

ARMANDO ZANONE

ESTUDO DA DESSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM
COLUNAS DE PRATOS

São Paulo

2022

ARMANDO ZANONE

ESTUDO DA DESSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM
COLUNAS DE PRATOS

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

São Paulo

2022

ARMANDO ZANONE

ESTUDO DA DESSORÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO EM
COLUNAS DE PRATOS

VERSÃO CORRIGIDA

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. José Luís de Paiva

São Paulo

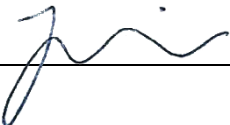
2022

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, 13 de junho de 2022

Assinatura do autor: Armando Zanone

Assinatura do orientador: 

Catálogo-na-publicação

Zanone, Armando

Estudo da dessorção de dióxido de carbono em colunas de pratos / A.
Zanone. — versão corr. — São Paulo, 2022.
167 p.

Tese (Doutorado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia Química.

1. Dessorção 2. Dióxido de carbono 3. Exergia 4. Simulação 5. MEA
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de
Engenharia Química. II. Título.

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao orientador Prof. Dr. José Luís de Paiva, pela orientação, seus ensinamentos e contribuições para o desenvolvimento do trabalho e amizade. As constantes discussões e reflexões foram fundamentais para o meu crescimento como pesquisador e professor, desde o mestrado ao doutorado.

Agradeço aos meus pais, pelo incentivo, apoio, carinho e por tudo que fizeram durante todos esses anos.

Agradeço a Me. Denise Trigilio Tavares, que me auxiliou na execução e realização dos experimentos até o momento da pandemia COVID-19.

Agradeço ao Prof. Dr. Wilson Miguel Salvagnini pelo apoio na elaboração dos experimentos e orientações. Suas ideias permitiram que montasse o experimento na Mauá após o início da pandemia.

Agradeço ao corpo de técnicos do Instituto Mauá de Tecnologia: Camila Rodrigues, Douglas Dalla Justina, Márcia Coutinho da Silva, Roselaine Aparecida Vieira de Sousa, Sandra Maria do Nascimento e Lucas Felix de Arruda.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo por ter possibilitado o desenvolvimento do trabalho e espaço cedido para a pesquisa.

Agradeço ao Departamento de Engenharia Química do Instituto Mauá de Tecnologia por ter cedido espaço para realização dos experimentos, principalmente no momento da pandemia. E pela disponibilização de uso dos simuladores da Aspen v10.

Agradeço também a todas as pessoas que contribuíram, diretamente e indiretamente, para o desenvolvimento, construção e execução do trabalho.

“Discovery consists of seeing what everybody has seen and thinking what nobody has thought.” – Albert Szent-Gyorgyi in Irving Good, The Scientist Speculates (1962)”

“Any idiot can build a bridge that stands, but it takes an engineer to build a bridge that barely stands.” – Autor Desconhecido

RESUMO

Estudou-se o processo de dessorção de dióxido de carbono (CO_2) de uma solução aquosa de monoetanolamina (MEA) em uma coluna de pratos em escala de laboratório. Os ensaios foram realizados a partir de uma solução aquosa 30 % em massa de MEA carbonatada. O dessorvedor consistia em uma coluna de vidro de 8 cm de diâmetro com 5 pratos, contendo um único borbulhador tipo *bubble cap*, espaçados de 6 cm e vertedouro de 2 cm. O refeedor consistia em um balão de vidro imerso em uma manta elétrica e o condensador um trocador de calor tipo serpentina com água de resfriamento. A coluna foi instrumentada e as temperaturas do refeedor, dos pratos e condensador foram medidas de forma *online*. As concentrações de CO_2 total (CO_2 dissolvido, MEACOO^- , HCO_3^- e CO_3^{2-}) e MEA total (MEA livre, MEAH^+ e MEACOO^-), determinadas por meio da titulação potenciométrica, foram determinadas nos pratos e no refeedor, ao longo tempo.

Estudou-se, inicialmente, o processo de dessorção em operação semi-batelada em condição de refluxo líquido total, com saída apenas do CO_2 úmido. As temperaturas dos cinco pratos ficaram próximas durante todo o ensaio (95 °C a 96 °C). O início do processo foi caracterizado por uma alta dessorção de CO_2 e evaporação do solvente. Ao final do processo, os dois pratos mais próximos do refeedor possuíam uma pequena quantidade de MEA (< 3 %), e todos os pratos continham basicamente água (> 95 %) e CO_2 .

Para a operação contínua do processo realizou-se a alimentação no segundo prato, a partir do topo, e retirada de produto no refeedor, nas seguintes vazões de alimentação média 1,26 L/h e 0,55 L/h. As temperaturas e concentrações de CO_2 total atingiram o estado estacionário. O primeiro prato e destilado continham majoritariamente água (≥ 98 %), enquanto os pratos apresentaram uma concentração de MEA total e CO_2 total inferiores à alimentação, com a concentração de MEA total aumentando e de CO_2 total diminuindo ao se aproximar do refeedor.

O processo experimental foi simulado utilizando o Aspen Plus v10, sendo possível reproduzir a mesma quantidade de CO_2 total dessorvido e as temperaturas, com pequena diferença, em toda a coluna. As concentrações de CO_2 nos pratos foram subestimadas. Avaliou-se por meio

de simulações os efeitos de diferentes variáveis do processo na dessorção de CO₂, sendo que a quantidade capturada do gás era favorecida pelo aumento do número de estágios, alimentação nos estágios mais próximos do topo da coluna, altas pressões e baixa razão de refluxo. Investigou-se a influência das mesmas no consumo específico de energia para a regeneração do solvente.

Realizou-se, também, a análise exergética do processo de dessorção utilizando o Aspen Plus para o cálculo da exergia física e mistura, e uma planilha de cálculo para calcular a exergia química das correntes. A coluna de dessorção é responsável por cerca de 35 % da exergia destruída do processo de captura, sendo as cargas térmicas associadas ao condensador e refeedor responsáveis por mais de 70 % desta destruição de exergia. Os pratos contribuem com cerca de 5 % da exergia total destruída. A destruição de exergia era maior em colunas com menor número de estágios, alimentações feitas no fundo da coluna, baixas pressões e altas razões de refluxo, explicando o maior consumo de energia nestas condições de operação da dessorção.

Palavras-chave: Dessorção. CO₂. Exergia. Simulação. MEA.

ABSTRACT

The desorption process of carbon dioxide (CO₂) in an aqueous solution of monoethanolamine (MEA) in a tray column was studied. The tests were carried out using a 30 % mass aqueous solution of carbonated MEA. The desorber consisted of an 8 cm diameter glass column with 5 trays, each containing a single bubble cap, spaced 6 cm apart and with a 2 cm weir. The reboiler consisted of an electrical glass flask heating mantle, and the condenser was a coil-type heat exchanger using cooling water. The column was instrumented and the temperatures of the reboiler, each tray, and condenser were measured online. Moreover, the concentrations of total CO₂ (dissolved CO₂, MEACOO⁻, HCO₃⁻ and CO₃²⁻) and total MEA (free MEA, MEAH⁺, and MEACOO⁻), determined by potentiometric titration, were measured in the trays and in the reboiler over time.

Initially, the desorption process was studied in a semi-batch process under total liquid reflux, with only wet CO₂ as an outlet. The temperatures of the five trays were close throughout the test (95 °C to 96 °C). The beginning of the process was characterized by higher desorption of CO₂ and evaporation of the solvent. At the end of the process, the two trays closest to the reboiler had a small amount of MEA (< 3 %), and all trays contained water (> 95 %) and CO₂.

In the continuous operation of the process, the feed was carried out in the second tray from the top and withdrawal in the reboiler, at the average feed rates of 1.26 L/h and 0.55 L/h. Temperatures and total CO₂ concentration reached steady state. The first tray and distillate contained mostly water (\geq 98 %) and the remaining trays had a concentration of total MEA and total CO₂ lower than the feed, with the total MEA concentration increasing and total CO₂ concentration decreasing as they approached the reboiler.

The experimental process was simulated using Aspen Plus v10, making it possible to reproduce the same amount of CO₂ desorbed and the temperatures, with small deviations, throughout the column and underestimates of CO₂ concentrations in the column trays. The effects of different process variables on CO₂ desorption were evaluated via simulations. The amount of gas captured was favored by the increase in the number of stages, feeding in stages closest to the top of the column, high pressures, and low reflux ratio. These same variables also contributed

to lower specific energy consumption for solvent regeneration, except for the reflux ratio, which increased energy consumption.

Exergy analysis of the desorption process was also performed using Aspen Plus to calculate the physical and mixture exergy and a spreadsheet to calculate the chemical exergy of the streams. The desorption column is responsible for more than 35 % of the exergy destroyed in the capture process, and the thermal loads associated with the condenser and reboiler are responsible for about 70 % of this exergy destruction. The trays contribute only 5 % of the total exergy destroyed. The exergy destruction was greater in columns with fewer stages, feeds made at the bottom of the column, low pressures, and high reflux ratios, which explains the higher energy consumption in these operating conditions of the desorption.

Keywords: Desorption. CO₂. Exergy. Simulation. MEA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Sistema de absorção e dessorção padrão de CO ₂ usando aminas	27
Figura 2 – Velocidades de absorção e dessorção de CO ₂ em função da força motriz.....	30
Figura 3 – Energia específica de regeneração e suas contribuições	34
Figura 4 – Esquematização das reações entre CO ₂ e alcanolaminas	41
Figura 5 – Coluna de pratos sem revestimento	44
Figura 6 – Esquema para preparo das amostras carbonatadas	45
Figura 7 – Curva potenciométrica das soluções aquosas de MEA sem e com CO ₂	46
Figura 8 – Calibração dos sensores DS18B20 em água fervente	48
Figura 9 – Fluxograma da coluna de pratos	48
Figura 10 – Temperatura da coluna em cada estágio na ebulição de água	49
Figura 11 – Temperatura calibrada da coluna em cada estágio na ebulição de água	50
Figura 12 – Temperatura dos estágios da coluna na destilação da mistura água-etanol	51
Figura 13 – Diagrama de composição do equilíbrio líquido-vapor da mistura água-etanol à 92,7 kPa.....	52
Figura 14 – Diagrama temperatura composição do equilíbrio líquido-vapor da mistura água-etanol à 92,7 kPa.....	52
Figura 15 – Perfis de temperatura de cada estágio na dessorção de CO ₂ para solução aquosa de MEA 30 %.....	53
Figura 16 – Concentração de MEA total e CO ₂ total do líquido no refeedor	55
Figura 17 – Taxa de Evaporação e massas equivalentes ao longo do processo em semi-batelada	56
Figura 18 – Taxa de dessorção de CO ₂ no processo semi-batelada.....	57
Figura 19 – Fluxograma da coluna de pratos operada em estado estacionário	59
Figura 20 – Verificação da temperatura do refeedor e condensador.....	60

Figura 21 – Temperaturas no ensaio em estado estacionário em vazão máxima.....	61
Figura 22 – Composição percentual mássica de MEA total e CO ₂ total no refervedor para o ensaio em vazão máxima	62
Figura 23 – Temperaturas no ensaio em estado estacionário com metade da vazão máxima	64
Figura 24 – Composição percentual mássica de MEA e CO ₂ para o ensaio com metade da vazão máxima	65
Figura 25 – Pressão parcial de CO ₂	68
Figura 26 – Fluxograma para construção da curva de pressão parcial de CO ₂	69
Figura 27 – Pressão parcial de CO ₂ da literatura	69
Figura 28 – Fluxograma do ensaio experimental com vazão máxima implementado no Aspen Plus	71
Figura 29 – Fluxograma do ensaio experimental com metade da vazão máxima implementado no Aspen Plus	74
Figura 30 – Comparativo da temperatura e porcentagem de CO ₂ dos ensaios e simulações..	78
Figura 31 – Comparação do ensaio experimental com a literatura.....	80
Figura 32 – Refervedor de uma coluna em função do número de estágios.....	82
Figura 33 – Porcentagem de CO ₂ dessorvido em função do número de estágios da coluna ...	83
Figura 34 – Energia específica de regeneração em função do número de estágios	84
Figura 35 – Concentrações e temperatura do refervedor de uma coluna em função do estágio de alimentação	85
Figura 36 – Concentração de MEA total e CO ₂ total no estágio acima da alimentação	85
Figura 37 – Concentração de MEA total e CO ₂ total no condensador.....	86
Figura 38 – Concentração de MEA total por estágio da coluna com alimentação no estágio 2	87
Figura 39 – Concentração de MEA total por estágio da coluna com alimentação no refervedor	88

Figura 40 – Porcentagem de CO ₂ desorvido em função da posição do estágio de alimentação coluna	88
Figura 41 – Energia específica de regeneração em função do estágio de alimentação.....	89
Figura 42 – Efeito da pressão no refeedor da coluna	90
Figura 43 – Efeito da pressão no condensador da coluna	90
Figura 44 – Porcentagem de CO ₂ desorvido em função da pressão da coluna	91
Figura 45 – Energia específica de regeneração em função do estágio de alimentação.....	91
Figura 46 – Efeito da razão de refluxo no refeedor da coluna.....	92
Figura 47 – Efeito da razão de refluxo no condensador da coluna	93
Figura 48 – Efeito da razão de refluxo no último prato da coluna.....	93
Figura 49 – Porcentagem de CO ₂ desorvido em função da razão de refluxo	94
Figura 50 – Cargas térmicas do condensador e refeedor em função da razão de refluxo	94
Figura 51 – Energia específica de regeneração em função do estágio da razão de refluxo	95
Figura 52 – Fluxograma e volumes de controle da análise exergética.....	105
Figura 53 – Destruição de exergia total e por CO ₂ capturado em função do número de estágios	111
Figura 54 – Destruição de exergia total e por CO ₂ capturado em função do estágio de alimentação	112
Figura 55 – Destruição de exergia total e por CO ₂ capturado em função da pressão.....	112
Figura 56 – Destruição de exergia total e por CO ₂ capturado em função da razão de refluxo	113
Figura A1 – Início da dessorção de CO ₂	133
Figura B1 – Ensaio comparativo de técnicas de intensificação de dessorção.....	135
Figura B2 – Comparativo da temperatura e concentração entre as técnicas de intensificação de dessorção.....	136
Figura B3 – Ensaio de dessorção intensificado por ultrassom	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tempo, temperatura e concentrações das amostragens do processo de dessorção de CO ₂ em MEA.....	57
Tabela 2 – Concentrações da solução líquida presente nos estágios da coluna após o ensaio	58
Tabela 3 – Bombas e suas respectivas faixas de vazão	60
Tabela 4 – Concentrações de MEA total e CO ₂ total nos estágios da coluna para o ensaio a 1,17 L/h.....	63
Tabela 5 – Concentrações de MEA total e CO ₂ total nos estágios da coluna para o ensaio com metade da vazão máxima	66
Tabela 6 – Dimensões da coluna de pratos utilizadas no Aspen Plus	70
Tabela 7 – Especificações da coluna de dessorção com vazão máxima implementadas no Aspen Plus.....	71
Tabela 8 – Temperaturas dos estágios da coluna para a vazão máxima.....	72
Tabela 9 – Concentrações de MEA e CO ₂ dos estágios da coluna e correntes para a vazão máxima.....	73
Tabela 10 – Resultados da dessorção CO ₂ para ensaio de vazão máxima	74
Tabela 11– Especificações da coluna de dessorção com metade da vazão máxima implementadas no Aspen Plus.....	75
Tabela 12 – Temperaturas dos estágios da coluna para metade da vazão máxima	76
Tabela 13 – Concentrações de MEA e CO ₂ dos estágios da coluna e correntes para metade da vazão máxima	76
Tabela 14 – Resultados da dessorção CO ₂ para ensaio de metade da vazão máxima.....	77
Tabela 15 – Comparativo das especificações da coluna e do processo.....	80
Tabela 16 – Energia específica de regeneração reportadas na literatura.....	81
Tabela 17 – Energia livre de Gibbs de formação e exergia química padrão das substâncias a 298,15 K e 1 atm.....	103

Tabela 18 – Análise exergética do ensaio de vazão máxima	106
Tabela 19 – Análise exergética do dessorvedor e seus constituintes no ensaio de vazão máxima	107
Tabela 20 – Análise exergética do ensaio de metade da vazão máxima	107
Tabela 21 – Análise exergética do refervedor e seus constituintes no ensaio de metade da vazão máxima	108
Tabela 22 – Entropia gerada nos processos e detalhamento da dessorção.....	110
Tabela B1 – Taxas de dessorção das técnicas de intensificação de dessorção.....	137
Tabela C1 – Lista de componentes	141
Tabela C2 – Coeficientes do calor específico de diluição infinita para substâncias em solução aquosa	142
Tabela C3 – Coeficientes da constante dielétrica do solvente B	142
Tabela C4 – Coeficientes do polinômio do calor específico de gás ideal.....	143
Tabela C5 – Coeficientes dos modelos iônicos (IONMOB)	144
Tabela C6 – Coeficientes dos modelos iônicos (IONMUB)	145
Tabela C7 – Valores revisados da energia livre de Gibbs e entalpia de formação.....	145
Tabela C8 – Coeficientes do modelo PC-SAFT	145
Tabela C9 – Coeficientes do modelo Brelvi-O’Connel	146
Tabela C10 – Coeficientes do modelo da Lei de Henry	146
Tabela C11 – Parâmetros para o cálculo da viscosidade da mistura em fase líquida.....	147
Tabela C12 – Parâmetros do coeficiente de interação binária entre moléculas do modelo de atividade.....	148
Tabela C13 – Parâmetros de interação binária do modelo PCSAFT	149
Tabela C14 – Parâmetros de interação para cálculo da viscosidade de Jones-Dole.....	149
Tabela C15 – Parâmetros da regra de mistura quadrática de volume	149

Tabela C16 – Parâmetro C (GMENCC) do coeficiente de interação binária entre molécula e par eletrólito	151
Tabela C17 – Parâmetro D (GMENCD) do coeficiente de interação binária entre molécula e par eletrólito	153
Tabela C18 – Parâmetro E (GMENCE) do coeficiente de interação binária entre molécula e par eletrólito	155
Tabela C19 – Parâmetro de não-aleatoriedade α (GMENCN).....	157
Tabela C20 – Parâmetros da lei de velocidade de reação química	158
Tabela D1 – Propriedades no Aspen Plus referentes à exergia.....	159
Tabela D2 – Comparação da temperatura e exergias da combustão de metano	161

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AARD	desvio absoluto relativo médio (<i>Average Absolute Relative Deviation</i>)
AMP	2-amino-2-metil-1-propanolamina
DEA	dietanolamina
e-NRTL	não aleatório de dois líquidos eletrólitos (<i>electrolyte non-random two liquid</i>)
HETP	altura equivalente a um prato teórico (<i>height equivalent to a theoretical plate</i>)
MDEA	metildietanolamina
MEA	monoetanolamina
MEAH ⁺	monoetanolamina protonada
MEACOO ⁻	carbamato formado por monoetanolamina
PZ	piperazina

LISTA DE SÍMBOLOS

α – *loading* (mol de CO₂ total por mol de amina total na solução inicial)

α_{ij} – parâmetro de não-aleatoriedade

γ – coeficiente de atividade

μ – potencial químico, (kJ·mol⁻¹)

τ_{ij} – coeficiente de interação binária entre os compostos i e j

a – atividade

B – exergia, (kJ)

b – exergia específica, (kJ·mol⁻¹)

g – energia livre de Gibbs específica, (kJ·mol⁻¹)

l – força iônica

j – número de íons derivados de uma molécula em consideração

m_0 – molaridade padrão da espécie no estado de referência, (mol·(kg água)⁻¹)

n – número de mols, (mol)

Q – calor, (kJ)

R – constante universal dos gases

s – entropia específica mássica, (kJ·kg⁻¹·K⁻¹)

T – temperatura (°C)

T_0 – temperatura no estado de referência, (298,15 K ou 25 °C)

V – volume, (L)

W – trabalho, (kJ)

$x_{i,j}$ – fração molar do componente i na fase líquida em j (mol de i ·(mol total)⁻¹)

z – número de cargas elétricas elementares positivas do íon de referência

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	23
1.1	JUSTIFICATIVA.....	24
1.2	OBJETIVOS	25
1.2.1	ESTRUTURA DA TESE	25
2	CAPTURA DE CO ₂	27
2.1	ÁREAS DE PESQUISA	28
2.2	DESSORÇÃO QUÍMICA.....	29
2.2.1	BREVE HISTÓRICO SOBRE DESSORÇÃO.....	31
2.2.2	CAPTURA DE CO ₂ EM COLUNAS DE PRATO.....	36
2.2.3	SIMULAÇÃO DA DESSORÇÃO DE CO ₂	36
2.3	REAÇÃO AMINA/CO ₂ AQUOSA	40
3	DESSORÇÃO EM COLUNA DE PRATOS.....	43
3.1	COLUNA DE PRATOS	43
3.2	PREPARO DAS SOLUÇÕES CARBONATADAS.....	44
3.3	ESPECIAÇÃO DA FASE LÍQUIDA.....	45
3.4	CALIBRAÇÃO DOS SENSORES.....	47
3.5	ENSAIOS DE DESSORÇÃO EM SEMI-BATELADA.....	52
3.6	ENSAIOS DE DESSORÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO	58
4	SIMULAÇÕES.....	67
4.1	MODELO TERMODINÂMICO PARA EQUILÍBRIO MEA-CO ₂	67
4.2	SIMULAÇÃO EM COLUNA DESSORVEDORA	69
4.3	COMPARAÇÃO COM A LITERATURA	78
4.4	NÚMERO DE ESTÁGIOS	81
4.5	ESTÁGIO DE ALIMENTAÇÃO	84
4.6	EFEITO DA PRESSÃO.....	89

4.7	ANÁLISE DA RAZÃO DE REFLUXO	92
5	EXERGIA.....	97
5.1	ANÁLISE EXERGÉTICA APLICADA A CAPTURA DE CO ₂	99
5.2	CÁLCULO DA EXERGIA AUXILIADA PELO ASPEN PLUS	103
5.3	ANÁLISE EXERGÉTICA DA DESSORÇÃO EXPERIMENTAL	104
5.4	A EXERGIA EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO 110	
5.5	INFLUÊNCIA DA PRESSÃO.....	112
5.6	A RAZÃO DE REFLUXO E A EXERGIA.....	113
6	CONCLUSÕES.....	115
6.1	SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO	117
	REFERÊNCIAS	119
	GLOSSÁRIO	131
	APÊNDICE A – EVAPORAÇÃO/DESSORÇÃO DA SOLUÇÃO CARBONATADA DE MEA	133
	APÊNDICE B – ANÁLISE PRELIMINAR: TÉCNICAS DE INTENSIFICAÇÃO DE DESSORÇÃO	135
	APÊNDICE C – MODELO ASPEN PLUS PARA MEA	141
	APÊNDICE D – EXERGIA NO ASPEN PLUS.....	159

1 INTRODUÇÃO

A captura de dióxido de carbono (CO₂) de uma mistura gasosa é utilizada em diversos processos industriais, por exemplo, na produção de biocombustíveis ou gás de síntese. Atualmente o CO₂ ganha destaque pelo apelo ambiental, por ser um dos principais responsáveis pelo aquecimento global dado seu grande volume de emissão. Os principais setores responsáveis pela emissão são: fornecimento de energia (47 %); industrial (30 %); transporte (11 %) e construção (3 %), e os demais setores (9 %) (KHAN, HALDER e SAHA, 2015). O tema atrai a atenção mundial sendo considerado uma das questões mais importantes e desafiadoras, motivando intensa pesquisa e investimentos sobre o sequestro do CO₂ (NWAHOA, SAIWAN, *et al.*, 2016b; ROCHELLE, 2009; ROCHELLE, CHEN, *et al.*, 2011; WANG, HE, *et al.*, 2017; ZHANG, CHEN, *et al.*, 2017). Segundo a Climate Policy Initiative, US\$ 632 bilhões foram investidos nos últimos anos no combate à emissão de gases de efeito estufa, US\$ 35 bilhões no Brasil. Contudo, seriam necessários US\$ 4,32 trilhões para conseguirmos manter o aquecimento global em 1,5 °C.

A absorção química com soluções aquosas de aminas é a tecnologia mais madura, robusta e bem compreendida empregada para separar o CO₂ de gás natural e hidrogênio desde 1930, quando o processo foi patenteado (BOTTOMS, 1930; KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010; NWAHOA, IDEM, *et al.*, 2017). Segundo Rochelle (2009), essa deve ser a tecnologia dominante para reduzir a sua emissão, devido sua maior taxa de remoção e eficiência em correntes diluídas (< 15 % de CO₂) em relação aos demais métodos existentes. Melhorias no processo (ZHAO, ROCHELLE e EDGAR, 2009) e no solvente (LIU e IDEM, 2017; LIU, XIAO, *et al.*, 2015) ainda são necessárias para tornar a captura de CO₂ por absorção química economicamente viável (ROCHELLE, 2009).

Os estudos dedicados à dessorção são relativamente escassos em comparação ao extenso trabalho realizado sobre a absorção, no entanto, em muitas situações práticas, os custos operacionais e de capital da coluna de dessorção são superiores aos da absorção pelo maior consumo energético para regenerar o solvente, (TUNNAT, BEHR e GÖRNER, 2014). Muitos trabalhos lidam com a cinética de absorção de gases ácidos em várias soluções de

alcanolaminas, mas medidas diretas das taxas de dessorção de CO₂ em soluções aquosas de aminas são limitadas (KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2011; RODRIGUEZ-FLORES, 2015).

O presente trabalho insere-se em uma linha de pesquisa na área de absorção gasosa desenvolvida no LSTM (Laboratório de Separações Térmicas e Mecânicas) do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP e tem sido fomentada pelo CNPq (processo 147516/2016-1), Capes e Fapesp (projeto 2009/54228-7).

1.1 JUSTIFICATIVA

A principal tecnologia empregada para reduzir as emissões de CO₂ é o processo de captura por meio da absorção química com alcanolaminas (CHEN, LI, *et al.*, 2017; DING, FREEMAN e ROCHELLE, 2017). A monoetanolamina (MEA) é uma amina primária, a mais utilizada industrialmente na remoção de CO₂ empregada há mais de meio século devido ao baixo custo e alta taxa de reação. Sua solução aquosa 30 % em massa tornou-se referência (*benchmarking*) para a comparação de outras tecnologias de captura de CO₂, mas apresenta várias desvantagens, como alta carga térmica na etapa de regeneração, problemas operacionais de corrosão, perda do solvente (elevada pressão de vapor) e degradação térmica e química (EIMER, 2014; KOHL e RIESENFELD, 1985). Atualmente, a piperazina (PZ) é considerada o novo padrão de solvente para a absorção, substituindo a MEA como principal solvente (ROCHELLE, CHEN, *et al.*, 2011).

Segundo Danckwerts (1970), a teoria da dessorção poderia ser compreendida como o inverso da absorção. Porém, Kierzkowska-Pawlak e Chacuk (2010) mediram velocidades de absorção e dessorção diferentes em uma solução carbonatada de N-metil-2-pirrolidona em sistema batelada. Jamal *et al.* (2006) concluíram que extrapolar os dados cinéticos da absorção para o processo de dessorção geram valores diferentes dos medidos experimentalmente, indicando que a dessorção não pode ser modelada como simplesmente o processo inverso da absorção em sistemas com reações químicas.

Os trabalhos publicados referentes à dessorção geralmente tratam sobre o consumo energético do processo, o estudo de novos solventes com menores entalpias de reação (KHAN,

HALDER e SAHA, 2015; KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010; KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2011; NWAHOHA, SAIWAN, *et al.*, 2016a; NWAHOHA, SAIWAN, *et al.*, 2016b; NWAHOHA, IDEM, *et al.*, 2017) e a catálise da reação (AKACHUKU, OSEI, *et al.*, 2019; BAIRQ, GAO, *et al.*, 2019; BHATTI, SHAH, *et al.*, 2020; TAN, CHEN, *et al.*, 2020). Eles constituem-se majoritariamente de sistemas fechados (reatores ou colunas de parede molhada), controlados e com pequenas variações na concentração de CO₂ na fase líquida, geralmente a baixas temperaturas (< 70 °C). Portanto, neste trabalho será avaliado o processo de dessorção de CO₂ em solução aquosa de MEA em ebulição em uma coluna de pratos, e o processo será avaliado por meio de simulações e da análise exergética.

1.2 OBJETIVOS

O foco deste trabalho é a investigação do processo de dessorção de CO₂ em soluções aquosas de alcanolaminas em coluna de pratos. Os objetivos principais são:

- Avaliar o desempenho de uma coluna de pratos, em escala de laboratório, para realização do processo de dessorção de CO₂ utilizando monoetanolamina (MEA) como solvente;
- realizar análise energética e exergética do processo de dessorção em coluna de pratos com auxílio do software Aspen Plus.

1.2.1 ESTRUTURA DA TESE

O presente trabalho foi dividido em seis capítulos. No capítulo 1 apresentou-se a introdução, justificativa e os objetivos do trabalho. Nos capítulos 2 ao 5 são apresentados os tópicos referentes aos objetivos principais do trabalho. As conclusões da tese são apresentadas no capítulo 6.

No capítulo 2 foi realizada uma revisão bibliográfica sobre o processo de captura de CO₂ por absorção química com aminas focado na dessorção, seguido de um breve histórico sobre trabalhos publicados utilizando colunas de pratos e trabalhos que realizaram a simulação de sistemas de captura de carbono. O capítulo é finalizado apresentando o processo de reação de CO₂ com alcanolaminas.

A caracterização da coluna de dessorção utilizada, os materiais e metodologia iniciam o capítulo 3. Na sequência são apresentados os resultados, análises e discussões dos ensaios experimentais da dessorção de CO₂, primeiramente realizados em semi-batelada e, após, em regime permanente.

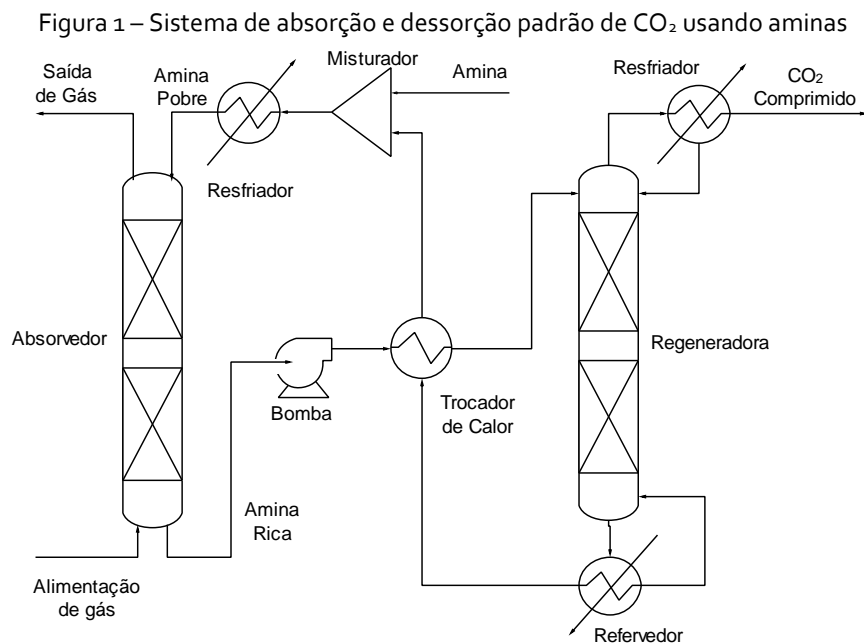
O capítulo 4 apresenta os resultados, análises e estudos de casos simulados utilizando o Aspen Plus v10. Primeiramente é mostrado uma validação do modelo termodinâmico empregado no simulador para se estudar a absorção/dessorção de CO₂ em solução aquosa de MEA. O detalhamento dos coeficientes do modelo termodinâmico e parâmetros inseridos no software são mostrados no Apêndice C. A partir desta validação, investiga-se a simulação dos ensaios de laboratório em estado estacionário. O capítulo é finalizado avaliando-se as influências do número de estágios da coluna e posição de alimentação, pressão e razão de refluxo.

Uma revisão bibliográfica sobre a análise exérgica aplicada a sistemas de captura de carbono inicia o capítulo 5. Na sequência são efetuadas as análises exérgicas do sistema experimental realizado neste trabalho e para os mesmos estudos de caso do capítulo 4 (influências do número de estágios, posição de alimentação, pressão e refluxo).

2 CAPTURA DE CO₂

Diferentes tecnologias são empregadas para a captura do CO₂ de uma corrente gasosa, como a absorção e adsorção física ou química, criogenia e separação por membranas (KOHL e RIESENFELD, 1985; ZARZYCKI e CHACUK, 1993). A absorção química utilizando soluções aquosas de alcanolaminas é a tecnologia industrial predominante, mais desenvolvida e de baixo custo para a remoção do CO₂ (AFKHAMIPOUR e MOFARAHI, 2014; NAVAZA, GÓMEZ-DÍAZ e LA RUBÍA, 2009; WEN, LIU, *et al.*, 2015). A velocidade de reação de absorção e a demanda térmica necessária na dessorção estão diretamente relacionadas a estabilidade dos compostos iônicos formados (AFKHAMIPOUR e MOFARAHI, 2013; AFKHAMIPOUR e MOFARAHI, 2014).

Diferentes sistemas e dispositivos são utilizados para estudar os processos de absorção e dessorção, tais como colunas de disco, de jato líquido, com recheio, de parede molhada com ou sem promotor de película, de pratos, entre outros (SALVAGNINI e TAQUEDA, 2004; SPEDDING e JONES, 1988). O processo industrialmente mais utilizado na absorção e dessorção de CO₂ é a coluna com recheio utilizando amina como solvente químico, como mostra o fluxograma padrão de processo na Figura 1.



Fonte: Rodriguez-Flores (2015), modificado por Zanone (2018).

O processo é constituído de duas etapas, na primeira o CO₂ de uma corrente gasosa a ser purificada entra pelo fundo de uma coluna, escoando na direção ascendente e em contato com um solvente absorvente de CO₂ fluindo em contracorrente. A solução rica em CO₂, que sai no fundo do absorvedor, é então bombeada para um trocador de calor onde a corrente é pré-aquecida pela corrente de absorvente e depois enviada para uma coluna dessorvedora para sua regeneração em alta temperatura (RODRIGUEZ-FLORES, 2015; ZANONE, 2018).

2.1 ÁREAS DE PESQUISA

Muitos estudos foram realizados referentes a absorção de CO₂ utilizando soluções aquosas de alcanolaminas, contudo diversas frentes de pesquisas continuam necessárias (MORES, SCENNA e MUSSATI, 2011). O maior obstáculo é a alta exigência energética no processo da regeneração dos solventes (AGBONGHAE, HUGHES, *et al.*, 2014). Esta etapa é responsável por mais da metade do total da energia gasta no processo de sequestro de carbono, seguido da etapa de compressão do CO₂ consumindo até um quarto da energia total (RAO e RUBIN, 2002; RAYNAL, BOUILLON, *et al.*, 2011). Além disso, a dessorção também é a etapa do processo responsável pela maior destruição de exergia (FERRARA, LANZINI, *et al.*, 2017).

Atualmente, destacam-se quatro áreas principais sendo investigadas de modo a reduzir o consumo de energia durante a dessorção do CO₂ e regeneração do solvente à base de amina (AGBONGHAE, HUGHES, *et al.*, 2014; MORES, SCENNA e MUSSATI, 2012):

- a) seleção e desenvolvimento de novos solventes a base de aminas com elevada eficiência de absorção, menos corrosivo, menor degradação química e térmica, baixo impacto ambiental e, principalmente, baixo calor de absorção;
- b) modelagem e otimização da absorção/dessorção de CO₂ utilizando ferramentas avançadas de programação matemática para obtenção de um melhor conhecimento do processo e identificação das variáveis as quais permitem determinar projetos viáveis e ideais;
- c) otimização da integração do processo de captura de CO₂, incluindo o sistema de compressão de CO₂ e *upstream*, considerando todas as interações entre as variáveis do processo;

- d) e a mais recente, uso de técnicas para diminuição da energia requerida no processo de dessorção, permitindo diminuição da temperatura, como usar catalisadores, intensificação do processo por micro-ondas ou ultrassom e uso de aditivos.

2.2 DESSORÇÃO QUÍMICA

Sob a perspectiva da absorção, a dessorção é considerada o processo inverso. Contudo, como será apresentado a seguir, há divergências ao se utilizar dados cinéticos obtidos na absorção para a dessorção (RODRIGUEZ-FLORES, 2015; SHAH e SHARMA, 1976). O processo de regeneração do solvente é geralmente efetuado à alta temperatura, próxima à temperatura de ebulição normal da solução, ou a vácuo para promover uma alta força motriz na fase gasosa. Uma corrente de vapor ou gás inerte também pode ser usada como agente de dessorção (EIMER, 2014; SHAH e SHARMA, 1976; TREYBAL, 1981).

Um gás dissolvido em um líquido é dessorvido quando a sua concentração no seio do mesmo é maior que na sua superfície. Se essa diferença entre a pressão parcial na superfície e a pressão parcial do gás em *equilíbrio* com o líquido for moderada, ou seja, baixo grau de sobressaturação, o gás será dessorvido pela difusão de forma análoga à absorção (*quiescent desorption*). No entanto, se o grau de supersaturação for grande, bolhas serão formadas no interior do líquido e grande parte do gás será liberado por difusão a partir da superfície das bolhas (*bubble desorption*). Assim, a dessorção em bolhas é um processo muito diferente dos processos de absorção em que a área de superfície disponível para transferência de massa é determinada por fatores externos (DANCKWERTS, 1970; ISHIKAWA, MIKI, *et al.*, 1986; PASIUK-BRONIKOWSKA e RUDZINSKI, 1981). Nenhum tratamento matemático formal foi relatado que englobe ambos os mecanismos de dessorção simultaneamente. Até agora a dessorção foi estudada em partes e não como um único processo.

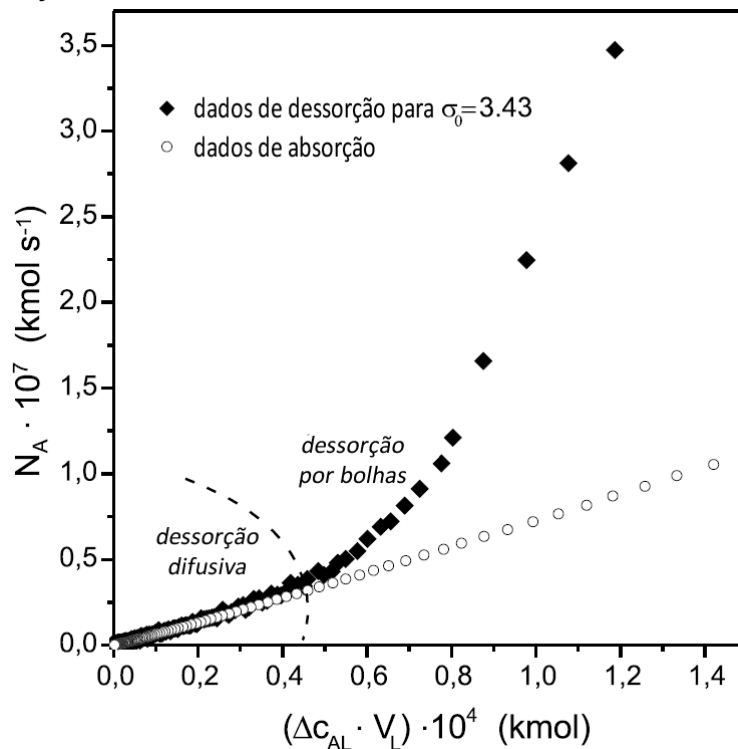
As bolhas podem formar-se espontaneamente num líquido quando a pressão do gás dissolvido é superior à pressão ambiente, possuindo tamanhos variados. As bolhas com raio superior ao crítico crescem espontaneamente, enquanto as bolhas subcríticas encolhem e se dissolvem. Na sequência, moléculas de gás adicionais são incorporadas na bolha crítica existente e, desta forma, a bolha cresce em um fenômeno denominado nucleação. Essa aglomeração de bolhas

altera completamente as condições hidrodinâmicas na fase líquida, e as equações de transferência de massa difusiva não podem mais descrever o processo (KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010).

A formação de bolhas pode seguir dois mecanismos: homogêneo ou heterogêneo. No primeiro, a bolha é formada dentro de um volume da fase líquida, enquanto no segundo caso, a bolha é formada em uma terceira fase, presente como uma parede sólida ou impurezas. A nucleação heterogênea é prevalente em relação a homogênea e requer uma supersaturação mais baixa da solução (KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010).

Kierzkowska-Pawlak (2007) estudou a dessorção de uma solução de N-metil-2-pirrolidona supersaturada com CO₂ em sistema batelada, e comparou a velocidade de dessorção em relação à absorção. As medidas foram realizadas nas mesmas condições de força motriz na fase gasosa e para mesma supersaturação (σ_0), obtendo-se os resultados expressos na Figura 2.

Figura 2 – Velocidades de absorção e dessorção de CO₂ em função da força motriz



Fonte: Hanna Kierzkowska-Pawlak (2007) modificado por Zanone (2018).

σ_0 é a supersaturação relativa: razão entre a concentração do componente A no seio do líquido sobre a concentração do mesmo componente A na interface do gás-líquido subtraído de uma unidade.

Na Figura 2, pode-se observar que, a velocidade de dessorção (N_A) na etapa de formação de bolhas, é muito superior à velocidade de absorção. Segundo Kierzkowska-Pawlak e Chacuk (2010), o aumento na velocidade de dessorção surge devido à formação muito intensa de bolhas, gerando certa turbulência na interface gás-líquido. Isso aumenta o coeficiente de transferência de massa e a área interfacial, mudando as condições hidrodinâmicas da fase líquida. Assim, os modelos de transferência de massa difusivo não podem mais descrever satisfatoriamente a velocidade de dessorção de forma análoga à absorção. À medida que a quantidade de CO_2 diminui, a velocidade de dessorção também diminui e a transferência de massa é regida pelo mecanismo de difusão e o modelo de absorção pode, então, ser usado satisfatoriamente para determinar a velocidade de dessorção.

O coeficiente volumétrico de transferência de massa do processo de dessorção resulta na contribuição tanto da transferência de massa na superfície do líquido como na interface gás-líquido no interior da bolha.

Os estudos de dessorção a partir da dessorção quiescente mostram que em todos os casos a bolha geralmente ocorre em supersaturações muito menores do que o calculado, além das taxas de dessorção experimentais serem superiores às previsões teóricas. Uma das razões prováveis para a discrepância é a ocorrência de cavidades de gás na superfície da parede do recipiente, na superfície de partículas em suspensão (impurezas) ou na forma de microbolhas metaestáveis. Outra razão é atribuída à redução da tensão superficial da solução pelo gás solúvel. Os solventes industriais podem conter uma variedade de contaminantes, incluindo partículas sólidas, que proporcionam locais de nucleação adicionais e reduzem a energia necessária para a nucleação, e aumentam a taxa de nucleação. Esta é a razão pela qual as previsões teóricas falham na descrição quantitativa da taxa de dessorção do gás em muitas situações práticas (KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010).

2.2.1 BREVE HISTÓRICO SOBRE DESSORÇÃO

No processo de captura de CO_2 pelo processo de absorção/dessorção, o refulvedor é o maior responsável pelo consumo energético. Ainda assim, na literatura disponível, a análise detalhada do dessorvedor é escassa frente à vasta gama de estudos para a absorção. A teoria geral da

dessorção com reação química foi descrita por Astarita e Savage (1980a), Astarita e Savage (1980b) e Savage, Astarita e Joshi (1980). Alguns trabalhos tratam da cinética de dessorção de CO₂ a temperaturas baixas (40 °C) (CADOURS, BOUALLOU e GAUNAND, 1997; DUGAS e ROCHELLE, 2009; XU, ZHANG, *et al.*, 1995).

Em relação aos modelos matemáticos, o trabalho de Weiland et al. (1982) trata da dessorção térmica de CO₂ a partir de MEA em uma coluna recheada. O artigo de Bosch et al. (1990) descreve a dessorção de gases ácidos (CO₂ e H₂S) a partir de soluções de alcanolaminas carbonatadas. Glasscock e Rochelle (1991) descrevem a absorção e a remoção de CO₂ a partir de misturas de aminas. Kershenbaum et al. (1991) estudaram a dessorção térmica de CO₂ a partir de soluções de MEA numa coluna de pratos.

Weiland et al. (1977) investigaram a dessorção de CO₂ em soluções de água supersaturada usando uma célula agitada. Eles descobriram que a taxa de dessorção de CO₂ aumentou rapidamente com o aumento da supersaturação da solução. Hikita e Konishi (1984) estudaram o mesmo sistema gás-líquido em um vaso agitado operado de forma contínua. Eles correlacionaram os coeficientes de transferência de massa volumétrica medida como funções de supersaturação da solução e o número de Reynolds.

Yeh et al. (2001) estudaram a captura de CO₂ em uma coluna com recheio (Sulzer BX gauze) e reportaram que o processo de dessorção de CO₂ utilizando AMP necessita de menor carga térmica em relação à MEA, devido ao menor calor de reação. Tobiesen e Svendsen (2006) estudaram a adição de um componente não miscível de baixo custo às unidades de regeneração de CO₂/amina, reduzindo a carga térmica e a possibilidade de operar o dessorvedor a uma pressão significativamente maior que a normalmente utilizada hoje.

Jamal et al. (2006) estudaram o processo de dessorção de CO₂ na faixa de temperaturas de 60 °C a 110 °C com diferentes solventes (MEA, DEA, MDEA e AMP) em um dispositivo de contato esférico. Utilizaram os valores das constantes cinéticas, obtidos da modelagem matemática nas condições de absorção na temperatura de 60 °C e concluíram que a extrapolação dos dados cinéticos para o processo de dessorção diferiam dos medidos experimentalmente. Isso mostra que o processo de dessorção não pode ser estudado

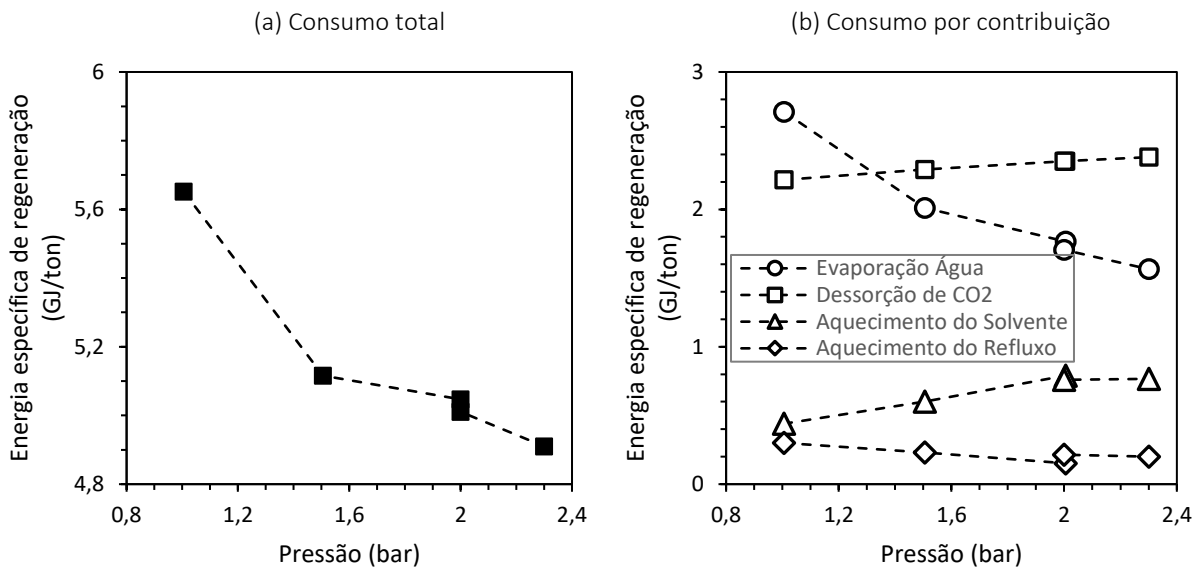
simplesmente como o processo inverso da absorção e mais variáveis devem ser consideradas. Dugas e Rochelle (2009) determinaram a velocidade de dessorção de CO₂ na mistura MEA/PZ com temperaturas de 40 °C e 60 °C. Observaram que a velocidade de dessorção na solução de PZ é 2 a 3 vezes maior em relação a MEA.

Jackson et al. (2009) estudaram a reação de carbonatação das aminas MEA, MDEA e AMP utilizando a técnica FTIR. Richner e Puxty (2012) monitoraram e modelaram o processo de reação das aminas MEA, MDEA e AMP com CO₂ utilizando a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Destacaram a falta do conhecimento das concentrações das espécies e comportamento termodinâmico em solução para o entendimento do processo de dessorção. Além da dificuldade em atribuir com precisão todas as bandas de absorção, devido à complexidade dos espectros infravermelhos e as várias faixas próximas umas das outras, muito amplas, e/ou fortemente sobrepostas.

Tunnat et al. (2014) estudaram e modelaram o processo de dessorção de CO₂ em água em reator de parede molhada e compararam os resultados com outros trabalhos da literatura. Brigman et al. (2014) monitoraram as concentrações de CO₂ em fase gasosa por um analisador FTIR. Eles descobriram que a adição de um antiespumante aumentava as temperaturas dos estágios da coluna regeneradora, enquanto na coluna de absorção o perfil de temperatura permanecia constante.

Notz et al. (2012) realizaram ensaios contínuos de captura de CO₂ utilizando uma coluna com recheio estruturado em escala piloto (6,7 m de altura e 12,5 cm de diâmetro). Eles medem a temperatura e concentração de CO₂ em posições diferentes da coluna. Avaliaram os efeitos da vazão de solvente, a pressão de dessorção, composição e temperatura do solvente, em relação à dessorção, e avaliam a pressão parcial de CO₂ e temperatura do gás, em relação à absorção. A Figura 3a mostra a energia específica necessária para a regeneração do solvente e a influência da pressão, enquanto na Figura 3b são discriminadas as contribuições para o consumo total de energia. Como pode ser visto, o aumento da pressão reduz a energia necessária para regenerar o solvente, sendo a dessorção do CO₂ e a evaporação de água as principais causas do consumo de energia, cerca de 80 % do total.

Figura 3 – Energia específica de regeneração e suas contribuições



Fonte: Notz et al. (2012) , modificado pelo autor (2022).

Rodriguez-Flores (2015) estudou o processo de dessorção de CO₂ em solução aquosa de MDEA e PZ em um sistema semi-batelada. A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para quantificar as aminas e os carbamatos formados. Estudou-se o efeito da temperatura de 80 °C a 95 °C para operação à pressão atmosférica, verificando-se o aumento na taxa de dessorção de CO₂ com a temperatura. A concentração de carbamato de PZ diminuía o coeficiente global de transporte de massa, que aumentava ligeiramente com a vazão do gás.

Zanone et al. (2021) estudaram a dessorção de CO₂ em uma mistura aquosa carbonatada de AMP (0 % a 40 %) e PZ (0 % a 15 %) em uma coluna de parede molhada com promotor de película nas temperaturas de 50 °C a 70 °C. O processo foi monitorado de forma on-line por espectroscopia de infravermelho integrada com modelos PLS1, o que permitiu a quantificação das aminas livres, espécies carbonatadas e CO₂ total absorvido em todas as suas formas químicas. A dessorção foi realizada à pressão atmosférica em diferentes temperaturas e diferentes composições iniciais das aminas. O coeficiente de transferência de massa líquida diminuiu com maiores cargas de CO₂ e não teve influência significativa da temperatura, os maiores valores foram medidos para as misturas com maior concentração de PZ.

Zhao et al. (2017) investigaram o desempenho da dessorção de CO₂ por KHCO₃ catalisada por TiO₂ e Al₂O₃ usando o método da teoria da densidade funcional (DFT) para determinar o mecanismo catalítico de reação e verificaram a redução da energia de ativação. Zhang et al.

(2018) investigaram quatro catalisadores bifuncionais de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ (Al-ZSM) para a regeneração de MEA com carga inicial de 0,5 mol CO_2 /mol amina de 65 °C a 96 °C. Mostraram que o calor de reação diminuiu em 23 % a 34 % e a dessorção aumentou em 2 a 3 vezes. Bairq et al. (2019) analisaram os catalisadores de $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ e encontraram que o calor reduziu em 36,5 % e a taxa de dessorção aumentou em 35,1 %. Gao et al. (2020) estudaram os catalisadores $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ (SZS) e verificaram que o SZS é melhor que os catalisadores individuais com a redução de 20 % a 27 % o consumo de energia. Akachuku et al. (2019) estudaram a cinética da dessorção de CO_2 por MEA (5M) e MEA/MDEA (7M) com *loadings* de 0,3 a 0,5 em catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e H-ZSM-5 em uma coluna de bancada a 75 °C e 95 °C. A conversão catalítica aumentou em 55 % a 85 %. Bhatti et al. (2020) avaliaram o catalisador HZSM-5 na dessorção de CO_2 em MEA (5M) de 40 °C a 82 °C. Os catalisadores aumentaram a taxa de dessorção em 350 % a 580 % em temperaturas inferiores a 85 °C durante a etapa inicial da dessorção, a quantidade total de CO_2 dessorvido aumentou em até 60 % e minimizaram o custo térmico em 24 % a 37 %. Tan et al. (2020) estudaram o uso de um polímero orgânico microporoso flexível (MOP), BOP-1, na adsorção de CO_2 em biogás. Mostraram uma seletividade de CO_2/CH_4 de 568.

Estudos de dessorção com a utilização de ultrassom têm sido desenvolvidos na última década. Gantert et al. (2012) verificaram que o CO_2 pode ser desgaseificado de soluções de amina utilizando ultrassom entre 60 °C e 80 °C a pressão ambiente, e que não há diferença significativa entre a dessorção entre 37,5 kHz e 25 kHz. Tanaka et al. (2014) investigaram o uso de ultrassom para remover CO_2 de soluções aquosas de monoetanolamina (MEA) em um banho de ultrassom com frequência de 28 kHz a 25 °C. Ying et al. (2014) descobriram que a baixas temperaturas a energia do ultrassom funciona como aquecimento da solução e não contribui para a remoção de CO_2 , pois em baixas temperaturas o carbamato ainda não se decompôs. Ying et al. (2018) avaliaram o efeito de seis variáveis – pressão, vazão de líquido, carga de CO_2 (*loading*), intensidade, frequência e tempo do ultrassom – para a taxa de dessorção de CO_2 e o consumo de energia. Ying et al. (2019) intensificaram a taxa de dessorção aplicando ultrassom, avaliaram diferentes frequências e posições da sonda de ultrassom na coluna dessorvedora. O melhor resultado foi encontrado com a aplicação do ultrassom no refeedor da coluna ligado por 1 s e desligado por 2 s, reduzindo o consumo de energia em 14 % e removendo 300 % mais CO_2 do solvente.

2.2.2 CAPTURA DE CO₂ EM COLUNAS DE PRATO

Poucos trabalhos utilizando colunas de pratos em estudos de captura de CO₂ foram reportados na literatura, e destes apenas um estudo de dessorção foi encontrado.

Jaber et al. (2011) analisaram a remoção de CO₂ de uma corrente gasosa em uma coluna de prato único perfurado utilizando MEA. Eles identificaram uma melhor eficiência ao aumentar o tempo de contato entre o CO₂ e o absorvente.

Pineda et al. (2012) estudaram a absorção de CO₂ em coluna de pratos perfurados utilizando uma suspensão de nanopartículas de Al₂SO₃ e SiO₂ em metanol. A coluna é de escala laboratorial com diâmetro de 3 cm e 12 pratos espaçados de 5 cm.

Salem e Reyhani (2015) simularam uma coluna de pratos valvulados utilizando MEA como solvente no Aspen Plus v8.4 (e-NRTL-RK) validando os resultados com os dados de uma coluna industrial. A coluna possuía 25 pratos valvulados distanciados de 61 cm com diâmetro de 3,05 m e altura total de 19,6 m. Eles chegaram à conclusão de que o uso de recheios aumentava a capacidade de absorção, principalmente em baixas pressões (< 3,5 bar). Eles não avaliaram a dessorção.

Borhani et al. (2015) estudaram a absorção de CO₂ utilizando uma solução de carbonato de potássio promovido por DEA em uma coluna de pratos e compararam com simulações no Aspen Plus V7.2 (e-NRTL-SRK). Eles avaliaram uma coluna com 4 m de diâmetro com 13 pratos do tipo Glitsch Ballast (valvulado) e vertedouro de 6 cm e utilizaram eficiências de Murphree¹ de 0,1 até 0,3 nos três últimos estágios da coluna e 0,4 do quarto estágio para cima.

2.2.3 SIMULAÇÃO DA DESSORÇÃO DE CO₂

A simulação do processo de dessorção foi inicialmente discutida por Weiland et al. (1982), onde a modelagem do processo de dessorção foi reconhecida como mais complexa do que a absorção devido à reversibilidade das reações químicas. Portanto, os cálculos termodinâmicos

¹ As eficiências de Murphree implicam que a simulação realizada foi do tipo *Equilibrium* e não *Rate-Based*.

têm forte influência na simulação do processo. Weiland et al. (1982) expressaram os coeficientes globais de transferência de massa ao longo do dessorvedor utilizando um modelo baseado em dados físico-químicos. As concentrações de MEA variaram entre 0,5 kmol/m³ e 5 kmol/m³, com *loading* entre 0,313 e 0,325, apresentando erros de 25 %.

Escobillana et al. (1991) modificou a área de interface e o diâmetro da bolha para ajustar os modelos de simulação aos dados experimentais de dessorção e propôs ajustar o fator de aumento, obtendo uma boa representação da concentração de CO₂ e temperatura ao longo dos pratos perfurados.

A absorção química atingiu o mais alto Nível de Prontidão Tecnológica (TRL9) e, portanto, as simulações mais recentes estudam a dinâmica do processo e a flexibilidade de operação da absorção/dessorção de CO₂. Simuladores de processos têm sido amplamente empregados para o estudo da captura de CO₂ em análises estáticas e dinâmicas, seja utilizando códigos próprios quanto comerciais como Aspen Hysys, Aspen Plus², gPROMs, Aspen Custom Modeler, Tsweet e Protreat (AHN, LUBERTI, *et al.*, 2013; VON-HARBOU, IMLE e HASSE, 2014; BUI, GUNAWAN, *et al.*, 2014). Uma revisão sobre os modelos dinâmicos pode ser encontrada em Bui et al. (2014).

Observa-se que na maioria dos estudos de dessorção, as constantes cinéticas, a área efetiva de absorção ou perda de calor no dessorvedor são ajustadas para que os resultados das simulações tenham maior adesão aos dados experimentais (ROCHELLE, 2009; SAIMPERT, PUXTY, *et al.*, 2013). Geralmente os dados são ajustados usando poucos ensaios experimentais de uma mesma planta piloto, são posteriormente realizadas simulações usando o modelo ajustado e, em seguida, são realizadas simulações de plantas industriais (JILVERO, NORMANN, *et al.*, 2011). Contudo, este modelo ajustado pode apresentar grandes desvios quando utilizado para simular dados de outras plantas piloto (LUO, KNUDSEN, *et al.*, 2009). Muitos trabalhos mostram que as previsões do modelo são fortemente influenciadas pelo modelo de equilíbrio, coeficientes de transferência de massa e os parâmetros cinéticos (AMIRKHOSROW e LAY, 2020). Sendo então necessário usar dados de várias plantas pilotos, em diferentes condições

² Software mais utilizado.

de operação antes de usar o modelo para o projeto do processo ou otimização (RAZI, SVENDSEN e BOLLAND, 2013; VON-HARBOU, IMLE e HASSE, 2014; LIU, GAO, *et al.*, 2015).

Zhang e Chen (2013) validaram seu modelo Aspen Plus ajustando parâmetros termodinâmicos, cinéticos e de transporte de massa a partir de dados de carga térmica do refeedor e perfis de temperatura e concentração de CO₂ de uma planta piloto sob 19 condições de operação. O modelo apresentou boa concordância com os dados experimentais, com alguns desvios para altas cargas de operação do refeedor e ligeira subestimativa na concentração de CO₂. Lim et al. (2013) usaram o Aspen Plus e obtiveram uma boa representação do *loading* e temperatura para uma planta piloto, mas a energia de regeneração foi superestimada. Li et al. (2015) usaram o Aspen Plus e ajustaram a seção de lavagem com água e obtiveram menores erros na previsão de temperatura e *loading* do que o modelo base. Von Harbou et al. (2014) simularam duas plantas piloto com dimensões da coluna e recheios diferentes no Aspen Plus v7.3 ajustando as correlações de transferência de massa e solubilidade de CO₂ e encontraram a carga térmica do refeedor e os *loadings* com desvios inferiores a 5 %. Øi e Kvam (2014) usaram o Aspen Hysys e compararam com Aspen Plus, utilizando o mesmo modelo e-NRTL. Eles validaram uma redução no consumo de energia a partir de mudanças na configuração do processo de absorção, e as temperaturas apresentaram concordância com os dados experimentais. Huser et al. (2017) e Posch e Haider (2017) usaram o Aspen Custom Modeller e o modelo e-NRTL para a validação dos dados, apenas do absorvedor, da planta piloto de Notz et al. (2012). Akram et al. (2016) usaram o Aspen Hysys e encontraram boa concordância da temperatura no refeedor, enquanto a carga térmica foi subestimada. Chinen et al. (2016) estudaram a resposta dinâmica do sistema e obtiveram desvios da temperatura no meio da coluna e pequenas variações de *loading* utilizando o Aspen Plus Dynamics.

Enaasen et al. (2014) realizaram uma simulação dinâmica usando o K-Spice, com MultiFlash (InfoChem) e a termodinâmica da CO2SIM. Os resultados dinâmicos apresentaram boa concordância com os dados experimentais, no entanto, os resultados de estado estacionário apresentaram grandes desvios e o *loading* apresentou uma previsão excessiva. Garðarsdóttir et al. (2015) usaram os softwares Dymola, Modelica e Optimica, mas não validaram o modelo com dados experimentais. Pinto et al. (2016) usaram o *Procede Process Simulator* (PPS) e discutiram o desempenho de seu modelo de simulação comparado ao *loading*, temperatura e

CO₂ capturado sem incluir a dessorção. Além disso, compararam os coeficientes de transferência de massa experimental com o simulado.

Nagy e Mizsey (2015) utilizaram códigos próprios para simular dois ensaios experimentais da absorção dos gases de combustão de carvão e gás natural com alto, e com baixo, teor de CO₂. A carga térmica do refeedor foi subestimada nas condições de alto consumo energético. Enquanto, a temperatura e o *loading* no dessorvedor foi superestimada. Segundo os autores, o principal motivo é o desvio da entalpia de absorção utilizada do banco de dados da Aspen. Saimpert et al. (2013) representaram o dessorvedor com um modelo Matlab próprio, validando-o com dados de duas plantas pilotos diferentes. No entanto, o modelo não era flexível o suficiente para representar as duas plantas piloto com precisão semelhante. Uma das plantas piloto apresentou subestimação da vazão com desvio de 32 % e sobrestimativa da temperatura em até 5 °C. Enquanto a segunda planta piloto apresentou apenas pequenos desvios na temperatura e quantidade de CO₂ dessorvido.

Brand (2013) usou gProms sem ajustar nenhum parâmetro do modelo e conseguiu representar a temperatura e o *loading* com sobrestimava das temperaturas e *loading* no topo e fundo do dessorvedor. Mac Dowell et al. (2013) e Mac Dowell e Shah (2014; 2015), combinaram o gProms com o método superTRAPP para prever a viscosidade e condutividade térmica, enquanto o SAFT-VK foi usada para os parâmetros restantes. Mac Dowell et al. (2013) validaram o modelo utilizando apenas dois ensaios. Mac Dowell e Shah (2014; 2015) predisseram o funcionamento ótimo teórico e integração do sistema de captura de CO₂ considerando o dessorvedor como uma coluna adiabática. Ahn et al. (2013) usaram gProms para encontrar a configuração ideal para a minimização da carga térmica no refeedor.

Luo et al. (2009) simulou quatro plantas pilotos usando Aspen Plus v2006.5 e comparou com outros três softwares comerciais e dois códigos internos. Não houve diferenças significativas entre os resultados dos diferentes softwares. A carga térmica do refeedor foi usado como parâmetro de saída enquanto os *loadings* da alimentação e saída foram parâmetros de entrada no modelo. A carga térmica prevista foi sobrestimada em comparação aos dados experimentais, indicando que a simulação previa maior necessidade energética para atingir as baixas concentrações de *loading*. Também houve uma superestimativa da temperatura ao

longo do dessorvedor, indicando que a cinética da reação reversível para a regeneração do solvente apresentava desvios em relação à realidade.

Garcia et al. (2017) validam o modelo de dessorção do Aspen Plus comparando dados de diversos ensaios experimentais da literatura e encontram um desvio absoluto relativo médio (AARD) de 9,2 % na quantidade de CO₂ dessorvido e 3,3 % na temperatura do refeedor. Todos os dados utilizados na validação foram referentes a colunas de recheio de altura (2,5 m a 4 m) e diâmetro (10 cm a 15 cm) semelhantes. Amirkhosrow e Lay (2020) avaliaram diferentes modelos e correlações de transferência de massa, dados cinéticos, modelos de discretização da fase líquida e vapor e comparam os resultados com as simulações de Garcia et al. (2017), apresentando melhorias no modelo do Aspen Plus.

2.3 REAÇÃO AMINA/CO₂ AQUOSA

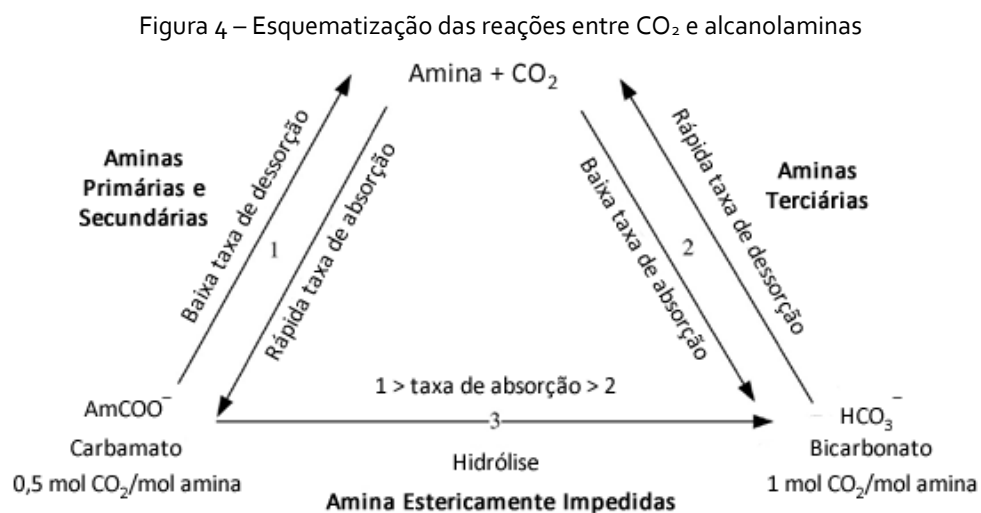
O mecanismo de reação entre gás carbônico e soluções aquosas de alcanolaminas é complexo e, embora estudado há décadas, ainda apresenta controvérsias quanto aos seus detalhes (ASTARITA, SAVAGE e BISIO, 1983; KIERZKOWSKA-PAWLAK, 2007; KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010; KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2011; SHERMAN e ROCHELLE, 2017).

O CO₂ é um ácido de Lewis que sofre hidratação quando dissolvido em água, levando à formação de ácido carbônico, como mostra a reação (1). No entanto, a quantidade de CO₂ que sofre hidratação é muito menor quando comparada àquela dissolvida fisicamente em água. O ácido carbônico ioniza em meio aquoso, formando íons bicarbonato (HCO₃⁻) e carbonato (CO₃²⁻), conforme as reações (2) e (3). A distribuição das espécies HCO₃⁻ e CO₃²⁻ é dependente do pH do meio reacional, sendo que a formação de íons carbonato ocorre apenas em soluções fortemente alcalinas (pH > 9) (ASTARITA, SAVAGE e BISIO, 1983).



Na Figura 4 mostra-se um esquema das rotas de reação para os diferentes categorias de aminas (NWAHOA, SAIWAN, *et al.*, 2016b). O caminho de reação 1 representa as aminas primárias e

secundárias que conduzem à formação de carbamatos estáveis quando reagem com CO_2 . Esta rota limita a capacidade teórica de absorção de CO_2 a $0,5 \text{ mol CO}_2/\text{mol amina}$ (SARTORI e SAVAGE, 1983). A formação de carbamatos é caracterizada por uma taxa de absorção rápida e lenta dessorção. A via de reação 2 representa as aminas terciárias, que não reagem diretamente com o CO_2 , pois não possuem próton livre no átomo de nitrogênio, em vez disso, aumentam a concentração do íon hidroxila no meio que, por sua vez, reage com CO_2 para gerar o bicarbonato. Isto aumenta a absorção para $1 \text{ mol CO}_2/\text{mol amina}$. A sua taxa de absorção é muito lenta e a taxa de dessorção é rápida. O último caminho de reação (3) é representativo das aminas estericamente impedidas, no qual as aminas reagem com o CO_2 formando um carbamato instável que rapidamente se hidrata formando bicarbonato (SARTORI e SAVAGE, 1983; SHERMAN e ROCHELLE, 2017). Chakraborty et al. (1985) mostrou que esta instabilidade dos carbamatos dessas aminas é causada por efeitos eletrônicos das substituições do grupo metil no átomo de carbono, e não impedimento estérico, sugerindo que o nome desta classe de aminas é incorreto. Isto aumenta a sua capacidade de absorção para $1 \text{ mol CO}_2/\text{mol de amina}$. A vantagem dessas aminas é ter uma taxa de dessorção semelhante à das aminas terciárias, devido à formação de bicarbonato, mas com uma taxa de absorção mais rápida, apesar de não tão rápida quanto às aminas primárias ou secundárias (KIERZKOWSKA-PAWLAK e CHACUK, 2010; NWAOHA, SAIWAN, *et al.*, 2016b; SARTORI e SAVAGE, 1983).



Fonte: Nwaoha et al. (2016b), modificado por Zanone (2018).

A reação de CO_2 com soluções aquosas de aminas pode ser descrita pelo mecanismo de *zwitterion* (íon dipolar) (BOSCH, VERSTEEG e VAN SWAAIJ, 1990; CAPLOW, 1968; DANCKWERTS, 1979; RICHNER e PUXTY, 2012; XU, WANG, *et al.*, 1996). De acordo com Caplow

(1968) e Danckwerts (1979), o mecanismo consiste em dois passos: no primeiro passo, reação (4), o CO_2 reage com a amina para formar um intermediário, o *zwitterion*. No segundo passo, reação (5), o *zwitterion* é desprotonado pelas bases presentes na solução, que podem ser o íon hidroxila, a própria amina ou água (BOSCH, VERSTEEG e VAN SWAAIJ, 1990).



A reação entre MEA e CO_2 também segue o mesmo mecanismo do *zwitterion*. Primeiramente a amina reage com CO_2 formando o componente intermediário, segundo a reação (6). Na segunda etapa, o *zwitterion* é desprotonado por uma base, que poderia ser a própria MEA, um íon hidroxila ou água, conforme a reação (7) (CAPLOW, 1968; DANCKWERTS, 1979; RODRIGUEZ-FLORES, 2015).



3 DESSORÇÃO EM COLUNA DE PRATOS

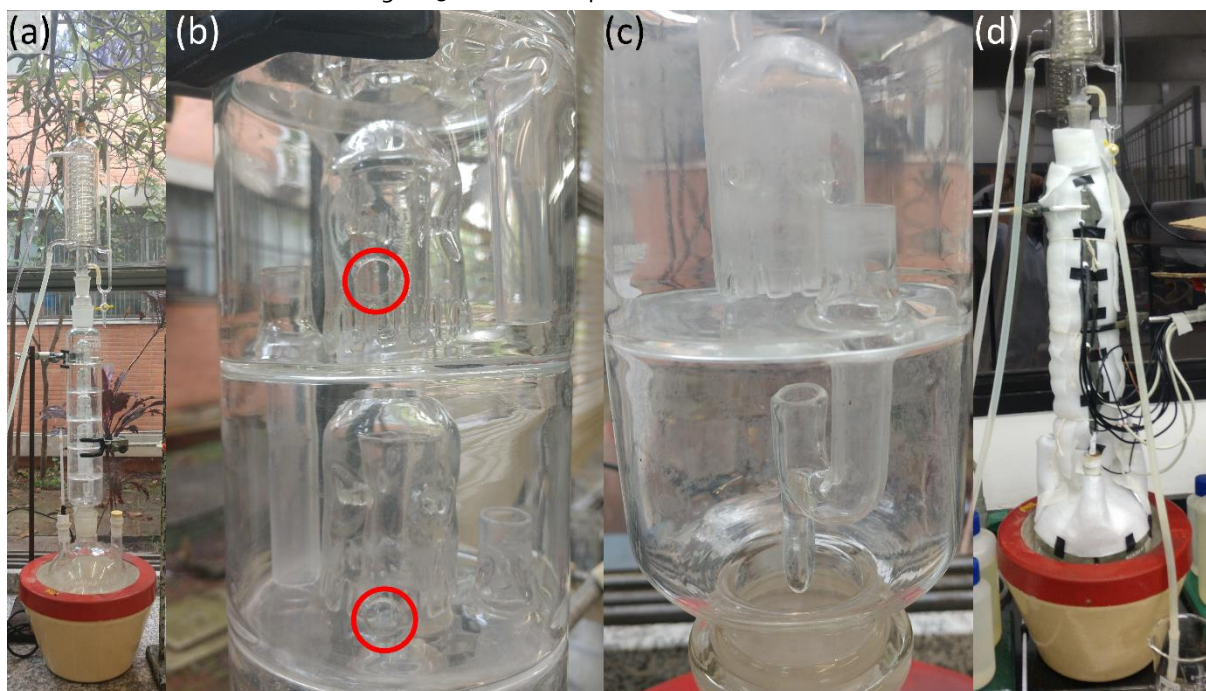
Nesta seção serão apresentadas a descrição da unidade experimental (seção 3.1), a metodologia para preparo das amostras utilizadas (seção 3.2) e a caracterização da concentração das espécies químicas presentes na fase líquida (seção 3.3). A seção 3.4 termina a metodologia mostrando ensaios testes para calibração dos sensores de temperatura. As seções seguintes apresentam os resultados dos ensaios de dessorção de uma solução carbonatada de MEA em semi-batelada (seção 3.5) e estado estacionário (seção 3.6). O Apêndice B mostra um ensaio qualitativo em que se comparam técnicas de intensificação do processo de dessorção (agitação, dessorção heterogênea e ultrassom).

3.1 COLUNA DE PRATOS

A Figura 5a mostra a coluna de vidro de 8 cm de diâmetro e 5 pratos espaçados em 6 cm, utilizada nos experimentos. Cada prato (Figura 5b) possui um único borbulhador (*bubble cap*) e vertedouro com 2 cm. Cada prato contém um furo, como indicado em vermelho (Figura 5b) em que amostras podem ser retiradas e termopares podem ser inseridos para registro das temperaturas. Sensores de temperatura DS18B20 foram submersos no líquido do prato inseridos nos orifícios de cada prato e outros sensores foram colados com pasta térmica na parede do lado externo da coluna na direção do vertedouro. No balão de fundo (refervedor), há um sensor submerso medindo a temperatura do líquido e um sensor medindo a temperatura do vapor. Além de um sensor medindo a temperatura do vapor que chega ao topo da coluna (condensador). Uma dupla camada de espuma de polietileno foi utilizada para revestir toda a coluna (Figura 5d). A primeira camada de espuma continha fita reflexiva de alumínio.

Uma janela de cerca de 2 cm na parte frontal da coluna, onde se localizam os furos dos pratos, não foi isolada com a espuma, assim ainda é possível verificar se há inundação da coluna e a molhabilidade dos sensores. A leitura da temperatura foi realizada utilizando um Arduino Uno e o registro por um algoritmo em Python executado em um computador dedicado.

Figura 5 – Coluna de pratos sem revestimento



Fonte: O autor (2022).

(a) Coluna com condensador no topo e manta de aquecimento no fundo; (b) Detalhe dos pratos; (c) Detalhe do último *downcomer*; (d) coluna após revestimento com espuma de polietileno.

3.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES CARBONATADAS

As amostras dos solventes foram preparadas gravimetricamente utilizando balança analítica da Shimadzu do Brasil Comércio Ltda., modelo AY220, com pesagem máxima de 220 g e desvio de 0,1 mg. A concentração da solução foi determinada por titulação, como será explicado na próxima seção (3.3). Os reagentes utilizados foram: monoetanolamina (MEA) da Garden Química Indústria e Comércio Ltda. (> 98 %), e dióxido de carbono (CO₂) da Air Liquide Brasil (> 99 %).

As soluções carbonatadas foram preparadas por meio do borbulhamento de CO₂ na solução da amina preparada previamente. O esquema da carbonatação é mostrado na Figura 6, em que o CO₂ era borbulhado através de uma rocha de aquário tipo *Air Stone* (pedra mineral porosa), dentro de um béquer coberto por plástico filme. O controle da reação foi feito a partir da temperatura do béquer, o tamanho das bolhas e pelo plástico filme. O fim da reação era evidenciado pelo resfriamento do sistema, bolhas grandes que não reduziam de tamanho e o estofamento do plástico pelo aumento de pressão.

Figura 6 – Esquema para preparo das amostras carbonatadas



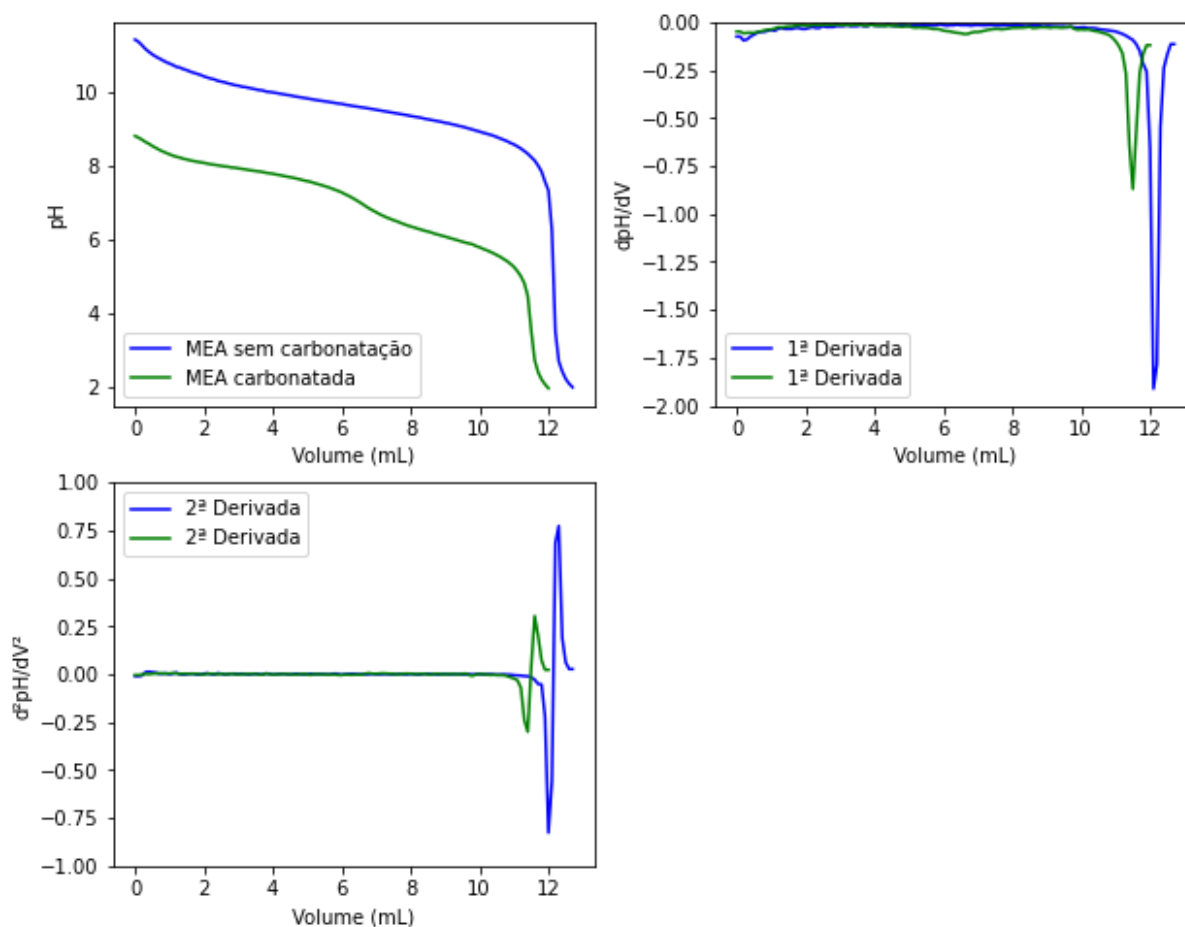
Fonte: O autor (2022).

(a) Béquero de vidro com solução de MEA sendo borbulhada a partir de pedra porosa; (b) Balde com solução de MEA saturada em CO_2 , foto evidencia o estufamento do plástico filme.

3.3 ESPECIAÇÃO DA FASE LÍQUIDA

A determinação da quantidade de CO_2 absorvido e da amina em fase líquida foi realizada por meio da titulação potenciométrica, em duplicata, com ácido clorídrico 0,5 M utilizando tituladora automática TitroLine easy da Schott Instruments. Conforme técnica já estabelecida (TAVARES, 2015; RODRIGUEZ-FLORES, 2011; ZANONE, 2018).

Os volumes de ácido utilizados para determinação dos pontos de viragens foram encontrados pelos pontos de inflexão da curva de pH em função do volume titulado. A Figura 7 mostra uma resposta padrão de uma solução de MEA sem a presença de CO_2 e uma curva padrão da solução carbonatada. O ponto de inflexão foi determinado pela segunda derivada nula, ou caso não fosse possível encontrá-la desta maneira, era definido pelo mínimo valor da primeira derivada. A Figura 7 exemplifica um caso em que não é possível determinar a primeira viragem a partir da segunda derivada, visto que a curvatura da função é suave, sendo identificado um mínimo local aos 7 mL na análise da primeira derivada.

Figura 7 – Curva potenciométrica das soluções aquosas de MEA sem e com CO₂

Fonte: O autor (2022).

Não foi possível encontrar na literatura o significado do primeiro ponto de inflexão que ocorria em todas as amostras logo no início da titulação (volume inferior a 1 mL), portanto, este ponto foi descartado. Uma possibilidade seria a presença de algum aditivo da MEA comercial. A próxima viragem ocorria entre os volumes de 4 mL a 12 mL, dependendo da quantidade de CO₂ presente na solução. Nesta primeira etapa, são neutralizados tanto a amina livre, quanto metade do carbamato de MEA. Este ponto foi chamado primeira viragem e o volume gasto de ácido de V_1 . O segundo e último ponto de viragem, no qual todo o CO₂ absorvido é liberado da solução, foi chamado segunda viragem e o volume de ácido gasto desde a primeira viragem até a segunda viragem de V_2 . Portanto, as quantidades molares contabilizadas como totais, de CO₂ total e MEA total, foram calculados pelas equações (8) e (9).

$$\text{mols}_{\text{CO}_2} = 2 \cdot 0,5 \cdot V_2 \quad (8)$$

$$\text{mols}_{\text{MEA}} = 0,5 \cdot V_1 \quad (9)$$

É importante salientar que essas quantidades representam a quantidade equivalente da substância, independentemente da sua forma química. Ou seja, o CO₂ total representa a quantidade de CO₂ presente na solução na forma de CO₂ diluído, íon bicarbonato (HCO₃⁻), íon carbonato (CO₃²⁻) e carbamato de MEA (MEACOO⁻). Já a MEA total representa a quantidade de MEA presente na solução na forma de MEA livre (MEA), MEA protonada (MEA^{H+}) e carbamato de MEA (MEACOO⁻).

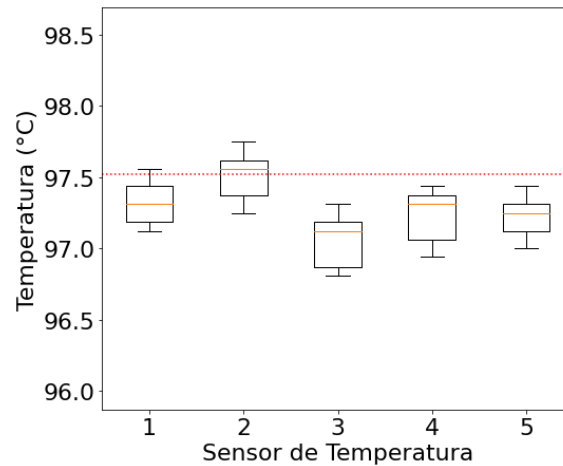
3.4 CALIBRAÇÃO DOS SENSORES

A Figura 8 mostra o diagrama de caixa de 110 medidas da temperatura de cada um dos cinco sensores DS18B20, mergulhados completamente em banho com água em ebulição em triplicata. É possível verificar uma boa reprodução ($\pm 0,20$ °C) e exatidão da temperatura medida. A temperatura teórica de ebulição da água é de 97,52 °C (na pressão ambiente de 93 kPa) e a temperatura média obtida foi de 97,26 °C. A numeração dos sensores segue a mesma numeração dos pratos, numerados do topo (estágio 1) ao fundo (estágio 5).

Ensaio preliminares para a avaliação da operação da coluna e da aquisição de temperaturas foram realizados em duas situações: ebulição de água destilada, de modo a verificar a precisão e exatidão das medidas em operação da coluna; e pela destilação de uma mistura equivolútrica de água e etanol, para avaliar a sensibilidade dos sensores em discriminar diferentes temperaturas entre os estágios da coluna.

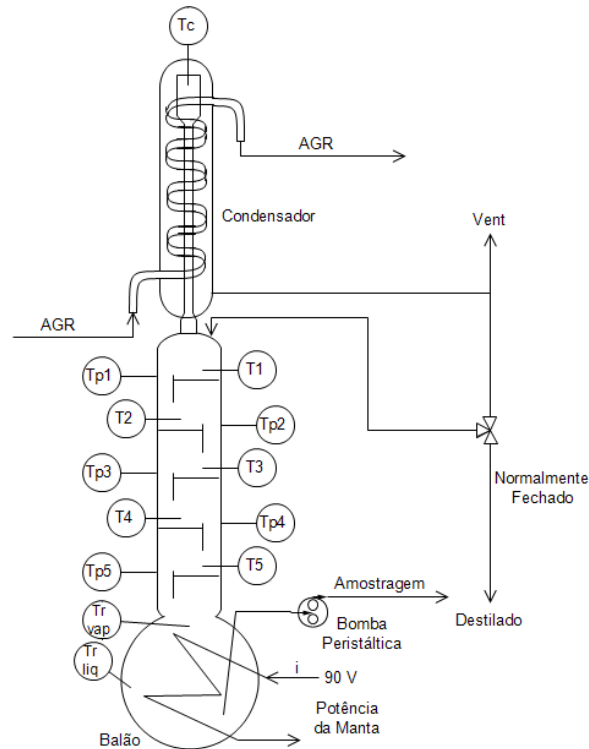
Em todos os ensaios a coluna foi operada com refluxo total. A potência da manta era controlada utilizando um transformador variador de voltagem (Sociedade Técnica Paulista Ltda.), buscou-se manter a tensão sempre constante, variando-se ligeiramente conforme a temperatura do dia e caso ocorressem inundações ou pratos secos na coluna. Para a água pura, que possui uma pressão de vapor alta, utilizou-se a faixa de 90 V a 110 V, a mistura água-etanol de 70 V a 90 V, e MEA de 80 V a 100 V. Um esquema do processo é mostrado na Figura 9. Os vapores eram resfriados com água (AGR) na temperatura ambiente. Os pratos iniciaram-se secos e o refulvedor preenchido com 2,5 L de solução.

Figura 8 – Calibração dos sensores DS18B20 em água fervente



Fonte: O autor (2022).

Figura 9 – Fluxograma da coluna de pratos

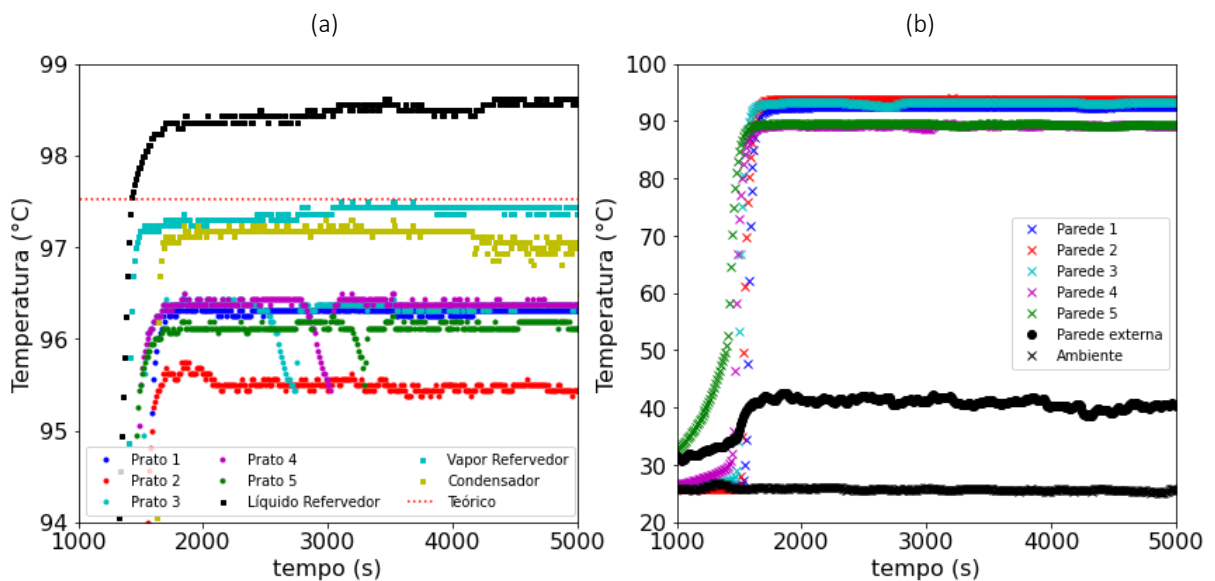


Fonte: O autor (2022).

A Figura 10 mostra os resultados de um ensaio da coluna com ebulição de água. É possível perceber que novamente os sensores têm uma boa reprodutibilidade, contudo, a temperatura medida está em média 1,2 °C abaixo da temperatura dos sensores completamente mergulhados em água em ebulição, com exceção do termopar 2 que está 1,8 °C abaixo. Nota-se que a temperatura do líquido presente no refeedor está acima da temperatura de ebulição normal da água, provavelmente devido à influência da manta de aquecimento transferindo

calor por radiação, ou pela medição da temperatura da parede de vidro, já que o sensor se localizava próximo da parede. Inclusive, pela turbulência gerada pelas bolhas na ebulição, era possível ouvir o sensor bater na parede de vidro. Já o sensor do vapor mede a temperatura muito próxima da temperatura teórica, já que há pouca perda de calor próximo da manta. Enquanto os sensores nos estágios superiores medem uma temperatura inferior à esperada, já que se encontram próximo à parede em contato com o ambiente, e esta região não se encontrava isolada como no restante da coluna, possivelmente perdendo calor para o ambiente externo. Chama a atenção o sensor do segundo estágio, que mesmo trocado por outros sensores, sempre mede uma temperatura inferior aos demais estágios. Esta menor temperatura poderia estar associada a posição do sensor, que fica em menor contato com o líquido devido à alguma irregularidade da geometria do vidro.

Figura 10 – Temperatura da coluna em cada estágio na ebulição de água



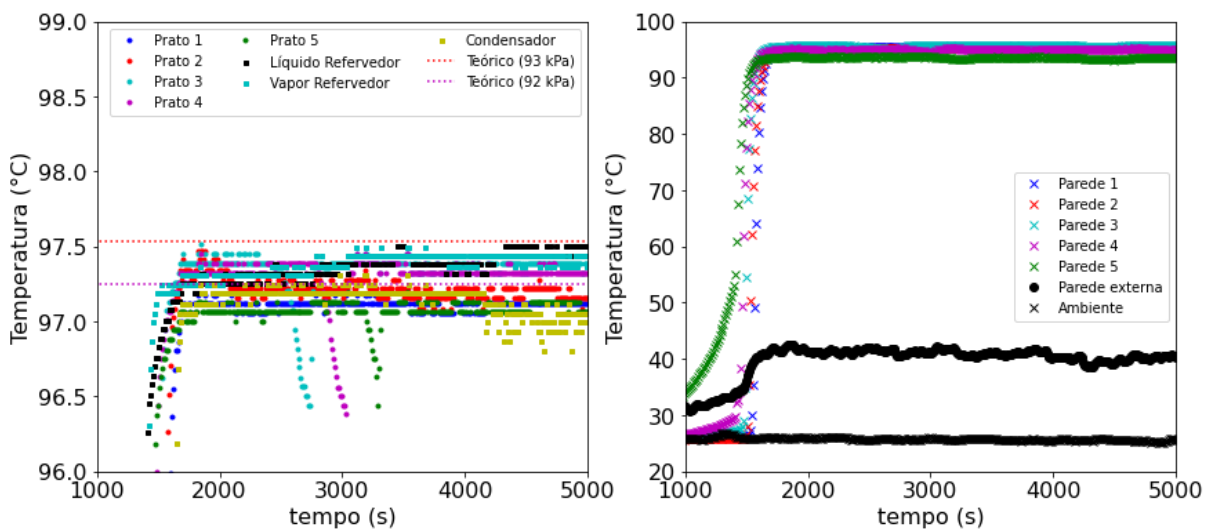
Fonte: O autor (2022).

Também é possível avaliar (Figura 10b) o efeito do isolamento térmico da coluna, em que a temperatura interna da coluna está em torno de 98 °C, a parede externa da coluna em torno de 90 °C e a parede externa do revestimento 42 °C. Outro destaque, é a possibilidade de determinar o tempo de enchimento dos pratos pelo gráfico da temperatura (Figura 10a). Durante a condensação do líquido no prato, o vapor escapa pelo *downcomer*, por isso a temperatura tem uma queda de cerca de 1 °C, devido à ausência de transferência de calor do vapor vindo do estágio inferior durante este intervalo de tempo. Aumentando rapidamente quando o líquido atinge a altura do vertedouro e o *bubble cap* começa a borbulhar. Percebe-se

também o longo período para que a coluna entre em regime *pseudo-permanente*, em torno dos 3500 s (quase 1 h).

A Figura 11 mostra os valores das temperaturas no ensaio de água em ebulição corrigidas após feita a calibração dos sensores. É possível notar que agora todos os pratos, refervedor (líquido e vapor) e condensador apresentam uma mesma temperatura teórica da ebulição de água a 92 kPa. Todos os próximos gráficos já apresentam o valor da temperatura calibrada.

Figura 11 – Temperatura calibrada da coluna em cada estágio na ebulição de água

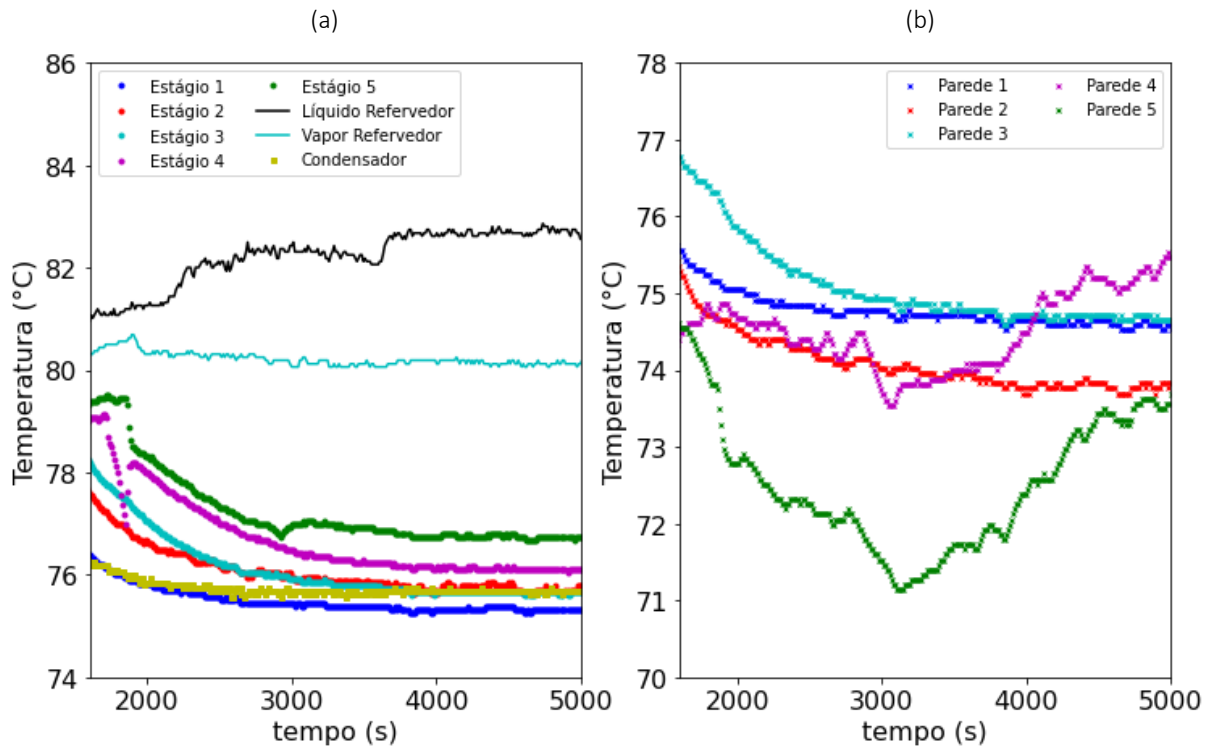


Fonte: O autor (2022).

Na Figura 12 são mostradas as temperaturas durante um ensaio de destilação água/etanol. Neste ensaio é possível notar que os sensores conseguem distinguir as temperaturas entre os pratos, em que os estágios superiores apresentam uma menor temperatura devido a maior concentração de etanol, composto mais volátil. O prato 1 é o estágio mais frio da coluna, inclusive sua temperatura é menor que a temperatura do equilíbrio líquido-vapor, o que provavelmente ocorre devido ao refluxo sub-resfriado que retorna do condensador. As temperaturas dos pratos 2 e 3 e do condensador estão muito similares e se aproximam da temperatura do azeótropo água-etanol.

É possível notar que o refervedor não é bem representado como um estágio de equilíbrio, pois as temperaturas do líquido e do vapor se diferem durante todo o ensaio.

Figura 12 – Temperatura dos estágios da coluna na destilação da mistura água-etanol



Fonte: O autor (2022).

Se a temperatura em cada estágio da coluna em regime quasi-permanente representar a temperatura do líquido saturado, seria possível determinar as composições de equilíbrio do etanol na fase líquida, como mostrado na Figura 13.

Considerando que a coluna opera com refluxo total, é possível ligar as composições de cada um dos pratos, formando um degrau para cada estágio (Método de McCabe-Thiele). A razão entre a altura de cada degrau com a composição de equilíbrio de vapor representa a eficiência de Murphree de cada prato. Como os degraus se encontram fora da curva de equilíbrio, as eficiências estariam acima de 100 %, uma possível má mistura e/ou contato das fases no prato. Além de não ser possível afirmar a hipótese de equilíbrio nos pratos, qualquer erro na medição de temperatura pode alterar consideravelmente a composição de etanol predita, conforme mostrado na Figura 14, visto que a mistura se encontra próximo do azeótropo e mesmo 0,2 °C (erro de medição) pode alterar em até 10 % a composição de etanol.

Figura 13 – Diagrama de composição do equilíbrio líquido-vapor da mistura água-etanol à 92,7 kPa

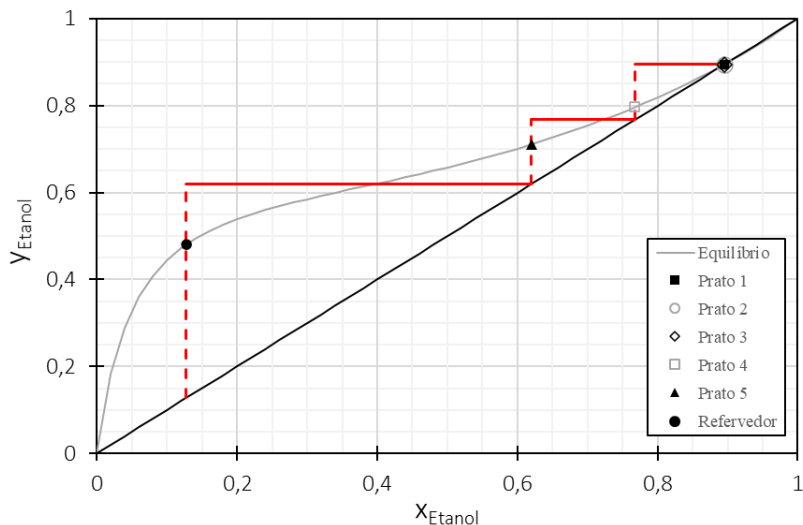
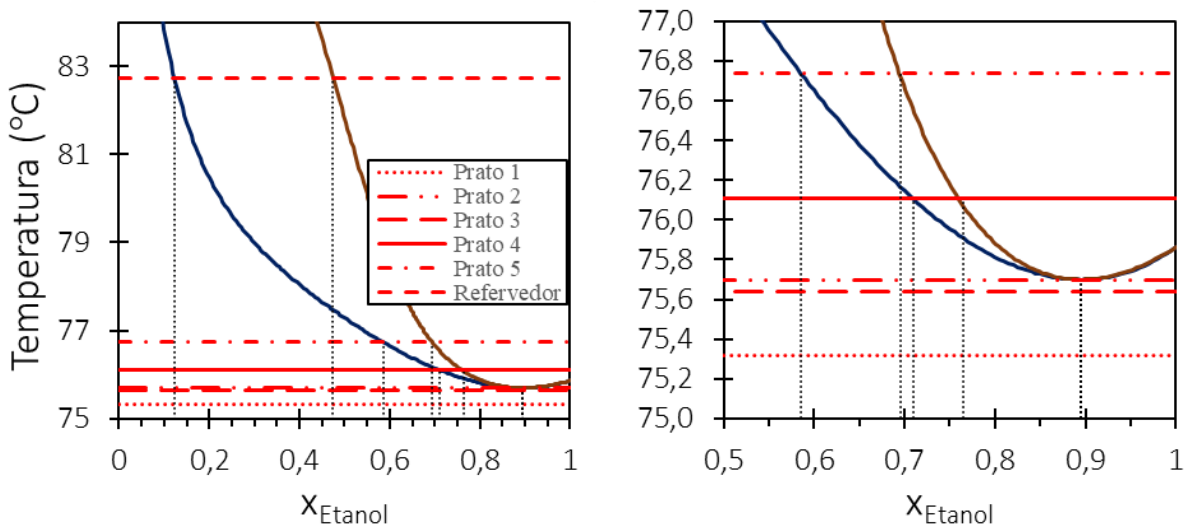


Figura 14 – Diagrama temperatura composição do equilíbrio líquido-vapor da mistura água-etanol à 92,7 kPa



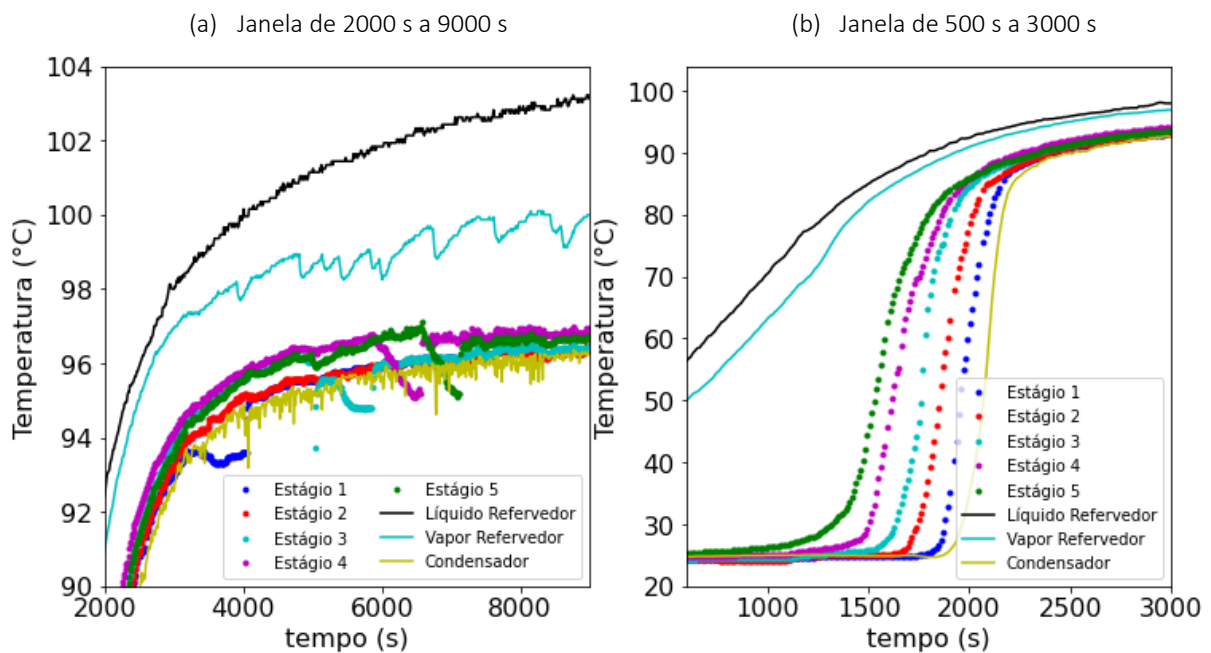
3.5 ENSAIOS DE DESSORÇÃO EM SEMI-BATELADA

Realizou-se um ensaio de dessorção de CO_2 de uma solução aquosa carbonatada de MEA 30 % em massa Figura 15 em regime de semi-batelada. Esta etapa teve como objetivo avaliar tanto a dinâmica do processo de dessorção, como servir como apoio para o desenvolvimento e montagem do sistema para o processo em estado estacionário. O refeedor foi alimentado inicialmente com 2,5 L da solução carbonatada e os pratos secos, sem alimentação ou retirada de massa de condensado ao longo do processo. Como vapor de água e o CO_2 dessorvido saíam pelo *vent*, o processo não ocorreu em batelada. O ensaio foi realizado em triplicata, e em todos

os ensaios foram encontrados perfis muito similares. Os perfis de temperatura de um ensaio de dessorção de CO₂ de uma solução aquosa carbonatada de MEA 30 % em massa é mostrado na Figura 15.

Pela Figura 15b é possível determinar o início da evaporação em torno dos 1 000 s, quando a temperatura do estágio 5 começa a aumentar e o refeedor se encontrava em torno de 70 °C. Visualmente, algumas bolhas se formaram aos 83,5 °C. Aos 94 °C já havia um grande borbulhamento ocorrendo na mangueira de amostragem. Somente aos 98 °C o balão atingiu o máximo borbulhamento, permanecendo assim pelo resto do ensaio. No Apêndice A é mostrado um ensaio para determinação do início da dessorção da solução de MEA carbonatada.

Figura 15 – Perfis de temperatura de cada estágio na dessorção de CO₂ para solução aquosa de MEA 30 %



Fonte: O autor (2022).

A temperatura do refluxo, bem como do destilado, não foi medida. Colocando-se a mão sobre o refluxo, era possível notar que a temperatura estava próxima da corporal, provavelmente o refluxo estava em torno dos 36 °C.

Importante salientar que não foram realizadas amostragens no primeiro ensaio de dessorção, apenas se registraram as temperaturas, enquanto a amostragem foi feita nos outros dois ensaios. Como o perfil de temperaturas é semelhante, e a temperatura *final* em todos os estágios é a mesma, infere-se que as amostragens não afetaram a dinâmica do ensaio. A única

diferença notada, foi que as primeiras bolhas formadas se iniciaram quase 10 °C abaixo devido à presença da mangueira de amostragem. Isto evidencia o efeito da dessorção heterogênea.

Pela Figura 15a é possível notar os tempos de enchimento de cada um dos pratos, evidenciados pela queda de temperatura repentina do respectivo prato. Com exceção do prato 2, que não apresenta esta queda, provavelmente pelo posicionamento do sensor no interior do prato.

Mesmo sem analisar a concentração, é possível observar pela Figura 15 que todos os estágios da coluna tendem a valores muito próximo de temperatura. Isto evidencia que durante a dessorção, as concentrações na fase líquida devem ser similares, provavelmente uma mistura de água e CO₂. Também é possível ver uma distinção entre os pratos 1 a 3 (topo) e 4 e 5 (fundo), em que nestes últimos provavelmente possuem alguma concentração de MEA, decorrente de arrasto.

Comparado aos ensaios com água e mistura água-etanol, a dinâmica do processo de dessorção é muito mais lenta. Como apenas a água e CO₂ saem da solução, e a MEA aumenta a temperatura do equilíbrio, o prato 5 (último estágio) só se preencheu aos 7 000 s, ou seja, quase duas horas para a coluna entrar em regime *pseudo-permanente*.

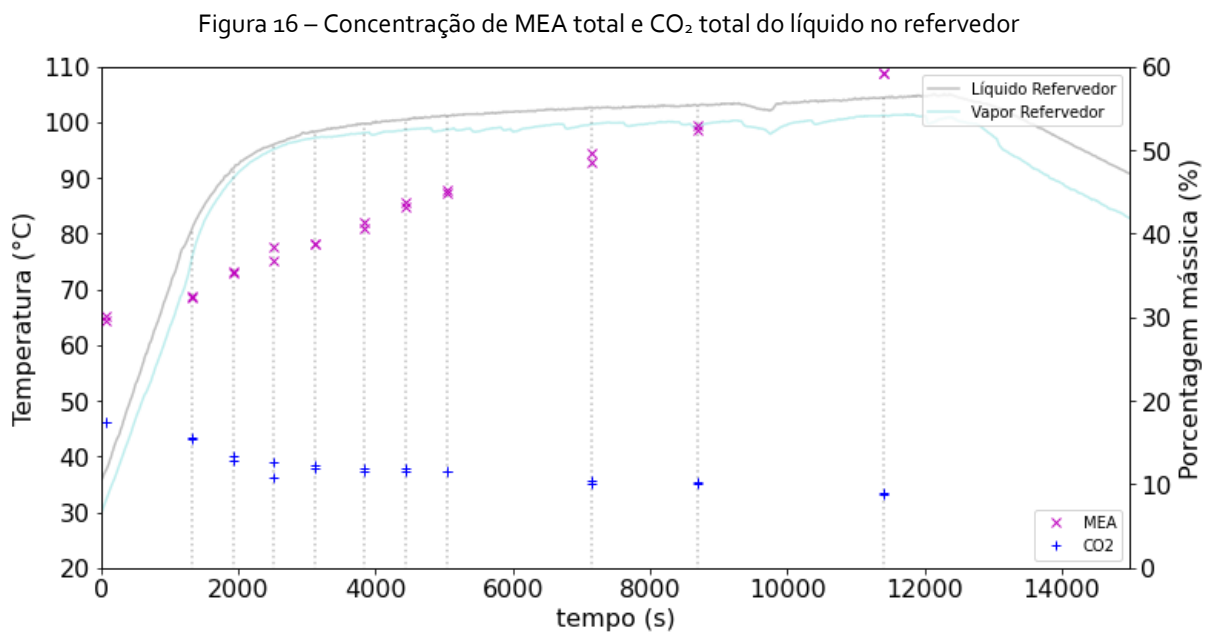
Como mostrado na Figura 9, a amostragem do líquido do refeedor foi realizada por uma bomba peristáltica. A bomba permanecia desligada até o momento da amostragem. O volume de líquido que ficava retido na mangueira de amostragem era de cerca de 10 mL, por isso os primeiros 15 mL retirados do balão eram descartados. O horário da amostragem era registrado antes da retirada das amostras, em seguida era feita a retirada de mais 5 mL de amostra para serem titulados em duplicata.

A Figura 16 mostra as concentrações de MEA total e CO₂ total no refeedor obtidas pela titulação, e como referência é mostrado a temperatura do refeedor, tanto a temperatura medida no líquido quanto a medida no vapor.

É possível notar um crescimento da concentração de MEA devido a dois efeitos, a saída de CO₂ da fase líquida pela dessorção e a evaporação de água. Além disso, esse crescimento é aparentemente linear. Já a concentração de CO₂ diminui e aparenta ter dois momentos. Até os

2 520 s é possível notar uma diminuição linear mais acentuada. Após este tempo, a concentração parece seguir outra tendência linear mais lenta, quase constante.

A concentração de MEA total não apresenta nenhum comportamento de estabilização, o que era esperado, visto que água e CO₂ saem pelo *vent*, e o sistema nunca atingiria um regime permanente. Já o CO₂ total, à medida que está se esgotando na fase líquida, tende a se estabilizar em um patamar de equilíbrio da quantidade de CO₂ com o solvente.



Fonte: O autor (2022).

Como o solvente começa inicialmente saturado em CO₂, há uma maior concentração de bicarbonato que apresenta uma maior velocidade de dessorção do que o carbamato de MEA. Essa maior dessorção inicial caracteriza a dessorção por bolhas, enquanto a segunda etapa, mais lenta, é característico da dessorção difusiva (análoga à absorção).

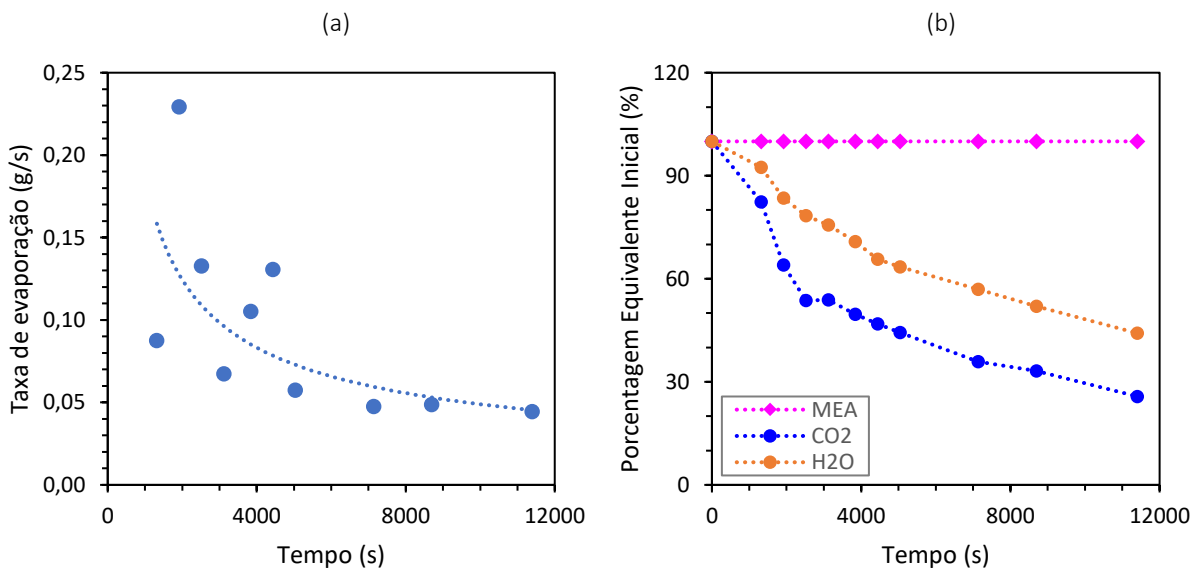
Os valores das concentrações e temperaturas das amostragens são mostrados na Tabela 1. Realizando uma regressão linear nas concentrações de MEA, chegamos a uma taxa de variação média de 5,33 %/h ($R^2 = 0,987$). Enquanto para o CO₂, encontramos uma taxa de variação média de -2,24 %/h ($R^2 = 0,754$). Destaca-se que estas taxas não são rigorosas, pois não consideram a evaporação de água.

Se calcularmos a taxa de variação média em duas partes, como citado anteriormente, tivemos uma taxa de $-8,12 \text{ \%}/\text{h}$ ($R^2 = 0,915$) até os primeiros 2 520 s e uma taxa de $-1,44 \text{ \%}/\text{h}$ ($R^2 = 0,960$) após 2 520 s. É importante notar que o R^2 é bem maior efetuando essa distinção, indicando que realmente há alguma mudança de mecanismo no processo de dessorção. Cabe ressaltar que a taxa de variação média diminuiu em mais de 5 vezes.

Como as concentrações de MEA total são conhecidas e a massa inicial da solução também o era, se considerarmos não haver arraste da amina, então podemos ter uma estimativa da massa do balão em cada instante de tempo analisado. Conhecendo a massa do refulvador e a concentração de CO_2 total, é possível estimar uma taxa de evaporação média de água.

A Figura 17a mostra a taxa de evaporação estimada para o ensaio, é possível perceber uma tendência de maior evaporação no início do processo e, quando as temperaturas atingem um estado *quasi-permanente*, a evaporação torna-se aproximadamente constante. Nota-se também uma grande dispersão na etapa inicial do processo, o que talvez esteja associado a um maior arraste de água devido à maior dessorção, ou arraste e evaporação de MEA.

Figura 17 – Taxa de Evaporação e massas equivalentes ao longo do processo em semi-batelada

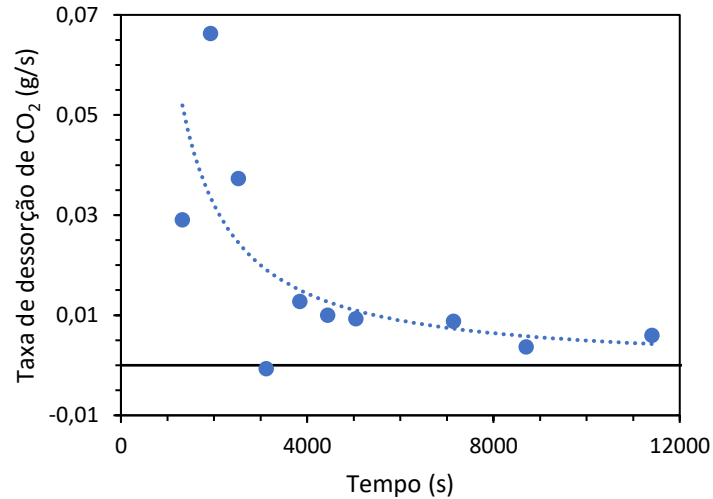


Fonte: O autor (2022).

Já na Figura 17b são mostradas as porcentagens mássicas da MEA total, CO_2 total e água em relação à massa total inicial do ensaio. Como hipótese adotada, a massa de MEA não varia, a água apresenta uma queda um pouco mais acentuada no início e uma queda constante após

os 4 000 s. Enquanto para o CO₂, é possível notar uma queda substancial no início do processo e depois uma queda a taxa aparentemente constante, como mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Taxa de dessorção de CO₂ no processo semi-batelada



Fonte: O autor (2022).

É possível notar na Tabela 1 que a concentração de CO₂ no refeedor diminuiu em 5 % nos primeiros 2 500 s, diminuindo a partir daí em torno de 1 % a cada 2 500 s. Já na Tabela 2 é mostrada a concentração em cada um dos estágios da coluna após a realização do ensaio e com os pratos e temperatura mais baixa.

Tabela 1 – Tempo, temperatura e concentrações das amostragens do processo de dessorção de CO₂ em MEA

Tempo (s)	Temperatura Refeedor (°C)		Concentração mássica (%)	
	Líquido	Vapor	MEA	CO ₂
0	35,7	29,7	30,19 / 29,53	17,4 / 17,4
1320	80,6	75,4	32,28 / 32,46	15,4 / 15,6
1920	91,7	90,0	35,45 / 35,35	12,8 / 13,4
2520	96,0	95,2	36,70 / 38,45	12,6 / 10,8
3120	98,4	97,2	38,70 / 38,79	12,0 / 12,2
3840	99,7	98,1	40,66 / 41,29	12,0 / 11,6
4440	100,4	98,6	43,19 / 43,73	12,0 / 11,6
5040	101,1	98,7	44,88 / 45,19	11,6 / 11,6
7140	102,6	99,7	48,57 / 49,72	10,0 / 10,4
8700	103,0	99,3	52,40 / 52,94	10,2 / 10,0
11400	104,4	101,2	59,23 / 59,17	9,0 / 8,7

Fonte: O autor (2022).

Nota-se na Tabela 2 que o prato 1 contém uma quantidade ínfima de CO₂ dissolvido, indicada pelo pH minimamente ácido pela formação de ácido carbônico. Os pratos 2 e 3 também não apresentaram uma concentração significativa de MEA ou CO₂, contudo o pH levemente básico indica que provavelmente existem concentrações de MEA não detectadas na titulação. Os pratos 4 e 5, apresentam uma concentração de MEA próxima a 1 % e 3 %, respectivamente. Provavelmente a presença da amina está associada ao arrasto, dado que a temperatura não era alta o suficiente para a evaporação da amina, principalmente no estágio 4, já que a temperatura do prato 5 estava inferior a 96 °C.

Tabela 2 – Concentrações da solução líquida presente nos estágios da coluna após o ensaio

Estágio	Concentração mássica (%)		pH
	MEA	CO ₂	
Prato 1	0,0 / 0,1	0,2 / 0,0	6,6 / 7,1
Prato 2	0,0 / 0,0	0,0 / 0,0	7,6 / 7,6
Prato 3	0,0 / 0,1	0,0 / 0,2	8,3 / 8,2
Prato 4	0,4 / 0,5	1,0 / 1,3	8,7 / 8,7
Prato 5	1,9 / 2,2	3,5 / 3,7	9,2 / 9,4
Refervedor	59,2 / 59,2	9,0 / 8,7	10,22 / 10,21

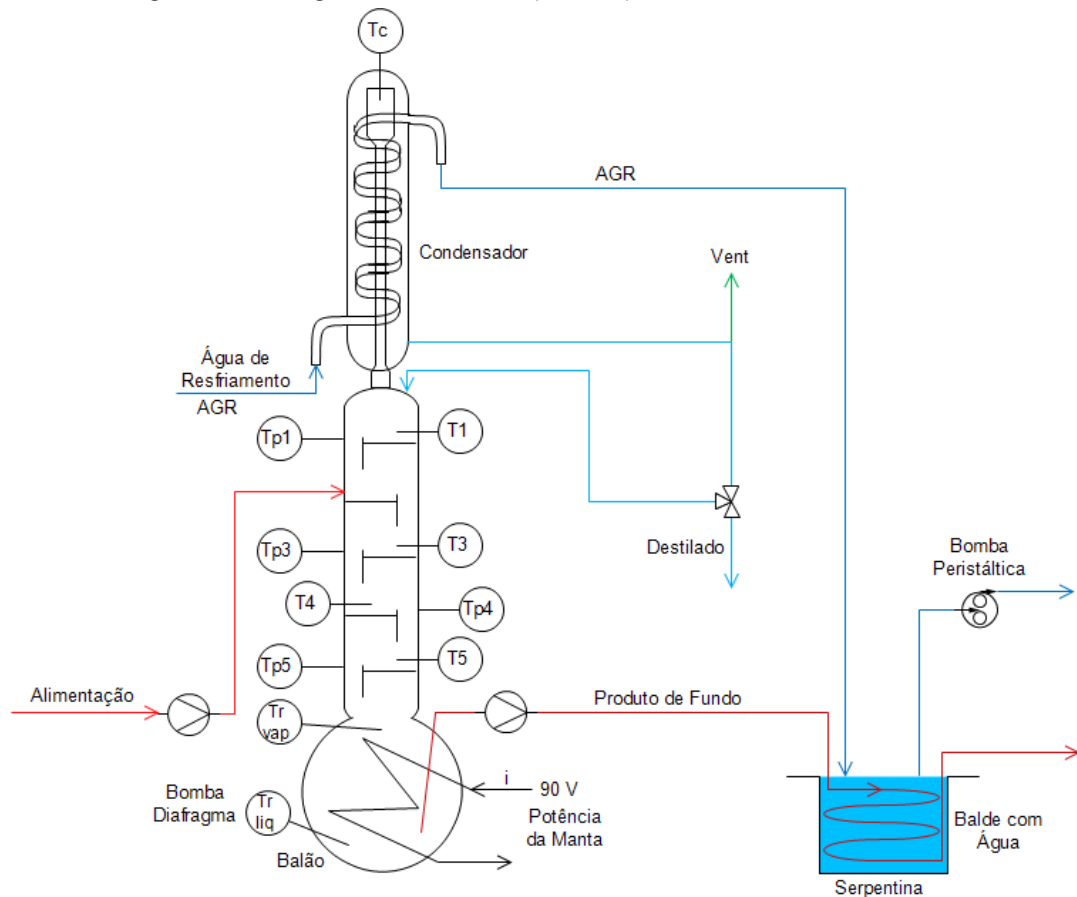
Fonte: O autor (2022).

3.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO EM ESTADO ESTACIONÁRIO

Os ensaios de dessorção em estado estacionário foram realizados no dispositivo experimental conforme mostra a Figura 19. O objetivo seria avaliar como o CO₂ e a MEA se distribuem entre os estágios da coluna e como essas concentrações mudam no tempo até a estabilização. Bem como produzir resultados que permitissem validar e comparar com os resultados do simulador de processos Aspen Plus. Em relação ao ensaio em semi-batelada (Figura 9), as mudanças foram a abertura da válvula de saída o para haver alguma vazão de destilado e de refluxo. O sensor de temperatura do prato 2 foi removido para a realização da alimentação neste prato, representando o estágio de alimentação em colunas industriais, onde o estágio mais elevado realiza a lavagem do gás (*scrubber*). A saída é feita pela retirada de líquido do refervedor, resfriado indiretamente em um recipiente contendo a água de resfriamento para não sobreaquecer a bomba de saída. As bombas de alimentação e de saída utilizadas foram do tipo diafragma da ProMinent modelo beta/ 4. A alimentação e saída eram ligadas quando o

condensado começava a se formar, indicando que o vapor aqueceu todos os pratos e chegou ao condensador. Por fim, uma bomba peristáltica descarregava a água do recipiente.

Figura 19 – Fluxograma da coluna de pratos operada em estado estacionário



Fonte: O autor (2022).

Outro diferencial para a realização do processo em estado estacionário foi partir a coluna com os pratos já cheios. Isso diminuiu consideravelmente o tempo para se atingir o estado estacionário. O primeiro prato foi preenchido com água destilada, enquanto os demais pratos e refeedor foram preenchidos com a solução de MEA carbonatada. Esta é a condição que mais se aproxima do estado estacionário, baseado no ensaio semi-batelada e como será visto adiante. O refeedor continha inicialmente 2 L da solução carbonatada.

De modo a definir as vazões de alimentação e retirada, avaliaram-se diferentes opções de bombas disponíveis para a realização da alimentação e saída da coluna. A Tabela 3 mostra as bombas testadas. Duas bombas peristálticas foram construídas pelo autor (cinza e preta), e duas bombas da ProMinent foram avaliadas.

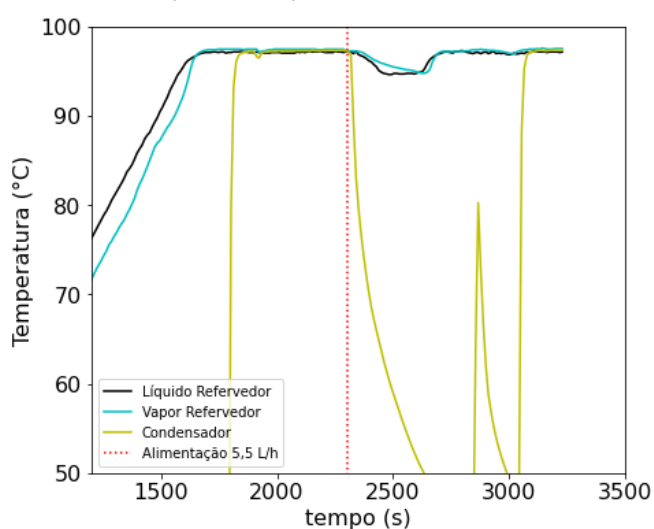
Tabela 3 – Bombas e suas respectivas faixas de vazão

Bomba	Vazão (L/h)	
	Mínima	Máxima
Bomba peristáltica Cinza	3	22,5
Bomba peristáltica Preta	5,5	15,7
Bomba dosadora diafragma motorizada Tipo ALPA0419PP2000A1	6	30
Bomba dosadora ProMinent beta/ 4 Tipo BT4B1000PVT2000UA010000	0,05	1,3

Fonte: O autor (2022).

Realizou-se um ensaio preliminar com a coluna operada utilizando água destilada, com alimentação e retirada no refeedor. Esperou-se a coluna chegar no estado pseudo-estacionário e testaram-se diferentes vazões de alimentação. Como exemplificado na Figura 20, quando a vazão é superior a cerca de 5 L/h, a temperatura do refeedor diminuía a ponto de interromper a ebulição e a temperatura do condensador indicava que o vapor não chegava mais até este estágio, mesmo com a manta na potência máxima de operação. Se a alimentação ocorrer nos pratos, esse efeito será ainda pior, dado que o aquecimento ocorre apenas no fundo, além da possibilidade de inundação em altas vazões.

Figura 20 – Verificação da temperatura do refeedor e condensador

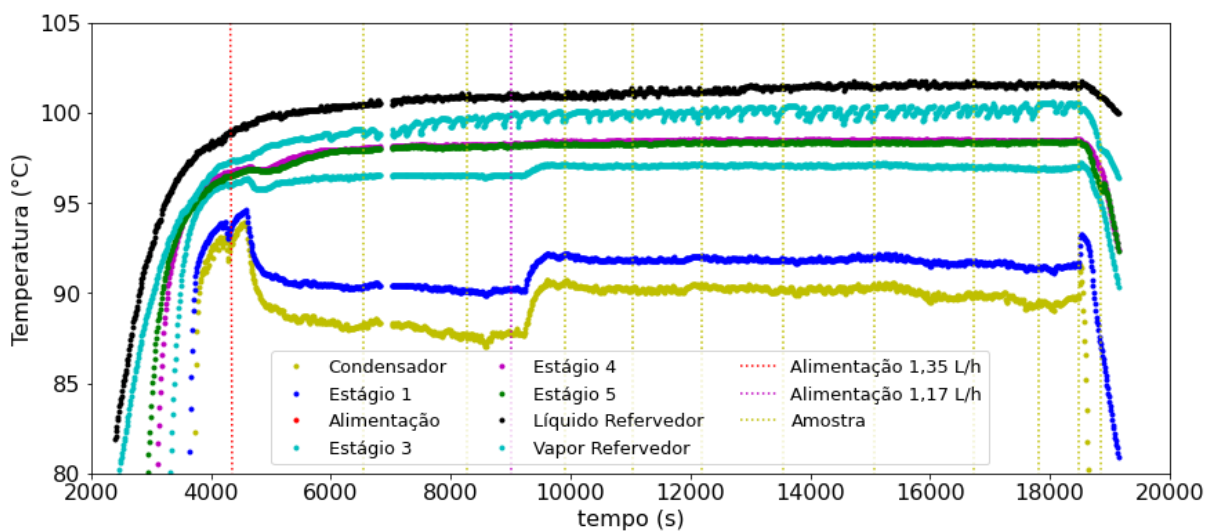


Fonte: O autor (2022).

O primeiro ensaio foi realizado utilizando a vazão máxima da bomba ProMinent beta/ 4 de 1,35 L/h na alimentação e 0,157 L/h na saída. Como se percebeu que o nível de líquido no refeedor aumentou, foi diminuída a vazão após cerca de 1 h de ensaio, mudando a

alimentação para 1,17 L/h e a saída para 0,174 L/h. A solução de alimentação da coluna tinha porcentagem mássica de 30,4 % de MEA total e 16,4 % de CO₂ total. É importante notar que com esta vazão de alimentação toda a massa no interior da coluna seria trocada em média a cada 2 h. A Figura 21 mostra as temperaturas de cada estágio da coluna para o primeiro teste em estado estacionário e os momentos de alimentação e amostragem. A formação das primeiras bolhas, ainda esparsas, ocorreu aos 53 °C, aos 66 °C formavam-se bolhas o suficiente para borbulhamento dos pratos da coluna.

Figura 21 – Temperaturas no ensaio em estado estacionário em vazão máxima



Fonte: O autor (2022).

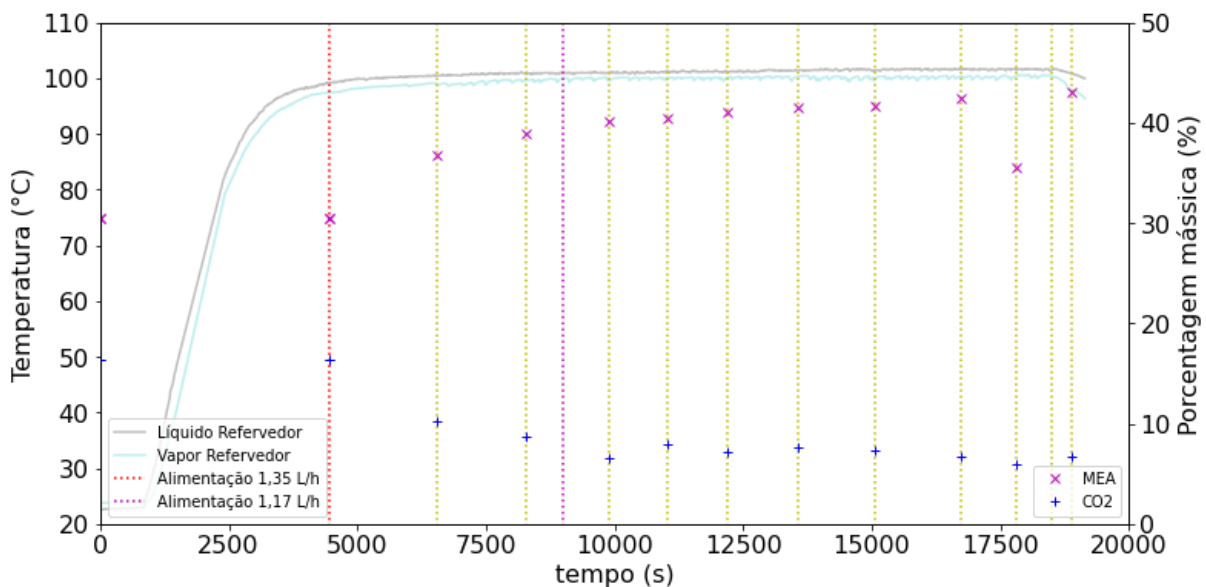
As temperaturas dos pratos 3 a 5 atingem valores praticamente constantes rapidamente (~3 min) após qualquer mudança de operação da coluna. A temperatura do prato 1 e do condensador também atingem valores praticamente constantes rapidamente, mas apresentam uma maior oscilação em seus valores em relação aos pratos do fundo da coluna. Já no refervedor, a temperatura atinge valor constante aos 15 100 s (4h11min).

Após o início da alimentação e retirada da coluna, coletou-se o produto de fundo e o destilado. Durante todo o ensaio foi coletado 1,15 L em 4 h de ensaio, ou seja, uma média de 0,287 L/h de destilado. O produto de fundo era coletado em um béquer, e a cada 15 min ou 20 min³ era retirada uma amostra desta mistura e realizada a titulação potenciométrica da mesma de modo a determinar a concentração de MEA total e CO₂ total. Após essa amostragem, o béquer era

³ Tempo estimado para a realização de uma titulação potenciométrica.

substituído por um novo béquer, para coletar a próxima amostragem, que continha entre 300 mL e 400 mL. A Figura 22 mostra essas composições e a temperatura de referência do refeedor.

Figura 22 – Composição percentual mássica de MEA total e CO₂ total no refeedor para o ensaio em vazão máxima



Fonte: O autor (2022).

Aparentemente as concentrações ainda não atingiram o estado estacionário, mas as concentrações não têm uma variação muito alta. Considerando todo o ensaio, a concentração de MEA aumenta em 2,34 %/h ($R^2 = 0,909$). Percebe-se que a concentração de MEA total ainda não atingiu o estado estacionário, mas tem uma tendência a atingi-lo. Até os 11 040 s iniciais do processo, a MEA tem se concentrado a uma taxa de 3,39 %/h ($R^2 = 0,991$), e após esse tempo passa a se concentrar a uma taxa de 1,10 %/h ($R^2 = 0,977$).

A penúltima amostra analisada apresentou um erro de análise, visto que houve uma grande queda na concentração de MEA. Na sequência, o valor da concentração de MEA continua a tendência linear evidenciada pelos pontos anteriores.

Para o CO₂, a variação da concentração média global foi de 1,72 %/h ($R^2 = 0,760$), mas assim como no processo em semi-batelada, a dessorção de CO₂ tem dois momentos. No início do processo até 11 040 s a taxa de dessorção média do CO₂ foi de 3,09 %/h ($R^2 = 0,949$), e após este tempo foi de 0,504 %/h ($R^2 = 0,949$). A taxa de dessorção apresentou uma queda de cerca

de 6 vezes em relação ao início do processo. Ou seja, apesar de a dessorção estar bem mais lenta, ainda há uma diminuição sutil na concentração de CO₂ no refeedor com o tempo.

Ambas as taxas de variação de concentração de MEA total e CO₂ total foram menores que o ensaio em semi-batelada, o que era esperado, dado que ambos os componentes estão sendo alimentados na coluna.

As concentrações de MEA total e CO₂ total em cada um dos estágios da coluna, ao final do ensaio, são mostrados na Tabela 4. É possível notar algo semelhante ao processo em semi-batelada, em que o primeiro prato contém majoritariamente água. Há em torno de 0,5 % de MEA e 1,2% de CO₂. O destilado também contém uma concentração residual de MEA e CO₂. Os pratos 2 a 5 tem uma concentração de MEA inferior à concentração de MEA da alimentação, indicando que os pratos têm enriquecido (diluído) com água. Nota-se haver uma diminuição da concentração de CO₂ na seção de esgotamento da coluna. A concentração de CO₂ diminuiu 4,8 % do prato 2 ao 3, diminuiu 15,1 % do prato 3 ao 4 e 14,6 % do prato 4 ao 5.

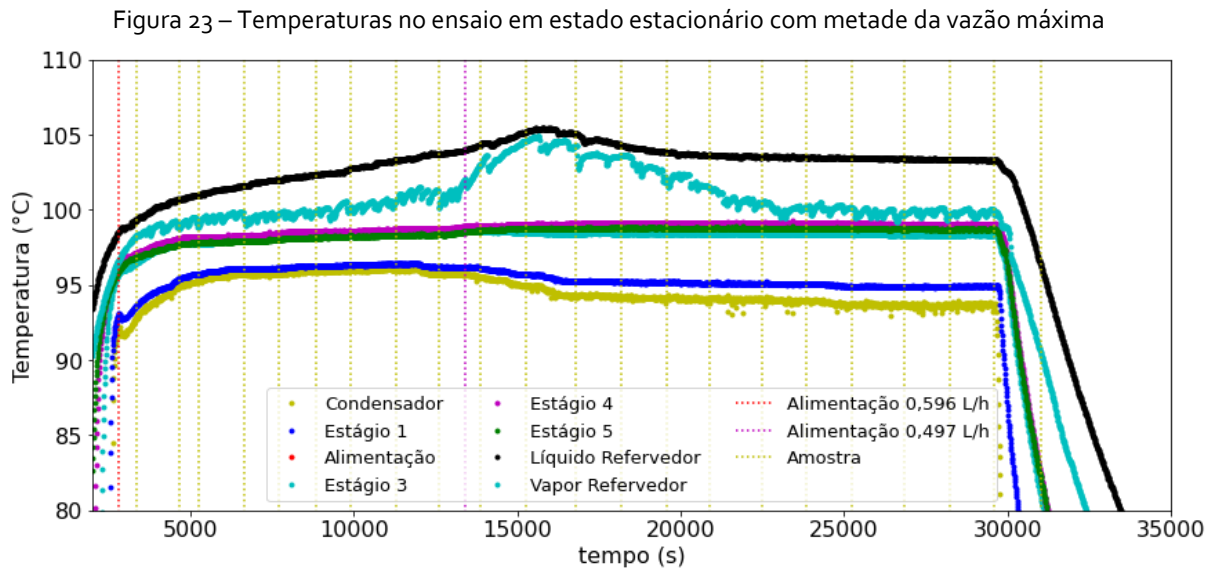
Tabela 4 – Concentrações de MEA total e CO₂ total nos estágios da coluna para o ensaio a 1,17 L/h

Amostra	Porcentagem mássica de MEA (%)	Porcentagem mássica de CO ₂ (%)
Destilado	0,3 / 0,3	0,86 / 0,85
Prato 1	0,5 / 0,5	1,24 / 1,24
Prato 2	27,5 / 27,3	10,53 / 10,65
Prato 3	28,9 / 29,0	10,24 / 9,91
Prato 4	29,4 / 29,6	8,76 / 8,33
Prato 5	30,1 / 30,0	7,12 / 7,46
Refeedor	43,5 / 43,3	7,32 / 7,19

Fonte: O autor (2022).

No segundo ensaio diminuiu-se a vazão para aproximadamente metade. O novo experimento foi realizado utilizando uma vazão de 0,596 L/h na alimentação e 0,114 L/h na saída. Como o nível de líquido no refeedor estava diminuindo, a potência da manta foi diminuída e a vazão, após cerca de 4 h (13 400 s) de ensaio, foi alterada para 0,497 L/h na alimentação e 0,107 L/h na saída. A solução de alimentação da coluna tinha porcentagem mássica de 28,7 % de MEA total e 17,3 % de CO₂ total. A Figura 23 mostra as temperaturas de cada estágio da coluna para o segundo teste em estado estacionário e os momentos de alimentação e amostragem. As

primeiras bolhas formadas, ainda esparsas, ocorreu aos 62 °C, e aos 66 °C formavam-se bolhas o suficiente para borbulhar os pratos da coluna.

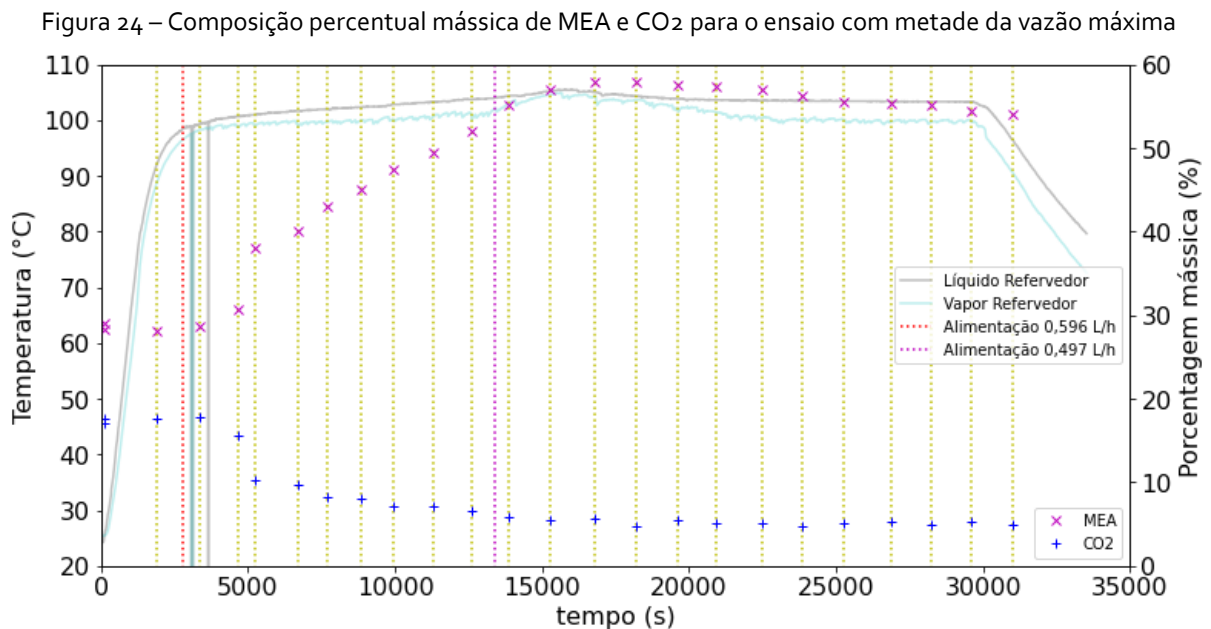


Assim como ocorrido no primeiro ensaio, as temperaturas dos pratos e condensador atingem valores praticamente constantes rapidamente após qualquer mudança de operação da coluna, e apenas a temperatura do condensador apresentou uma maior oscilação. Já o refervedor, inicialmente, quando a vazão de alimentação estava baixa e a saída alta, a temperatura não apresentava tendência de estabilização. Após a diminuição da potência da manta, da vazão de entrada e saída, as temperaturas atingem valor constante aos 23 000 s (6h23min).

Durante todo o ensaio coletou-se 1,13 L em 7,5 h de ensaio, ou seja, uma média de 0,152 L/h de destilado. Assim como no ensaio anterior, o produto de fundo era coletado em um béquer, e a cada 15 min ou 20 min era retirada uma amostra desta mistura e realizada a titulação potenciométrica da mesma de modo a determinar a concentração de MEA total e CO₂ total. Após essa amostragem, o béquer era substituído por um novo béquer, para coletar a próxima amostragem. A Figura 24 mostra essas composições e a temperatura referente do refervedor.

Neste ensaio é possível notar um grande aumento na concentração de MEA no refervedor, seguido, após a mudança de vazão, em uma queda bem suave da concentração. Ao longo de todo o experimento, a variação média da concentração de MEA foi de 1,62 %/h ($R^2 = 0,680$). No período de 5 000 s a 16 000 s a concentração de MEA aumentou em 3,99 %/h ($R^2 = 0,997$),

passando então a diminuir na taxa de $-0,722\%/h$ ($R^2 = 0,970$). A concentração de MEA aparentemente ainda não atingiu o estado estacionário, mas aparentemente está próximo de alcançá-lo, já que em 1 h a variação da concentração seria algo inferior a $0,7\%$.



Fonte: O autor (2022).

Para o CO₂, a variação da concentração média global foi de $-1,36\%/h$ ($R^2 = 0,644$), sendo que no começo do processo, de 5 000 s a 15 000 s, a taxa de dessorção média do CO₂ foi de $-1,68\%/h$ ($R^2 = 0,954$), de 15 000 s a 20 000 s foi de $-0,206\%/h$ ($R^2 = 0,954$) e após esse tempo pode-se considerar nula ($+0,04\%/h - R^2 = 0,065^4$) e que o estado estacionário para o componente foi atingido. A taxa de dessorção apresentou uma queda de cerca de 8 vezes em relação ao início do processo.

Nota-se que, após desligar o refeedor aos 30 000 s, a alimentação e saída da coluna, tanto a concentração de CO₂ total como de MEA total diminuiriam minimamente, como mostrado no último ponto da Figura 24.

As concentrações de MEA total e CO₂ total em cada um dos estágios de equilíbrio da coluna são mostrados na Tabela 5. O resultado é bem similar ao ensaio anterior, em que o primeiro prato contém majoritariamente água, inclusive a concentração de MEA total e CO₂ total é

⁴ Erro aleatório em torno de zero.

aproximadamente metade. Os pratos de alimentação e esgotamento da coluna tem uma concentração de MEA inferior a concentração de MEA alimentada, indicando que os pratos têm enriquecido com água. Já a concentração de CO₂ total diminui ao longo da seção de esgotamento.

Tabela 5 – Concentrações de MEA total e CO₂ total nos estágios da coluna para o ensaio com metade da vazão máxima

Amostra	Porcentagem mássica de MEA (%)	Porcentagem mássica de CO ₂ (%)
Destilado	0,1 / 0,1	0,26 / 0,26
Prato 1	0,6 / 0,6	0,27 / 0,27
Prato 2	24,4 / 24,1	9,05 / 9,10
Prato 3	26,2 / 26,2	7,61 / 7,38
Prato 4	26,9 / 26,8	5,66 / 6,10
Prato 5	27,6 / 27,5	4,44 / 4,48
Refervedor	53,3 / 53,2	5,15 / 5,60

Fonte: O autor (2022).

A concentração de CO₂ diminuiu 20 % do prato 2 ao 3, diminui 22 % do prato 3 ao 4 e 24 % do prato 4 ao 5. A diminuição foi constante em cada prato em 1,546 % ($R^2 = 0,999$). Em relação ao ensaio de máxima vazão isto não ocorreu, provavelmente a alta vazão no prato 2 fez com que a dessorção fosse menor no estágio de alimentação em relação aos demais, não podendo ser observado este efeito. Ou então, pelo fato da coluna não ter chegado ao estado estacionário completamente.

4 SIMULAÇÕES

Nesta seção foram realizadas simulações no Aspen Plus v10 procurando validar o modelo utilizado (seção 4.1) com os ensaios experimentais (seção 4.2) realizados e avaliando diferentes cenários de modo a compreender o efeito do número de estágios da coluna (seção 4.4), a posição da alimentação na coluna de dessorção (seção 4.5), a pressão (seção 4.6) e a razão de refluxo (seção 4.7). Os resultados das simulações são comparados com a literatura na seção 4.3.

4.1 MODELO TERMODINÂMICO PARA EQUILÍBRIO MEA-CO₂

Nas simulações de captura de CO₂, verificou-se que modelos padrões disponíveis no Aspen Plus não conseguem representar os solventes comumente utilizados na captura de carbono. Ou seja, é necessário atualizar os parâmetros das misturas, mesmo para solventes tradicionais como MEA. Como o solvente carbonatado forma uma solução de eletrólitos, é mais indicado o uso de modelos de atividade que considerem a força iônica para representarem a fase líquida, como o e-NRTL.

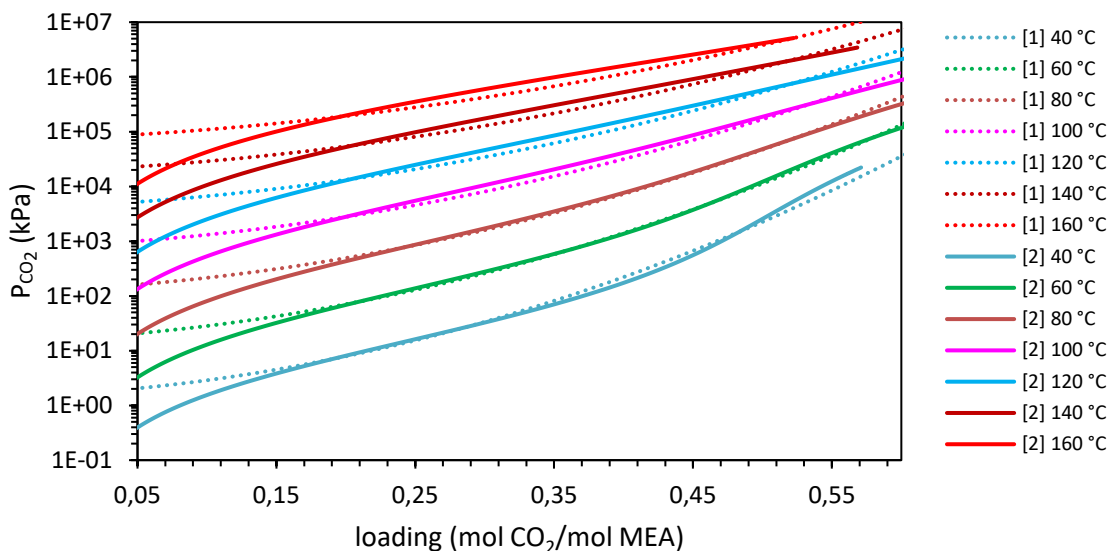
Utilizou-se um arquivo modelo⁵ disponível pela própria AspenTech que utiliza o modelo e-NRTL com a equação de estado de Redlich-Kwong (RK). Este modelo está disponível para todos os usuários do software e foi construído com base em 66 artigos. Apesar do modelo já se basear no artigo de Xu e Rochelle (2011), também foi realizado um estudo comparativo próprio da pressão de equilíbrio de CO₂ em função do *loading*, como mostra a Figura 25. Os dados originais são mostrados na Figura 27. Esta curva foi construída utilizando um vaso *flash* com duas entradas, uma corrente de MEA com porcentagem mássica de 30 %, e outra corrente de CO₂ e N₂ (Figura 26). Então realizou-se uma análise de sensibilidade variando a quantidade de CO₂ sendo alimentada, registrando a pressão parcial do CO₂ na corrente de saída gasosa, validando que o modelo utilizado está condizente com os dados da literatura para este solvente.

Em algumas simulações não foram possíveis atingir o mesmo valor de *loading* máximo reportado, o que necessitaria aumentar a quantidade de CO₂ alimentada na coluna. Ressalta-se

⁵ Rate-based model of the CO₂ capture process by mea using aspen plus v10, detalhes no Apêndice C.

que, ao realizar a simulação utilizando CO₂ puro não foi possível o cálculo do equilíbrio. Quando apenas CO₂ era alimentado, existia apenas a fase líquida, e quando esta saturasse, surgia a fase vapor com CO₂ puro saturado com vapor de água. Este problema de equilíbrio ocorre, pois, a temperatura analisada está abaixo da temperatura de saturação, deste modo a fase gasosa não existiria até que a quantidade de CO₂ fosse alta o suficiente para o solvente não ser mais capaz de retê-lo na fase líquida. Optou-se pela utilização de um inerte junto ao CO₂ gasoso, e no caso, utilizou-se nitrogênio para que o cálculo do equilíbrio de fases ocorresse da forma desejada. Assim, a existência da fase gasosa, consistida majoritariamente de N₂, permitia a presença do CO₂ em ambas as fases.

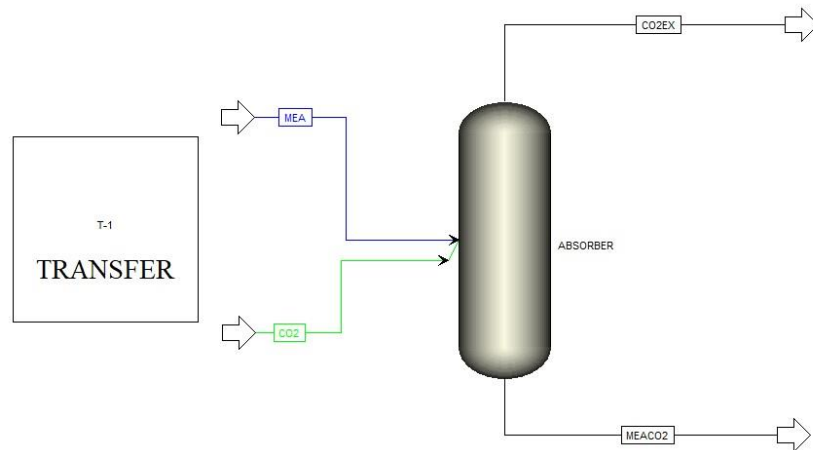
Figura 25 – Pressão parcial de CO₂



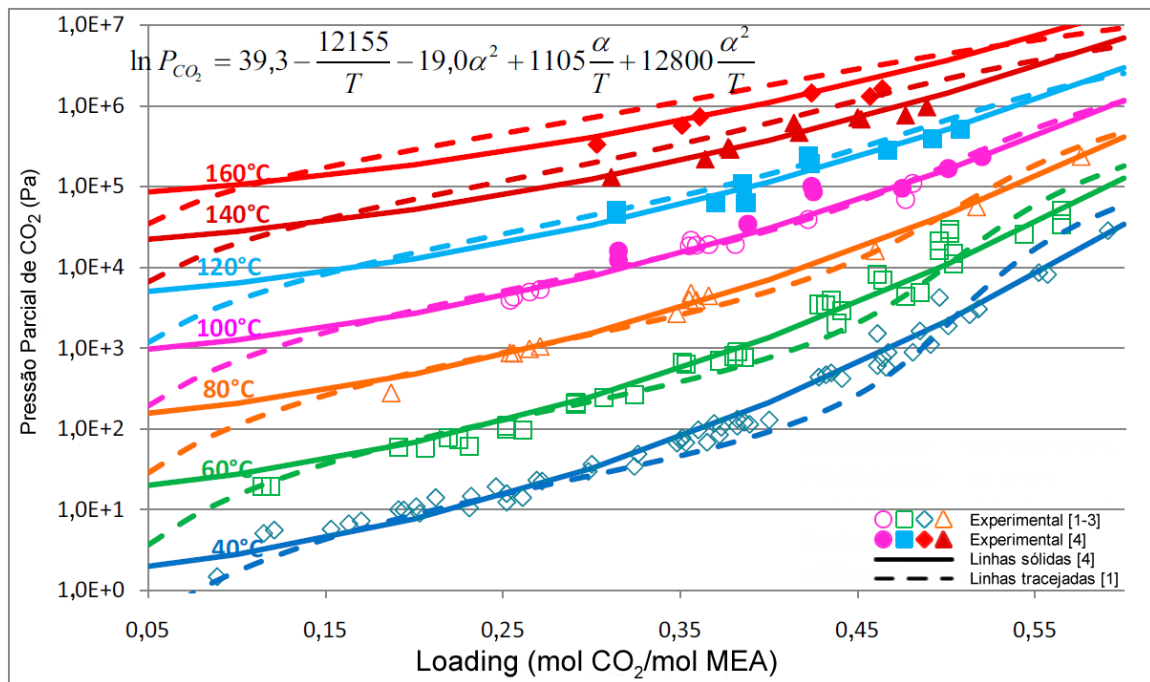
Fonte: O autor (2022).

[1] modelo de Xu e Rochelle (2011), [2] simulação do presente trabalho.

Na Figura 27 é mostrado o mesmo perfil de concentração do Aspen simulado por Hilliard (2008), sendo possível perceber que o modelo consegue reproduzir os dados experimentais reportados em diferentes trabalhos da literatura. Além disso, a faixa validada do modelo representa bem o equilíbrio entre o CO₂ e a amina. Mesmo os desvios ocorridos para *loadings* inferiores a 0,15 não seriam um problema para o processo de dessorção, dado que o solvente não será regenerado completamente, sempre existindo uma quantidade de CO₂ na fase líquida.

Figura 26 – Fluxograma para construção da curva de pressão parcial de CO₂

Fonte: O autor (2022).

Figura 27 – Pressão parcial de CO₂ da literatura

Fonte: Xu e Rochelle (2011) modificado pelo autor (2022).

[1] Hilliard (2008), [2] Dugas e Rochelle (2009), [3] Jou et al. (1995), [4] Xu e Rochelle (2011). Em que α é o loading.

4.2 SIMULAÇÃO EM COLUNA DESSORVEDORA

Com o modelo termodinâmico estabelecido, avaliou-se o ensaio experimental no simulador. O Aspen não permite simular precisamente a geometria da coluna experimental, como a coluna é pequena, a menor dimensão de prato permita no programa é maior que a dimensão real da coluna. As dimensões empregadas são mostradas na Tabela 6. As dimensões são próximas à da coluna apresentada na seção 3.1. O diâmetro do borbulhador, a altura da saída de gás (*skirt*

height), a espessura do *deck* e o espaçamento entre os pratos não correspondem às do aparelho experimental e representam as menores dimensões possíveis para a execução da simulação. O *downcomer* (canal de descida) da coluna utilizada no laboratório era um cilindro, como não há esta opção no Aspen, utilizou-se uma seção reta que possui a mesma área para escoamento.

Tabela 6 – Dimensões da coluna de pratos utilizadas no Aspen Plus

Tipo de prato	Borbulhador (<i>bubble-cap</i>)	Espaçamento entre pratos	12,7 cm
Quantidade de borbulhadores por prato	1	Diâmetro da coluna	8 cm
Diâmetro do borbulhador	7,62 cm (3 in)	Largura do <i>downcomer</i>	5 mm
Altura da saída de gás do borbulhador	2,54 cm (1 in)	Altura do vertedouro	2 cm
Espessura do <i>deck</i>	1,88 mm (14 GAUGE)	<i>Downcomer clearance</i>	1 cm

Fonte: O autor (2022).

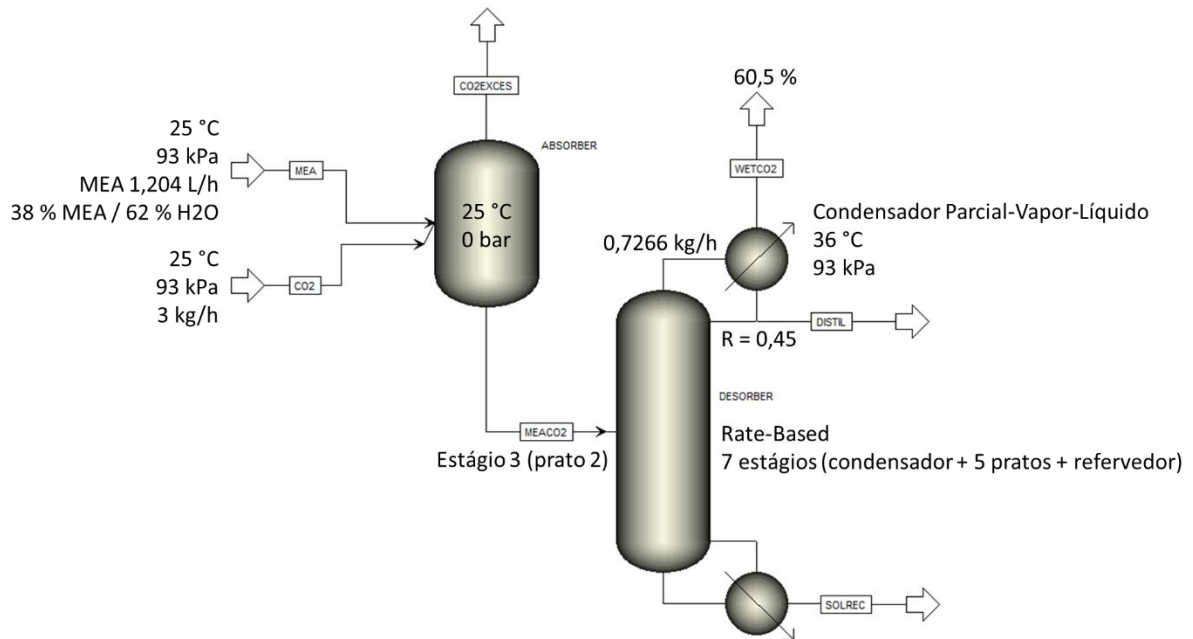
O fluxograma e as informações utilizadas na simulação estão mostrados na Figura 28 e Tabela 7. Utilizou-se um vaso *flash* isotérmico sem queda de pressão (pressão 0 bar)⁶ para simular a etapa de preparação da solução carbonatada. A porcentagem mássica de MEA de entrada e a vazão de CO₂ foram atribuídas de modo que as concentrações de MEA total e de CO₂ total fossem iguais à da solução alimentada na coluna experimental. Esta corrente de solvente carbonatado foi alimentada em uma coluna no estágio 3⁷, representativo do prato 2 experimental. E como especificações da coluna, utilizou-se a vazão total (gás e líquido), temperatura e fração de vapor do destilado e a razão de refluxo de modo a obter as vazões e concentrações dos pratos e refeedor o mais próximo possível dos valores medidos pela titulação. Caso não fosse possível atingir os mesmos valores obtidos experimentalmente, procurou-se encontrar a mesma concentração e vazão de saída do refeedor.

⁶ No Aspen Plus, quando a pressão de um equipamento é especificada como zero, é assumido que a queda de pressão é nula.

⁷ Cabe ressaltar que, no simulador Aspen Plus, o condensador e refeedor são estágios de equilíbrio. Portanto, o estágio 1 é o condensador, os estágios 2 a 6 são representativos dos 5 pratos e o estágio 7 é o refeedor.

É importante destacar que, devido a problemas de convergência, a simulação deve ser inicializada a 1 bar e, somente após primeira convergência, muda-se a pressão para o valor desejado de 0,93 bar. Caso isso não fosse realizado, a simulação completava com erro nos balanços energéticos. A utilização das temperaturas de referência não apresentou melhoria na convergência do resultado.

Figura 28 – Fluxograma do ensaio experimental com vazão máxima implementado no Aspen Plus



Fonte: O autor (2022).

Tabela 7 – Especificações da coluna de desorção com vazão máxima implementadas no Aspen Plus

Variável	Valor	Variável	Valor
Solvente de alimentação no absorvedor		Gás de alimentação no absorvedor	
Temperatura	25 °C	Temperatura	25 °C
Vazão	1,204 L/h	Vazão	3 kg/h
Composição	38 % MEA 62 % H ₂ O	Composição	100 % CO ₂
Número de estágios	7	Estágio de alimentação	3
Vazão de destilado	0,7266 kg/h	Razão de refluxo (massa)	0,45
Tipo de condensador	Parcial-Vapor-Líquido	Pressão no condensador	93 kPa
Temperatura do destilado e refluxo	36 °C	Fração de vapor do destilado	0,605

Fonte: O autor (2022).

A simulação foi realizada utilizando dois métodos de cálculo do Aspen: *Equilibrium* e *Rate-Based*. A Tabela 8 mostra as temperaturas de cada um dos estágios da coluna, para cada

método de cálculo utilizado e os valores médios no estado estacionário obtidos no ensaio experimental, no caso da vazão máxima.

Ambas as simulações apresentaram uma temperatura maior que a medida experimentalmente. O primeiro prato ficou 4 °C acima, e os demais pratos 2 °C acima do experimental. Enquanto no refeedor a temperatura foi mais de 10 °C superior. Essas diferenças de temperaturas são condizentes com os valores reportados por Garcia et al. (2017).

Não houve uma diferença significativa das temperaturas em relação aos métodos de cálculo utilizados e destaca-se que no método *Rate-Based* tanto o condensador como refeedor são considerados estágios de equilíbrio, evidenciados pela igualdade de temperatura das fases líquida e vapor.

Tabela 8 – Temperaturas dos estágios da coluna para a vazão máxima

Cálculo	Rate-Based		Equilibrium	Experimental	
	Temperatura Líquido (°C)	Temperatura Vapor (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura Líquido (°C)	Temperatura Vapor (°C)
Condensador	36	91,7	91,5	-	89,8
Prato 1	95,7	98,2	95,5	91,6	-
Prato 2	96,2	100,0	97,9	-	-
Prato 3	99,2	102,2	99,6	97,0	-
Prato 4	100,0	104,3	100,0	98,5	-
Prato 5	100,6	107,4	101,1	98,4	-
Refeedor	112,5	112,5	113,1	101,6	100,2

Fonte: O autor (2022).

As temperaturas da simulação apresentadas referem-se a temperatura da fase que sai do prato.

As frações de MEA total e CO₂ total para cada um dos estágios da coluna, para cada método de cálculo utilizado e o obtido na titulação no ensaio experimental utilizando a vazão máxima são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Concentrações de MEA e CO₂ dos estágios da coluna e correntes para a vazão máxima

Cálculo	Rate-Based		Equilibrium		Experimental	
	MEA total (%)	CO ₂ total (%)	MEA total (%)	CO ₂ total (%)	MEA total (%)	CO ₂ total (%)
Condensador	1,62	0,54	0,04	0,03	-	-
Prato 1	3,44	0,65	1,33	0,31	0,45	1,24
Prato 2	26,00	6,46	25,22	5,21	27,41	10,6
Prato 3	26,70	4,53	25,30	3,35	28,93	10,1
Prato 4	27,90	3,61	25,61	2,40	29,50	8,55
Prato 5	29,87	3,06	31,00	1,99	30,05	7,29
Refervedor	67,62	7,31	68,33	5,08	43,41	7,26
Corrente						
MEACO ₂	32,95	15,37	32,95	15,37	30,41	16,41
WETCO ₂	0,001	37,66	0,00	37,82	-	-
DISTIL	1,62	0,54	0,04	0,03	0,31	0,86
SOLREC	67,62	7,31	68,33	5,08	43,41	7,26

Fonte: O autor (2022).

Utilizando as mesmas condições da coluna, o método de cálculo *Rate-Based* apresentou resultados mais próximos dos valores obtidos experimentalmente. Não foi possível encontrar as mesmas concentrações em todos os estágios simultaneamente, quando os pratos tinham sua concentração igual ao experimental, as correntes apresentavam valores de vazões destoantes do experimental. E quando as vazões das correntes foram iguais, os pratos destoavam dos valores reais. Em nenhuma simulação foi possível encontrar porcentagens de CO₂ total observadas no ensaio experimental, o máximo obtido foi de 7 %, em condições de temperaturas mais elevadas, menor refluxo e destilado.

Nota-se que as concentrações de MEA total nos pratos ficaram muito próximas dos valores experimentais, mas os valores no condensador e refervedor são bem maiores. E o oposto ocorre para o CO₂, em que o condensador e refervedor apresentaram um resultado bem similar ao experimental, enquanto nos pratos os valores são praticamente metades do valor esperado. Um ponto importante a destacar é que o sistema ainda não atingiu efetivamente o estado estacionário, assim como foi apresentado na Figura 22 na seção 3.6, em que a concentração de MEA apresenta um constante aumento da concentração. É possível perceber que na

hipótese de equilíbrio nos estágios da coluna dessorvem mais o solvente, sendo todas as concentrações de CO₂ total menores que o método *Rate-Based*.

A taxa de dessorção do processo, quantidade de CO₂ total recuperada no topo do dessorvedor em relação à quantidade de CO₂ total na alimentação da coluna dessorvedora, assim como as cargas térmicas do condensador e refeedor são mostrados na Tabela 10.

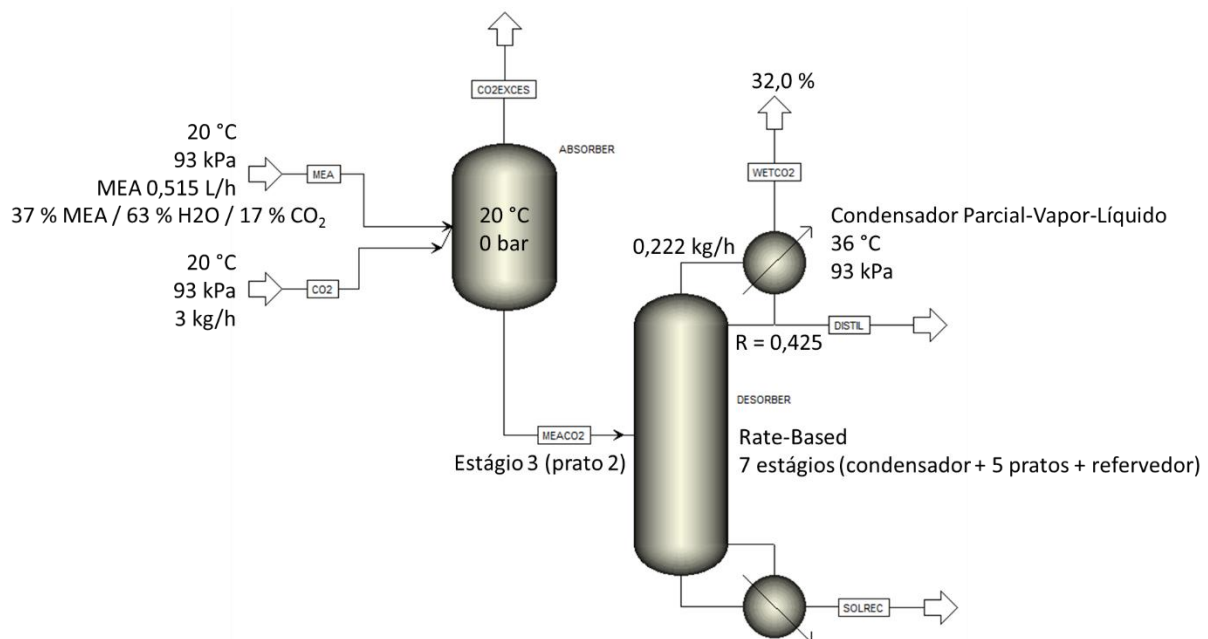
Tabela 10 – Resultados da dessorção CO₂ para ensaio de vazão máxima

Carga térmica Condensador (W)	Carga térmica do Refeedor (W)	Consumo específico (GJ/ton)	Dessorção (%)
386,8	757,8	16,5	76,6

Fonte: O autor (2022).

Para o ensaio utilizando metade da vazão máxima mantiveram-se as especificações semelhantes. As mudanças foram apenas a diminuição da vazão de MEA alimentada para 0,515 L/h, manteve-se a vazão de CO₂ em 3 kg/h, a vazão de destilado para 0,222 kg/h, a fração de vapor do destilado para 0,32 a 36 °C e razão de refluxo 0,425. A Figura 29 e Tabela 11 mostram o fluxograma e as especificações da simulação.

Figura 29 – Fluxograma do ensaio experimental com metade da vazão máxima implementado no Aspen Plus



Fonte: O autor (2022).

Tabela 11– Especificações da coluna de dessorção com metade da vazão máxima implementadas no Aspen Plus

Variável	Valor	Variável	Valor
Solvente de alimentação no absorvedor		Gás de alimentação no absorvedor	
Temperatura	20 °C	Temperatura	20 °C
Vazão	0,515 L/h	Vazão	3 kg/h
Composição	37 % MEA 63 % H ₂ O 17 % CO ₂ *	Composição	100 % CO ₂
Número de estágios	7	Estágio de alimentação	3
Vazão de destilado	0,222 kg/h	Razão de refluxo (massa)	0,425
Tipo de condensador	Parcial-Vapor-Líquido	Pressão no condensador	93 kPa
Temperatura do destilado e refluxo	36 °C	Fração de vapor do destilado	0,320

Fonte: O autor (2022).

* A soma das frações será maior que 1, e o próprio Aspen Plus fará a normalização. Esta foi a forma com que fora especificada a corrente.

As temperaturas de cada um dos estágios da coluna, para cada método de cálculo utilizado e o valor médio do estado estacionário obtido no ensaio experimental utilizando metade da vazão máxima é mostrado na Tabela 12. Ambos os métodos de cálculo apresentaram as temperaturas dos pratos muito semelhantes, menos de 1 °C superior aos valores experimentais. Inclusive o refeedor, que na simulação de vazão máxima estava bem mais quente que o experimental (10 °C), desta vez está apenas 4 °C acima. Desta vez, foi o condensador que apresentou a maior diferença, cerca de 17 °C abaixo do medido. Novamente, nota-se que o condensador e refeedor foram considerados estágios de equilíbrio, como mostra a igualdade de temperatura das fases líquida e vapor.

Tabela 12 – Temperaturas dos estágios da coluna para metade da vazão máxima

Cálculo	Rate-Based		Equilibrium	Experimental	
	Temperatura Líquido (°C)	Temperatura Vapor (°C)	Temperatura (°C)	Temperatura Líquido (°C)	Temperatura Vapor (°C)
Condensador	36	72,4	76,8	-	93,6
Prato 1	94,5	96,7	94,4	94,9	-
Prato 2	94,2	98,2	96,9	-	-
Prato 3	98,6	100,4	99,3	98,3	-
Prato 4	99,6	101,7	99,9	99,0	-
Prato 5	100,0	103,3	100,5	98,7	-
Refervedor	105,6	105,6	106,0	103,3	99,8

Fonte: O autor (2022).

As temperaturas da simulação apresentadas referem-se a temperatura da fase que sai do prato.

Na Tabela 13 são mostradas as frações de MEA total e CO₂ total para cada um dos estágios da coluna, para cada método de cálculo utilizado e o obtido na titulação no ensaio experimental utilizando metade da vazão máxima.

Tabela 13 – Concentrações de MEA e CO₂ dos estágios da coluna e correntes para metade da vazão máxima

Cálculo	Rate-Based		Equilibrium		Experimental	
	MEA total (%)	CO ₂ total (%)	MEA total (%)	CO ₂ total (%)	MEA total (%)	CO ₂ total (%)
Condensador	0,64	0,63	0,02	0,04	-	-
Prato 1	1,71	0,44	1,14	0,32	0,64	0,27
Prato 2	26,68	7,38	26,47	6,20	24,21	9,08
Prato 3	26,82	5,21	26,51	4,20	26,17	7,50
Prato 4	27,16	4,13	26,61	3,19	26,84	5,88
Prato 5	27,73	3,42	28,06	2,53	27,54	4,46
Refervedor	52,50	5,67	52,77	4,42	53,27	5,38
Corrente						
MEACO2	32,77	15,37	32,77	15,65	28,72	17,28
WETCO2	0,00	37,66	0,00	74,85	-	-
DISTIL	0,64	0,54	0,02	0,04	0,1	0,26
SOLREC	52,50	5,67	52,77	4,42	53,27	5,38

Fonte: O autor (2022).

Os resultados das simulações utilizando ambos os métodos de cálculo, *Rate-Based* e *Equilibrium*, apresentaram resultados semelhantes entre si e relativamente próximos dos

valores experimentais. A principal diferença ocorre nas concentrações de CO₂ nos estágios de equilíbrio e na corrente de solvente recuperado (SOLREC), em que o método *Rate-Based* apresentou resultados mais próximos do experimental, dadas as mesmas condições de operação da coluna.

Assim como ocorrido na simulação utilizando a vazão máxima, as concentrações de CO₂ nos pratos da coluna foi inferior ao experimental, enquanto o refeedor apresentou um resultado muito próximo do esperado.

Comparando os resultados com a Figura 24, apresentada na seção 3.6, a concentração de MEA ainda diminuía vagarosamente. Na simulação, a concentração de MEA, apesar de já estar próxima, é menor que a obtida experimentalmente, o que concorda com o ensaio.

A taxa de dessorção do processo, quantidade de CO₂ total recuperada no topo do dessorvedor em relação à quantidade de CO₂ total na alimentação da coluna dessorvedora, assim como as cargas térmicas do condensador e refeedor são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 – Resultados da dessorção CO₂ para ensaio de metade da vazão máxima

Carga térmica do Condensador (W)	Carga térmica do Refeedor (W)	Consumo específico (GJ/ton)	Dessorção (%)
177,5	236,0	12,1	76,7

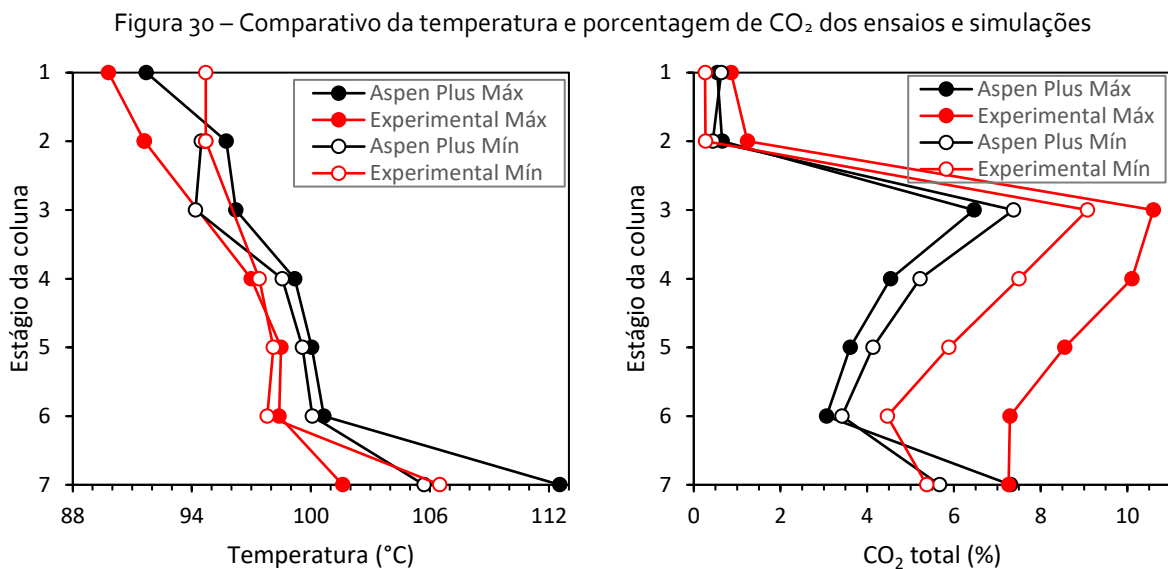
Fonte: O autor (2022).

Comparando-se com o ensaio com vazão máxima, nota-se que apesar de as concentrações de CO₂ total serem inferiores em todos os estágios da coluna, a vazão também é menor e a dessorção do processo foi praticamente a mesma, 0,1 % de diferença. O processo pode ser considerado mais eficiente quando avaliamos o consumo específico, em que a quantidade de energia necessária no refeedor para dessorção da mesma quantidade de CO₂ foi de 16,5 GJ/ton para 12,1 GJ/ton, uma diminuição de 27 %. Como será visto na seção 4.7, parte desta diminuição é causada por uma menor razão de refluxo.

Uma comparação entre os dois ensaios, vazão máxima e metade da vazão máxima, tanto pelo Aspen como experimentalmente, são mostrados na Figura 30. Com a exceção do refeedor, é possível perceber que as temperaturas são todas próximas. As diferentes vazões não alteraram

as temperaturas nos pratos. Ambos os ensaios experimentais diferiram apenas nas temperaturas do condensador e refeedor. Nas simulações, o mesmo ocorre, porém, ambas as simulações apresentam uma sobrestimativa das temperaturas.

Quando comparamos a concentração de CO_2 , todos os perfis são semelhantes, seja na simulação ou no ensaio experimental. Do refeedor ao último prato há uma queda na concentração de CO_2 , que aumenta nos estágios mais altos, ocorrendo uma grande queda no estágio acima da alimentação (estágio 2). Desta vez existe uma grande influência da vazão em relação às concentrações de CO_2 no ensaio experimental, sendo menores com a vazão menor. Isto não foi representado pela simulação, com exceção do refeedor, as concentrações nos pratos foram semelhantes e menores com a vazão mais alta.



Fonte: O autor (2022).

Cabe ressaltar que o regime permanente não foi plenamente estabelecido no caso da máxima vazão. Uma maior dessorção nos pratos poderia aproximar mais os perfis de concentração com a menor vazão e, também, ficarem mais próximos da simulação.

4.3 COMPARAÇÃO COM A LITERATURA

Avaliando-se a Figura 30 podemos perceber que a simulação superestimou as temperaturas de toda a coluna em ambos os ensaios. No ensaio de metade da vazão máxima, a diferença máxima foi de 4 °C, o que se assemelhou ao trabalho de Saimpert et al. (2013) (5 °C). O ensaio

de vazão máxima apresentou uma diferença bem maior (11 °C), mas o sistema ainda não havia atingido o estado estacionário. Além disso, essa diferença equivale a 3 % de diferença (para temperatura em K), o que equivale aos 3,3 % reportado por Garcia et al. (2017). As menores quantidades de CO₂ obtidas pelo simulador também entram em concordância com os trabalhos de Zhang e Chen (2013), Luo et al. (2009) e Garcia et al. (2017). Contudo, nestes trabalhos a diferença gira em torno de 10 %. Uma possível explicação é que foi forçada a condição da concentração de saída no fundo pela alteração da vazão de gás destilado e a razão de refluxo, ou seja, seria possível melhorar a predição nos pratos abrindo mão da precisão no refeedor.

O principal parâmetro de comparação entre os processos de captura de carbono é o consumo energético para capturar o CO₂. Muitos estudos foram reportados sobre a energia específica de regeneração do solvente, os processos industriais otimizados convergem para valores de 3,6 GJ/ton a 3,8 GJ/ton (KNUDSEN, JENSEN, *et al.*, 2009; MIMURA, SHIMIJO, *et al.*, 1995).

Uma comparação foi realizada com os ensaios de Notz et al. (2012). A comparação não pode ser feita diretamente, visto que os autores utilizaram uma coluna de recheios e diferentes condições de processo (resumo na Tabela 15), portanto será realizado uma comparação qualitativa na Figura 31. A posição relativa na coluna foi efetuada da seguinte maneira, 0 (zero) representa o refeedor e 1 representa o primeiro estágio da coluna. Uma interpolação linear foi realizada para achar a altura correspondente do estágio (presente trabalho) ou a altura relativa do recheio de Notz et al. (2012).

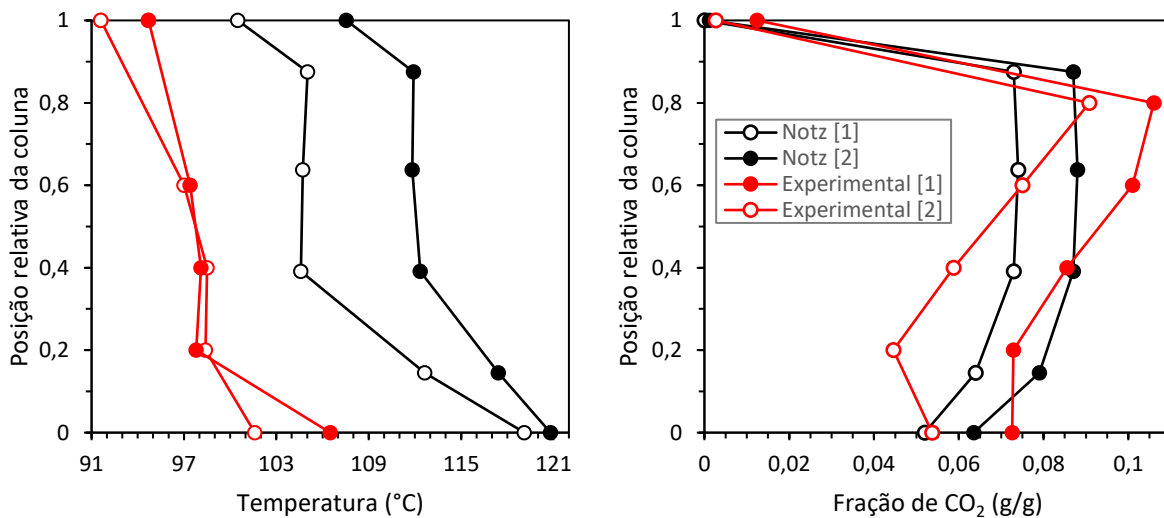
Percebe-se que o perfil de temperatura apresentou uma similaridade em relação ao nosso ensaio experimental. O refeedor é o estágio com a maior temperatura. Diferentemente deste trabalho, os 40 % do trecho inferior da coluna ainda tem uma temperatura mais elevada que diminui gradualmente. A partir dos 40 % do fundo da coluna em direção ao topo, as temperaturas mantêm-se praticamente constantes até 90 % da coluna, quando a temperatura apresenta uma diminuição da temperatura relativa ao estágio acima da alimentação da coluna. Neste trabalho, o perfil foi similar, com exceção que já aos 20 % do fundo da coluna a temperatura não apresentou mudança significativa.

Tabela 15 – Comparativo das especificações da coluna e do processo

Variáveis de processo		Notz et al. (2012)		Este trabalho	
		1	2	Vazão Máxima	Metade da Vazão máxima
Especificações de Processo					
Dessorvedor	Pressão (bar)	2,0	2,0	0,93	0,93
	Diâmetro (cm)	12,5		8	
	Altura (m)	2,52		(4 pratos)	
	Recheio	Sulzer Mellapak 250.Y™		(prato <i>bubble cap</i>)	
Estágio de lavagem	Altura (m)	0,42		(1 prato)	
	Recheio	Sulzer Mellapak 250.Y™		(prato <i>bubble cap</i>)	
Evaporador	Calor	7,95 (kW)	7,94	0,387	0,178
Energia específica de regeneração (GJ/ton)		5,01	3,98	16,5	12,1
Dessorção de CO ₂ (%)		75,9	51,3	76,6	76,7

Fonte: O autor (2022).

Figura 31 – Comparação do ensaio experimental com a literatura



Fonte: O autor (2022).

Notz [1] é o experimento número 1 reportado por Notz et al. (2012) e Notz [2] é referente ao experimento número 2 reportado pelos mesmos autores. Experimental [1] refere-se ao ensaio deste trabalho utilizando a vazão máxima, enquanto o Experimental [2] refere-se ao ensaio com metade da vazão máxima.

O erro associado a predição das concentrações de CO₂ seria maior que o erro associado à predição das temperaturas. No trabalho de Notz et al. (2012) a concentração de CO₂ a partir do refeedor aumenta até 40 % da altura, quando a concentração permanece constante até o estágio de alimentação. Acima da alimentação a concentração de CO₂ é desprezível. Neste trabalho, do refeedor ao último estágio da coluna a concentração de CO₂ aumentou ou

manteve-se constante, e a quantidade de CO₂ aumenta até chegar ao estágio de alimentação, e acima deste houve uma grande queda da concentração. A principal diferença é que não houve estágios com a mesma concentração de CO₂.

Os autores não apresentaram uma curva da MEA total para poder ser efetuada esta comparação.

Outros trabalhos que mostram a energia específica de regeneração experimental são mostrados na Tabela 16, em comparação com este trabalho. Percebe-se que os valores deste trabalho são altos, porém outros trabalhos da literatura já reportaram valores na mesma ordem de grandeza. Cabe ressaltar que, na literatura, os processos analisados tendem a ser otimizados, ou seja, já é esperado que apresentem mínimos valores de consumo energético. Além disso, como será discutido na seção 4.6, as pressões mais altas desses trabalhos diminuem a energia específica de regeneração, isso aliado à mudança no número de estágios e outras condições de processo, irá ocasionar nesta grande diferença de valores encontrados.

Tabela 16 – Energia específica de regeneração reportadas na literatura

Trabalho	Energia Específica de regeneração (GJ/ton)
Notz et al. (2012) – 2 bar	3,98 – 5,01
Tobiesen et al. (2008) – 2 bar	3,7 – 11,2
Dugas (2006) – 1,6 bar	5,1 – 14,2
Este trabalho – 0,93 bar	12,1 – 16,5

Fonte: O autor (2022).

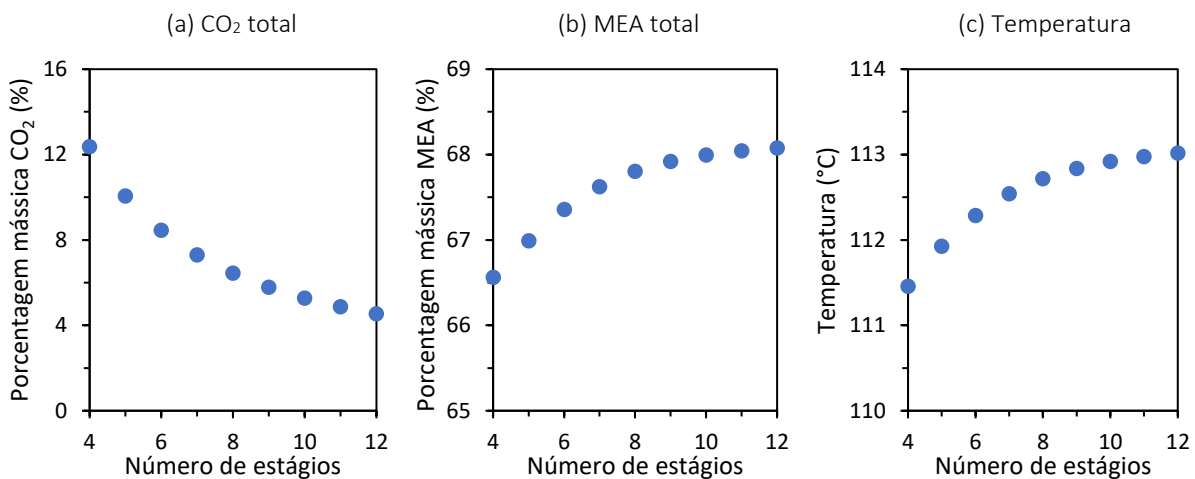
4.4 NÚMERO DE ESTÁGIOS

Uma vez replicado o ensaio experimental no Aspen Plus, utilizou-se o mesmo processo descrito na Figura 28 sobre o ensaio com vazão máxima com a exceção do número de pratos da coluna. Mantiveram-se todas as vazões de alimentação e destilado, pressões e temperaturas de alimentação iguais e a mesma posição de alimentação na coluna, no prato 2. Utilizaram-se as mesmas especificações da coluna (razão de refluxo, vazão de destilado, fração de vapor no condensador e temperatura do destilado) e alterou-se apenas o número de pratos na coluna, de 2 a 10 pratos (ou 4 a 12 estágios, contando o condensador e refeedor). Como as especificações da coluna foram as mesmas, as vazões calculadas da coluna foram todas

praticamente *iguais* entre as simulações, assim como os resultados das cargas térmicas do refeedor (758 ± 3 W) e condensador (387 ± 2 W). As temperaturas nos pratos foram semelhantes, mas diferenciavam de 1°C a 2°C . Uma vez que para o processo de dessorção, o importante é a corrente final do processo, avaliou-se a porcentagem de CO_2 total (Figura 32a), MEA total (Figura 32b) e a temperatura no refeedor (Figura 32c), como mostra a Figura 32.

Percebe-se que quanto maior o número de estágios, menor é a porcentagem de CO_2 total e maior a porcentagem de MEA total e a temperatura do refeedor. Mais estágios permitirá um maior tempo de contato e área entre as fases líquida e vapor, promovendo-se uma melhor transferência de massa, que se traduz em uma maior purificação do produto de topo em CO_2 e no fundo em MEA. A quantidade de estágios é inversamente proporcional a concentração de CO_2 , podendo ser representada pela equação (10).

Figura 32 – Refeedor de uma coluna em função do número de estágios



Fonte: O autor (2022).

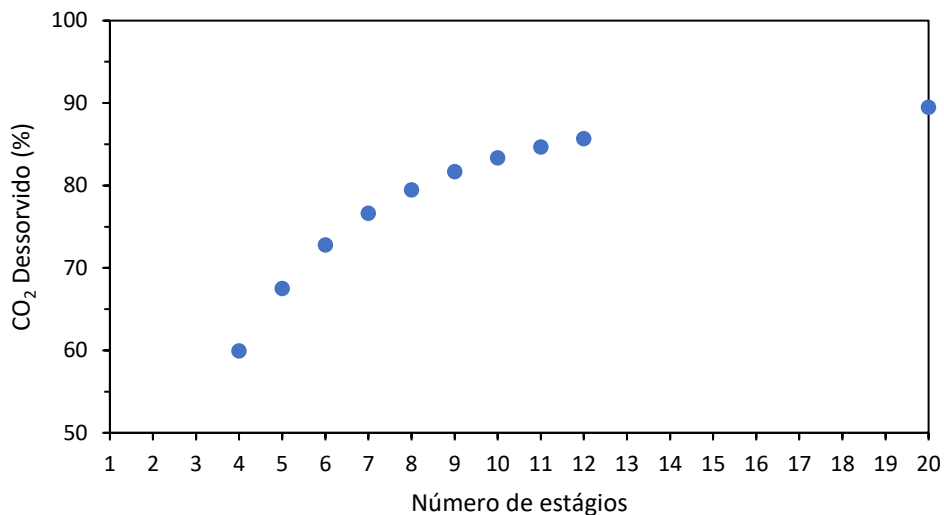
Essa relação foi encontrada pela regressão dos dados simulados em função do número de estágios da coluna e indica que o aumento percentual de estágios é igual ao aumento percentual de dessorção. Por exemplo, adicionar 1 estágio em uma coluna com 4 estágios aumenta a dessorção em 25 %, enquanto para uma coluna de 100 estágios, a dessorção aumentará em 1 %.

$$\%_{\text{CO}_2} = \frac{44,0}{X^{0,919}} \quad (10)$$

Usando o modelo, uma coluna com 20 estágios teria no refeedor uma concentração de 2,80 % de CO₂, e uma simulação com 20 estágios mostra uma concentração de 3,37 %. O modelo subestima o valor da simulação, o que representa que a dificuldade em dessorver CO₂ aumentou à medida que o solvente se torna mais pobre em CO₂, assim como a concentração de MEA aumenta, retendo o CO₂ fortemente ligado à solução.

A Figura 36 mostra a porcentagem de CO₂ dessorvido em função do número de estágios. Como esperado, quanto menor a quantidade de CO₂ no fundo, maior a quantidade saindo no topo do condensador na forma de gás úmido. Destaca-se que a remoção de CO₂ típica é de 90 % (NOTZ, MANGALAPALLY e HASSE, 2012), ou seja, seriam necessários 18 pratos para se atingir tal condição dadas as condições do nosso aparelho experimental.

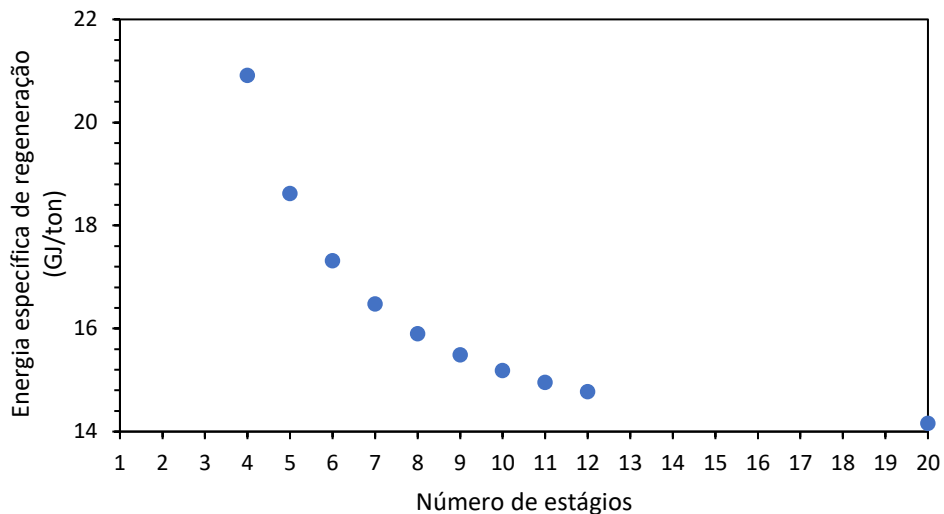
Figura 33 – Porcentagem de CO₂ dessorvido em função do número de estágios da coluna



Fonte: O autor (2022).

Apesar de o consumo energético ter sido o mesmo em todas as simulações, como a quantidade de CO₂ dessorvido diferia, pode-se calcular a energia específica de regeneração. Esse parâmetro é calculado pela razão entre a carga térmica do refeedor pela massa de CO₂ capturado, mostrado na Figura 34. Como esperado, este é um indicativo que o uso de colunas maiores é benéfico, tanto para a regeneração do solvente, bem como em uma redução do consumo específico de energia.

Figura 34 – Energia específica de regeneração em função do número de estágios



Fonte: O autor (2022).

A simulação com vazão máxima foi escolhida, pois, problemas de convergência foram encontrados na simulação com metade da vazão máxima. Neste último caso, ao aumentar o número de pratos, a coluna apresentava erro no balanço de massas. Acredita-se que não é possível manter a vazão de destilado, já que mais pratos apresentam uma maior dessorção e não haveria água o suficiente para ser condensada e fechar o balanço de massa na coluna.

4.5 ESTÁGIO DE ALIMENTAÇÃO

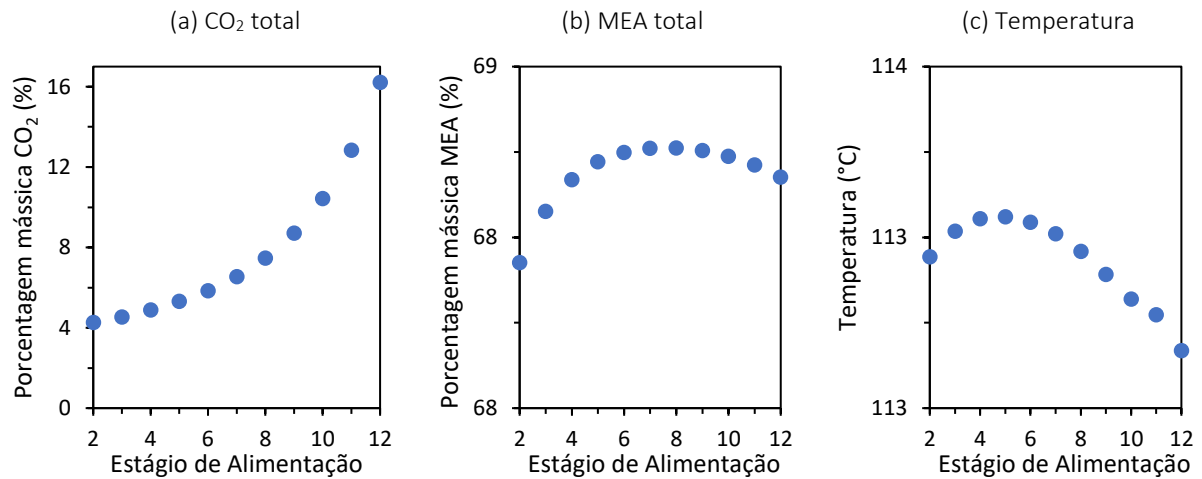
Após avaliar o efeito do número de estágios na coluna, realizou-se a mesma configuração do ensaio de vazão máxima, mas mantendo-se sempre 10 pratos (12 estágios) e mudou-se a posição de alimentação na coluna.

A distribuição de temperaturas nos pratos foi semelhante. Como para o processo de dessorção o importante é a corrente final do processo, avaliaram-se as porcentagens de CO₂ total (Figura 35a), MEA total (Figura 35b) e a temperatura no refeedor (Figura 35c), como mostra a Figura 35.

Nota-se que alimentar a coluna o mais próximo possível do condensador permite a maior dessorção, e um solvente recuperado menos concentrado em MEA, além de temperaturas mais baixas. A porcentagem de MEA total e a temperatura no refeedor são semelhantes, mas

é possível perceber que existe um ponto de máximo para a MEA no sétimo estágio e no quarto estágio para a temperatura.

Figura 35 – Concentrações e temperatura do refeedor de uma coluna em função do estágio de alimentação

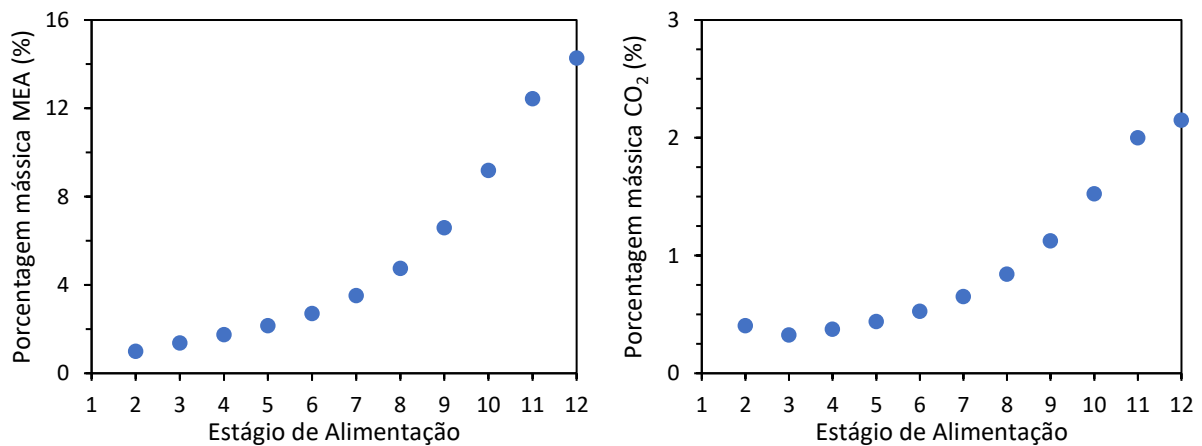


Fonte: O autor (2022).

A temperatura é menor quando a alimentação ocorre no refeedor, o que poderia ser justificado pela menor dessorção de CO₂, diminuindo a temperatura da regeneração. À medida que a alimentação acontece em estágios superiores, maior é a dessorção, elevando a temperatura da regeneração.

A Figura 36 mostra a concentração de MEA total (Figura 36a) e de CO₂ total (Figura 36b) no prato imediatamente superior ao estágio da alimentação.

Figura 36 – Concentração de MEA total e CO₂ total no estágio acima da alimentação

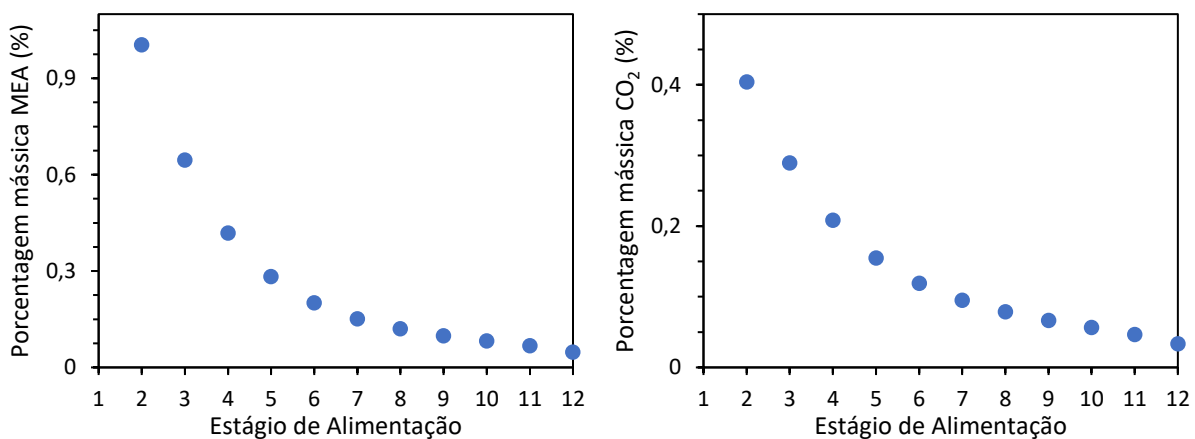


Fonte: O autor (2022).

É possível notar que a concentração de MEA e de CO₂ são baixas quando a alimentação ocorre até o quinto estágio (prato 4), e à medida que a corrente é alimentada em estágios inferiores, inicia-se a destilação do solvente e ambas as concentrações começam a aumentar no estágio imediatamente acima da alimentação.

Alimentar a corrente em estágios inferiores da coluna tem a vantagem de purificar cada vez mais o destilado, como mostra a Figura 37, e evitar a perda de MEA. Contudo, isso não se justifica, já que obter água pura como destilado não é um produto de interesse e a dessorção diminui, assim como visto na Figura 35. Ou seja, bastam um ou dois estágios acima da alimentação para evitar uma perda de MEA e maximizar a dessorção.

Figura 37 – Concentração de MEA total e CO₂ total no condensador

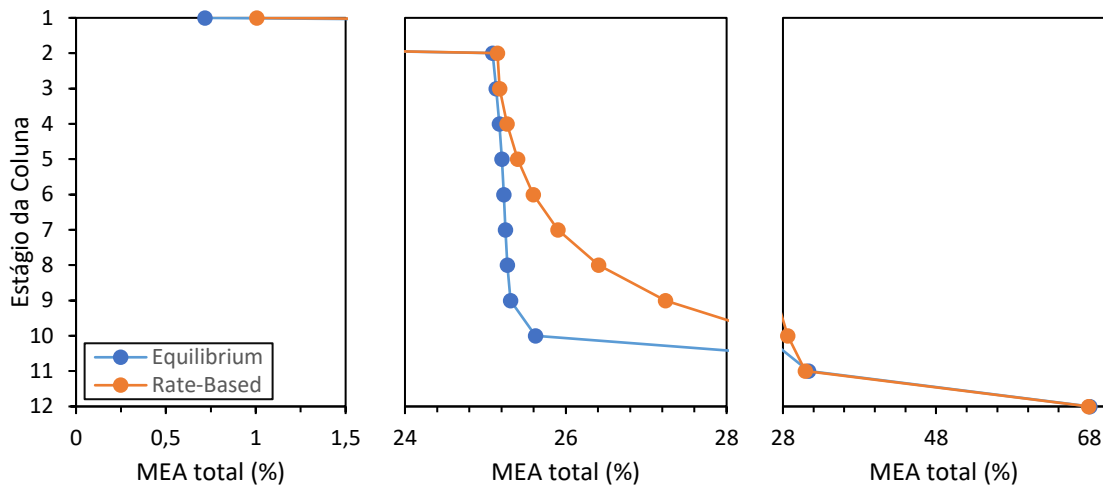


Fonte: O autor (2022).

O ponto de máximo observado na Figura 35 pode ser justificado que, ao alimentar a coluna no topo, maior a concentração de MEA no refeedor. Contudo, maior será a perda de MEA no condensado, surgindo um ponto de máximo em torno da alimentação no estágio 7.

A Figura 38 mostra a concentração de MEA total em cada estágio da coluna em relação ao método de cálculo *Equilibrium* e *RateBased* com a alimentação realizada no estágio 2. Percebe-se que a concentração de MEA total diminui drasticamente do refeedor (68 %) para o último prato (30 %) e à medida que subimos na coluna a concentração no método considerando equilíbrio não há variação na quantidade de MEA, enquanto no método *RateBased* a concentração diminui gradualmente. Ou seja, pelo equilíbrio, o máximo que obteríamos de MEA no topo seria de 0,7 %.

Figura 38 – Concentração de MEA total por estágio da coluna com alimentação no estágio 2

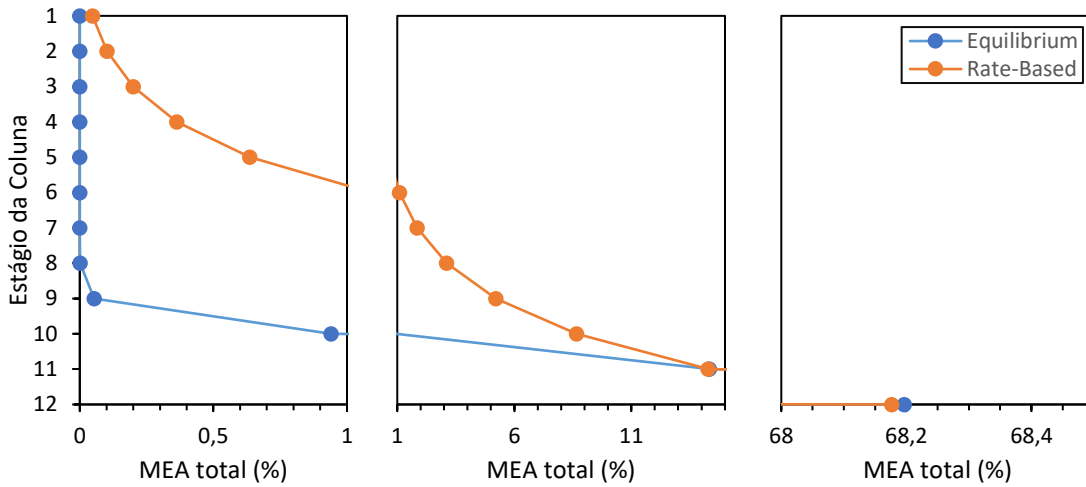


Fonte: O autor (2022).

Fazendo a mesma análise quando a alimentação ocorre no refeededor (Figura 39). Após quatro estágios de equilíbrio (fundo para o topo) a concentração de MEA se tornaria zero nos pratos caso ocorresse o equilíbrio nos estágios da coluna. Enquanto pelo método *Rate-Based* 0,05 % de MEA total chega ao destilado. Na literatura, geralmente não são reportados valores de concentração de MEA ao longo da coluna de destilação, o que não permite uma comparação como a realizada na seção 4.3, estranha-se os valores altos encontrados. Nas simulações pelo método *Rate-Based*, buscou-se avaliar o efeito do arraste alterando-se a distância entre os pratos, mas nenhuma diferença foi encontrada nos resultados para uma distância de até 32 cm. Não foi possível aumentar ainda mais o distanciamento entre os pratos, pois violaria a restrição da razão entre o diâmetro da coluna e o espaçamento de no mínimo 25 %⁸.

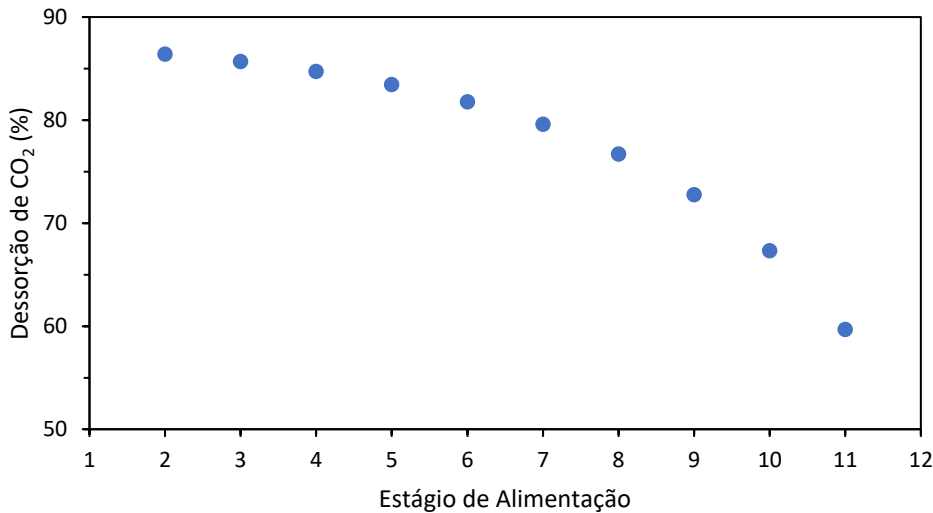
⁸ Restrição geométrica presente no simulador Aspen Plus.

Figura 39 – Concentração de MEA total por estágio da coluna com alimentação no refeededor



Fonte: O autor (2022).

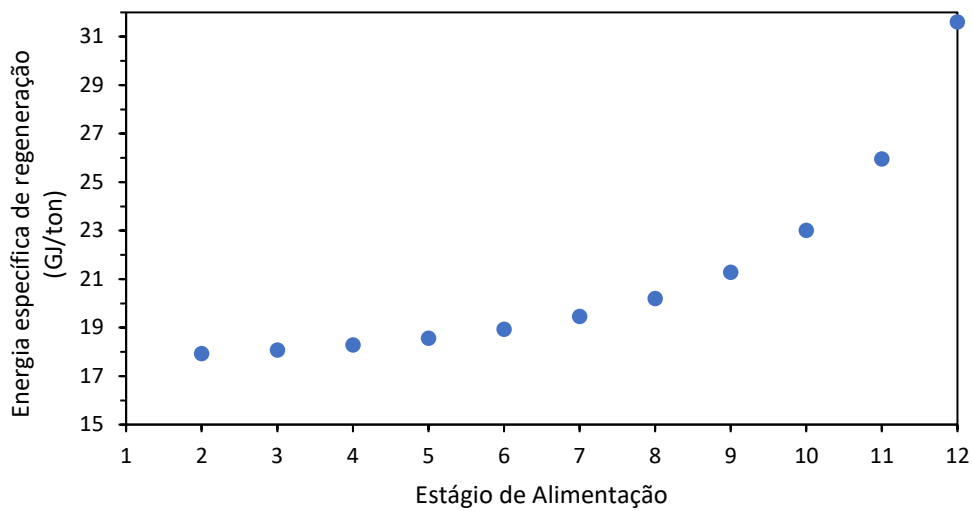
A dessorção percentual do CO₂ alimentado na coluna é mostrada na Figura 40, é possível perceber que quando mais alta for a posição da alimentação, maior a dessorção de CO₂, assim como discutido anteriormente a partir das concentrações.

Figura 40 – Porcentagem de CO₂ dessorvido em função da posição do estágio de alimentação coluna

Fonte: O autor (2022).

Como as especificações da coluna foram as mesmas, tanto as vazões como os calores do condensador foram os mesmos, apenas a energia específica de regeneração irá mudar, visto que a dessorção de CO₂ muda (Figura 41). Novamente, alimentar a coluna no topo será melhor para a regeneração do solvente e redução do consumo específico de energia. O calor no condensador em todas as simulações foi de $388,6 \pm 0,8$ W e no refeededor 760 ± 1 W.

Figura 41 – Energia específica de regeneração em função do estágio de alimentação



Fonte: O autor (2022).

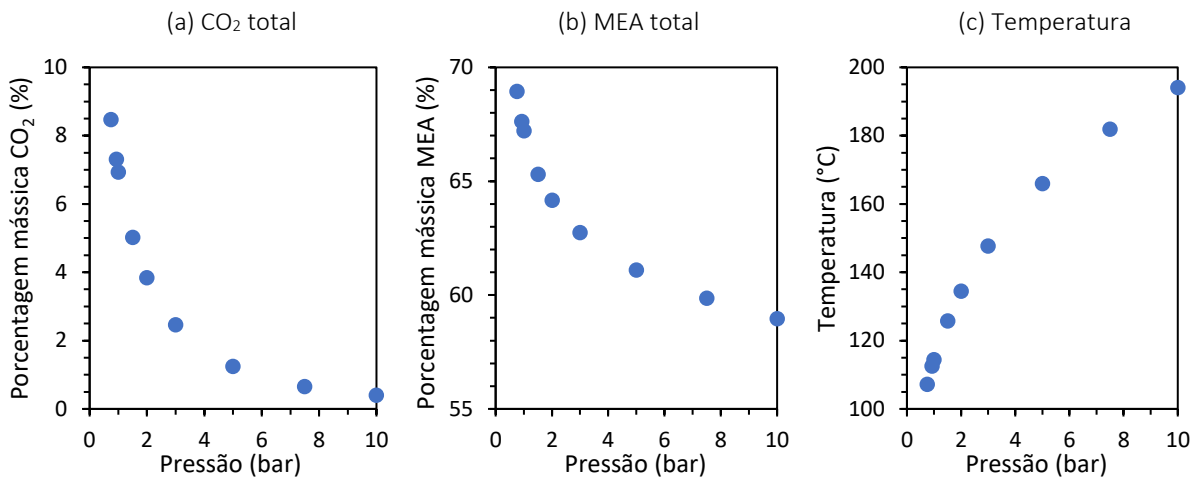
4.6 EFEITO DA PRESSÃO

Nesta seção avaliou-se o efeito da pressão na dessorção. Foi utilizado a mesma configuração do ensaio de vazão máxima apresentada na seção 4.2, alterando-se apenas a pressão no condensador da coluna dessorvedora.

Diferentemente da mudança do número de estágios e a posição de alimentação na coluna, a pressão irá influenciar no balanço de energia da coluna. Contudo, a pressão pouco altera a entalpia da fase líquida e, mesmo para um gás, a temperatura tem influência bem mais significativa. O calor no condensador em todas as simulações poderia ser considerado constante 380 ± 20 W. E no refeedor 780 ± 30 W.

A Figura 42 mostra a influência da pressão na porcentagem de CO₂ total (Figura 42a), MEA total (Figura 42b) e na temperatura do refeedor (Figura 42c). É possível notar que a concentração, tanto de CO₂ total quanto de MEA total, no refeedor, diminuem com o aumento da pressão. Esse efeito pode ser justificado pelo aumento da temperatura no refeedor, que é maior devido a maior pressão.

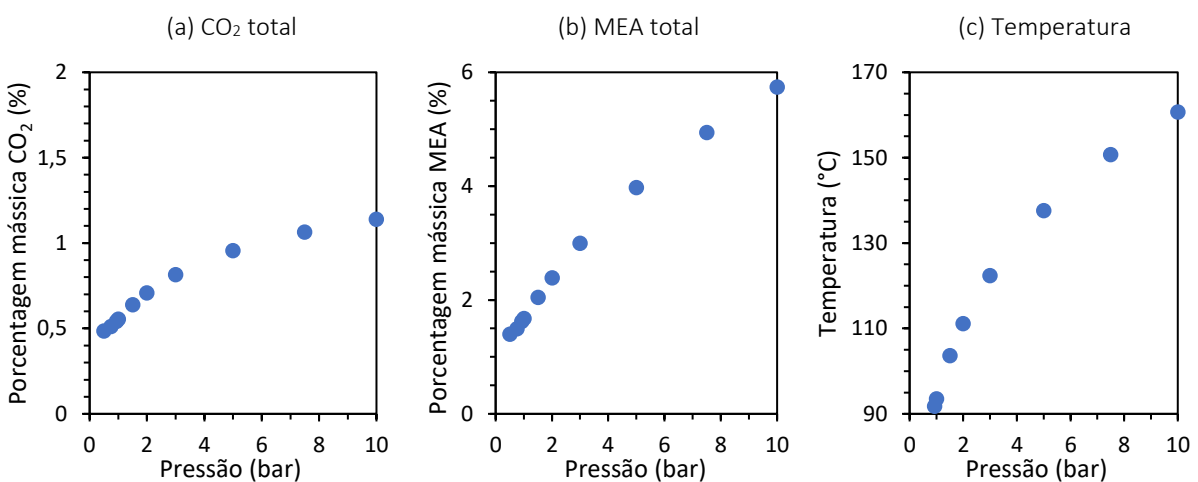
Figura 42 – Efeito da pressão no refeedor da coluna



Fonte: O autor (2022).

Avaliando o topo da coluna (destilado líquido) é possível obter os resultados mostrados na Figura 43. Percebe-se um aumento da quantidade de CO₂ devido à maior dessorção, e uma maior evaporação da MEA devido às altas temperaturas. Cabe ressaltar que a degradação da MEA não é considerada no modelo adotado.

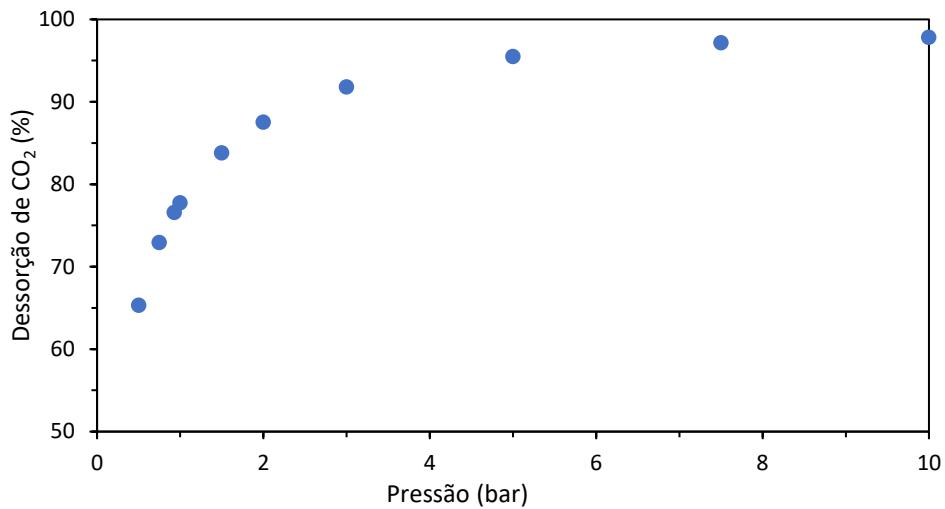
Figura 43 – Efeito da pressão no condensador da coluna



Fonte: O autor (2022).

Na Figura 44 é mostrada a porcentagem de dessorção de CO₂ em função da pressão, em que o perfil é semelhante ao inverso do gráfico da concentração do CO₂ no refeedor. Considerando uma dessorção típica de 90 %, seria possível obtê-la com uma pressão em torno de 3 bar com 7 estágios, ou seja, quase um terço do número de estágios encontrado na seção 4.4 para um processo à 0,93 bar.

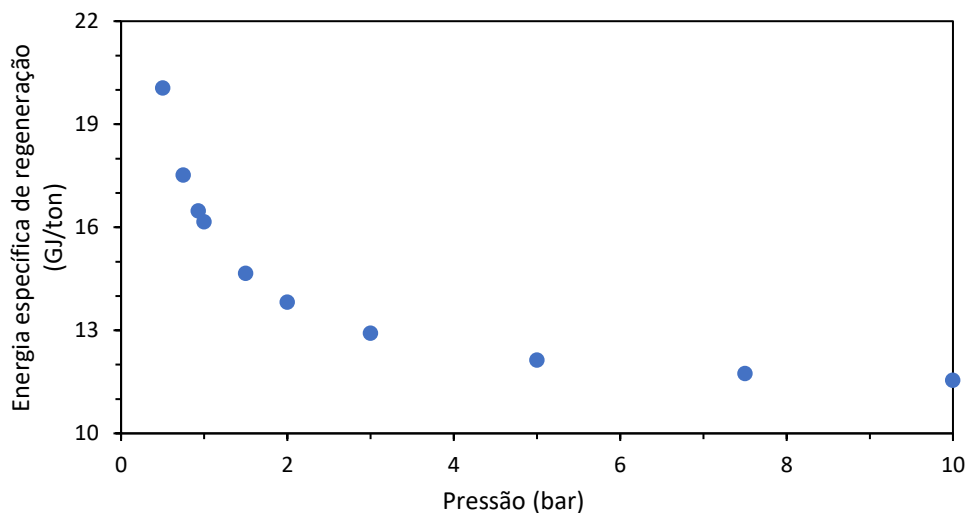
Figura 44 – Porcentagem de CO₂ dessorvido em função da pressão da coluna



Fonte: O autor (2022).

A energia específica de regeneração em função da pressão é mostrada na Figura 45, o aumento de pressão também reduzirá o consumo específico de energia. O resultado tem um perfil semelhante ao reportado por Notz et al. (2012), mostrado na Figura 3 (página 34), que mostra que apesar da pressão aumentar a quantidade de energia necessária para dessorver o CO₂, a energia consumida para evaporar a água diminui.

Figura 45 – Energia específica de regeneração em função do estágio de alimentação



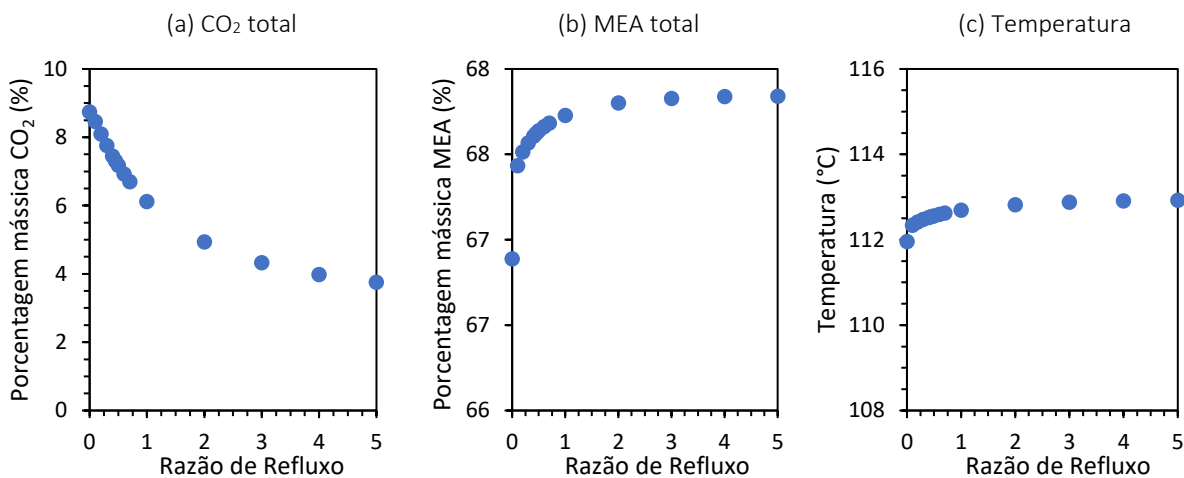
Fonte: O autor (2022).

4.7 ANÁLISE DA RAZÃO DE REFLUXO

A última análise realizada foi feita na razão de refluxo da coluna de dessorção, utilizando o restante das configurações da simulação iguais ao ensaio de vazão máxima apresentada na seção 4.2.

A Figura 46 mostra o efeito da razão de refluxo no refeedor, em que o aumento do refluxo aumenta a dessorção (diminui a fração de CO_2 total), mas, em contrapartida, aumenta a concentração de MEA total, deixando o solvente recuperado mais concentrado. Consequentemente, elevando a temperatura do refeedor. Percebe-se que a fração de CO_2 total está sempre diminuindo e não aparenta possuir um patamar. Já a fração de MEA total e a temperatura aparentam possuir um comportamento assintótico e razões de refluxo acima de 2,0 não apresentam variação significativa no refeedor.

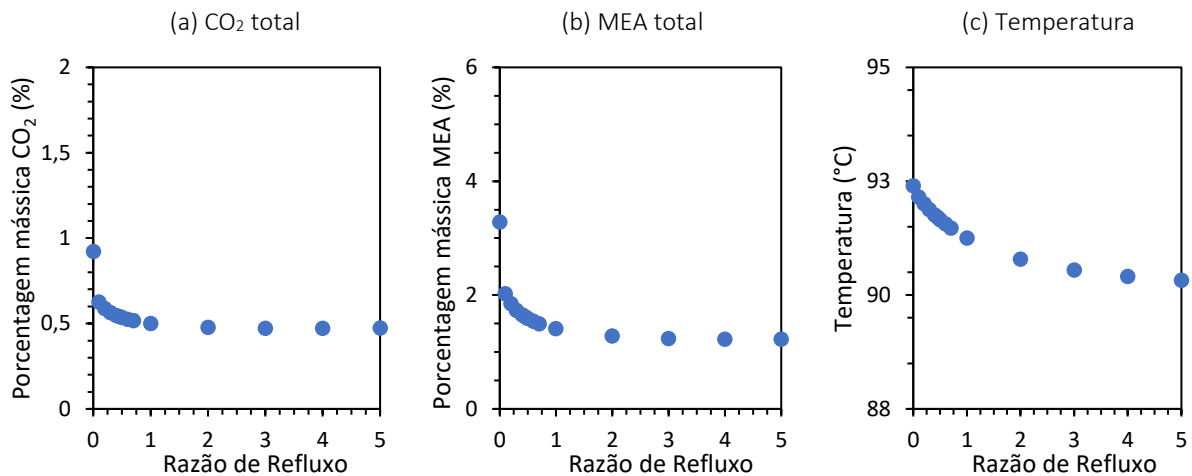
Figura 46 – Efeito da razão de refluxo no refeedor da coluna



Fonte: O autor (2022).

Analisando o destilado, Figura 47, percebe-se que ambas as concentrações diminuem com o aumento do refluxo, o que poderia ser justificado pela purificação de um destilado de água. Uma menor concentração da amina também leva a uma menor temperatura no condensador. O efeito assintótico observado no refeedor é ainda mais evidente no condensador, inclusive ocorrendo para o CO_2 total, com exceção da temperatura.

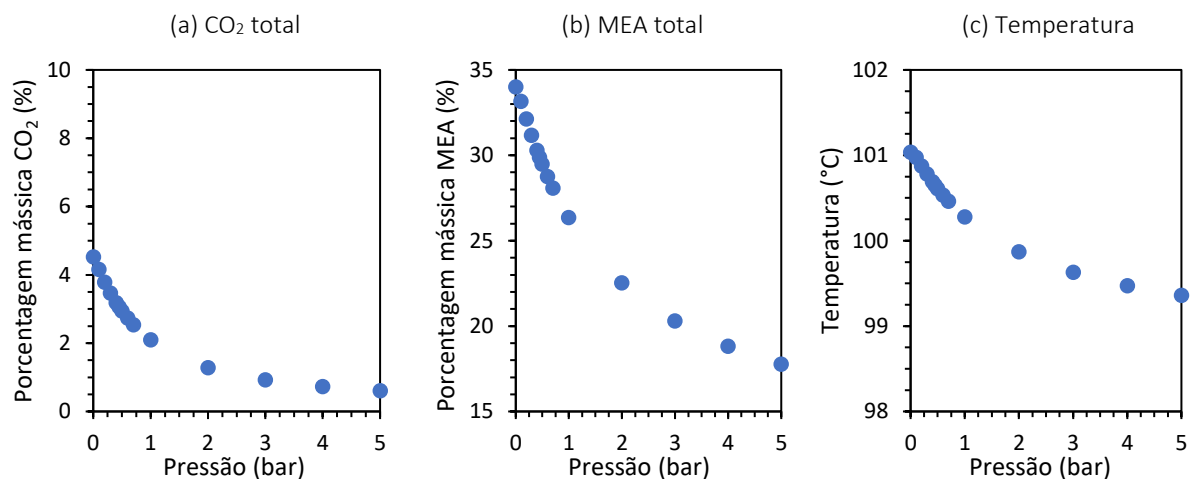
Figura 47 – Efeito da razão de refluxo no condensador da coluna



Fonte: O autor (2022).

Todos os pratos possuem um comportamento semelhante ao condensador, como mostra a Figura 48, foi escolhido o último prato da coluna por este apresentar as maiores concentrações de MEA total e CO₂ total. Este comportamento mostra que a tendência da coluna é que, no limite, a MEA se concentre ao máximo no refeedor e os pratos da coluna tendem a destilar água e CO₂.

Figura 48 – Efeito da razão de refluxo no último prato da coluna

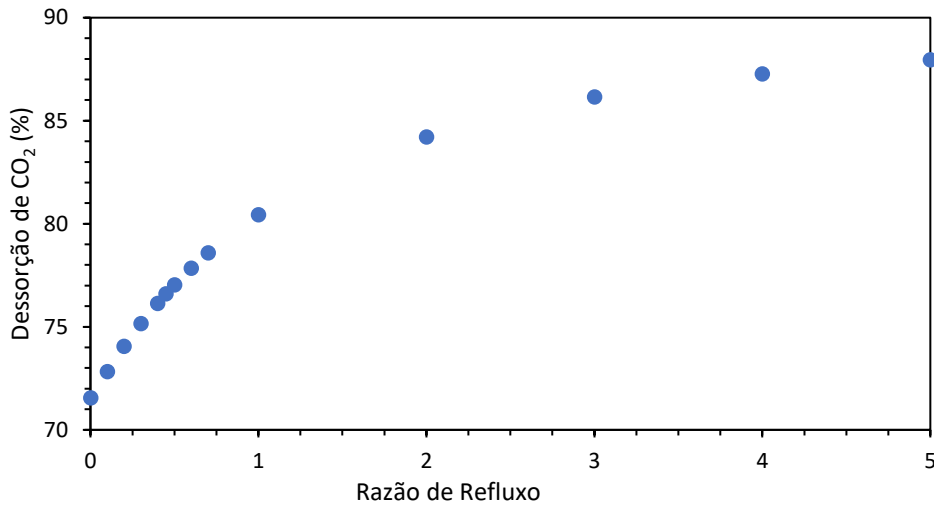


Fonte: O autor (2022).

A porcentagem de dessorção de CO₂ é mostrada na Figura 49. Percebe-se que quanto maior o refluxo, maior é a dessorção. Fazendo um paralelo com os resultados anteriores, verifica-se que o maior contribuinte para a dessorção é o refeedor, uma vez que a quantidade de CO₂ nos pratos diminuem rapidamente à medida que subimos nos estágios da coluna, inclusive a concentração no condensador não muda com o refluxo mesmo com uma maior dessorção de

CO₂. E assim como comparado nas outras simulações, não seria possível atingir uma dessorção de 90 % alterando-se apenas a razão de refluxo no equipamento experimental utilizado.

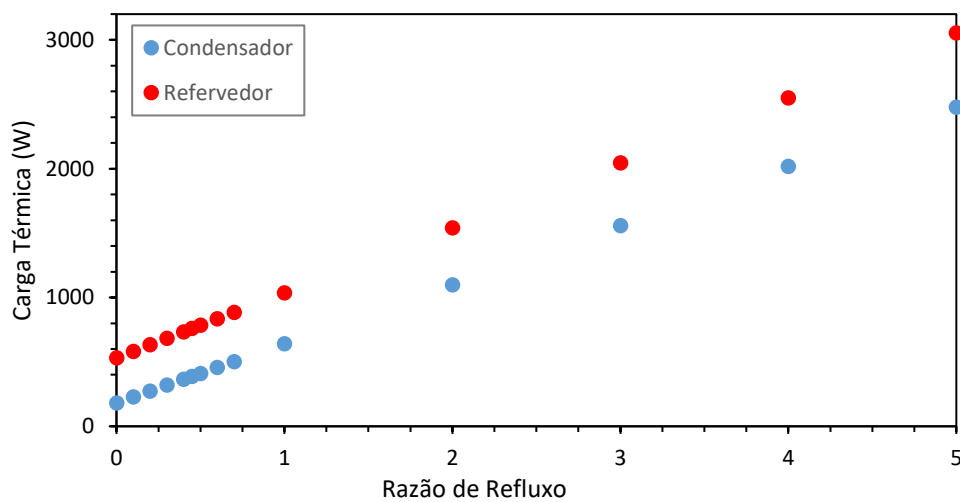
Figura 49 – Porcentagem de CO₂ dessorvido em função da razão de refluxo



Fonte: O autor (2022).

Ao contrário das análises anteriores em que as cargas térmicas do condensador e refeedor eram praticamente constantes, o refluxo tem influência direta nas cargas, como é mostrado na Figura 50, em que elas crescem linearmente com o refluxo. Dado que um maior refluxo implica em vazões internas maiores.

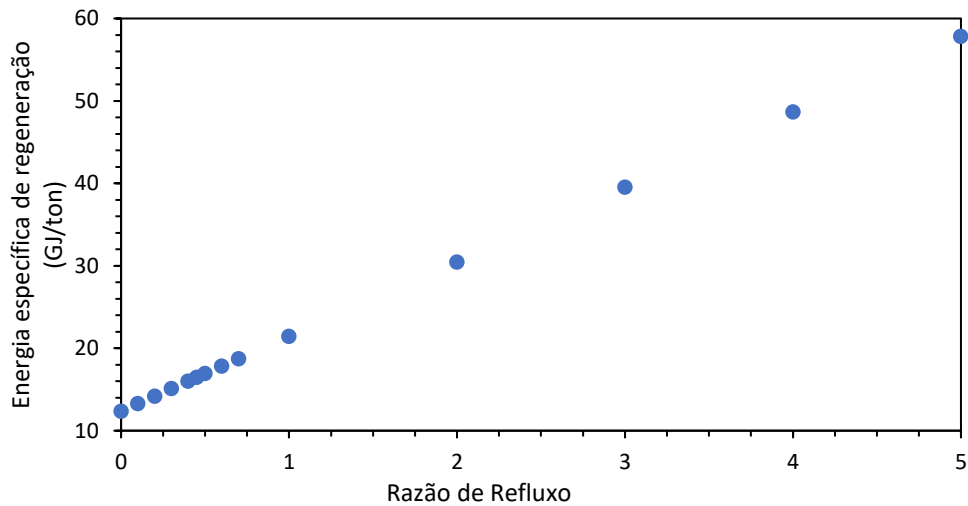
Figura 50 – Cargas térmicas do condensador e refeedor em função da razão de refluxo



Fonte: O autor (2022).

Essa grande variação da carga térmica tem influência direta também na energia específica de regeneração como mostra a Figura 51. Nas outras variáveis, o perfil de energia específica era o inverso da dessorção de CO₂, agora ele é igual ao consumo de energia no refeedor. Este é mais um indicativo de que a razão de refluxo não poderia ser muito alta para a otimização do processo.

Figura 51 – Energia específica de regeneração em função do estágio da razão de refluxo



Fonte: O autor (2022).

5 EXERGIA

O cálculo do rendimento termodinâmico de processos é útil para se obter os limites ideais de transformação que refletem diretamente no consumo de energia, formação de produtos e dos resíduos lançados ao meio ambiente, entretanto, a avaliação não pode se restringir aos critérios de eficiência energética e custo de produção que são incompletos (KOTAS, 1995; OLIVEIRA JR., 2013). O balanço de energia trata todas as suas formas como equivalentes e não oferece indicação alguma sobre a espontaneidade ou direcionalidade de um processo (KOTAS, 1985; SZARGUT, MORRIS e STEWARD, 1988). Por isso, nesta seção será realizada uma análise exergetica do processo de dessorção de CO₂.

A exergia de uma corrente de matéria representa o máximo trabalho que pode ser obtido quando esta é levada de seu estado inicial até o estado denominado morto, onde processos em que a corrente interage apenas com o meio ambiente. Logo, a exergia é uma propriedade de dois estados: estado da corrente e do meio ambiente (KOTAS, 1985; MORAN e SHAPIRO, 2006; SZARGUT, MORRIS e STEWARD, 1988). De um ponto de visto mais prático, a exergia é uma propriedade que indica a eficiência do processo, se o processo for idealizado (reversível), a exergia será conservada, caso contrário, haverá diminuição da mesma ao final do processo.

De maneira geral, a exergia específica (b) pode ser classificada em três formas: mecânica, física e química, como mostra a equação (11). A exergia mecânica está associada às formas de energia que podem ser convertidas completamente em trabalho (energia ordenada), a exergia física está associada ao equilíbrio do sistema desde o estado inicial até estado de equilíbrio restrito por meio de interações de calor e trabalho, enquanto a exergia química está associada ao equilíbrio desde o estado restrito até estado morto por meio de interações de calor e transferência de massa com o ambiente (ÇENGEL e BOLES, 2006; KOTAS, 2013; OLIVEIRA JR., 2013). A exergia química também pode ser definida como o trabalho teórico mínimo para sintetizar a substância em consideração, nas condições e a partir das substâncias presentes no ambiente por meio de processos reversíveis que envolvam apenas a transferência de calor e de massa com o ambiente (KOTAS, 1985; SZARGUT, MORRIS e STEWARD, 1988).

$$b = b_{\text{mecânica}} + b_{\text{física}} + b_{\text{química}} \quad (11)$$

A parcela da exergia física específica pode ser calculada pela definição mostrada na equação (12). Sendo uma união da primeira lei, destacado pela entalpia (h), e a segunda lei da termodinâmica, pela entropia (s).

$$b = (h_e - h_s) - T_0(s_e - s_s) \quad (12)$$

A exergia química é determinada a partir das composições médias de um meio ambiente padrão, como proposto por Szargut et al. (1988). Este modelo é composto pelas seguintes substâncias de referência em um ambiente a 298,15 K (T_0) e 101,325 kPa (P_0): componentes gasosos da atmosfera (O_2 , N_2 , CO_2 , H_2O , D_2O , Ar, He, Ne, Kr, Xe); substâncias de referência sólidas da crosta terrestre; substâncias de referência iônicas e não-ionizáveis do mar. A exergia química padrão de uma substância que não se encontra presente no ambiente pode ser calculada considerando-se dois processos reversíveis: uma reação ideal de formação dessa substância a partir de substâncias de referência presentes no ambiente (co-reagentes); e uma mudança de concentração dos produtos que existem no meio ambiente e co-reagentes (KOTAS, 1985). O cálculo da exergia específica de uma substância é expresso na equação (13) e para uma mistura pela equação (14).

$$b_{\text{química},k} = -\Delta g_0 - \left(\sum x_i b_{\text{química},i} \right)_{\text{correagentes}} + \left(\sum x_i b_{\text{química},i} \right)_{\text{produtos}} \quad (13)$$

$$\hat{b}_{\text{química}} = \sum x_i b_{\text{química},i} + RT_0 \sum x_i \ln a_i \quad (14)$$

Para o cálculo da exergia química de um eletrólito ou de um íon individual em solução aquosa, pode se utilizar a metodologia proposta por Morris e Steward (1984). Uma célula eletroquímica com um eletrodo de hidrogênio recebe 1 mol da substância em questão e elementos adicionais do meio ambiente. Um íon de hidrogênio entra na célula e $H_{2(g)}$ é removida da célula se o íon de referência for positivo, ou o contrário se negativo. Por fim, ocorre uma mudança de concentração isotérmica entre a solução ideal e a solução marítima (referência). A equação (15) mostra o cálculo deste procedimento (SZARGUT, MORRIS e STEWARD, 1988). Em que o pH e o coeficiente de atividade dos íons dependem da força iônica (I) do eletrólito, que podem ser calculados pelas equações (16) e (17).

$$b_{\text{química}} = -j\Delta g_f + \frac{1}{2}jz b_{\text{química,H}_2} - j \sum n_i b_{\text{química,i}} - 2,303RT_0 jz(\text{pH}) - jRT_0 \ln m_0 \gamma \quad (15)$$

$$\text{pH} = -\log(m_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{H}^+}) \quad (16)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (17)$$

É importante salientar que a exergia que entra no volume de controle é sempre maior ou igual ao de saída, exceto no caso ideal de um processo reversível (KOTAS, 1985). O balanço de exergia em um volume de controle qualquer é expresso pela equação (18).

$$\frac{dB}{dt} = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{\text{ef}} + \sum_e \dot{m}_e b_e - \sum_s \dot{m}_s b_s - T_0 \dot{S}_{\text{ger}} \quad (18)$$

Em que:

- $\frac{dB}{dt}$: Taxa de variação de exergia;
- $\sum_e \dot{m}_e b_e - \sum_s \dot{m}_s b_s$: Diferença da exergia entre entrada e saída do VC;
- $\left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j$: Taxa de exergia associada à transferência de calor;
- \dot{W}_{ef} : Trabalho (potência) efetivo produzido ou recebido pelo VC (exergia pura);
- $T_0 \dot{S}_{\text{ger}} = \dot{B}_{\text{dest}}$: Taxa de exergia destruída (irreversibilidades) dentro do VC.

Abdollahi-Demneh et al. (2011) explicaram como criar uma sub-rotina no Aspen Hysys para implementar o cálculo da exergia e realizaram uma simulação, considerando um exemplo de uma combustão de gás natural.

5.1 ANÁLISE EXERGÉTICA APLICADA A CAPTURA DE CO₂

A análise exergética já foi aplicada a processos de captura de CO₂, utilizando absorção química, em alguns trabalhos. Geuzebroek et al. (2004) e Amrollahi et al. (2011) examinaram a destruição de exergia para uma usina termelétrica a gás utilizando MEA como solvente para captura de CO₂. Yu et al. (2009) e B. Wang et al. (2004) igualmente analisaram a captura de CO₂ usando MEA, mas para uma termelétrica a carvão. Wang et al. (2004) também estudaram a absorção com carbonato de potássio (K₂CO₃). Rochelle et al. (2011) investigaram a absorção utilizando piperazina. Valenti et al. (2009) aplicaram a análise exergética em uma combustão a carvão utilizando amônia aquosa resfriada (*chilled aqueous ammonia* – CAP). Lara et al. (2011)

compararam a destruição de exergia para diferentes sistemas para captura de CO₂. Calbry-Muzyka e Edwards (2014) realizam a análise exergética de um sistema de queima de metano, mas não incluíram o sistema de captura de CO₂ na análise. Olaleye, Wang e Kelsall (2015) realizaram uma análise exergética de uma usina de energia supercrítica a carvão integrada com captura de CO₂.

Destaca-se o trabalho de Geuzebroek et al. (2004) que utilizaram o Aspen Plus para realizar a análise exergética. No cálculo foi utilizado um suplemento (*addon*) chamado ExerCom da Jacobs Engineering. Como o Aspen Plus não calcula a exergia química de uma corrente, para as simulações, os autores utilizaram o método de componente aparente. Este suplemento utiliza as mesmas referências de ambiente definidas em Szargut et al. (1988), 298,15 K e 101,325 kPa, e substâncias presentes na atmosfera, no mar e crosta terrestre. Os autores determinaram que a coluna dessorvedora (*stripper*) destrói apenas 0,99 % da exergia, o topo da coluna (*flasher*) destrói 24,31 % da exergia e não foi reportado a destruição de exergia no refeedor.

Fitzsimons et al. (2012), apesar de não realizarem a análise exergética em sistemas de captura de CO₂, fizeram o estudo em um sistema de dessalinização de água, constituído de um sistema aquoso com eletrólitos. Compararam a utilização de quatro modelos de atividade para cálculo das exergias e análise exergética de um processo de dessalinização: solução ideal, modelo de Debye-Huckel, modelo de Davies e modelo de Pitzer. Os valores de exergia variaram significativamente para os diferentes modelos, desde -1385 kW a +229 kW. E todos os modelos apresentaram uma destruição de exergia negativa, com o modelo de Debye-Huckel apresentando o valor mais próximo de zero (-25 kW) e o modelo de Pitzer apresentando as composições mais próximos do experimental. Os autores demonstram que para sistemas eletrolíticos a escolha do modelo pode afetar drasticamente os resultados da análise exergética. Outros trabalhos também reportam valores negativos de exergia em sistemas com eletrólitos (KAHRAMAN, CENGEL e WOOD, 2005; CERCI, 2002; ROMERO-TERNERO, GARCIA-RODRIGUEZ e GOMEZ-CAMACHO, 2005; KAHRAMAN e CENGEL, 2005).

Fitzsimons et al. (2015) apresentam uma metodologia baseada no modelo de Pitzer para o cálculo da exergia em sistemas eletrolíticos. Eles destacam que para soluções eletrolíticas, que

não são soluções ideais, o potencial osmótico e coeficientes de atividade devem conseguir calcular este desvio do comportamento não ideal para o cálculo correto da exergia.

Sánchez e Oliveira Jr. (2015) realizaram a análise exérgica de uma planta de processamento de petróleo com e sem uma unidade de captura de CO₂ com MEA. Eles utilizaram o Aspen Hysys, utilizando o modelo de Peng-Robinson para modelar os hidrocarbonetos e o modelo *Acid Gas* para a captura de CO₂. Para os hidrocarbonetos o coeficiente de atividade foi considerado unitário para elementos menores que C12. Eles realizam a análise exérgica global do processo de captura sem descrever a destruição de exergia por equipamento.

Olaleye, Wang e Kelsall (2015) utilizaram o Aspen Plus para calcular a exergia das correntes e corrigiram os valores presentes no banco de dados do simulador da energia livre de Gibbs de formação para os componentes MEAH⁺ e MEACOO⁻. Nguyen et al. (2016) estudaram modificações em uma planta de óleo e gás *offshore*. Avaliaram a implementação de recuperação de calor residual, a instalação de um sistema de captura de CO₂ e eletrificação da plataforma utilizando o Aspen Plus.

Ferrara et al. (2017) realizaram análises exérgica e exergoeconômica em processo de captura de CO₂ com MEA utilizando Aspen Plus com o método de componentes aparentes. Os autores destacam que a exergia da corrente no Aspen não apresenta a exergia química e se encontra no termo da exergia de mistura. Eles encontraram que a absorção/dessorção é responsável pela maior destruição de exergia (77 % do total, sendo 12,2 % e 64,5 % respectivamente) seguido da compressão de CO₂ (9 % do total). Além disso, encontraram uma otimização no dimensionamento do processo que permitiu reduzir em US\$ 3,2 por tonelada de CO₂ absorvido (redução de 9,1 %).

Olaleye e Wang (2017) estudaram uma simulação de usina de energia supercrítica a carvão integrada com captura de CO₂. Verificaram que para cada 1 % de redução na energia necessária para captura, os custos poderiam ser reduzidos em 0,7 % a 1 %. As exergias das correntes foram calculadas utilizando o Aspen Plus, enquanto a destruição de exergia e a eficiência exérgica para cada componente é então estimada no Microsoft Excel. Os autores consideraram que as trocas térmicas ocorreram à temperatura (média) constante nos trocadores de calor. As perdas

de calor foram estimadas considerando a transferência de calor por resistência através da parede da coluna de dessorção.

Xie et al. (2017) estudaram a separação de CO₂ em MEA e o processo de separação de gases à base de hidratos (HBGS). O equacionamento apresentado pelos autores indica que a solução líquida foi considerada ideal. Concluíram que o CO₂ poderia ser eficientemente capturado por ambos os processos. Mostraram que eficiência energética da captura de CO₂ baseado em MEA é 88,19 %, superior aos 74,15 % do HBGS, porém a eficiência exergética foi de, respectivamente, 38,32 e 38,85 %. No processo de absorção com MEA, a maior destruição de exergia ocorre na regeneração do solvente, enquanto no processo baseado em hidratos, o processo de refrigeração é o maior responsável pelo consumo total.

Destaca-se que os artigos apresentados nesta secção não explicam em detalhes como foi realizado o cálculo da exergia química e os valores de exergia padrão adotados para cada substância química.

Osagie et al. (2019) realizaram a análise exergética de um processo de captura de CO₂ utilizando AMP. Eles utilizaram o Aspen Plus para o cálculo da exergia e corrigiram os valores presentes no banco de dados do simulador da energia livre de Gibbs de formação para os componentes AMPH⁺ e AMP⁻COO. Os autores definiram como eficiência a exergia final do processo em relação a exergia de entrada, ou seja, a exergia efetivamente não destruída. A eficiência da coluna de dessorção (83,07 %) encontrada pelos autores foi superior à eficiência do absorvedor (59,79 %). Segundo os autores, a integração energética apresentava a menor eficiência de todo o processo (24,84 %).

Gray (2019) fez uma introdução sobre a implementação do cálculo de exergia utilizando o Aspen Plus e destaca que o software não realiza o cálculo da exergia química, apenas calcula a exergia da corrente associada aos efeitos da temperatura, pressão e composição das correntes, ou seja, a exergia física. Comparativamente a este trabalho, seção 5, a exergia calculada pelo Aspen Plus representaria a exergia física mais o efeito de mistura, computado na exergia química pela equação (14). Apesar dos nomes diferentes, os cálculos da exergia da corrente continuam os mesmos.

5.2 CÁLCULO DA EXERGIA AUXILIADA PELO ASPEN PLUS

Como já reportado na literatura, o Aspen Plus calcula apenas a exergia física e a parcela de mistura da exergia química (GEUZEBROEK, SCHNEIDERS, *et al.*, 2004; ABDOLLAHI-DEMNEH, MOOSAVIAN, *et al.*, 2011; FERRARA, LANZINI, *et al.*, 2017; GRAY, 2019). O Apêndice D mostra um exemplo comparativo da análise exérgica da combustão de metano, em que é necessário apenas somar as exergias padrões de formação das substâncias para se determinar a exergia de uma corrente com base no valor reportado pelo Aspen Plus.

Para o cálculo da exergia química, utilizaram-se os valores de exergia padrão reportados na Tabela 17. Nesta também são apresentados os valores encontrados na literatura. Utilizaram-se nas análises exérgicas alguns valores encontrados da literatura (*) e outros foram calculados (†). Os demais valores são apenas conferência.

Tabela 17 – Energia livre de Gibbs de formação e exergia química padrão das substâncias a 298,15 K e 1 atm

Substância	Energia livre de Gibbs de formação $\Delta G_{f,i}^0$ (kJ/mol)	Exergia química padrão $b_{ch,i}^0$ (kJ/mol)	Substância	Energia livre de Gibbs de formação $\Delta G_{f,i}^0$ (kJ/mol)	Exergia química padrão $b_{ch,i}^0$ (kJ/mol)
MEA (C ₂ H ₇ NO)	-106,88 ^[*,1]	1551,81 ^[†] 1536,00 ^[7]	H ₂	0 ^[*]	238,49 ^[*,3] 236,1 ^[4]
MEAH ⁺	-492,99 ^[*,2] -189,6 ^[7]	1461,24 ^[†]	H ₂ O(l)	-237,14 ^[*,1]	3,335 ^[†] 3,120 ^[3]
MEACOO ⁻	-189,6 ^[*,2] -492,99 ^[7]	1588,33 ^[†]	H ₂ O(g)	-228,57 ^[*,1]	11,905 ^[†] 9,500 ^[4]
CO ₂	-394,36 ^[*,1]	20,43 ^[†] 20,14 ^[3] 19,87 ^[4]	HCO ₃ ⁻	-586,85 ^[*,5,6] -587,45 ^[9]	-50,830 ^[†] -52,500 ^[8] 408,50 ^[9]
O ₂ (ar)	0 ^[*]	3,97 ^[*,3,4]	CO ₃ ²⁻	-527,8 ^[*,5]	-111,025 ^[†]
N ₂ (ar)	0 ^[*]	0,69 ^[*,3,4]	H ⁺	0 ^[*,5]	-40,585 ^[†]
C		410,82 ^[*,3] 410,26 ^[4]	OH ⁻	-157,2 ^[*,5]	-35,970 ^[†]

[*] Valor utilizado neste trabalho; [†] Valor calculado pela equação (13) e utilizado neste trabalho; [1] Yaws (1999); [2] Aspen Plus (veja Apêndice C); [3] Kotas (1995); [4] Szargut et al. (1988); [5] Dean (1999); [6] Pinaev (2006); [7] Geuzebroek et al. (2004); [8] Fitzsimons et al. (2012); [9] Szargut (1989).

Fonte: O autor (2022).

Destacam-se que os valores calculados de exergia para as substâncias MEA, CO₂, H₂O e HCO₃⁻ ficaram semelhantes a outros valores reportados na literatura. No entanto, ocorreram outras discordâncias: os valores da energia livre de Gibbs de formação de MEAH⁺ e MEACOO⁻ utilizadas pelo modelo padrão da Aspen estão invertidos em relação ao apresentado por Geuzebroek et al. (2004). E a exergia reportada por Szargut (1989) para o bicarbonato é muito diferente da reportada por Fitzsimons et al. (2012), que apresenta um valor semelhante ao calculado por este trabalho.

Para o cálculo da exergia (total) da corrente, foi somado ao valor de exergia reportado pelo Aspen Plus, as contribuições das exergias químicas padrões de formação de cada substância presente na corrente, conforme equação (19).

$$b = b_{\text{Aspen}} + \sum_i^n x_i b_i^0 \quad (19)$$

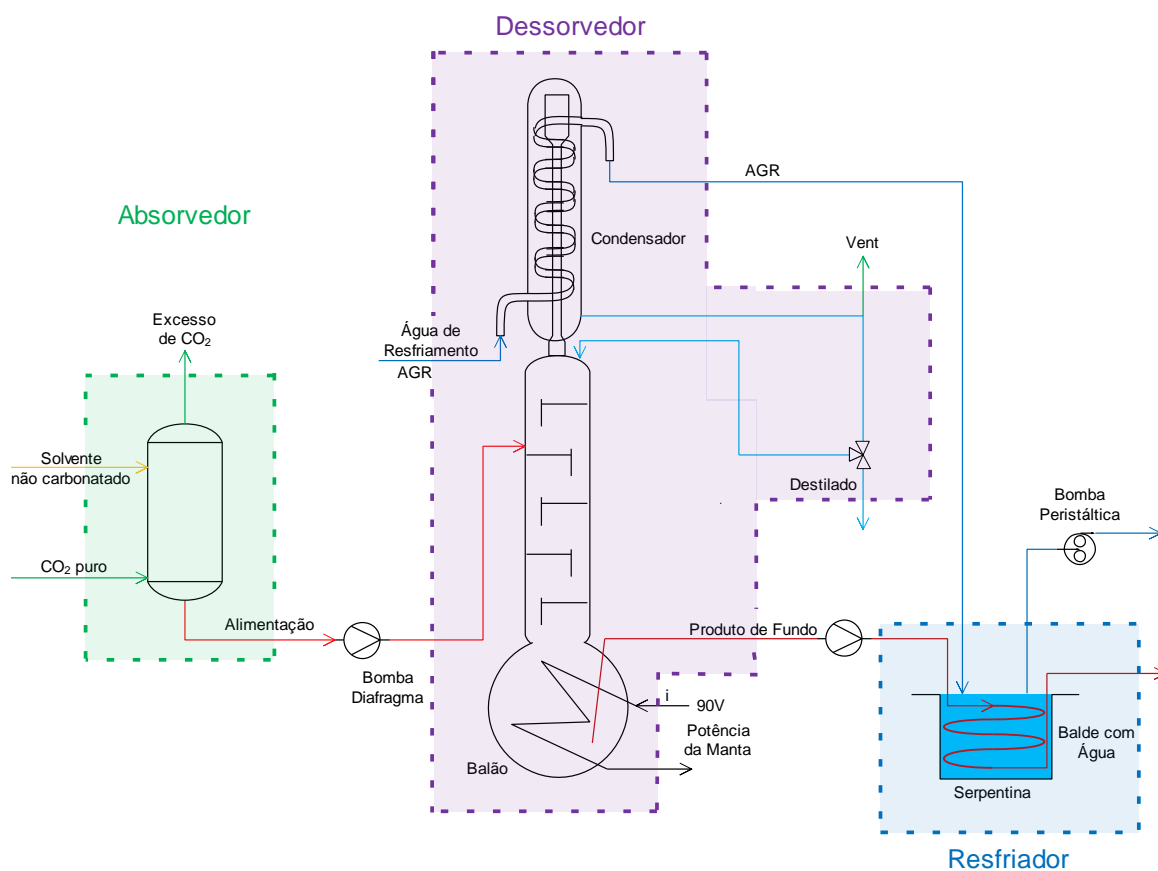
5.3 ANÁLISE EXERGÉTICA DA DESSORÇÃO EXPERIMENTAL

Assim como realizado na seção 4.2, realizou-se uma análise exergética do ensaio experimental a partir dos resultados da simulação realizada no Aspen Plus. As propriedades, vazões, temperaturas, pressões, bem como as exergias físicas e o efeito de mistura foram calculadas pelo Aspen Plus, enquanto a exergia química e o balanço de exergia foram determinados externamente em planilha de cálculo. Nesta análise, foram consideradas as seguintes utilidades: ar ambiente a 25 °C para resfriar o absorvedor, água a 1 atm entrando a 25 °C e saindo a 35 °C no condensador do dessorvedor; água a 1 atm entrando a 35 °C e saindo a 40 °C no resfriador; no refervedor foram avaliadas três condições: vapor saturado a 10 °C acima da temperatura do refervedor na entrada e líquido saturado nas mesmas condições de temperatura e pressão na saída; aquecimento elétrico; e uma transferência de calor reversível (na mesma temperatura do refervedor).

A Tabela 18 mostra a análise exergética realizada para o primeiro ensaio (vazão máxima). O processo foi dividido em três partes, conforme mostrado na Figura 52, a etapa de absorção (preparo da amostra), a dessorção do solvente, e o resfriamento da corrente de solvente que saía do refervedor da coluna. A exergia associada às cargas térmicas era negativa quando esta

exergia saía do sistema, e positiva quando entrava no sistema. É possível notar que a destruição de exergia é dividida entre a absorção e a dessorção. Além disso, percebe-se a grande influência da troca térmica, em que utilizando-se na simulação o aquecimento no refeedor a partir da condensação de um vapor saturado 10 °C acima da temperatura do refeedor, por contato indireto. Neste caso, a destruição de exergia é 10 vezes menor que a destruição ao considerar o aquecimento utilizando um trabalho (resistência elétrica). Apesar de o aquecimento no refeedor não ter sido realizado utilizando-se um vapor, esta seria uma operação mais representativa da que seria realizada em um processo industrial, por isto a análise foi feita. Apresentou-se também o valor referente ao processo experimental realizado, considerando o aquecimento por meio de um trabalho elétrico. Também é possível notar que a alta carga térmica necessária está associada ao fato que a dessorção aumenta a exergia das correntes de saída (purificação).

Figura 52 – Fluxograma e volumes de controle da análise exérgica



Fonte: O autor (2022).

Tabela 18 – Análise exergetica do ensaio de vazão máxima

Equipamento	Exergia de Entrada (W)	Exergia das Cargas Térmicas (W)	Exergia de Saída (W)	Exergia Destruída (W)	Porcentagem de Destruição de Exergia (%)	Contribuição da Exergia Destruída (%)
Absorvedor	3701	-0,0003	3627	74,6	2,0	56,7
Dessorvedor	3265	180* 751‡	3392	52,8* 624‡	1,31* 15,5‡	40,10* 88,8‡
Resfriador	3244	-1,69	3238	4,22	0,1	3,2

Fonte: O autor (2022).

* O valor representa a exergia no caso da troca térmica a partir da condensação de um vapor saturado 10 °C acima da temperatura do refeedor;

‡ O valor representa a exergia associada ao caso do aquecimento utilizando uma potência elétrica da manta.

Na Tabela 19 foram discriminadas as partes do dessorvedor na análise exergetica. Nota-se que os trocadores de calor são responsáveis por cerca de 76 % de toda a exergia destruída, enquanto os pratos da coluna contribuem pouco. Dentre os pratos, o Prato 2 apresentou a maior destruição de exergia, associado ao efeito de mistura associada à alimentação da coluna. Seguido do Prato 1, devido à diferença de temperatura do refluxo que chega ao prato.

Nota-se também que os pratos 4 e 5 apresentaram uma destruição de exergia negativa, o que não apresenta coerência, uma vez que a destruição de exergia deve ser sempre superior a zero. Do mesmo modo, o refeedor apresenta destruição negativa ao se considerar a transferência de calor utilizando vapor d'água. Nestes casos, esse valor de exergia destruída corresponde à menos de 0,5 % da exergia do prato ou 3 % para o refeedor, ou seja, é provável que os valores negativos encontrados representem erros nos cálculos da exergia padrão química de referência e que os pratos estejam próximos da condição de reversibilidade. Além disso, no refeedor, percebe-se que a destruição seria positiva caso a troca térmica fosse considerada um trabalho elétrico.

Em termos quantitativos, o condensador foi o maior responsável pela destruição de exergia, contabilizando por 41 % das perdas, além de ser a parte mais ineficiente do equipamento, uma vez que 43 % da exergia de entrada foi perdida.

Tabela 19 – Análise exergetica do dessorvedor e seus constituintes no ensaio de vazão máxima

	Exergia de Entrada (W)	Exergia de Saída (W)	Exergia Destruída (W)	Porcentagem de Destruição de Exergia (%)	Contribuição da Exergia Destruída (%)*
Condensador	362	207	155	42,9	41,4
Subresfriador	104	100	4	3,9	1,1
Prato 1	490	478	13	2,6	3,4
Prato 2	3959	3931	28	0,7	7,4
Prato 3	4218	4204	14	0,3	3,8
Prato 4	4511	4530	-19	-0,4	5,0
Prato 5	4990	5004	-14	-0,3	3,6
Refrervedor	4299*	4428	-129*	-3,0*	34,3*
	4870*		442*	9,1*	70,9*

Fonte: O autor (2022).

* O valor representa a exergia no caso da troca térmica a partir da condensação de um vapor saturado 10 °C acima da temperatura do refrervedor;

* O valor representa a exergia associada ao caso do aquecimento utilizando uma potência elétrica da manta;

** Considerou-se o valor absoluto da destruição de exergia para o cálculo da porcentagem.

A mesma análise foi realizada para o segundo ensaio (metade da vazão máxima) e os resultados são mostrados na Tabela 20. É possível notar que a absorção continua sendo a maior responsável pela maior destruição de exergia. Comparativamente ao ensaio de maior vazão, a exergia destruída na dessorção foi menor, 1,03 % da exergia que entrou na coluna foi destruída, enquanto para a maior vazão 1,31 % foi destruída. Este resultado é condizente com o consumo específico de energia para dessorção de CO₂ encontrado na seção 4.2, indicando uma maior eficiência do processo para menores vazões de solvente.

Tabela 20 – Análise exergetica do ensaio de metade da vazão máxima

Equipamento	Exergia de Entrada (W)	Exergia das Cargas Térmicas (W)	Exergia de Saída (W)	Exergia Destruída (W)	Porcentagem de Destruição de Exergia (%)	Contribuição da Exergia Destruída (%)
Absorvedor	1765	-0,008	1728	36,7	2,1	66,4
Dessorvedor	1357	45,0	1386	16,5	1,03* 12,4*	29,8* 83,6*
Resfriador	1362	-0,92	1359	2,12	0,2	3,8

Fonte: O autor (2022).

* O valor representa a exergia no caso da troca térmica a partir da condensação de um vapor saturado 10 °C acima da temperatura do refrervedor;

* O valor representa a exergia associada ao caso do aquecimento utilizando uma potência elétrica da manta.

As partes da coluna de dessorção são analisadas separadamente na Tabela 21. Assim como para o ensaio de maior vazão, os trocadores de calor são responsáveis pela maior porcentagem da exergia destruída (75 %). Enquanto os pratos, com exceção do Prato 1, apresentaram uma destruição de exergia negativa. Em todos os casos, essa destruição era inferior a 0,3 % da exergia de entrada no estágio, portanto é provável que os valores negativos encontrados representem erros nos cálculos da exergia padrão química de referência e que os pratos estejam próximos da condição de reversibilidade. Desta vez, o refeedor apresentou uma destruição de exergia positiva, mesmo ao se considerar a transferência de calor utilizando a condensação de um vapor 10 °C acima da temperatura do refeedor.

Assim como para uma maior vazão, a destruição de exergia ocorreu majoritariamente no condensador (65 %), sendo a etapa mais ineficiente do processo destruindo 42 % da exergia alimentada neste estágio.

Tabela 21 – Análise exergetica do refeedor e seus constituintes no ensaio de metade da vazão máxima

	Exergia de Entrada (W)	Exergia de Saída (W)	Exergia Destruída (W)	Porcentagem de Destruição de Exergia (%)	Contribuição da Exergia Destruída (%) ^{**}
Condensador	56	33	23,2	41,6	64,9
Subresfriador	23	24	-1,0	-4,4	2,7
Prato 1	84	83	1,3	1,5	3,5
Prato 2	1473	1474	-1,0	-0,1	2,8
Prato 3	1512	1516	-4,1	-0,3	11,5
Prato 4	1553	1555	-2,6	-0,2	7,2
Prato 5	1609	1611	-2,0	-0,1	5,6
Refeedor	1532* 1713*	1529	2,6* 184*	0,2* 10,7*	7,4* 77,7*

Fonte: O autor (2022).

* O valor representa a exergia no caso da troca térmica a partir da condensação de um vapor saturado 10 °C acima da temperatura do refeedor;

* O valor representa a exergia associada ao caso do aquecimento utilizando uma potência elétrica da manta;

** Considerou-se o valor absoluto da destruição de exergia para o cálculo da porcentagem.

Estes resultados apresentam semelhança com o reportado por Geuzebroek et al. (2004) em que os estágios da coluna dessorvedora desconsiderando-se a exergia associada às trocas térmicas e o refeedor, destruiriam apenas 1 % da exergia de entrada. Ademais, também reporta que o *flasher* (condensador mais subresfriador) seria o maior responsável pela

destruição de exergia do processo de captura de CO₂. Por outro lado, Xie et al. (2017) e Ferrara et al. (2017) reportam que a dessorção é a maior responsável pela destruição de exergia do processo, e reportam uma destruição de exergia 5 vezes superior na coluna de dessorção em comparação à absorção, enquanto no presente trabalho, a absorção estaria destruindo mais exergia do que a dessorção. Estes resultados (presente trabalho) estariam de acordo com o reportado por Osagie et al. (2019), que utilizando uma mistura AMP/PZ a absorção é a maior responsável pela destruição de exergia do processo.

Suplementando a análise exérgica, é mostrado na Tabela 22 a entropia produzida em cada etapa do processo e em cada parte do dessorvedor. É possível notar que a geração de entropia sempre foi positiva, não violando a segunda lei da termodinâmica. Além disso, mostra que os pratos da coluna têm uma geração de entropia quase nula, sendo indicativo que a exergia destruída negativa encontrada está provavelmente associada a algum desvio no cálculo da exergia química de formação.

Na Tabela 22 também são mostradas as produções de entropia no condensador e refeedor considerando-se a transferência de calor reversível. É possível perceber que a produção de entropia está fortemente associada à transferência de calor, comparando-se a troca de calor reversível seria possível reduzir pela metade a entropia gerada no refeedor em relação ao aquecimento utilizando vapor. Além disso, mesmo considerando-se uma transferência de calor reversível, a variação de entropia no refeedor ainda é 10 vezes superior à produção de entropia dos pratos, com exceção do estágio de alimentação. O condensador ainda é o principal contribuidor para a produção de entropia, seguido pelo refeedor e estágio de alimentação.

Tabela 22 – Entropia gerada nos processos e detalhamento da dessorção

Ensaio com vazão máxima		Ensaio com metade da vazão máxima	
Sistema	Entropia produzida (W/K)	Sistema	Entropia produzida (W/K)
Absorvedor	0,104	Absorvedor	0,036
Dessorvedor	0,420* 2,335* 0,319†	Dessorvedor	0,143* 0,751* 0,107†
Resfriador	0,020	Resfriador	0,010
Dessorção			
Subsistema (dessorvedor)	Entropia produzida (W/K)	Subsistema (dessorvedor)	Entropia produzida (W/K)
Condensador	0,246 0,200†	Condensador	0,0188 0,0002†
Subresfriador	0,015 0,010†	Subresfriador	0,0775 0,0756†
Prato 1	0,007	Prato 1	0,0018
Prato 2	0,049	Prato 2	0,0210
Prato 3	0,004	Prato 3	0,0014
Prato 4	0,003	Prato 4	0,0006
Prato 5	0,004	Prato 5	0,0006
Refervedor	0,092* 2,008* 0,043†	Refervedor	0,0217* 0,629* 0,0057†

Fonte: O autor (2022).

* O valor representa a exergia no caso da troca térmica a partir da condensação de um vapor saturado 10 °C acima da temperatura do refervedor;

* O valor representa a exergia associada ao caso do aquecimento utilizando uma potência elétrica da manta;

† Estes valores representam a entropia produzida considerando-se a transferência de calor reversível.

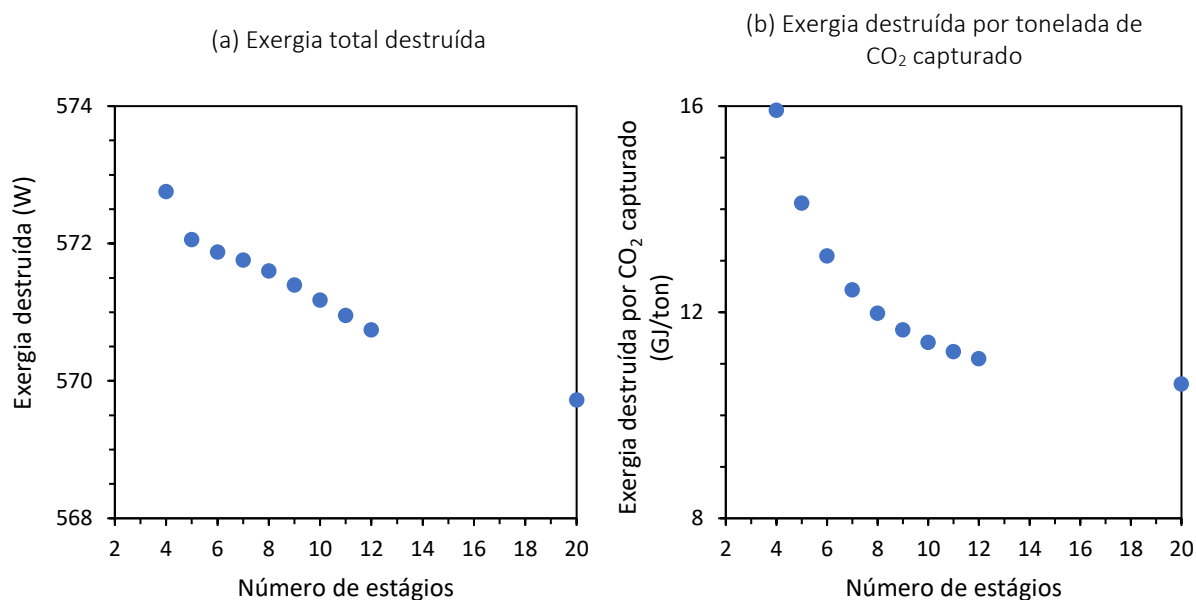
5.4 A EXERGIA EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE ESTÁGIOS DE EQUILÍBRIO

A mesma análise realizada na seção 4.4 foi feita incluindo a análise exérgica do processo de dessorção devido aos diferentes números de estágios da coluna. Considerou-se o pior cenário, utilizando o aquecimento por meio de uma resistência elétrica. A Figura 53a mostra que a exergia destruída no processo de dessorção diminui ao se aumentar o número de pratos na coluna. Assim como observado na seção 3.6, as concentrações de MEA total pouco se alteram nos pratos, assim como nos demais componentes a variação não é muito alta entre cada estágio. Quando se aumenta o número de estágios, essa diferença é ainda menor, o que faz com que os processos fiquem mais próximos da reversibilidade, já que os gradientes de

temperatura, pressão e composição serão pequenos. Contudo, é importante salientar que apesar da diminuição da destruição de exergia com o aumento do número de pratos, ela poderia ser considerada constante, já que a escala tem uma variação de apenas 6 W em relação a valores da ordem de grandeza de 600 W. Além disso, mesmo a alimentação da coluna ser sempre a mesma, as saídas são diferentes uma vez que a quantidade de CO₂ desorvido muda.

A Figura 53b mostra a exergia destruída em função da quantidade de CO₂ capturado, este gráfico se assemelha à Figura 34, que expressa o consumo específico de energia para a regeneração do solvente. Além da diminuição da exergia destruída, a quantidade de CO₂ capturada aumenta.

Figura 53 – Destruição de exergia total e por CO₂ capturado em função do número de estágios



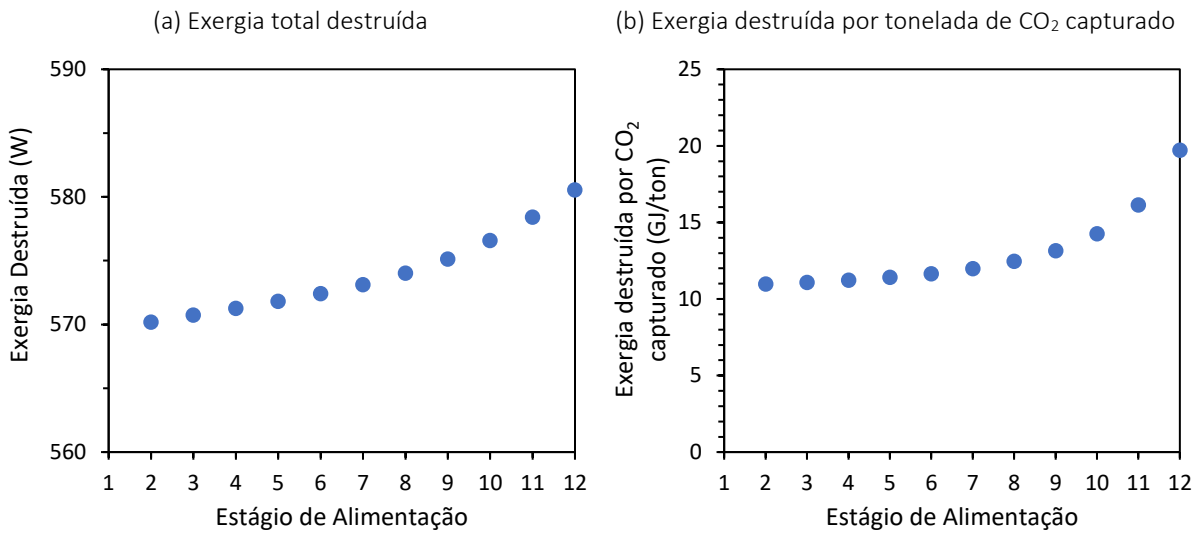
Fonte: O autor (2022).

Assim como observado na seção 5.3, em que os pratos têm uma pequena contribuição na destruição de exergia, a adição de mais um prato na coluna contribui pouco para a diminuição da destruição da exergia total. Aumentar, por exemplo, 50 % do número de pratos (de 2 para 3 pratos) diminuiu em apenas 0,2 % a exergia destruída.

Em relação à posição do estágio de alimentação, os resultados são mostrados na Figura 54. Quanto mais baixa for a posição de alimentação na coluna, maior a destruição de exergia. Este efeito está provavelmente associado à variação da concentração de MEA, que tende a permanecer sempre abaixo da alimentação, devido à alta pressão de saturação. Nos estágios

acima da alimentação ocorre a destilação de água e CO_2 , sendo o topo praticamente CO_2 puro saturado com água, e água com concentrações pequenas de CO_2 e traços de MEA.

Figura 54 – Destruição de exergia total e por CO_2 capturado em função do estágio de alimentação

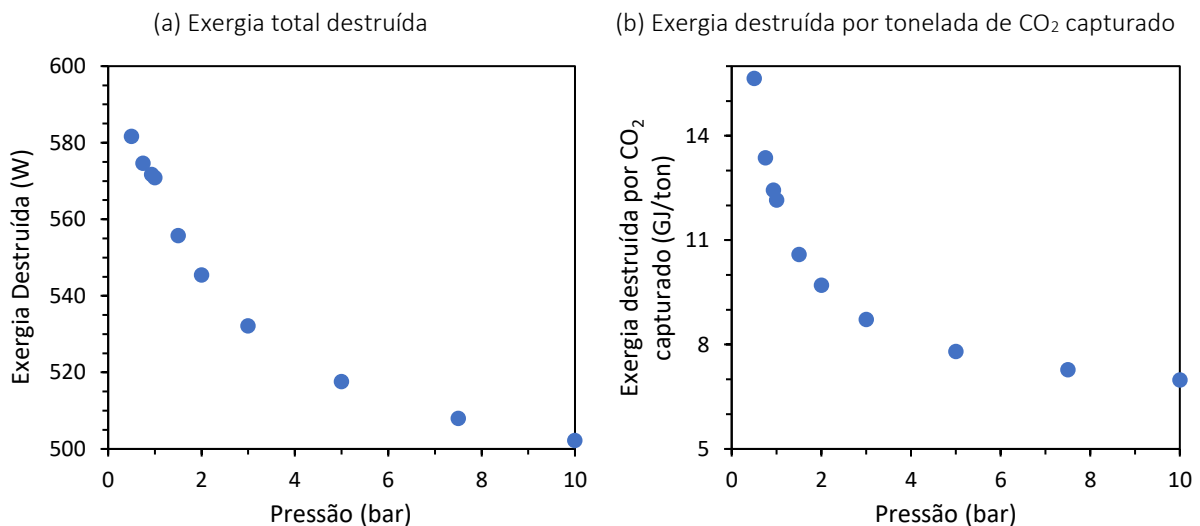


Fonte: O autor (2022).

5.5 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO

O efeito da pressão da coluna de dessorção na destruição de exergia é mostrada na Figura 55. O aumento da pressão contribui para a diminuição da exergia destruída total. Provavelmente o aumento de pressão reduz a evaporação de água, o que evita com que se gere um maior gradiente de concentrações na coluna ao concentrar o refeedor em MEA e o topo em água.

Figura 55 – Destruição de exergia total e por CO_2 capturado em função da pressão

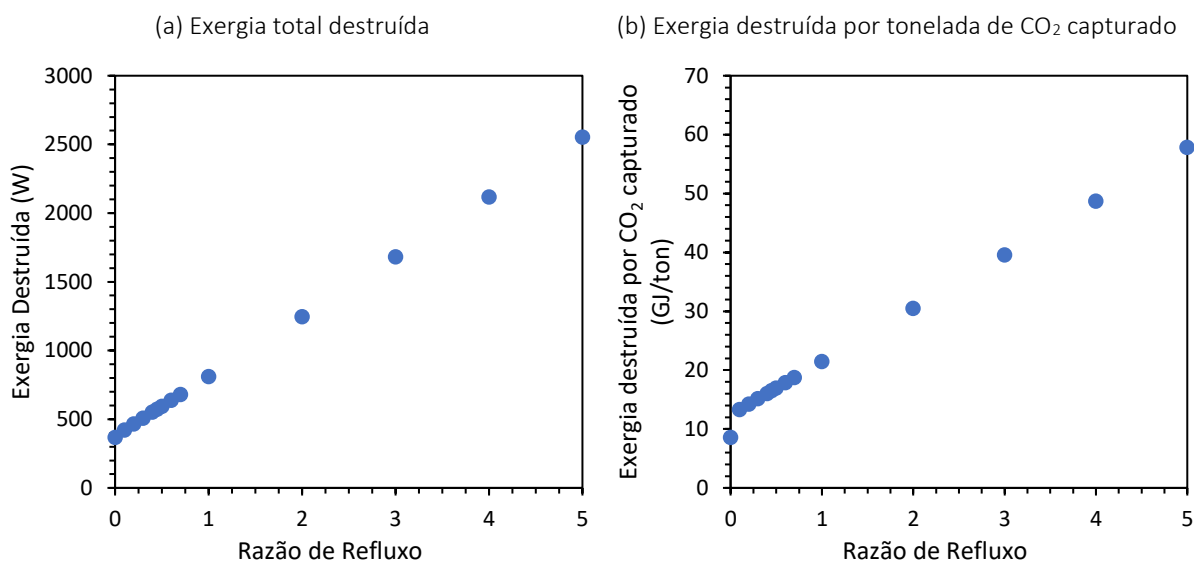


Fonte: O autor (2022).

5.6 A RAZÃO DE REFLUXO E A EXERGIA

O efeito da razão de refluxo na destruição de exergia é mostrada na Figura 56. A razão de refluxo está diretamente relacionada com as cargas térmicas do condensador e refeedor, como já apresentado na Figura 50. E assim como apresentado na seção 5.3, as cargas térmicas são as maiores responsáveis pela destruição de exergia e produção de entropia na etapa de dessorção, enquanto os pratos têm uma contribuição pequena. Visto que, quanto maior o refluxo, maiores as vazões internas da coluna e maiores as cargas térmicas associadas a maiores vazões.

Figura 56 – Destruição de exergia total e por CO₂ capturado em função da razão de refluxo



Fonte: O autor (2022).

6 CONCLUSÕES

Os ensaios em semi-batelada mostraram que durante o processo de dessorção os pratos da coluna estariam destilando uma mistura constituída majoritariamente de água e CO₂. A MEA concentra-se quase exclusivamente no refeedor, e tem baixas concentrações nos estágios subsequentes. Nestas condições, a coluna realiza uma destilação de água e CO₂, o que não necessitaria de um grande número de pratos para dessorver o CO₂.

No ensaio em estado-estacionário, o destilado e o prato acima da alimentação são constituídos majoritariamente de água ($\geq 98\%$). Enquanto os pratos 2 a 5 da coluna tem uma concentração de MEA inferior à concentração da alimentação, indicando que os pratos enriquecem com água. A concentração de MEA total sempre aumenta ao se aproximar do refeedor, enquanto a quantidade de CO₂ diminui, regenerando o solvente.

Nas duas condições de vazão analisadas houve uma dessorção de 77 % do CO₂ do solvente carbonatado. Do topo ao fundo da coluna, a cada prato a diminuição da concentração de CO₂ foi sempre similar. No ensaio de menor vazão, a concentração de CO₂ diminuía 20 % de um estágio ao seguinte. Enquanto na maior vazão, com exceção do primeiro prato, o estágio subsequente continha 15 % menos CO₂.

Comparando-se as diferentes formas de intensificação da dessorção pode-se inferir que a temperatura utilizada (97 °C a 1 atm) não é alta o suficiente para ocorrer uma dessorção considerável da solução de MEA. Além disso, pode-se dizer que apenas a agitação não apresentou uma melhoria no processo de dessorção. Uso de recheio (superfície heterogênea) aumentou a dessorção de CO₂, provavelmente a melhor forma de intensificar o processo de dessorção fosse um aquecimento utilizando uma serpentina interna aquecida, em que a serpentina atuaria como intensificador de área e transferência de calor para a parte mais interna do dessorvedor.

As simulações determinaram temperaturas para os pratos de 2 °C a 4 °C superiores à experimental para se dessorver a mesma quantidade de CO₂ total, e as concentrações de CO₂ nos pratos são inferiores às encontradas experimentalmente. O mesmo fenômeno é reportado

por outros autores (Garcia et al. (2017); Luo et al. (2009); Zhang e Chen (2013)). A hipótese de modelar o condensador e refeedor como uma combinação de trocador de calor com estágio de equilíbrio, atribuída pelo software, contribui para esse desvio, o que não representa adequadamente esses processos. Tendo-se observado, inclusive, que a temperatura do líquido e vapor do refeedor experimentais se diferem em até 4 °C. O estágio, considerado de equilíbrio, dessorveria mais o solvente e aumentaria a concentração de MEA, tornando as temperaturas mais altas e uma menor quantidade de CO₂ no interior da coluna.

De maneira geral a modelagem do processo de dessorção nos simuladores utiliza os dados reportados dos vastos e detalhados estudos referentes a absorção. No entanto, a dessorção não poderia ser considerada apenas uma operação inversa da absorção. Esta hipótese provavelmente consideraria o processo mais difícil de ocorrer que o efetivamente observado experimentalmente. Esta maior dificuldade em dessorver levará à predição da necessidade de maiores temperaturas no refeedor. Além disso, efeitos de intensificação da dessorção não estão sendo considerados nas simulações, como a dessorção heterogênea que ocorre na tubulação mergulhada no refeedor, nas paredes do balão, e até impurezas presentes na solução de MEA comercial, que desencadeiam uma maior taxa de dessorção que a prevista pelo simulador.

A análise entrópica do sistema indica que as maiores irreversibilidades do processo são em ordem decrescente: as cargas térmicas, estágio de alimentação, condensador, refeedor e por fim os pratos quase reversíveis quanto mais pratos existirem na coluna. Pela análise exérgica, os pratos operam próximo da reversibilidade, portanto, não afetariam a eficiência significativamente. Esta proximidade da reversibilidade poderia ser interpretada pelo pequeno gradiente de concentrações, dado que as concentrações pouco mudam de um estágio a outro, com exceção da alimentação. O aumento do número de estágios, torna os gradientes de concentração ainda menores, o que refletiu em um menor consumo específico da energia de regeneração, visto que o processo fica cada vez mais próximo da reversibilidade.

A maior pressão diminuirá a quantidade de água evaporada, reduzindo tanto o consumo de energia necessário para a dessorção, bem como a entropia do sistema.

A coluna de dessorção foi responsável, em média, por 35 % da exergia destruída de todo o processo de captura, sendo as cargas térmicas do condensador e refeedor responsáveis por cerca de 70 % desta destruição de exergia. Este é o motivo da razão de refluxo contribuir fortemente para o alto consumo de energia e destruição exérgica.

O processo de dessorção é um processo complexo que envolve múltiplas reações químicas cinéticas e de equilíbrio, múltiplas fases e mecanismos de formação e nucleação de bolhas. Assim, a modelagem termodinâmica associada à dinâmica da dessorção é essencial. Para prever corretamente as concentrações da solução eletrolítica, um modelo termodinâmico relativamente complexo é necessário.

6.1 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO

Dada a complexidade do processo de dessorção, uma melhor modelagem termodinâmica é necessária para a correta predição das concentrações na simulação deste processo, principalmente, para o CO₂, que ainda apresenta uma grande diferença entre as simulações e os valores obtidos experimentais. Portanto, poderia ser avaliado se uma modificação dos parâmetros do modelo conseguiria melhorar a predição da concentração de CO₂. Assim como avaliar se a implementação de uma eficiência de Murphree melhora os resultados da simulação.

A monoetanolamina (MEA) é um solvente tradicional, e era de se esperar que os modelos termodinâmicos fossem adequados. Seria de interesse avaliar a capacidade de predição dos modelos termodinâmicos existentes para outros solventes.

Já que a transferência de calor é o maior contribuinte para a destruição de exergia do processo, avaliar diferentes solventes, focado em solventes com menor calor de absorção. Essa redução da entalpia de reação, levará a menores consumos energéticos no refeedor, o que poderia evidenciar quais seriam as demais formas de irreversibilidades do processo.

Realizar uma análise mais detalhada sobre os processos de intensificação da dessorção. O Apêndice B foi, cronologicamente, a última etapa explorada no doutorado e apresentou alguns resultados inesperados, como a dessorção por apenas aquecimento ter uma das maiores

dessorções. Cabe uma reanálise dos ensaios efetuados, e avaliar a influência da agitação e frequência do ultrassom.

Analisar o processo de dessorção em relação às diferentes formas químicas do CO_2 . Quais as transformações do CO_2 na fase líquida na forma de carbamato, carbonato e bicarbonato até a dessorção do CO_2 gasoso. Realizar uma avaliação cinética das reações na dessorção.

REFERÊNCIAS

- ABDOLLAHI-DEMNEH, F. et al. Calculating exergy in flowsheeting simulators: A HYSYS implementation. **Energy**, n. 36, p. 5320-5327, 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**, n. 15, p. 186–199, 2013.
- AFKHAMIPOUR, M.; MOFARAHI, M. Sensitivity analysis of the rate-based CO₂ absorber model using amine solutions (MEA, MDEA and AMP) in packed columns. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, n. 25, p. 9–22, 2014.
- AGBONGHAE, E. O. et al. Optimal Process Design of Commercial-Scale Amine-Based CO₂ Capture Plants. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 53, p. 14815–14829, 2014.
- AHN, H. et al. Process simulation of aqueous MEA plants for postcombustion capture from coal-fired power plants. **Energy Procedia**, v. 37, p. 1523–1531, 2013.
- AKACHUKU, A. et al. Experimental and kinetic study of the catalytic desorption of CO₂ from CO₂-loaded monoethanolamine (MEA) and blended monoethanolamine e Methyl-diethanolamine (MEA-MDEA) solutions. **Energy**, 2019.
- AKRAM, M. et al. Performance evaluation of PACT Pilot-plant for CO₂ capture from gas turbines with Exhaust Gas Recycle. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 47, p. 137–150, 2016.
- AMIRKHOSROW, M.; LAY, E. N. Simulation model evaluation of desorber column in CO₂ capture process by MEA scrubbing: A rigorous rate-based model for kinetic model and mass transfer correlations analysis. **Fuel Processing Technology**, v. 203, p. 106390, 2020.
- AMROLLAHI, Z.; ERTESVÅG, I.; BOLLAND, O. Optimized process configurations of postcombustion CO₂ capture for natural-gas-fired power plant exergy analysis. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, n. 5, p. 1393-1405, 2011.
- ASPEN TECHNOLOGY. **Aspen physical property systema**: Physical property methods and models 11.1. aspentech. [S.l.], 436 p., 2001.
- ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W. Theory of chemical desorption. **Chemical Engineering Science**, n. 35, p. 649-656, 1980a.
- ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W. Gas absorption and desorption with reversible instantaneous chemical reaction. **Chemical Engineering Science**, n. 35, p. 1755-1765, 1980b.
- ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W.; BISIO, A. **Mass transfer with chemical reaction**: Basic Concepts and mathematical layout. In: _____. Gas treating with chemical. New York: John Wiley and Sons, 1983. 98-128 p.

BAIRQ, Z. A. S. et al. Enhancing CO₂ desorption performance in rich MEA solution by addition of SO₄(2-)/ZrO₂/SiO₂ bifunctional catalyst. **Applied Energy**, n. 252, 2019.

BHATTI, U. H. et al. Catalytic activity of facilely synthesized mesoporous HZSM-5 catalysts for optimizing the CO₂ desorption rate from CO₂-rich amine solutions. **Chemical Engineering Journal**, 2020.

BORHANI, T. N. G. et al. 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, p. 291–298, 2015.

BOSCH, H.; VERSTEEG, G. F.; VAN SWAAIJ, W. P. M. Kinetics of the reaction of CO₂ with the sterically hindered amine 2-amino-2-methylpropanol at 298 K. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 5, p. 1167-1173, 1990.

BOTTOMS, R. R. **Separating acid gases**. U.S. Patent 1783901, 1930.

BRAND, C. V. **CO₂ capture using monoethanolamine solutions**: development and validation of a process model based on the SAFT-VR equation of state. Tese (Doutorado). Imperial College London. United Kingdom, 209 p., 2013.

BRIGMAN, N. et al. Results of amine plant operations from 30 wt% and 40 wt% aqueous MEA testing at the CO₂ Technology Centre Mongstad. **Energy Procedia**, n. 63, p. 6012-6022, 2014.

BUI, M. et al. Dynamic modelling and optimisation of flexible operation in post-combustion CO₂ capture plants - A review. **Computers & Chemical Engineering**, v. 61, p. 245–265, 2014.

CADOURS, R.; BOUALLOU, C.; GAUNAND, A. Kinetics of CO₂ desorption from highly concentrated and CO₂-loaded methyldiethanolamine aqueous solutions in the range 313-383 K. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 36, p. 5384-5391, 1997.

CALBRY-MUZYKA, A. S.; EDWARDS, C. F. Thermodynamic benchmarking of CO₂ capture systems: Exergy analysis methodology for adsorption process. **Energy Procedia**, v. 63, p. 1-17, 2014.

CAPLOW, M. Kinetics of carbamate formation and breakdown. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 24, p. 6795-6803, 1968.

ÇENGEL, Y.; BOLES, M. **Thermodynamics: An Engineering Approach**. 5. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2006.

CERCI, Y. Exergy analysis of a reverse osmosis desalination plant in California. **Desalination**, v. 142, n. 3, p. 257–266, 2002.

CHAKRAVARTY, T.; PHUKAN, U. K.; WEILAND, R. H. Reaction of acid gases with mixtures of amines. **Chemical Engineering Progress**, USA, v. 81, n. 4, p. 32-36, Abr. 1985.

CHEN, J. et al. Process simulation for CO₂ capture with the aqueous solution of 1-methylpiperazine and its mixture with piperazine. **Energy Procedia**, n. 114, p. 1388–1393, 2017.

CHINEN, A. S. et al. Dynamic data reconciliation and model validation of a MEA-Based CO₂ capture system using pilot plant data. **IFAC-Papers On-Line**, v. 49, p. 639–644, 2016.

DANCKWERTS, P. V. **Gas – liquid reactions**. New York: McGraw Hill Book Co, 1970.

DANCKWERTS, P. V. The reaction of CO₂ with ethanolamines. **Chemical Engineering Science**, v. 34, n. 4, p. 443-446, 1979.

DEAN, J. A. **Lange's Handbook of Chemistry**. 15. ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

DING, J.; FREEMAN, B.; ROCHELLE, G. T. Regeneration Design for NGCC CO₂ Capture with Amine-only and Hybrid Amine/Membrane. **Energy Procedia**, n. 114, p. 1394–1408, 2017.

DUGAS, R. E. **Pilot Plant Study of Carbon Dioxide Capture by Aqueous Monoethanolamine**. Dissertação (Mestrado). The University of Texas. Austin. 2006.

DUGAS, R.; ROCHELLE, G. Absorption and desorption rates of carbon dioxide with monoethanolamine and piperazine. **Energy Procedia**, Amsterdam, v. 1, n. 1, p. 1163- 1169, feb. 2009.

EIMER, D. A. **Gas treating, absorption theory and practice**. 1^a. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2014.

ENAASEN, N. et al. Validation of a dynamic model of the brindisi pilot plant. **Energy Procedia**, v. 63, p. 1040–1054, 2014.

ESCOBILLANA, G. P. et al. System; modelling and experiments. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 69, 1991.

FERRARA, G. et al. Exergetic and exergoeconomic analysis of post-combustion CO₂ capture using MEA-solvent chemical absorption. **Energy**, n. 130, p. 113-128, 2017.

FITZSIMONS, L. et al. Modelling the activity of seawater and implications for desalination exergy analyses. In: **9th International Conference on Heat Transfer**, Malta, jul. 2012.

FITZSIMONS, L. et al. Exergy analysis of water purification and desalination: A study of exergy model approaches. **Desalination**, v. 359, n. 2, p. 212–224, 2015.

GANTERT, S.; MÖLLER, D. Ultrasonic desorption of CO₂ea new technology to save energy and prevent solvent degradation. **Chemical Engineering Technology**, v. 3, n. 35, p. 576-578, 2012.

GAO, H. et al. Catalytic performance and mechanism of SO₄(2-)/ZrO₂/SBA-15 catalyst for CO₂ desorption in CO₂-loaded monoethanolamine solution. **Applied Energy**, 2020.

GARCIA, M.; KNUUTILA, H. K.; GU, S. ASPEN PLUS simulation model for CO₂ removal with MEA: Validation of desorption model with experimental data. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 4693–4701, 2017.

GARÐARSDÓTTIR, S. Ó. et al. Post-combustion CO₂ capture applied to a state-of-the-art coal-fired power plant-The influence of dynamic process conditions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 33, p. 51–62, 2015.

GEUZEBROEK, F. H. et al. Exergy analysis of alkanolamine-based CO₂ removal unit with AspenPlus. **Energy**, n. 29, p. 1241-1248, 2004.

GLASSCOCK, D. A.; ROCHELLE, G. T. CO₂ absorption/desorption in mixtures of methyldiethanolamine with monoethanolamine or diethanolamine. **Chemical Engineering Science**, n. 46, p. 2829-2845, 1991.

GRAY, T. D. **An introduction to exergy and its evaluation using Aspen Plus**. Dissertação (Mestrado). Kansas State University. Manhattan, Kansas, p. 62. 2019.

HIKITA, H.; KONISHI, Y. Desorption of carbon dioxide from supersaturated water in an agitated vessel. **AIChE Journal**, v. 30, n. 6, p. 945-951, 1984.

HILLIARD, M. D. **A predictive thermodynamic model for an aqueous blend of potassium carbonate, piperazine and monoethanolamine for CO₂ capture from flue gas**. Tese (doutorado). The University of Texas. [S.l.]. 2008.

HUSER, N.; SCHMITZ, O.; KENIG, E. Y. A comparative study of different amine-based solvents for CO₂-capture using the rate-based approach. **Chemical Engineering Science**, v. 157, p. 221–231, 2017.

ISHIKAWA, H. et al. Gas desorption from liquids: mass transfer and drag coefficients for single bubbles in free rise through Newtonian liquids. **Chemical Engineering Science**, Australia, v. 41, n. 9, p. 2309-2319, Sept. 1986.

JABER, S. F.; WAHAB, Y. M. A.; ZBOON, S. M. Investigation of Factors Affecting the Efficiency of Carbon Dioxide Removal in a Single Perforated Sieve Tray Column. **Journal of Petroleum Research & Studies**, n. 3, 2011.

JACKSON, P. et al. In situ Fourier Transform-Infrared (FT-IR) analysis of carbon dioxide absorption and desorption in amine solutions. **Energy Procedia**, v. 1, n. 1, p. 985-994, 2009.

JAMAL, A.; MEISEN, A.; JIM-LIM, C. Kinetics of carbon dioxide absorption and desorption in aqueous alkanolamine solutions using a novel hemispherical contactor – II: Experimental results and parameter estimation. **Chemical Engineering Science**, Australia, v. 61, n. 19, p. 6590-6603, Oct. 2006.

JILVERO, H. et al. The rate of CO₂ absorption in ammonia – implications on absorber design. **Industry Applications Society Annual Meeting (IAS)**, p. 1–7, 2011.

JOU, F.-Y.; MATHER, A. E.; OTTO, F. D. The solubility of CO₂ in a 30 mass percent monoethanolamine solution. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 73, p. 140-146, 1995.

KAHRAMAN, N.; CENGEL, Y. A. Exergy analysis of a MSF distillation plant. **Energy Conversion and Management**, v. 46, n. 15–16, p. 2625–2636, 2005.

KAHRAMAN, N.; CENGEL, Y. A.; WOOD, B. Exergy analysis of a combined RO, NF, and EDR desalination plant. **Desalination**, v. 171, n. 3, p. 217–232, 2005.

KERSHENBAUM, L. S. et al. Behaviour of absorption/stripping columns for the CO₂-MEA system, Modelling and experiments. **Can. J. Chem. Eng.**, n. 69, p. 969-977, 1991.

KHAN, A. A.; HALDER, G. N.; SAHA, A. K. Carbon dioxide capture characteristics from flue gas using aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and monoethanolamine (MEA) solutions in packed bed absorption and regeneration columns. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 32, p. 15-23, 2015.

KIERZKOWSKA-PAWLAK, H. Pressure swing absorption of carbon dioxide in n-methyl-2-pyrrolidone solutions. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 9, n. 2, p. 106-109, 2007.

KIERZKOWSKA-PAWLAK, H.; CHACUK, A. Carbon dioxide desorption from saturated organic solvents. **Chemical Engineering and Technology**, German, v. 33, n. 1, p. 74-81, Jan. 2010.

KIERZKOWSKA-PAWLAK, H.; CHACUK, A. Kinetics of CO₂ desorption from aqueous N-methyldiethanolamine solutions. **Chemical Engineering Journal**, n. 168, p. 367-375, 2011.

KNUDSEN, J. N. et al. Experience with CO₂ capture from coal flue gas in pilot-scale: testing of different amine solvents. **Energy Procedia**, v. 1, p. 783–790, 2009.

KOHL, A.; RIESENFELD, F. **Gas Purification**. 4^a. ed. Texas: Gulf Publishing Company, 1985.

KOTAS, T. The Exergy Method of Thermal Plant Analysis. **Elsevier Science**, 2013.

KOTAS, T. J. **The Exergy Method of Thermal Plant Design**. Londres: Butterworths, 1985.

KOTAS, T. J. **The exergy method of thermal plant analysis**. 2. ed. Florida: Krieger Publishing Company, 1995. 328 p.

LARA, Y. et al. Using second law of thermodynamics to improve CO₂ capture systems. **Energy Procedia**, n. 4, p. 1043-1050, 2011.

LI, B.-H.; ZHANG, N.; SMITH, R. Simulation and analysis of CO₂ capture process with aqueous monoethanolamine solution. **Applied Energy**, v. 161, p. 707–717, 2015.

LIM, Y. et al. Modeling and simulation of CO₂ capture process for coal- based power plant using amine solvent in South Korea. **Energy Procedia**, v. 37, p. 1855–1862, 2013.

LIU, H. et al. Analysis of reaction kinetics of CO₂ absorption into a novel 1-(2-hydroxyethyl)-piperidine solvent using stopped-Flow technique. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 50, p. 12525–12533, 2015.

LIU, H.; IDEM, R. Modeling of CO₂ equilibrium solubility in a novel 1-Diethylamino-2-Propanol solvent. **AIChE Journal**, v. 63, n. 10, 2017.

LIU, J. et al. Aspen Plus rate-based modeling for reconciling laboratory scale and pilot scale CO₂ absorption using aqueous ammonia. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 34, p. 117–128, 2015.

LUO, X. et al. Comparison and validation of simulation codes against sixteen sets of data from four different pilot plants. **Energy Procedia**, v. 1, p. 1249–1256, 2009.

MAC-DOWELL, N.; SAMSATLI, N. J.; SHAH, N. Dynamic modelling and analysis of an amine-based post-combustion CO₂ capture absorption column. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 12, p. 247–258, 2013.

MAC-DOWELL, N.; SHAH, N. Dynamic modelling and analysis of a coal-fired power plant integrated with a novel split-flow configuration post-combustion CO₂ capture process. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 27, p. 103–119, 2014.

MAC-DOWELL, N.; SHAH, N. The multi-period optimisation of an amine-based CO₂ capture process integrated with a super-critical coal-fired power station for flexible operation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 74, p. 169–183, 2015.

MIMURA, T. et al. Research and development on energy saving technology for flue gas carbon dioxide recovery and steam system in power plant. **Energy Conversion and Management**, v. 36, p. 397–400, 1995.

MORAN, M.; SHAPIRO, H. **Fundamentals of Engineering Thermodynamics**. 5. ed. [S.l.]: John Wiley and Sons, 2006.

MORES, P.; SCENNA, N.; MUSSATI, S. Post-combustion CO₂ capture process: equilibrium stage mathematical model of the chemical absorption of CO₂ into monoethanolamine (MEA) aqueous solution. **Chemical Engineering Research and Design**, England, v. 89, n. 9, p. 1587-1599, 2011.

MORES, P.; SCENNA, N.; MUSSATI, S. CO₂ capture using monoethanolamine (MEA) aqueous solution: Modeling and optimization of the solvent regeneration and CO₂ desorption process. **Energy**, n. 45, p. 1042-1058, 2012.

MORRIS, D. R.; STEWARD, F. R. **Exergy Analysis of Chemical Metallurgical Process**. [S.l.]: Met. Trans., v. 15B, 1984. 645-654 p.

NAGY, T.; MIZSEY, P. Model verification and analysis of the CO₂-MEA absorber/desorber system. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 39, p. 236–244, 2015.

NAVAZA, J. M.; GÓMEZ-DÍAZ, D.; LA RUBÍA, M. D. Removal process of CO₂ using MDEA aqueous solutions in a bubble column reactor. **Chemical Engineering Journal**, n. 146, p. 184-188, 2009.

NGUYEN, T.-V. et al. CO₂-mitigation options for the offshore oil and gas sector. **Applied Energy**, v. 161, p. 673–694, 2016.

NOTZ, R.; MANGALAPALLY, H. P.; HASSE, H. Post combustion CO₂ capture by reactive absorption: Pilot plant description and results of systematic studies with MEA. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 6, p. 84–112, 2012.

NWAOHA, C. et al. Carbon dioxide (CO₂) capture: Absorption-desorption capabilities of 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP), piperazine (PZ) and monoethanolamine (MEA) tri-solvent blends. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, n. 33, p. 742-750, 2016a.

NWAOHA, C. et al. Carbon dioxide (CO₂) capture performance of aqueous tri-solvent blends containing 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP) and methyldiethanolamine (MDEA) promoted by diethylenetriamine (DETA). **International Journal of Greenhouse Gas Control**, n. 53, p. 292-304, 2016b.

NWAOHA, C. et al. Heat duty, heat of absorption, sensible heat and heat of vaporization of 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP), Piperazine (PZ) and Monoethanolamine (MEA) tri-solvent blend for carbon dioxide (CO₂) capture. **Chemical Engineering Science**, v. 170, p. 26-35, 2017.

ØI, L. E.; KVAM, S. H. P. Comparison of energy consumption for different CO₂ absorption configurations using different simulation tools. **Energy Procedia**, v. 63, p. 1186-1195, 2014.

OLALEYE, A. K.; WANG, M. Conventional and advanced exergy analysis of post-combustion CO₂ capture based on chemical absorption integrated with supercritical coal-fired power plant. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, n. 64, p. 246-256, 2017.

OLALEYE, A. K.; WANG, M.; KELSALL, G. Steady state simulation and exergy analysis of supercritical coal-fired power plant with CO₂ capture. **Fuel**, n. 151, p. 57-72, 2015.

OLIVEIRA JR., S. **Exergy: Production, Cost and Renewability**. São Paulo: Springer, 2013.

OSAGIE, E. et al. Exergy Analysis and Evaluation of the Different Flowsheeting Configurations for CO₂ Capture Plant Using 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol (AMP). **Processes**, v. 7, n. 391, 2019.

PASIUK-BRONIKOWSKA, W.; RUDZINSKI, K. J. Gas desorption from liquids. **Chemical Engineering Science**, Australia, v. 36, n. 7, p. 1153-1159, July 1981.

PINAEV, G. F. Standard reference exergies of chemical elements in the oceanic reference medium. I. Consideration of modern hydrochemical data on the concentrations of elements in the oceanic medium and the deviation of their reactivity from the neutral one. **Journal of Engineering Physics and Thermophysics**, v. 79, n. 5, 2006.

PINEDA, I. T. et al. CO₂ absorption enhancement by methanol-based Al₂O₃ and SiO₂ nanofluids in a tray column absorber. **International Journal of Refrigeration**, v. 35, p. 1402-1409, 2012.

PINTO, D. D. D.; EMONDS, R.; VERSTEEG, G. F. Experimental determination of mass transfer coefficients and area of dumped packing using alkanolamine solvents. **Energy Procedia**, v. 86, p. 219-228, 2016.

POSCH, S.; HAIDER, M. Dynamic modeling of CO₂ absorption from coal-fired power plants into an aqueous monoethanolamine solution. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, p. 977-987, 2017.

RAO, A. B.; RUBIN, E. S. A technical, economic, and environmental assessment of Amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 36, p. 4467 - 4475, Oct. 2002.

RAYNAL, L. et al. From MEA to demixing solvents and future steps, a roadmap for lowering the cost of post-combustion carbon capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 742–752, July 2011.

RAZI, N.; SVENDSEN, H. F.; BOLLAND, O. Validation of mass transfer correlations for CO₂ absorption with MEA using pilot data. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 19, p. 478–491, 2013.

RICHNER, G.; PUXTY, G. Assessing the chemical speciation during CO₂ absorption by aqueous amines using in situ FTIR. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 44, p. 14317-14324, 2012.

ROCHELLE, G. T. Amine scrubbing for CO₂ capture. **Science**, v. 325, p. 1652-1654, 2009.

ROCHELLE, G. T. et al. Aqueous piperazine as the new standard for CO₂ capture technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, n. 3, p. 725-733, 2011.

RODRIGUEZ-FLORES, H. A. **Absorção de dióxido de carbono em soluções aquosas de aminas em uma coluna de parede molhada com promotor de película**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 123. 2011.

RODRIGUEZ-FLORES, H. A. **Estudo do processo de absorção e dessorção de CO₂ na solução aquosa de metildietanolamina e piperazina**. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 213. 2015.

ROMERO-TERNERO, V.; GARCIA-RODRIGUEZ, L.; GOMEZ-CAMACHO, C. Exergy analysis of a seawater reverse osmosis plant. **Desalination**, v. 175, n. 2, p. 197–207, 2005.

SAIMPERT, M. et al. A new rate based absorber and desorber modelling tool. **Chemical Engineering**, v. 96, p. 10–25, 2013.

SALEM, A.; REYHANI, F. A. Applied aspects for enhanced CO₂ capture from reformer gas: Comparison between the performance of valve tray absorber and packed column, Part I. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 42, p. 237–245, 2015.

SALVAGNINI, W.; TAQUEDA, M. A falling-film evaporator with film promoters. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 21, p. 6832-6835, 2004.

SÁNCHEZ, Y. A. C.; OLIVEIRA-JR., S. D. Exergy analysis of offshore primary petroleum processing plant with CO₂ capture. **Energy**, v. 88, p. 46-56, 2015.

SARTORI, G.; SAVAGE, D. W. Sterically hindered amines for CO₂ removal from gases. **Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 22, n. 2, p. 239-249, 1983.

SAVAGE, D. W.; ASTARITA, G.; JOSHI, S. Chemical absorption and desorption of carbon dioxide from hot carbonate solutions. **Chemical Engineering Science**, n. 35, p. 1513-1522, 1980.

SHAH, Y. T.; SHARMA, M. M. Desorption with or without chemical reaction. **Transactions of the Institution of Chemical Engineers**, v. 54, p. 1-41, 1976.

SHERMAN, B. J.; ROCHELLE, G. T. Thermodynamic and mass-transfer modeling of carbon dioxide absorption into aqueous 2-amino-2-methyl-1-propanol. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 56, p. 319-330, 2017.

SPEEDING, P. L.; JONES, M. T. Heat and mass transfer in wetted – wall columns: I. **The Chemical Engineering Journal**, v. 37, n. 3, p. 165-176, 1988.

SZARGUT, J. Chemical Exergies of the Elements. **Applied Energy**, n. 32, p. 269-286, 1989.

SZARGUT, J.; MORRIS, D.; STEWARD, F. **Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes**. Nova Iorque: Hemisphere Publishing Corporation, 1988.

TAN, H. et al. CO₂/CH₄ separation using flexible microporous organic polymers with expansion/shrinkage transformations during adsorption/desorption processes. **Chemical Engineering Journal**, 2020.

TANAKA, K. et al. Ultrasound irradiation for desorption of carbon dioxide gas from aqueous solutions of monoethanolamine. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 53, n. 7S, p. 07KE14, 2014.

TAVARES, D. T. **Análise quantitativa de alcanolaminas e CO₂ no processo de absorção química via espectroscopia no infravermelho**. Dissertação (Mestrado). Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, p. 210. 2015.

TOBIESEN, F. A.; JULIUSSEN, O.; SVENDSEN, H. F. Experimental validation of a rigorous desorber model for CO₂ post-combustion capture. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 10, p. 2641–2656, 2008.

TOBIESEN, F. A.; SVENDSEN, H. F. Study of a Modified Amine-Based Regeneration Unit. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 45, p. 2489-2496, 2006.

TREYBAL, R. E. **Mass-Transfer Operations**. 3^a. ed. Singapore: McGraw-Hill Book Company, 1981. 784 p.

TUNNAT, A.; BEHR, P.; GÖRNER, K. Desorption Kinetics of CO₂ from water and aqueous Amine Solutions. **Energy Procedia**, n. 51, p. 197-206, 2014.

VALENTI, G.; BONALUMI, D.; MACCHI, E. Energy and exergy analyses for the carbon capture with the Chilled Ammonia Process (CAP). **Energy Procedia**, n. 1, p. 1059-1066, 2009.

VINTURINI, V. O.; ZANONE, A. **Desenvolvimento de um sistema para caracterização de destilação reativa**. 20^o Congresso Nacional da Iniciação Científica. São Paulo: Anais CONIC-SEMESP 2020. 2020.

VON-HARBOU, I.; IMLE, M.; HASSE, H. Modeling and simulation of reactive absorption of CO₂ with MEA: Results for four different packings on two different scales. **Chemical Engineering Science**, v. 105, p. 179–190, 2014.

WANG, B.; JIN, H.; ZHENG, D. Recovery of CO₂ with MEA and K₂CO₃ absorption in the IGCC system. **International Journal of Energy Research**, n. 28, p. 521-535, 2004.

WANG, T. et al. Process Simulations of CO₂ Desorption in the Interaction between the Novel Direct Steam Stripping Process and Solvents. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 4, p. 4255-4262, 2017.

WEILAND, R. H.; RAWAL, M.; RICE, R. G. Stripping of carbon dioxide from monoethanolamine solutions in a packed column. **AIChE Journal**, v. 28, p. 963-972, 1982.

WELLAND, R. H.; THUY, L. T.; LIVERIS, A. N. Transition from Bubbling to Quiescent Desorption of Dissolved Gases. **Ind. Eng. Chem., Fundam.**, v. 16, n. 3, p. 332-335, 1977.

WEN, L. et al. Comparison of Overall Gas-Phase Mass Transfer Coefficient for CO₂ Absorption between Tertiary Amines in a Randomly Packed Column. **Chemical Engineering Technology**, v. 38, n. 8, p. 1435-1443, 2015.

XIE, N. et al. Energy Consumption and Exergy Analysis of MEA-Based and Hydrate-Based CO₂ Separation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, n. 56, p. 15094-15101, 2017.

XU, G.-W. et al. Desorption of CO₂ from MDEA and activated MDEA solutions. **Ind. Eng. Chem. Res.**, n. 34, p. 874-880, 1995.

XU, Q.; ROCHELLE, G. T. Total Pressure and CO₂ Solubility at High Temperature in Aqueous Amines. **Energy Procedia**, v. 4, p. 117-124, 2011.

XU, S. et al. Kinetics of the reaction of carbon dioxide with 2-amino-2-methyl- 1-propanol solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 51, n. 6, p. 841-850, 1996.

YAWS, C. L. **Chemical Properties Handbook**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1999.

YEH, J. T.; PENNLIN, H. W.; RESNIK, K. P. Study of CO₂ absorption and desorption in a packed column. **Energy and Fuels**, USA, v. 15, n. 2, p. 274-278, mar. 2001.

YING, J. et al. Ultrasound intensified CO₂ desorption from pressurized loaded monoethanolamine solutions. I. parameters investigation and modelling. **Energy**, n. 163, p. 168-179, 2018.

YING, J. et al. Ultrasound intensify CO₂ desorption from pressurized loaded monoethanolamine solutions. II. Optimization and cost estimation. **Energy**, n. 173, p. 218-228, 2019.

YING, J.; EIMER, D. A.; HAUGEN, H. A. **Ultrasound to assist desorption of CO₂ from loaded monoethanolamine solutions**. 14th meeting of the European society of sonochemistry. Avignon, França: [s.n.]. 2014. p. 235-236.

YU, Y. S. et al. An innovative process for simultaneous removal of CO₂ and SO₂ from flue gas of a power plant by energy integration. **Energy Conversion and Management**, n. 50, p. 2885-2892, 2009.

ZANONE, A. **Estudo do processo de dessorção de CO₂ da mistura 2-amino-2-metil-1-propanol e piperazina carbonatada**. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 134. 2018.

ZANONE, A.; SALVAGNINI, W. M.; PAIVA, J. L. D. Dynamic analysis of carbon dioxide desorption with 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine blends. **Greenhouse Gases-Science and Technology**, v. 12, p. 24-34, 2021.

ZARZYCKI, R.; CHACUK, A. **Absorption, fundamentals and applications**. England: Pergamon Press, 1993.

ZHANG, W. et al. Modelling and process analysis of post-combustion carbon capture with the blend of 2-amino-2-methyl-1-propanol and piperazine. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 63, p. 37-46, abr. 2017.

ZHANG, X. et al. Reducing energy consumption of CO₂ desorption in CO₂-loaded aqueous amine solution using Al₂O₃/HZSM-5 bifunctional catalysts. **Applied Energy**, n. 229, p. 562–576, 2018.

ZHANG, Y.; CHEN, C.-C. Modeling CO₂ absorption and desorption by aqueous monoethanolamine solution with aspen rate-based model. **Energy Procedia**, v. 37, p. 1584–1596, 2013.

ZHAO, W. et al. Density functional theory and reactive dynamics study of catalytic performance of TiO₂ on CO₂ desorption process with KHCO₃/TiO₂/Al₂O₃ sorbent. **Molecular Catalysis**, n. 439, 143–154 2017.

ZIAI, S.; ROCHELLE, G. T.; EDGAR, T. F. Dynamic modeling to minimize energy use for CO₂ capture in power plants by aqueous monoethanolamine. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 6105–6111, 2009.

GLOSSÁRIO

EQUILÍBRIO RESTRITO

O estado de equilíbrio restrito representa as condições de equilíbrio mecânico e térmico entre o sistema e o meio ambiente em que há uma barreira física que impede a transferência de massa entre o sistema e o ambiente.

EQUILÍBRIO IRRESTRITO (MORTO)

Já o estado morto, equilíbrio irrestrito, representa as condições em que o equilíbrio mecânico, térmico e químico entre sistema e meio ambiente são satisfeitos (KOTAS, 1985).

ESTADO MORTO

Veja Equilíbrio irrestrito.

LOADING

Termo utilizado para designar a quantidade molar de CO₂ presente na fase líquida em todas as suas formas químicas em relação a quantidade molar da(s) amina(s) presente no solvente inicialmente virgem. Geralmente denotado pela letra grega alpha, α .

TRL (*TECHNOLOGY READINESS LEVEL* OU NÍVEIS DE PRONTIDÃO DE TECNOLOGIA)

O *Technology Readiness Level* (TRL) ou Níveis de Prontidão de Tecnologia, em tradução livre, é um método criado pela NASA (*National Aeronautics and Space Administration*) na década de 1970 para avaliar a maturidade técnica de uma determinada tecnologia. A classificação de prontidão da tecnologia é feita se baseando em nove níveis. O nível 1 (TRL1), o mais baixo, diz respeito ao início das pesquisas. Enquanto o nível 9 (TRL9), o mais alto, significa que o elemento está pronto e sendo operacionalizado ou comercializado.

ZWITTERION

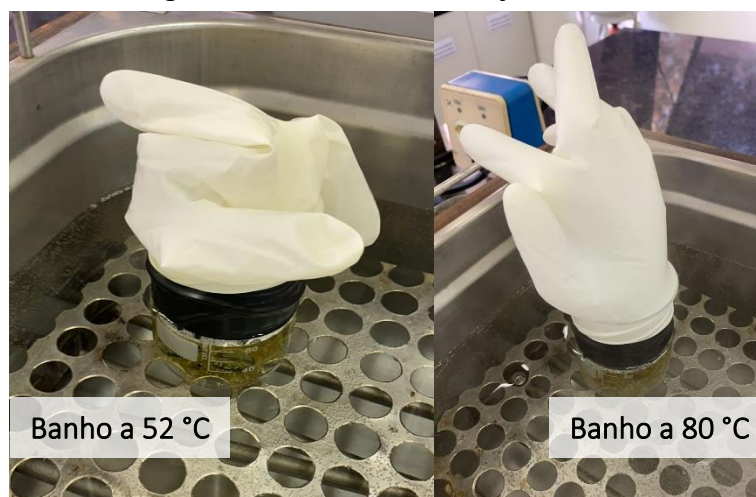
Termo alemão para íon dipolar. É um composto químico eletricamente neutro, mas que possui cargas opostas em diferentes átomos, nome geralmente empregado quando as cargas estão presentes em átomos não-adjacentes. São anfóteros, podendo se comportar como ácidos ou

bases, se diferenciando por apresentarem ambas as cargas (positiva e negativa) na mesma molécula.

APÊNDICE A – EVAPORAÇÃO/DESSORÇÃO DA SOLUÇÃO CARBONATADA DE MEA

Realizou-se um ensaio exploratório de dessorção aquecendo uma solução aquosa de MEA carbonatada com concentração mássica inicial de 30 % em um banho termostático. A solução foi colocada em um béquer que foi vedado com uma luva de látex, presa com fita isolante. A temperatura do banho foi elevada gradualmente, até que aos 52 °C a luva começou a erguer, indicando o desprendimento de CO₂ da solução. E aos 80 °C, a luva estava quase totalmente preenchida e com gotículas internas, indicando que água estaria evaporando e condensando na superfície interna da luva. A Figura A1 exemplifica o experimento.

Figura A1 – Início da dessorção de CO₂

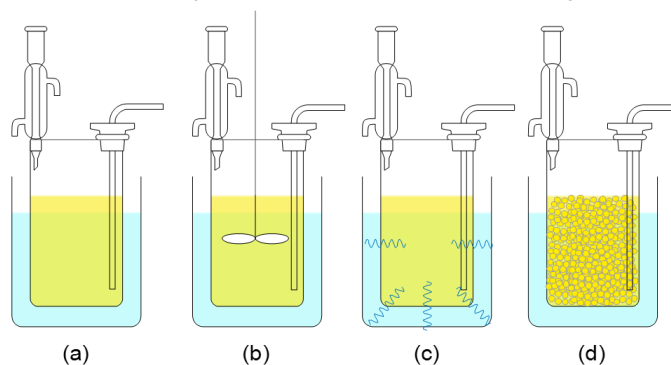


Fonte: O autor (2022).

APÊNDICE B – ANÁLISE PRELIMINAR: TÉCNICAS DE INTENSIFICAÇÃO DE DESSORÇÃO

De modo a entender qual o fenômeno que melhor pudesse contribuir para a dessorção do CO₂, buscou-se comparar quatro formas diferentes de se realizar a dessorção, assim como ilustrado na Figura B1. Todos os ensaios, realizados de forma exploratória, consistiam na dessorção de CO₂ realizada em um sistema a partir de um volume de líquido de 400 mL contido em um frasco de 1 L com três bocas. Em uma das bocas do frasco havia um condensador vertical de refluxo *total*, em outra um sensor de temperatura era mergulhado no líquido e o frasco era mergulhado em água fervente. Uma amostragem era realizada pela terceira boca do frasco utilizando uma bomba peristáltica.

Figura B1 – Ensaio comparativo de técnicas de intensificação de dessorção



Fonte: O autor (2022).

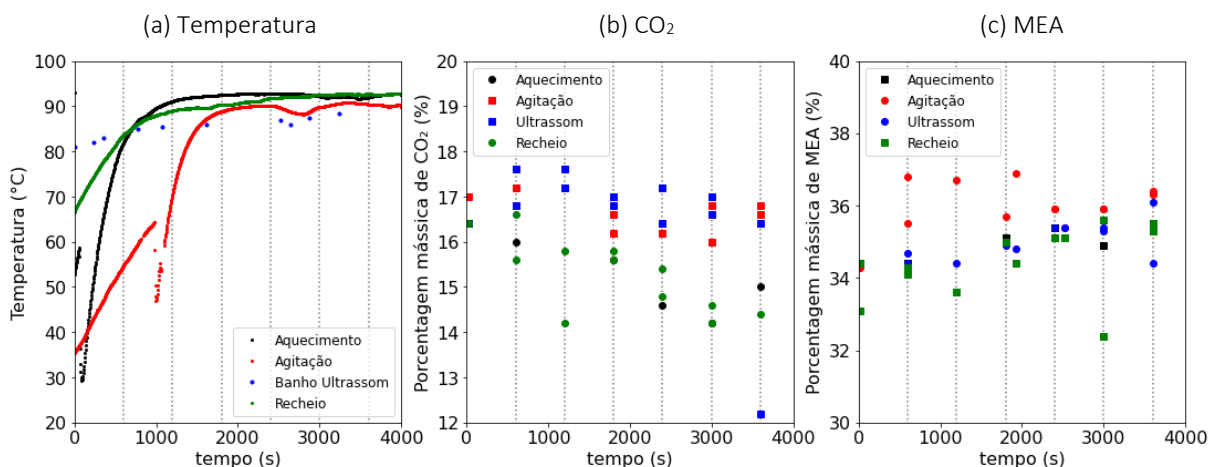
(a) apenas aquecimento; (b) aquecimento com agitação mecânica;
(c) aquecimento em banho ultrassônico; aquecimento com recheio de vidro.

No primeiro teste (*branco*) realizou-se apenas o aquecimento da solução, Figura B1a, o que seria representativo de um processo comum do aquecimento por vapor em um refeedor sem nenhuma outra forma de tentativa de intensificação do processo. Avaliou-se o efeito da agitação, colocando um agitador mecânico com um impelidor tipo pá inclinada a 45° a 300 rpm, Figura B1b. A tentativa é avaliar se um distúrbio ocasionado pela movimentação forçada do fluido geraria instabilidade suficiente para formar novas bolhas de CO₂ e nucleá-las. Verificou-se o efeito da cavitação realizando o aquecimento em um banho ultrassônico, Unique Modelo USC-2850 a 25 kHz, Figura B1c. Esta técnica já foi reportada, por exemplo, por Ying et al. (2019). Por fim, avaliou-se o efeito da dessorção heterogênea inserindo um recheio de vidro de

formato cilíndrico vazado de diâmetro e comprimento aleatório, Figura B1d, na tentativa de avaliar o quanto superfícies heterogêneas poderiam proporcionar mais locais de nucleação.

Os resultados destes ensaios comparativos são mostrados na Figura B2. A temperatura no interior do reator é mostrada na Figura B2a. É possível notar que a temperatura no ensaio com agitação apresentou cerca de 3 °C a menos que a temperatura do ensaio com apenas aquecimento e com recheio, e o ensaio em banho ultrassônico apresentou cerca de 5 °C a menos que estes dois últimos. O banho ultrassônico foi o único realizado em um banho diferente, que não possuía uma resistência própria, e o aquecimento com uma resistência externa não permitiu chegar à mesma temperatura. Além disso, ressalta-se que a temperatura do ensaio ultrassônico se refere a temperatura do banho e não a do interior do reator como nos demais.

Figura B2 – Comparativo da temperatura e concentração entre as técnicas de intensificação de dessorção



Fonte: O autor (2022).

Dado que o sensor era estático, é possível que existisse um gradiente de temperatura na solução dentro do reator, desde a parede ao centro. Enquanto na agitação, a temperatura seria mais homogênea em toda a solução devido a mistura mecânica, podendo ser este o motivo da temperatura medida ser ligeiramente inferior aos demais ensaios. Já que este ensaio foi realizado no mesmo banho.

A Figura B2c mostra a concentração mássica de MEA total, ou seja, em todas as formas químicas. Aparentemente não há uma mudança significativa na concentração, indicando que não houve perda de água e que a dessorção foi muito baixa para concentrar a solução.

Por fim, a concentração mássica de CO₂ é comparada na Figura B2b. A dessorção é bem menor que a observada nos ensaios utilizando a coluna de pratos, em que as concentrações de CO₂ estão sempre acima de 10 %. Essa pequena variação talvez esteja associada a forma de aquecimento, visto que neste ensaio a água apresenta um limite termodinâmico de aquecimento de 97 °C, enquanto a manta fornece calor na forma de energia elétrica, o que não apresenta um limite termodinâmico de aquecimento.

Fica clara uma separação entre os ensaios utilizando ultrassom e agitação em relação ao uso de recheio e o aquecimento (ensaio branco). A Tabela B1 mostra as taxas de dessorção média de cada um dos ensaios. Como é possível perceber, o ensaio com agitação foi o único em que as duas primeiras amostragens estavam mais frias, por isso, calculou-se uma taxa corrigida desprezando os dois últimos pontos, para poder ser feita a comparação da taxa de dessorção referente ao mesmo tempo de aquecimento acima dos 80 °C.

Tabela B1 – Taxas de dessorção das técnicas de intensificação de dessorção

Técnica	Taxa de dessorção média (%/h)	Taxa de dessorção corrigida (%/h)
Aquecimento (branco)	2,56	1,51
Agitação	0,06	–
Ultrassom	1,71	0,00
Recheio	2,09	1,39

Fonte: O autor (2022).

Da Tabela B1 podemos verificar que o aquecimento sem nenhuma técnica de intensificação da dessorção apresentou a maior taxa de dessorção, seguido do uso de recheio com uma taxa bem próxima. É importante chamar a atenção que, apesar de o ensaio ter demorado cerca de 1 h, as titulações levam de 15 min a 20 min, ou seja, todo o ensaio comparativo levou mais de 12 h. O ensaio usando apenas aquecimento foi o último a ser analisado, existindo a possibilidade de ter ocorrido a dessorção no tempo. Outro fator importante é que, o sensor de temperatura estava mais próximo da parede do que do centro do reator, e a transferência de calor pode ser prejudicada pela presença do recheio de vidro. Por exemplo, o ensaio da agitação apresentou uma menor temperatura que os demais, provavelmente devido a melhor homogeneidade da massa de líquido e representando melhor a temperatura real. Outro fator muito importante, é que devido ao tempo de análise, ao invés de ser realizada uma duplicata,

a análise do processo com apenas aquecimento foi realizada uma única vez⁹ e com um volume menor de amostra. Esse volume menor de amostra sendo titulada leva a uma subestimativa da concentração de CO₂, o que pode levar a maiores taxas de dessorção.

Na sequência temos o ultrassom e a agitação com as menores taxas de dessorção. Apesar disso, como mostra a Figura B3, no ensaio utilizando o ultrassom as bolhas geradas na parede pareciam um pouco maiores que as bolhas formadas nos demais processos. Destaca-se ainda que as bolhas possuíam um tamanho aparentemente uniforme. As bolhas se formavam e rapidamente cresciam de tamanho. É provável que o ultrassom tenha contribuído para o crescimento das microbolhas, tornando-as maiores. A baixa taxa de dessorção seria justificada, então, pela temperatura 5 °C menor que os outros dois métodos.

Figura B3 – Ensaio de dessorção intensificado por ultrassom



Fonte: O autor (2022).

As bolhas geradas são mais uniformes que nos outros processos.

⁹ Após 12 h de ensaio e análises, optou-se por realizar apenas uma amostragem e não esperar o dia seguinte a possibilidade de dessorção ou alteração das amostras.

Com isso, o processo sob agitação estaria entre os piores métodos avaliados. A baixa dessorção deve estar associada a maior homogeneidade da mistura. A medida que as microbolhas de CO_2 se formavam, a própria agitação fazia a reabsorção de algumas dessas bolhas, tornando o processo de regeneração mais lento que os demais.

Comparando-se as diferentes formas de intensificação da dessorção, apesar de a análise ser quantitativamente inconclusiva, devido às incertezas quanto a temperatura e o tempo efetivo de exposição à mesma condição de processo, pode-se inferir que a temperatura utilizada ($97\text{ }^\circ\text{C}$ a 1 atm) não é alta o suficiente para ocorrer uma dessorção considerável da solução de MEA. Além disso, pode-se dizer que apenas a agitação não apresentou uma melhoria no processo de dessorção, visto que nas mesmas condições dos demais, não houve uma melhoria na taxa de dessorção. Apesar do ultrassom apresentar a mesma taxa que a agitação, este foi o ensaio com a menor temperatura dentre os quatro. Comparado aos ensaios experimentais, o uso de recheio (superfície heterogênea) aumentou a dessorção de CO_2 , assim como diminuiu consideravelmente as temperaturas para o início da mesma – de $80\text{ }^\circ\text{C}$ no ensaio em semi-batelada para $60\text{ }^\circ\text{C}$ devido à mangueira de retirada do ensaio em estado estacionário. Provavelmente a melhor forma de intensificar o processo de dessorção fosse um aquecimento utilizando uma serpentina interna aquecida, em que a serpentina atuaria como intensificador de área e transferência de calor para a parte mais interna do dessorvedor.

APÊNDICE C – MODELO ASPEN PLUS PARA MEA

Parâmetros das substâncias puras.....	141
Parâmetros de interação binária.....	146
Pares de eletrólitos.....	150
Reações químicas.....	157

Neste apêndice são descritas todas as propriedades e valores especificados pelo usuário para modelar a monoetanolamina (MEA) em solução aquosa em um sistema para a captura de dióxido de carbono (CO₂). Demais valores não apresentados refletem os dados utilizados do próprio banco de dados do Aspen Plus v10.

A lista de componentes especificadas para a simulação é mostrada na Tabela C1.

Tabela C1 – Lista de componentes

Identificação do Componente	Nome do Componente	Identificação do Componente	Nome do Componente
MEA	MONOETHANOLAMINE	MEAH ⁺	MEA+
H ₂ O	WATER	MEACOO ⁻	MEACOO-
CO ₂	CARBON-DIOXIDE	N ₂	NITROGEN
H ₂ S	HYDROGEN-SULFIDE	O ₂	OXYGEN
H ₃ O ⁺	H3O+	CO	CARBON-MONOXIDE
OH ⁻	OH-	H ₂	HYDROGEN
HCO ₃ ⁻	HCO3-	CH ₄	METHANE
CO ₃ ²⁻	CO3--	ETHYL-01	ETHYL-MERCAPTAN
HS ⁻	HS-	N-HEX-01	N-HEXANE
S ²⁻	S--		

Fonte: O autor (2022).

PARÂMETROS DAS SUBSTÂNCIAS PURAS

Os coeficientes do polinômio do calor específico de diluição infinita para substâncias em solventes aquosos e mistos de soluções eletrolíticas (CPAQ0) são mostrados na Tabela C2. Esses valores são utilizados para o cálculo das entalpias de diluição infinita da fase aquosa, entropias e energias de Gibbs. A temperatura (T) definirá a equação para o cálculo do calor específico

(C_p). Se $C_7 < T < C_8$, a equação (C1) é utilizada. Se $T < C_7$, então C_p é extrapolado linearmente em C_7 . E caso $T > C_8$, então C_p é extrapolado linearmente em C_8 .

$$C_p = C_1 + C_2T + C_3T^2 + \frac{C_4}{T} + \frac{C_5}{T^2} + \frac{C_6}{\sqrt{T}} \quad (C1)$$

Tabela C2 – Coeficientes do calor específico de diluição infinita para substâncias em solução aquosa

Componentes	Unidade da Temperatura	Unidade da Propriedade	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
CO ₂	K	J/(kmol·K)	132231	0	0	0	0	0	0	1000
H ₃ O ⁺	K	J/(kmol·K)	75291	0	0	0	0	0	0	2000
OH ⁻	K	J/(kmol·K)	-148500	0	0	0	0	0	0	2000
MEAH ⁺	K	J/(kmol·K)	210223	0	0	0	0	0	0	1000
MEACOO ⁻	K	J/(kmol·K)	-0,04978	0	0	0	0	0	0	1000
HCO ₃ ⁻	K	J/(kmol·K)	-29260	0	0	0	0	0	0	2000
CO ₃ ²⁻	K	J/(kmol·K)	-397100	0	0	0	0	0	0	2000
H ₂ S	K	J/(kmol·K)	0	443,504	0	0	0	0	0	2000

Fonte: O autor (2022).

Os coeficientes de constante dielétrica de substância pura dos solventes não aquosos e raio de Born de espécies iônicas são necessários apenas para sistemas eletrolíticos de solvente misto. A dependência da temperatura da constante dielétrica do solvente B é determinada pela equação (C2). Os parâmetros do modelo (CPDIEC) são mostrados na Tabela C3. Apesar de não envolver uma substância presente nas simulações deste trabalho, estes valores fizeram parte das especificações do modelo.

$$\varepsilon_B(T) = A_B + B_B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{C_B} \right) \quad (C2)$$

Tabela C3 – Coeficientes da constante dielétrica do solvente B

Componentes	A_B	B_B	C_B
H ₂ S	5,93	0	283,15

Fonte: O autor (2022).

Os coeficientes do polinômio do calor específico de gás ideal (CPIG) são mostrados na Tabela C4. Esses valores são utilizados para o cálculo das entalpias, entropias e energias livre de Gibbs para gases ideais. A temperatura (T) definirá a equação para o cálculo do calor específico (C_p).

Se $C_7 < T < C_8$, a equação (C3) é utilizada. Se $T < C_7$, então a equação (C4) é utilizada. E caso, $T > C_8$, C_p é extrapolado linearmente em C_8 .

$$C_p = C_1 + C_2T + C_3T^2 + C_4T^3 + C_5T^4 + C_6T^5 \quad (C3)$$

$$C_p = C_9 + C_{10}T^{C_{11}} \quad (C4)$$

Tabela C4 – Coeficientes do polinômio do calor específico de gás ideal

Componentes	MEA	H ₂ O	CO ₂
Unidade da Temperatura	K	K	K
Unidade da Propriedade	J/(kmol·K)	J/(kmol·K)	J/(kmol·K)
C ₁	13207,4	33738,1	19795,2
C ₂	281,577	-7,01756	73,4365
C ₃	-0,15131	0,027296	-0,05602
C ₄	3,13E-05	-1,66E-05	1,72E-05
C ₅	0	4,30E-09	0
C ₆	0	-4,17E-13	0
C ₇	283	200	300
C ₈	1000	3000	1088,6
C ₉	33256	33256	29099
C ₁₀	119,821	1,90E-20	0,71876
C ₁₁	1,0637	9,2846	1,6368

Fonte: O autor (2022).

O coeficiente de difusividade à diluição infinita de um íon (IONMOB) é calculado pela equação de Nernst-Hartley, mostrada na equação (C5). Os parâmetros são mostrados na Tabela C5.

$$D = \left(\frac{RT}{z_i F^2} \right) (l_{i,1} + l_{i,2}T) \sum_k x_k \quad (C5)$$

Em que F é a constante de Faraday, x é a fração molar da espécie k e z é o número de cargas da espécie i.

O modelo Jones-Dole (IONMOB e IONMUB) é utilizado para calcular a correção da viscosidade da mistura líquida de uma mistura de solventes, devido à presença de eletrólitos, conforme equação (C6).

$$\eta = \eta_{\text{solv}} \left(1 + \sum_{\text{ca}} \Delta\eta_{\text{ca}} \right) \quad (\text{C6})$$

Em que η_{solv} é a viscosidade do solvente líquido (mistura), e $\Delta\eta_{\text{ca}}$ é a viscosidade do par eletrólito calculado conforme a equação (C7).

$$\Delta\eta_{\text{ca}} = A_{\text{ca}}\sqrt{c_{\text{ca}}^a} + B_{\text{ca}}c_{\text{ca}}^a \quad (\text{C7})$$

Em que c_{ca}^a é a concentração aparente, A_{ca} é determinado pelas equações (C8) a (C11).

$$A_{\text{ca}} = \frac{145}{\eta_{\text{solv}}(2\varepsilon T)^{1/2}} \left[\frac{L_c + L_a}{4L_c L_a} - \frac{L_c - L_a}{(3 + \sqrt{2}L_c L_a)(L_c + L_a)} \right] \quad (\text{C8})$$

$$L_a = l_{a,1} + l_{a,2}T \quad (\text{C9})$$

$$L_c = l_{c,1} + l_{c,2}T \quad (\text{C10})$$

$$B_{\text{ca}} = (b_{c,1} + b_{c,2}T) + (b_{a,1} + b_{a,2}T) \quad (\text{C11})$$

Se l_1 e l_2 não estiverem especificados então é utilizada a equação de Breslau-Miller para a determinação da viscosidade do par eletrólito, como mostrado na equação (C12).

$$\Delta\eta_{\text{ca}} = 2,5V_e c_{\text{ca}}^a + 10,05V_e (c_{\text{ca}}^a)^2 \quad (\text{C12})$$

Em que V_e é calculado pela equação (C13) para sais univalentes, e pela equação (C14) para os demais sais.

$$V_e = \frac{B_{\text{ca}} - 0,002}{2,60} \quad (\text{C13})$$

$$V_e = \frac{B_{\text{ca}} - 0,011}{5,06} \quad (\text{C14})$$

Tabela C5 – Coeficientes dos modelos iônicos (IONMOB)

Componentes	Unidade da Temperatura	Unidade da Propriedade	l_1	l_2
MEAH ⁺	K	kmol	5	-
MEACOO ⁻	K	kmol	5	-

Fonte: O autor (2022).

Tabela C6 – Coeficientes dos modelos iônicos (IONMUB)

Componentes	Unidade da Temperatura	Unidade da Propriedade	b ₁	b ₂
MEAH ⁺	K	m ³ /kmol	0,332352	0
MEACOO ⁻	K	m ³ /kmol	0,168106	0
HCO ₃ ⁻	K	m ³ /kmol	0,094694	0
CO ₃ ²⁻	K	m ³ /kmol	0,564118	0

Fonte: O autor (2022).

A energia livre de Gibbs de formação (DGAQFM) e entalpia de formação (DHAQFM) foram revisadas (REVIEW) para o carbamato de MEA e para a MEA protonada, conforme mostrado na Tabela C7.

Tabela C7 – Valores revisados da energia livre de Gibbs e entalpia de formação

Substância	DGAQFM (kJ/mol)	DHAQFM (kJ/mol)
MEAH ⁺	-189,618	-331,639
MEACOO ⁻	-492,990	-707,474

Fonte: O autor (2022).

Apesar de não utilizada a equação de estado de PCSAFT, o arquivo modelo do Aspen possuía as informações do modelo conforme mostrado na Tabela C8.

Tabela C8 – Coeficientes do modelo PC-SAFT

Substância	PCSFAU	PCSFAV	PCSDFTM	PCSFTU	PCSFTV
Símbolo	ϵ^{AB}/k	k^{AB}	m	ϵ/k	σ
MEA	2369,05 K	0,019026	2,90293	306,201 K	3,10671

Fonte: O autor (2022).

O volume parcial de diluição infinita de componente supercrítico (VLBROC) foi calculado pelo modelo de Brelvi-O'Connell da equação (C15), em que os parâmetros do modelo são apresentados na Tabela C9.

$$V_i = \frac{RT_{cA} Z_A^{RA} [1 + (1 - T_{rA})^{2/7}]}{P_{cA}} \quad (C15)$$

Tabela C9 – Coeficientes do modelo Brelvi-O’Connel

Substância	Unidade da Temperatura	VLBROC/1	VLBROC/2
CO ₂	K	0,174771 m ³ /kmol	-0,00034
H ₂ O	K	0,0464 m ³ /kmol	0

Fonte: O autor (2022).

PARÂMETROS DE INTERAÇÃO BINÁRIA

O modelo da constante de Henry (HENRY) é usado quando a Lei de Henry é aplicada para calcular valores da constante de equilíbrio (K) para componentes de gás dissolvido em uma mistura. As equações (C16) e (C17) mostram o cálculo da constante de Henry para um componente de gás dissolvido (i) em um ou mais solventes (A ou B).

$$\ln H_{iA}(T, P_A^{*,l}) = a_{iA} + \frac{b_{iA}}{T} + c_{iA} \ln T + d_{iA} T \quad (C16)$$

$$H_{iA}(T, P) = H_{iA}(T, P_A^{*,l}) \exp\left(\frac{1}{RT} \int_{P_A^{*,l}}^P V_{iA}^{\infty} dP\right) \quad (C17)$$

Em que V_{iA}^{∞} é o volume parcial de diluição infinita calculado pelo modelo de Brelvi-O’Connel apresentado na equação (C15), $P_A^{*,l}$ é obtido a partir do modelo de Antoine. As constantes de Henry a_{iA} , b_{iA} , c_{iA} e d_{iA} são específicas para um par soluto-solvente apresentados na Tabela C10. Elas também podem ser obtidas a partir da regressão dos dados de solubilidade do gás.

Tabela C10 – Coeficientes do modelo da Lei de Henry

Componente		Unidade		a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}	d_{ij}	Temperatura	
i	j	Temperatura	Propriedade					mínima	máxima
CO ₂	H ₂ O	K	N/sqm	91,3445	-5875,96	-8,59816	-0,01249	293	1000
H ₂ S	H ₂ O	K	N/sqm	358,138	-13236,8	-55,0551	0,059565	273	423
N ₂	H ₂ O	K	N/sqm	176,507	-8432,77	-21,558	-0,00844	273	346
O ₂	H ₂ O	K	N/sqm	155,921	-7775,06	-18,3974	-0,00944	274	348
CO	H ₂ O	K	N/sqm	183,288	-8296,75	-23,3372	0	273	353
H ₂	H ₂ O	K	N/sqm	191,579	-6993,51	-26,3119	0,015043	274	339
CH ₄	H ₂ O	K	N/sqm	195,294	-9111,67	-25,0379	0,000143	275	353
CO ₂	MEA	K	N/sqm	20,3143	-896,5	0	0	0	2000

Fonte: O autor (2022).

A viscosidade de uma mistura líquida utilizando o modelo do Aspen (MUKIJ e MULIJ) é calculada pelas equações (C18) e (C19). Enquanto os parâmetros da equação são mostrados na Tabela C11.

$$\ln \mu = \sum_i x_i \ln \mu_i^* + \sum_{j>i} k_{ij} x_i x_j \ln \mu_{ij} + \sum_i x_i \left[\sum_{j \neq i} x_j \left(l_{ij} \ln \mu_{ij} \right)^{1/3} \right]^3 \quad (C18)$$

$$\ln \mu_{ij} = \frac{|\ln \mu_i^* - \ln \mu_j^*|}{2} \quad (C19)$$

Em μ é a viscosidade do líquido em mistura, μ^* é a viscosidade da substância pura, x é a fração molar ou mássica do componente, k é o parâmetro simétrico binário e l é p parâmetro binário assimétrico. Os parâmetros k e l são calculados conforme as equações (C20) e (C21).

$$k_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (C20)$$

$$l_{ij} = c_{ij} + \frac{d_{ij}}{T} \quad (C21)$$

Tabela C11 – Parâmetros para o cálculo da viscosidade da mistura em fase líquida

Cálculo de k (MIJKIJ)								
Componente i	Componente j	Unidade da Temperatura	A _{ij}	B _{ij}	C _{ij}	D _{ij}	E _{ij}	T _{REF}
MEA	H2O	K	0,704111	0	0	0	0	298,15
Cálculo de l (MIJLIJ)								
MEA	H2O	K	-1,7418	0	0	0	0	298,15
H2O	MEA	K	1,7418	0	0	0	0	298,15

Fonte: O autor (2022).

O coeficiente de atividade da fase líquida é calculado pelo modelo NRTL para as interações entre molécula-molécula e e-NRTL para interações com eletrólitos. Ambos os modelos apresentam a mesma equação alterando-se apenas os valores dos parâmetros da equação. O coeficiente de atividade (γ_i) é calculado pelas equações (C22), (C23) e (C24).

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \quad (C22)$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (C23)$$

$$\alpha_{ij} = \alpha_{ij_0} + \alpha_{ij_1} T \quad (C24)$$

Em que α (NRTL/3) representa o parâmetro de não-aleatoriedade, G um parâmetro de interação binária e τ (NRTL/1 a NRTL/6) um coeficiente de interação binária, todos em relação à interação binária molécula-molécula dos compostos i e j . A equação (C25) mostra o cálculo do coeficiente de interação binária e a Tabela C12 mostra os valores dos parâmetros da equação.

$$\tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} + F_{ij} + G_{ij} T \quad (C25)$$

Tabela C12 – Parâmetros do coeficiente de interação binária entre moléculas do modelo de atividade

Componente		Unidade da	A_{ij}	B_{ij}	$C_{ij} (\alpha)$	D_{ij}	E_{ij}	F_{ij}	Temperatura	
i	J	Temperatura	NRTL/1	NRTL/2	NRTL/3	NRTL/4	NRTL/5	NRTL/6	Mínima	Máxima
MEA	H ₂ O	K	1,5201	-910,299	0,2	0	0	0	0	1000
H ₂ O	MEA	K	0,155896	110,802	0,2	0	0	0	0	1000
H ₂ O	CO ₂	K	0	0	0,2	0	0	0	0	1000
CO ₂	H ₂ O	K	0	0	0,2	0	0	0	0	1000
H ₂ O	H ₂ S	K	-3,674	1155,9	0,2	0	0	0	273,15	423,15
H ₂ S	H ₂ O	K	-3,674	1155,9	0,2	0	0	0	273,15	423,15

Fonte: O autor (2022).

Apesar de não utilizada a equação de estado de PC-SAFT, o arquivo modelo do Aspen possuía as informações das interações binárias para o modelo (PCSKIJ), os valores são mostrados na Tabela C13 e calculados conforme equação (C26).

Tabela C13 – Parâmetros de interação binária do modelo PCSAFT

Componente	Unidade da	$a_{i\alpha,j\beta}$	$b_{i\alpha,j\beta}$	$c_{i\alpha,j\beta}$	$d_{i\alpha,j\beta}$	$e_{i\alpha,j\beta}$	T_{ref}	
i	j	Temperatura	PCSKIJ/1	PCSKIJ/2	PCSKIJ/3	PCSKIJ/4	PCSKIJ/5	
CO ₂	CH ₄	K	0,065	0	0	0	0	298,15

Fonte: O autor (2022).

$$k_{i\alpha,j\beta} = a_{i\alpha,j\beta} + b_{i\alpha,j\beta} \frac{T_{ref}}{T} + c_{i\alpha,j\beta} \ln \frac{T}{T_{ref}} + d_{i\alpha,j\beta} \frac{T}{T_{ref}} + e_{i\alpha,j\beta} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^2 \quad (C26)$$

A viscosidade do solvente líquido em meio misto de soluções eletrolíticas é calculada da mesma forma que apresentada anteriormente utilizando o modelo de Jones-Dole equação (C6), (C7) e (C8). Em que os parâmetros utilizados para os eletrólitos (VLCLK) são apresentados na Tabela C14.

Tabela C14 – Parâmetros de interação para cálculo da viscosidade de Jones-Dole

Componente		Unidade da	VCA	ACA
i	j	Propriedade		
MEAH ⁺	OH ⁻	cum/kmol	0	0
MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	cum/kmol	0,071221	0
MEAH ⁺	MEACOO ⁻	cum/kmol	0,122196	0
MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻	cum/kmol	0,099782	0

Fonte: O autor (2022).

Os parâmetros da regra de mistura quadrática de volume líquido com os componentes i e j (VLQKIJ) são mostrados na Tabela C15, e são utilizados na equação (C27).

Tabela C15 – Parâmetros da regra de mistura quadrática de volume

Componente i	Componente j	Kij
MEA	H2O	-0,07043
H2O	MEA	-0,07043

Fonte: O autor (2022).

$$V_m^l = \sum_i x_i V_i^{*,l} + \sum_i x_i \sum_j x_j K_{ij} (V_i^{*,l} V_j^{*,l})^{0,5} \quad (C27)$$

PARES DE ELETRÓLITOS

O coeficiente de atividade da fase líquida levando considerando as interações entre molécula e par de eletrólitos é calculado pelo mesmo modelo apresentado nas equações (C22) a (C24) (modelo e-NRTL). A diferença está nos parâmetros empregados nas equações, em que C (GMENCC), D (GMENCD), E (GMENCE) e α (GMENCN) são mostrados nas Tabela C16 a Tabela C19. O coeficiente de interação binária molécula-par eletrólito e par eletrólito-molécula são mostrados, respectivamente, nas equações (C28) e (C29).

$$\tau_{m,ca} = C_{m,ca} + \frac{D_{m,ca}}{T} + E_{m,ca} \left(\frac{T_{ref} - T}{T} + \ln \frac{T}{T_{ref}} \right) \quad (C28)$$

$$\tau_{ca,m} = C_{ca,m} + \frac{D_{ca,m}}{T} + E_{ca,m} \left(\frac{T_{ref} - T}{T} + \ln \frac{T}{T_{ref}} \right) \quad (C29)$$

Tabela C16 – Parâmetro C (GMENCC) do coeficiente de interação binária entre molécula e par eletrólito

Molécula ou Par eletrólito i		Molécula ou Par eletrólito j		C GMENCC
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻	8
H ₃ O ⁺	OH ⁻		H ₂ O	-4
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	8
H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻		H ₂ O	-4
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	8
H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻		H ₂ O	-4
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	HS ⁻	8,045
H ₃ O ⁺	HS ⁻		H ₂ O	-4,072
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	S ²⁻	8,045
H ₃ O ⁺	S ²⁻		H ₂ O	-4,072
	H ₂ O	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	8,57211767
MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻		H ₂ O	-4,00922784
	H ₂ O	MEAH ⁺	HS ⁻	4,849272
MEAH ⁺	HS ⁻		H ₂ O	-2,740223
	H ₂ O	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	6,73200188
MEAH ⁺	MEACOO ⁻		H ₂ O	-3,16278945
	MEA	H ₃ O ⁺	OH ⁻	8
H ₃ O ⁺	OH ⁻		MEA	-4
	MEA	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	8
H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻		MEA	-4
	MEA	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	8
H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻		MEA	-4
	MEA	H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻	8
H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻		MEA	-4
	MEA	MEAH ⁺	OH ⁻	8
MEAH ⁺	OH ⁻		MEA	-4
	MEA	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	8
MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻		MEA	-4
	MEA	MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻	8
MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻		MEA	-4
	MEA	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	8
MEAH ⁺	MEACOO ⁻		MEA	-4
	CO ₂	H ₃ O ⁺	OH ⁻	8
H ₃ O ⁺	OH ⁻		CO ₂	-4
	CO ₂	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	8

Continuação – Tabela C16 – Parâmetro C do coeficiente de interação binária entre molécula e par eletrólito

Molécula ou Par eletrólito		Molécula ou Par eletrólito		C
i		j		GMENCC
H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻		CO ₂	-4
	CO ₂	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	8
H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻		CO ₂	-4
	CO ₂	H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻	8
H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻		CO ₂	-4
	CO ₂	MEAH ⁺	OH ⁻	8
MEAH ⁺	OH ⁻		CO ₂	-4
	CO ₂	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	6
MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻		CO ₂	5,01207615
	CO ₂	MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻	6
MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻		CO ₂	5,06899451
	CO ₂	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	6
MEAH ⁺	MEACOO ⁻		CO ₂	5,07176975
	H ₂ O	MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻	8
MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻		H ₂ O	-4
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻	8
H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻		H ₂ O	-4
	H ₂ O	MEAH ⁺	OH ⁻	8
MEAH ⁺	OH ⁻		H ₂ O	-4

Fonte: O autor (2022).

Tabela C17 – Parâmetro D (GMENCD) do coeficiente de interação binária entre molécula e par eletrólito

Molécula ou Par eletrólito i		Molécula ou Par eletrólito j		D GMENCD
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻	8
H ₃ O ⁺	OH ⁻		H ₂ O	-4
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	8
H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻		H ₂ O	-4
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	8
H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻		H ₂ O	-4
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	HS ⁻	8,045
H ₃ O ⁺	HS ⁻		H ₂ O	-4,072
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	S ²⁻	8,045
H ₃ O ⁺	S ²⁻		H ₂ O	-4,072
	H ₂ O	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	8,57211767
MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻		H ₂ O	-4,00922784
	H ₂ O	MEAH ⁺	HS ⁻	4,849272
MEAH ⁺	HS ⁻		H ₂ O	-2,740223
	H ₂ O	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	6,73200188
MEAH ⁺	MEACOO ⁻		H ₂ O	-3,16278945
	MEA	H ₃ O ⁺	OH ⁻	8
H ₃ O ⁺	OH ⁻		MEA	-4
	MEA	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	8
H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻		MEA	-4
	MEA	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	8
H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻		MEA	-4
	MEA	H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻	8
H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻		MEA	-4
	MEA	MEAH ⁺	OH ⁻	8
MEAH ⁺	OH ⁻		MEA	-4
	MEA	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	8
MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻		MEA	-4
	MEA	MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻	8
MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻		MEA	-4
	MEA	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	8
MEAH ⁺	MEACOO ⁻		MEA	-4
	CO ₂	H ₃ O ⁺	OH ⁻	8
H ₃ O ⁺	OH ⁻		CO ₂	-4

Continuação – Tabela C17– Parâmetro D do coeficiente de interação binária entre molécula e par eletrólito

Molécula ou Par eletrólito		Molécula ou Par eletrólito		D
i		j		GMENCD
	CO ₂	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	8
H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻		CO ₂	-4
	CO ₂	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	8
H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻		CO ₂	-4
	CO ₂	H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻	8
H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻		CO ₂	-4
	CO ₂	MEAH ⁺	OH ⁻	8
MEAH ⁺	OH ⁻		CO ₂	-4
	CO ₂	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	6
MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻		CO ₂	5,01207615
	CO ₂	MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻	6
MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻		CO ₂	5,06899451
	CO ₂	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	6
MEAH ⁺	MEACOO ⁻		CO ₂	5,07176975
	H ₂ O	MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻	8
MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻		H ₂ O	-4
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻	8
H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻		H ₂ O	-4
	H ₂ O	MEAH ⁺	OH ⁻	8
MEAH ⁺	OH ⁻		H ₂ O	-4

Fonte: O autor (2022).

Tabela C18 – Parâmetro E (GMENCE) do coeficiente de interação binária entre molécula e par eletrólito

Molécula ou Par eletrólito i		Molécula ou Par eletrólito j		E GMENCE
	MEA	H ₃ O ⁺	OH ⁻	0
H ₃ O ⁺	OH ⁻		MEA	0
	MEA	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	0
H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻		MEA	0
	MEA	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	0
H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻		MEA	0
	MEA	H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻	0
H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻		MEA	0
	MEA	MEAH ⁺	OH ⁻	0
MEAH ⁺	OH ⁻		MEA	0
	MEA	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	0
MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻		MEA	0
	MEA	MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻	0
MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻		MEA	0
	MEA	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	0
MEAH ⁺	MEACOO ⁻		MEA	0
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻	0
H ₃ O ⁺	OH ⁻		H ₂ O	0
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	0
H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻		H ₂ O	0
	H ₂ O	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	0
H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻		H ₂ O	0
	H ₂ O	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	0
MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻		H ₂ O	0
	H ₂ O	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	0
MEAH ⁺	MEACOO ⁻		H ₂ O	0
	CO ₂	H ₃ O ⁺	OH ⁻	0
H ₃ O ⁺	OH ⁻		CO ₂	0
	CO ₂	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	0
H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻		CO ₂	0
	CO ₂	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	0
H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻		CO ₂	0
	CO ₂	H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻	0
H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻		CO ₂	0
	CO ₂	MEAH ⁺	OH ⁻	0

Continuação – Tabela C18 – Parâmetro E do coeficiente de interação binária entre molécula e par eletrólito

Molécula ou Par eletrólito		Molécula ou Par eletrólito		E
i		j		GMENCE
MEA ⁺	OH ⁻		CO ₂	0
			CO ₂	
		MEA ⁺	HCO ₃ ⁻	0
MEA ⁺	HCO ₃ ⁻		CO ₂	0
			CO ₂	
		MEA ⁺	CO ₃ ²⁻	0
MEA ⁺	CO ₃ ²⁻		CO ₂	0
			CO ₂	
		MEA ⁺	MEACOO ⁻	0
MEA ⁺	MEACOO ⁻		CO ₂	0
			CO ₂	
		MEA ⁺	CO ₃ ²⁻	0
MEA ⁺	H ₂ O		H ₂ O	0
			H ₂ O	
		H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻	0
H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻		H ₂ O	0
			H ₂ O	
		MEA ⁺	OH ⁻	0
MEA ⁺	H ₂ O		OH ⁻	0
			OH ⁻	
			H ₂ O	
MEA ⁺	OH ⁻		H ₂ O	0
			H ₂ O	

Fonte: O autor (2022).

Tabela C19 – Parâmetro de não-aleatoriedade α (GMENCN)

Molécula ou Par eletrólito i	Molécula ou Par eletrólito j		α GMENCN
MEA	H ₃ O ⁺	OH ⁻	0,2
MEA	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	0,2
MEA	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	0,2
MEA	H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻	0,2
MEA	MEAH ⁺	OH ⁻	0,2
MEA	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	0,2
MEA	MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻	0,2
MEA	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	0,2
CO ₂	H ₃ O ⁺	OH ⁻	0,2
CO ₂	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	0,2
CO ₂	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	0,2
CO ₂	H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻	0,2
CO ₂	MEAH ⁺	OH ⁻	0,2
CO ₂	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	0,2
CO ₂	MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻	0,2
CO ₂	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	0,2
H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻	0,2
H ₂ O	H ₃ O ⁺	HCO ₃ ⁻	0,2
H ₂ O	H ₃ O ⁺	CO ₃ ²⁻	0,2
H ₂ O	H ₃ O ⁺	MEACOO ⁻	0,2
H ₂ O	MEAH ⁺	OH ⁻	0,2
H ₂ O	MEAH ⁺	HCO ₃ ⁻	0,2
H ₂ O	MEAH ⁺	CO ₃ ²⁻	0,2
H ₂ O	MEAH ⁺	MEACOO ⁻	0,2

Fonte: O autor (2022).

REAÇÕES QUÍMICAS

As reações especificadas no software Aspen contemplam reações do tipo equilíbrio (*EQUIL*) e cinética (*KINETIC*). As reações indicadas pelas equações (C30) a (C34) são de equilíbrio em que a constante de equilíbrio foi calculada com base nas energias livre de Gibbs das substâncias envolvidas.



A lei de velocidade utilizada pelas reações cinéticas é apresentada na equação (C35).

$$k = k_0 T^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{C35})$$

As reações consideradas na simulação no Aspen são apresentadas nas equações (C36) a (C40).

Os parâmetros cinéticos das reações são mostrados na Tabela C20.

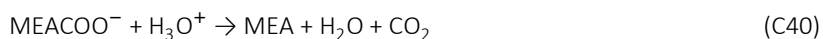
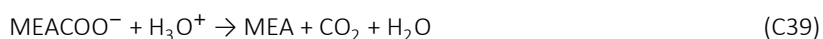
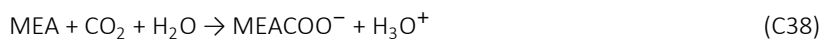


Tabela C20 – Parâmetros da lei de velocidade de reação química

Reação	Fase	k_0	n	E (Mbtu/lbmol)
(C36)	Líquida	1,33E+17	0	23,8482
(C37)	Líquida	6,63E+16	0	46,1808
(C38)	Líquida	3,02E+14	0	17,74044
(C39)	Líquida	5,52E+23	0	29,7324
(C40)	Líquida	6,50E+27	0	41,00775

Fonte: O autor (2022).

APÊNDICE D – EXERGIA NO ASPEN PLUS

No manual da Aspen Technology que trata sobre os modelos e métodos empregados no simulador Aspen Plus, não foi encontrado como é feito o cálculo da exergia (ASPEN TECHNOLOGY, 2001). No simulador existem três propriedades que representam a exergia, como mostra a Tabela D1.

Tabela D1 – Propriedades no Aspen Plus referentes à exergia

Propriedade	Descrição
EXERGYFL	Fluxo de exergia, produto da exergia específica pela vazão da corrente
EXERGYML	Exergia específica molar
EXERGYMS	Exergia específica mássica

Fonte: O autor (2022).

O estado de referência padrão no Aspen Plus é um ambiente à 25 °C e 1 atm, sendo possível alterar as condições da referência nas opções de cálculo (seção *Calculation Options*).

De modo a tentar compreender como era realizado os cálculos da exergia no simulador Aspen Plus, foi realizado um comparativo da análise exérgica da combustão de metano. Metano puro a 25 °C e 1 atm e ar atmosférico a 25 °C e 1 atm entram em uma câmara de combustão adiabática. Este é o Exemplo 2.1 (p. 17) de Oliveira Jr. (2013). Alimenta-se a câmara com 1 kmol/h de metano e realiza-se uma análise de sensibilidade alterando-se a quantidade de excesso de ar. O estado de referência adotado pelo autor e neste trabalho foi o de Szargut et al. (1988) (OLIVEIRA JR., 2013).

No Aspen Plus foi escolhido o modelo de Peng-Robinson, enquanto os resultados reportados por Oliveira Jr. (2013) utiliza a condição de gás ideal e considera o calor específico constante (gás perfeito).

Foi obtida a exergia das correntes utilizando o Aspen Plus v10 (b_{Aspen}) para os reagentes (metano e ar atmosférico) e dos produtos (gases de combustão). Então foram somadas as exergias padrões de formação (b_i°) de cada uma das substâncias a partir de compostos presentes na atmosfera e crosta terrestre. Além da contribuição da mistura dos componentes.

A exergia foi calculada de três formas diferentes: a equação (D1) calcula a exergia do Aspen Plus mais as contribuições da exergia padrão de formação e de mistura, a equação (D2) soma apenas as exergias padrões de formação, enquanto na equação (D3) soma-se apenas a contribuição da mistura.

$$b_{\text{Aspen}} + \sum y_i b_i^0 + RT y_i \ln y_i \quad (\text{D1})$$

$$b_{\text{Aspen}} + \sum y_i b_i^0 \quad (\text{D2})$$

$$b_{\text{Aspen}} + \sum RT y_i \ln y_i \quad (\text{D3})$$

Os resultados são mostrados na Tabela D2. As temperaturas encontradas foram muito próximas com a simulação no Aspen Plus. Em relação a exergia dos reagentes, a soma das parcelas de exergia padrão e de mistura (*) foram os que apresentaram a maior semelhança, enquanto para os produtos, nenhum dos métodos apresentou uma grande semelhança com os valores reportados por Oliveira Jr. (2013). Agora quando compara-se a exergia destruída, o método que soma apenas a contribuição da exergia padrão de formação (§) foi o método que apresentou a maior concordância com os dados de Oliveira Jr. (2013) com uma diferença média de 3 %.

A diferença encontrada nos valores de exergia dos reagentes e produtos devem estar relacionadas a escolha de um estado de referência diferente, uma vez que a destruição de exergia encontrada é a mesma. Os 3 % de diferença observados nos valores da destruição de exergia devem estar associados ao diferente modelamento realizado como equação de estado de Peng-Robinson ao invés de gás ideal, capacidades caloríficas dependentes de temperatura ao invés de gás perfeito.

Tabela D2 – Comparação da temperatura e exergias da combustão de metano

Excesso de Ar (%)	T (°C)		Reagentes B (kJ) †	Aspen ‡			Produtos B (kJ) †	Aspen ‡			Destruída B (kJ) †	Aspen ‡		
	†	‡		*	* [*]	** [*]		*	* [*]	** [*]		*	* [*]	** [*]
0	2051	2054	825	824	845	-20	597	465	623	421	228	360	221	-441
20	1795	1796	825	824	847	-23	574	430	605	383	250	394	242	-406
40	1598	1598	825	824	850	-26	554	398	589	349	270	426	261	-375
60	1441	1441	825	824	853	-29	536	369	574	318	288	454	279	-346
80	1314	1313	825	824	853	-29	536	369	574	318	288	454	279	-346
100	1208	1207	824	824	858	-34	505	318	549	261	320	506	309	-295
120	1118	1118	824	824	861	-37	491	294	537	235	334	529	323	-271
140	1042	1041	825	824	863	-39	477	272	527	210	347	551	336	-249
160	975	974	825	824	866	-42	465	251	517	186	360	572	348	-228
180	917	916	825	824	868	-45	453	232	509	164	371	592	360	-209

Fonte: O autor (2022).

† Resultado apresentado em Oliveira Jr. (2013); ‡ Resultado da simulação no Aspen Plus v10 desenvolvida neste trabalho; * Exergia calculada pela equação (D1); *^{*} Exergia calculada pela equação (D2); **^{*} Exergia calculada pela equação (D3).