

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GUILHERME GUEDES MACHADO

**Avaliação do processo de separação de dióxido de carbono
em uma unidade industrial petroquímica**

São Paulo
2021

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

GUILHERME GUEDES MACHADO

**Avaliação do processo de separação de dióxido de carbono
em uma unidade industrial petroquímica**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Prof.^a Dra. Rita Maria de Brito Alves

São Paulo
2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 05 de novembro de 2021.

Assinatura do autor: Guilherme Machado

Assinatura do orientador: Rita Paiva de Brito Alves

Catálogo-na-publicação

Machado, Guilherme

Avaliação do processo de separação de dióxido de carbono em uma unidade industrial petroquímica / G. Machado – versão corr. – São Paulo, 2021.

85 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Absorção de CO₂ 2. Simulação 3. *Rate-based* 4. Solução de carbonato de potássio I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Nome: MACHADO, Guilherme Guedes

Título: Avaliação do processo de separação de dióxido de carbono em uma unidade industrial petroquímica

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em 17 de setembro de 2021.

Banca Examinadora

Prof.^a Dra. Rita Maria de Brito Alves

Instituição: PQI-EP-USP

Julgamento: APROVADO

Dr. Pedro Wongtschowski

Instituição: Ultrapar/Oxiteno

Julgamento: APROVADO

Prof. Dr. Luís Cláudio Oliveira Lopes

Instituição: FEQ-UFU

Julgamento: APROVADO

AGRADECIMENTOS

Meu muito obrigado à Oxiteno pelo apoio e recursos disponibilizados, em especial a Elaine Aveiro Marino pela confiança, autonomia e flexibilidade para o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Fausto Henrique de Mello pelo conhecimento compartilhado, generosidade e paciência. Boa parte deste trabalho e do meu desenvolvimento como engenheiro tem a assinatura FHM.

À Professora Rita Maria de Brito Alves pela confiança e atenção durante todo o mestrado, sempre compreendendo as minhas dificuldades e me ajudando a evoluir. Ao Dr. Antônio Esio Bresciani pela valiosa colaboração na elaboração do meu trabalho.

Aos meus pais Jussara e Delcio por todo amor, compreensão e incentivo desde sempre. Com vocês aprendi, pelo exemplo, a importância do estudo e do trabalho, uma lição sem preço que levarei comigo por toda vida.

Às minhas irmãs Joseane e Janise, por todo companheirismo e amizade, entendendo minhas ausências e torcendo pelas minhas vitórias. Agradeço também às minhas sobrinhas Sofia e Mariana, pelo amor e pelos momentos de alegria que vocês me proporcionam.

Agradeço a Júlia pelos momentos de muita felicidade, por ter me feito ver a vida com outros olhos e pelos inesquecíveis jogos de frescobol na praia.

Agradeço aos meus amigos e familiares que mesmo à distância sempre me apoiaram e torceram por mim.

Por fim, agradeço ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP pela oportunidade e espaço.

RESUMO

MACHADO, Guilherme Guedes. Avaliação do processo de separação de dióxido de carbono em uma unidade industrial petroquímica. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

A emissão de dióxido de carbono para a atmosfera é um desafio cada vez maior para a indústria mundial, o que faz com que processos para captura desse gás de efeito estufa sejam temas relevantes para estudos científicos. Ferramentas de simulação permitem a representação de processos complexos com bom grau de acuracidade, permitindo assim a realização de análises, otimizações e propostas de modificações de forma mais assertiva. O presente estudo objetiva simular de forma rigorosa um sistema de remoção de dióxido de carbono, absorção e retificação, existente em uma unidade de produção de óxido de eteno, utilizando uma abordagem não tradicional, não baseada em equilíbrio eletroquímico. Dessa forma, com o uso de simulação *rate-based* em *Aspen Plus*, considerando a forma eletrolítica dos componentes e suas reações químicas, obteve-se uma boa representação da unidade industrial, com diferenças inferiores a 5% entre dados reais e simulados. Adicionalmente, foram desenvolvidos experimentos em simulador com objetivo de quantificar o potencial de redução de consumo de vapor através de análise de sensibilidade, bem como experimentos para quantificar o impacto dos aditivos na eficiência do processo de remoção de dióxido de carbono. Dessa forma, foi possível demonstrar o impacto ambiental proporcionado pela redução do consumo de vapor de uma unidade petroquímica em relação à emissão desse gás de efeito estufa.

Palavras-chave: absorção de CO₂, simulação, *rate-based*, solução de carbonato de potássio.

ABSTRACT

MACHADO, Guilherme Guedes. Analysis of the process of removing carbon dioxide in a petrochemical unit. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

The emission of carbon dioxide into the atmosphere is an increasing challenge for the global industry; it makes processes for capturing this greenhouse gas to be a relevant topic for scientific studies. Simulation tools allow the representation of complex processes with a good degree of accuracy, allowing more assertive analyzes, optimizations and modifications. The present study aims to rigorously simulate a system of carbon dioxide removal, absorption and desorption, existing in an ethylene oxide production unit, using a non-traditional approach, not being based on electrochemical equilibrium. Thus, using a *rate-based* simulation in *Aspen Plus*, considering the electrolytic form of the components and their chemical reactions, a good representation of the industrial unit was obtained, with differences of less than 5% between real and simulated data. Additionally, simulator experiments were developed to quantify the potential of reducing steam consumption through sensitivity analysis, as well as experiments to quantify the impact of additives on the efficiency of the carbon dioxide removal process. In this way, it was possible to demonstrate the environmental impact of reducing the consumption of steam from a petrochemical unit in relation to the emission of this greenhouse gas.

Keywords: CO₂ absorption, simulation, rate-based, potassium carbonate solution.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emissão e Concentração atmosférica de dióxido de carbono ao longo dos anos ...	11
Figura 2 - Diagrama simplificado do processo produção de óxido de eteno.....	16
Figura 3 - Esquema simplificado de um sistema de absorção química de CO ₂	21
Figura 4 – Representação de estágios de equilíbrio e não equilíbrio em processos de separação.....	27
Figura 5 - Comparação entre os resultados de composição por estágio para os modelos <i>rate-based</i> e equilíbrio e dados experimentais.....	33
Figura 6 - Proposta de Guo et al. (2011) para mecanismo de reação entre [B(OH) ₄] ⁻ e CO ₂ ..	34
Figura 7 - Diagrama de equilíbrio da dissociação dos íons de vanádio em meio alcalino	36
Figura 8 - Representação do estágio de uma coluna de separação na modelagem <i>rate-based</i>	42
Figura 9 - Diagrama de processo representado no simulador	50
Figura 10 - Variação do consumo de vapor total versus vazão de gás para diferentes vazões de solução de carbonato de potássio.....	63
Figura 11 - Variação da concentração molar de dióxido de carbono na corrente gasosa de entrada do reator com o aumento da concentração mássica de ácido bórico na solução de carbonato	64
Figura 12 - Variação da concentração molar de dióxido de carbono na corrente gasosa da saída do sistema de remoção de dióxido de carbono com o aumento da concentração mássica de ácido bórico na solução de carbonato de potássio	65
Figura 13 - Variação do consumo de vapor total no sistema com o aumento da concentração mássica de ácido bórico na solução de carbonato de potássio para o caso base	66
Figura 14 - Variação do consumo de vapor total no sistema com o aumento da concentração mássica de ácido bórico na solução de carbonato de potássio	67
Figura 15 - Variação da concentração molar de dióxido de carbono na corrente gasosa da saída do sistema de remoção de dióxido de carbono com o aumento da concentração mássica de pentóxido de vanádio na solução de carbonato de potássio.....	68
Figura 16 - Aplicações da molécula de dióxido de carbono	74
Figura 17 - Principais rotas de síntese do carbonato de etileno.....	75
Figura 18 - Fluxograma de processo de produção de carbonato de etileno a partir de dióxido de carbono e óxido de etileno.....	77
Figura 19 - Diagrama de blocos do processo patenteado pela Shell	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Componentes e íons utilizados na simulação	39
Tabela 2 – Reações consideradas na simulação	40
Tabela 3 – Parâmetros A, B e C para cálculo da constante de equilíbrio das reações utilizadas na simulação	41
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos das Reações de Cinéticas utilizadas na simulação.....	41
Tabela 5 – Informações básicas dos equipamentos principais da simulação	49
Tabela 6 – Comparação das condições de processo simuladas	51
Tabela 7 - Lista das principais variáveis de processo da simulação	52
Tabela 8 - Condições de processo das principais correntes na simulação do caso base.....	54
Tabela 9 - Desvios apresentados pela simulação do caso base em relação aos dados reais de operação para as principais variáveis de processo	55
Tabela 10 – Condições de processo das principais correntes na simulação do caso 2.....	57
Tabela 11 – Condições de processo das principais correntes na simulação do caso 3.....	58
Tabela 12 - Desvios entre valores simulados e dados reais para os casos de validação	59
Tabela 13 – Principais condições das variáveis avaliadas na análise de sensibilidade do sistema de remoção de dióxido de carbono	61

SUMÁRIO

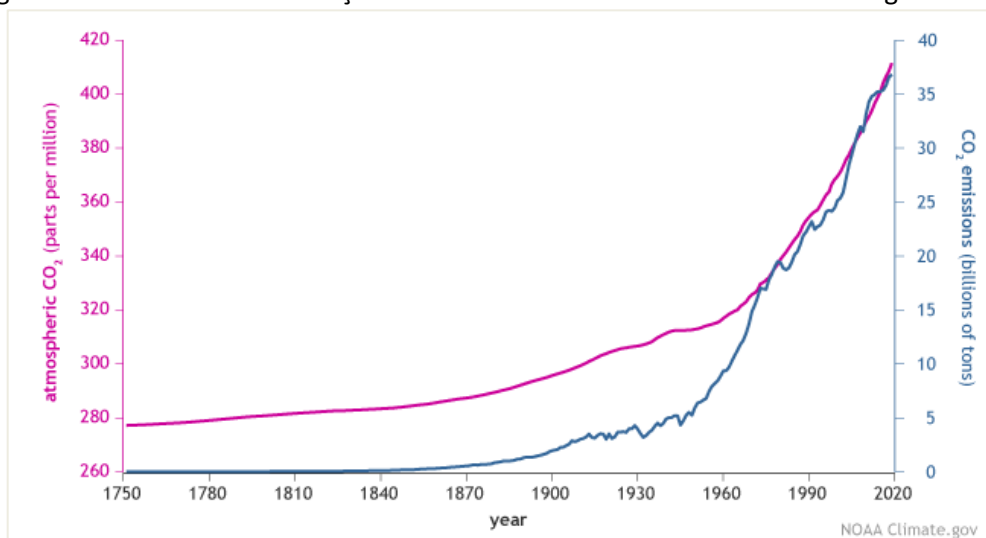
1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVOS	13
1.2	ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO	13
2	FUNDAMENTOS	15
2.1	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE ETENO	15
2.1.1	Sistema de Reação de Óxido de Eteno	16
2.1.2	Sistema de Remoção de dióxido de carbono	17
2.1.3	Sistema de Recuperação e Purificação de Óxido de Eteno	19
2.2	PROCESSOS DE CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO	19
2.2.1	Absorção física	20
2.2.2	Absorção química	20
2.3	QUÍMICA DA ABSORÇÃO DE CO ₂ COM SOLUÇÃO DE CARBONATO	23
2.3.1	Ácido bórico	25
2.3.2	Pentóxido de vanádio	25
2.4	MODELAGEM DE SISTEMAS DE ABSORÇÃO QUÍMICA	26
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
3.1	PROCESSO DE ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO E SIMULAÇÃO	28
3.2	MODELAGEM TERMODINÂMICA DA ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO	29
3.3	MODELAGEM <i>RATE-BASED</i> DA ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO	32
3.4	ADITIVAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CARBONATO DE POTÁSSIO	33
3.4.1	Ácido Bórico	33
3.4.2	Pentóxido de Vanádio	35
4	MÉTODOS	38
4.1	CONFIGURAÇÃO BÁSICA DA SIMULAÇÃO	38
4.1.1	Componentes	39
4.1.2	Modelo Termodinâmico	39
4.1.3	Reações Químicas	40
4.2	FLUXOGRAMA DO PROCESSO	42
4.3	OBTENÇÃO DOS DADOS DE PROCESSO	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	SIMULAÇÃO DO PROCESSO – CASE BASE	53
5.2	VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO	57
5.3	ANÁLISE DE SENSIBILIDADE: REDUÇÃO DO CONSUMO DE ENERGIA	60
5.4	AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS	63
5.4.1	Ácido bórico	63
5.4.1.1	Análise com os parâmetros de processo constantes	64

5.4.1.2	Análise com teor de dióxido de carbono constante na entrada do reator	66
5.4.2	Pentóxido de vanádio	67
5.5	CONSOLIDAÇÃO RESULTADOS	68
6	REDUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL	70
6.1	REDUÇÃO DA EMISSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO PELA DIMINUIÇÃO DO CONSUMO DE VAPOR	71
6.2	REDUÇÃO DA EMISSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO ATRAVÉS DO SEU USO COMO MATÉRIA PRIMA NA SÍNTESE DE NOVOS PRODUTOS	73
6.2.1	Síntese a partir do eteno	76
6.2.2	Síntese a partir do monoetileno glicol	76
6.2.3	Síntese a partir do óxido de eteno	77
7	CONCLUSÃO	80
8	RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
	REFERÊNCIAS	82

1 INTRODUÇÃO

O aumento das emissões de dióxido de carbono e o aquecimento global são temas que tem ganhado cada vez mais força nos últimos anos. Como pode ser visto na Figura 1, a concentração de dióxido de carbono na atmosfera, bem como a sua emissão, tem aumentado de maneira relevante ao longo dos tempos. Segundo a instituição governamental norte-americana NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*), a taxa de aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera nos últimos 60 anos é cerca de 100 vezes superior às taxas naturais, existentes em períodos anteriores à revolução industrial.

Figura 1 - Emissão e Concentração atmosférica de dióxido de carbono ao longo dos anos



Fonte: NOAA, 2020.

A indústria tem parcela importante de responsabilidade na construção desse cenário, pois é, sabidamente, um grande agente emissor de gases efeito estufa. Segundo o Instituto *Climate Watch*, em 2018, as indústrias química e petroquímica foram responsáveis por 6,3% das emissões globais de gases de efeito estufa, enquanto a agricultura teve participação em 11,9% das emissões globais.

Nos últimos anos, foram desenvolvidos inúmeros trabalhos acadêmicos e corporativos com objetivo de buscar alternativas para redução da geração e emissão de

dióxido de carbono, bem como novas formas de uso. Além disso, a redução do consumo de energia, seja elétrica, vapor ou em outras formas, também desempenha papel importante no contexto de emissão de gases de efeito estufa, visto que grande parte das fontes primárias são de origem fóssil e geram dióxido de carbono como produto de combustão.

Uma parte relevante dos trabalhos nesse tema é relacionada a evoluções tecnológicas nos processos para absorção de dióxido de carbono gerado nos mais diferentes ramos industriais. Processos que utilizam a absorção química são amplamente usados para separação de dióxido de carbono na indústria, geralmente, utilizando solventes nitrogenados ou soluções de sais inorgânicos em colunas de absorção via contato direto. Os solventes nitrogenados, como as aminas, apresentam toxidez e degradam-se a depender das condições de processo, restringindo assim seu uso. Já os solventes de soluções de sais inorgânicos, como solução aquosa de carbonato de potássio (K_2CO_3), por não apresentarem problemas relacionados à toxidez, têm seu uso recomendado para diversas aplicações.

Nesse contexto, este trabalho propõe o desenvolvimento de modelagem fenomenológica e simulação rigorosa no simulador comercial *Aspen Plus*, de um sistema de remoção de dióxido de carbono de uma corrente gasosa utilizando solução aquosa de K_2CO_3 em uma unidade de produção de óxido de eteno. Na simulação, não foi utilizada a abordagem convencional de equilíbrio, mas sim modelagem *rate-based*, ou seja, baseada nas equações de transferência de calor e massa e reações, assumindo-se que o equilíbrio químico, mecânico e termodinâmico existe apenas na interface das fases, evitando-se assim o uso de aproximações de eficiência de estágios de equilíbrio.

O aumento do conhecimento técnico e do entendimento do processo produtivo é essencial para redução do consumo de energia na indústria, viabilizando-se assim a melhora do balanço de emissão de gases de efeito estufa oriundos do processo. Dessa forma, a simulação de processos é uma forma importante para tais avanços, pois, além de apresentar baixo custo, é uma ferramenta ágil e segura, evitando assim testes industriais desnecessários. Além disso, ela permite o desenvolvimento de estudos de processos diversos, como por exemplo: trabalhos de aumento de eficiência energética, projetos de

novos equipamentos, estudos de viabilidade de processos de separação, desenvolvimento do processo para novos produtos, entre tantos outros.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o processo de remoção de dióxido de carbono de uma corrente gasosa, utilizando uma solução aquosa de K_2CO_3 , em uma unidade de produção de óxido de eteno, visando viabilizar propostas de redução de consumo de energia e, conseqüentemente, a redução da emissão de dióxido de carbono, uma vez que essa energia é obtida a partir da queima de combustível fóssil.

Adicionalmente, o trabalho tem como objetivos específicos:

- Modelar e simular o sistema de remoção de dióxido de carbono;
- Analisar alternativas de processo para redução do consumo de energia;
- Propor alternativas para redução da emissão atmosférica de dióxido de carbono.

1.2 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho está estruturado da seguinte forma:

O capítulo 1 apresenta uma breve introdução ao tema e os objetivos do trabalho.

O capítulo 2 apresenta os fundamentos teóricos básicos para o entendimento do trabalho. Nesse, é apresentada uma breve descrição do processo produtivo de uma unidade de óxido de eteno, da qual o processo objeto deste estudo faz parte. Em seguida, são apresentados conceitos de processos de captura de dióxido de carbono, processos de absorção e finalmente a química envolvida no processo de absorção com solução aquosa de carbonato de potássio em presença de aditivos químicos.

No capítulo 3, é apresentada a revisão bibliográfica, explorando de maneira mais profunda os trabalhos recentes relacionados aos processos de absorção de dióxido de

carbono com solução de carbonato de potássio, aplicação de soluções aditivadas e modelagem termodinâmica e *rate-based* do processo em questão.

No capítulo 4, são apresentados os métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, com foco na modelagem do processo para sua simulação e avaliação.

Nos capítulos 5 e 6, são apresentados os resultados obtidos via simulação e as análises, objetivando a redução da emissão atmosférica de dióxido de carbono.

No capítulo 7 e 8, são apresentadas as conclusões deste trabalho e recomendações para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTOS

Neste capítulo, são apresentados os fundamentos teóricos que embasam o desenvolvimento do presente trabalho, os quais estão estruturados da seguinte forma:

- a) Produção de óxido de eteno: a fonte geradora de dióxido de carbono para este estudo é a reação para obtenção de óxido de eteno. Dessa forma, será feita uma breve descrição do seu processo produtivo.
- b) Processos de captura de dióxido de carbono: serão apresentados os principais tipos de processo de captura de dióxido de carbono em correntes gasosas.
- c) Química envolvida: serão apresentadas as reações químicas envolvidas no processo de absorção e retificação de dióxido de carbono.
- d) Abordagem de equilíbrio versus *rate-based*: será apresentada uma breve fundamentação e comparação entre modelagem considerando equilíbrio e *rate-based*.

2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE ETENO

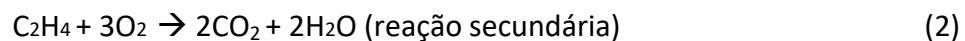
O óxido de eteno é um intermediário químico utilizado na indústria para produção de uma extensa gama de produtos, como glicóis, etanolaminas, éteres glicólicos, compostos etoxilados, entre outros. Além disso, óxido de eteno é utilizado de forma direta, em menor escala, como agente esterilizante em aplicações médico-hospitalares.

O óxido de eteno ou epoxietano, nomenclatura IUPAC, é um éter cíclico altamente reativo, tóxico, inflamável e volátil. Abaixo são apresentadas as principais propriedades físico-químicas desse componente.

- Fórmula química: C_2H_4O
- Peso molecular: 44,05 g/mol
- Temperatura de ebulição: 10,4°C (NIST)
- Temperatura de fusão: -112,5°C (NIST).
- Pressão de vapor: 1,46 atm (20 °C) (NIST).

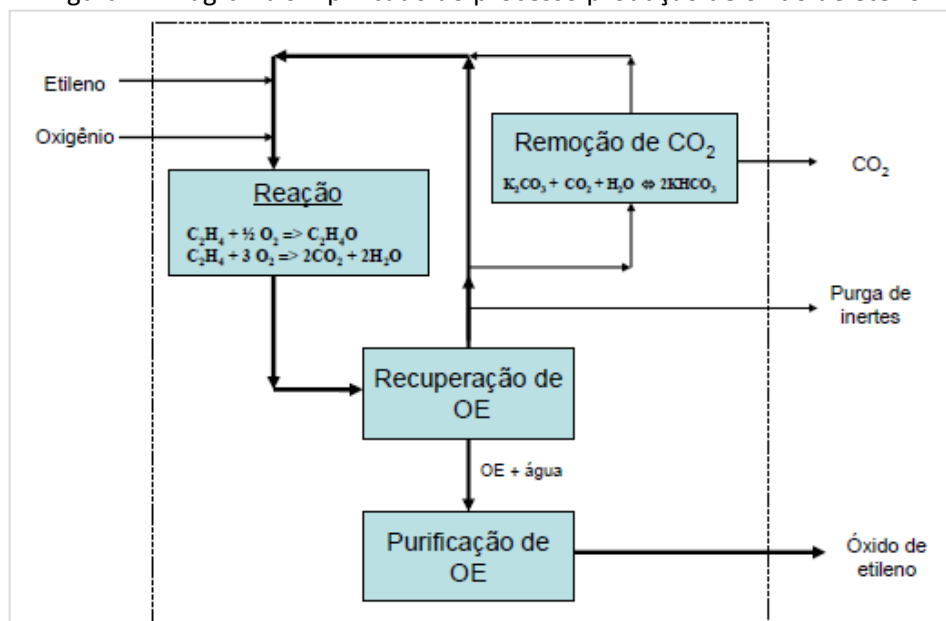
- Densidade (fase líquida): 0,8821 g/L (20°C) (NIST).

A produção do óxido de eteno ocorre pela reação exotérmica entre as moléculas de eteno e oxigênio, gerando subprodutos, sendo o principal o dióxido de carbono. As reações 1 e 2 representam as principais reações químicas desse processo.



A Figura 2 apresenta um esquema simplificado do processo de produção de óxido de eteno. Nos subcapítulos seguintes, será feita uma breve descrição de cada etapa do processo, para um maior entendimento do contexto em que se encontra o sistema de remoção de dióxido de carbono, foco deste trabalho.

Figura 2 - Diagrama simplificado do processo produção de óxido de eteno



Fonte: Mello (2010).

2.1.1 Sistema de Reação de Óxido de Eteno

A reação para produção óxido de eteno ocorre em fase gasosa, em um reator multitubular com leito fixo de catalisador, tipicamente, de prata suportada em alumina. Para

a remoção do calor gerado pela reação, o reator é resfriado com água ou óleo presente no casco do reator. Na prática, o reator de produção de óxido de eteno funciona como um trocador de calor do tipo casco e tubos, com a reação ocorrendo dentro dos tubos, os quais possuem leito catalítico, e com um fluido refrigerante no lado do casco.

O reator é parte de um ciclo fechado de circulação de gás, formado por diferentes componentes, principalmente eteno, oxigênio e metano. O metano, cuja fração molar no gás é cerca de 50% em condições normais de operação, é inerte, dilui a massa reacional e tem como função principal a absorção do calor de reação. As condições de operação do sistema reacional dependem da tecnologia dos equipamentos, do tipo de catalisador, da duração da campanha do catalisador e da carga da unidade. As faixas típicas de temperatura e pressão de reação são, respectivamente, 200-300 °C e 15-25 atm.

O *make-up* de eteno e oxigênio é alimentado ao circuito fechado de gás, com objetivo de manter estável a razão entre os reagentes. Em unidades mais antigas, utilizava-se o ar como fonte de oxigênio, porém devido a maiores custos e menor eficiência, os processos atuais utilizam o oxigênio purificado como matéria-prima. Mesmo assim, devido à presença de contaminantes inertes, como argônio e nitrogênio, é necessária a existência de uma corrente de purga para evitar o acúmulo desses inertes no sistema reacional.

Ao longo das últimas décadas, a evolução tecnológica dos catalisadores resultou no relevante incremento na seletividade da reação de óxido de eteno e, conseqüentemente, na redução da geração de CO₂ dessa reação. Os catalisadores para reação de óxido, atualmente, apresentam seletividade acima de 90% para início de campanhas de operação, em comparação a 80%, há apenas alguns anos. Essa evolução faz com que as unidades sejam cada vez mais sustentáveis no que se refere às emissões de dióxido de carbono.

2.1.2 Sistema de Remoção de Dióxido de Carbono

Para evitar o acúmulo de dióxido de carbono (CO₂), o gás de circulante passa, parcial ou totalmente, dependendo da tecnologia da unidade, por um sistema de remoção de

dióxido de carbono. Em unidades de produção de óxido de eteno, utiliza-se absorção química do dióxido de carbono através do contato direto do gás com uma solução de carbonato de potássio em uma coluna de absorção.

O sistema é, basicamente, composto por duas colunas, uma de absorção e outra de retificação, com leitos de recheios estruturados ou randômicos. Na coluna de absorção, em condição de alta pressão, o dióxido de carbono presente na corrente gasosa é absorvido quimicamente pela solução de carbonato de potássio, o qual é convertido em bicarbonato de potássio na fase líquida e a fase gasosa purificada retorna para o sistema reacional principal. A fase líquida efluente da coluna de absorção é direcionada para a coluna de retificação, onde, em condição de baixa pressão, o dióxido de carbono é removido pelo topo da coluna. O vapor usado para a retificação é alimentado ao sistema por duas formas simultâneas e independentes, uma como vapor para o refeedor e outra como vapor vivo injetado diretamente no fundo da coluna.

Parte significativa da otimização energética do sistema está na forma de operação das vazões de vapor no sistema de retificação. O vapor para o refeedor, na prática, ajusta a temperatura adequada para a separação e vaporização do CO_2 , e a sua vazão depende da vazão de solução de carbonato circulante e da quantidade de CO_2 presente na solução. O vapor vivo, também chamado de vapor de contato direto, por sua vez, tem como papel principal atuar no deslocamento do equilíbrio químico da reação carbonato e bicarbonato de potássio, facilitando a liberação do dióxido de carbono nessa coluna.

Outro ponto importante na operação do sistema de remoção de dióxido de carbono é o uso de aditivos químicos. Em unidades de produção de óxido de eteno, em geral, são utilizados sais de boro e de vanádio com dois objetivos principais: como agente anticorrosivo para os materiais metálicos presentes no sistema e para aumentar a eficiência do processo de absorção e dessorção do dióxido de carbono nas colunas de absorção e retificação.

Maiores detalhes desta etapa do processo serão apresentados no capítulo seguinte.

2.1.3 Sistema de Recuperação e Purificação de Óxido de Eteno

O óxido de eteno gerado deixa o reator diluído na corrente gasosa, apresentando fração molar inferior a 5%. Assim, a corrente gasosa efluente do reator alimenta uma coluna de absorção, na qual o óxido de eteno é absorvido por uma corrente de água, alimentada em grande excesso na coluna. A coluna de absorção de óxido de eteno tem como correntes de saída, no topo, a fase gasosa, rica em componentes não absorvidos pela água e praticamente isenta de óxido de eteno, e, no fundo, a fase líquida com o óxido de eteno absorvido em água.

A fase líquida efluente da coluna de absorção alimenta uma série de três ou mais colunas de separação, a depender da tecnologia da unidade, com objetivo de obter o óxido de eteno puro e em fase líquida.

Maiores detalhes desses sistemas podem ser obtidos no trabalho de Mello (2010).

2.2 PROCESSOS DE CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO

Diversas tecnologias são aplicadas, industrialmente, em processos de captura de dióxido de carbono em correntes gasosas, tais como absorção química, absorção física, separação por membranas e processos criogênicos, sendo o processo de absorção química um dos mais comuns na indústria química e petroquímica.

Existem diversos solventes usados para a absorção do dióxido de carbono em correntes gasosas, e a escolha do solvente depende das necessidades do processo específico, como, por exemplo: compatibilidade do solvente com as outras etapas do processo, disponibilidade de recursos energéticos, possibilidade de degradação do solvente, etc.

Os solventes mais utilizados nesses processos são orgânicos nitrogenados (monoetanolamina, trietanolamina, piperazina, etc.) e soluções inorgânicas (solução de carbonato de potássio). Nesse último caso, podem ser usados aditivos específicos.

Como o foco deste trabalho está no processo de absorção, essa tecnologia será abordada de forma mais detalhada nos itens que seguem.

2.2.1 Absorção Física

Segundo Chen (2007), o processo de absorção física requer correntes concentradas de dióxido de carbono e alta pressão, e apresenta como vantagem o menor consumo energético. É utilizado, comercialmente, para remover dióxido de carbono de gás natural, de gás de síntese na produção de amônia, hidrogênio e metanol. Alguns solventes comercialmente usados incluem dimetil éter, polietileno glicol e metanol.

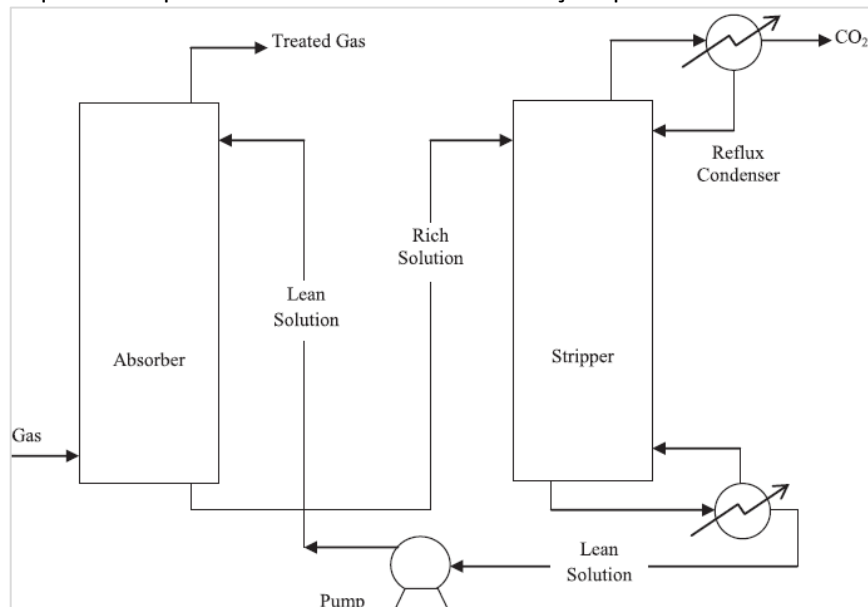
Ooi (2008) apresenta detalhes sobre o processo de absorção física. Em linhas gerais, nesse processo, o gás de interesse é posto em contato direto com o solvente em uma coluna de absorção e o dióxido de carbono é absorvido fisicamente pelo solvente. O fluxo líquido rico em dióxido de carbono deixa o fundo da coluna absorvedora e passa por uma série de vasos de separação de fases em diferentes pressões. A depressurização libera o dióxido de carbono gasoso do solvente. O solvente regenerado é, então, reciclado para a coluna de absorção.

2.2.2 Absorção Química

O processo de absorção química é um dos mais consolidados para uso em grande escala para remoção de dióxido de carbono de correntes gasosas na indústria química e petroquímica. Nesse processo, o dióxido de carbono presente na corrente gasosa entra em contato direto com um solvente em uma coluna de absorção, na qual ocorrem as reações químicas. A solução rica em dióxido de carbono reagido é direcionada para uma coluna de retificação, na qual o dióxido de carbono é separado do solvente pela redução de pressão e pela energia inserida no sistema via vapor no refeedor, por exemplo. Dessa forma, o solvente regenerado retorna para a coluna de absorção, e o dióxido de carbono é retirado no topo da coluna de retificação para sua devida destinação. Segundo Zhao et al. (2012), a absorção química apresenta uma série de vantagens em relação a outros processos de

absorção, sendo elas: maior eficiência do processo, menor custo operacional e maior maturidade tecnológica. Na Figura 3, é apresentado um esquema simplificado do processo descrito.

Figura 3 - Esquema simplificado de um sistema de absorção química de dióxido de carbono



Fonte: Borhani et al. (2014)

As características e necessidades do processo impactam diretamente nas condições de operação e no solvente a ser utilizado na absorção. Existe uma ampla variedade de solventes utilizados, sendo eles comumente divididos em dois grupos: solventes orgânicos nitrogenados e as soluções inorgânicas.

2.2.2.1 Soluções Orgânicas Nitrogenadas

Segundo Zhao et al. (2012), os métodos mais usuais de absorção química utilizam solução de aminas, como monoetanolamina, misturas de monoetanolamina e glicóis, dietanolamina, diglicolamina, di-isopropanolamina, metildietanolamina e aminas mistas. Em contraste ao seu uso amplo, esses solventes apresentam desvantagens como: podem causar forte corrosão nos equipamentos, podem ser tóxicas a muitos processos e possuem alta exigência de energia para regeneração.

Em unidades de produção de óxido de eteno, foco deste estudo, o uso de solventes nitrogenados não é recomendando devido a sua toxidez e volatilidade, podendo esses compostos virem a contaminar e desativar parcialmente o leito catalítico do reator de produção de óxido de eteno. Dessa forma, o tópico sobre o uso de solventes nitrogenados não será aprofundado, o foco será no processo que utiliza solução aquosa de carbonato de potássio como solvente.

2.2.2.2 Soluções Inorgânicas

Solução aquosa de carbonato de potássio é comumente usada para absorção de dióxido de carbono em diversas aplicações industriais. Esse processo foi desenvolvido por Benson e Field nos anos 50, sendo mais conhecido como processo Benfield ou HPC (do inglês *Hot Carbonate Solution*). De maneira geral, o processo é similar ao apresentado na Figura 3 para solventes nitrogenados, porém com diferenças nas condições de temperatura e pressão. Nesse caso, a temperatura de absorção é entre 70 e 100°C e pressão entre 15 e 20 bar, condições essas que aumentam a eficiência da absorção de dióxido de carbono devido à maior taxa de reação, além de viabilizar a operação do sistema com concentrações mais elevadas de carbonato de potássio, reduzindo os riscos de precipitação dos sais na solução.

Dentre as principais vantagens do uso de soluções de carbonato de potássio para remoção de dióxido de carbono, são citadas as seguintes:

- a) Alta solubilidade química de dióxido de carbono no sistema de carbonato de potássio (Todinca et al., 2007);
- b) Regeneração facilitada, podendo a absorção ocorrer em temperaturas mais altas (Todinca et al., 2007);
- c) Menores custos com solventes (Rahimpour e Kashkooli, 2004);
- d) Solvente com baixa toxicidade e baixa tendência à degradação (Smith et al., 2012).

As principais limitações do uso de soluções de carbonato para remoção de CO₂ incluem:

- a) Menor taxa de reação (em comparação aos solventes nitrogenados) e, conseqüentemente, menor transferência de massa para fase líquida (Todinca et al., 2007);
- b) Problema de corrosão do aço carbono causado pela solução, porém menos severo que as soluções de aminas (Smith et al., 2012);
- c) A precipitação do carbonato de potássio na forma de incrustações e acumulações de cristais em refervedores e tubulações do processo (Todinca et al., 2007).

Com objetivo de reduzir algumas das limitações listadas anteriormente, vários aditivos têm sido estudados e alguns são utilizados industrialmente. Borhani et al. (2015) realizaram um amplo mapeamento dos diversos aditivos usados na solução de carbonato de potássio no processo de absorção de dióxido de carbono. Esses aditivos foram divididos em 5 grupos:

- a) Sais: sais de boro, sais de vanádio, sais de arsênio, etc.
- b) Aminas: monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, etilenodiamina, morfolina, piperazina, etc.
- c) Ácidos: ácido bórico, ácido arsênico, etc.
- d) Glicóis: polietileno glicol, etc.
- e) Enzimas: Anidrase carbônica, etc.

2.3 QUÍMICA DA ABSORÇÃO DE CO₂ COM SOLUÇÃO DE CARBONATO

O foco deste trabalho é a absorção de dióxido de carbono com solução de carbonato de potássio, e a ação desse solvente será evidenciada quimicamente, de acordo com o detalhamento químico apresentado por de Smith et al. (2012).

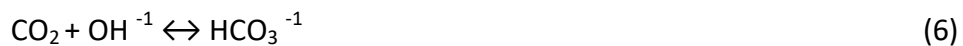
A reação global que ocorre nesse processo de absorção, na qual o dióxido de carbono reage com o carbonato de potássio (K_2CO_3) e água, formando bicarbonato de potássio ($KHCO_3$), é descrita pela equação (3).



Como bicarbonato e carbonato de potássio são eletrólitos fortes, pode-se assumir que o metal presente na solução está sempre na forma de íon K^+ , assim a equação (3) pode ser representada na forma iônica, conforme equação (4):



A reação (4) ocorre em uma sequência de etapas, como mostrado nas equações (5) – (7).



As reações (5) e (6) são seguidas pela sequência de etapas, de acordo com as equações (8) e (9).



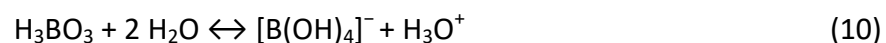
A sequência de reações (5), (7) e (8) é conhecida como mecanismo ácido (Bishnoi e Rochelle, 2000). A contribuição do mecanismo ácido à taxa geral de reação é insignificante, a menos que o pH da solução seja muito baixo. A absorção avaliada ocorre em pH alcalino e, como tal, o mecanismo ácido pode ser negligenciado. Portanto, a reação (6) é a etapa de controle da taxa de absorção de dióxido de carbono na solução de carbonato de potássio, pois as reações (7) e (9) são reações instantâneas.

Devido à pobre cinética de reação, são utilizados aditivos para aumentar a taxa de reação do dióxido de carbono com o carbonato de potássio. Os aditivos utilizados no processo em estudo são compostos derivados de boro e vanádio.

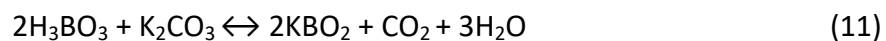
Segundo Nicholas et al. (2014), o processo de dissociação dessas moléculas depende fortemente do pH do meio, o que afeta a forma dos íons e, conseqüentemente, a reação com o dióxido de carbono, fazendo com que os aditivos sejam mais ou menos eficientes, dependendo do pH de operação do sistema. O que se sabe, com a experiência prática, é que o uso em conjunto desses aditivos aumenta a eficiência do sistema, sendo possível a redução do consumo de energia, além de ajudar na minimização da corrosão dos materiais metálicos de equipamentos e tubulações. A seguir, é apresentada uma breve descrição dos aditivos em questão.

2.3.1 Ácido Bórico

Compostos de boro são aditivos inorgânicos utilizados em solução de carbonato de potássio para absorção de dióxido de carbono em processos industriais. A forma mais comum de adicionar boro na solução é através de dosagem de ácido bórico, H_3BO_3 , por vezes representado como $B(OH)_3$. O ácido bórico em solução aquosa segue o equilíbrio com o íon tetra-hidroxiborato ($[B(OH)_4]^-$) representado pela equação (10) (GUO et al., 2011).



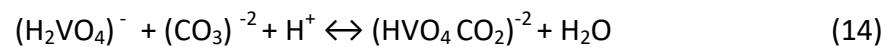
O íon $[B(OH)_4]^-$ em meio aquoso na presença de carbonato de potássio converte-se em metaborato de potássio (KBO_2), de acordo com a reação (11) (GUO et al., 2011).



2.3.2 Pentóxido de Vanádio

O pentóxido de vanádio (V_2O_5) é utilizado como aditivo para a solução de carbonato no processo de absorção de dióxido de carbono de correntes gasosas. Esse composto possui

propriedades minimizadoras de corrosão para o sistema. O pentóxido de vanádio interage com a solução de carbonato de potássio de maneira complexa, apresentando diferentes formas iônicas que podem variar em função do pH do meio. Com base no trabalho de Imle et al. (2013), é apresentado um conjunto de reações que mostram de forma simplificada essas interações químicas, conforme equações (12) – (14).



2.4 MODELAGEM DE SISTEMAS DE ABSORÇÃO QUÍMICA

Tradicionalmente, a modelagem e simulação de processos de absorção reativa são baseadas em modelos de estágio de equilíbrio, dividindo a coluna de absorção em segmentos e assumindo que as fases deixam os estágios em equilíbrio. Segundo Afkhamipour e Mofarahi (2013), na prática processos de destilação e absorção são por natureza processos de não equilíbrio, sendo que, em simuladores, esse desvio é compensado pelo uso de fatores de eficiência para os estágios em modelos de equilíbrio.

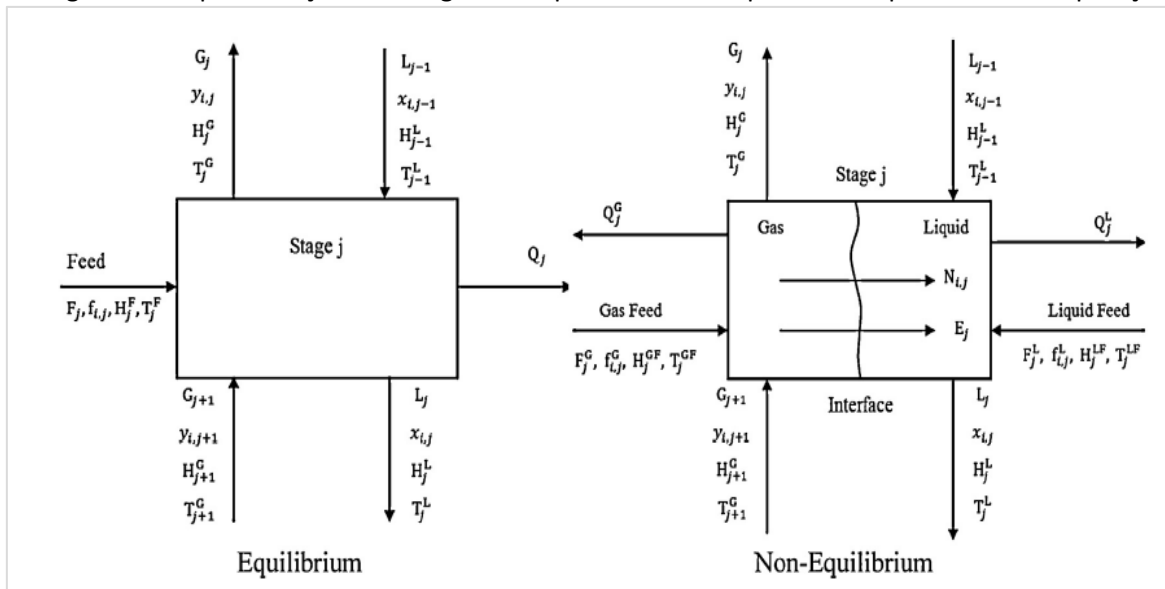
Nos modelos de não equilíbrio, ou *rate-based*, assume-se que os equilíbrios mecânico, químico e termodinâmico ocorrem somente na interface entre as fases (Taylor et al., 1993). Nessa abordagem, em adição às equações de equilíbrio, as equações de transferência de massa e energia são utilizadas, evitando, assim, o uso de aproximações de eficiência de estágios (Borhani et al., 2014).

Segundo Esmaili et al. (2020), a maior acurácia dos modelos de não equilíbrio (*rate-based*) é resultado da consideração de parâmetros adicionais na modelagem, tais como: modelos cinéticos de reação, área interfacial efetiva, *holdup* de líquido, inundação (*flooding*), correlações de transferência de calor e massa, etc.

Segundo Ramesh *et al.* (2007), para sistemas multicomponentes, as taxas de transferência de calor e massa, em geral, são os limitantes do processo. Assim, modelos de não equilíbrio são necessários para a predição acurada desse tipo de sistema. O uso de modelos *rate-based*, entretanto, requer predições confiáveis dos coeficientes de transferência de calor e massa, área superficial e difusão.

A Figura 4 apresenta a diferença entre os conceitos de estágios de equilíbrio e não equilíbrio de forma esquemática. A interface, na abordagem de não equilíbrio, é uma superfície simples e não oferece resistência à transferência de calor e massa e nem acumula matéria ou energia.

Figura 4 – Representação de estágios de equilíbrio e não equilíbrio em processos de separação



Fonte: Borhani et al. (2014).

Segundo Liu et al. (2015), a etapa de transferência de massa do dióxido de carbono na fase líquida é lenta, sendo, assim, um limitante na modelagem baseada em equilíbrio. Assim, justifica-se o uso de modelagem *rate-based* para o processo de absorção de dióxido de carbono com solução aquosa de carbonato de potássio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica abrange os principais assuntos apresentados por recentes pesquisas relacionadas ao processo de absorção de dióxido de carbono com solução de carbonato de potássio. Sendo assim, estruturou-se este capítulo da seguinte forma:

- a) Processo de absorção e simulação;
- b) Modelagem termodinâmica da absorção de dióxido de carbono;
- c) Modelagem *rate-based* da absorção de dióxido de carbono;
- d) Aditivação da solução de carbonato de potássio.

3.1 PROCESSO DE ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO E SIMULAÇÃO

Segundo Thiele et al. (2007), para os processos de absorção/retificação, os simuladores comerciais baseados em modelos de equilíbrio químico, ou não equilíbrio sem reação química, falham em prever a absorção/retificação seletiva de compostos como ácido sulfídrico (H_2S) e dióxido de carbono. A absorção de dióxido de carbono é seriamente superestimada pelos modelos de equilíbrio químico devido à lenta taxa de transferência de massa do dióxido de carbono em água e pela cinética controlada pela reação de dióxido de carbono com a solução aquosa. Nesse mesmo estudo, usando oito colunas laboratoriais de absorção e de retificação e com dados industriais, foi desenvolvido e validado um modelo do processo em software proprietário. Como resultado, o modelo foi usado para otimização de uma unidade industrial, revelando um potencial de otimização de 30% nos custos operacionais.

Smith et al. (2014) realizaram um estudo experimental em uma planta piloto laboratorial com objetivo de avaliar a solubilidade da solução de carbonato no processo de absorção de dióxido de carbono. Foram avaliadas concentrações de solução entre 20 e 40% dentro da faixa normal de temperatura e pressão desse tipo de processo. Com base no estudo, foi possível desenvolver o projeto do sistema de absorção de maneira mais precisa,

limitando a concentração de solução abaixo de 40%, evitando, assim, problemas com precipitação de bicarbonato de potássio.

Borhani et al. (2015b) compararam modelos de equilíbrio e *rate-based* (não equilíbrio) em simulação em *Aspen Plus*, sendo usados, como referência, os dados reais de uma unidade petroquímica que usa o processo de absorção de dióxido de carbono com solução de carbonato de potássio aditivada com dietanolamina. A simulação *rate-based* apresentou menor desvio em relação aos dados reais, tendo um desvio médio de 7,4% contra 10,7% para a simulação em equilíbrio.

3.2 MODELAGEM TERMODINÂMICA DA ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

Borhani et al. (2015a) fizeram uma extensa revisão da literatura sobre o uso de modelos termodinâmicos para o processo de absorção de dióxido de carbono. Segundo os autores, atualmente, vários modelos termodinâmicos complexos, como NRTL para eletrólitos (ElecNRTL), UNIQUAC estendido e Pitzer modificado, são usados para explicar as não idealidades da fase líquida de soluções contendo eletrólitos, e diferentes equações de estado são empregadas para considerar as não idealidades da fase gasosa.

Ainda segundo Borhani et al. (2015a), o modelo ElecNRTL é mais aplicável em comparação com os outros modelos, como por exemplo o modelo Pitzer, porque o modelo NRTL inclui a dependência geral com a temperatura dos parâmetros de interação iônica e é convenientemente incorporado no software *Aspen Plus* com o parâmetro embutido, facilitando sua implementação. Além disso, o modelo NRTL é capaz de estimar as propriedades de soluções aquosas com concentrações de média e alta.

O modelo ElecNRTL é uma extensão do modelo tradicional NRTL (*Non-Random Two-Liquid*) para o cálculo dos coeficientes de atividade líquida. Esse modelo foi proposto originalmente por Chen et al. (1982) para os sistemas eletrolíticos aquosos. Usando o formalismo de Gibbs, Papaiconomou et al. (2002) combinaram uma adaptação do modelo primitivo restrito da equação MSA (do inglês, *Mean Spherical Approximation*) à equação

Elec-NRTL, a qual é composta por três termos: o primeiro, G^{PDH} , leva em conta a interação de longo alcance expresso pela equação Pitzer-Debye-Hückel desenvolvida por Pitzer (1980); o segundo, G^{NRTL} , refere-se à equação NRTL, desenvolvida por Renon e Prausnitz (1968), para a representação das interações de curto alcance; e o terceiro, G^{Born} , refere-se ao termo de Born (Born, 1920), o qual representa os efeitos de solvatação. O entendimento básico do modelo termodinâmico é apresentado pelas Equações 15 a 18. Entretanto, para maiores detalhes, recomenda-se o trabalho de Papaiconomou et al. (2002). A Equação 15 representa a energia de Gibbs de excesso do ElecNRTL e as Equações 16, 17 e 18 apresentam cada um dos três termos.

$$G^{ElecNRTL} = G^{PDH} + G^{NRTL} + G^{Born} \quad (15)$$

$$G^{PDH} = k_B T N M_m^{-0,5} \left(\frac{4 A_\phi I_x}{\rho} \right) \ln(1 + \rho I_x^{-0,5}) \quad (16)$$

$$G^{NRTL} = RT \sum_i^N x_i \frac{\sum_j^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k^N G_{ki} x_k} \quad (17)$$

$$G^{Born} = R T \left(\frac{e^2}{2 k_B T} \right) \left(\frac{1}{D_S} - \frac{1}{D_w} \right) \left(\sum_k^N \frac{x_k z_k^2}{r_k} \right) 10^{-2} \quad (18)$$

Onde:

- k_B : constante de Boltzmann
- T: temperatura absoluta
- N: número total de partículas
- M_m : peso molecular do solvente
- ρ : termo relacionado à distância entre os íons
- I_x : força iônica
- A_ϕ : parâmetro de Debye-Hückel
- x: fração molar da espécie na fase líquida
- τ : parâmetro binário de interação entre espécies
- G: energia de interação entre espécies
- R: constante universal dos gases

- z : carga elétrica da espécie
- e : carga de um elétron
- D_s : constante dielétrica da mistura de solventes
- D_w : constante dielétrica da água
- r : raio de Born da espécie

Esse modelo termodinâmico de coeficiente de atividade é aplicável em diferentes condições: sistemas de eletrólitos aquosos simples e sistemas de eletrólitos multicomponentes em uma ampla faixa de concentrações e temperaturas. Usando apenas parâmetros binários, a equação representa satisfatoriamente as interações físicas de espécies reais para sistemas eletrolíticos infinitamente diluídos (onde é reduzido ao modelo Debye – Hückel), sistemas não eletrolíticos (onde é reduzido ao modelo NRTL) e sais puros fundidos (Chen et al., 1982).

Outros autores desenvolveram trabalhos com a modelagem termodinâmica ElecNRTL. Segundo o trabalho Kothandaraman (2010), o modelo ElecNRTL é o que melhor representa sistemas de captura de dióxido de carbono em simulações em *Aspen Plus*, pois consegue lidar com uma faixa representativa de concentração de carbonato em solução aquosa.

Smith et al. (2012) desenvolveram um estudo de validação de simulação em *Aspen Plus*, utilizando o modelo ElecNRTL em comparação ao aparato experimental desenvolvido. Para o processo de absorção de dióxido de carbono com solução de carbonato de potássio, obteve-se uma diferença entre os dados reais de uma unidade de gás de síntese e os simulados de no máximo 5%. Através desse estudo, foi possível desenvolver o projeto de um sistema mais eficiente, operando com temperaturas de gás acima de 120°C, reduzindo assim os custos energéticos, segundo os autores.

Segundo Esmaeili et al. (2020), ElecNRTL é o modelo mais versátil e adequado para obtenção de propriedades eletrolíticas de soluções aquosas que requerem parâmetros de componentes puros e interações binárias envolvendo espécies como CO₂, H₂S e

hidrocarbonetos. Outra vantagem é os parâmetros já estarem disponíveis no banco de dados do simulador *Aspen Plus*, facilitando o desenvolvimento da modelagem.

3.3 MODELAGEM *RATE-BASED* DA ABSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO

Mumford et al. (2012) realizaram um estudo de modelagem e simulação em *Aspen Plus* do processo de absorção de dióxido de carbono de uma unidade termoelétrica que utiliza uma solução de carbonato de potássio. Baseando a simulação em uma abordagem de não equilíbrio (*rate-based*) e no modelo termodinâmico NRTL para eletrólitos (ElecNRTL), obtiveram uma predição dos dados reais de processo com um erro máximo de 5%.

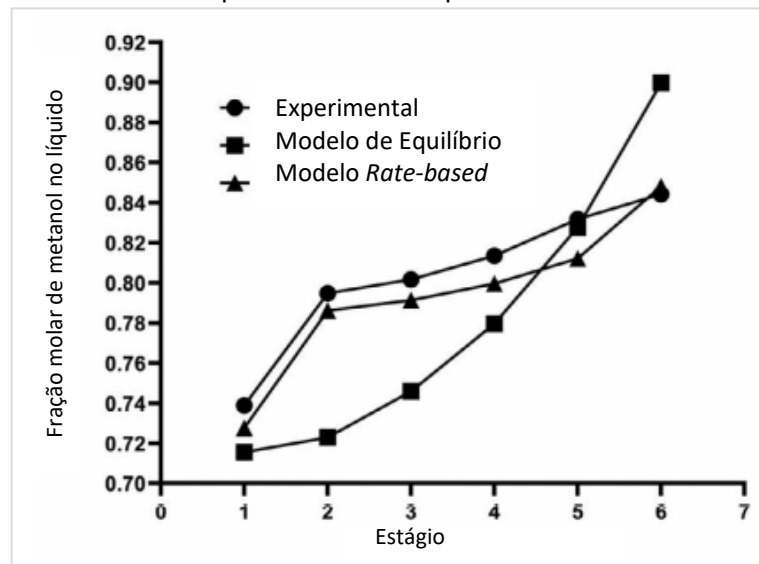
Afkhamipour e Mofarahi (2013) desenvolveram um trabalho de comparação entre simulações baseadas em equilíbrio e *rate-based*, ambas validadas com dados industriais de um sistema de absorção de dióxido de carbono, usando uma solução orgânica nitrogenada. Os resultados mostraram que as predições de perfil de temperatura e composição da coluna de absorção foram mais acuradas para a abordagem *rate-based*.

Borhani et al. (2014) desenvolveram um trabalho similar ao de Mumford et al. (2012), realizando uma simulação rigorosa e com abordagem *rate-based* para um sistema de absorção de dióxido de carbono com uma solução de carbonato. Entretanto, nesse caso, com aditivos nitrogenados. Como resultado, foram obtidos desvios absolutos médios inferiores a 1% em comparação aos dados experimentais obtidos de uma unidade de purificação de gás natural.

Vázquez et al. (2020) avaliaram as vantagens da modelagem *rate-based* em comparação ao equilíbrio para o processo em escala piloto de destilação de uma mistura etanol e metanol. Mesmo que o processo de destilação de etanol e metanol seja diferente do foco deste trabalho, a análise comparativa realizada é interessante para o entendimento de diferenças da modelagem equilíbrio e *rate-based*. Segundo os autores, a abordagem de não-equilíbrio contempla as taxas de transferência de calor e massa, gerando melhores predições das composições e perfil de temperatura ao longo da coluna. Como resultado, foi

obtida uma redução de 3,5% no erro de estimativas de composição em relação ao modelo de equilíbrio, como pode ser evidenciado, parcialmente pela Figura 5.

Figura 5 - Comparação entre os resultados de composição por estágio para os modelos *rate-based* e equilíbrio e dados experimentais



Fonte: Vázquez et al. (2010).

3.4 ADITIVAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CARBONATO DE POTÁSSIO

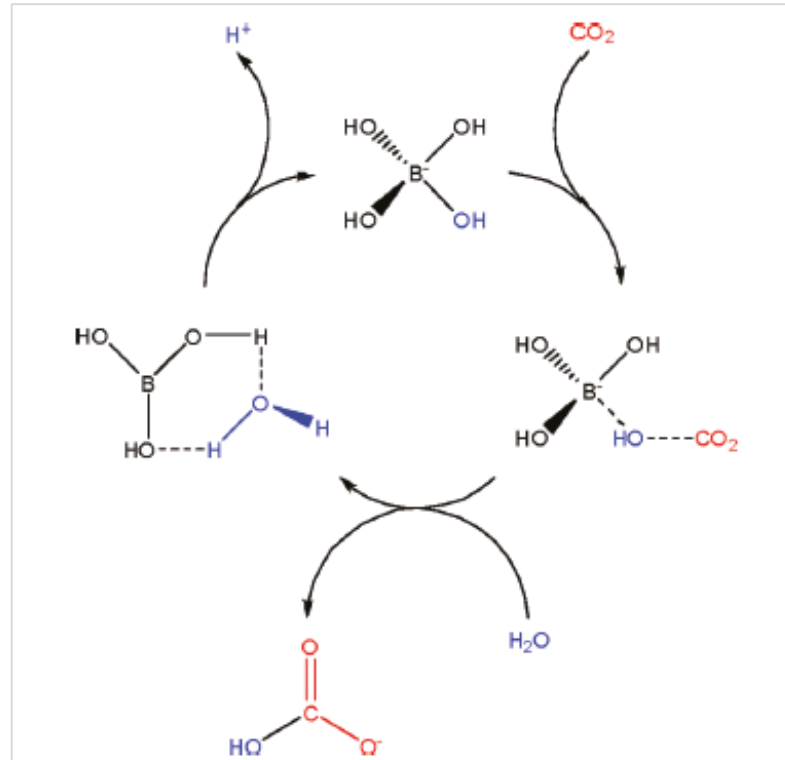
Diversos autores vêm realizando trabalhos relativos aos mais variados tipos de aditivos para o processo de absorção de dióxido de carbono com solução de carbonato de potássio. A análise será focada nos aditivos ácido bórico e pentóxido de vanádio, que são os utilizados na unidade avaliada neste estudo.

3.4.1 Ácido Bórico

O ácido bórico é a forma química mais comum de inserção de íons boro como aditivo nos sistemas de absorção de dióxido de carbono com solução de carbonato de potássio, conforme detalhado no capítulo anterior. Guo et al. (2011) estudaram, através de espectroscopia UV/Visível e outras técnicas, os mecanismos cinéticos dos íons derivados do boro no processo de absorção de dióxido de carbono em meio aquoso. Os resultados

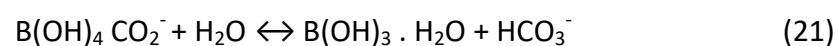
evidenciaram que o íon $[B(OH)_4]^-$ catalisa a conversão de dióxido de carbono em HCO_3^- . Além disso, neste trabalho foi proposto um mecanismo para essa reação, como apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Proposta de Guo et al. (2011) para mecanismo de reação entre $[B(OH)_4]^-$ e CO_2



Fonte: Guo et al. (2011)

O mecanismo proposto possui uma série de reações químicas, detalhadas pelas Equações 19 a 22, sendo que a Equação 22 representa a reação global, evidenciando que os compostos de boro são intermediários químicos, não tomando parte da reação global.



Segundo Ahmadi et al. (2008), para as condições testadas, com o uso de borato de potássio (concentração 4% molar) o desempenho da remoção de dióxido de carbono foi aumentado em 40% em comparação com a solução de carbonato de potássio não aditivada. Já Ghosh et al. (2009) mostraram que o uso de 3% em massa de ácido bórico em solução de carbonato de potássio aumenta em duas vezes a cinética de remoção de dióxido de carbono. Entretanto, Endo et al. (2011) evidenciaram as dificuldades de se obter melhorias na remoção de dióxido de carbono em correntes gasosas, pois experimentos utilizando ácido bórico entre 3 e 5% (em massa) não mostraram aumentos significantes na eficiência do processo. Smith et al. (2012) avaliaram a adição de 3% em massa de ácido bórico em solução de carbonato 30% em massa e não conseguiram demonstrar ganho mensurável na quantidade de dióxido de carbono absorvido, sugerindo que a causa provável seria a redução de pH e a consequente redução da taxa da reação principal.

Através de estudo realizado em uma coluna piloto WWC (do inglês *wetted wall column*), Thee et al. (2012) evidenciaram o aumento da eficiência do processo de absorção aditivado com diferentes concentrações de ácido bórico (0.2 M, 0.6 M e 1.5 M) a temperatura de 80°C em 3%, 10% e 29%, respectivamente. Além disso, foi obtida uma série de dados cinéticos para a reação.

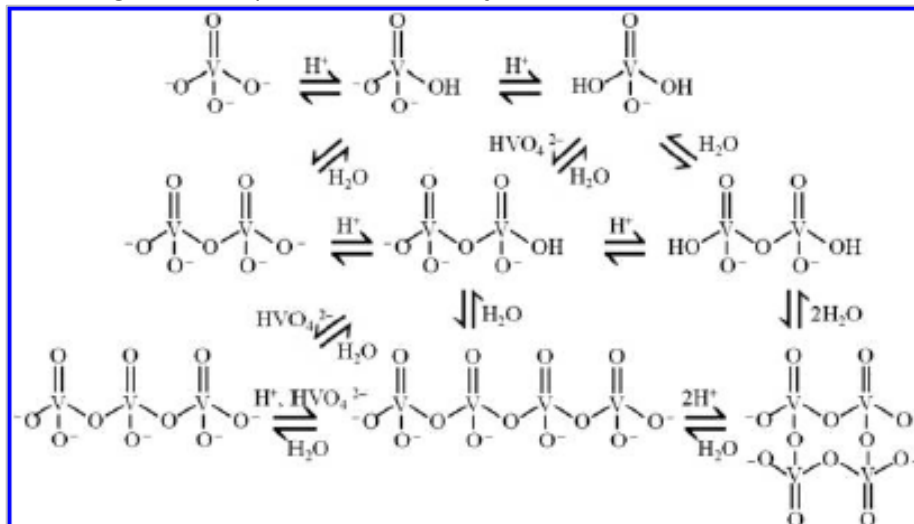
Adicionalmente, como algumas vantagens do uso do ácido bórico, citam-se a sua baixa toxidez e sua interação praticamente nula com espécies como oxigênio presente na corrente gasosa efluente do processo de produção de óxido de eteno, permitindo assim o uso sinérgico com carbonato de potássio. Segundo Endo et al. (2011), em soluções diluídas, o ácido bórico comporta-se como um ácido de Lewis que se ioniza completamente, atuando como um promotor da remoção do dióxido de carbono da corrente gasosa.

3.4.2 Pentóxido de Vanádio

Nicholas et al. (2014) desenvolveram um estudo experimental com o objetivo de identificar o mecanismo da interação entre o CO₂ e os íons derivados de vanádio em soluções aquosas de carbonato de potássio. Segundo os autores, é bem estabelecido que,

em soluções aquosas, o vanádio pode formar uma ampla variedade de íons, de monômeros a decâmeros. Isso se deve a uma complexa interação de reações de condensação entre os diferentes íons e os respectivos equilíbrios ácido-base, como ilustrado na Figura 7. Como as constantes de reação de formação para as diferentes espécies são semelhantes, a forma iônica do vanádio depende fortemente das condições da solução, do pH, da concentração total de vanádio e da temperatura, todos influenciando a dissociação. Segundo o mesmo estudo, para condições de pH acima de 10, como é o caso do processo foco deste trabalho, íons de menor peso molecular predominam, sendo eles HVO_4^{2-} e $\text{H}_2\text{VO}_4^{-1}$. A Figura 7 apresenta um diagrama de equilíbrio dos íons de vanádio proposto por Nicholas et al. (2014).

Figura 7 - Diagrama de equilíbrio da dissociação dos íons de vanádio em meio alcalino



Fonte: Nicholas et al. (2014).

Em relação ao impacto de íons derivados do vanádio no processo de remoção de dióxido de carbono, Nicholas et al. (2014) concluíram que a adição de pentóxido de vanádio aumenta a taxa de absorção de dióxido de carbono, sendo essa melhora comparável a proporcionada pela monoetanolamina, um dos aditivos mais comuns para este processo.

Schafer et al. (2012) avaliaram, experimentalmente, a influência do uso de pequenas quantidades de pentóxido de vanádio na solubilidade do dióxido de carbono em soluções de carbonato de potássio. Os resultados revelaram que o pentóxido de vanádio reduz a

solubilidade do dióxido de carbono, tendo uma influência negativa no processo de absorção de dióxido de carbono. Os autores sugerem que esse efeito é minimizado quando o vanádio é utilizado em conjunto com compostos de boro, o que é típico na indústria. Segundo Hu et al. (2016), os íons de vanádio têm como função principal ser inibidor de corrosão no processo, não apresentando impacto relevante na eficiência do processo de absorção.

4 MÉTODOS

Para representar o sistema de remoção de dióxido de carbono, o processo foi modelado no simulador comercial *Aspen Plus*, versão 10, com base nos dados de uma unidade industrial de produção de óxido de eteno. Foi definido como volume de controle do estudo as colunas de absorção e retificação de dióxido de carbono, além dos equipamentos auxiliares como a coluna de pré-saturação do gás de entrada e a coluna de abatimento de líquidos do gás de saída.

A seguir, serão detalhadas as etapas do trabalho, bem como os resultados obtidos. Com o objetivo de facilitar o entendimento da sequência lógica de estruturação da simulação, o capítulo será dividido em:

- a) Configuração básica da simulação: componentes, modelo termodinâmico e reações químicas.
- b) Configuração do fluxograma do processo: dados de equipamentos
- c) Metodologia para obtenção e uso dos dados de processo

Por motivos de confidencialidade, as informações de projeto dos equipamentos, como dimensões dos equipamentos, tipos de internos etc. não estão disponibilizadas. Essa omissão de informações, entretanto, não prejudica o entendimento do desenvolvimento e a obtenção dos resultados deste trabalho.

4.1 CONFIGURAÇÃO BÁSICA DA SIMULAÇÃO

Neste trabalho, definiu-se a configuração básica da simulação dos itens desenvolvidos na seção *Properties* do *Aspen Plus*, na qual são inseridas informações sobre componentes presentes no sistema, modelo termodinâmico utilizado e reações químicas existentes.

4.1.1 Componentes

A Tabela 1 mostra os componentes e íons presentes no sistema.

Tabela 1 – Componentes e íons utilizados na simulação

Nome	Tipo	Fórmula Química
Eteno	Convencional	C ₂ H ₄
Oxigênio	Convencional	O ₂
Dióxido de Carbono	Convencional	CO ₂
Água	Convencional	H ₂ O
Nitrogênio	Convencional	N ₂
Argônio	Convencional	Ar
Metano	Convencional	CH ₄
Carbonato de Potássio	Convencional	K ₂ CO ₃
Bicarbonato de Potássio	Convencional	KHCO ₃
H ₃ O ⁺	Convencional	H ₃ O ⁺
K ⁺	Convencional	K ⁺
OH ⁻	Convencional	OH ⁻
HCO ₃ ⁻	Convencional	HCO ₃ ⁻
CO ₃ ⁻²	Convencional	CO ₃ ⁻²
Ácido Bórico	Convencional	H ₃ BO ₃
B(OH) ₄ ⁻	Convencional	B(OH) ₄ ⁻
HVO ₄ ⁻²	Convencional	HVO ₄ ⁻²
H ₂ VO ₄ ⁻	Convencional	H ₂ VO ₄ ⁻

Moléculas gasosas insolúveis ou com baixa solubilidade seguem o comportamento expresso pela Lei de Henry, a qual, em linhas gerais, considera que a solubilidade de um gás dissolvido em um líquido é diretamente proporcional à pressão parcial do gás acima do líquido. Dessa forma, as moléculas gasosas presentes no sistema foram configuradas como componentes de Henry.

4.1.2 Modelo Termodinâmico

Com base na revisão de literatura apresentada no capítulo 3, o modelo termodinâmico mais adequado para o processo em estudo é o NRTL para eletrólitos, chamado no simulador *Aspen Plus* de ElecNRTL. No processo, a presença dos íons na fase

líquida torna a interação entre as espécies elevada, o que faz com o seu comportamento se distancie da idealidade. Em relação à fase vapor, foi utilizada a equação de estado de Redlich-Kwong para representar o comportamento não ideal da fase vapor.

Além disso, é necessária a configuração dos componentes eletrolíticos como *true component* ou *apparent component*. Configurando como *true component*, o simulador apresenta os dados das correntes na forma eletrolítica, já na abordagem *apparent component* os dados são apresentados na forma molecular. De acordo com a recomendação do simulador *Aspen Plus*, os eletrólitos foram configurados como *true components de modo a facilitar a convergência da simulação*.

4.1.3 Reações Químicas

As reações químicas envolvidas no processo foram detalhadas no capítulo 3, e são apresentadas na

Tabela 2. As informações referentes ao tipo de reação (dissociação, equilíbrio e cinética) também são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2 – Reações consideradas na simulação

Número	Tipo da reação	Reação
1	Dissociação	$K_2CO_3 \rightarrow CO_3^{-2} + 2 K^+$
2	Dissociação	$KHCO_3 \rightarrow HCO_3^- + K^+$
3	Dissociação	$KVO_3 + H_2O \rightarrow H_2VO_4^- + K^+$
4	Equilíbrio	$2 H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$
5	Equilíbrio	$H_2O + HCO_3^- \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{-2}$
6	Equilíbrio	$2 H_2O + H_3BO_3 \leftrightarrow B(OH)_4^- + H_3O^+$
7	Equilíbrio	$H_2VO_4^- + CO_3^{-2} + H_3O^+ \leftrightarrow HVO_4^{-2} + CO_2 + 2 H_2O$
8	Cinética	$CO_2 + OH^- \rightarrow HCO_3^-$
9	Cinética	$HCO_3^- \rightarrow CO_2 + OH^-$
10	Cinética	$B(OH)_4^- + CO_2 \rightarrow H_3BO_3 + HCO_3^-$

A Tabela 3 apresenta os parâmetros para o cálculo das constantes de equilíbrio das reações.

Tabela 3 – Parâmetros A, B e C para cálculo da constante de equilíbrio das reações utilizadas na simulação

Reação	A	B	C	Referência
4	132,899	-13445,9	-22,4773	<i>Aspen Plus</i>
5	216,049	-12431,7	-35,4819	<i>Aspen Plus</i>
6	177,6	-10266,5	-28,9	Smith et al. (2012)
7	13,342	3863,57	0	Imle et al. (2013)

As constantes de equilíbrio das reações 4, 5, 6 e 7 da Tabela 3 são calculadas em função da temperatura por meio da equação da constante de equilíbrio Equação (23).

$$\ln K_{eq} = A + \frac{B}{T} + C \ln T \quad (23)$$

Onde, T é a temperatura dada em Kelvin (K) e A, B e C são parâmetros adimensionais da constante de equilíbrio.

A Tabela 4 apresenta os parâmetros cinéticos das reações.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos das Reações de Cinéticas utilizadas na simulação

Reação	K	E [J/kmol]	Referência
8	$4,32 \times 10^{13}$	$5,547 \times 10^7$	<i>Aspen Plus</i>
9	$2,38 \times 10^{17}$	$1,233 \times 10^8$	<i>Aspen Plus</i>
10	$2,20 \times 10^{13}$	$6,740 \times 10^7$	Smith et al. (2012)

A taxa de reação, r, é calculada em função da temperatura, como pode ser visto na Equação 24.

$$r = k \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \exp \left[\left(-\frac{E}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (24)$$

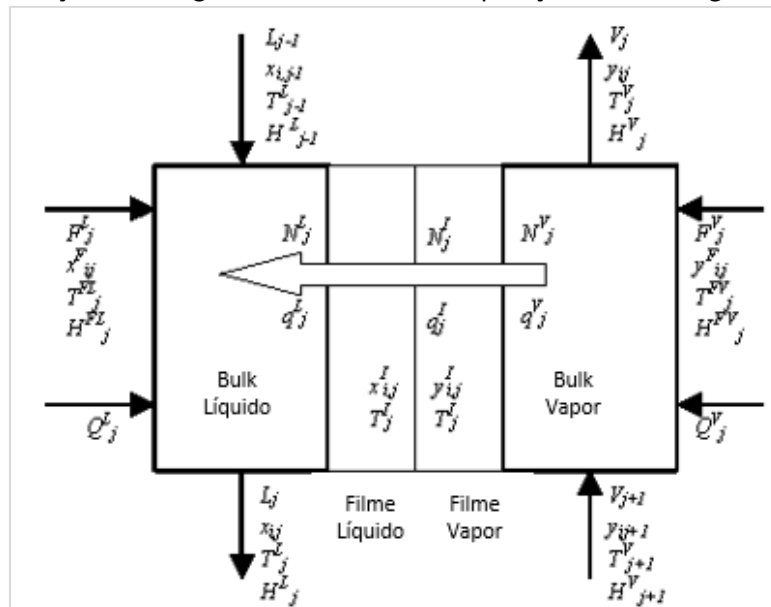
Onde:

- k é o parâmetro pré-exponencial, adimensional
- T é a temperatura, em [K]
- T_0 é a temperatura de referência, em [K]
- n é o expoente da temperatura
- E é a energia de ativação, em [$\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$]
- R é a constante universal dos gases, em [$\text{cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]

4.2 FLUXOGRAMA DO PROCESSO

Neste trabalho, desenvolveu-se uma simulação rigorosa com as colunas modeladas como *RadFrac* e baseadas em equações (*rate-based*). Em linhas gerais, o modelo matemático utilizado pelo *Aspen Plus* resolve as equações de balanço material e energia, transferência de massa, transferência de calor e equilíbrio de fases, para todos os componentes e estágios. A representação de um estágio e seus fluxos é mostrada na Figura 8.

Figura 8 - Representação do estágio de uma coluna de separação na modelagem *rate-based*



Fonte: *Aspen Plus*.

As Equações 25 a 36 representam o balanço de massa e energia para cada estágio, a Equação 37 representa a equação de equilíbrio químico, as Equações 38 até 45 representam as equações para a transferência de massa e as Equações 46 e 47 representam as equações para a transferência de calor do sistema.

$$\text{Balanço material para o bulk líquido} \quad F_j^L x_{ij}^F + L_{j-1} x_{i,j-1} + N_{ij}^L + r_{ij}^L - L_j x_{ij} = 0 \quad (25)$$

$$\text{Balanço material para o bulk vapor} \quad F_j^V y_{ij}^F + V_{j+1} y_{i,j+1} - N_{ij}^V + r_{ij}^V - V_j y_{ij} = 0 \quad (26)$$

$$\text{Balanço material para o filme líquido} \quad N_{ij}^L + r_{ij}^{fL} - N_{ij}^L = 0 \quad (27)$$

$$\text{Balanço material para o filme vapor} \quad N_{ij}^V + r_{ij}^{fV} - N_{ij}^V = 0 \quad (28)$$

$$\text{Balanço de energia para o bulk líquido} \quad F_j^L H_j^{FL} + L_{j-1} H_{j-1}^L + Q_j^L + q_j^L - L_j H_j^L = 0 \quad (29)$$

$$\text{Balanço de energia para o bulk vapor} \quad F_j^V H_j^{FV} + V_{j+1} H_{j+1}^V + Q_j^V - q_j^V - V_j H_j^V = 0 \quad (30)$$

$$\text{Balanço de energia para o filme líquido} \quad q_j^L - q_j^L = 0 \quad (31)$$

$$\text{Balanço de energia para o filme vapor} \quad q_j^V - q_j^L = 0 \quad (32)$$

$$\text{Balanço por componentes} \quad \sum_{i=1}^n x_{ij} - 1 = 0 \quad (33)$$

$$\sum_{i=1}^n y_{ij} - 1 = 0 \quad (34)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{ij}^L - 1 = 0 \quad (35)$$

$$\sum_{i=1}^n y_{ij}^L - 1 = 0 \quad (36)$$

$$\text{Equilíbrio de fases na interface} \quad y_{ij}^L - K_{ij} x_{ij}^L = 0 \quad (37)$$

Fluxo mássico do filme líquido

$$[\Gamma_j^L](x_j^L - x_j) + \Delta\phi_j^E(x_j z_j) - [R_j^L](N_j^L - N_t^L x_j) = 0 \quad (38)$$

$$\Gamma_{i,k,j}^L = \delta_{i,k} + x_{ij} \left. \frac{\partial \ln \phi_{ij}^L}{\partial x_{kj}} \right|_{T_j^L, P_j, \Sigma} \quad (39)$$

$$R_{i,i,j}^L = \frac{x_{ij}}{\bar{\rho}_j^L a_j^L k_{i,n,j}^L} + \sum_{m=1}^n \frac{x_{mj}}{\bar{\rho}_j^L a_j^L k_{i,m,j}^L} \quad \text{para } i = 1, \dots, n-1 \quad (40)$$

$$R_{i,k,j}^L = -x_{ij} \left(\frac{1}{\bar{\rho}_j^L a_j^L k_{i,k,j}^L} - \frac{1}{\bar{\rho}_j^L a_j^L k_{i,n,j}^L} \right) \quad \text{para } i = 1, \dots, n-1; m \neq i; i \neq k \quad (41)$$

Fluxo mássico do filme vapor

$$[\Gamma_j^V](y_j^I - y_j) + [R_j^V](N_j^V - N_t^V y_j) = 0 \quad (42)$$

$$\Gamma_{i,k,j}^V = \delta_{i,k} + y_{ij} \left. \frac{\partial \ln \phi_{ij}^V}{\partial y_{kj}} \right|_{T_j^V, P_j, \Sigma} \quad (43)$$

$$R_{i,i,j}^V = \frac{y_{ij}}{\bar{\rho}_j^V a_{jk_{i,n,j}}^V} + \sum_{m=1}^n \frac{y_{mj}}{\bar{\rho}_j^V a_{jk_{i,m,j}}^V} \quad \text{para } i = 1, \dots, n-1 \quad (44)$$

$$R_{i,k,j}^V = -y_{ij} \left(\frac{1}{\bar{\rho}_j^V a_{jk_{i,k,j}}^V} - \frac{1}{\bar{\rho}_j^V a_{jk_{i,n,j}}^V} \right) \quad \text{para } m \neq i; i = 1, \dots, n-1; i \neq k \quad (45)$$

Fluxo de energia no filme líquido

$$a_j^L h_j^L (T_j^I - T_j^L) - q_j^L + \sum_{i=1}^n N_{ij}^L \bar{H}_{ij}^L = 0 \quad (46)$$

Fluxo de energia no filme vapor

$$a_j^V h_j^V (T_j^V - T_j^I) - q_j^V + \sum_{i=1}^n N_{ij}^V \bar{H}_{ij}^V = 0 \quad (47)$$

onde:

- F: taxa molar de alimentação em [kmol·s⁻¹]
- V: taxa molar de vapor em [kmol·s⁻¹]
- L: taxa molar de líquido em [kmol·s⁻¹]
- N: taxa de transferência de massa em [kmol·s⁻¹]
- r: taxa de reação em [kmol·s⁻¹]
- x: fração molar fase líquida
- y: fração molar fase vapor
- H: entalpia em [J·kmol⁻¹]
- Q: calor de entrada no estágio em [J·s⁻¹]
- q: taxa de transferência de calor em [J·s⁻¹]
- K: constante de equilíbrio químico
- Γ : matriz de fatores termodinâmicos
- $\Delta\phi^E$: força motriz referente ao potencial elétrico
- z: número de carga elétrica
- R: matriz inversa dos coeficientes de transferência de massa em [s·kmol⁻¹]
- δ : delta de Kronecker, 1 se i=k, 0 se i \neq k

- ϕ : coeficiente de fugacidade
- $\bar{\rho}$: densidade molar em $[\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}]$
- a^l : área interfacial para transferência de massa em $[\text{m}^2]$
- k : coeficiente de transferência de massa em $[\text{m}\cdot\text{s}^{-1}]$
- T : temperatura [K]
- P : pressão [Pa]
- h : coeficiente de transferência de calor em $[\text{J}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$

onde os subscritos são:

- i, k, m : componentes
- n : último componente
- j : estágio
- L : líquido
- V : vapor
- T : total

e os sobrescritos são:

- F : alimentação
- f : filme
- I : interface
- L : líquido
- V : vapor

Entretanto, para obtenção de alguns fatores das equações anteriores, como coeficientes de transferência de calor e massa, coeficientes de área interfacial e de *holdup* de líquido, é necessário o uso de correlações empíricas adicionais. O simulador *Aspen Plus* possui em seu banco de dados uma série de correlações disponíveis.

Para cálculo dos coeficientes de transferência de massa (k) e de área interfacial (a^l), foi utilizada as correlações desenvolvidas por Bravo et al. (1985), pois são as recomendadas

pelo simulador para colunas de separação com internos de recheio estruturado. As Equações 48, 49 e 50 são usadas para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa por fases e global. A Equação 51 é usada para cálculo da área interfacial para transferência de massa.

$$k = k_{i,k} \bar{\rho} a^I \quad (48)$$

$$k_{i,k}^L = 2 \sqrt{\frac{D_{i,k}^L}{\pi t_L}} \quad (49)$$

$$k_{i,k}^V = 0,0338 \frac{D_{i,k}^V}{d_{eq}} Re_V^{0,8} Sc_{V,i,k}^{0,333} \quad (50)$$

$$a^I = a_p A_t h_p \quad (51)$$

Onde k é o coeficiente de transferência de massa em $[m \cdot s^{-1}]$, $\bar{\rho}$ é a densidade molar em $[kmol \cdot m^{-3}]$, D é a difusividade em $[m \cdot s^{-2}]$, t é o tempo de residência em $[s]$, d_{eq} é o diâmetro equivalente do recheio estruturado em $[m]$, Re é o número adimensional de Reynolds, Sc é o número adimensional de Schmidt, a^I é a área interfacial para transferência de massa em $[m^2]$, a_p é a área específica do recheio estruturado em $[m^2 \cdot m^{-3}]$, A_t é a área da seção transversal da coluna em $[m^2]$ e h_p é o altura total de recheio estruturado em $[m]$. Os símbolos sobrescritos e subscritos se referem aos mesmos já descritos nesse subcapítulo.

Para obtenção dos coeficientes de transferência de calor (h), foi utilizado o método de Chilton-Colburn, proposto por Taylor e Krishna (1993), disponível no simulador, e representado pelas Equações 52 e 53. Esse método utiliza a relação chamada analogia de Chilton-Colburn, representada pela Equação 54.

$$h^L = \bar{k}^L \bar{\rho}^L C_P^L \left(\frac{\lambda^L}{\bar{\rho}^L C_P^L \bar{D}^L} \right)^{2/3} \quad (52)$$

$$h^V = \bar{k}^V \bar{\rho}^V C_P^V \left(\frac{\lambda^V}{\bar{\rho}^V C_P^V \bar{D}^V} \right)^{2/3} \quad (53)$$

$$St_H Pr^{2/3} = St Sc^{2/3} \quad (54)$$

Onde h é o coeficiente de transferência de calor em $[W \cdot m^{-2} \cdot K]$, \bar{k} é o coeficiente de transferência de massa médio em $[m \cdot s^{-1}]$, C_p é o calor específico molar em $[J \cdot kmol^{-1} \cdot K^{-1}]$, $\bar{\rho}$ é a densidade molar em $[kmol \cdot m^{-3}]$, λ é a condutividade térmica em $[W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}]$, \bar{D} é a difusividade em $[m \cdot s^{-2}]$, St_H é o número adimensional de Stanton para transferência de calor, St é o número adimensional de Stanton, Pr é o número adimensional de Prandtl, Sc é o número adimensional de Schmidt. Os símbolos sobrescritos e subscritos se referem aos mesmos já descritos nesse subcapítulo.

A correlação de Billet e Schultes (1993) é a utilizada para prever o *holdup* de líquido para colunas de recheio no simulador. A Equação 55 representa a correlação.

$$hL = ht \, hp \, A_t \quad (55)$$

Onde hL é o *holdup* volumétrico de líquido em $[m^3]$; ht é a fração de *holdup*, sendo esse um número adimensional dependente da densidade, viscosidade e velocidade de escoamento do líquido; A_t é a área da seção transversal da coluna em $[m^2]$.

Adicionalmente, com o objetivo de facilitar o ajuste do modelo, o simulador *Aspen Plus* possui parâmetros *rate-based* de sintonia chamados de *Tuning Factors*. Esses parâmetros são aplicados diretamente nas equações apresentadas neste subcapítulo, e são multiplicados pelos coeficientes de transferência de calor e massa e fator de área interfacial.

Na modelagem desenvolvida não houve necessidade de alteração dos parâmetros de sintonia (*Tuning Factors*), sendo assim ficaram com valor unitário os itens: fator de área interfacial (*interfacial area factor*), fator de transferência de calor (*heat transfer factor*), fator do coeficiente de transferência de massa na fase líquida (*liquid mass transfer coefficient factor*), fator do coeficiente de transferência de massa na fase vapor (*vapor mass transfer coefficient factor*). Essa situação deve-se à boa aderência dos dados simulados em relação aos dados reais de processo nas etapas de validação do modelo, o que será apresentado em detalhes no Capítulo 5 deste trabalho.

Outra configuração necessária para a simulação *rate-based* refere-se ao cálculo da resistência do filme no líquido e no vapor. As opções disponíveis no simulador são:

- Ignorar filme: sem resistência de filme na fase.
- Considerar filme: apresenta resistência à difusão, mas sem presença de reações na fase.
- Reações em filme: apresenta resistência à difusão e com presença de reações na fase.
- Filme discretizado: apresenta resistência à difusão, com presença de reações na fase e o filme é discretizado. Para essa opção, o número de discretização deve ser definido. Assim, as equações de balanço de massa e energia e as taxas de reação são aplicadas para cada discretização definida.

A definição dos parâmetros de resistência do filme foi baseada no trabalho de Mumford et al. (2011). Assim, a simulação foi configurada da seguinte forma:

- Fase líquida
 - Resistência do filme: filme discreto, dessa forma considera-se que as reações químicas ocorrem na fase líquida.
 - Número de pontos de discretização: 5, ou seja, considera-se a fase líquida dividida em 5 partes sequenciais, viabilizando uma maior quantidade de pontos de realização das equações de balanços sem grande comprometimento da carga computacional que um número de maior ordem de grandeza geraria.
- Fase vapor
 - Resistência do filme: considerar filme com resistência a difusão, porém considera-se um meio sem reações, considerando que toda a reação química ocorre na fase líquida.

A Tabela 5 apresenta o resumo dos parâmetros gerais dos principais equipamentos do processo simulado. As colunas foram nomeadas como coluna de pré-saturação, coluna de

absorção, coluna de retificação e coluna de abatimento de líquido. Todas foram modeladas como tipo *RadFrac* e possuem alimentação de líquido no topo e de gás ou vapor no fundo.

O sistema de remoção de dióxido de carbono da unidade em estudo, conforme explicado no capítulo 2, não recebe a totalidade do gás circulante na reação de produção de óxido de eteno, mas sim, aproximadamente, 25% da vazão mássica total. Dessa forma, foi configurado, na simulação, um bloco divisor de fluxo para o ajuste da vazão de gás alimentado no sistema de remoção de dióxido de carbono. Além desse, foi incluído outro bloco de separação para representar a purga do sistema de água de pré-saturação/abatimento que circula entre as colunas de mesmo nome.

Tabela 5 – Informações básicas dos equipamentos principais da simulação

	Pré-saturação	Absorção	Retificação	Abatimento
Nº de estágios	5	20	11	5
Internos	recheio randômico	recheio estruturado	recheio estruturado	pratos
Condensador	Não	não	não	não
Refervedor	Não	não	<i>kettle</i>	não
Pressão de operação (kgf/cm ²)	20 - 22	20 - 22	1,2 – 1,5	20 - 22
Temperatura de operação (°C)	60 – 80	100 - 110	105 - 120	40 - 80

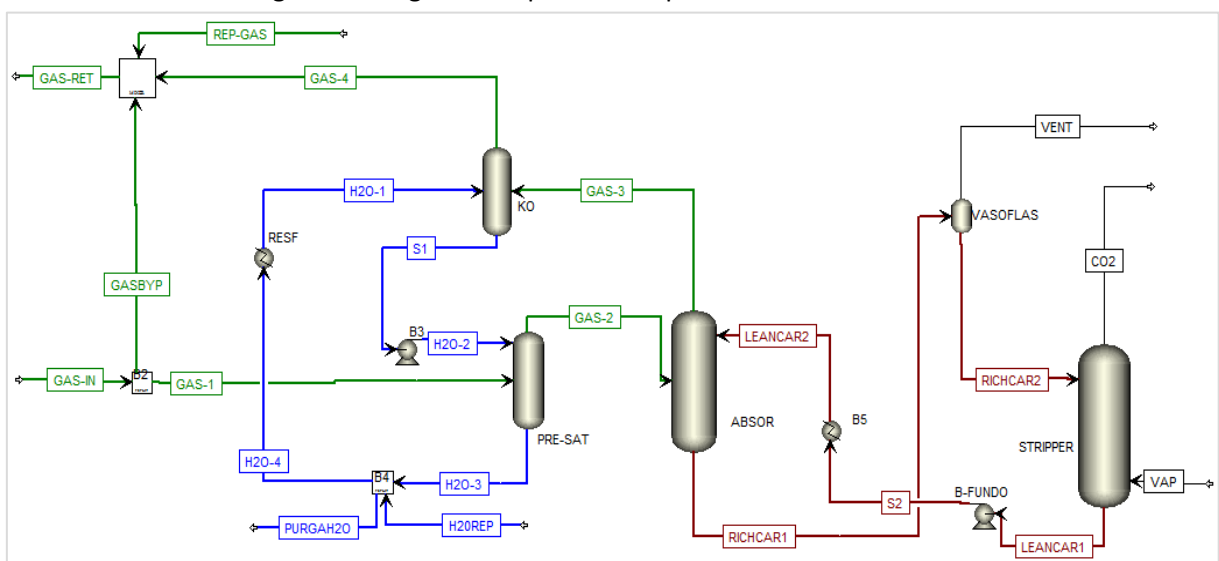
Um bloco de mistura foi configurado para agrupar a corrente gasosa de retorno do sistema de remoção de dióxido de carbono com a corrente principal de circulação do sistema reacional da unidade. Nesse mesmo bloco, foi incluída uma corrente de alimentação para representar a reposição de gases consumidos na reação principal, sendo eles eteno, oxigênio e metano. Dessa forma, é viável a comparação entre os dados reais e os valores simulados para a composição dessa corrente. Neste ponto do processo real, existe um analisador de composição gasosa online, sendo essa a referência para a simulação da composição do gás purificado, ou seja, a jusante da remoção do dióxido de carbono.

Dois bombas foram incluídas na simulação de maneira simplificada, apenas realizando o incremento de pressão para a corrente de fundo da coluna de retificação e para a corrente de fundo da coluna de abatimento, respectivamente. Dois trocadores de calor foram configurados de maneira simplificada, para simular a redução de temperatura da corrente de fundo da coluna de retificação e da corrente de fundo da coluna de pré-saturação, respectivamente.

Existe ainda no sistema, um vaso de separação que é alimentado pela corrente de fundo da coluna de absorção e que, por redução de pressão, separa os componentes gasosos absorvidos fisicamente na coluna de absorção. A corrente gasosa retorna para o gás de reciclo principal da reação de óxido (em um ponto fora do escopo deste trabalho), e a corrente líquida alimenta a coluna de retificação. Os valores de temperatura e pressão do vaso foram obtidos dos dados reais da unidade industrial para cada caso simulado.

A Figura 9 mostra o diagrama do processo desenvolvido em *Aspen Plus*. Foram inseridas cores nas correntes para facilitar o entendimento e visualização do processo. As linhas de cor azul representam correntes de água, as de cor verde referem-se às correntes de gás de reciclo, e as de cor marrom representam as correntes de solução de carbonato de potássio.

Figura 9 - Diagrama de processo representado no simulador



4.3 OBTENÇÃO DOS DADOS DE PROCESSO

Para aquisição dos dados da unidade industrial em estudo, foi utilizado o software gerenciador de dados de processo, PIMS, em uso na planta. Os dados foram previamente selecionados, buscando períodos de maior estabilidade da unidade. Dessa forma, foram selecionados três conjuntos de dados de processo, sendo um utilizado para configuração inicial da simulação base e dois adicionais utilizados para validação da mesma. Os dados foram selecionados de forma a abranger diferentes faixas de operação, porém o sistema de remoção de dióxido de carbono é um sistema auxiliar na unidade de produção de óxido de eteno e, conseqüentemente, não apresenta grandes variações de vazões de alimentação. A Tabela 6 apresenta uma comparação relativa dos dados utilizados para a validação em relação ao caso base, evidenciando a faixa de variação dos dados de processo utilizados.

Tabela 6 – Comparação das condições de processo simuladas

Variável de processo	Caso base	Validação 1	Validação 2
Vazão de gás para sistema de remoção de dióxido de carbono	100%	84,5%	95,8%
Vazão de solução de carbonato	100%	105,5%	94,7%
Vazão de vapor vivo (retificação)	100%	175%	100%
Vazão de vapor para o refeedor (retificação)	100%	62,7%	59,7%
Teor de dióxido de carbono na corrente de alimentação	100%	140%	118%

Cada conjunto de dados foi coletado com pontos a cada 5 minutos durante um período de 2 horas de operação com carga mais constante possível e utilizou-se a média dos valores de cada variável. O período escolhido de duas horas é relativamente curto, porém optou-se por essa estratégia para minimizar influências externas, tais como diferenças de temperatura entre o dia e a noite que causam variações na temperatura da água de resfriamento e na seletividade da reação de óxido de eteno, acarretando maior geração de dióxido de carbono e impactando na carga recebida pelo sistema de remoção de dióxido de carbono.

Na Tabela 7, é apresentada a lista das principais variáveis coletadas. As variáveis de entrada são as informações fornecidas para a simulação e as variáveis de saída são os resultados obtidos.

Tabela 7 - Lista das principais variáveis de processo da simulação

Variáveis de processo	Tipo
Vazão de gás para o sistema de remoção de CO ₂	entrada
Vazão de gás de reciclo total	entrada
Temperatura do gás de entrada	entrada
Pressão de topo das colunas	entrada
Vazão de solução de carbonato de potássio	entrada
Vazão de circulação de água	entrada
Vazão de vapor para o refeedor	saída
Vazão de vapor vivo para a coluna de retificação	entrada
Vazão de reposição de gás para a reação	entrada
Composição do gás de entrada	entrada
Vazão de gás de saída do sistema de remoção	saída
Temperatura de topo das colunas	saída
Temperatura de fundo das colunas	saída
Temperatura da alimentação da coluna de retificação	saída
Temperatura de fundo da coluna de retificação	saída
Vazão de topo da coluna de retificação	saída
Composição do gás de saída	saída

Além dessas, uma variável de entrada relevante para a simulação é a composição da solução de carbonato de potássio circulante no sistema. Essa informação foi obtida a partir de resultados analíticos da unidade para cada caso simulado, sendo a concentração mássica típica: 70-80% água, 10-20% carbonato de potássio, 5-15% bicarbonato de potássio, e ácido bórico e pentóxido de vanádio com teores entre 2 e 3%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, os tópicos são divididos em quatro partes, abrangendo todas as análises realizadas. A primeira parte aborda a obtenção do caso base da simulação em *Aspen Plus*. A segunda parte apresenta a validação da simulação para outras duas condições de operação. Na sequência é apresentada uma análise de sensibilidade do sistema, em que foram simuladas diferentes condições de operação para obtenção de um menor consumo de vapor. O quarto item refere-se às avaliações relativas ao uso de aditivos químicos da solução de carbonato de potássio no processo de remoção de dióxido de carbono, ácido bórico e pentóxido de vanádio.

5.1 SIMULAÇÃO DO PROCESSO – CASE BASE

O caso base foi desenvolvido com dados de operação típica da unidade de óxido de eteno, focando no sistema de remoção de dióxido de carbono. Nesse, a carga é relativa à vazão de alimentação de gás para o sistema de remoção de dióxido de carbono. Entretanto, sabe-se que o teor de dióxido de carbono nessa corrente tem grande influência na operação, afetando também a carga efetiva do sistema. Além disso, a solução de carbonato de potássio circulante tem forte influência na eficiência do sistema, sendo fatores críticos tanto a vazão de solução de carbonato potássio quanto sua composição. A Tabela 8 mostra a especificação das principais correntes de entrada da simulação para esse caso, bem como o resultado das principais variáveis de saída.

Tabela 8 - Condições de processo das principais correntes na simulação do caso base

	Corrente 1	Corrente 2	Corrente 3	Corrente 4
Vazão mássica (kg/h)	75500	319369	6532	71182
Fração mássica				
Eteno	0,356	-	0,004	0,375
Oxigênio	0,048	-	0,000	0,051
Dióxido de Carbono	0,050	-	0,493	0,005
Água	0,011	0,585	0,503	0,002
Nitrogênio	0,110	-	0,000	0,116
Argônio	0,051	-	0,000	0,054
Metano	0,375	-	0,001	0,397
K ⁺	-	0,175	-	-
HCO ₃ ⁻	-	0,171	-	-
CO ₃ ⁻²	-	0,033	-	-
B(OH) ₄ ⁻	-	0,015	-	-
HVO ₄ ⁻²	-	0,022	-	-

Sendo:

- Corrente 1: Vazão de entrada de gás no sistema de remoção de CO₂
- Corrente 2: Vazão de entrada de solução de carbonato para coluna de absorção
- Corrente 3: Vazão de saída de gás da coluna de retificação
- Corrente 4: Vazão de saída de gás no sistema de remoção de CO₂

Na Tabela 9, são apresentados os desvios entre os dados reais e os valores simulados, obtidos na elaboração da simulação do caso base. Para essa etapa, como foi abordado previamente, no item 4.3, foram utilizados dados de uma condição de operação com carga típica da unidade de óxido de eteno, e, conseqüentemente, condições típicas também para o sistema de remoção de dióxido de carbono.

Tabela 9 - Desvios apresentados pela simulação do caso base em relação aos dados reais de operação para as principais variáveis de processo

Variável de saída da simulação	Desvio simulado x real
Vazão de gás de saída do sistema de dióxido de carbono (t/h)	-0,28%
Temperatura de topo coluna de abatimento (°C)	-1,30%
Temperatura de topo da coluna de pré-saturação (°C)	4,60%
Temperatura de fundo da coluna de absorção (°C)	2,17%
Temperatura de topo da coluna de absorção (°C)	-0,74%
Vazão de solução de carbonato (t/h)	-0,84%
Temperatura de topo da coluna de retificação (°C)	0,10%
Temperatura de fundo da coluna de retificação (°C)	-0,11%
Vazão topo da coluna de retificação (kg/h)	-1,04%
Concentração no gás de retorno (% molar)	
Eteno	-2,09%
Oxigênio	-4,18%
Dióxido de carbono	-1,59%
Nitrogênio	-0,45%
Metano	-0,97%

Os desvios foram calculados de acordo com a Equação 56.

$$Desvio = \frac{Dado\ simulado - Dado\ real}{Dado\ real} \times 100 \quad (56)$$

Como visto na Tabela 9, os resultados obtidos pela simulação em relação aos dados reais apresentam um desvio baixo, inferior a 5%. Mesmo sendo a simulação de um caso base, a ocorrência de desvios dessa ordem de grandeza é esperada, pois existem diversos fatores que são fontes de diferenças, como:

- incerteza normal de dados industriais;

- localização real dos instrumentos de medição, não necessariamente igual no processo e na simulação;
- complexidade da simulação com ciclos, o que dificulta os ajustes pontuais, fazendo com que um ajuste melhore a aderência de um dado, mas prejudique outros;
- desvios dos modelos termodinâmicos na representação dos fenômenos reais.

De maneira geral, um fator importante na validação de dados reais é a falta de precisão e/ou calibração de alguns instrumentos não críticos. Por exemplo, instrumentos como os medidores de pressão de colunas de separação exercem uma influência muito forte em resultados de temperatura e composição das correntes do sistema. Dessa forma, em uma coluna, como a de absorção que opera em condições relativamente altas de pressão, na ordem de 20 bar, desvios de 5% na medição de pressão podem gerar um impacto de entre 3 e 5 K no perfil de temperatura obtido na simulação.

Outro fator que pode contribuir para as incertezas dos dados reais, e conseqüentemente, para os desvios obtidos na simulação, é a característica da corrente líquida dos processos de absorção e remoção de dióxido de carbono. O uso de solução aquosa de carbonato de potássio nestas condições, concentração de sais acima de 30% em massa e temperatura em torno de 100°C, é bastante crítico para o processo e para o sistema, no que diz respeito à erosão dos materiais. Assim, criam-se dificuldades na manutenção de instrumentos e equipamentos, como em instrumentos de medição e válvulas de controle, gerando maiores dificuldades na garantia da qualidade das medições e do controle do processo, afetando, conseqüentemente, a qualidade dos dados obtidos.

Em relação aos dados de composição, um fator que pode gerar desvios é a frequência da rotina laboratorial de análise da composição da solução de carbonato de potássio, a qual é realizada apenas uma vez por semana na unidade em estudo, o que traz um grau maior de incerteza nos dados utilizados na simulação. Com objetivo de minimizar esse efeito, foram utilizados dados de períodos menores e de maior estabilidade nas análises de composição da solução de carbonato de potássio. Embora essa composição seja relativamente estável, pois o sistema é constituído de um ciclo fechado para a solução de carbonato, existem perdas

normais no processo, principalmente por arraste de vapor e variações no equilíbrio entre os íons carbonato e bicarbonato de potássio. Dessa forma, variações na composição da solução tem um impacto na absorção e remoção dos gases na solução, afetando a composição final do gás de interesse, o que pode explicar parte das diferenças obtidas na composição do gás.

5.2 VALIDAÇÃO DA SIMULAÇÃO

A simulação realizada para o caso base, mostrada no subcapítulo anterior, foi avaliada com outros dois conjuntos de dados de processo, com vistas a sua validação. Nessa etapa, foram utilizados dados de cargas diferentes do caso base. A Tabela 10 e a

Tabela 11 mostram as especificações das principais correntes de entrada da simulação para esses casos, bem como os resultados das principais variáveis de saída.

Tabela 10 – Condições de processo das principais correntes na simulação do caso 2

	Corrente 1	Corrente 2	Corrente 3	Corrente 4
Vazão mássica (kg/h)	66000	338770	6370	59759
Fração mássica				
Eteno	0,358	-	0,003	0,392
Oxigênio	0,057	-	0,000	0,063
Dióxido de Carbono	0,066	-	0,484	0,006
Água	0,032	0,585	0,512	0,003
Nitrogênio	0,072	-	0,000	0,079
Argônio	0,048	-	0,000	0,052
Metano	0,367	-	0,001	0,404
K ⁺	-	0,175	-	-
HCO ₃ ⁻	-	0,171	-	-
CO ₃ ⁻²	-	0,033	-	-
B(OH) ₄ ⁻	-	0,015	-	-
HVO ₄ ⁻²	-	0,022	-	-

Sendo:

- Corrente 1: Vazão de entrada de gás no sistema de remoção de CO₂
- Corrente 2: Vazão de entrada de solução de carbonato para coluna de absorção
- Corrente 3: Vazão de saída de gás da coluna de retificação
- Corrente 4: Vazão de saída de gás no sistema de remoção de CO₂

Tabela 11 – Condições de processo das principais correntes na simulação do caso 3

	Corrente 1	Corrente 2	Corrente 3	Corrente 4
Vazão mássica (kg/h)	74000	312623	6102	69221
Fração mássica				
Eteno	0,355	-	0,030	0,377
Oxigênio	0,027	-	0,000	0,029
Dióxido de Carbono	0,057	-	0,597	0,006
Água	0,011	0,585	0,359	0,002
Nitrogênio	0,121	-	0,001	0,130
Argônio	0,058	-	0,000	0,062
Metano	0,370	-	0,013	0,395
K ⁺	-	0,175	-	-
HCO ₃ ⁻	-	0,171	-	-
CO ₃ ⁻²	-	0,033	-	-
B(OH) ₄ ⁻	-	0,015	-	-
HVO ₄ ⁻²	-	0,022	-	-

Sendo:

- Corrente 1: Vazão de entrada de gás no sistema de remoção de CO₂
- Corrente 2: Vazão de entrada de solução de carbonato para coluna de absorção
- Corrente 3: Vazão de saída de gás da coluna de retificação
- Corrente 4: Vazão de saída de gás no sistema de remoção de CO₂

A Tabela 12 apresenta os desvios obtidos para os principais parâmetros do processo nos casos avaliados.

Tabela 12 - Desvios entre valores simulados e dados reais para os casos de validação

Variáveis de saída	Desvios (simulado x real)	
	Caso 2	Caso 3
Vazão de gás de saída do sistema de CO ₂ (t/h)	-0,32%	0,53%
Temperatura de topo da coluna de abatimento (°C)	1,63%	0,80%
Temperatura de topo da coluna de pré-saturação (°C)	2,95%	5,02%
Temperatura de fundo da coluna de absorção (°C)	-2,72%	0,09%
Temperatura de topo da coluna de absorção (°C)	0,02%	-1,45%
Vazão de solução de carbonato (t/h)	-0,20%	0,14%
Temperatura de topo da coluna de retificação (°C)	2,09%	-1,39%
Temperatura de fundo da coluna de retificação (°C)	1,85%	3,27%
Vazão de topo da coluna de retificação (kg/h)	1,06%	-4,31%
Concentração no gás de retorno (% molar)		
Eteno	-2,27%	-1,96%
Oxigênio	-4,06%	-3,96%
Dióxido de carbono	-2,11%	-2,94%
Nitrogênio	-1,52%	-0,18%
Metano	-1,33%	-1,13%

Como podem ser observados, os dados, de maneira geral, tiveram desvios baixos, inferiores a 5%. Os resultados obtidos para a composição do gás de retorno para reação de óxido, após remoção de parte do dióxido de carbono, mostram certo padrão de desvio, sendo sempre negativo, o que pode representar algum problema de calibração do instrumento analisador de composição ou ainda no medidor de vazão geral do sistema de gás de reciclo. Observa-se também um maior desvio para a temperatura de topo da coluna de pré-saturação, com padrão similar ao obtido para o caso base, reforçando a ideia de que

desvios na calibração do instrumento de medição da pressão de topo da coluna de absorção podem gerar tais diferenças.

É possível afirmar, ainda, que os resultados obtidos apresentam boa coerência entre si e em relação aos dados reais, mostrando assim a confiabilidade da simulação gerada. Dessa forma, pode-se afirmar que a simulação representa de forma satisfatória a unidade de remoção de dióxido de carbono, estando apta a ser utilizada para outras análises exploratórias do processo.

5.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE: REDUÇÃO DO CONSUMO DE ENERGIA

Com objetivo de reduzir o consumo de vapor total no sistema e, conseqüentemente, a energia, um conjunto de testes foi realizado no simulador para diferentes condições operacionais do sistema de remoção de dióxido de carbono. Na análise, foram exploradas as principais variáveis de processo que influenciam o consumo de energia total no sistema e a eficiência da remoção de dióxido de carbono, sendo elas:

- Vazão de gás para o sistema de remoção de dióxido de carbono
- Vazão de solução de carbonato de potássio circulante

Para viabilizar uma comparação equivalente entre os diferentes casos, foi considerado como premissa básica manter a concentração molar de dióxido de carbono na vazão de gás de retorno para reação de óxido de eteno constante (dentro de uma pequena faixa de variação) com o ajuste da vazão de vapor vivo. Esse é o modo de atuação empregado na operação desse processo industrial, sendo o vapor vivo a variável de “ajuste fino” do sistema para controle do teor de dióxido de carbono. Importante ressaltar que a variação da vazão de solução circulante não afeta significativamente o consumo da solução, pois a mesma circula em um ciclo fechado, com baixa incidência de perdas.

A Tabela 13 apresenta as dezesseis condições de processo testadas na análise de sensibilidade. Como caso de referência para a análise, foi utilizada a simulação com o conjunto de dados do caso 2 (Tabela 10) utilizado na validação (vazões de correntes

secundárias, composições, temperaturas etc.). Dessa forma, foram variadas as condições de entrada de vazão de gás e vazão de solução de carbonato conforme explicitado pela Tabela 13.

Tabela 13 – Principais condições das variáveis avaliadas na análise de sensibilidade do sistema de remoção de dióxido de carbono

Teste	Vazão Sol. Carbonato (t/h)	Vazão de Gás (t/h)	Vapor refervedor (kg/h)	Vapor vivo (kg/h)	Vapor total (kg/h)	Teor de CO ₂ (%molar)
1	300	60	4516	7000	11516	2,04%
2	300	65	4965	5000	9965	2,01%
3	300	70	5718	500	6218	1,98%
4	300	75	5798	100	5898	1,95%
5	320	60	4082	9000	13082	2,06%
6	320	65	4543	6800	11343	2,04%
7	320	70	5722	4520	10242	2,01%
8	320	75	6122	500	6622	2,00%
9	340	60	8879	11500	20379	2,07%
10	340	65	9649	9500	19149	2,04%
11	340	70	11123	5000	16123	2,01%
12	340	75	12098	1500	13598	1,96%
13	280	60	5027	5000	10027	2,04%
14	280	65	5514	1000	6514	2,01%
15	280	70	5683	0	5683	1,98%
16	280	75	5805	0	5805	1,94%

Com base nos testes realizados na simulação do conjunto de dados 2, mostrados na Tabela 13, comparando o teste 7, de condições de operação similares às típicas do sistema (320 t/h de vazão de solução de carbonato e 70 t/h de vazão de gás), com o teste 15, de menor consumo de vapor total, observa-se uma redução de consumo de vapor de 4559 kg/h. Adicionalmente, observando a Tabela 13, para os testes de igual vazão de solução de carbonato de potássio circulante, verifica-se a ocorrência de dois eventos relacionados ao aumento da vazão de gás para o sistema de remoção de dióxido de carbono:

1. Aumento do consumo de vapor no refeedor: o aumento da vazão de gás proporciona uma maior remoção de calor da solução circulante na coluna de absorção, fazendo com que essa perda de calor tenha que ser compensada pelo vapor do refeedor. Além disso, o efeito redutor de temperatura favorece a absorção de dióxido de carbono na coluna de absorção, pois temperaturas mais baixas favorecem a reação de absorção.
2. Redução do consumo de vapor vivo: o aumento da vazão de gás proporciona um maior aproveitamento do sistema de remoção de dióxido de carbono, ou seja, maior uso de sua capacidade, reduzindo, assim, o teor de dióxido de carbono no gás de retorno da reação e viabilizando uma redução significativa no consumo de vapor vivo no sistema.

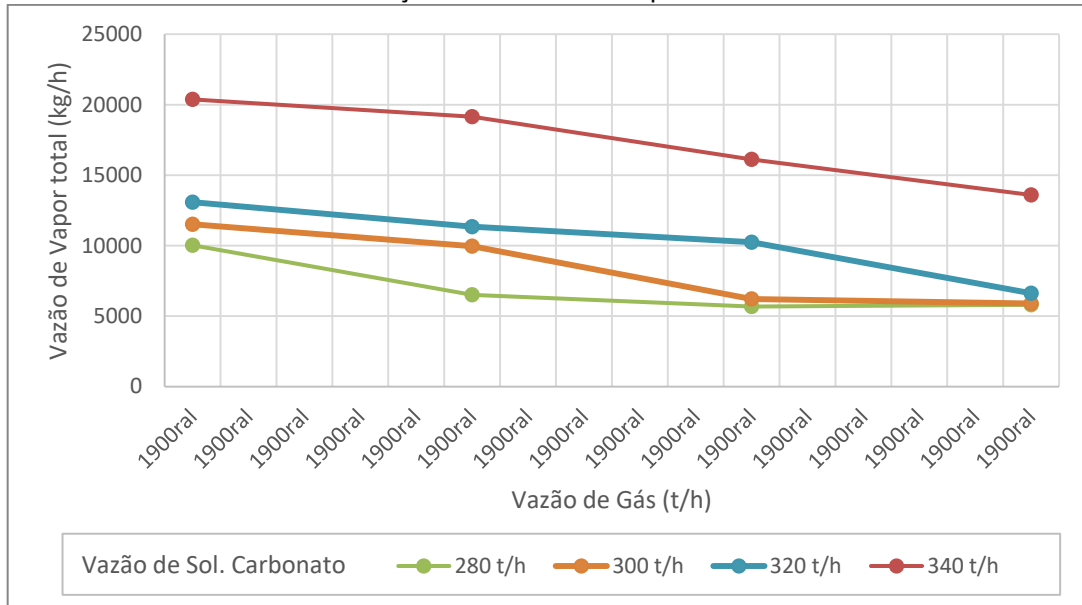
Observando ainda a Tabela 13, para os testes de igual vazão de gás, verifica-se que o aumento da vazão de solução de carbonato de potássio circulante causa um incremento na demanda total de vapor para o sistema de modo a manter o teor de dióxido de carbono resultante. Isso se deve ao aumento da perda de calor da solução de carbonato de potássio com o aumento de sua vazão, demandando uma maior quantidade de energia para manutenção de sua temperatura. Esse efeito evidencia um excesso na vazão de solução de carbonato de potássio circulante, pois o incremento de vazão não se converte em maior absorção de dióxido de carbono.

A Figura 10 apresenta os resultados da análise realizada, onde é mostrada a relação entre vazão total de vapor utilizada, vazão de gás e vazão de solução de carbonato de potássio circulante. Cada ponto representa um teste simulado e cada curva representa um conjunto de testes com a mesma vazão de solução de carbonato de potássio.

Observando o gráfico da Figura 10, percebe-se a tendência de ponto de mínimo na região de 75 t/h de vazão de gás e de 300 t/h de vazão de solução de carbonato de potássio. Para os casos de maior vazão de gás, percebe-se um menor impacto da vazão de solução de carbonato para a redução do consumo de vapor no sistema. Maiores valores de vazão de gás para o sistema não são viáveis devido às limitações de perda de pressão, com consequente

impacto para o compressor da unidade, e a limitações do sistema de abatimento de líquidos da corrente gasosa de saída do sistema.

Figura 10 - Variação do consumo de vapor total versus vazão de gás para diferentes vazões de solução de carbonato de potássio



5.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DOS ADITIVOS

Com objetivo de avaliar o impacto do uso dos aditivos químicos utilizados no processo industrial, foram realizados testes, no simulador, variando separadamente as concentrações do ácido bórico e do pentóxido de vanádio. A influência da concentração de cada aditivo na eficiência do processo é apresentada nas seções que seguem.

5.4.1 Ácido Bórico

Com o objetivo de avaliar a influência da concentração do aditivo ácido bórico na solução de carbonato de potássio, foram realizados dois conjuntos de experimentos, via simulação. No primeiro, foi utilizada a simulação com o caso base (Tabela 8), variando a quantidade de ácido bórico na solução de carbonato de potássio, e mantendo os demais parâmetros constantes. O caso base foi utilizado porque é um caso intermediário em relação

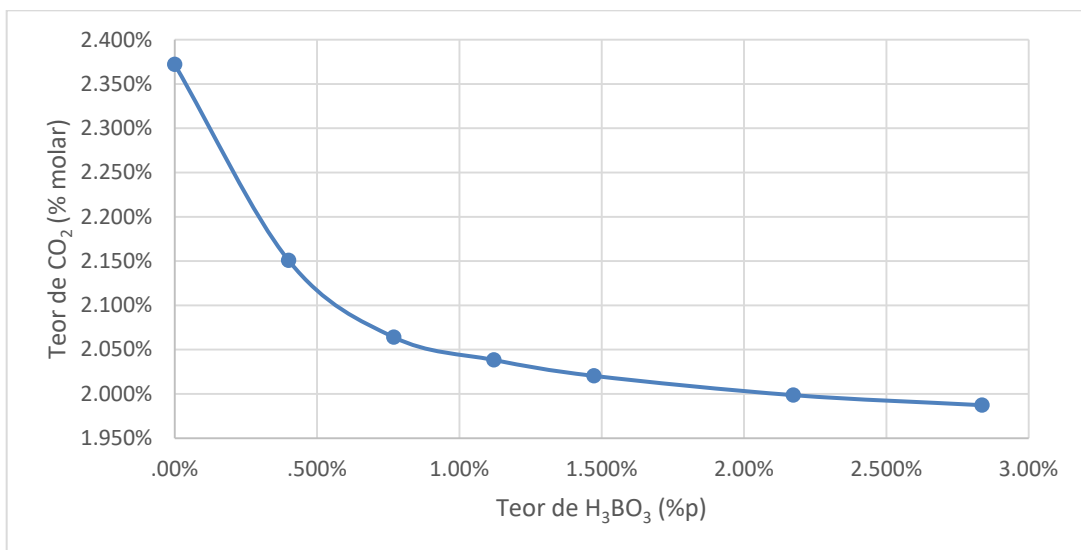
ao consumo de vapor no sistema, o que possibilita maior sensibilidade de resposta das variáveis de processo em relação à variação da concentração de aditivos. Utilizar com vazões de vapor muito baixas limitariam a análise.

No segundo conjunto de experimentos, foi utilizada a simulação com o caso de menor consumo de vapor da análise de sensibilidade (teste 15 da Tabela 13, na seção 5.3), visando a obtenção de um ponto ótimo do sistema considerando a análise anterior e a variação do uso de ácido bórico.

5.4.1.1 Análise com os parâmetros de processo constantes

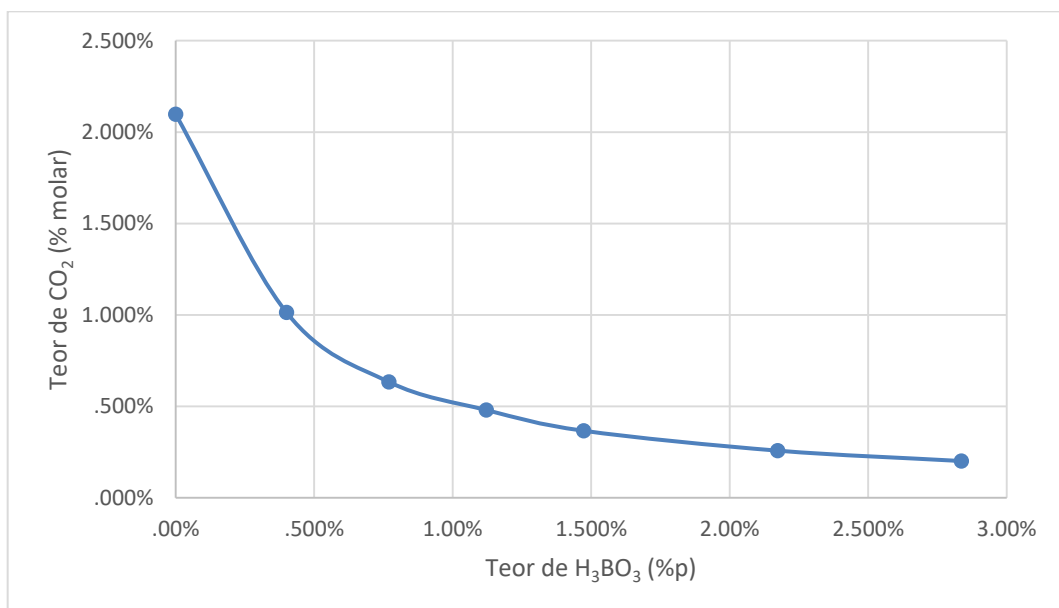
Na primeira análise, o caso base (320 t/h de vazão de solução de carbonato, 71 t/h de vazão de gás e 1,5%p ácido bórico na solução) detalhado na Tabela 8 da seção 5.1, foi empregado para avaliar o impacto da variação da concentração de ácido bórico na solução de carbonato de potássio. Foram utilizadas concentrações mássicas entre 0 e 2,8% de ácido bórico na solução de carbonato de potássio e foram mantidas constantes as demais variáveis de processo. A Figura 11 mostra a relação entre a concentração mássica de ácido bórico na solução de carbonato de potássio e a concentração molar de dióxido de carbono na corrente objetivo, referente à corrente de entrada do reator de óxido de eteno.

Figura 11 - Variação da concentração molar de dióxido de carbono na corrente gasosa de entrada do reator com o aumento da concentração mássica de ácido bórico na solução de carbonato



Como visto na Figura 11, para concentrações mássicas de ácido bórico abaixo de 1% na solução de carbonato de potássio, a concentração de dióxido de carbono aumenta de forma acelerada. Para concentrações mais elevadas desse aditivo, ocorre uma tendência de estabilização lenta com o aumento da concentração. Isso se deve à redução da concentração de dióxido de carbono na corrente gasosa a ser tratada, reduzindo assim a força motriz do processo de absorção, o que é evidenciado na Figura 12.

Figura 12 - Variação da concentração molar de dióxido de carbono na corrente gasosa da saída do sistema de remoção de dióxido de carbono com o aumento da concentração mássica de ácido bórico na solução de carbonato de potássio



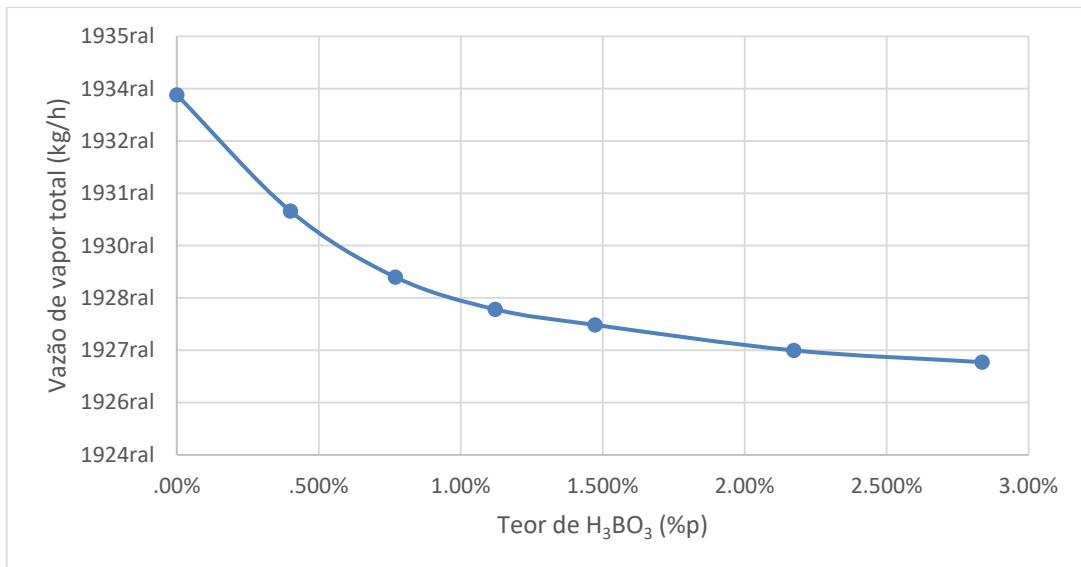
A Figura 12 mostra a concentração de dióxido de carbono na corrente de topo da coluna de abatimento, ou seja, na saída do sistema de remoção de dióxido de carbono. Para as condições de processo simuladas, o aumento da concentração de ácido bórico acima de 2% causa pequeno impacto na remoção do dióxido de carbono do sistema, devido à sua baixa concentração e, conseqüentemente, menor é a força motriz da reação global.

5.4.1.2 Análise com teor de dióxido de carbono constante na entrada do reator

Utilizando novamente o caso base, apresentada na Tabela 8 da seção 5.1, uma análise complementar foi realizada com o objetivo de quantificar o impacto do aumento da concentração do ácido bórico na demanda de vapor, mantendo a concentração de dióxido de carbono no valor objetivo de 2,02% molar, na entrada do reator de óxido de eteno. Assim, para a construção da análise, foram feitos ajustes de vazão de vapor vivo alimentado na coluna de retificação até a obtenção do valor objetivo citado.

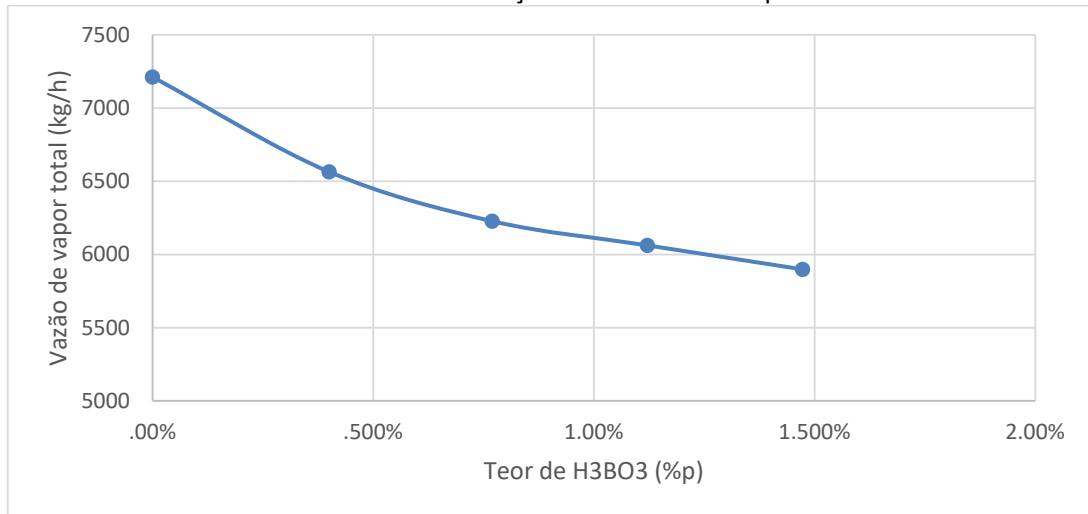
A Figura 13 mostra que o uso do aditivo na concentração mássica de 1,5%, no caso base, gera uma redução de cerca de 2000 kg/h na demanda de vapor do sistema em comparação ao caso sem a presença de ácido bórico na solução de carbonato de potássio.

Figura 13 - Variação do consumo de vapor total no sistema com o aumento da concentração mássica de ácido bórico na solução de carbonato de potássio para o caso base



O mesmo teste foi realizado para o caso de menor consumo de vapor na análise de sensibilidade, teste 15 da Tabela 13. A Figura 14 evidencia comportamento similar ao obtido na análise anterior em relação à redução no consumo de vapor. Dessa forma, fica clara a influência positiva do uso de ácido bórico como aditivo para o processo de remoção de dióxido de carbono.

Figura 14 - Variação do consumo de vapor total no sistema com o aumento da concentração mássica de ácido bórico na solução de carbonato de potássio



Concentrações mais elevadas de ácido bórico na solução de carbonato não foram avaliadas porque não são concentrações utilizadas na unidade em estudo. Devido à solubilidade da solução de carbonato de potássio aditivada, a limitação da faixa de operação de concentração visa minimizar o risco de cristalização da solução nos internos dos equipamentos, principalmente na coluna de absorção.

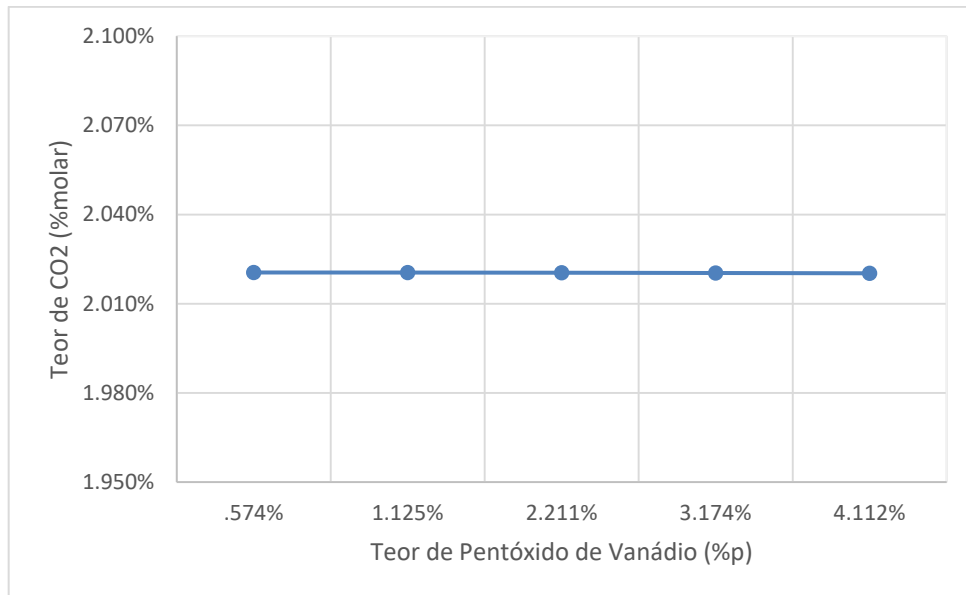
5.4.2 Pentóxido de Vanádio

Com o objetivo de avaliar a influência da concentração do aditivo pentóxido de vanádio na solução de carbonato de potássio, foram realizados testes no simulador para o sistema de remoção de dióxido de carbono com diferentes concentrações desse aditivo. Para a análise, foi utilizada a simulação com o caso base (Tabela 8), variando a quantidade de pentóxido de vanádio na solução de carbonato de potássio, e mantendo os demais parâmetros constantes. O caso base foi utilizado porque é um caso intermediário em relação ao consumo de vapor no sistema, o que possibilita maior sensibilidade de resposta das variáveis de processo em relação à variação da concentração de aditivos.

A Figura 15 mostra que variação do teor de pentóxido de vanádio não exerce influência direta no processo de remoção de dióxido de carbono. Essa observação foi

descrita em trabalhos anteriores, como apresentados no capítulo de revisão de bibliográfica. Isso pode ser explicado pelo fato de o equilíbrio químico da reação ser desfavorável ao consumo do dióxido de carbono presente no meio.

Figura 15 - Variação da concentração molar de dióxido de carbono na corrente gasosa da saída do sistema de remoção de dióxido de carbono com o aumento da concentração mássica de pentóxido de vanádio na solução de carbonato de potássio



Conforme abordado anteriormente nos capítulos 3 e 4, o uso do pentóxido de vanádio como aditivo da solução de carbonato de potássio tem um impacto pequeno na eficiência da remoção de dióxido de carbono. Entretanto, o uso do pentóxido de vanádio no meio apresenta um impacto relevante e positivo na redução da corrosão no sistema, justificando assim o seu uso.

5.5 RESULTADOS CONSOLIDADOS

Com base na análise dos testes realizados, observa-se um potencial de redução de consumo de energia no sistema em questão. Os itens listados a seguir apresentaram um resumo dos resultados principais.

- Redução da vazão de solução de carbonato circulante, dentro da faixa avaliada, reduz o consumo de energia do sistema.
- Aumento da vazão de gás para sistema de remoção de dióxido de carbono, dentro da faixa avaliada, reduz o consumo de energia do sistema.
- Aumento da concentração de ácido bórico na solução de carbonato de potássio, dentro da faixa avaliada, reduz o consumo de energia do sistema.
- Aumento da concentração de pentóxido de vanádio na solução de carbonato de potássio, dentro da faixa avaliada, não impacta no consumo de energia do sistema.

6 REDUÇÃO DO IMPACTO AMBIENTAL

A redução do impacto ambiental causado pela emissão de dióxido de carbono para a atmosfera pode ser oriunda de diversas fontes na indústria petroquímica. No contexto desse trabalho, existem duas fontes principais de emissão de dióxido de carbono, sendo elas:

- a) A queima de combustível fóssil para geração de vapor;
- b) A formação de dióxido de carbono subproduto da reação de óxido de eteno.

Assim, propõem-se, para análise, duas formas de reduzir a emissão de dióxido de carbono de uma unidade de óxido de eteno, sendo elas:

- a) Redução da emissão de dióxido de carbono pela diminuição do consumo de vapor no processo avaliado neste estudo;
- b) Redução da emissão através do consumo do dióxido de carbono subproduto da reação de óxido de eteno como reagente em outras sínteses químicas.

A primeira forma de redução de emissão de dióxido de carbono será realizada com base nas análises de melhoria operacional das variáveis de processo e de aditivos, apresentados no Capítulo 5. Para a segunda forma de redução, será apresentado um descritivo exploratório e qualitativo sobre o potencial do uso de dióxido de carbono como reagente para síntese de produtos químicos que têm sinergia com a unidade industrial em estudo. Não serão realizados estudos de detalhamento técnico-econômico da aplicação ou do processo produtivo, os quais serão sugeridos como trabalhos futuros.

Uma alternativa viável para redução da emissão de gases de efeito estufa é a substituição de combustíveis fósseis por biocombustíveis ou biomassa em caldeiras para geração de vapor. Entretanto, essa análise não faz parte do foco deste estudo e não será apresentada.

6.1 REDUÇÃO DA EMISSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO PELA DIMINUIÇÃO DO CONSUMO DE VAPOR

O vapor consumido na unidade de produção de óxido de eteno é oriundo da queima de combustível fóssil em caldeiras. Dessa forma, a redução da demanda de vapor no sistema de remoção de dióxido de carbono gera necessariamente uma redução da emissão de gases de combustão de caldeira, sendo o dióxido de carbono o foco dessa análise.

Assim, a redução de consumo de vapor de 4559 kg/h, obtida na análise de sensibilidade apresentada na Tabela 13 da seção 5.3, entre o caso típico (teste 7) e o caso de menor consumo de vapor (teste 15) pode ser convertida em redução de emissão de dióxido de carbono. Embora na unidade industrial seja utilizado gás natural, para essa análise, metano foi considerado como combustível base para a caldeira. Essa simplificação é justificada pelo fato de o gás natural utilizado ser composto majoritariamente por metano, de acordo com laudo do fornecedor, sendo a composição molar típica igual a 90% metano, 4% etano, 2% propano e 2% dióxido de carbono.

Dessa forma, a reação considerada para a geração de vapor é a de combustão completa do metano, apresentada pela Equação 57.



Com base na estequiometria da reação (Equação 57) e na energia necessária para geração de 4559 kg/h de vapor, é possível estimar a quantidade de dióxido de carbono que deixa de ser gerada e emitida para a atmosfera devido à redução da demanda de vapor no sistema de remoção de dióxido de carbono avaliado. Para converter a redução da demanda de vapor do processo em dióxido de carbono resultante da reação de combustão, foram utilizadas as Equações 58 a 61.

$$Q = \frac{m_{\text{vapor}} * \lambda_{\text{vapor}}}{\varepsilon} \quad (58)$$

$$m_{\text{CH}_4} = \frac{Q}{\Delta H_{\text{comb CH}_4}} \quad (59)$$

$$m_{CO_2} = \frac{m_{CH_4} * MM_{CO_2}}{MM_{CH_4}} \quad (60)$$

$$m_{CO_2}(anual) = m_{CO_2} * Operação Anual \quad (61)$$

onde:

- Q: energia necessária para geração de vapor.
- m_{vapor} : massa de vapor reduzida, igual a 4559 kg/h.
- λ_{vapor} : calor latente de vaporização da água, igual a 2591,6 kJ/kg a 15 kgf/cm² (Smith, Van Ness e Abbott, 2001).
- ϵ : eficiência típica de combustão de caldeira, igual a 90% (heurística).
- m_{CH_4} : massa de metano consumida, em kg.
- $\Delta H_{comb CH_4}$: entalpia padrão de combustão do metano, igual a 55500 kJ/kg (NIST).
- m_{CO_2} : massa de dióxido de carbono gerada na combustão.
- MM_{CO_2} : massa molar do dióxido de carbono, igual a 44,01 g/mol.
- MM_{CH_4} : massa molar do metano, igual a 16,04 g/mol.
- Operação anual típica da unidade industrial de 8200 horas.

Dessa forma, a energia necessária para gerar 4559 kg/h de vapor seria de 13,12 GJ/h e a quantidade de CO₂ gerada na combustão completa do metano seria de 649,1 kg/h. Como a quantidade de vapor refere-se à redução no consumo, 5322,4 t por ano de CO₂ deixariam de ser gerados e emitidos para a atmosfera.

A redução estimada de emissão de dióxido de carbono é potencial e depende das condições operacionais da unidade. Entretanto, essa análise mostra a viabilidade e o impacto da redução de consumo de energia em uma unidade de produção de óxido de eteno.

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA), um veículo emite anualmente, em média, 4,6 toneladas de dióxido de carbono (premissas: rodagem 18,4 mil quilômetros por ano e um consumo médio de 9,4 quilômetros por litro de gasolina).

Ou seja, a redução potencial de emissão de dióxido de carbono estimada neste estudo equivale a emissão de anual de cerca de 1157 carros.

Além disso, a redução de consumo de energia, via redução da demanda de vapor no processo produtivo, gera redução na emissão de outros compostos residuais de combustão em caldeiras, como óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x), monóxido de carbono (CO) e material particulado (MP). Ou seja, além de contribuir para redução de gases de efeito estufa, existem ainda outros impactos positivos relacionados a fenômenos danosos ao meio ambiente, como chuva ácida e poluição atmosférica.

6.2 REDUÇÃO DA EMISSÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO ATRAVÉS DE SEU USO COMO MATÉRIA PRIMA NA SÍNTESE DE NOVOS PRODUTOS

Um tema de grande interesse por parte da comunidade científica nos dias atuais é a redução da emissão de dióxido de carbono para atmosfera através de sua conversão química. Esse conceito consiste em reagir o dióxido de carbono com outras moléculas com objetivo de gerar produtos de maior valor agregado, gerando redução no impacto ambiental.

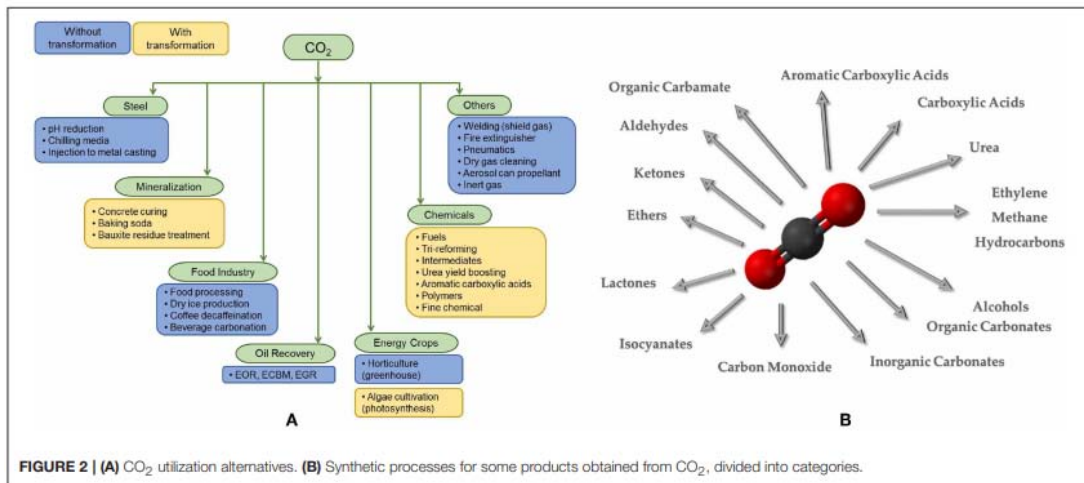
Diversas rotas de sínteses são estudadas por inúmeros centros de pesquisa e grupos industriais, porém com uma quantidade pequena de sínteses com uso em larga escala. Parte da dificuldade deve-se a alta estabilidade e baixa reatividade do dióxido de carbono, estando o carbono dessa molécula na sua forma mais oxidada, dificultando sua conversão.

Como apresentado no Capítulo 2, as unidades de produção de óxido de eteno geram dióxido de carbono como subproduto devido às características inerentes ao processo, não havendo atualmente rotas industriais com geração zero desse subproduto. Dessa forma, faz-se necessário avaliar alternativas para o uso do dióxido de carbono.

Segundo Pacheco et al. (2019), o uso do dióxido de carbono pode ser dividido em duas categorias gerais de aplicação: uma de uso tecnológico em processos físicos e outra em processos de conversão, seja ela química, bioquímica ou catalítica.

A Figura 16 mostra de forma geral e esquemática as aplicações dessa molécula.

Figura 16 - Aplicações da molécula de dióxido de carbono



Fonte: Pacheco et al. (2019).

Em geral, parte do dióxido de carbono gerado em unidades de óxido de eteno é comercializada para empresas especializadas na produção e comercialização de gases industriais. O dióxido de carbono puro é, posteriormente, vendido para diversos segmentos de mercado, como, por exemplo, alimentício, medicinal, celulose e metalúrgico. Entretanto, existe um excedente de dióxido de carbono que não é absorvido pelo mercado e é emitido para a atmosfera. Dessa forma, usos mais sustentáveis para o CO₂ devem ser estudados.

Segundo Lopes et al. (2020), a conversão química de dióxido de carbono em produtos pode ser dividida dois grupos:

1. Conversão de dióxido de carbono por redução, o que requer grande quantidade de energia e agentes redutores fortes, como hidrogênio, e é usado para sintetizar produtos como metanol e ácido fórmico, entre outros;
2. Conversão de dióxido de carbono por via não redutora, com a manutenção do estado de oxidação do carbono, seja por reações endotérmicas ou exotérmicas, e é usado para sintetizar produtos como carbonatos, ureia, carboxilatos e carbamatos.

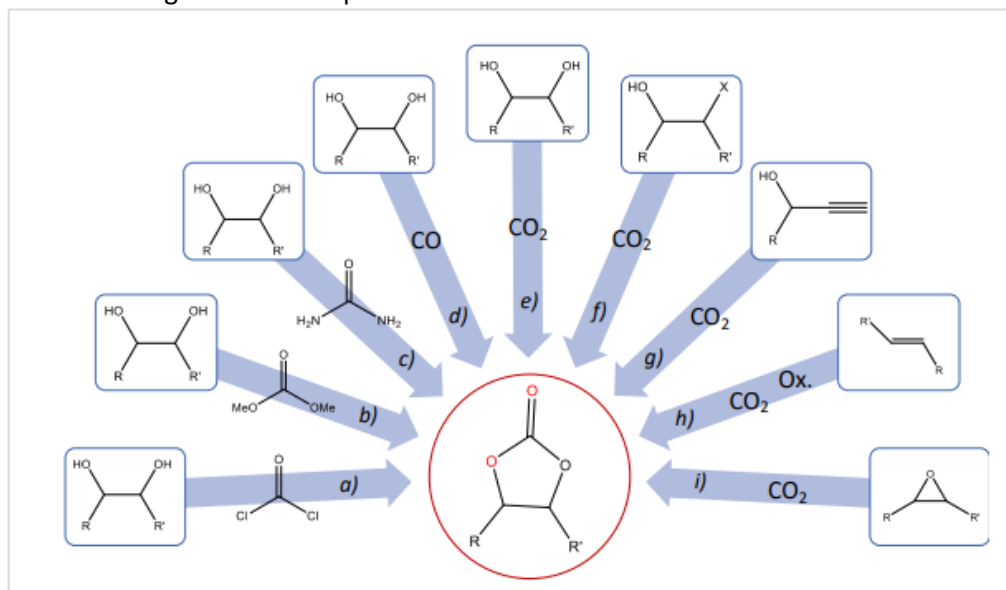
Para uma avaliação exploratória, buscou-se identificar sínteses que tenham maior sinergia com as moléculas disponíveis na unidade em estudo, o que proporcionaria um

maior aproveitamento da estrutura existente. Assim, a análise é focada em sínteses do segundo grupo.

Ainda segundo Lopes et al. (2020), carbonato de etileno é um dos produtos mais promissores como consumidor de dióxido de carbono, sendo usado como solvente polar aprótico de alta temperatura de ebulição, lubrificante, eletrólito para baterias de íon lítio e em diversas aplicações na química fina. Além disso, é um produto de baixa toxicidade, baixa taxa de evaporação, alta biodegradabilidade e solubilidade em uma ampla gama de solventes, atraindo grande interesse.

Carbonato de etileno pode ser produzido por diferentes rotas sintéticas. A Figura 17 apresenta um resumo esquemático das alternativas mais conhecidas.

Figura 17 - Principais rotas de síntese do carbonato de etileno



Fonte: Lopes et al. (2020).

Dentre o conjunto de opções apresentados na Figura 17, três delas mostram-se potencialmente atrativas do ponto de vista sinérgico com a estrutura de operação da unidade de produção de óxido de eteno, utilizando, como insumos, eteno, óxido de eteno e monoetileno glicol, presentes na unidade. Essas rotas serão descritas comparativamente, com o objetivo de embasar um maior detalhamento posterior em uma determinada rota.

6.2.1 Síntese a partir do eteno

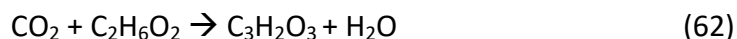
Dióxido de carbono pode reagir com olefinas, como eteno e propeno, em condições específicas, para formar carbonatos orgânicos. Segundo Xiaoding e Moulijn (1995), eteno reage com dióxido de carbono, em fase gasosa, sendo catalisado por trietilamina e cloreto de cálcio, em condições de temperatura entre 470 e 480°C.

Não há, até o momento, uma quantidade significativa de trabalhos de pesquisas e nem patentes sobre essa rota, o que indica que tem sido pouco explorada tanto academicamente quanto industrialmente.

6.2.2 Síntese a partir do monoetileno glicol

Monoetileno glicol (MEG) é um diol formado a partir da reação de óxido de eteno com água. Pela tecnologia atual das unidades de produção óxido de eteno, MEG é gerado como subproduto. Além disso, no aspecto comercial, o MEG é um produto com um volume de produção elevado mundialmente e costuma apresentar margens baixas e excesso de oferta em determinados momentos. Nesse contexto, aumenta a importância de se avaliar aplicações alternativas para esse produto.

A reação de MEG com dióxido de carbono para produção de carbonato de etileno é uma alternativa a ser avaliada, embora, segundo Bobbink et al. (2014), não seja cineticamente favorável devido à formação de água. A reação é apresentada pela Equação 62.



Vários trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de avaliar diferentes tipos de catalisadores, tanto homogêneos quanto heterogêneos, para essa reação. Honda et al. (2014) avaliaram a reação com catálise heterogênea com óxido de cério e cianopiridina, mostrando que a reação é possível, mas requer condição de elevada pressão, 50 bar, e temperatura de 150°C. Ainda segundo Bobbink et al. (2014), diversos catalisadores não

metálicos foram desenvolvidos para essa síntese, com destaque para a DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene), uma amidina com dois ciclos, devido ao seu rendimento mais elevado mesmo para pressão de reação de 10 bar.

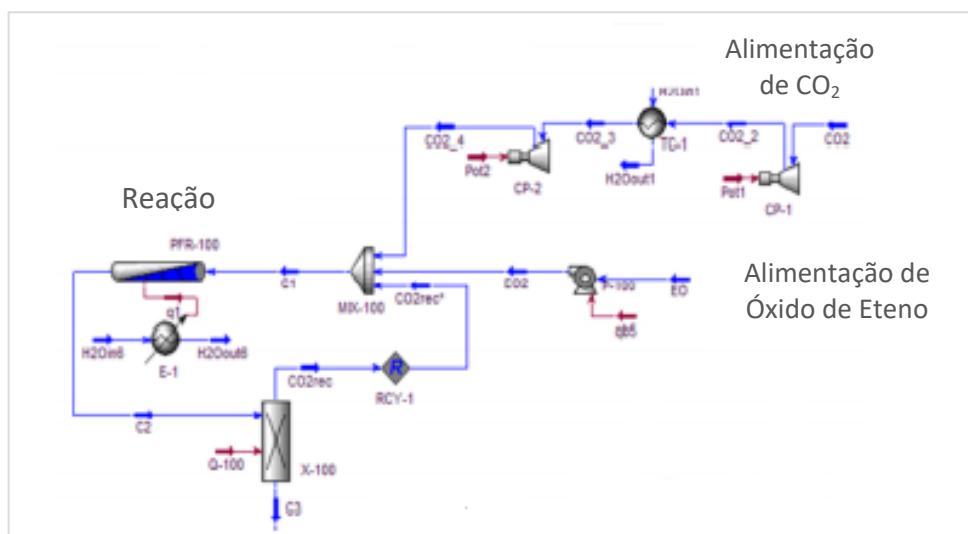
Essa rota apresenta certo grau de avanço tecnológico em relação aos aspectos reacionais. Entretanto, com base na revisão da literatura, não foi possível evidenciar maiores informações relativas ao processo em escala industrial ou piloto, principalmente no que se refere aos equipamentos e operações unitárias necessárias.

6.2.3 Síntese a partir do óxido de eteno

Souza et al. (2013) desenvolveram um trabalho de análise e simulação em *Aspen Plus* para o processo de produção de carbonato de etileno a partir da reação do dióxido de carbono com óxido de eteno (Equação 63). O processo de síntese proposto ocorre em reator de fluxo pistonado (PFR) com pressão de 39,5 bar, temperatura de 100°C e com excesso de 25% molar de dióxido de carbono. A representação esquemática do processo pode ser vista na Figura 18.



Figura 18 - Fluxograma de processo de produção de carbonato de etileno a partir de dióxido de carbono e óxido de eteno



Fonte: Souza et al. (2013)

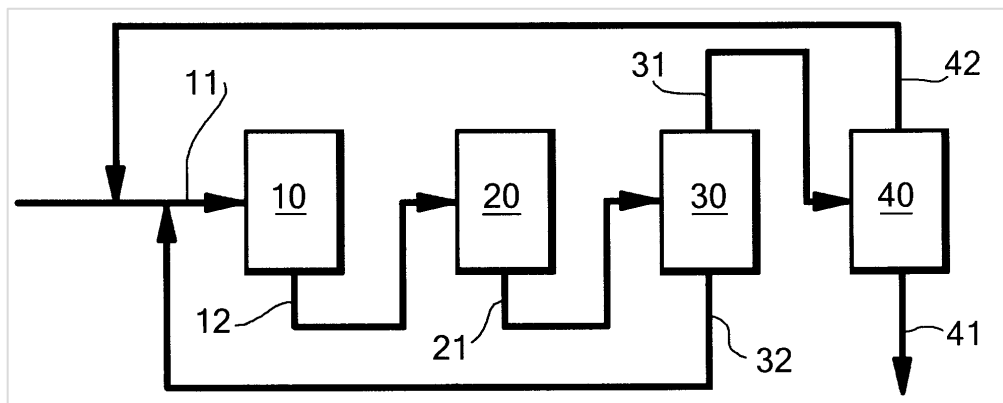
Reações com óxido de eteno, composto altamente reativo e explosivo, devem ocorrer com essa molécula sendo o reagente limitante para garantir o seu consumo total, por questões de segurança. Após o sistema reacional, o excesso de dióxido de carbono é separado do carbonato de etileno em um sistema de separação baseado na baixa solubilidade do produto no dióxido de carbono.

Ainda segundo Souza et al. (2013), a reação apresenta seletividade muito próxima de 100%. Os principais motivos são:

- a) A alta estabilidade e baixa reatividade da molécula de dióxido de carbono.
- b) Embora a molécula de óxido de eteno seja muito reativa, nas condições do processo, não ocorrem reações de isomerização ou polimerização, sendo viável apenas a reação rápida com dióxido de carbono para gerar o carbonato de etileno.

A patente US 20100130751A1, depositada pela Shell nos Estados Unidos, em 2008, registra o processo de produção de carbonato de etileno a partir da reação de óxido de eteno e dióxido de carbono, com temperatura entre 100 e 225°C e pressão de 20 bar em presença de catalisador de cloreto de amônio, bem como o processo de purificação composto por três separadores. A Figura 19 apresenta o diagrama de blocos apresentado na patente em questão, sendo o bloco 10 a representação do reator e os blocos 20, 30 e 40 uma sequência de colunas de separação. Detalhes do processo podem ser encontrados na patente (US 20100130751A1).

Figura 19 - Diagrama de blocos do processo patenteado pela Shell



Fonte: Shell (US 20100130751A1)

Dentre as três rotas descritas sucintamente, a síntese de carbonato de etileno a partir do óxido de eteno e CO_2 mostra-se a mais madura, possuindo mais referências e estudos publicados. Dessa forma, recomenda-se um estudo mais aprofundado dessa rota para um melhor conhecimento de potenciais oportunidades, em curto e médio prazo.

As rotas via monoetileno glicol e eteno também poderão ser objetos de estudos exploratórios, incluindo pesquisas nas áreas de catálise e desenvolvimento de processos, para melhor avaliação de suas viabilidades técnicas, econômicas e ambientais.

Um estudo envolvendo síntese de processo, com otimização de superestrutura, seria uma alternativa para seleção da melhor rota de produção em função de critérios pré-definidos.

7 CONCLUSÃO

Com base estudo no realizado, foi possível obter uma simulação representativa do processo de remoção de CO₂ de uma unidade de óxido de eteno, a qual foi validada com dados industriais para diferentes condições de operação. A simulação representa o processo com complexidade adequada, obtendo bons resultados, considerando os desafios impostos pelo processo, como uso de eletrólitos, reações químicas e modelagem rigorosa dos equipamentos, além da simulação com correntes de processos com reciclo fechado.

A análise de sensibilidade realizada permitiu mensurar o potencial de otimização e redução do consumo de energia. As variáveis críticas para operação do sistema são a vazão de gás admitida ao sistema de remoção de CO₂, a vazão de vapor vivo e a vazão de solução de solução de carbonato de potássio circulante. Além disso, através da ferramenta de simulação desenvolvida, foi possível quantificar o impacto do uso dos aditivos químicos utilizados na solução de carbonato de potássio, tendo o ácido bórico impacto relevante na eficiência do processo e o pentóxido de vanádio na inibição de corrosão.

Adicionalmente, este trabalho apresentou uma estimativa do potencial de redução do impacto ambiental de 5322 toneladas de CO₂ emitidos por ano. Resultado esse proporcionado pela redução de 4559 kg/h no consumo de vapor para o processo através da redução de vazão de solução de carbonato de potássio em 40 t/h.

Além disso, por meio de análise exploratória, foram avaliadas rotas de síntese para o uso do dióxido de carbono excedente gerado na unidade, utilizando a sinergia com os insumos disponíveis na unidade de produção. A síntese carbonato de etileno a partir do óxido de eteno representa uma alternativa atrativa para o consumo do CO₂.

Por fim, é urgente a necessidade da indústria e centros de pesquisa desenvolverem alternativas para as emissões atmosféricas de gases de efeito estufa. Assim, este trabalho contribuiu para o tema, utilizando um estudo de caso que demonstra a viabilidade da redução do impacto ambiental em um processo industrial.

8 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do trabalho desenvolvido, como temas de trabalhos futuros, são sugeridos:

- Análise da viabilidade técnica e econômica do aumento da concentração de aditivos, como ácido bórico e outros alternativos, na solução de carbonato de potássio no sistema de remoção de dióxido de carbono em unidades de produção de óxido de etileno, visando redução do consumo de vapor e conseqüente redução do impacto ambiental.
- Análise da viabilidade técnica e econômica de uma unidade de produção de carbonato de etileno integrada com uma unidade de produção de óxido de etileno, considerando as condições do mercado nacional.

REFERÊNCIAS ¹

ASPEN PLUS - User Guide Manual. 2006.

ASPEN PLUS. Rate-based model of the CO₂ capture process by K₂CO₃ using Aspen plus. 2011.

AFKHAMIPOUR, M.; MOFARAHI, M. Comparison of rate-based and equilibrium-stage models of a packed column for post-combustion CO₂ capture using 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) solution. **International Journal of Greenhouse Gas Control** 15, p.186–199, 2013.

AHMADI, M.; GOMES, V.G.; NGIAN, K. Advanced modeling in performance optimization for reactive separation in industrial CO₂ removal. **Separation and Purification Technology**, v. 63, p. 107-115, 2008.

BILLET, R.; SCHULTES, M. Predicting Mass Transfer in Packed Columns, **Chem. Eng. Technol.**, 16, p. 1., 1993

BISHNOI, S.; ROCHELLE, G. Absorption of carbon dioxide into aqueous piperazine: Reaction kinetics, mass transfer and solubility. **Chemical Engineering Science**. 55. p.31-43, 2000.

BOBBINK, F.D; GRUSZKA, W.; HULLA, M.; DAS, S.; DYSON, P.J. Synthesis of cyclic carbonates from diols and CO₂ catalyzed by carbenes. **Chemical Community**, 52, 10787, 2016.

BORHANI, T.N.G.; AKBARI V., AFKHAMIPOUR, M.; HAMID, M.; MANAN Z. A. CO₂ capture with K₂CO₃ solutions: A state-of-the-art review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 41, p. 142–162, 2015.

BORHANI, T.N.G., AKBARI, V., AZARPOUR A.; AKBARI V.; ALWI S.R.W., MANAN Z.A. Comparison of equilibrium and non-equilibrium Models of a tray column for post-combustion CO₂ capture using DEA-promoted potassium carbonate solution. **Chemical Engineering Science**, v 122, 27. Pages 291-298. 2015.

BRAVO, J.L.; ROCHA, J.A.; FAIR, J.R. Mass transfer in gauze packings, **Hydrocarbon Processing**, 1985, January, 91.

CHEN, C. C. Local composition model for excess gibbs energy of electrolyte systems - 1. Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. **AIChE Journal**, v. 28 (4), p. 588-596, 1982.

CHEN, E. **Carbon Dioxide Absorption into Piperazine Promoted Potassium Carbonate using Structured Packing**. Tese de doutorado, Universidade do Texas Austin, 2007.

¹ De acordo com a ABNT NBR 6023, 2018.

CLIMATE WATCH. Disponível em < <https://www.climatewatchdata.org/key-visualizations?visualization=2> >. Acesso em 16/10/2021.

ENDO, K.; NGUYEN, Q.S.; KENTISH, S.E.; STEVENS, G.W. The effect of boric acid on the vapour liquid equilibrium of aqueous potassium carbonate. **Fluid Phase Equilibria** 309, p. 109– 113, 2011.

EPA. Disponível em < <https://www.epa.gov/greenvehicles/greenhouse-gas-emissions-typical-passenger-vehicle>>. Acesso em 20/04/2021.

ESMAEILI, A.; LIU, Z.; XIANG, Y.; YUN, J.; SHAO, L. Modeling and validation of carbon dioxide absorption in aqueous solution of piperazine + methyldiethanolamine by PC-SAFT and E-NRTL models in a packed bed pilot plant: Study of kinetics and thermodynamics. **Process Safety and Environmental Protection** 141 (2020) 95–109. 2020.

GHOSH, U.K.; KENTISH, S.E.; STEVENS, G.W. Absorption of CO₂ into aqueous potassium carbonate promoted by boric acid. **Energy Procedia** 1, 1075–1081, 2009.

GUO, D.; THEE, H.; SILVA, G.; CHEN, J.; FEI, W.; KENTISH, S.E.; STEVENS, G.W. Borate-Catalyzed Carbon Dioxide Hydration via the Carbonic Anhydrase Mechanism. **Environmental Science and Technology**, 45, 4802–4807, 2011.

HONDA, M.; TAMURA, M.; NAKAO, K.; SUZUKI, K.; NAKAGAWA, Y.; TOMISHIGE, K. Direct Cyclic Carbonate Synthesis from CO₂ and Diol over Carboxylation/Hydration Cascade Catalyst of CeO₂ with 2-Cyanopyridine. **ACS Catal.**, 2014, 4, 4824–4831, 2014.

HU, G.; NICHOLAS, N.J.; SMITH, H.S. Carbon dioxide absorption into promoted potassium carbonate solutions: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control** 53 (2016) 28–40. 2016.

IMLE, M.; KUMELAN, J.; DIRK SPEYER, D.; MCCANN, N.; MAURER, G.; HASSE, H. (2013), Solubility of Carbon Dioxide in Activated Potash Solutions in the Low and High Gas Loading Regions. **Industrial and Engineering Chemistry Research** 52, 13477–13489, 2013.

KOTHANDARAMAN, A. **Carbon dioxide capture by chemical absorption: a solvent comparison study**. Tese de doutorado, Massachusetts Institute of Technology. 2010.

LIU, J.; GAO, H.C.; PENG, C.C.; WONG, D.S.H.; JANG, S.S.; SHEN, J.F. *Aspen plus* rate-based modeling for reconciling laboratory scale and pilot scale CO₂ absorption using aqueous ammonia. **International Journal of Greenhouse Gas Control** 34, 117–128. 2015.

LOPES, E.J.C.; RIBEIRO, A.P.C; MARTINS L.M.D.R.S. New Trends in the Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonates. **Catalysts** 2020, 10, 479. 2020.

MELLO, F.H. **Simulação de Sistema de Absorção, Stripping e Reabsorção de Óxido de Etileno** Dissertação de mestrado, UNICAMP, 2010.

MUMFORD K.A., SMITH K.H., ANDERSON C.J., SHEN S., TAO W., SURYAPUTRADINATA Y.A., QADER A., HOOPER B., INNOCENZI R.A., KENTISH S.E., STEVENS G.W., Post-combustion Capture of CO₂: Results from the Solvent Absorption Capture Plant at Hazelwood Power Station Using Potassium Carbonate Solvent. **Energy Fuels**, 26, p. 138–146, 2012.

NICHOLAS, N.J.; SILVA, G.; KENTISH, S.E.; STEVENS, G.W. Use of Vanadium(V) Oxide as a Catalyst for CO₂ Hydration in Potassium Carbonate Systems. **Industrial and Engineering Chemistry Research** 53, 3029–3039, 2014.

NIST. Disponível em < <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75218>>. Acesso em 18/06/2020.

NOAA. Disponível em <<https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>> . Acesso em 28/06/2020.

OOI, S. M. **Development and demonstration of a new non-equilibrium rate-based process model for the hot potassium carbonate process**. Tese de doutorado, Universidade de Adelaide, 2008.

PACHECO, K.A.; REIS, A.C.; BRESCIANI A.E.; NASCIMENTO C.A.O.; ALVES, R.M.B. Assessment of the Brazilian Market for Products by Carbon Dioxide Conversion. **Frontiers Energy Research**. 7:75. 2019.

PAPAICONOMOU, N; SIMONIN, J.P.; BERNARD, O.; KUNZ, W. MSA-NRTL Model for the Description of the Thermodynamic Properties of Electrolyte Solutions. **Physical Chemistry Chemical Physics** 4. 4435-4443. 2002.

PITZER, K. S. Electrolytes. From Dilute Solutions to Fused Salts. **American Chemical Society**, 1980, 102, 2902. 1980.

RAHIMPOUR, M. R.; KASHKOOLY, A. Enhanced CO₂ removal by promoted hot potassium carbonate in a split-flow absorber. **Chemical Engineering and Processing** 43. 857-865. 10.1016/S0255-2701(03)00106-5. 2004.

RAMESH, K.; N. AZIZ, N.; SHUKOR, S.R.; RAMASAMY, M. Dynamic Rate-Based and Equilibrium Model Approaches for Continuous Tray Distillation Column. **Journal of Applied Sciences Research**, 3(12): 2030-2041, 2007.

RENON, H.; PRAUSNITZ, J.M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, 14, 135-144. 1968.

SCHAFER, D.; KAMPS, A.; RUMPF, B.; MAURER, G. An Experimental Investigation of the Influence of Vanadium Pentoxide on the Solubility of CO₂ in Aqueous Solutions of Potassium Carbonate. **J. Chem. Eng. Data** 2012, 57, 10, 2902–2906. 2012.

SHELL. **Process for preparing an 1,2-alkylene carbonate**. Depositante: Royal Dutch Shell Plc. US 20100130751A1. Depósito: 17/04/2008.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical engineering thermodynamics**. Page 669. Sixth Edition, 2001.

SMITH, K.H. Demonstration of a Concentrated Potassium Carbonate Process for CO₂ Capture. **Energy Fuels**, 28, 1, 299–306, 2014.

SMITH, K.H.; ANDERSON, C.J.; TAO, W.; ENDO, K.; MUMFORD, K.A.; KENTISH, S.E.; QADER, A.; HOOPER, B.; STEVENS, G. Pre-combustion capture of CO₂ Results from solvent absorption pilot plant trials using 30 wt% K₂CO₃ and boric acid promoted K₂CO₃. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, 10, p. 64–73, 2012.

SOUZA, L.F.S; FERREIRA, P.R.R.; MEDEIROS, J.L.; ALVES, R.M.B.; ARAÚJO, O.Q.F. Production of DMC from CO₂ via Indirect Route: Technical–Economic–Environmental Assessment and Analysis. **ACS Sustainable Chem. Eng.** 2014, 2, 1, 62–69. 2013.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R. **Multicomponent Mass Transfer**. Wiley, p. 323, 1993.

THEE, H.; SMITH, K.H., SILVA, G.; KENTISH, S.E.; STEVENS, G. Carbon dioxide absorption into unpromoted and borate-catalyzed potassium carbonate solutions. **Chemical Engineering Journal** 181– 182, 694– 701, 2012.

THIELE, R. Design of industrial reactive absorption processes in sour gas treatment using rigorous modelling and accurate experimentation. **Chemical Engineering Research and Design**, Part A, January 2007.

TODINCA, T. et al. Absorption with chemical reaction: evaluation of rate promoters effect on CO₂ absorption in hot potassium carbonate solutions. **Computer Aided Chemical Engineering**. 24. 1065-1070. 10.1016/S1570-7946(07)80202-1, 2007.

VÁZQUEZ, M.M.; ÁNGELES, M.; CASTROA, F.; ZAMORAC, J.E.; LUNA, E.M. Development of a mass transfer model for the rate-based simulation of a batch distillation column. **Computers and Chemical Engineering** 140 (2020) 106981, 2020.

XIAODING, X.; MOULIJN, J.A. Estimation of kinetic parameters from non-isothermally operated monolithic reactors: Oxidation of carbon monoxide. **Chemical Engineering Science**. V. 50, 18, p. 2845-2852. 1995

ZHAO, B.; SU, Y.; TAO, W.; LI, L; PENG, Y. Post-combustion CO₂ capture by aqueous ammonia: A state-of-the-art review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**. 9. 355-371. 10.1016/j.ijggc.2012.05.006. 2012.