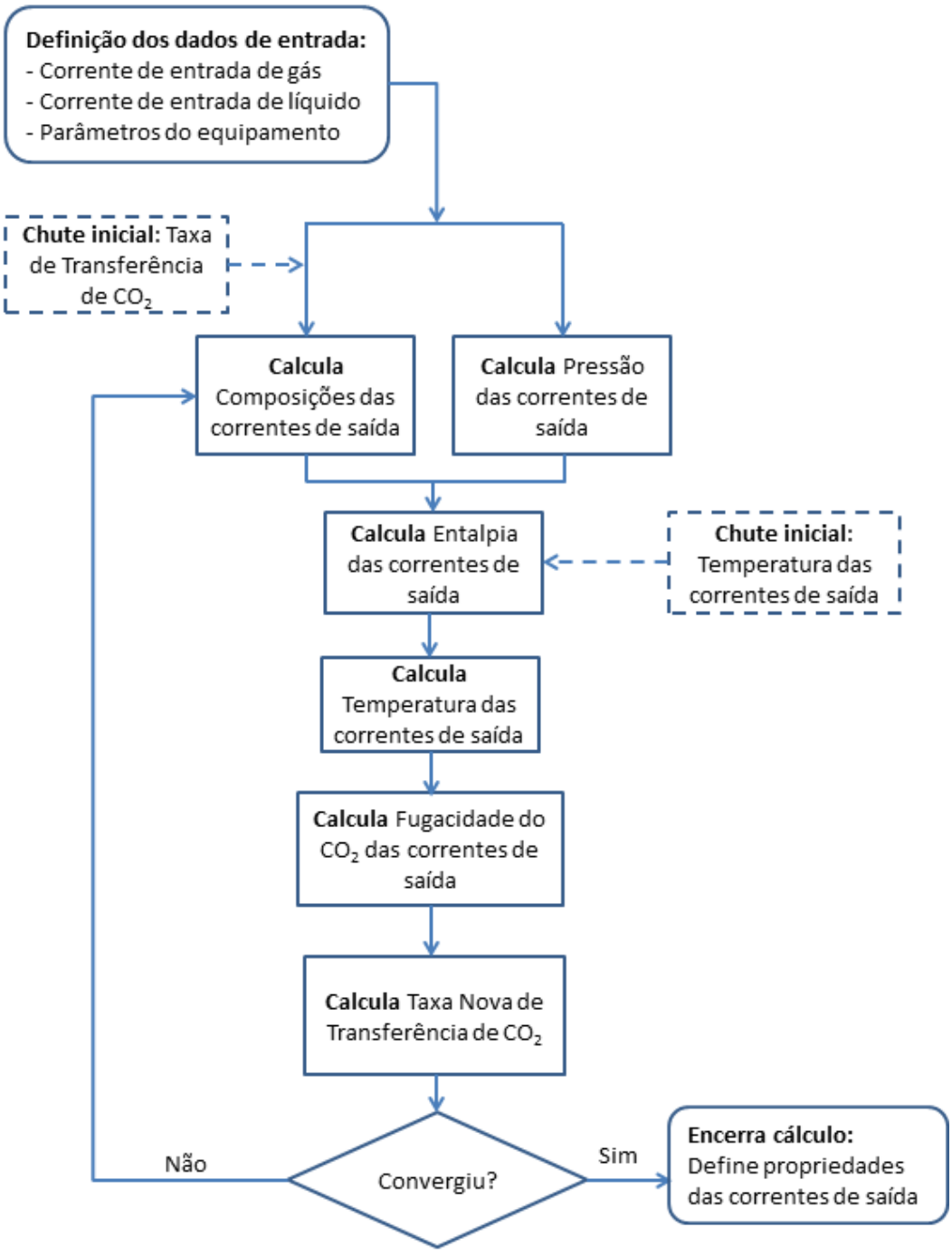


Figura 3.2: Fluxograma representativo do algoritmo "Sem *Loop* de T".
Fonte: Elaboração própria.

3.1.6.2 Algoritmo Com *Loop* interno para temperaturas de saída GLMC

Na sequência encontra-se descrito o algoritmo de cálculo com *loop* interno para cálculo das temperaturas das correntes de saída. Nesse algoritmo são utilizados dois *loops* MNR, sendo um externo para cálculo da taxa de transferência de CO_2 e um interno para cálculo das temperaturas das correntes de saída.

- **Dados de entrada:**

  Corrente de entrada de gás: $P^{VE}, T^{VE}, y^{VE}, N^{VE}$

  Corrente de entrada de líquido: $P^{LE}, T^{LE}, y^{LE}, N^{LE}$

  Parâmetros GLMC: J_{CO2}, A , U , ΔP^V, ΔP^L

- **Estimativa inicial:**

  Valor numérico de N_{CO2}

- **Critério de convergência:**

  Valor absoluto da diferença da taxa de captura de CO_2 entre a iteração atual e a iteração anterior ser menor que 1E-04.

- **1ª etapa – Cálculo das vazões e pressões das correntes de saída e suas respectivas composições**

  Resolução das Eqs. (3.3) a (3.10), (3.15) e (3.16).

  Variáveis calculadas: $y^{VS}, y^{LS}, N^{VS}, N^{LS}, P^{VS}, P^{LS}$

- **2ª etapa – Cálculo iterativo das temperaturas das correntes de saída**

  Cálculo do valor heurístico de $T^{VS} e\ T^{LS}$ (somente na primeira iteração)

  Resolução iterativa via MNR das Eqs. (3.17) e (3.18), usando-se as Eqs. (3.20) a (3.25) para os cálculos intermediários.

  Variáveis calculadas: T^{VS} e T^{LS}

- **3ª etapa – Cálculo das Entalpias e fugacidades dos componentes das correntes de saída**

  Resolução das Eqs. (3.11) e (3.12)

  Resgate interno de fugacidades de CO_2 calculadas pelo HYSYS: *FugacitiesValue*

  Variáveis calculadas: H^{VS}, H^{LS}, f_{CO2}^{VS} e f_{CO2}^{LS}

- **4ª etapa – Cálculo da taxa (trans-membrana) de captura de CO_2**

  Resolução da Eq. (3.1)

  Variáveis calculadas: N_{CO2}

- **5ª etapa – Cálculo do valor de N_{CO2} da próxima iteração**

  Cálculo de N_{CO2} via MNR

  Variáveis calculadas: N_{CO2}

- **6ª etapa – Verificação da convergência**

Verificação do valor absoluto da diferença entre N_{CO2} recém calculado e o valor respectivo no início do passo.

Se for menor que a tolerância definida, o cálculo é encerrado.

Senão, retorna à 1ª etapa.

A Figura 3.3 mostra um fluxograma representativo do algoritmo descrito.

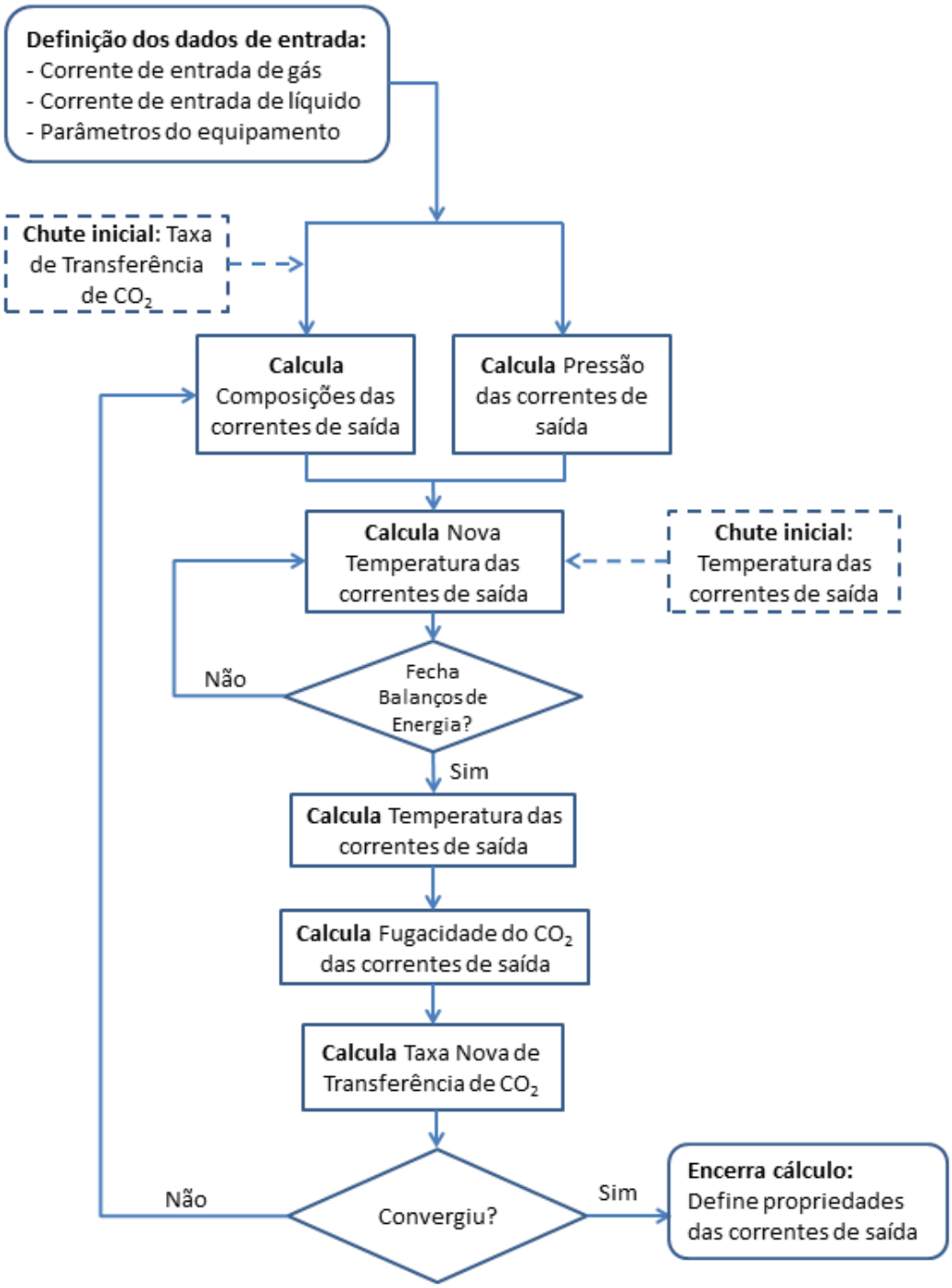


Figura 3.3: Fluxograma representativo do algoritmo "Com *Loop* de T".
Fonte: Elaboração própria.

3.2 *Software* utilizado

Para elaboração do estudo de caso GLMC foi utilizado o *software* HYSYS 8.8 de 2015. O Aspen HYSYS 8.8 é um *software* desenvolvido e administrado pela empresa americana AspenTech e seu uso é regulado através de obtenção de licença junto à empresa ou com algum de seus representantes. Para desenvolvimento da Operação Unitária GLMC personalizada foi utilizada a licença oficial do laboratório H2CIN da Escola de Química da UFRJ.

O HYSYS 8.8 contém duas diferentes formas para criação de modelos personalizados: *User Unit Operation* e *ACM Operation*. Essas duas formas de criação são descritas brevemente nos itens abaixo.

Na prática, essas duas diferentes opções de personalização só existem devido ao fato do HYSYS ter sido incoporado anos atrás ao pacote ASPEN. *User Unit Operation* é a forma original de personalização no HYSYS, enquanto *ACM Operation* é original do ASPEN.

3.2.1 User Unit Operation

O *User Unit Operation* ou Operação Unitária de Usuário é um utilitário específico HYSYS que permite a criação de operação unitárias personalizadas através de Desenvolvimento de código na linguagem Visual Basic®. Com isso, ele permite a criação de tipos de operações unitárias adicionais sem a complexidade envolvida na criação de uma Extensão de Operação Unitária (ASPENTECH, 2015).

Através de codificação apropriada este recurso permite ao usuário a integração dos casos criados no HYSYS com objetos de programas externos ao pacote Aspen Engenharia, podendo ser citados como exemplo os *softwares* MATLAB e a planilha eletrônica Microsoft Excel. No entanto, esse nível de sofisticação não é necessário para todas as operações de usuário. Tipos bastante específicos de Operações Unitárias podem ser criados de forma razoavelmente rápida para uso em situações ou locais específicos (ASPENTECH, 2015).

A criação de uma Operação Unitária de Usuário para um caso específico requer que seja seguido um procedimento um pouco diferente do procedimento seguido para a adição de Operações Unitárias padrão do HYSYS (ASPENTECH, 2015). Maiores detalhes sobre o procedimento de criação de uma Operação Unitária de Usuário são mostrados no item 3.3.

3.2.2 *Aspen Custom Modeler* (ACM)

O *Aspen Custom Modeler* (ACM) é um componente do pacote de programas de engenharia da Aspen projetado para atender de forma rápida a necessidade do processo de modelagem da indústria. Esse recurso permite que o usuário crie modelos de processo personalizados podendo aplicar modelos próprios de conhecimento específico e proprietário, através da utilização de uma linguagem de modelagem de processo de alto nível. Também pode ser utilizado para a descrição de propriedades específicas de uma operação unitária ou corrente através de equações desenvolvidas pelo próprio usuário ou da imensa lista de descrições disponíveis na literatura de engenharia (ASPENTECH, 2015).

Os modelos criados através do utilitário ACM podem ser exportados e utilizados em outras ferramentas do pacote de Engenharia da Aspen. Essa característica torna os modelos desenvolvidos bastante versáteis uma vez que não é dependente de um simulador. (ASPENTECH, 2015).

No Aspen HYSYS 8.8 os modelos ACM podem ser importados e configurados como uma Operação Unitária personalizada de usuário (*User Unit Operation*), sendo necessária uma licença de utilização específica para essa finalidade.

3.3 Criação do modelo personalizado '*User Operation*'

Esse item mostra um passo a passo para criação da Operação Unitária personalizada no simulador de processos HYSYS 8.8. O acesso ao ambiente de desenvolvimento do *User Unit Operation* é feito através de clique no primeiro botão

da barra de ferramentas padrão do HYSYS 8.8 na aba "Custom". Tal recurso está no HYSYS desde versões anteriores. A Figura 3.4 ilustra a barra de ferramentas do programa destacando o botão de acesso ao ambiente de criação no HYSYS 8.8.

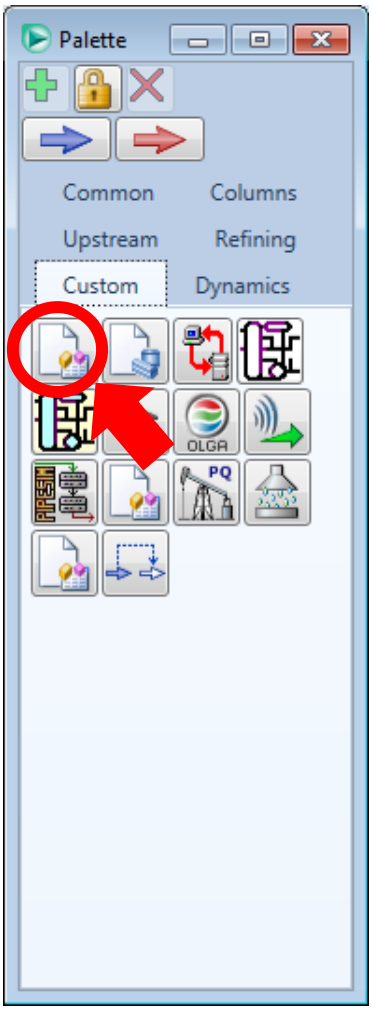


Figura 3.4: Barra de ferramentas do simulador HYSYS 8.8
Fonte: Elaboração própria.

Após clique no botão destacado na Figura 3.4 é necessário indicar um local no fluxograma para inserção do objeto que será criado.

O acesso à criação do objeto personalizado também pode ser feita através do acionamento do botão F12 do teclado. Nesse caso a janela mostrada na Figura 3.5 abaixo será mostrada. Seguindo a sequência de cliques indicada na figura, uma nova operação unitária de usuário será inserida automaticamente no fluxograma, nesse caso sem a necessidade de clique no mesmo para a definição de um local.

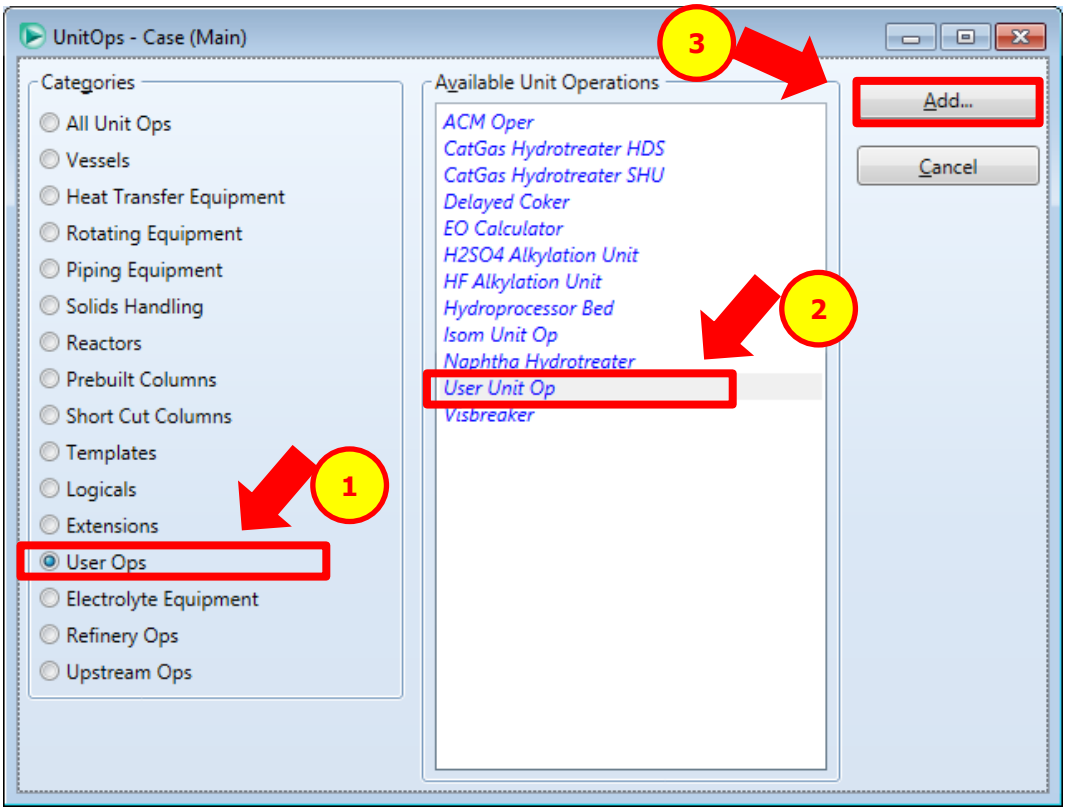


Figura 3.5: Janela de seleção da opção "User Unit Op".
Fonte: Elaboração própria.

Após a inserção do objeto no fluxograma, a janela mostrada na Figura 3.6 é exibida. Essa janela permite escolher pela inserção de uma operação unitária de usuário pré-existente ou pela criação de um novo tipo. A escolha pela opção de criação de um novo tipo é feita através de clique no botão "*Create Type*".

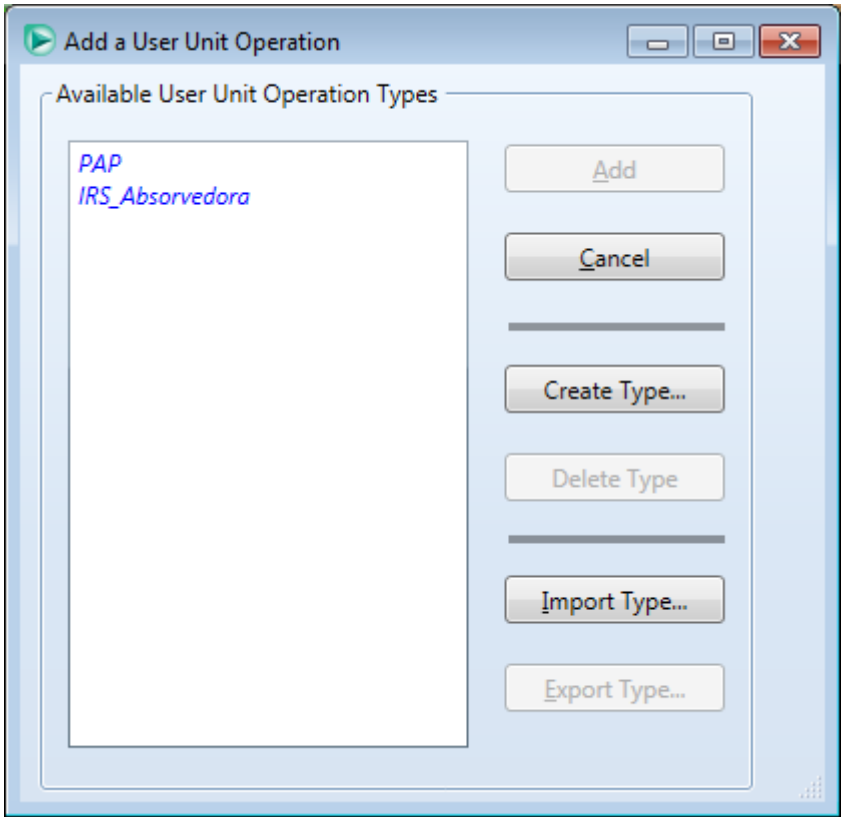


Figura 3.6: Janela de adição de operações unitárias personalizadas - Página inicial.
Fonte: Elaboração própria.

Após o clique é exibida a janela para definição do nome da operação unitária, conforme mostrado na Figura 3.7.

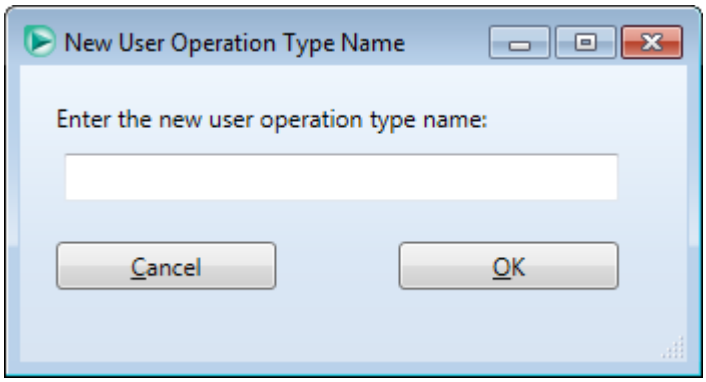


Figura 3.7: Janela de definição do nome da nova operação unitária.
Fonte: Elaboração própria.

Definido um nome, a janela de configuração da nova Operação Unitária será exibida, conforme a mostrada na Figura 3.8. É a partir dessa janela que todas as configurações e dados do equipamento são acessadas. Na aba "Design" estão os *links* para acesso às páginas de edição das configurações da nova operação. Já na aba "*Worksheet*" ficam disponíveis para visualização de forma consolidada os

principais dados de operação das correntes conectadas ao equipamento. Na página "*Connections*" podem ser configurados o nome desejado para a Operação e as conexões materiais e de energia, de entrada (*Feeds*) e de saída (*Products*) do equipamento.

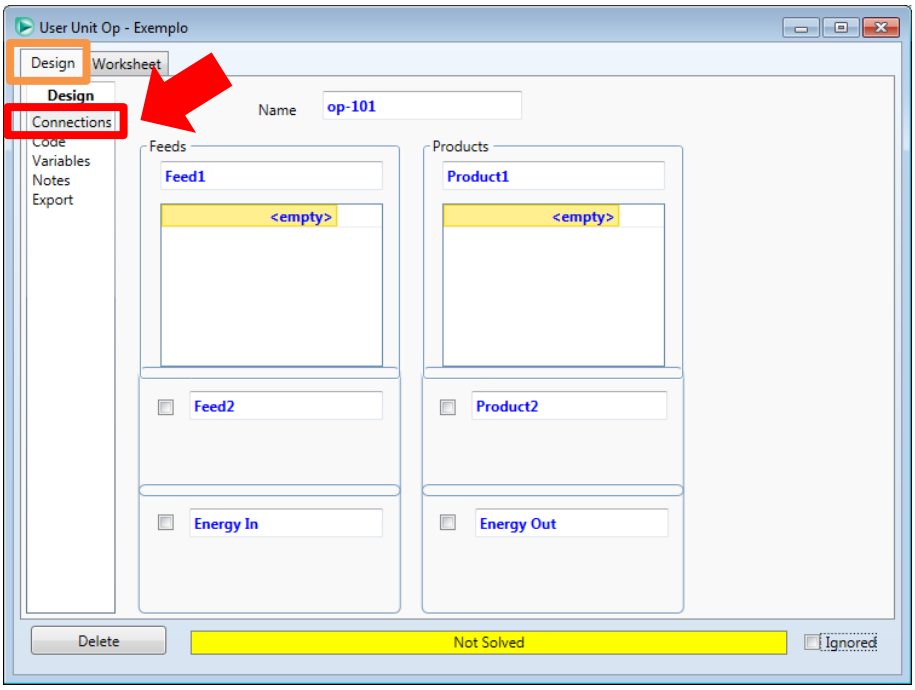


Figura 3.8: Janela de configuração de UO personalizada – "Connections".
Fonte: Elaboração própria.

Na janela "*Code*" é onde se tem acesso ao ambiente de programação do código da unidade que se deseja elaborar. Uma ilustração dessa janela é mostrada na Figura 3.9.

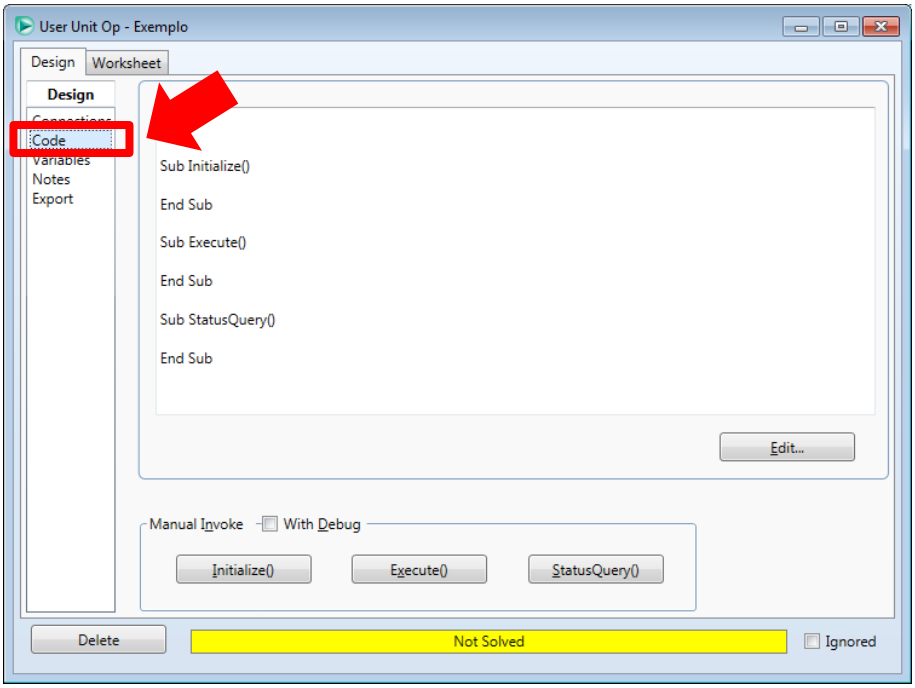


Figura 3.9: Janela de configuração de UO personalizada – "Code".
Fonte: Elaboração própria.

O acesso ao ambiente de programação (Figura 3.10) é feito através do botão "*Edit...*". Conforme já mencionado no item 3.2.1, a programação da operação unitária deve ser feita na linguagem Visual Basic®.

É nesse ambiente mostrado na Figura 3.10 onde deve ser inserido o código de programação do equipamento. O trecho de código referente aos cálculos a serem efetuados pela Operação Unitária deve ser incluído no método "*Execute*", enquanto que a validação dos valores de entrada deve ser realizada no método "*StatusQuery*".

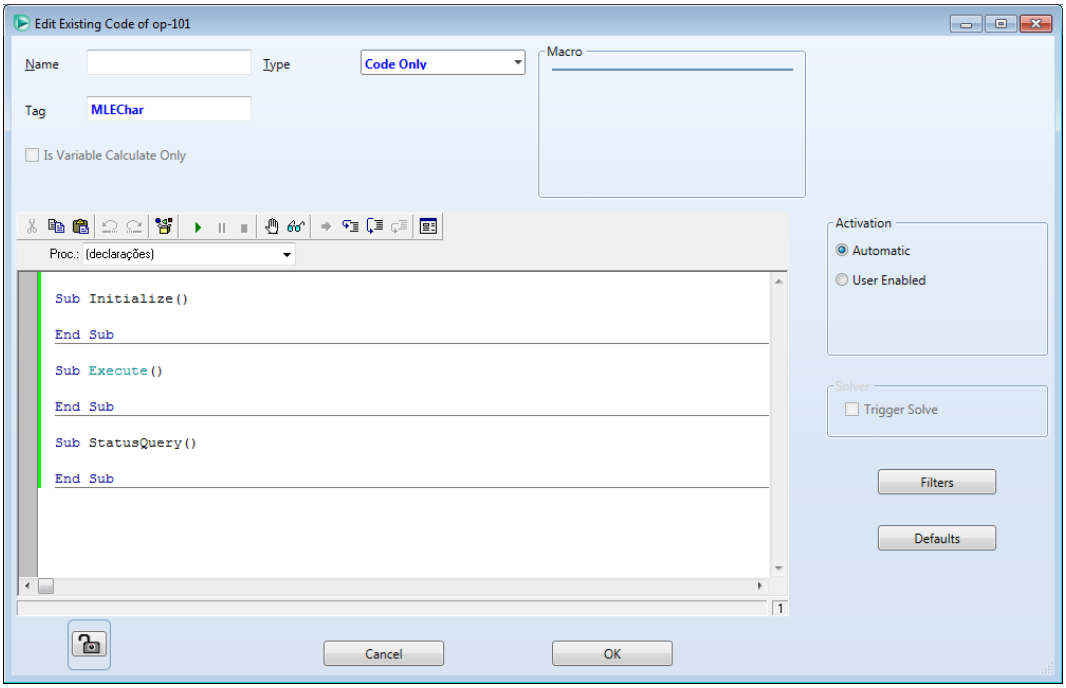


Figura 3.10: Ambiente de programação da Operação Unitária Personalizada.
Fonte: Elaboração própria.

Na página "*Variables*" podem ser configuradas variáveis de definição da operação unitária. Por exemplo, caso a operação trate de um trocador de calor casco e tubo, podem ser criadas as variáveis "Area" e "U" para representação da área de troca térmica e do coeficiente global de troca térmica, para que o usuário possa definir esses parâmetros, assim como também poderia criada uma variável "Configuração" para definição do arranjo das entradas e saída (contracorrente ou concorrente). A Figura 3.11 mostra essa página, destacando os botões de criação, edição e exclusão de variáveis. A forma como os valores das variáveis criadas podem ser acessados no código é demonstrado na codificação presente no Anexo A.

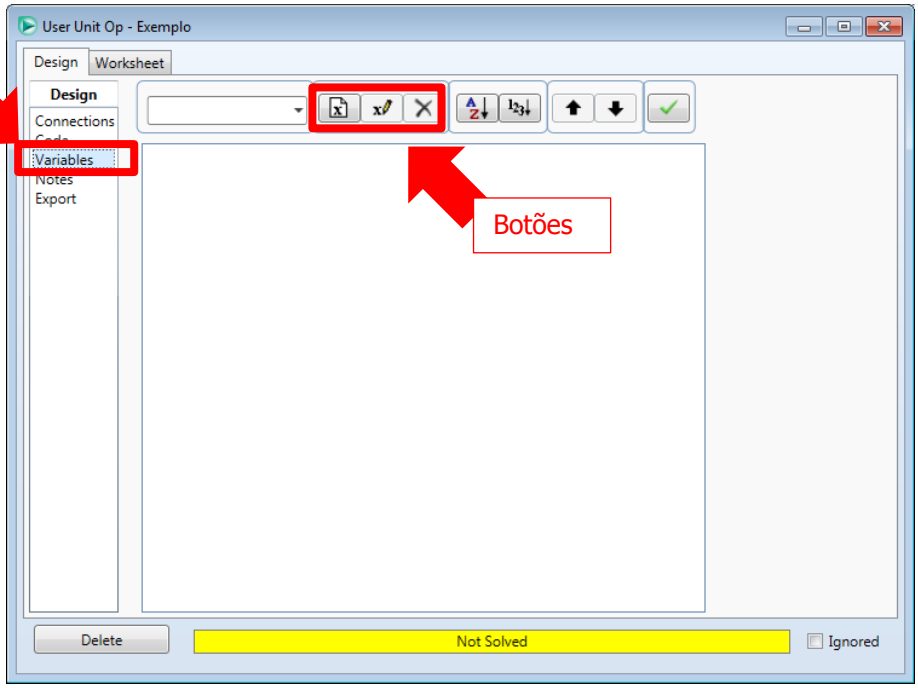


Figura 3.11: Janela de configuração de UO personalizada – "Variables".
Fonte: Elaboração própria.

A página "*Notes*" mostrada na Figura 3.12 não tem qualquer efeito sobre o funcionamento da Operação Unitária, servindo apenas para que possam ser registradas anotações diversas com recursos de formatação como alinhamento, negrito, itálico, etc. Pode ser utilizada para a inserção de notas feitas ao longo do desenvolvimento ou descrição de detalhes sobra a forma de utilização do equipamento, por exemplo.

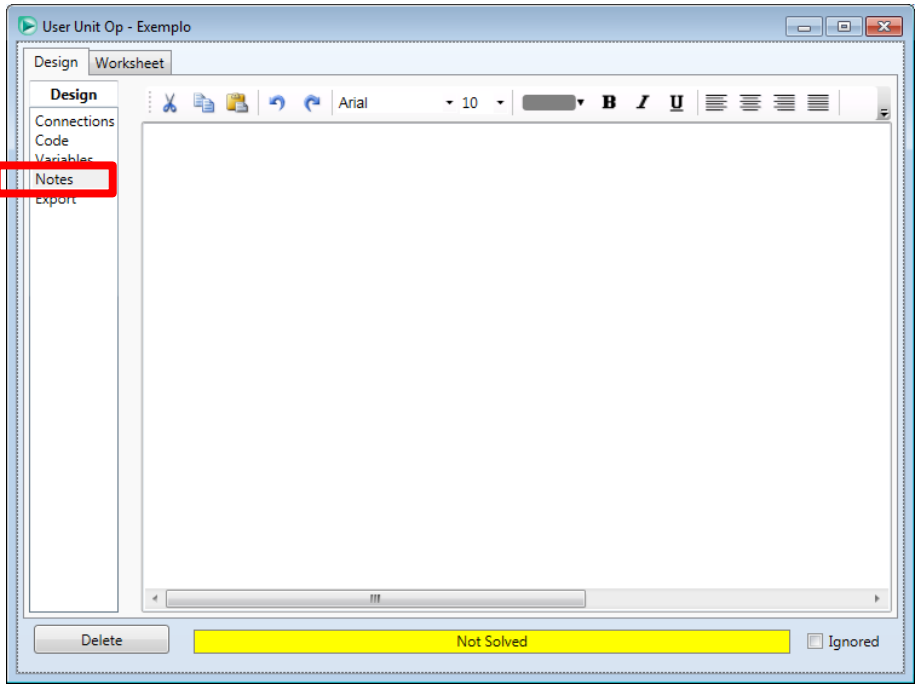


Figura 3.12: Janela de configuração de UO personalizada – "Notes".
Fonte: Elaboração própria.

A página "*Export*" mostrada na Figura 3.13 dá acesso ao botão de exportação da Operação Unitária. Esse recurso permite a exportação da Operação Unitária desenvolvida para a utilização em outros fluxogramas do simulador HYSYS que não necessariamente precisam ser da mesma versão. Nesta página é também possível a inserção de um texto descritivo da Operação Unitária.

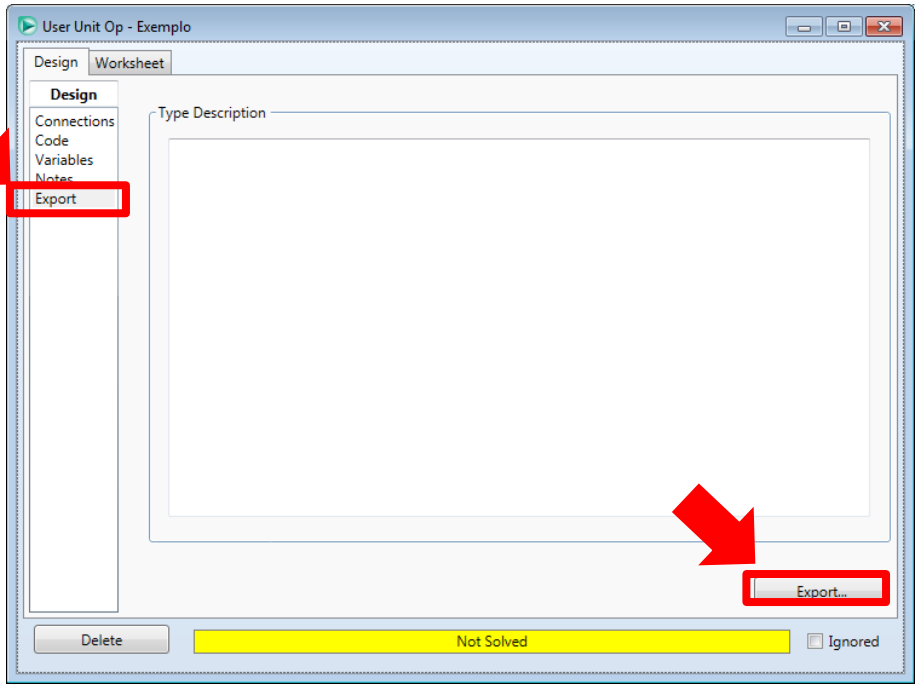


Figura 3.13: Janela de configuração de UO personalizada - Exportação.
Fonte: Elaboração própria.

As páginas presentes na aba "*Worksheet*" dão acesso a informações das correntes conectadas ao equipamento. A página "*Conditions*" mostrada na Figura 3.14 traz uma interface na qual é possível ver a tabela com os dados de processo de todas as correntes de entrada e de saída.

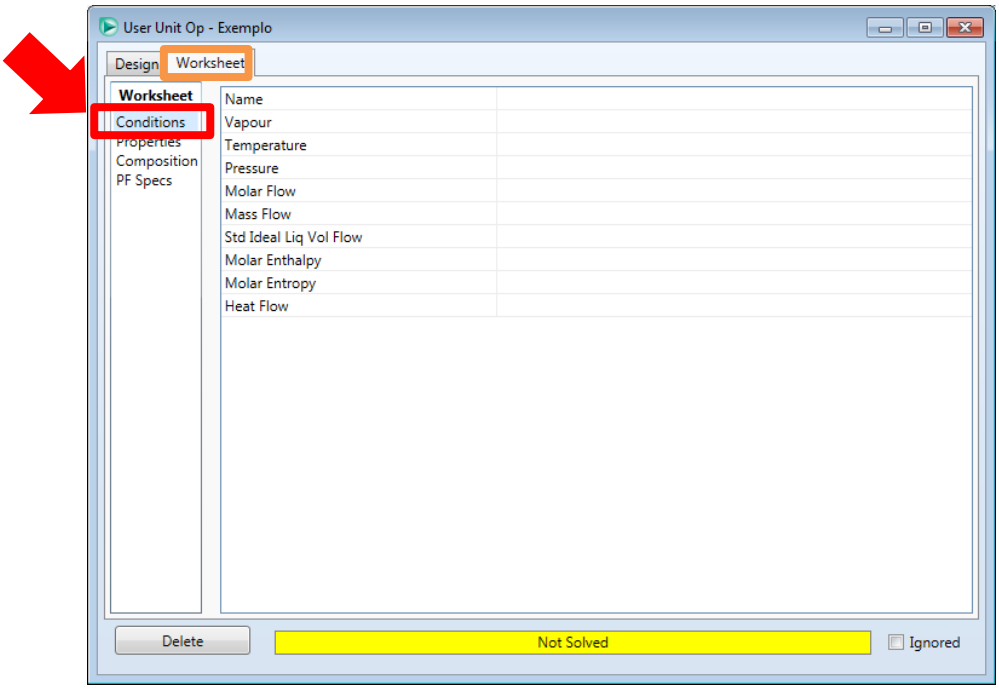


Figura 3.14: Aba Worksheet – Página "Conditions".
Fonte: Elaboração própria.

A página "*Properties*" mostrada na Figura 3.15 traz uma interface na qual é possível ver a tabela com as principais propriedades calculadas pelo HYSYS para cada uma das correntes de entrada e de saída do equipamento.

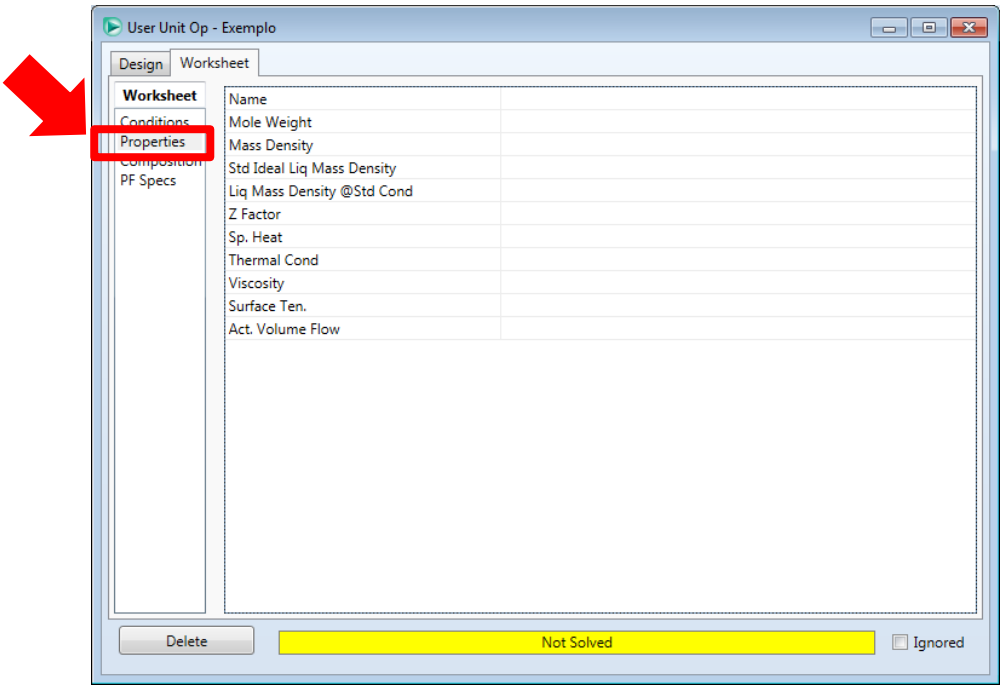


Figura 3.15: Aba Worksheet – Página "Properties".
Fonte: Elaboração própria.

A página "*Composition*" mostrada na Figura 3.16 traz uma interface na qual é possível ver a tabela com os dados de processo de todas as correntes de entrada e de saída.

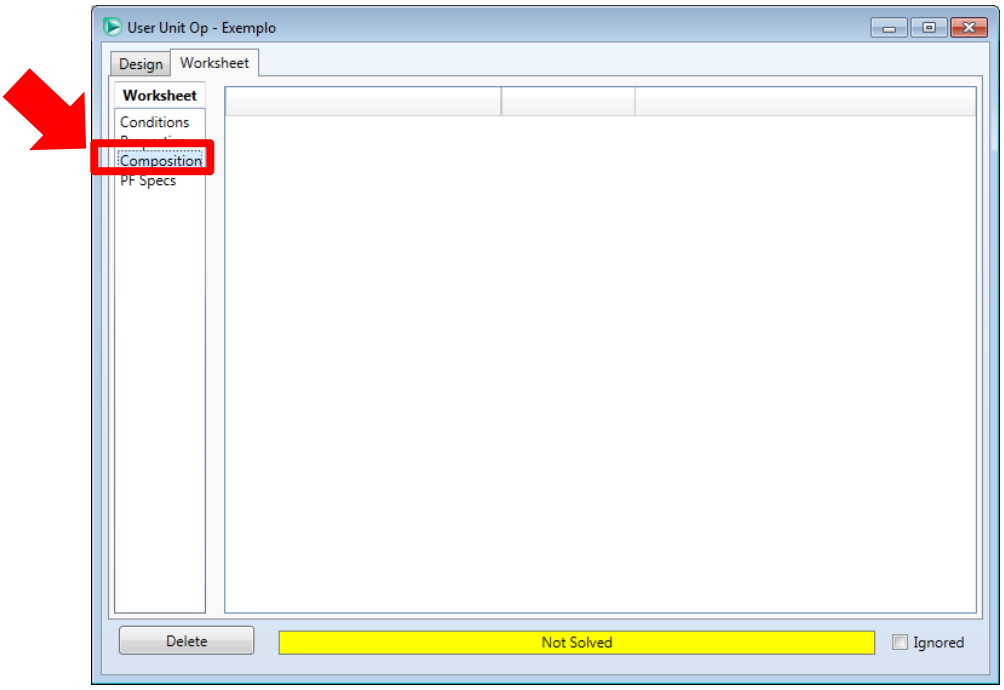


Figura 3.16: Aba Worksheet – Página "Composition".
Fonte: Elaboração própria.

A página "*PF Specs*" mostrada na Figura 3.17 é possível definir em quais correntes devem ser definidos os valores de Pressão e Vazão. Obviamente a depender dos valores especificados a forma de cálculo do equipamento será diferente, simulação ou dimensionamento, e o código deverá estar cuidadosamente preparado para trabalhar com ambos os cenários.

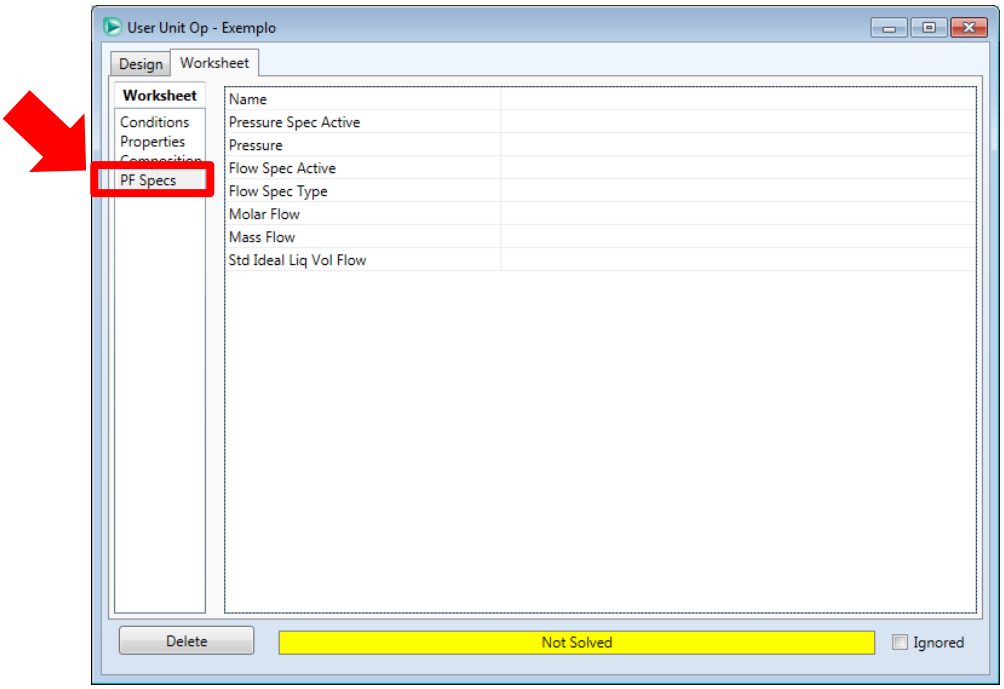


Figura 3.17: Aba Worksheet – Página "PF Specs".
Fonte: Elaboração própria.

4 ESTUDO DE CASO GLMC PARA REMOÇÃO DE CO_2 DE GÁS NATURAL RICO EM CO_2

Nesse capíctulo são apresentados os cenários abordados no estudo e aspectos inerentes às simulações realizadas. De início são apresentadas as simulações realizadas mo HYSYS 8.8 que foram realizadas para avaliar se o programa er a capaz de gerar variação de fugacidade do CO_2 nas correntes, frente à variação de condições das mesmas. Tal avaliação prévia se fez necessária de forma a garantir a utilidade do programa para a realização das avaliações de eficiência do equipamento modelado. Os itens 4.1 e 4.2 mostram essas avaliações de fugacidade.

O item 4.3 descreve quais foram efetivamente os estudos de caso realizados. Sendo o primeiro com o propósito de avaliar a sensibilidade do desempenho do equipamento frente a mudanças nas condições de operação e o segundo, trata-se da inserção do equipamento modelado num contexto realista de um fluxograma completo de um processo de separação.

4.1 Avaliação preliminar - Fugacidade do CO_2 na corrente de gás de entrada

Conforme equacionamento descrito no item 3.1.2, a força motriz da transferência de CO_2 da corrente gasosa para a corrente líquida é a diferença da fugacidade deste componente entre as correntes. Assim, espera-se que a alteração das condições das correntes de entrada que afetem a fugacidade do CO_2 afete diretamente também o fluxo de transferência do CO_2 da corrente gasosa para a corrente líquida.

Os gráficos e tabelas na sequência ilustram como a variação de alguns parâmetros da corrente de entrada de gás afetam diretamente o valor da fugacidade do CO_2 nessa corrente.

- Pressão da corrente de gás
- Temperatura da corrente de gás
- Fração molar do CO_2

Para a realização das simulações de avaliação do valor da fugacidade do CO_2 em corrente de gás os parâmetros de referência utilizados para definição desta corrente de gás são mostrados na Tabela 4.1 abaixo.

Tabela 4.1: Parâmetros da corrente de gás para avaliação da fugacidade de CO_2 – Corrente de entrada de gás

Parâmetro	Valor
Pressão	70 bar
Temperatura	40°C
Fração molar de CO_2	20%
Fração molar de CH_4	80%

4.1.1 Pressão

A Tabela 4.2 lista os valores de fugacidade do CO_2 na corrente de gás de entrada obtidos para diferentes valores de pressão da corrente. O gráfico mostrado na Figura 4.1 ilustra os valores na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Pressão do Gás versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de gás

Pressão [bar]	Fugacidade do CO_2 [kPa]
50	6.71
55	6.79
60	6.85
65	6.91
70	6.97
75	7.02
80	7.06
85	7.11
90	7.14

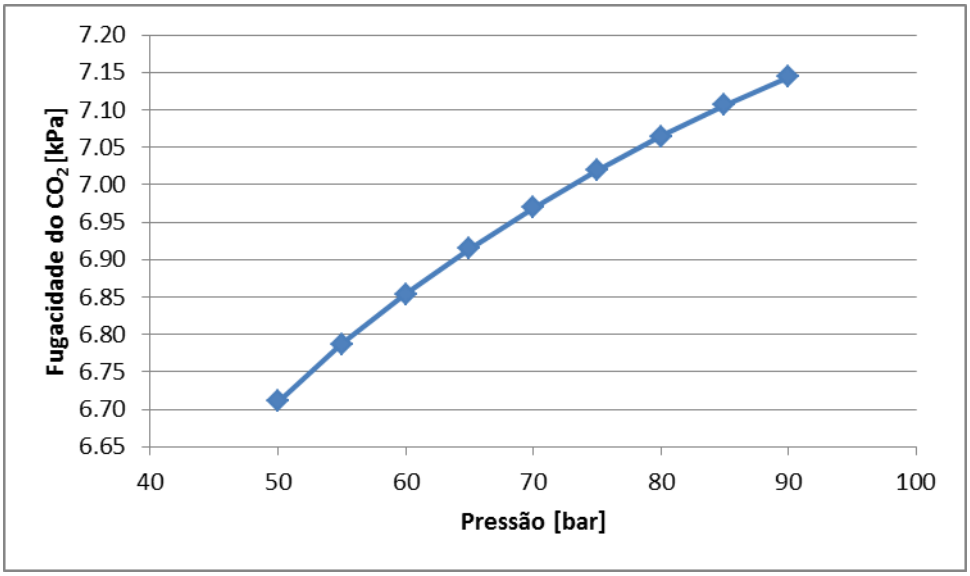


Figura 4.1: Pressão do Gás versus Fugacidade do CO_2
Fonte: Elaboração própria.

4.1.2 Temperatura

A Tabela 4.3 lista valores de fugacidade do CO_2 na corrente de gás de entrada obtidos para diferentes valores de temperatura da corrente. O gráfico mostrado na Figura 4.2 ilustra os valores na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Temperatura do Gás versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de gás

Temperatura [°C]	Fugacidade do CO_2 [kPa]
30	6.94
35	6.95
40	6.97
45	6.98
50	7.00
55	7.01
60	7.02
65	7.03
70	7.05
75	7.06
80	7.07

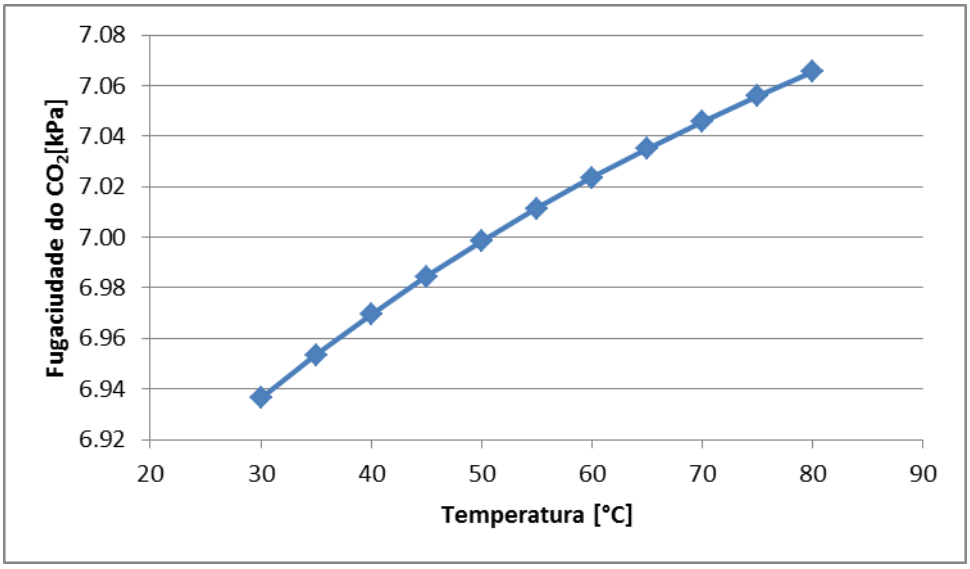


Figura 4.2: Temperatura do Gás versus Fugacidade do CO_2
Fonte: Elaboração própria.

4.1.3 Fração molar de CO_2 (mistura binária)

A Tabela 4.4 lista os valores de fugacidade do CO_2 em corrente gasosa fictícia com diferentes valores de fração molar de CO_2 numa mistura binária (CH_4 + CO_2). O gráfico mostrado na Figura 4.3 ilustra os valores na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Fração molar do CO_2 versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de gás (mistura binária)

Fração molar do CO_2 [%]	Fugacidade do CO_2 [kPa]
5	5.609
10	6.293
15	6.690
20	6.969
25	7.184
30	7.358

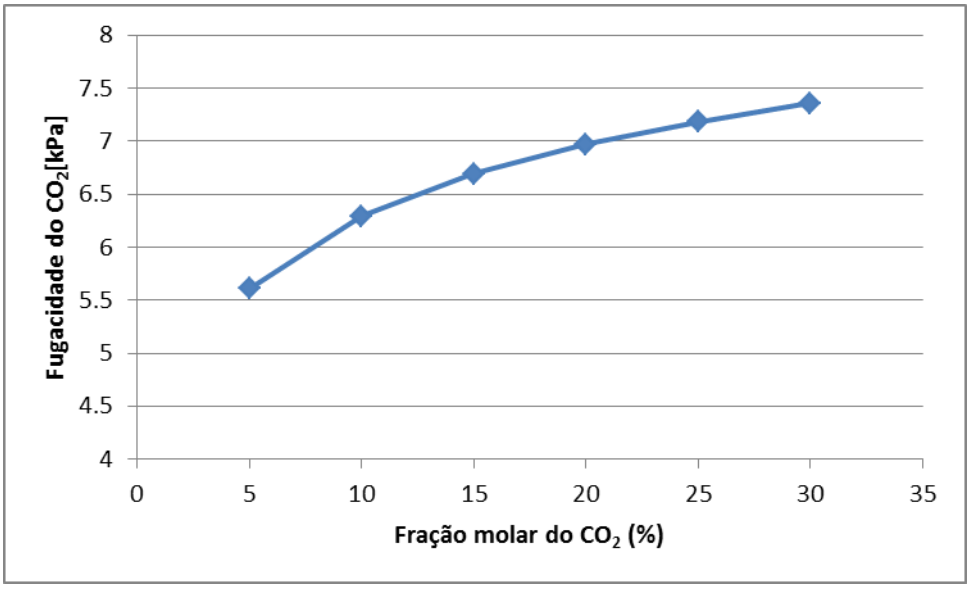


Figura 4.3: Fração molar do CO_2 versus Fugacidade do CO_2 (mistura binária)
Fonte: Elaboração própria.

4.2 Avaliação preliminar - Fugacidade do CO_2 na corrente de líquido de entrada

Os gráficos e tabelas na sequência ilustram como a variação de alguns parâmetros da corrente de entrada de líquido na GLMC (solvente pobre) afeta diretamente o valor da fugacidade do CO_2 nesta corrente. Foram feitas variações nas seguintes coordenadas:

- Pressão da corrente de líquido
- Temperatura da corrente de líquido
- Fração molar do CO_2 na corrente de líquido

Para a realização das simulações de avaliação do valor da fugacidade do CO_2 em fase líquida os parâmetros de referência utilizados para definição da corrente são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Parâmetros da corrente de líquido de entrada na GLMC (solvente pobre) para avaliação da fugacidade de CO_2

Parâmetro	Valor
Pressão	40 bar
Temperatura	40°C
Fração mássica de MEA	0,289
Fração mássica de H_2O	0,710
Fração mássica de CO_2	0,001

4.2.1 Pressão

A Tabela 4.6 lista os valores de fugacidade do CO_2 na corrente líquida obtidos para diferentes valores de pressão da corrente. O gráfico mostrado na Figura 4.4 ilustra os valores na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Pressão do Líquido versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de líquido

Pressão [bar]	Fugacidade do CO_2 [kPa]
20	-1.802
22.5	-1.510
25	-1.256
27.5	-1.029
30	-0.825
32.5	-0.642
35	-0.474
37.5	-0.321
40	-0.181
42.5	-0.005
45	0.065

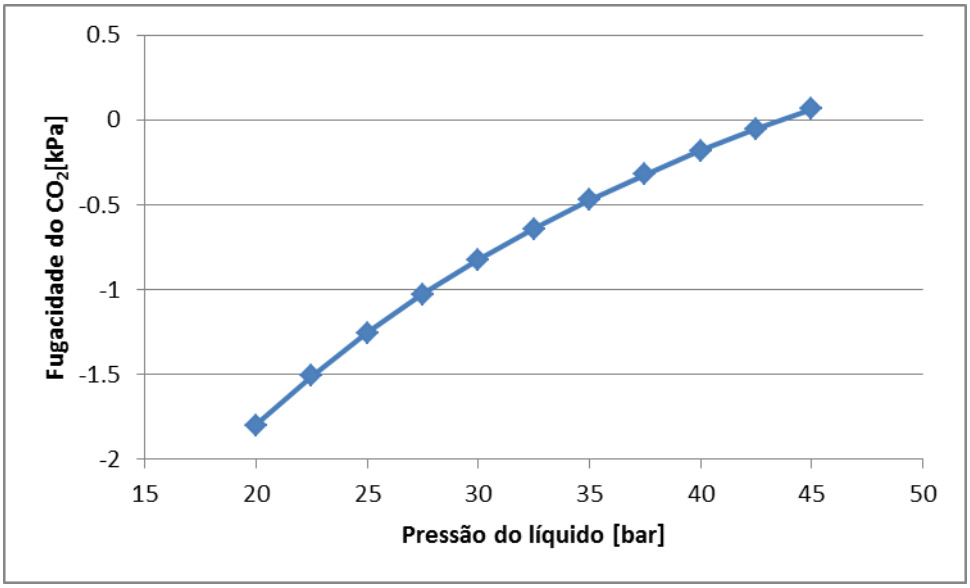


Figura 4.4: Pressão do Líquido versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de líquido
Fonte: Elaboração própria.

4.2.2 Temperatura

A Tabela 4.7 na sequência lista os valores de fugacidade do CO_2 na corrente líquida obtidos para diferentes valores de temperatura. O gráfico mostrado na Figura 4.5 ilustra os valores na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Temperatura do Líquido versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de líquido

Temperatura [°C]	Fugacidade do CO_2 [kPa]
20	-0.181
23	-0.181
26	-0.181
29	-0.181
32	-0.181
35	-0.181
38	-0.181
41	-0.181
44	-0.181
47	-0.181
50	-0.181

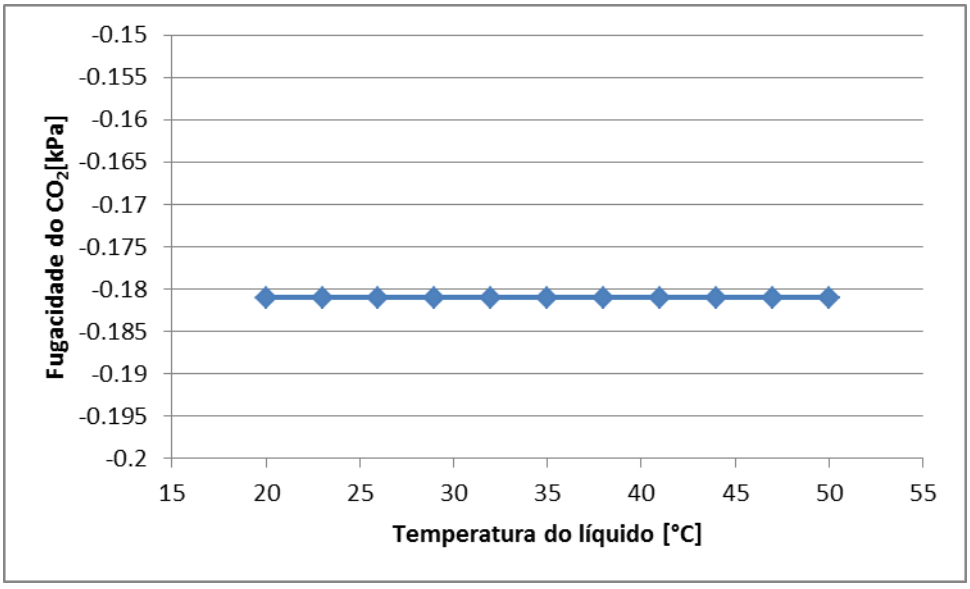


Figura 4.5: Temperatura do Líquido versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de líquido
Fonte: Elaboração própria.

4.2.3 Fração mássica de CO_2

A Tabela 4.8 lista os valores de fugacidade do CO_2, em corrente líquida de amina pobre, obtidos para diferentes valores de fração mássica de CO_2. O gráfico mostrado na Figura 4.6 ilustra os valores na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Fração molar do CO_2 versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de líquido

Fração mássica de CO_2	Fugacidade do CO_2 [kPa]
0.001	-0.181
0.002	0.696
0.003	1.260
0.004	1.681
0.005	2.018

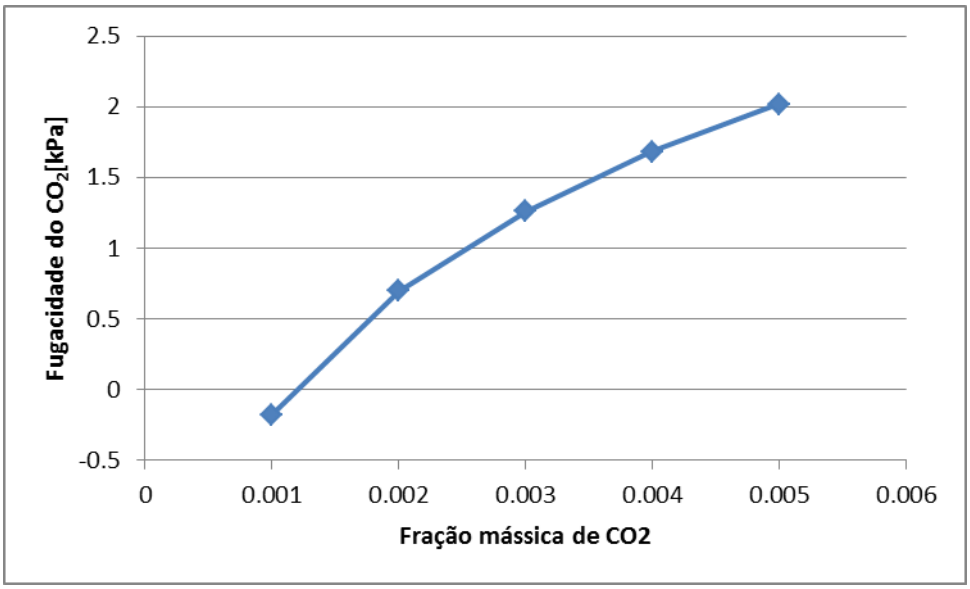


Figura 4.6: Fração molar do CO_2 versus Fugacidade do CO_2 – Corrente de entrada de líquido
Fonte: Elaboração própria.

4.3 Cenários GLMC avaliados

4.3.1 Avaliação da influência das condições de processo

A partir das observações feitas na avaliação da influência das condições de entrada no valor de fugacidade do CO_2 nas correntes gasosa e líquida, foram realizadas simulações para verificação da sensibilidade do modelo frente à variação de diferentes parâmetros. Dessa forma, foram realizadas as simulações necessárias para tornar possível a elaboração dos seguintes gráficos versus taxa trans-membrana de captura de CO_2:

- Razão Líquido/Gás
- Pressão da corrente de gás de entrada
- Temperatura da corrente de gás de entrada
- Pressão da corrente líquida de entrada
- Perda de carga da corrente de gás
- Perda de carga da corrente de líquido
- Fração molar de CO_2 na corrente de gás de entrada
- Fração mássica de CO_2 na corrente de líquido de entrada

Para cada uma das simulações realizadas foram utilizados 3 (três) diferentes valores de permeabilidade do CO_2 na membrana obtidos para 2 (dois) diferentes manteriais que foram obtidos experimentalmente no trabalho realizado por Nguyen *et al* em 2011 e que são mostrados na Tabela 4.9 abaixo.

Tabela 4.9: Valores de permeabilidade do CO_2 utilizados nas simulações de avaliação de influência das condições de processo

Material da Membrana	**Espessura (µm)**	**Permeabilide mol/(m^2.s.bar)[1]**
PTMSP	2	0,0484
Teflon AF2400	1	0,0732
Teflon AF2400	2	0,0569

[1] Valores obtidos da fonte (NGUYEN, LASSEUGUETTE, *et al.*, 2011)

A Tabela 4.10 abaixo lista as simulações realizadas, indicando qual variável foi alterada e a faixa de valores estudada.

Tabela 4.10: Definição das variáveis avaliadas nas simulações realizadas

Variável alterada	De	Até	N° de pontos
Razão Líquido/Gás [kg CO_2/kg Solvente]	10	15	5
Pressão de entrada da corrente gasosa [bar]	50	90	10
Temperatura de entrada da corrente gasosa [°C]	30	80	10
Pressão de entrada da corrente líquida [bar]	20	45	10
Perda de carga da corrente gasosa [bar]	0,1	0,5	5
Perda de carga da corrente líquida [bar]	0,1	0,5	5
Fração molar de CO_2 na corrente gasosa [%] (CH_4+CO_2)	15	30	4
Fração mássica de CO_2 na corrente líquida	0,0001	0,0100	5

Os resultados mostram o efeito do valor das variévsi consideradas sobre a eficiência de remoção de CO_2. Essa eficiência de remoção é definida pela razão entre a vazão molar de CO_2 transferida sobre a vazão de CO_2 alimentada na corrente de gás, conforme mostra a Eq. (4.1) abaixo.

$$\eta = \frac{N^{VE}.y_{co2}^{VE} - N^{VS}.y_{co2}^{VS}}{N^{VE}.y_{co2}^{VE}}; \quad \textbf{(4.1)}$$

4.3.2 Fluxograma completo de tratamento de gás natural com GLMC

Além das avaliações individuais de influência de coordenadas de estado já apresentadas, o equipamento GLMC aqui modelado também foi testado via inserção em um fluxograma HYSYS completo de tratamento de gás natural rico em CO_2 incluindo as seguintes etapas: (i) recirculação e *make-up* de solvente; (ii) regeneração do solvente em coluna *stripper* com refervedor; (iii) recuperação do CO_2 da fase líquida na coluna *stripper*; e (iv) compressão de CO_2 até as condições de reinjeção em reservatório como agente de EOR (*Enhanced Oil Recovery*). Adotou-se

um fluxograma típico de processos deste tipo (Cunha *et al.*, 2018) mostrado na Figura 4.7.

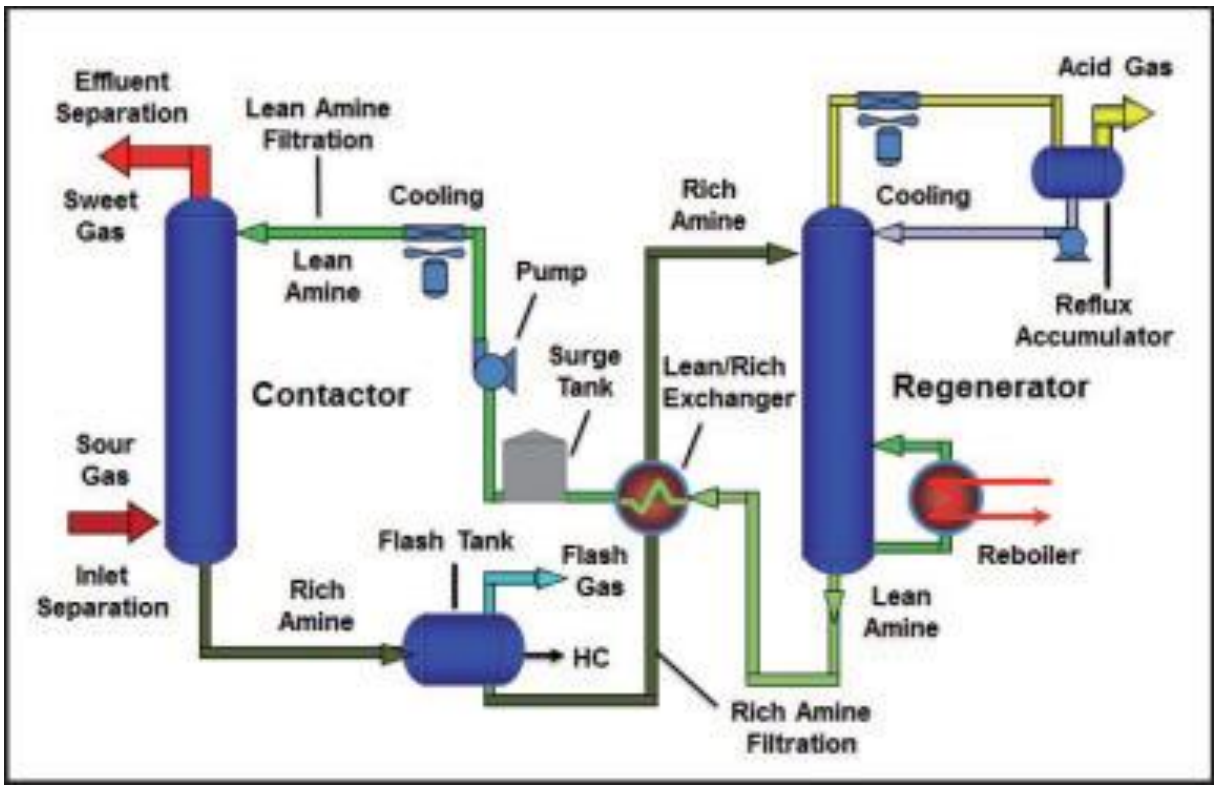


Figura 4.7: Fluxograma típico de processo de remoção de CO_2 de gás natural com contactora gás-líquido de membranas (GLMC)
Fonte: (ENGEL, WILLIAMS e HEINEN, 2015)

A partir do fluxograma completo na Figura 4.7, foi realizado um pequeno estudo de modo a avaliar a influência do calor alimentado no *reboiler* da torre regeneradora de solvente no percentual de CO_2 na corrente de saída de gás natural (gás tratado). Todos estes resultados numéricos serão mostrados no Cap. 5 a seguir.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação da influência das variáveis de entrada GLMC

Os dados utilizados, para configuração da simulação GLMC, utilizada como base de avaliação dos parâmetros, são mostrados nas tabelas na sequência. A Tabela 5.1 mostra os valores de referência para configuração da Operação Unitária GLMC.

Tabela 5.1: Parâmetros de configuração GLMC

Parâmetro	Valor	Unidade	Descrição
A	1400	m^2	Área total de contato gás-líquido
U	5,98E+01	$W.m^2.ºC^{-1}$	Coeficiente global de troca térmica
ΔP_{gas}	0,10	Bar	Perda de carga na corrente de gás
ΔP_{liq}	0,10	Bar	Perda de carga na corrente de líquido

A Tabela 5.2 mostra os valores de referência utilizados para configuração da corrente de entrada de líquido, enquanto a Tabela 5.3 faz o mesmo para os valores de referência utilizados para configuração da corrente de entrada de gás na GLMC.

Tabela 5.2: Parâmetros de configuração da corrente de entrada de líquido na GLMC

Parâmetro	Valor	Unidade	Descrição
P	50	bar	Pressão
T	40	°C	Temperatura
Vazão	320,25	kg/s	Vazão mássica
MEA	40,00	% massa	Fração mássica de MEA
H_2O	59,99	% massa	Fração mássica de água
CO_2	0,01	% massa	Fração mássica de CO_2

Tabela 5.3: Parâmetros de configuração da corrente de entrada de gás na GLMC

Parâmetro	Valor	Unidade	Descrição
P	50	Bar	Pressão
T	40	°C	Temperatura
Vazão	21,00	kg/s	Vazão mássica
CH_4	80,00	% molar	Fração molar de metano
CO_2	20,00	% molar	Fração molar de gás carbônico

5.1.1 Razão de Captura Líquido/CO_2

A Tabela 5.4 abaixo lista os valores obtidos para taxa de transferência de CO_2 da corrente gasosa para corrente líquida para diferentes vazões da corrente líquida (solvente). O gráfico mostrado na Figura 5.1 ilustra os valores na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Razão solvente/CO_2 versus Eficiência de Remoção de CO_2

Vazão de solvente [kg/h]/Vazão de CO_2 no gás [kg/h]	Eficiência de remoção de CO_2		
	J_{CO2}=4,84E-02	J_{CO2}=5,69E-02	J_{CO2}=7,32E-02
10	58,7%	67,6%	83,3%
11	59,2%	68,2%	84,0%
12	59,7%	68,9%	84,7%
13	60,1%	69,4%	85,4%
14	60,5%	69,8%	86,2%
15	60,9%	70,3%	86,9%

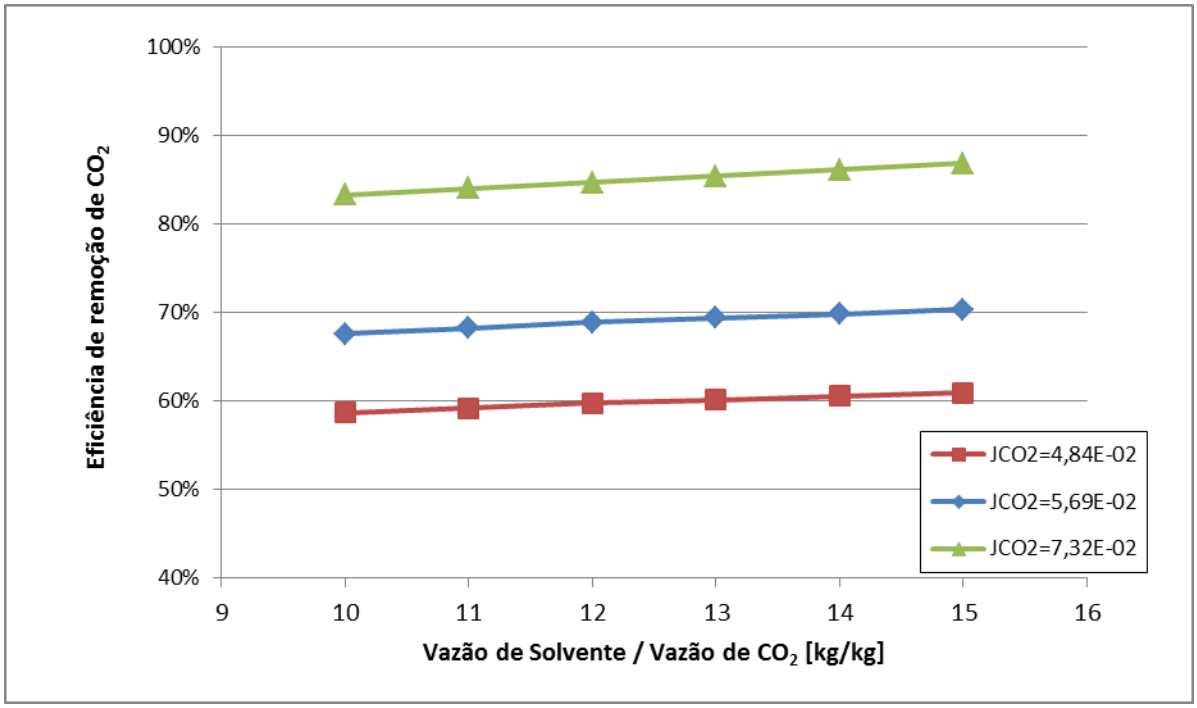


Figura 5.1: Razão solvente/CO_2 versus Eficiência de Remoção de CO_2
Fonte: Elaboração própria.

5.1.2 Pressão da corrente gasosa

A Tabela 5.5 abaixo lista os valores obtidos para taxa de transferência de CO_2 da corrente gasosa para corrente líquida para diferentes valores de pressão da corrente de entrada de gás. O gráfico mostrado na Figura 5.2 ilustra os valores na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Pressão da corrente de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2

Pressão da corrente de gás [bar]	Taxa de transferência do CO_2 [mol/m^2.s]		
	J_{CO2}=4,84E-02	J_{CO2}=5,69E-02	J_{CO2}=7,32E-02
50	60,9%	70,3%	86,9%
55	61,1%	70,5%	87,1%
60	61,2%	70,7%	87,3%
65	61,4%	70,9%	87,5%
70	61,5%	71,0%	87,7%
75	61,7%	71,2%	88,0%
80	61,8%	71,4%	88,2%
85	62,0%	71,6%	88,4%
90	62,4%	72,1%	89,0%

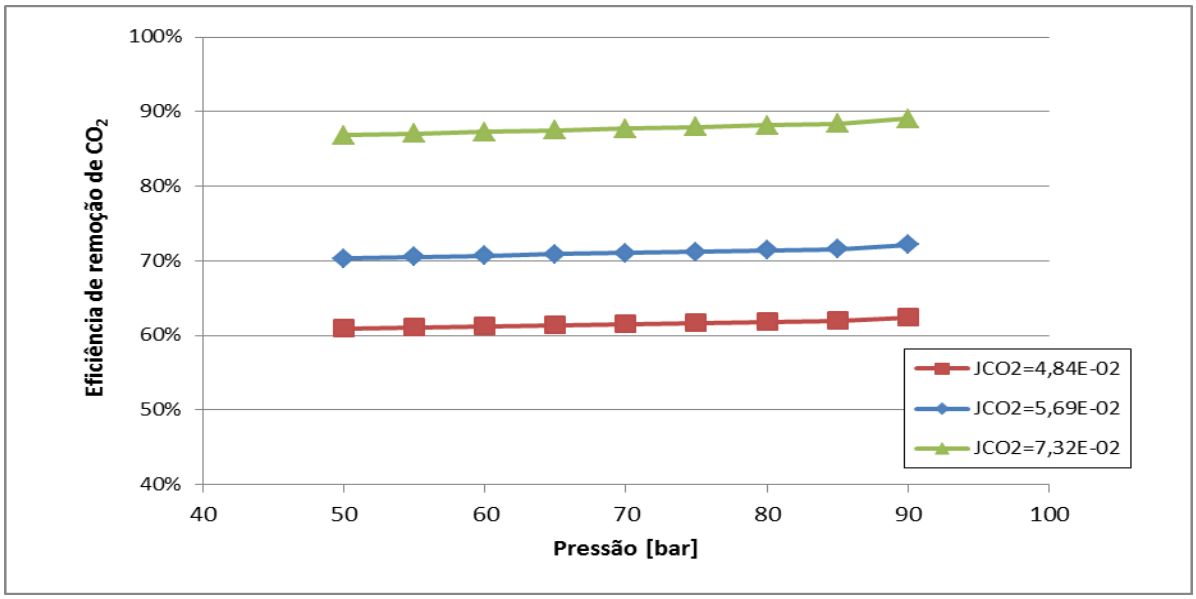


Figura 5.2: Pressão da corrente de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2
Fonte: Elaboração própria.

5.1.3 Temperatura da corrente gasosa

A Tabela 5.6 abaixo lista os valores obtidos para taxa de transferência de CO_2 da corrente gasosa para corrente líquida para diferentes valores de temperatura da corrente de entrada de gás. O gráfico mostrado na Figura 5.3 ilustra os valores na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Temperatura da corrente de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2

Temperatura da corrente de gás [°C]	**Taxa de transferência do CO_2 [mol/m^2.s]**		
	J_{CO2}=4,84E-02	**J_{CO2}=5,69E-02**	**J_{CO2}=7,32E-02**
30	60,8%	70,3%	86,9%
35	60,9%	70,3%	86,9%
40	60,9%	70,3%	86,9%
45	60,9%	70,3%	86,9%
50	60,9%	70,4%	86,9%
55	61,0%	70,4%	87,0%
60	61,0%	70,4%	87,0%
65	61,0%	70,4%	87,0%
70	61,0%	70,5%	87,1%
75	61,0%	70,5%	87,1%
80	61,1%	70,5%	87,1%

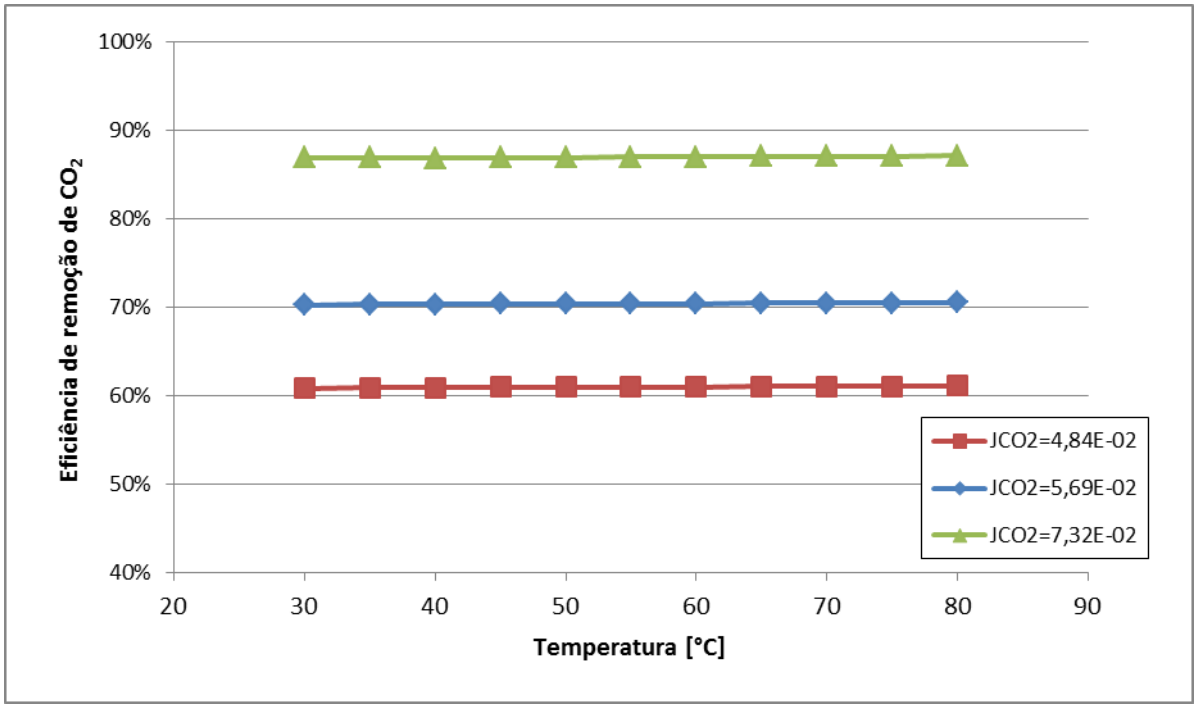


Figura 5.3: Temperatura da corrente de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2
Fonte: Elaboração própria.

5.1.4 Perda de carga na corrente gasosa

A Tabela 5.7 abaixo lista os valores obtidos para taxa de transferência de CO_2 da corrente gasosa para corrente líquida para diferentes valores de perda de carga na corrente de gás. O gráfico mostrado na Figura 5.4 ilustra os valores na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Perda de carga da corrente de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2

Perda de carga da corrente de gás [bar]	Taxa de transferência do CO_2 [mol/m^2.s]		
	J_{CO2}=4,84E-02	J_{CO2}=5,69E-02	J_{CO2}=7,32E-02
0,1	60,9%	70,3%	86,9%
0,2	60,9%	70,3%	86,9%
0,3	60,9%	70,3%	86,9%
0,4	60,9%	70,3%	86,9%
0,5	60,9%	70,3%	86,9%

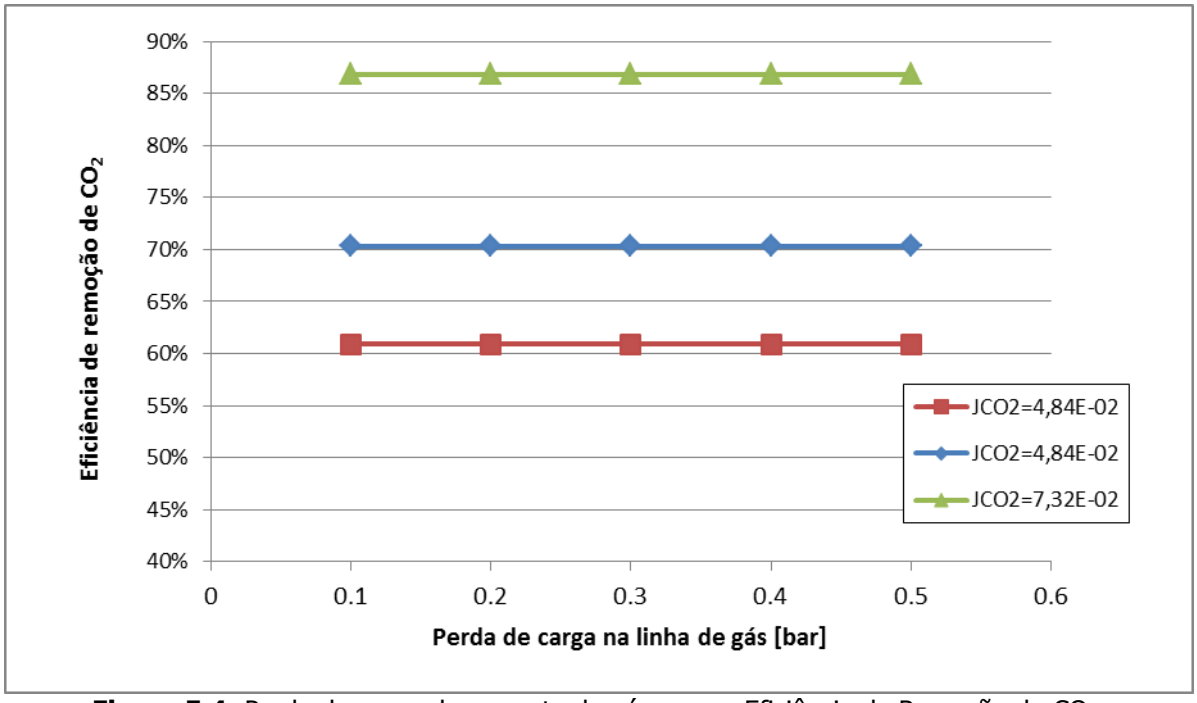


Figura 5.4: Perda de carga da corrente de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2.
Fonte: Elaboração própria.

5.1.5 Perda de carga na corrente líquida

A Tabela 5.8 abaixo lista os valores obtidos para taxa de transferência de CO_2 da corrente gasosa para corrente líquida para diferentes valores de perda de carga na corrente de líquido (solvente). O gráfico mostrado na Figura 5.5 ilustra os valores na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Perda de carga da corrente de líquido (solvente) versus Eficiência de Remoção de CO_2

Perda de carga da corrente de líquido [bar]	**Taxa de transferência do CO_2 [mol/m^2.s]**		
	J_{CO2}=4,84E-02	**J_{CO2}=5,69E-02**	**J_{CO2}=7,32E-02**
0,1	60,9%	70,3%	86,9%
0,2	60,9%	70,3%	86,9%
0,3	60,9%	70,3%	86,9%
0,4	60,9%	70,3%	86,9%
0,5	60,9%	70,3%	86,9%

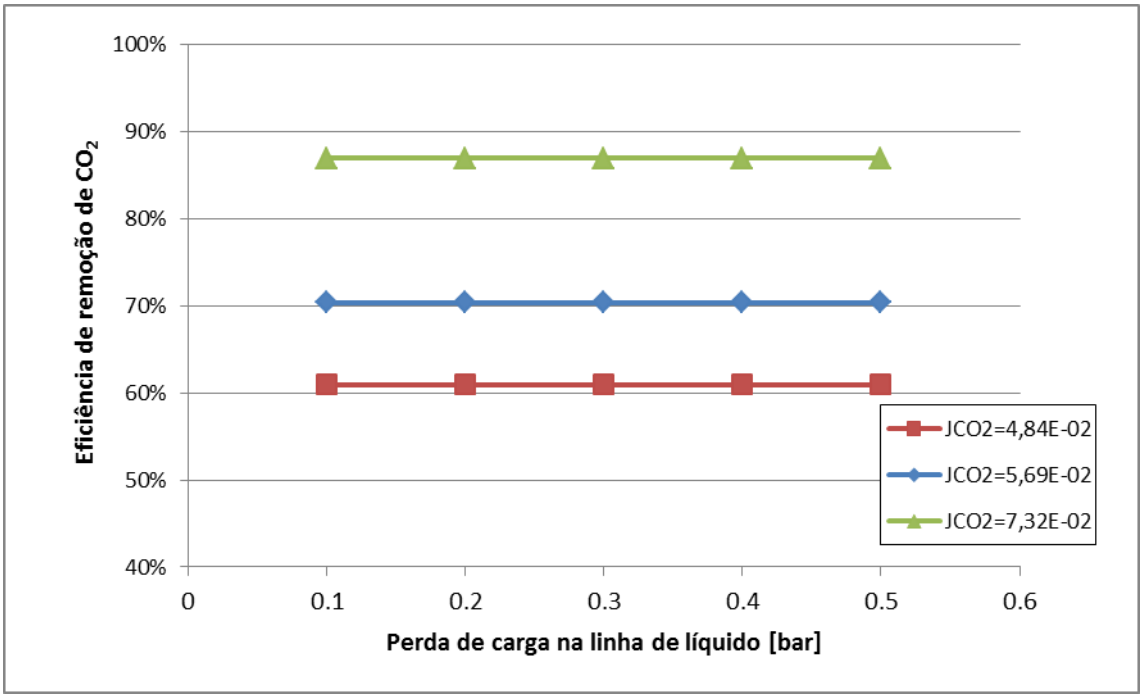


Figura 5.5: Perda de carga da corrente de líquido (solvente) versus Eficiência de Remoção de CO_2
Fonte: Elaboração própria.

5.1.6 Fração molar de CO_2 na corrente gasosa

A Tabela 5.9 abaixo lista os valores obtidos para taxa de transferência de CO_2 da corrente gasosa para corrente líquida para diferentes frações molares de CO_2 na corrente de entrada de gás. O gráfico mostrado na Figura 5.6 ilustra os valores na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Fração molar de CO_2 na entrada de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2

Fração molar de CO_2 [%]	**Taxa de transferência do CO_2 [mol/m^2.s]**		
	J_{CO2}=4,84E-02	**J_{CO2}=5,69E-02**	**J_{CO2}=7,32E-02**
15	74,5%	85,3%	98,2%
20	60,9%	70,3%	86,9%
25	53,0%	61,2%	76,1%
30	47,4%	54,8%	68,4%

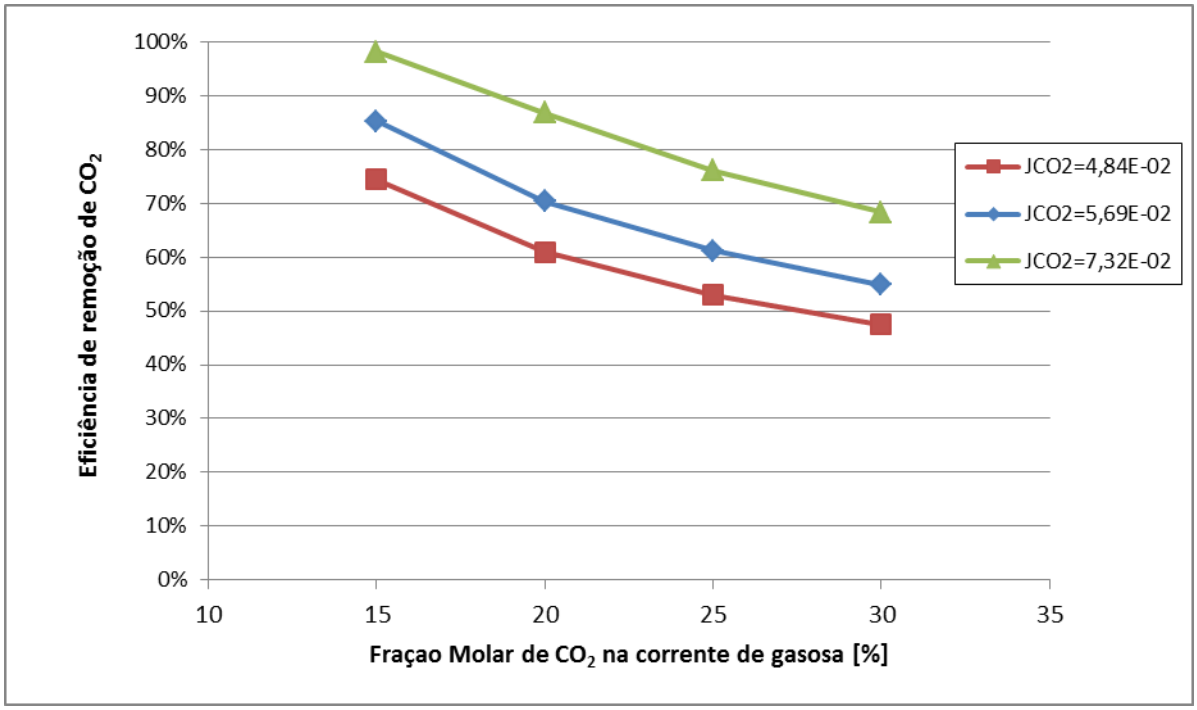


Figura 5.6: Fração molar de CO_2 na entrada de gás versus Eficiência de Remoção de CO_2
Fonte: Elaboração própria.

5.1.7 Fração mássica de CO_2 na corrente líquida

A Tabela 5.9 abaixo lista os valores obtidos para taxa de transferência de CO_2 da corrente gasosa para corrente líquida para diferentes frações molares de CO_2 na corrente de entrada de gás. O gráfico mostrado na Figura 5.6 ilustra os valores na Tabela 5.9.

Tabela 5.10: Fração mássica de CO_2 na entrada de líquido versus Eficiência de Remoção de CO_2

Fração mássica de CO_2	**Taxa de transferência do CO_2 [mol/m^2.s]**		
	J_{CO2}=4,84E-02	**J_{CO2}=5,69E-02**	**J_{CO2}=7,32E-02**
0,0001	60,9%	70,3%	86,9%
0,0005	58,7%	67,9%	84,1%
0,0010	57,0%	65,9%	81,8%
0,0050	52,0%	60,2%	75,1%
0,0100	49,3%	57,2%	71,5%

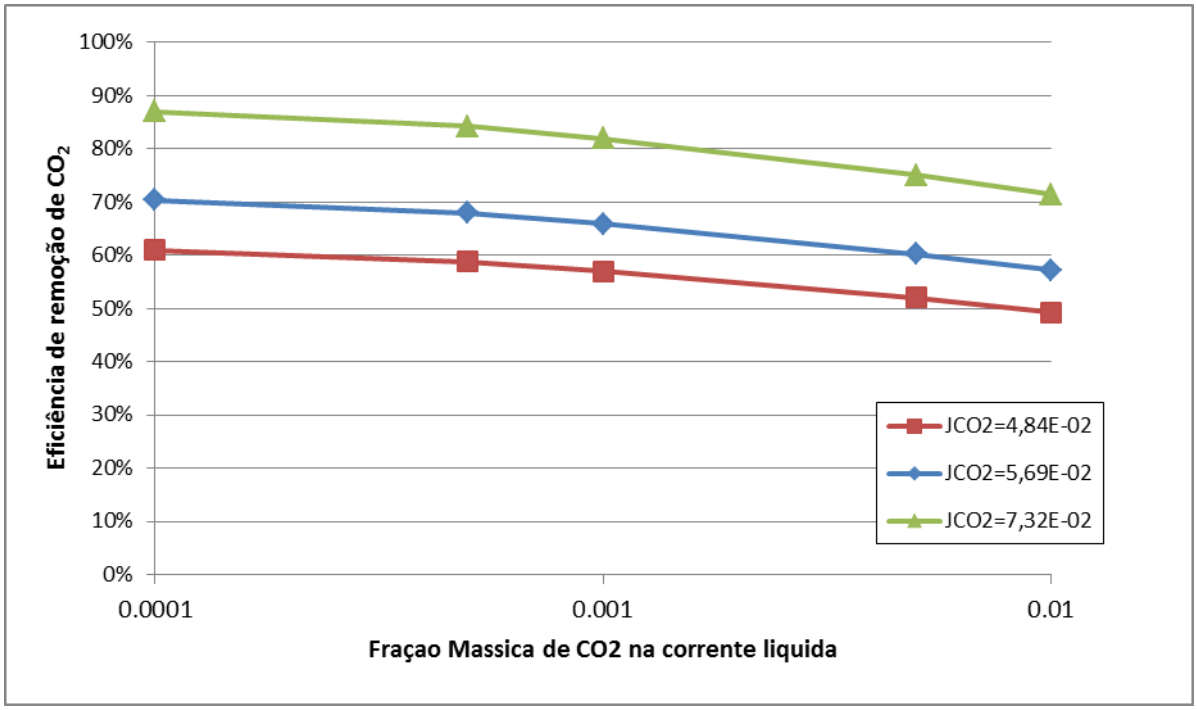


Figura 5.7: Fração massica de CO_2 na entrada de liquido versus Eficiência de Remoção de CO_2
Fonte: Elaboração própria.

5.2 Fluxograma completo de tratamento de gás natural rico em CO_2 com GLMC

Conforme descrito no item 4.3, o equipamento GLMC aqui modelado para HYSYS foi inserido no contexto de um fluxograma HYSYS completo para avaliação do seu desempenho e visualização da interação do objeto GLMC criado com outros equipamentos da biblioteca do HYSYS 8.8. A Figura 5.8 abaixo mostra a aparência do fluxograma desta simulação na interface do programa.

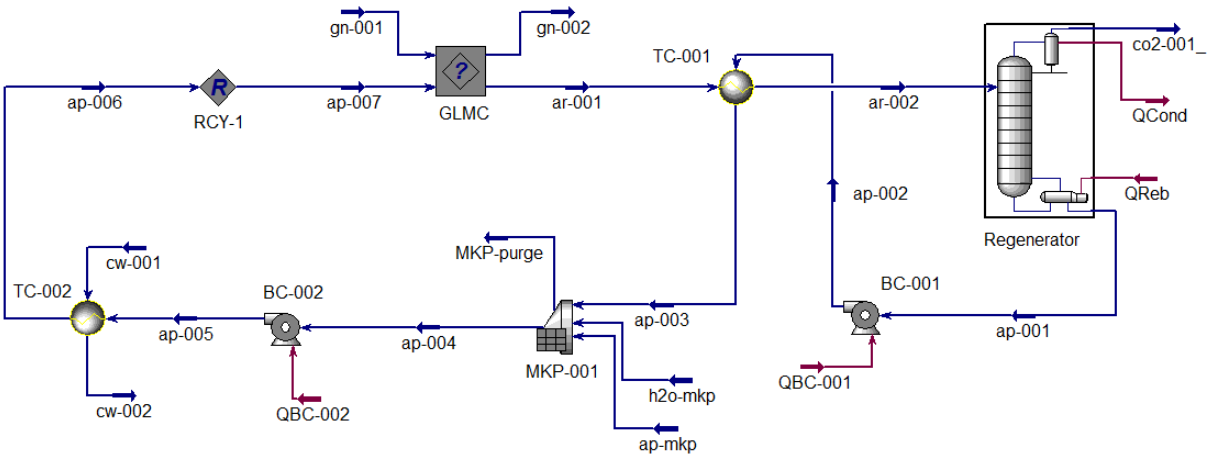


Figura 5.8: Fluxograma utilizado para as simulações GLMC no HYSYS 8.8 – Absorção de CO_2 em GLMC e Regeneração do Solvente em coluna *Stripper* com reboiler
Fonte: Elaboração própria.

O objeto intitulado "GLMC" mostrado na Figura 5.8 é a operação unitária desenvolvida. Os parâmetros utilizados para configuração do equipamento são mostrados na Tabela 5.11 abaixo.

Tabela 5.11: Parâmetros utilizados para configuração do GLMC nas simulações com fluxograma completo

Parâmetro	Valor	Unidade	Descrição
A	1400	m^2	Área de contato do líquido com o gás
U	5,98E+01	$W.m^2.ºC^{-1}$	Coeficiente global de troca térmica
J_{CO2}	7,10E-02	$Mol.s^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$	Permeância do CO_2
ΔP_{gas}	0,1	Bar	Perda de carga na corrente de gás
ΔP_{liq}	0,1	Bar	Perda de carga na corrente de líquido

O processo ilustrado ocorre de acordo com a seguinte descrição:

- A corrente de Gás natural "gn-001" com 20% mol de CO_2 é alimentado com vazão de 75.600kg/h e alta pressão (50 bar) no equipamento de separação GLMC, que também recebe solvente pobre "ap-007" (40%w/w MEA + 60%w/w H_2O) a 40°C e 50 bar com aproximadamente 15kg de solvente não convertido para cada kg de CO_2 a ser absorvido.
- O Gás Natural tratado "gn-002", agora com fração molar de CO_2 de inferior a 10%, deixa GLMC com temperatura próxima de 40°C e com pouca perda de pressão, sendo o produto do processo.
- A corrente de Solvente rico "ar-001" deixa a GLMC com pequena perda de pressão e um pouco mais quente, e segue para a Coluna de Regeneração de Baixa Pressão (1 bar) para expelir CO_2 no topo "co2-001" e reciclar solvente regenerado "ap-001" com pouco CO_2 e quente vindo do *Reboiler* operando a 1 bar. A coluna de regeneração com 10 (dez) pratos teóricos tem condensador de topo especificado a 40°C para derrubar água do CO_2 com condensador do tipo *total reflux*. Foram avaliadas diferentes taxas de fornecimento de calor no *Reboiler* (*Heat Duty*), conforme poderá ser visto na sequência.
- A corrente de solvente regenerado quente "ap-001" é bombeada para trocar calor com solvente rico frio "ar-001" vindo da Contactora GLMC, o qual é aquecido até 95°C (ar-002) para entrar na Coluna de Regeneração e desta forma economizar na taxa de fornecimento de calor da coluna.
- A corrente de solvente "ap-007" regenerado agora mais frio recebe reposição (*make-up*) de água perdida na regeneração e adequação da proporção MEA/H_2O na corrente "ap-008", que é bombeada de volta a 50 bar e é resfriada com água de resfriamento (CW) até 40°C para retornar à Contactora (GLMC).
- A corrente de gás CO_2 de topo da *stripper* a 40°C e saturado em água, segue para trem de compressão (Figura 5.9) de modo a obter CO_2 líquido com pressão de 250 bar. O trem de compressão é composto por 4 estágios de compressores centrífugos com 75% de eficiência adiabática, cada um com

razão de compressão 3.3. Um 5º estágio de compressão corresponde à bomba de injeção que leva o CO_2 já liquefeito proveniente do último vaso de *Knock-Out* (KOV) até a pressão de 250 bar para ser enviado para reinjeção em EOR.

- O gás de saída de cada estágio de compressão segue para um *intercooler* (perda de pressão de 0.5 bar no gás) com CW (correntes cw-003, cw-005, cw-007 e cw-009) seguido por um vaso de *Knock-Out* (KOV) para retirada de água condensada após cada compressão. A água recuperada nos KOV's retorna para a coluna *stripper* após expansão para 1 bar. A Figura 5.9 abaixo ilustra o fluxograma elaborado para o trem de compressão de CO_2.

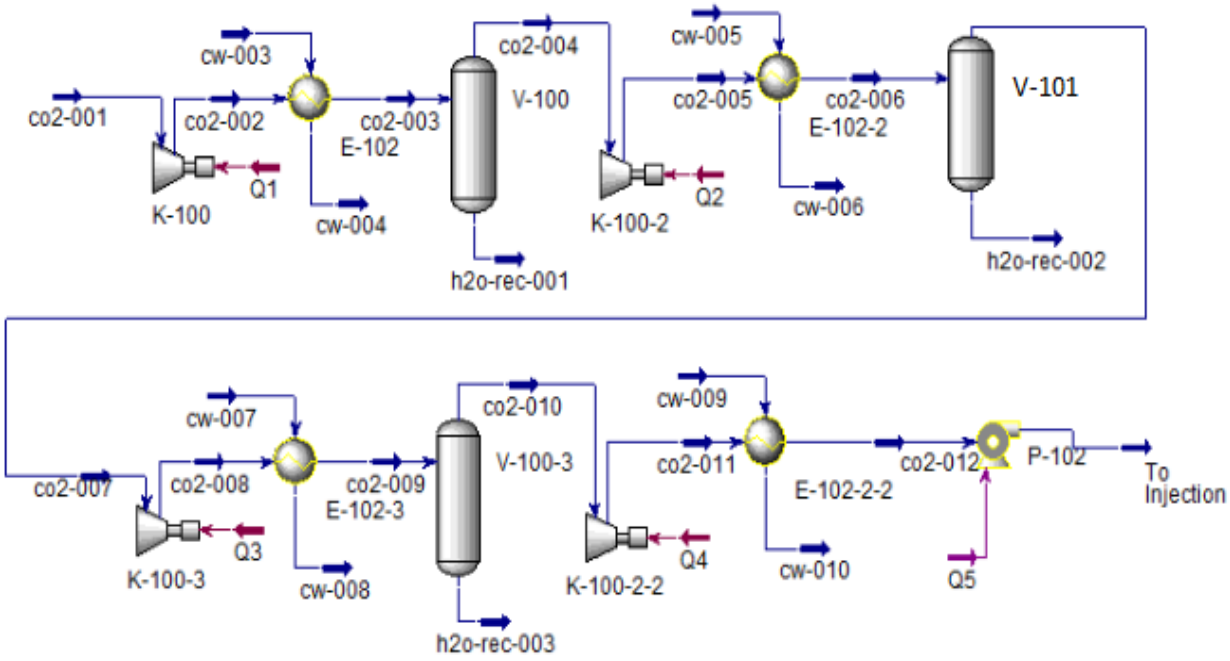


Figura 5.9: Fluxograma utilizado para as simulações no HYSYS 8.8 – Trem de Compressão do CO_2
Fonte: Elaboração própria.

Foram avaliados diferentes valores de *Heat Duty* do *Reboiler* para verificar o comportamento do equipamento GLMC modelado, frente à mudança de condições de processo. Os resultados obtidos nas simulações realizadas são mostrados nas figuras e tabelas a seguir.

A Tabela 5.12 apresenta os resultados obtidos na simulação realizada com a torre regeneradora configurada com o valor do calor fornecido para o *reboiler* igual a 8,00E+008 kJ/h.

Tabela 5.12: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 8,00E+008 kJ/h

Resultado	Valor
Fração mássica de CO_2 no solvente que alimenta a GLMC	5,04%
Fração molar de CO_2 no GN tratado	9,55%

A Figura 5.10 apresenta o fluxograma da simulação realizada.

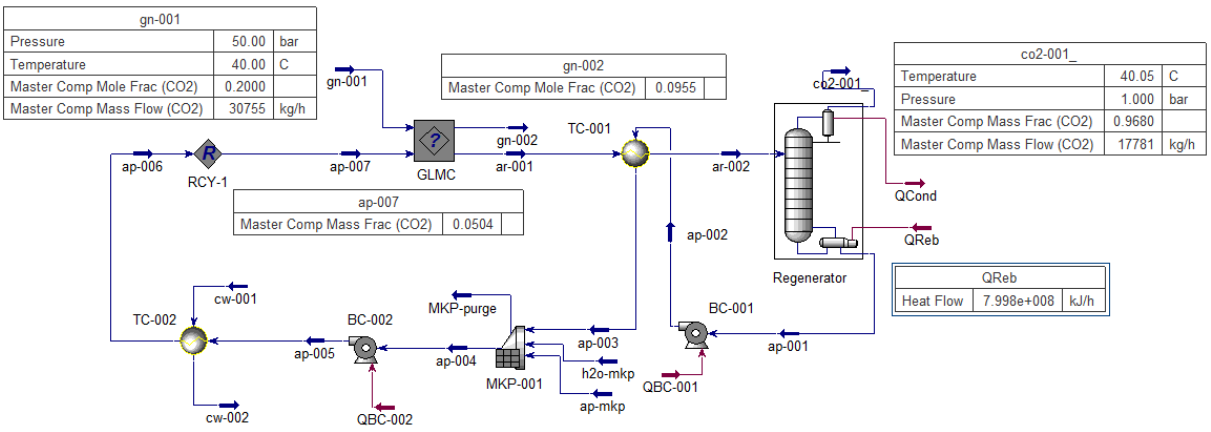


Figura 5.10: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 8,00E+008 kJ/h
Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 5.13 apresenta os resultados obtidos na simulação realizada com a torre regeneradora configurada com o valor do calor fornecido para o *reboiler* igual a 1,20E+009 kJ/h.

Tabela 5.13: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 1,20E+009 kJ/h

Resultado	Valor
Fração mássica de CO_2 no solvente que alimenta a GLMC	4,18%
Fração molar de CO_2 no GN tratado	9,15%

A Figura 5.11 apresenta o fluxograma da simulação realizada.

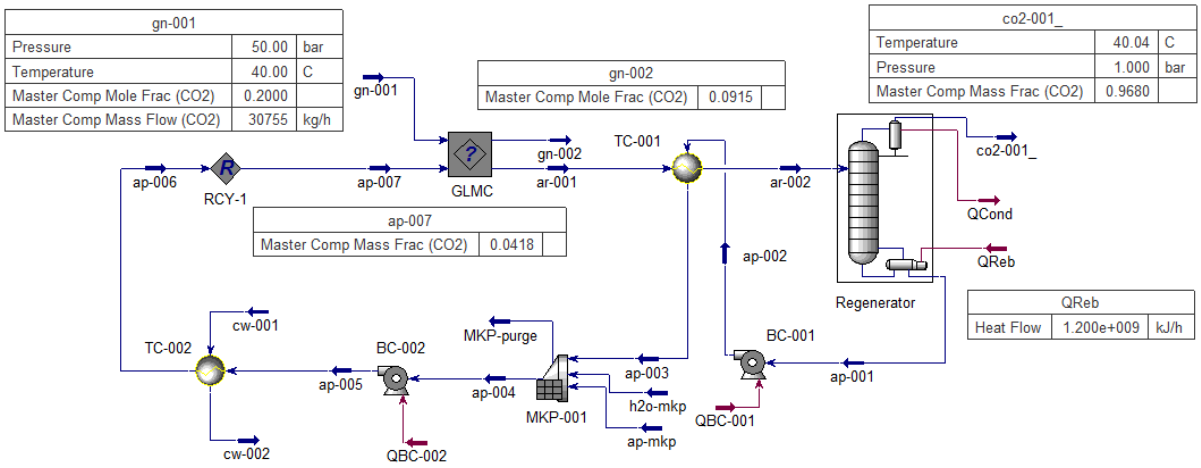


Figura 5.11: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 1,20E+009 kJ/h
Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 5.14 apresenta os resultados obtidos na simulação realizada com a torre regeneradora configurada com o valor do calor fornecido para o *reboiler* igual a 1,60E+009 kJ/h.

Tabela 5.14: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 1,60E+009 kJ/h

Resultado	Valor
Fração mássica de CO_2 no solvente que alimenta a GLMC	4,14%
Fração molar de CO_2 no GN tratado	9,13%

A Figura 5.12 apresenta o fluxograma da simulação realizada.

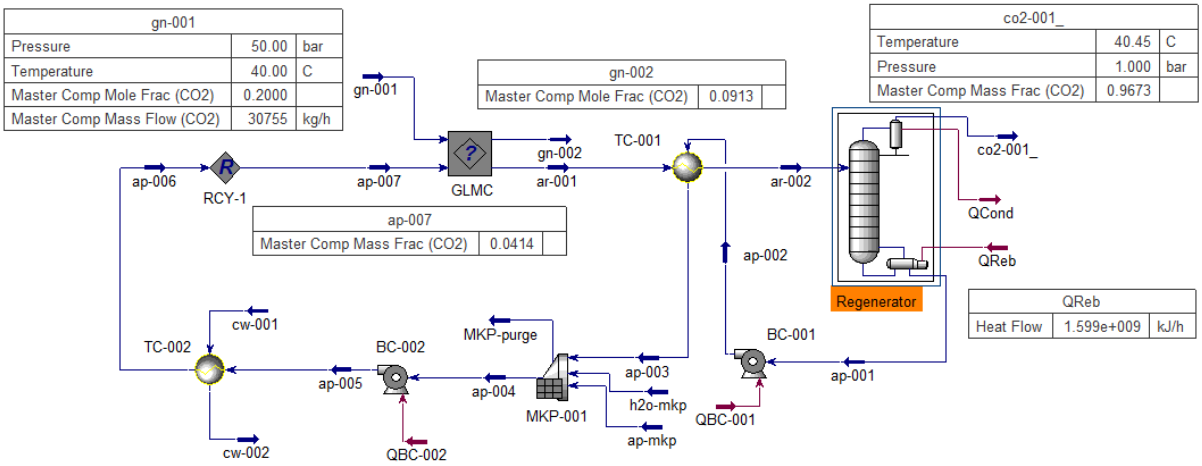


Figura 5.12: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 1,60E+009 kJ/h
Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 5.15 apresenta os resultados obtidos na simulação realizada com a torre regeneradora configurada com o valor do calor fornecido para o *reboiler* igual a 3,20E+009 kJ/h.

Tabela 5.15: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 3,20E+009 kJ/h

Resultado	Valor
Fração mássica de CO_2 no solvente que alimenta a GLMC	2,61%
Fração molar de CO_2 no GN tratado	8,28%

A Figura 5.13 apresenta o fluxograma da simulação realizada.

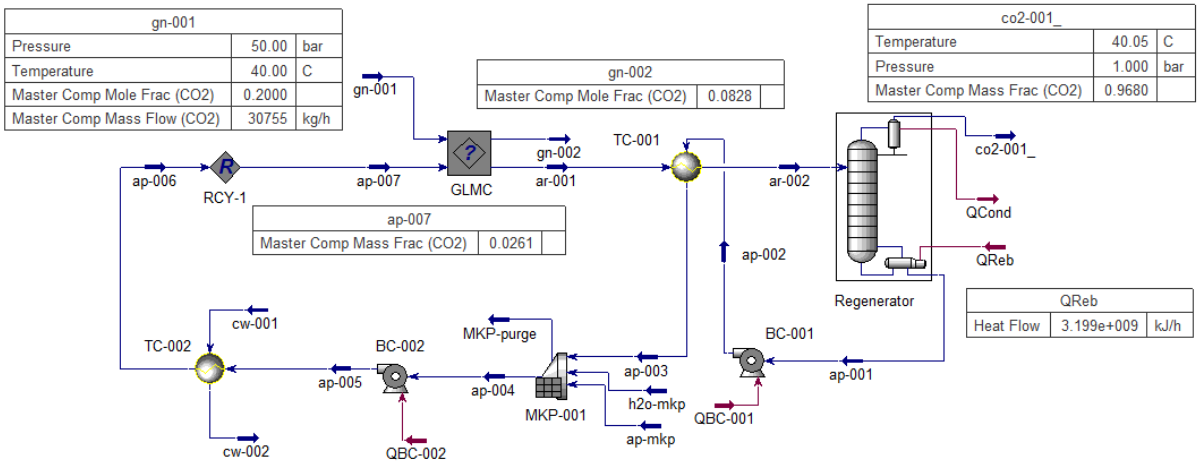


Figura 5.13: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 3,20E+009 kJ/h
Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 5.16 apresenta os resultados obtidos na simulação realizada com a torre regeneradora configurada com o valor do calor fornecido para o *reboiler* igual a 6,40E+009 kJ/h.

Tabela 5.16: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 6,40E+009 kJ/h

Resultado	Valor
Fração mássica de CO_2 no solvente que alimenta a GLMC	1,76%
Fração molar de CO_2 no GN tratado	7,68%

A Figura 5.14 apresenta o fluxograma da simulação realizada.

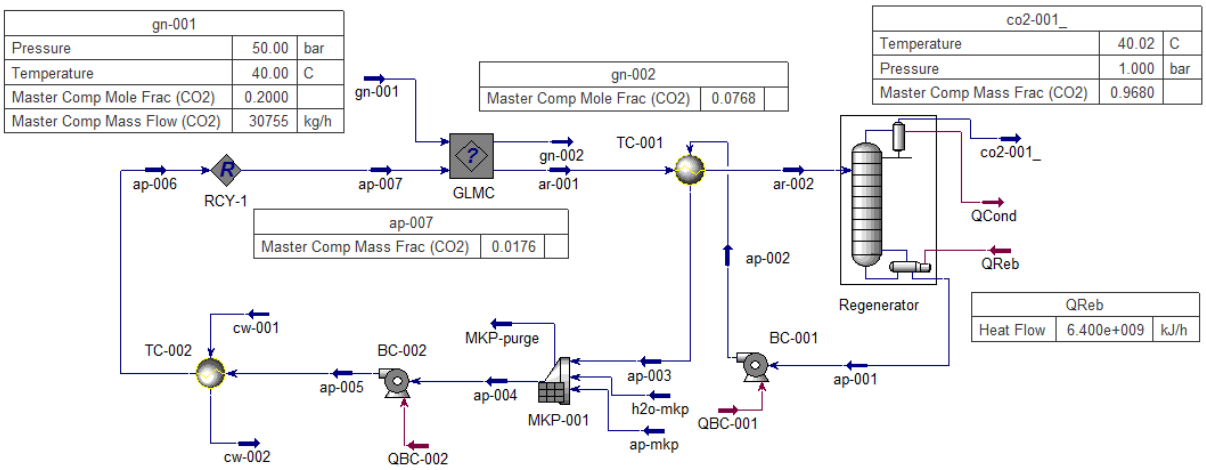


Figura 5.14: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 6,40E+009 kJ/h
Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 5.17 apresenta os resultados obtidos na simulação realizada com a torre regeneradora configurada com o valor do calor fornecido para o *reboiler* igual a 9,60E+009 kJ/h.

Tabela 5.17: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 9,60E+009 kJ/h

Resultado	Valor
Fração mássica de CO_2 no solvente que alimenta a GLMC	1,33%
Fração molar de CO_2 no GN tratado	7,31%

A Figura 5.15 apresenta o fluxograma da simulação realizada.

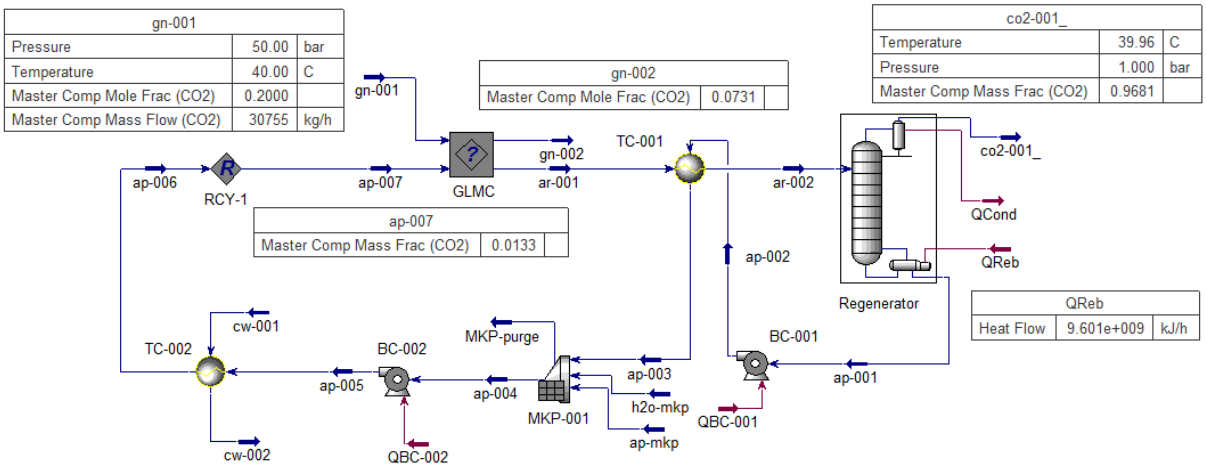


Figura 5.15: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 9,60E+009 kJ/h
Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 5.18 apresenta os resultados obtidos na simulação realizada com a torre regeneradora configurada com o valor do calor fornecido para o *reboiler* igual a 1,60E+010 kJ/h.

Tabela 5.18: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 1,60E+010 kJ/h

Resultado	Valor
Fração mássica de CO_2 no solvente que alimenta a GLMC	0,86%
Fração molar de CO_2 no GN tratado	6,80%

A Figura 5.16 apresenta o fluxograma da simulação realizada.

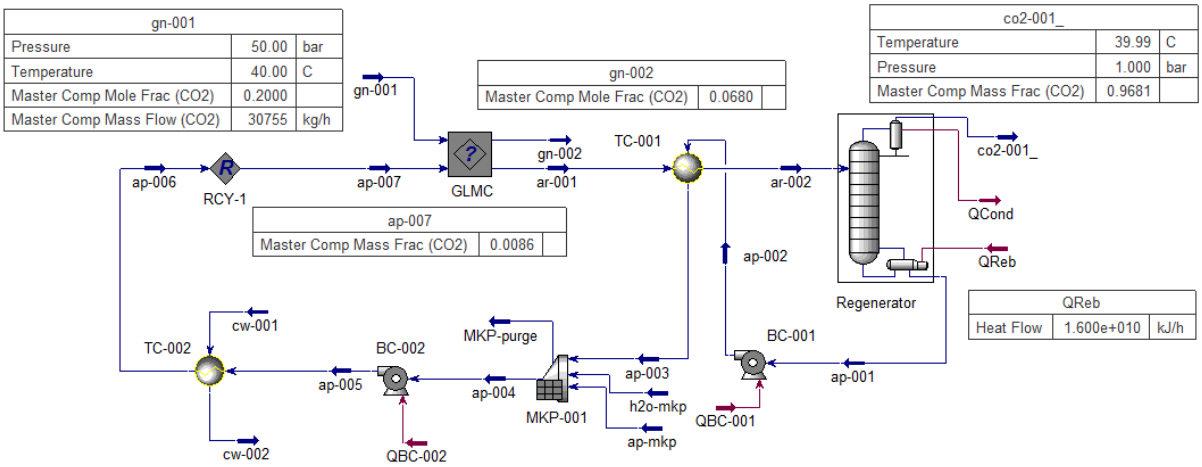


Figura 5.16: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 1,60E+010 kJ/h
Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 5.19 apresenta os resultados obtidos na simulação realizada com a torre regeneradora configurada com o valor do calor fornecido para o *reboiler* igual a 3,20E+10 kJ/h.

Tabela 5.19: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 3,20E+010 kJ/h

Resultado	Valor
Fração mássica de CO_2 no solvente que alimenta a GLMC	0,46%
Fração molar de CO_2 no GN tratado	6,15%

A Figura 5.17 apresenta o fluxograma da simulação realizada.

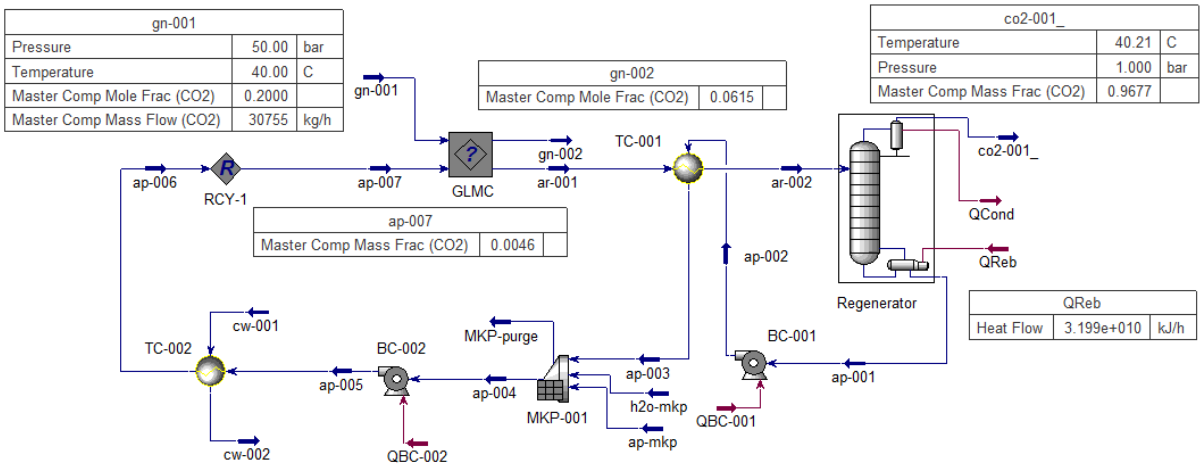


Figura 5.17: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 3,20E+010 kJ/h
Fonte: Elaboração própria.

A Tabela 5.20 apresenta os resultados obtidos na simulação realizada com a torre regeneradora configurada com o valor do calor fornecido para o *reboiler* igual a 4,40E+10 kJ/h.

Tabela 5.20: Resultados para *Heat Duty* do *Reboiler* de 4,40E+010 kJ/h

Resultado	Valor
Fração mássica de CO_2 no solvente que alimenta a GLMC	0,31%
Fração molar de CO_2 no GN tratado	5,77%

A Figura 5.18 apresenta o fluxograma da simulação realizada.

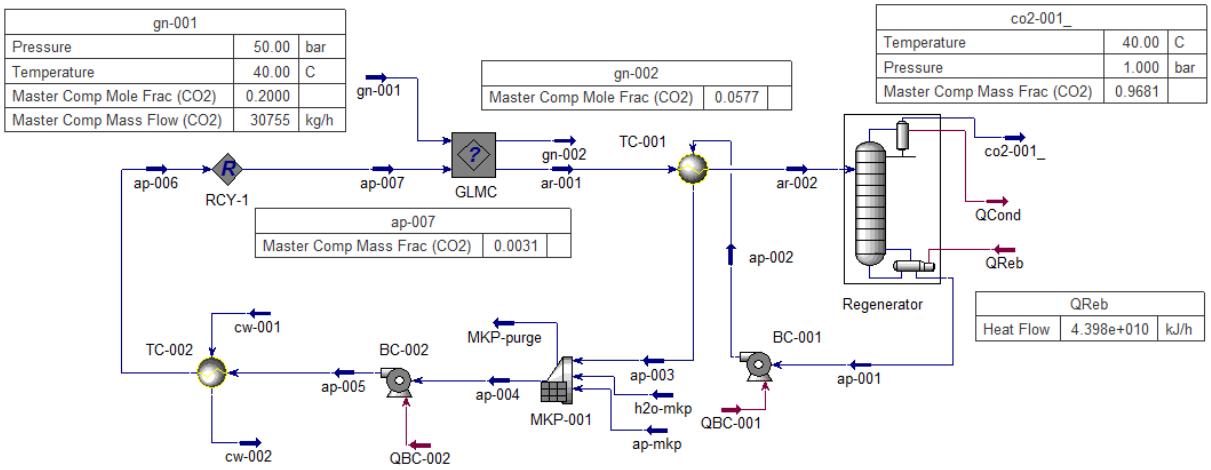


Figura 5.18: Fluxograma e dados da simulação realizada com QDuty de 4,40E+010 kJ/h
Fonte: Elaboração própria.

A Figura 5.19 abaixo ilustra os valores de fração molar de CO_2 na corrente de saída de gás e eficiência de remoção versus fração mássica de CO_2 na corrente de entrada.

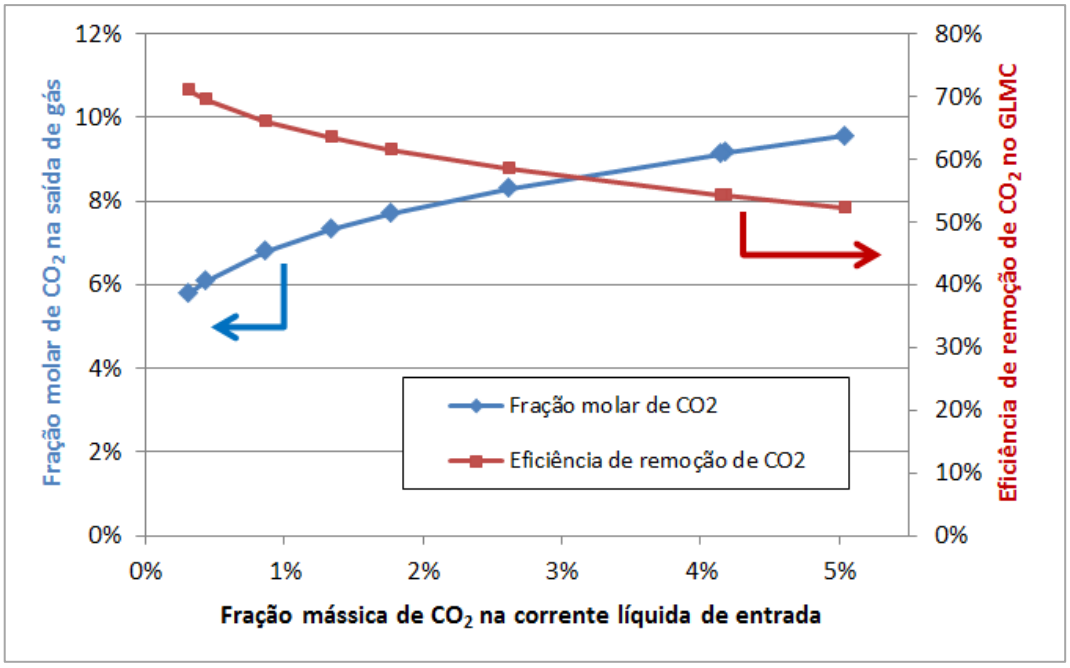


Figura 5.19: Fração molar de CO_2 na saída de gás e eficiência de remoção versus fração mássica de CO_2 na corrente de entrada de líquido
Fonte: Elaboração própria.

CAPÍTULO 6

6 CONCLUSÕES

Os valores de eficiência de remoção de CO_2 da corrente gasosa obtidos nas diversas simulações GLMC ficaram na mesma ordem de grandeza dos valores obtidos experimentalmente (NGUYEN, LASSEUGUETTE, *et al.*, 2011) para os diferentes materiais avaliados nas simulações de influência das variáveis de entrada (item 5.1), indicando a validade do modelo. Os valores obtidos nas simulações variaram entre 40% e 100%, conforme os dados obtidos nos experimentos. Também foi possível observar que, conforme era esperado, os valores de eficiência foram diferentes para as 3 (três) membranas avaliadas, com as membranas de maior valor de permeabilide resultando em maiores valores de eficiência do que nas membranas com menor permeabilidade.

A partir das simulações realizadas com fluxograma HYSYS completo para remoção de CO_2 de gás natural rico em CO_2 com GLMC, foi possível confirmar a dependência da eficiência do equipamento GLMC na fugacidade do CO_2 na corrente líquida de entrada (amina pobre), o que é consistente com a fenomenologia esperada, uma vez que quanto maior a composição do CO_2 na carga de solvente líquido, maior é sua fugacidade nesta corrente e consequentemente menor a força motriz de transferência na GLMC dada pela diferença entre as fugacidades do componente nas correntes líquida e gasosa. Tal dependência já era esperada, e a modelagem realizada se mostrou fiel a tal comportamento.

Além disso, o estudo realizado indica claramente a grande utilidade de um *software* simulador de processos robusto para auxílio na elaboração de modelos personalizados, uma vez que possibilita a realização da avaliação da sensibilidade dos resultados frente à modificação dos parâmetros de definição do equipamento modelo e das propriedades das correntes de alimentação.

O simulador de processos utilizado, HYSYS 8.8, dispõe de grande número de equipamentos já pré-definidos o que facilita a sua utilização como base para

desenvolvimento de novos modelos nos mais diversos contextos da indústria química. Por outro lado, a documentação fornecida pelo *software* para personalização é bastante limitada contendo apenas um exemplo bastante simplificado, o que pode dificultar e desencorajar novos utilizadores a se aventurarem nessa área de desenvolvimento. E exatamente em virtude dessa falta de referências o código fonte desenvolvido neste trabalho para a modelagem do equipamento GLMC está disponibilizado no Apêndice A de modo a poder ser utilizado como base para o desenvolvimento de trabalhos futuros que venham a estender a presente abordagem que ainda possui simplificações como amplamente discutido no Cap. 3. A versão do código GLMC-HYSYS em Visual Basic aqui disponibilizada está bastante comentada de forma a facilitar a sua compreensão.

No que diz respeito especificamente ao estudo de caso GLMC realizado, são listadas algumas sugestões para estudos adicionais, visando enriquecimento dos resultados obtidos e apresentados nesta dissertação:

I. Consideração da transferência de outros componentes, além do CO_2, da corrente gasosa para a corrente líquida através na inclusão dos coeficientes de transferência de massa de outros componentes presentes na corrente gasosa;

II. Consideração da transferência de componentes da corrente líquida para a corrente gasosa através da inclusão dos coeficientes de transferência de massa dos componentes presentes na corrente líquida;

III. Estimativa da perda de carga das correntes na GLMC a partir de balanço de *momentum* nas fases líquido e gás utilizando-se os dados de processo, as propriedades PVT (pressão, volume e temperatura) dos fluidos envolvidos e as características físicas da membrana.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIRRE, L. A. **Introdução a Identificação de Sistemas:** técnicas lineares e não lineares aplicadas a sistemas reais. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2007.

AL-SAFFAR, H. B.; OZTURK, B.; HUGHES, R. A Comparison of Porous and Non-Porous Gas-Liquid Membrane Contactors for Gas Separation. **Chemical Engineering Research and Design**, 75, 1997. 685-692.

AMARAL, R. A. **Remoção de CO2 e H2S do Gás Natural por Contactores com Membranas**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009.

ANADÃO, P. **Ciência e Tecnologia de Membranas**. 1ª edição. ed. São Paulo: Editora Artliber, 2010.

ANP. Agência Nacional de Petróleo. **Boletim Mensal da Produção de Petróleo e Gás Natural**, Rio de Janeiro, 2016. Disponivel em: <http://www.anp.gov.br/?pg=65341>. Acesso em: 16 Setembro 2016.

ANP. Agência Nacional do Petróleo. **Boletim Anual de Reserva da ANP**, 2016. Disponivel em: <http://www.anp.gov.br/?dw=79951>. Acesso em: 16 Setembro 2016.

ARONU, U. E. et al. Solubility of CO2.in 15, 30, 45 and 60 Mass% MEA from 40 to 120°C and Model Representation Using the Extended UNIQUAC Framework. **Chemical Engineering Science**, v. 66, p. 6393-6406, 2011.

ASPENTECH. HELP do software Aspen Hysys v8.8. **Aspen Technology**, 2015. Disponivel em: <https://www.aspentech.com/products/engineering/aspen-hysys>. Acesso em: 16 Fevereiro 2018.

ASPENTECH. ASPENTECH Products, 2016. Disponivel em: <http://www.aspentech.com/products/engineering>. Acesso em: 3 Junho 2016.

BARBOSA, L. C. **Captura de CO2 e H2S com Soluções Aquosas de Alcanolaminas Via Destilação Reativa**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2010.

BERTOLDI, J. O. **Investigação de estratégias de otimização de plantas virtuais usando os Softwares COCO, Scilab e Excel**. Uberlândia: Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, 2012. 138 p.

BHIDE, B. D.; STERN, S. A. Membrane Processes for the Removal of Acid Gases from Natural Gas. II. Effects of Operating Conditions, Economic Parameters, and Membrane Properties. **Journal of Membrane Science**, v. 81, p. 239-252, 1993.

BP. BP Global. **BP Statistical Review - June 2016**, 2016. Disponivel em: <http://www.bp.com/content/dam/bp/pdf/energy-economics/statistical-review-2016/bp-statistical-review-of-world-energy-2016-full-report.pdf>. Acesso em: 16 Setembro 2016.

CARVALHO, L. S. et al. **Estudo da Tecnologia de Separação do CO2 de Gases Industriais por Absorção com Monoetanolamina (MEA)**. 4° PDPETRO. Campinas, SP. 2007.

CHEMSTATIONS. Chemstations Webpage, 2016. Disponivel em: <http://www.chemstations.com/>. Acesso em: 3 junho 2016.

COCO. COCO Webpage. **Cape-Open to Cape-Open simulation envirnment**, 2016. Disponivel em: <http://www.cocosimulator.org/>. Acesso em: 3 junho 2016.

COELHO, A. M. **Simulação de Otimização dos Processos de Adoçamento e Desidratação de Gás Natural e de Refinaria**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP. 2007.

COSTA, A. P. D. **Adoçamento de Gás Natural Utilizando Ultracentrífugas: um Estudo Empregando Fluidodinâmica Computacional**. Dissertação de Mestrado. Escola da Química da UFRJ. Rio de Janeiro. 2013.

CUNHA, G. P.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F. Mathematical Model for Gas-Liquid Membrane Contactors Applied to Offshore Natural Gas Purification Process for CO2 Capture and Storage. **SDEWES-2018**, Rio de Janeiro, Janeiro 2018.

DANCKWERTS, P. V. The reactions of CO2 with Ethanolamines. **Chemical Engineering Science**, v. 34, p. 443-446, 1979.

DE MEDEIROS, J. L. et al. Simulation of an Offshore Natural Gas Purification Process for CO2 Removal with Gas–Liquid Contactors Employing Aqueous Solutions of Ethanolamines. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 52, p. 7074-7089, 2013.

DONALDSON, T. L.; NGUYEN, Y. N. Carbon Dioxide Reaction and Transportation in Aqueous Membranes. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 19, p. 260-266, 1980.

DRAXLER, J.; STEVENS, G.; KENTISH, S. Criteria for the Selection of Reagents for CO2 Absorption. **Greenhouse Gas Control Technologies**, v. 2, p. 1879-1882, 2005.

ENGEL, B. D.; WILLIAMS, S.; HEINEN, A. Oil & gas: Activated carbon impact on MDEA amine solutions. **Filtration + Separation**, Texas, v. 52, n. 5, p. 38-42, October 2015.

ESATO, K.; EISMAN, B. Experimental evaluation of Core-Tex membrane oxygenator. **J. Thorac. Cardiovascular Surg**, v. 69, p. 690-697, 1975.

EVERETT, G.; LUCAS, K.; SAAR, R. A Comparison of DEA Versus Formulated High Performance Selective Amine Technology. **Presented in CGPA/CGPSA Third Quarterly Meeting**, Calgary, Alberta, 1998.

EXTEND. ExtendSim - Solves big tough problems. **ExtendSim Overview**, 2016. Disponivel em: <http://www.extendsim.com/prods_overview.html>. Acesso em: 15 Setembro 2016.

FALKPEDERSEN, O.; DANNSTRÖM, H. Separation of Carbon Dioxide from Offshore Gas Turbine Exhaust. **Energy Conversion and Management**, v. 38, p. S81-S86, 1997.

GABELMAN, A.; HWANG, S. Hollow-Fiber Membrane Contactors. **Journal of Membrane Science**, v. 159, p. 61-106, 1999.

GAS PROCESSOR SUPPLIERS ASSOCIATION. **Engineering Data Book**. Oklahoma, U.S.A.: FPS Version, v. I & II, 2004.

GASNET. GASNET - O site do gás natural, 2016. Disponivel em: <http://www.gasnet.com.br/gasnatural/gas_completo.asp>. Acesso em: 16 Setembro 2016.

GODINI, H. R.; MOWLA, D. Selectivity Study of H2S and CO2 Absorption form Gaseous Mixtures by MEA in Packed Beds. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 86, p. 401-409, 2008.

GOMES, F. M. Técnicas Computacionais para Engenharia I, 2016. Disponivel em: <http://www.dequi.eel.usp.br/~fabricio/Aula%201%20-%20TCE.pdf>. Acesso em: 15 Setemebro 2016.

GRAVA, W. M.; NASCIMENTO, J. **Separação de CO2 do Gás Natural – Processo com Membranas**. Notas de Aula – CENPRO, Petrobras. Rio de Janeiro. 2012.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2006.

HARUN, N. et al. Dynamic Simulation of MEA Absorption Process for CO2 Capture from Power Plants. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 295-309, 2012.

KAROOR, S.; SIRKAR, K. K. Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules. **Industrial & Engeeniring Chemistry Research**, v. 32, n. 4, p. 674–684, April 1993.

KOHL, A. L..; RIESENFELD, F. C. **Gas Purification. Gulf Publishing Company**. 4th. ed. Houston, Texas: [s.n.], 1985.

KOHL, A. L.; NIELSEN, R. **Gas Purification**. 5th. ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 1997.

KREULEN, H. et al. Microporous hollow fibre membrane modules as gasliquid. Part 1. Physical mass transfer processes: A specific application: Mass transfer in highly viscous liquids. **Journal of Membrane Science**, Amsterdam, v. 78, p. 197-216, 1993.

LAMOUNIER, H. DEVMEDIA. **Atividades básicas ao processo de desenvolvimento de Software**, 2014. Disponivel em:

<http://www.devmedia.com.br/atividades-basicas-ao-processo-de-desenvolvimento-de-software/5413>. Acesso em: 15 Setembro 2016.

LAW, A. M.; KELTON, W. D. **Simulation modeling and analysis**. 2. ed. Singapore: McGraw-Hill series in industrial engineering and management science, 1995.

LI, J.; CHEN, B. Review of CO2 Absorption Using Chemical Solvents in Hollow Fiber Membrane Contactors. **Separation and Purification Technology**, v. 41, p. 109-122, 2005.

LITTEL, R. J.; VERSTEEG, G. F.; VAN SWAAIJ, W. P. M. Kinetics of CO2 with Primary and Secondary Amines in Aqueous Solutions-I. Zwitterion Deprotonation kinetics for DEA and DIPA in Aqueous Blends of Alkanolamines. **Chemical Engineering Science**, v. 47, p. 2027-2035, 1992.

LU, J. G.; ZHENG, Y. F.; HE, D. L. Selective Absorption of H2S from Gas Mixtures into Aqueous Solutions of Blended Amines of Methyldiethanolamine and 2-tertiarybutylamino-2-ethoxyethanol in a Packed Column. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 209-217, 2006.

MAIOLI, G.; GURUCHAGA, G.; RAVENTOS, M. **Guias para el Diseño, Operación y Mantenimiento de Plantas de Tratamiento com Amina**. Salta, Argentina: [s.n.], 2002.

MAISGÁSBRASIL. +gasBrasil - É o Brasil mais competitivo. **GÁS NATURAL:** CARTILHA, 2016. Disponivel em: <http://www.maisgasbrasil.com.br/gasnatural>. Acesso em: 16 Setembro 2016.

MANSOURIZADEH, A.; ISMAIL, A. F. Hollow fiber gas–liquid membrane contactors for acid gas capture: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 38–53, 2009.

MAVROUDI, M.; KALDIS, S. P.; SAKELLAROPOULOS, G. P. Reduction of CO2 emissions by a membrane contacting process. **Fuel First**, n. 82, p. 2153–2159, Junho 2003.

MENNER, W. A. Introduction to modeling and simulation. **Johns Hopkins APL Techinical digest**, v. 16, n. 1, p. 6-17, 1995.

MONTENEGRO, R. S. P.; PAN, S. S. K. **Gás natural como matéria-prima para a produção de eteno no Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2000. 135-160 p.

MULDER, J. **Basic Principles of Membrane Technology**. 2nd. ed. [S.l.]: Springer, 1996.

NAKAO, A. **Modelagem de Contactores Gás-Líquido para Separação de CO2 de Gás Natural com Solução Aquosa de Etalonaminas**. Dissertação de Mestrado, Escola de Química da UFRJ. Rio de Janeiro, p. 188. 2010.

NGUYEN, P. T. et al. A dense membrane contactor for intensified CO2 gas/liquid absorption in post-combustion capture. **J. Memb. Sci.**, v. 377, p. 261-272, 2011.

PAMPLONA, N. Gás carbônico é desafio para exploração de Libra. **Brasil Econômico**, 2014. Disponivel em: <http://brasileconomico.ig.com.br/brasil/economia/2014-05-28/gas-carbonico-e-desafio-para-exploracao-de-libra.html>.

PEREIRA, F. M. **Notas de aula da disciplina 'INTRODUÇÃO A MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS'**. Universidade de São Paulo. Lorena - SP. 2016.

PIDD, M. **Modelagem Empresarial:** ferramentas para tomada de decisão. Porto Alegre: Bookman, 1998.

PLATT, G. M. **Simulação e Otimização de Processos**. Rio de Janeiro: [s.n.], 2008.

PSE. PSE Webpage, 2016. Disponivel em: <http://www.psenterprise.com>. Acesso em: 3 junho 2016.

QI, Z.; CUSSLER, E. L. Hollow fiber gas membranes. **AIChe Journal**, v. 31, n. 9, p. 1548–1553, September 1985.

RAMOS, A. **Diccionario De La Naturaleza:** Hombre, Ecologia, Paisaje. [S.l.]: French & European Publications, 1987.

REIMBOLD, M. **Modelo estocástico arx e armax de rotores deformáveis MEMS.** Anais do XIX Congresso Brasileiro de Automática. [S.l.]: [s.n.]. 2012.

REN, J. et al. Effect of PVDF dope rheology on the structure of hollow fiber membranes used for CO2 capture. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 334-344, 2006.

SANTOS, K. L. Formas de Representação de Algoritmos, 2009. Disponivel em: <http://player.slideplayer.com.br/3/1238074/#>. Acesso em: 15 Setembro 2016.

SCHÄFFER, A.; BRECHTEL, K.; SCHEFFKNECHT, G. Comparative Study on Differently Concentrated Aqueous Solutions of MEA and TETA for CO2 from Flue Gases. **Fuel**, v. 101, p. 148–153, November of 2012.

SCHOLES, C. A.; STEVENS, G. W.; KENTISH, S. E. Membrane Gas Separation Applications in Natural Gas Processing. **Fuel**, v. 96, p. 15-28, 2012.

SECCHI, A. R. **Notas de Aula da disciplina:** Modelagem e Simulação de Processos, Rio Grande do Sul, 1995. Disponivel em: <http://www2.peq.coppe.ufrj.br/Pessoal/Professores/Arge/COQ790/Modelagem_Processos.pdf>. Acesso em: junho 2017.

SEIDER, W. D.; LEWIN, D. R. **Product and Process Design Principles:** Synthesis, Analysis, and Evaluation. Pennsylvania, USA: John Wiley, 2004.

SILVA, L. C. Simulação de Processos, 2005. Disponivel em: <http://www.agais.com/simula.htm>. Acesso em: 15 Setembro 2016.

SOARES, R. D. P. EMSO Manual. **UFRGS**, 2007. Disponivel em: <http://www.enq.ufrgs.br/alsoc/download/emso/docs/Manual.pdf>. Acesso em: 14 Março 2018.

SODRÉ, U. **Modelos Matemáticos**. Londrina-PR: UEL, 2007.

SONG, Y. . C. C.-C. Symmetric Electrolyte Nonrandom Two-Liquid Activity Coefficient Model. **nd. Eng. Chem. Res.**, v. 48, p. 7788-7797, 2009.

SOURCEFORGE. **DWSIM - Open Source Process Simulator**, 2016. Disponivel em: <https://sourceforge.net/projects/dwsim/>. Acesso em: 3 junho 2016.

SOUZA, A. G. **Modelagem e Simulação do Processo de Absorção Reativa de CO2 em Módulos de Membrana.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas. Campinas - SP. 2007.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

VALLE, E. C. Simuladores de processos químicos: revelando a tecnologia nacional. **Boletim Informativo ABEQ**, v. 195, Julho 2010. Disponivel em: <http://www.abeq.org.br/Boletins/Boletim%20julho%202010/Boletim%20195%20-%20julho%202010-2.htm>.

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G. **Tecnologia da Indústria do Gás Natural**. 1ª. ed. São Paulo: Editora Blucher, 2008.

VME. Default. **VME Process**, 2016. Disponivel em: <http://www.vmeprocess.com/default.cfm>. Acesso em: 15 Dezembro 2016.

WISSEN, R. J. E. V.; GOLOMBOK, M.; BROUWERS, J. J. H. Separation of Carbon Dioxide and Methane in Continuous Countercurrent Gas Centrifuges. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 4397-4407, 2005.

YEON, S. H. et al. Determination of mass transfer rates in PVDF and PTFE hollowfibers membranes for CO2 absorption. **Separaration Science Technology**, v. 38, p. 271, 2003.

ZHANG, Y. . C. C.-C. Thermodynamic Modeling for CO2Absorption in Aqueous MDEA Solution with Electrolyte NRTL Model. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 163-175, 2011.

APÊNDICE A – CÓDIGO FONTE UTILIZADO PARA MODELAGEM DO EQUIPAMENTO

```
'Índices de identificação das correntes (i):
'0 - Vapor de Entrada (VE)
'1 - Líquido de Entrada (LE)
'2 - Vapor de Saída (VS)
'3 - Líquido de Saída (LS)

Dim Num_Comp As Integer      'Número Total de componentes
Dim T(0 To 3) As Single     'T(i): Temperatura da corrente i [°C]
Dim P(0 To 3) As Single     'P(i): Pressão da corrente i [bar]
Dim H(0 To 3) As Double     'H(i): Entalpia da corrente i [J/mol]
Dim Ntot(0 To 3) As Single  'Ntot(i): Vazão molar da corrente i [mol/s]
'Ncomp(C, i): Vazão molar do componente C na corrente i [mol/s]
Dim Ncomp(0 To 10, 0 To 3) As Double
Dim y As Variant    'y(C, i): Fração molar do componente C na corrente i [-]
Dim f As Variant    'f(C, i): Fugacidade do componente C na corrente i [bar]
Dim Ncap As Variant 'Ncap(C): Taxa de transferência do componente i [mol/s]
Dim J As Variant    'J(C): Permeância do componente C na membrana [mol/s.m2.bar]
Dim y2 As Variant   'y2(C): Fração molar do componente C na corrente 2 (VS)
Dim y3 As Variant   'y3(C): Fração molar do componente C na corrente 3 (LS)
Dim yCO2 As Variant 'Auxiliar no cálculo de E
Dim A As Single     'A: Área de contato do sistema [m2]
Dim U As Single     'U: Coeficiente de troca térmica da membrana[W/m2]
Dim dPV As Single   'dPV: Perda de carga da corrente gasosa [bar]
Dim dPL As Single   'dPL: Perda de carga da corrente líquida [bar
'Variáveis auxiliares
Dim Ncap_velho As Double    'Auxiliar no cálculo da taxa de transferência
Dim E As Single             'Calor transportado pelo fluxo de massa [W]
Dim Q As Single             'Calor devido a diferença de Temperatura [W]
Dim T2_velho As Single      'Auxiliar no cálculo iterativo de T(2)
Dim T3_velho As Single      'Auxiliar no cálculo iterativo de T(3)
'Auxiliar no cálculo iterativo de T(2) e T(3)
Dim Jacob(0 To 1, 0 To 1) As Double
'Auxiliar no cálculo iterativo de T(2) e T(3)
Dim invJacob(0 To 1, 0 To 1) As Double
Dim Corrente(0 To 3) As Object  'Correntes materiais
Dim VP(0 To 3) As FluidPhase    'Auxiliar no cálculo das fugacidades
Dim molF As Variant             'Auxiliar no cálculo das composições
Dim auxFluid2 As Fluid          'Auxliar no cálculo de H e fugacidades
Dim auxFluid3 As Fluid          'Auxliar no cálculo de H e fugacidades
Dim auxFluidCO2 As Fluid        'Auxliar no cálculo de E
Dim Fugs As Variant         'Auxiliar no cálculo das ugacidade
Dim posCO2 As Integer       'Posição do CO2 na lista de componentes
Dim J_CO2 As Single         'Permeância da membrana para o CO2
```

```
Dim Tol As Double          'Limite de Tolerância do cálculo iterativo
Dim ite As Byte            'Aux do processo iterativo
Dim ite_max As Byte        'Aux do processo iterativo

'Calculo das entalpias com as temperaturas pertubadas
Dim HJ2(2) As Double
Dim HJ3(2) As Double

Sub Initialize()
    ActiveObject.Feeds2Active = True
    ActiveObject.Products2Active = True
    ActiveObject.EnergyFeedsActive = False
    ActiveObject.EnergyProductsActive = False
End Sub

Sub Execute()
    On Error GoTo EarlyExit
    'DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS
    Dim MySim As SimulationCase
    Set MySim = Application.ActiveDocument

    Num_Comp = MySim.BasisManager.FluidPackages(0).Components.Count
    Dim c As Byte
    ReDim y(0 To (Num_Comp-1), 0 To 3) As Double
    ReDim f(0 To (Num_Comp-1), 0 To 3) As Double
    ReDim Ncap(0 To (Num_Comp-1)) As Double
    ReDim J(0 To (Num_Comp-1)) As Double
    ReDim y2(0 To (Num_Comp-1)) As Double
    ReDim y3(0 To (Num_Comp-1)) As Double
    ReDim yCO2(0 To (Num_Comp-1)) As Double
    Dim Ncap_novo As Double

    'Identifica a posição do CO2 na lista de componentes
    posCO2 = MySim.BasisManager.FluidPackages(0).Components.index("CO2")
    '-------------------------------------------------
    '1 - VALORES CONHECIDOS
    '-------------------------------------------------
    '1.1 - Parâmetros de cálculo
    '-------------------------------------------------
    Tol = 1e-6
    ite_max = 100
    'Algoritmo
    '0 - Sem loop interno de T
    '1 - Com loop interno de T
    Algoritmo = ActiveObject.GetUserVariable("Algoritmo").Variable.Value
    '-------------------------------------------------
    '1.2 - Configuração do sistema
    '-------------------------------------------------
```

```
A = ActiveObject.GetUserVariable("Area").Variable.Value
U = ActiveObject.GetUserVariable("U").Variable.Value
dPV = ActiveObject.GetUserVariable("dPgas").Variable.Value
dPL = ActiveObject.GetUserVariable("dPliq").Variable.Value
J_CO2 = ActiveObject.GetUserVariable("J_CO2").Variable.Value
For c = 0 To (Num_Comp-1)
   J(c) = IIf(c= posCO2, J_CO2,0)
Next c

'-----------------------------------------------------
'1.3 - Leitura das correntes do Hysys
'-----------------------------------------------------
Set Corrente(0) = ActiveObject.Feeds1.Item(0) 'Gas_Entrada
Set Corrente(1) = ActiveObject.Feeds2.Item(0) 'Liquido_Entrada
Set Corrente(2) = ActiveObject.Products1.Item(0) 'Gas_Saida
Set auxFluid2 = Corrente(0).DuplicateFluid
Set Corrente(3) = ActiveObject.Products2.Item(0) 'Liquido_Saida
Set auxFluid3 = Corrente(1).DuplicateFluid
Set auxFluidCO2 = Corrente(0).DuplicateFluid

'1.3.1 Pega as propriedades da corrente do Gás de Entrada
T(0) = Corrente(0).Temperature '[°C]
P(0) = Corrente(0).Pressure '[kPa]
Ntot(0) = Corrente(0).MolarFlow * 1000 '[mol/s]
H(0) = Corrente(0).MolarEnthalpy/1000 '[kJ/mol]
molF = Corrente(0).ComponentMolarFraction '-
Dim auxFluid0 As Variant
Set auxFluid0 = Corrente(0).DuplicateFluid
Set VP(0) = auxFluid0.VapourPhase
Fugs = VP(0).FugacitiesValue 'kPa

For c = 0 To (Num_Comp - 1)
   y(c,0) = molF(c) '[-]
   Ncomp(c,0) = molF(c)*Ntot(0) '[mol/s]
   f(c,0) = Fugs(c)/100 'Pega em kPa e converte pra Bar
Next c

'1.3.2 Pega as propriedades da corrente do Líquido de Entrada
T(1) = Corrente(1).Temperature '[°C]
P(1) = Corrente(1).Pressure '[Kpa]
H(1) = Corrente(1).MolarEnthalpy/1000 '[kJ/mol]
Ntot(1) = Corrente(1).MolarFlow * 1000 '[mol/s]
molF = Corrente(1).ComponentMolarFraction '-
Set auxFluid = Corrente(1).DuplicateFluid
'1.3.2.1 Faz Flash da corrente para obtenção da fração gasosa (Ponto de bolha)
auxFluid.TVFlash auxFluid.Temperature, 0
Set VP(1) = auxFluid.VapourPhase
Fugs = VP(1).FugacitiesValue
```

```
    For c = 0 To (Num_Comp - 1)
        y(c,1) = molF(c) '[-]
        Ncomp(c,1) = molF(c)*Ntot(1) '[mol/s]
        f(c,1) = Fugs(c)/100 'Pega em kPa e converte pra Bar
    Next c

    'Pressão das correntes de saída
    P(2) = P(0) - dPV 'kPa
    P(3) = P(1) - dPL 'kPa

    '-----------------------------------------------------
    '2 - CÁLCULOS
    '-----------------------------------------------------
    'Chute inicial de Ncap(CO2)
    Ncap_velho = J(posCO2) * A * Abs(f(posCO2,0) + f(posCO2,1))/(2) '[mol/s]

    dN = 0.001 'Valor auxiliar para cálculo da derivada do MNR para Ncap

    '2.1.0 Chute dos valores de T(2) e T(3)
    T(2) = T(0) + 4 'ºC
    T(3) = T(1) + 2 'ºC

    'Loop iterativo MNR para Ncap
    'G(Ncap) = J * A * DeltaFug - Ncap
    'G(Ncap) = 0
    For ite = 0 To ite_max
        Ti2 = T(2)
        Ti3 = T(3)

        If algoritmo = 0 Then
            CalcFugs0 (Ncap_velho + dN/2), Ti2, Ti3
        Else
            CalcFugs1 (Ncap_velho + dN/2), Ti2, Ti3
        End If
        Fg2p = f(posCO2,2) 'Bar
        Fg3p = f(posCO2,3) 'Bar
        dfMax = IIf((fg2p-f(posCO2,1))>=(f(posCO2,0)-fg3p),(fg2p-
f(posCO2,1)),(f(posCO2,0)-fg3p))
        dfMin = IIf((fg2p-f(posCO2,1))< (f(posCO2,0)-fg3p),(fg2p-
f(posCO2,1)),(f(posCO2,0)-fg3p))
        If (dfMax/dfMin) <= 1.5 Then
            Ncap(posCO2) = J(posCO2) * A * (dfMax + dfMin) / 2' 'Eq. 1
        Else
            Ncap(posCO2) = J(posCO2) * A * (dfMax - dfMin)/Log(dfMax / dfMin) 'Eq. 1
        End If
        G0p = Ncap(posCO2) - (Ncap_velho + dN/2)
```

```
        If algoritmo = 0 Then
            CalcFugs0 (Ncap_velho - dN/2), Ti2, Ti3
        Else
            CalcFugs1 (Ncap_velho - dN/2), Ti2, Ti3
        End If
        Fg2m = f(posCO2,2) 'Bar
        Fg3m = f(posCO2,3) 'Bar
        dfMax = IIf((fg2m-f(posCO2,1))>=(f(posCO2,0)-fg3m),(fg2m-
f(posCO2,1)),(f(posCO2,0)-fg3m))
        dfMin = IIf((fg2m-f(posCO2,1))< (f(posCO2,0)-fg3m),(fg2m-
f(posCO2,1)),(f(posCO2,0)-fg3m))
        If (dfMax/dfMin) <= 1.5 Then
            Ncap(posCO2) = J(posCO2) * A * (dfMax + dfMin) / 2' 'Eq. 1
        Else
            Ncap(posCO2) = J(posCO2) * A * (dfMax - dfMin)/Log(dfMax / dfMin) 'Eq. 1
        End If
        G0m = Ncap(posCO2) - (Ncap_velho - dN/2)

        If algoritmo = 0 Then
            CalcFugs0 Ncap_velho, Ti2, Ti3
        Else
            CalcFugs1 Ncap_velho, Ti2, Ti3
        End If
        Fg2 = f(posCO2,2) 'Bar
        Fg3 = f(posCO2,3) 'Bar
        dfMax = IIf((fg2-f(posCO2,1))>=(f(posCO2,0)-fg3),(fg2-
f(posCO2,1)),(f(posCO2,0)-fg3))
        dfMin = IIf((fg2-f(posCO2,1))< (f(posCO2,0)-fg3),(fg2-
f(posCO2,1)),(f(posCO2,0)-fg3))
        If (dfMax/dfMin) <= 1.5 Then
            Ncap(posCO2) = J(posCO2) * A * (dfMax + dfMin) / 2' 'Eq. 1
        Else
            Ncap(posCO2) = J(posCO2) * A * (dfMax - dfMin)/Log(dfMax / dfMin) 'Eq. 1
        End If
        G0 = Ncap(posCO2) - Ncap_velho

        derivada = (G0p - G0m)/dN - 1
        '2.1.5 Cálculo do novo valor de Ncap em mol/s (Newton Rapson)
        Ncap_novo = Ncap_velho - G0/derivada

        If Ncap_novo >= Ncomp(posCO2,0) Then
           Ncap_velho = Ncomp(posCO2,0)*0.99
           GoTo prox0
       End If

       'Verificação dos Balanços de Energia
       'Corrente Liquida
       F1V = Ntot(3)*H(3) - Ntot(1)*H(1) - E - Q 'Eq. 14
```

```
        'Corrente Gasosa
        F2V = Ntot(2)*H(2) - Ntot(0)*H(0) + E + Q 'Eq. 15
        If Abs(Ncap_novo - Ncap_velho)/Ncap_velho < Tol Then
            If F1V < Tol*100 And F2V < Tol *100 Then
                GoTo finaliza
            End If
        End If
        Ncap_velho = Ncap_novo
prox0:
    Next ite

    '-------------------------------------------------
    '3 - RESULTADOS
    '-------------------------------------------------
finaliza:
    'Atribui os valores calculados às correntes de saída
    Corrente(2).MolarFlow.Calculate (Ntot(2)/1000)
    Corrente(3).MolarFlow.Calculate (Ntot(3)/1000)
    Corrente(2).ComponentMolarFraction.Calculate(y2)
    Corrente(3).ComponentMolarFraction.Calculate(y3)
    Corrente(2).Temperature.Calculate(T(2))
    Corrente(3).Temperature.Calculate(T(3))
    Corrente(2).Pressure.Calculate(P(2))
    Corrente(3).Pressure.Calculate(P(3))
    ActiveObject.SolveComplete
    If ite>=100 Then MsgBox "100 ites"
    Exit Sub
EarlyExit:
    MsgBox "T2: " & T(2) & vbTab & "T3: " & T(3) & vbCrLf & _
           "H0: " & H(0) & vbTab & "H2: " & H(2) & vbCrLf & _
           "Ncap: " & Format(Ncap(posCO2),"0.000E+00") & vbCrLf & _
           "Ite: " & ite
End Sub

'Funções auxiliares para o cálculo das temperaturas de saída iterativamente
Private Function F1(ByVal T2 As Single,ByVal  T3 As Single) As Double
    'Balanço de energia da Corrente de Líquido
    dTMax = IIf((T2 - T(1)) >= (T(0) - T3),(T2 - T(1)),(T(0) - T3))
    dTmin = IIf((T2 - T(1)) < (T(0) - T3),(T2 - T(1)),(T(0) - T3))
    If dtMax/dtMin > 1.5 Then
        F1 = Ntot(3)*CalcH3(T3) - Ntot(1)*H(1) - E - U * A * (dtMax -
dtMin)/Log(dtMax/dtMin) 'Eq. 14
    Else
        F1 = Ntot(3)*CalcH3(T3) - Ntot(1)*H(1) - E - U * A * (dtMax + dtMin)/2 'Eq.
14
    End If
End Function
Private Function F2(ByVal T2 As Single,ByVal T3 As Single) As Double
```

```
    'Balanço de energia da Corrente de Gás
    dTMax = IIf((T2 - T(1)) >= (T(0) - T3),(T2 - T(1)),(T(0) - T3))
    dTmin = IIf((T2 - T(1)) < (T(0) - T3),(T2 - T(1)),(T(0) - T3))
    If dtMax/dtMin > 1.5 Then
        F2 = Ntot(2)*CalcH2(T2) - Ntot(0)*H(0) + E + U * A * (dtMax -
dtMin)/Log(dtMax/dtMin) 'Eq. 15
    Else
        F2 = Ntot(2)*CalcH2(T2) - Ntot(0)*H(0) + E + U * A * (dtMax + dtMin)/2 'Eq.
15
    End If
End Function
Private Function CalcH2(ByVal T As Single) As Double
    auxFluid2.TPFlash (T, P(2))
    CalcH2 = auxFluid2.MolarEnthalpy/1000 '[kJ/mol]
End Function
Private Function CalcH3(ByVal T As Single) As Double
    auxFluid3.TPFlash (T, P(3))
    CalcH3 = auxFluid3.MolarEnthalpy/1000 '[kJ/mol]
End Function
Public Sub CalcFugs0(ByVal NNNcap As Double, ByVal TT2 As Single, ByVal TT3 As
Single)
    '-----------------------------------------------------
    'ALGORITMO 0 - Sem loop interno de T
    '-----------------------------------------------------
    '2.1.1 Vazão de CO2 nas corrente de saída
    Ncomp(posCO2,2) = Ncomp(posCO2,0) - NNNcap 'Eq. 3 [mol/s]
    Ncomp(posCO2,3) = Ncomp(posCO2,1) + NNNcap 'Eq. 4 [mol/s]
    Ntot(2) = Ntot(0) - NNNcap '[mol/s]
    Ntot(3) = Ntot(1) + NNNcap '[mol/s]
    auxFluid2.MolarFlow= Ntot(2)/1000  '[kmol/s]
    auxFluid3.MolarFlow= Ntot(3)/1000  '[kmol/s]
    '2.1.2 Cálculo das frações molares de saída (Eq. 7, 8, 9 e 10)
    For c = 0 To (Num_Comp - 1)
        If c <> posCO2  Then
            y(c,2) = Ntot(0)*y(c,0)/Ntot(2)
            y(c,3) = Ntot(1)*y(c,1)/Ntot(3)
            yCO2(c) = 0
        Else
            y(c,2) = (Ntot(0)*y(c,0) - NNNcap)/Ntot(2)
            y(c,3) = (Ntot(1)*y(c,1) + NNNcap)/Ntot(3)
            yCO2(c) = 1
        End If
        y2(c) = y(c,2)
        y3(c) = y(c,3)
    Next c
    auxFluid2.MolarFractions = y2
    auxFluid3.MolarFractions = y3
    auxFluidCO2.MolarFractions = yCO2
```

```
    '2.1.3 Cálculo das Entalpias de Saída
    'Calor transportado pelo fluxo de CO2
    auxFluidCO2.TPFlash T(0), P(0)
    Haux = auxFluidCO2.MolarEnthalpyValue/1000
    E = Haux*NNNcap 'Eq 13 [kJ/s]

    'Troca térmica (Configuração contra-corrente)
    dTMax = IIf((TT2 - T(1)) >= (T(0) - TT3),(TT2 - T(1)),(T(0) - TT3))
    dTmin = IIf((TT2 - T(1)) < (T(0) - TT3),(TT2 - T(1)),(T(0) - TT3))
    If (dTMax/dTMin) <= 1.5 Then
        Q = U * A *(dTMax + dTMin)/2
    Else
        Q = U * A * (dTMax - dTMin)/Log(dTMax/dTMin) 'Eq. 14 [kJ/s]
    End If

    H(3) = (Ntot(1)*H(1) + E + Q )/Ntot(3) 'Eq. 11 '[kJ/mol] Líq
    H(2) = (Ntot(0)*H(0) - E - Q )/Ntot(2) 'Eq. 12 [kJ/mol] Gas

    '2.1.4 Flash das correntes de saída

    '2.1.4.1 Saída de gás
    'Para cálculo dos novos valores de T(2) e T(3) e fugacidades
    'Flash (P em kPa, H em kJ/kmol)
    auxFluid2.PHFlash P(2), (H(2)*1000)
    If auxFluid2.VapourFraction = 0 Then
        auxFluid2.PVFlash P(2), 0
    End If
    T(2) = auxFluid2.Temperature '°C
    Set VP(2) = auxFluid2.VapourPhase
    Fugs = VP(2).FugacitiesValue
    f(posCO2,2) = Fugs(posCO2)/100 'Pega em kPa e converte pra Bar

    '2.1.4.2 Saída de líquido
    'Flash (P em kPa, H em kJ/kmol)
    auxFluid3.PHFlash P(3) , (H(3)*1000)
    T(3) = auxFluid3.Temperature '°C
    'Flash para obtenção da fase gasosa (Ponto de bolha)
    auxFluid3.TVFlash T(3), 0
    Set VP(3) = auxFluid3.VapourPhase
    Fugs = VP(3).FugacitiesValue
    f(posCO2,3) = Fugs(posCO2)/100 'Pega em kPa e converte pra Bar

End Sub
Public Sub CalcFugs1(ByVal NNNcap As Double, ByVal TT2 As Single, ByVal TT3 As
Single)
    '-------------------------------------------------
    'ALGORITMO 1 - Com Loop interno de T
```

```
'-----------------------------------------------------
'2.2.1 Vazão de CO2 nas corrente de saída
Ncomp(posCO2,2) = Ncomp(posCO2,0) - NNNcap 'Eq. 3 [mol/s]
Ncomp(posCO2,3) = Ncomp(posCO2,1) + NNNcap 'Eq. 4 [mol/s]
Ntot(2) = Ntot(0) - NNNcap '[mol/s]
Ntot(3) = Ntot(1) + NNNcap '[mol/s]
auxFluid2.MolarFlow= Ntot(2)/1000  '[kmol/s]
auxFluid3.MolarFlow= Ntot(3)/1000  '[kmol/s]

'2.2.2 Cálculo das frações molares de saída (Eq. 7, 8, 9 e 10)
For c = 0 To (Num_Comp - 1)
   If c <> posCO2  Then
      y(c,2) = Ntot(0)*y(c,0)/Ntot(2)
      y(c,3) = Ntot(1)*y(c,1)/Ntot(3)
      yCO2(c) = 0
   Else
      y(c,2) = (Ntot(0)*y(c,0) - NNNcap)/Ntot(2)
      y(c,3) = (Ntot(1)*y(c,1) + NNNcap)/Ntot(3)
      yCO2(c) = 1
   End If
   y2(c) = y(c,2)
   y3(c) = y(c,3)
Next c
auxFluid2.MolarFractions = y2
auxFluid3.MolarFractions = y3
auxFluidCO2.MolarFractions = yCO2
'-----------------------------------------------------
'Cálculo iterativo de T(2) e T(3)
'-----------------------------------------------------
If ite = 0 Then
   'Chute dos valores iniciais de T(2) e T(3)
   T2_velho = T(0) + 4
   T3_velho = T(1) + 2
Else
   T2_velho = TT2
   T3_velho = TT3
End If

'Calor transportado pelo fluxo de CO2
auxFluidCO2.TPFlash T(0), P(0)
Haux = auxFluidCO2.MolarEnthalpyValue/1000
E = Haux*NNNcap 'Eq 13 [kJ/s]

tTol = Tol * 100
For iteT = 0 To ite_max
   'Pertubação na temperatura
   dT = 0.1
```

```
        'Matriz Jacobiana (2x2)
        ' |  J(0,0)  J(0,1)  |
        ' |  J(1,0)  J(1,1)  |
        Jacob(0,0) = (F1(T2_velho + dT/2, T3_velho) - F1(T2_velho - dT/2,T3_velho))
/ dT
        Jacob(0,1) = (F1(T2_velho, T3_velho+ dT/2) - F1(T2_velho, T3_velho- dT/2))
/ dT
        Jacob(1,0) = (F2(T2_velho + dT/2, T3_velho) - F2(T2_velho - dT/2,T3_velho))
/ dT
        Jacob(1,1) = (F2(T2_velho, T3_velho+ dT/2) - F2(T2_velho, T3_velho- dT/2))
/ dT

        'Determinante da matriz jacobiana
        If (Jacob(0,0)*Jacob(1,1)-Jacob(0,1)*Jacob(1,0)) = 0 Then
            MsgBox "A Matriz Jacobiana para resolução das Temperaturas deu singular
na iteração " & Format(iteT, "00") & "." & vbCrLf & "Cálculo encerrado."
            Exit Sub
        End If

        'Inversa da Matriz Jacobiana (2x2)
        invJacob(0,0) =  Jacob(1,1)/(Jacob(0,0)*Jacob(1,1)-Jacob(0,1)*Jacob(1,0))
        invJacob(0,1) = -Jacob(0,1)/(Jacob(0,0)*Jacob(1,1)-Jacob(0,1)*Jacob(1,0))
        invJacob(1,0) = -Jacob(1,0)/(Jacob(0,0)*Jacob(1,1)-Jacob(0,1)*Jacob(1,0))
        invJacob(1,1) = Jacob(0,0)/(Jacob(0,0)*Jacob(1,1)-Jacob(0,1)*Jacob(1,0))

        'Cálculo do novo valor de T2 e T3
        T(2) = T2_velho - (invJacob(0,0)*F1(T2_velho,T3_velho) +
invJacob(0,1)*F2(T2_velho,T3_velho))
        T(3) = T3_velho - (invJacob(1,0)*F1(T2_velho,T3_velho) +
invJacob(1,1)*F2(T2_velho,T3_velho))
        If Abs(T(2) - T2_velho) <= tTol Then
            If Abs(T(3) - T3_velho) <= tTol Then GoTo TOk
        End If
        T2_velho = T(2)
        T3_velho = T(3)
    Next iteT
TOk:
    '2.1.3 Cálculo das Entalpias de Saída

    'Troca térmica (Configuração contra-corrente)
    dTMax = IIf((T(2) - T(1)) >= (T(0) - T(3)),(T(2) - T(1)),(T(0) - T(3)))
    dTmin = IIf((T(2) - T(1)) < (T(0) - T(3)),(T(2) - T(1)),(T(0) - T(3)))
    If (dTMax/dTMin) > 1.5 Then
        Q = U * A * (dTMax - dTMin)/Log(dTMax/dTMin) 'Eq. 14 [kJ/s]
    Else
        Q = U * A *(dTMax + dTMin)/2
    End If
```

```
    H(3) = (Ntot(1)*H(1) + E + Q )/Ntot(3) 'Eq. 11 Líq
    H(2) = (Ntot(0)*H(0) - E - Q )/Ntot(2) 'Eq. 12 Gas

    'Flash das correntes de saída

    'Saída de gás
    'Para cálculo dos novos valores de T(2) e T(3) e fugacidades
    'Flash (P em kPa, H em kJ/kmol)
    auxFluid2.PHFlash P(2), (H(2)*1000)
    T(2) = auxFluid2.Temperature '°C
    Set VP(2) = auxFluid2.VapourPhase
    Fugs = VP(2).FugacitiesValue
    f(posCO2,2) = Fugs(posCO2)/100 'Pega em kPa e converte pra Bar

    'Saída de líquido
    'Flash (P em kPa, H em kJ/kmol)
    auxFluid3.PHFlash P(3) , (H(3)*1000)
    T(3) = auxFluid3.Temperature '°C
    'Obtenção da fase vapor (ponto de bolha)
    auxFluid3.TVFlash T(3), 0
    Set VP(3) = auxFluid3.VapourPhase
    Fugs = VP(3).FugacitiesValue
    f(posCO2,3) = Fugs(posCO2)/100 'Pega em kPa e converte pra Bar

End Sub


Sub StatusQuery()
    On Error GoTo ThatsAll
    Dim GotOne As Boolean
    GotOne = False
    'Verifica se as correntes requeridas foram conectadas ao equipamento
    If ActiveObject.Feeds1.Count = 0 Then
        GotOne = True
        ActiveObject.AddStatusCondition(slMissingRequiredInformation, 1, "Gas
Stream Required")
    End If
    If ActiveObject.Feeds2.Count = 0 Then
        GotOne = True
         ActiveObject.AddStatusCondition(slMissingRequiredInformation, 2, "Liquid
Stream Required")
    End If
    If ActiveObject.Products1.Count = 0 Then
       GotOne = True
         ActiveObject.AddStatusCondition(slMissingRequiredInformation, 3, "Gas
Product Stream Required")
    End If
    If ActiveObject.Products2.Count = 0 Then
```

```
        GotOne = True
        ActiveObject.AddStatusCondition(slMissingRequiredInformation, 4, "Liquid
Product Stream Required")
    End If

    'Se encontrou algum problema, sai do procedimento sem checar outros eventuais
problemas
    If GotOne = True Then GoTo ThatsAll

    'Verifica se o CO2 está entre os componentes listados
    'Se não tiver, gera uma mensagem de erro
    On Error GoTo NoCO2
    CO2Posn = ActiveObject.Flowsheet.FluidPackage.Components.index("CO2")
    GoTo AfterCO2Check
NoCO2:
    GotOne = True
    ActiveObject.AddStatusCondition(slError, 11, "No CO2 in Current Fluid Package")

    'Se encontrou algum problema, sai do procedimento sem checar outros eventuais
problemas
    If GotOne = True Then GoTo ThatsAll

AfterCO2Check:
    On Error GoTo ThatsAll
    'Checa os dados da corrente de entrada de gás e de liquido
    Dim feed, feed2 As Object
    Set feed = ActiveObject.Feeds1.Item(0)
    Set feed2 = ActiveObject.Feeds2.Item(0)
    If Not feed.Temperature.IsKnown Or Not feed2.Temperature.IsKnown  Then
        ActiveObject.AddStatusCondition(slMissingOptionalInformation, 12, "Feed
Temperature Unknown")
        GotOne = True
    End If
    If Not feed.Pressure.IsKnown Or Not feed2.Pressure.IsKnown Then
        ActiveObject.AddStatusCondition(slMissingOptionalInformation, 13, "Feed
Pressure Unknown")
        GotOne = True
    End If
    If Not feed.MolarFlow.IsKnown Or Not feed2.MolarFlow.IsKnown Then
        ActiveObject.AddStatusCondition(slMissingOptionalInformation, 14, "Feed
Flow Unknown")
        GotOne = True
    End If

    'Verifica se as composições das correntes de entrada são conhecidas
    CMFsKnown = feed.ComponentMolarFraction.IsKnown
    CMFsKnown2 = feed2.ComponentMolarFraction.IsKnown
    If Not CMFsKnown(0) Or Not CMFsKnown2(0) Then
```

```
        ActiveObject.AddStatusCondition(slMissingOptionalInformation, 15, "Feed
Composition Unknown")
        GotOne = True
    End If
    If GotOne = True Then GoTo ThatsAll

    'Verifica se existem correntes de saída em excesso
    If ActiveObject.Feeds1.Count > 1 Then
        GotOne = True
        ActiveObject.AddStatusCondition(slWarning, 20, "Additional Feed Stream(s)
Ignored")
    End If
     If ActiveObject.Feeds2.Count > 1 Then
        GotOne = True
        ActiveObject.AddStatusCondition(slWarning, 21, "Additional Feed Stream(s)
Ignored")
    End If
     If ActiveObject.Products1.Count > 1 Then
        GotOne = True
        ActiveObject.AddStatusCondition(slWarning, 22, "Additional Gas Product
Stream(s) Ignored")
    End If
     If ActiveObject.Products2.Count > 1 Then
        GotOne = True
        ActiveObject.AddStatusCondition(slWarning, 23, "Additional Liquid Product
Stream(s) Ignored")
    End If
    If GotOne = True Then GoTo ThatsAll

    'Verifica se existem conexões desnecessárias de energia conectadas
    Dim BogusCnxn As Boolean
    BogusCnxn = False
    If ActiveObject.EnergyFeeds.Count > 0 Then
        BogusCnxn = True
     ElseIf ActiveObject.EnergyProducts.Count > 0 Then
        BogusCnxn = True
    End If
    If BogusCnxn = True Then
        GotOne = True
        ActiveObject.AddStatusCondition(slWarning, 7, "Conexão de energia inativa ")
    End If
ThatsAll:
End Sub
```