

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA

***ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO COM REAÇÃO QUÍMICA.
MODELAGEM DE COLUNAS DE PRATOS - MODELO
DE ESTÁGIO DE NÃO-EQUILÍBRIO***

LUIZ CARLOS BERTEVELLO

PROF. DR. JOÃO ALEXANDRE F. R. PEREIRA

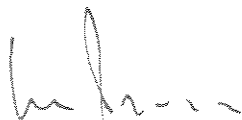
ORIENTADOR

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

DEZEMBRO-1997



Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 05 de dezembro de 1997
pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. João Alexandre F. R. Pereira
Orientador

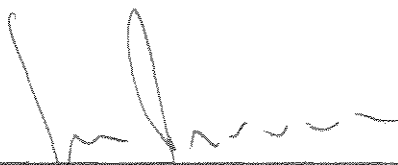


Prof. Dr. Milton Caetano Ferreroni



Prof.^a. Dr.^a. Teresa M. Kakuta Ravagnani

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pelo Eng. Luiz Carlos Bertevello e aprovada pela Comissão Julgadora em 05/12/1997.



Prof. Dr. João Alexandre F. R. Pereira
Orientador

**Ao meu avô Miguel
Com carinho**

**Aos meus pais
Com amor**

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. João Alexandre F. R. Pereira pela orientação, compreensão e credibilidade durante todos esse anos.

A Ana Claudía, pelo carinho e dedicação decisiva para finalização deste trabalho.

A Roberto Bortolussi e Frede de Carvalho pela amizade, apoio e discussão de trabalhos e resultados.

A Rivana Marino, por estar sempre disposta a ajudar.

Aos colegas, professores e funcionários da FEQ-UNICAMP.

Ao professor Lyrio Sartório, pela amizade e pelo incentivo.

A Rivana, pela amizade e apoio.

Aos professores, colegas do departamento de Química da Faculdade de Engenharia Industrial que me apoiaram.

Muito obrigado.

ÍNDICE

RESUMO	I
ABSTRACTS	II
NOTAÇÃO	III
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XI
1. INTRODUÇÃO	1
2. ANÁLISE DA LITERATURA	4
2.1. GENERALIDADES	5
2.2. ABSORÇÃO DE GASES EM LÍQUIDO	10
2.2.1. DIFUSÃO MOLECULAR	11
2.2.2. MODELOS PARA ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO	12
2.2.3. ABSORÇÃO FÍSICA	16
2.2.4. ABSORÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA	17
2.2.4.1. ANÁLISE DOS MODELOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM REAÇÃO QUÍMICA	18
2.2.4.2. ABORDAGEM MATEMÁTICA GERAL PARA PROCESSOS DE ABSORÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA	23
2.2.4.3. EFEITO DA REAÇÃO QUÍMICA NOS PROCESSOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO	27
2.3. TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM REAÇÃO QUÍMICA	30
2.3.1. REAÇÕES IRREVERSÍVEIS SIMPLES COM CINÉTICA GERAL	30
2.3.2. REAÇÕES IRREVERSÍVEIS DE PRIMEIRA E PSEUDO PRIMEIRA ORDEM	33
2.3.3. REAÇÕES IRREVERSÍVEIS SIMPLES E INSTANTÂNEAS	37

2.3.4. REAÇÕES COMPLEXAS	41
3. MODELAGEM DE COLUNAS DE ABSORÇÃO	44
3.1. PROCESSOS DE ABSORÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA	45
3.1.1. COLUNAS DE PRATOS	50
3.2. MODELAGEM MATEMÁTICA DE COLUNAS DE PRATOS PARA ABSORÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA	51
3.3. PROGRAMAS PARA PROJETO E SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE ABSORÇÃO	63
4. APLICAÇÃO E RESULTADOS	69
4.1. ABSORÇÃO DE H_2S EM SOLUÇÃO AQUOSA DE DIETANOLAMINA(DEA)	70
4.2. ABSORÇÃO DE AMÔNIA EM ÁGUA	79
5. CONCLUSÃO E COMENTÁRIOS	86
APENDICE A	89
APENDICE B	98
APENDICE C	107
APENDICE D	114
BIBLIOGRAFIA	121

RESUMO

A absorção gasosa com reação química com soluto em fase líquida é encontrada tanto nos processos de purificação como nos processos de produção.

Este trabalho apresenta uma modelagem computacional baseada no modelo do "Não-Equilíbrio", para o projeto e simulação de colunas de pratos utilizadas em sistemas de absorção física ou com reação química simultânea. Estes modelos permitem a determinação dos perfis de concentração ao longo da coluna e o uso de coeficientes de transferência de massa permitem o projeto de colunas de absorção, determinando-se o número real de pratos da coluna.

Baseado neste modelo de "Não-equilíbrio", foi desenvolvido um software para aplicações industriais, como absorção de H_2S em solução aquosa de dietanolamina e absorção de NH_3 em água.

ABSTRACTS

The absorption of gaseous components by means of a reacting liquid is encountered in both purification and production process.

This work presents a computer model has been based in modelling "Nonequilibrium" model, for design and simulation of tray columns used in physical absorption systems or with concurrent chemical reaction. It allows the computation of the concentration profiles along the column and the use of mass transfer coefficients allows to design of absorption columns, to be determined with precision the real trays number of columns.

A computer program maybe applied to real industrial practices, like the absorption of H_2S in a diethanolamine solution and absorption of NH_3 in the water.

NOTAÇÃO

SÍMBOLO	DESCRIÇÃO	UNIDADE
A	componente de reação	
A_j	espécie reativa	
A_v	área interfacial gás-líquido por unidade de volume do líquido	m^2/m^3
A'_v	área interfacial gás-líquido por m^3 de espuma no prato	m^2/m^3
a	coeficiente estequiométrico	
a', a'_j	ordem de reação para A, A_j	
B	componente da reação	
b	coeficiente estequiométrico	
b'	ordem de reação para B	
C	concentração molar	kmol/m^3
C_A, C_B, C_j	concentração molar das espécies A, B, j	kmol/m^3
C_{AL}, C_{BL}	concentração molar das espécies A, B no seio do fluido	kmol/m^3
C_K	concentração molar total no prato K	kmol/m^3
C_{Aeq}	concentração molar de A no equilíbrio	kmol/m^3

C_{Ai}	concentração molar de A na interface	kmol/m^3
c_p	calor específico do fluido	kJ/kg K
d_K	diâmetro da coluna	
D_A, D_B	difusividade molecular de A, B no filme líquido	m^2/s
D_{AB}	difusividade molecular de A em mistura gasosa de A em B	m^2/s
F	fluxo molar total	kmol/h
F_A	fator de incremento	
F_K	fluxo molar de gás que deixa o prato K	kmol/h
G	velocidade mássica superficial	$\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$
H	constante da lei de Henry	Nm/kmol
H_a	número de Hatta	
H_a'	número de Hatta modificado	
h_f	altura de espuma	m
K, K_A, K_1	constante de equilíbrio	bar^{-1}
k	coeficiente de taxa de reação	
$k_{G,A}$	coeficiente de transferência de massa	$\text{kmol/m}^2\text{hb}$
k_{LAj}	coeficiente de transferência de massa	m/h

	da fase líquida do componente A_j	
L	vazão volumétrica de líquido	m^3/h
L'	vazão molar de líquido	kmol/h
L'_0	vazão molar de líquido alimentado à coluna	kmol/h
L'_K	vazão molar de líquido que deixa o prato	kmol/h
$m_{j,l}$	ordem de reação com relação ao componente j na reação l	
M	massa molecular	kg/kmol
m	ordem da reação	
$N_j _{y=0}$	fluxo interfacial do componente j por unidade de área interfacial gás líquido	$\text{kmol}/\text{m}^2\text{h}$
n_A	número de componentes absorvidos	
n_G	número de componentes na fase gasosa	
n_E	número de reações na fase líquida	
n_L	número total de componentes na fase líquida	
n_P	número de produtos de reação na fase líquida	

n_R	número de reagentes na fase líquida	
p	pressão parcial	bar
p_t	pressão total	bar
P_j	produto j	
r	taxa de reação	kmol/m ³ h
R_i	reagente da fase líquida j	
T_K	temperatura no prato K	K
T_{VK}	temperatura da alimentação gasosa lateral no prato K	K
T_{WK}	temperatura da alimentação líquida lateral	K
V_{VK}	alimentação gasosa lateral	
V_{WK}	retirada lateral	
x_j	fração molar do componente j no seio do líquido	
$x_{j,K}$	fração molar do componente j no seio do líquido que deixa o prato K	
$x_{Wj,k}$	fração molar do componente j na alimentação lateral no prato K	
y	coordenada perpendicular para	m

	interface gás-líquido	
y_F	localização da frente de reação	m
y_G	espessura do filme gasoso	m
y_j	fração molar do componente j na fase gasosa	
$y_{j,K}$	fração molar do componente j no seio do gás que deixa o prato K	
y'_L	espessura do filme líquido	m
$y_{v,j}$	fração molar do componente j na alimentação lateral para o prato K	
z	coordenada axial na espuma do prato	m

SÍMBOLOS GREGOS

ε_L	fração de líquido na espuma	
ρ_L	densidade do líquido	kg/m ³
Ω	secção ransversal da coluna	m ²
Ω_A	área ativa do prato	m ²
η_L	fator de utilização	

SUBESCRITO

A_j	componente absorvido j
L	no seio do líquido
i	interface gás-líquido
j	índice de componente
K	número do prato
P_j	com relação ao produto j
R_j	com relação ao reagente j

SOBRESKRITO

G	na fase gás
L	na fase líquida
eq	valor de equilíbrio
R	reação

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Gradiente de concentração	12
figura 2.2 - Modelo do filme estagnante	20
figura 2.3 - Perfil de concentração para reações com taxa infinitamente rápida	37
figura 2.4 - Perfil de concentração quando o plano de reação é em $y=0$	38
figura 2.5 - Perfil de concentração para o sistema de reação do tipo 3	42
figura 3.1- Fluxos e composição de gás e líquido de alimentação e retirada da coluna	52
figura 3.2 - Fluxos e concentrações em um único prato	52
figura 3.3(a-b) - Fluxograma do algoritmo projeto e simulação de colunas de pratos para absorção com reação química	62
figura 3.4(a-b) - Fluxograma do algoritmo para projeto e simulação de colunas de pratos para absorção puramente física	67
figura 4.1 - Fração molar de H_2S ao longo da coluna	74
figura 4.2 - Fluxo de gás(kmol/h) ao longo da coluna	75
figura 4.3 - Fluxo de líquido (kmol/h) ao longo da coluna	75
figura 4.4 - Fração molar de H_2S ao longo da coluna	76
figura 4.5 - Fluxo de gás (kmol/h) ao longo da coluna	77
figura 4.6 - Fluxo de líquido(kmol/h) ao longo da coluna	77
figura 4.7 - Fração molar de NH_3 ao longo da coluna	80
figura 4.8 - Fluxo de gás (kmol/h) ao longo da coluna	81
figura 4.9 - Fluxo de líquido(kmol/h) ao longo da coluna	81

figura 4.10 - Fração molar de NH_3 ao longo da coluna	82
figura 4.11 - Fluxo de gás (kmol/h) ao longo da coluna	83
figura 4.12 - Fluxo de líquido(kmol/h) ao longo da coluna	83

ÍNDICE DE TABELAS

tabela 4.1- Detalhes construtivos dos pratos valvulados na coluna H_2S -DEA	71
tabela 4.2- Variação da fração molar de H_2S e DEA ao longo da coluna	73
tabela 4.3- Dados construtivos do prato perfurado	80
tabela 4.4- Variação da fração molar de NH_3 na fase gasosa em função da altura da coluna	81

Numerosas plantas de processamento de gás natural, refinarias de petróleo e plantas químicas usam absorção de gases em líquidos para remoção de gases ácidos (como CO_2 e H_2S), de misturas gasosas e também para produção de solventes orgânicos através de processos de cloração ou oxidação. Exemplos da primeira situação são os de remoção de CO_2 de correntes para recuperação de efluentes gasosos, ou remoção de CO_2 e H_2S de correntes de refinarias contendo mistura de hidrocarbonetos. Normalmente, o capital investido e o custo operacional dos equipamentos de absorção de gases em líquidos são muito elevados, citando como exemplo o processo de remoção de gases ácidos constituintes das correntes de gás natural, sendo a remoção dos gases ácidos uma importante operação e, qualquer alteração positiva no projeto, resultará automaticamente em uma maior e significativa economia, justificando-se um estudo mais aprofundado de novos métodos de cálculo destes equipamentos.

Embora o processo de absorção com reação química ser muito estudado nos últimos oitenta anos, o projeto de unidades de tratamento de gases com solventes reativos é ainda largamente baseado na experiência e na prática. Isto se deve a escassez de dados fundamentais para elaboração de projetos como: coeficientes da transferência de massa, áreas interfaciais, cinética das reações e propriedades físico-químicas. Segundo Fromet e De Leye (1986), quando são considerados os processos de absorção com reação química em escala industrial, as colunas de pratos são utilizadas preferencialmente em relação as colunas de recheio, para os casos em que se espera elevados valores de: variações de carga, coeficiente de transferência de massa, área interfacial e retenção de líquido no sistema; uma vez que não somente para as reações rápidas encontradas no tratamento de gases, bem como para as reações lentas dos processos de produção, estes valores elevados são mais apropriados. Por estas razões, o presente trabalho estará restrito ao estudo e desenvolvimento de uma

nova metodologia de cálculo deste tipo de equipamento, visto que esta tem se apresentado como a alternativa mais eficiente, como poderemos ver.

Quanto a modelagem e simulação de processos de separação por estágios e em particular o processo de absorção com reação química, encontramos duas abordagens: os modelos de equilíbrio de estágios, onde se leva em conta a distância em relação ao equilíbrio na consideração de pratos reais e utiliza-se o conceito de eficiência do prato; e os modelos chamados de modelos de “Não Equilíbrio” termodinâmico que consideram a existência de gradientes de concentração e temperatura em cada estágio. Na abordagem de “Não Equilíbrio” a literatura é ainda relativamente nova comparada com a aproximação de equilíbrio, ainda se fazendo necessário um maior estudo para que se ganhe mais confiança neste método. Porém, esta aproximação juntamente com os métodos computacionais permitem uma maior precisão, ajudando na elaboração de melhores projetos, previsões e simulações de colunas de separação.

Neste trabalho apresentaremos um modelo computacional rigoroso para o projeto e simulação de absorção física e com reações químicas simples e complexas, ocorrendo em colunas de pratos, onde são usados os coeficientes de transferência de massa que permitem a utilização do número de pratos reais do ponto de vista termodinâmico.

2. ANÁLISE DA LITERATURA

2.1. GENERALIDADES

A absorção com reação química simultânea é utilizada freqüentemente na indústria para a remoção de gases ácidos semelhantes ao CO_2 e H_2S de misturas inertes e de hidrocarbonetos. A reação química pode aumentar significativamente a solubilidade do gás, reduzindo a quantidade de solvente requerida para uma dada remoção especificada. Nos casos onde a reação química é rápida o suficiente, este aumento da taxa de absorção aumenta o coeficiente global de transferência de massa e, conseqüentemente, reduz as dimensões requeridas para a coluna. Nos casos em que o solvente é reativo preferencialmente com um gás em particular, na mistura, este pode ser utilizado para uma remoção seletiva. Um exemplo deste processo é a remoção seletiva de H_2S , a qual se dá quando uma mistura de CO_2 e H_2S é passada através de uma coluna que utiliza uma solução aquosa MDEA (metildietiletanolamida), que reage instantaneamente com o H_2S e lentamente com o CO_2 . Como outros exemplos de aplicação do processo de absorção com reação temos a remoção de CO , CO_2 , H_2S , SO_2 , NH_3 , assim como processos de oxidação, cloração e produção de ácido nítrico (Glasscock e Rochelle 1989).

Segundo Froment e De Leye (1986), quando se considera o processo de absorção com reação química em escala industrial, as colunas de pratos são utilizadas preferencialmente em relação as colunas de recheio, uma vez que, para esses casos, altas variações de cargas, altos valores de coeficiente de transferência de massa, assim como grande área interfacial podem ser obtidos, tornando-as apropriadas não somente para reações rápidas (encontradas no tratamento de gases) como também para reações lentas (muitas vezes encontradas em determinados processos); já que elas fornecem alto acúmulo de líquido.

Em 1985, Krishnamurthy e Taylor, desenvolveram um modelo no estado estacionário para a simulação de processos de separação por estágios (absorção e destilação), sem considerar a hipótese, muito aceita até então, de que o equilíbrio líquido-vapor era atingido nos estágios. Em síntese este modelo denominado por eles de modelo de “Não Equilíbrio” apresenta as equações de balanço de massa e energia escritas para cada fase, independentemente, sendo resolvidas simultaneamente com as equações para as taxas de transferência de massa e energia na interface, e as equações de equilíbrio, o qual é admitido existir somente na interface gás-líquido. Esta aproximação é feita para cada estágio. A consideração de eficiência de estágios, usualmente utilizada para quantificar o distanciamento do equilíbrio na consideração de estágios reais, é completamente desconsiderada.

As motivações para o desenvolvimento deste modelo, segundo esses autores, foram: primeiramente a observação que os modelos baseados no equilíbrio de estágios, mesmo modificados pela inclusão do conceito de eficiência global ou de estágios, seriam incapazes de prever os perfis de composição no processo de separação de misturas multicomponentes, onde as espécies exibem diferentes resistências para a transferência de massa; a segunda motivação seria a problemática gerada pela existência de muitas definições diferentes para a eficiência de estágio tais como Murphree (1925), Hausen (1953), eficiência generalizada de Hausen (1965), eficiência de vaporização Holland (1975) .

Numa segunda parte do mesmo estudo Krishnamurthy e Taylor (1985), comparam os resultados da simulação entre o modelo de estágios de “Não Equilíbrio” com um modelo baseado no equilíbrio de estágios. Os modelos foram utilizados nos projetos de colunas de destilação multicomponente de onde foram obtidas grandes diferenças entre o número de estágios preditos pelos dois tipos de modelo.

Powers et al (1988) faz alusão ao mesmo tema, chegando a afirmar ser inadequada a usual denominação de “rigorosos” para os modelos de estágios de equilíbrio para destilação e principalmente absorção, onde na verdade o grau de separação é, de fato, determinado muito mais pela transferência de massa e energia entre as fases que estão em contato em um estágio ou em seções de uma coluna de recheio, que nas considerações de equilíbrio. Segundo estes autores o uso de eficiência de estágios só é aconselhável para simulações de colunas ou plantas já existentes, onde muitos dados de operação estão disponíveis, não sendo possível predizer através delas, satisfatoriamente, o comportamento de colunas que estiverem sobre diferentes condições de operação das conhecidas.

Seader, J. D. (1989), considerando os trabalhos de Krishnamurthy e Taylor (1985), confirmou as afirmações de Powers et al (1988), ressaltando, ainda, que os recentes desenvolvimentos referentes a transferência de massa multicomponente tornariam possível o desenvolvimento e aplicação de aproximações baseadas nas taxas de transferência de massa (modelo de “Não Equilíbrio”) para o cálculo de separação por estágios. Os autores chamam atenção que a hipótese das fases vapor e líquido deixando o estágio estarem a mesma temperatura é usualmente aceitável, porém para muitos casos a hipótese de equilíbrio com respeito a transferência de massa não é razoável, não podendo-se assim, considerar que as frações molares da fase vapor são relacionadas as frações molares da fase líquida simplesmente por uma relação de equilíbrio. Estes autores afirmam, ainda, que embora o modelo baseado no equilíbrio de estágios, modificado para incorporar eficiência de estágios, possa ser

adequado em muitos casos para misturas binárias, é definitivamente deficiente na aplicação para sistemas multicomponentes.

Glasscock e Rochelle (1989), fizeram uma análise dos modelos publicados na literatura para, especificamente, o processo de absorção com reação, e concluem que o efeito da reação química nos processos de absorção tem sido levado em conta, na modelagem e simulação, utilizando-se o conceito de eficiência dos estágios determinada empiricamente. Os autores observam, ainda, que o projeto, assim como a simulação deste tipo de operação são baseados em fortes simplificações tais como:

- 1 - Cada prato é assumido como um estágio ideal;
- 2 - O absorvedor é assumido operando sobre condições isotérmicas;
- 3 - Em cada prato, a troca de soluto entre as duas fases é assumida ocorrendo no equilíbrio;
- 4 - O acúmulo de líquido em cada prato é assumido como constante;
- 5 - Uma relação de equilíbrio linear é geralmente considerada;
- 6 - A temperatura da fase gás é igual à temperatura da fase líquida em cada prato;
- 7 - A reação química é instantânea no equilíbrio através da fase gás;
- 8 - A transferência de massa negligenciável do reagente da fase líquida para a fase gás;
- 9 - Comportamento adiabático da torre;
- 10 - A absorção é considerada isotérmica;

11 - As vazões de gás e líquido não são alteradas pela perda e dissolução do soluto;

12 - A pressão da coluna se mantém constante;

13 - A massa de gás retida entre os estágios é desprezível.

Ainda segundo estes autores, poder-se-ia elaborar um modelo onde seria levado em consideração o coeficiente de transferência de massa (modelo de Não Equilíbrio), obtendo-se, desta forma, não os estágios teóricos mais sim a altura real da coluna, assim como o número real de pratos quando se considera o caso do projeto do equipamento. No caso da construção do modelo, poderiam-se admitir condições não isotérmicas e não isobáricas para a coluna, obtendo-se desta forma perfis mais realísticos para concentração e temperatura ao longo da mesma.

Kooijman e Woodman (1992) realizaram uma avaliação dos modelos baseados na aproximação de “Não Equilíbrio” publicados por Krishnamurthy e Taylor (1985 - 1986) e por Taylor et al (1987) para simular processos de destilação extrativa, colunas de pratos para absorção e problemas de destilação convencionais. Os autores fazem uma posterior comparação dos resultados com dados industriais concluindo que este tipo de aproximação oferece significantes vantagens sobre os modelos de estágios de equilíbrio para simulação de colunas existentes e, fazem a importante observação que os modelos de Não Equilíbrio transientes convergem para o estado estacionário mais lentamente que o modelo baseado em equilíbrio de estágios. Os autores expressam a opinião de que os modelos de “Não Equilíbrio” são certamente um caminho promissor para modelar e simular operações reais de colunas de destilação e absorção.

Antes de abordarmos a construção do modelo para absorção com reação química realizada numa coluna de pratos que vai ser

desenvolvido neste trabalho a partir dos estudos publicados por Froment e De Leye (1986), vamos abordar a teoria de transferência de massa na interface gás-líquido e posteriormente, desta, acompanhada de reação química, pois seu entendimento se faz necessário na construção de um modelo de “Não Equilíbrio” para o processo de absorção com simultânea reação química no regime permanente.

2.2. ABSORÇÃO DE GASES EM LÍQUIDOS

É grande o número de processos de absorção de gases em líquidos que são acompanhados por reações químicas, tanto para lavagem de gases para purificação de correntes gasosas, como para produção de produtos obtidos destas reações. Nos processos de remoção de gases para purificação, as reações químicas fazem aumentarem as taxas dos processos de absorção, diminuindo a quantidade de solvente utilizado no processo.

Segundo Silva (1969), o processo de absorção de gases em líquidos é tão antigo quanto a indústria química. Em cerca de 1930, por exemplo, Willian Gossage encheu um moinho de vento abandonado com pequenos cavacos de madeira sobre os quais fez correr água, para nesta, absorver ácido clorídrico. Na indústria química moderna, existe um amplo número de situações em que um gás deve ser absorvido por um líquido.

Nos processos de absorção de gases em líquidos, tanto os puramente físicos como nos que envolvem reações químicas, o gás só é absorvido por um líquido, se no processo existir o fenômeno de difusão através da interface, portanto o fenômeno de difusão é o ponto principal da discussão do processo de absorção, sendo abordado neste capítulo nos casos de interesse do presente trabalho.

2.2.1. DIFUSÃO MOLECULAR

A equação que descreve a difusão será apresentada na forma unidimensional. A concentração da espécie difusiva é considerada uniforme para qualquer plano perpendicular ao eixo x , e o transporte difusional é dado somente na direção do eixo x . O fluxo N , ou a taxa de transferência de massa difusional por unidade de área de um plano perpendicular ao eixo x é dada por:

$$N = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.1)$$

onde $\frac{\partial C}{\partial x}$ é o gradiente de concentração em x e D é a difusividade ou coeficiente de difusão do soluto de concentração C .

Em geral, a concentração varia com o tempo e também com a posição, como pode ser observado na figura 2.1. A equação diferencial parcial que relaciona concentração, tempo e a posição será estabelecida a seguir. Considerando um elemento de espessura diferencial dx , e uma unidade de área disposta perpendicularmente ao eixo x . O gradiente de concentração em x é $\frac{\partial C}{\partial x}$. O gradiente de concentração em $(x+dx)$ será $(\frac{\partial C}{\partial x} + dx \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2})$. Portanto, podemos escrever:

entrada - saída = acúmulo

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} + D \left(\frac{\partial C}{\partial x} + dx \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right) = dx \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.2)$$

onde:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.3)$$

Esta é a equação básica para o transporte difusional sem reação química.

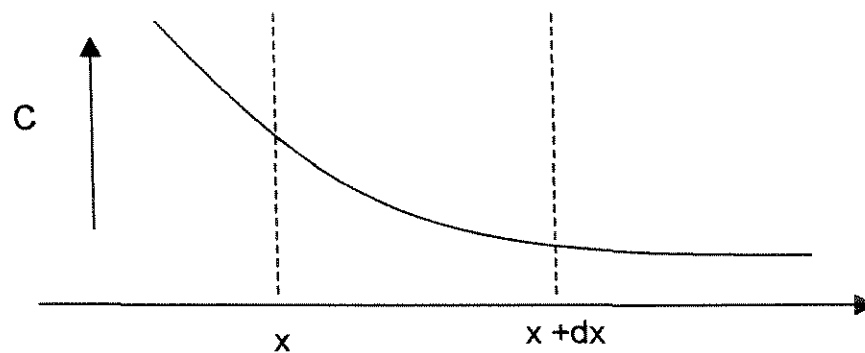


Figura 2.1 Gradiente de Concentração

2.2.2. MODELOS PARA ABSORÇÃO GÁS LÍQUIDO

Os primeiros estudos teóricos de absorção datam de 1923 e 1924, quando Whitman e Lewis propuseram a chamada teoria do filme estagnante. Durante muitos anos, os métodos de projeto de colunas de absorção foram baseados neste conceito. A partir de 1951, quando a idéia de renovação de superfície, introduzida por Higbie em 1935, foi

retomada e desenvolvida por Danckwerts, deu-se o ressurgimento dos estudos teóricos e experimentais sobre o problema da absorção de gases em líquidos.

Aos modelos de Whitman e de Higbie-Danckwerts seguiram-se outros elaborados a partir destes, mas nos quais a concordância com resultados experimentais foi conseguida à custa de um aumento da complexidade.

Devido ao desconhecimento da hidrodinâmica, junto a superfície de contato com uma fase gasosa de um líquido em estado de agitação, não tem sido possível especificar o mecanismo da absorção, quer numa coluna industrial, quer num simples modelo laboratorial. Nestas condições, qualquer teoria da absorção gás-líquido tem de ser baseada num certo número de suposições. Os modelos que com maior frequência tem sido usados serão discutidos a seguir.

a. MODELO DO FILME ESTAGNANTE

Dos modelos propostos para descrever o fenômeno de transferência de massa entre um gás em contato com um líquido, o modelo mais usado é o modelo do filme estagnante proposto por Whitman (1923). Neste modelo são consideradas duas finas camadas de fluido em repouso, adjacentes a cada um dos lados da superfície de contato entre o gás e o líquido, nas quais está localizada toda resistência a absorção do gás.

Na fase gasosa, o componente absorvido “sofre” uma resistência a transferência de massa do interior da fase gasosa até a interface, esta resistência ocorre no filme gasoso. Na interface, não há resistência e a lei de Henry é satisfeita. A resistência a transferência da interface para o interior da fase líquida ocorre no filme líquido.

É assumido em cada filme um gradiente de concentração e que, no interior de cada fase exista turbulência suficiente para eliminação do gradiente. Portanto temos para a fase gasosa:

$$N_G = k_G (p_G - p_i) \quad (2.4)$$

e para a fase líquida:

$$N_L = k_L (C_i - C_L) \quad (2.5)$$

e na interface:

$$p_i = HC_i \quad (2.6)$$

onde H é a constante de Henry

b. TEORIA DA RENOVAÇÃO DE SUPERFÍCIE

Na formulação destes modelos, supõe-se que existam porções da superfície do líquido que são, no decorrer do tempo, substituídas por um novo líquido vindo do interior da massa fluida. A porção de líquido que atinge a superfície fica em contato com o gás e o absorve, durante um intervalo de tempo finito, antes de ser substituído por uma nova porção de líquido.

Chamando-se *idade* de um elemento da superfície, o intervalo de tempo durante o qual esse elemento esteve exposto ao gás, define-se uma função de distribuição de *idades* dos elementos da superfície, $\psi(t)$, tal que a fração da superfície que esteve exposta durante o intervalo de tempo compreendido entre t e $t + dt$ é $\psi(t)dt$. Se for $N(t)$ a taxa de absorção do gás por unidade de área, num elemento da superfície que esteve exposto durante o tempo t , então a taxa média de absorção por unidade de área da superfície do líquido é:

$$N = \int_0^{\infty} N(t)\psi(t)dt . \quad (2.7)$$

b-1. MODELO DE HIGBIE

Em 1935, Higbie propôs um modelo de condições hidrodinâmicas na fase líquida, para transferência de massa baseado na seguintes hipóteses: Na interface do gás com o líquido, uma porção elementar de líquido move-se da superfície para o interior do líquido e vice-versa, onde permanece por um determinado intervalo de tempo. Cada elemento fica na superfície, e se comporta como um filme estagnante e cada elemento permanece o mesmo intervalo de tempo na superfície.

No modelo de renovação de superfície devido a Higbie, considera-se que, antes de ser destruído, cada elemento da superfície está exposto ao gás durante um mesmo intervalo de tempo θ . Neste caso, simplesmente, R é a razão entre a quantidade total de gás absorvido durante o tempo de exposição θ por unidade de área da superfície, $Q(\theta)$ e o tempo de exposição:

$$N = R = \frac{Q(\theta)}{\theta} \quad (2.8)$$

b-2. MODELO DE DANCKWERTS

No modelo de Danckwerts a hipótese da *idade* igual para cada elemento na superfície é rejeitada. Admite-se a possibilidade de um elemento vir a ser substituído num dado instante, independente do seu tempo de permanência, isto conduz a uma função de distribuição de idades da forma:

$$\psi(t) = S e^{-st} \quad (2.9)$$

onde S é um parâmetro (independente de t) que caracteriza a frequência média em que os elementos da superfície são substituídos.

c. OUTROS MODELOS

Segundo Silva(1969), além de sua relativa complexidade e do número de parâmetros superior ao necessário para a descrição de outros modelos mais simples, no estado atual, não permitem, em geral o cálculo da taxa de absorção do gás quando acompanhada de reação química.

2.2.3. ABSORÇÃO FÍSICA

Considerando um gás sendo absorvido por um líquido sem que exista reação química, como por exemplo a amônia sendo absorvida em água; o modelo do filme prevê que a taxa de absorção, N , por unidade de área de superfície efetiva do líquido é:

$$N = \frac{D}{x_L}(c^* - c_L) \quad (2.10)$$

onde D é o coeficiente de difusão do gás ou a difusividade do gás no líquido, x_L é a espessura do filme estagnante, c^* é a concentração do gás dissolvido que corresponde ao equilíbrio com a pressão parcial do mesmo na fase gasosa que é atingida na interface e c_L é a concentração do gás no interior do líquido.

fazendo $k_L = D/x_L$

onde k_L é o coeficiente de transferência de massa físico na fase líquida, temos:

$$N = k_L(c^* - c_L) \quad (2.11)$$

O coeficiente k_L depende do coeficiente de difusão D e da hidráulica do sistema (que depende das dimensões do prato).

2.2.4. ABSORÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA

Como sabemos, muitos processos de absorção de gases em líquidos são acompanhados por reação química. Em alguns casos o próprio produto da reação é o que se pretende obter; em outros, a finalidade consiste simplesmente em remover um constituinte de uma mistura gasosa. Nestes casos, a reação química aumenta a taxa de absorção, podendo o líquido absorver maior quantidade de gás.

2.2.4.1. ANÁLISE DOS MODELOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM REAÇÃO QUÍMICA

Para a construção de um modelo baseado nas taxas de transferência de massa para processos de absorção com reação química deve-se considerar, primeiramente, um modelo para a transferência de massa na interface acompanhada de reação química. Uma vez que, a exata natureza hidrodinâmica da interface livre gás-líquido é ainda desconhecida, devem-se fazer considerar algumas hipóteses simplificadoras na modelagem proposta para o comportamento deste fenômeno.

Astarita (1965), fornece uma descrição do fenômeno de transferência de massa com reação química, que ocorre quando duas fases que não estão em equilíbrio são colocadas em contato, nos seguintes passos:

1. Difusão de um ou mais reagentes do seio da fase 1 para a interface entre as duas fases. Equilíbrio físico pode ser assumido imperante na interface (pode-se considerar que a concentração dos reagentes na interface é finita em uma fase, e também finita na outra);
2. Difusão dos reagentes da interface em direção ao seio da fase 2;
3. Reação química com a fase 2;
4. Difusão dos reagentes inicialmente presentes na fase 2 e/ou produtos reacionais, com a própria fase 2, devido aos gradientes de concentração, os quais são dependentes da reação química.

As etapas 2,3 e 4 tem lugar simultaneamente e mutuamente se interferem; o fenômeno global resultante das etapas 2,3 e 4 tem lugar em séries com respeito à etapa 1.

Se a etapa 1 é a taxa controladora, a taxa global não é influenciada pela reação química, e o processo pode ser considerado como simplesmente um fenômeno de transferência de massa, não sendo influenciado pela reação química.

A análise da transferência de massa com reação química tem interesse quando o fenômeno global resultante dos passos 2,3 e 4 é a etapa controlante, sendo assim, a fase 1 é considerada em separado para a formulação de um conceito de resistência global à transferência de massa no estudo deste fenômeno.

Ainda segundo Astarita (1967), os modelos formulados para representar a hidrodinâmica da interface gás-líquido, que tem sido apresentados na literatura, são baseados na hipótese de que o gradiente de velocidade no líquido é zero, uma vez que, na maioria dos casos, a razão das taxas de transferência de massa na fase líquida (com ou sem reação química) não depende da particular condição hidrodinâmica do líquido.

Historicamente, o primeiro modelo proposto para descrever o fenômeno ocorrendo quando uma fase gás é colocada em contato com a fase líquida, foi descrito por Whitman (1923) e por Lewis e Whitman (1924). Neste modelo foi introduzida a teoria do filme, onde se supõe existir um filme estagnante, com uma determinada espessura, em ambas as fases ao longo da interface. Segundo este modelo um componente da fase gás (A) experimenta uma resistência para sua transferência de massa na interface que é inteiramente concentrada no filme. Na interface mesmo não existe resistência à transferência de massa e é considerado que a lei de Henry é satisfeita neste ponto:

$$P_{Ai} = HC_{Ai} \quad (2.12)$$

Onde, H tem a dimensão de $m^3 bar / kmol$.

Como pode-se perceber, a resistência à transferência de massa de A para o seio do líquido é suposta ser inteiramente localizada no filme líquido, e é considerado que a turbulência no filme é o suficiente para eliminar gradientes de concentração em seu interior. Este modelo pode ser melhor visualizado na figura 2.2. A transferência de massa da fase gás para a líquida ocorre somente através da difusão molecular, abaixo do filme a composição é uniforme devido à turbulência.

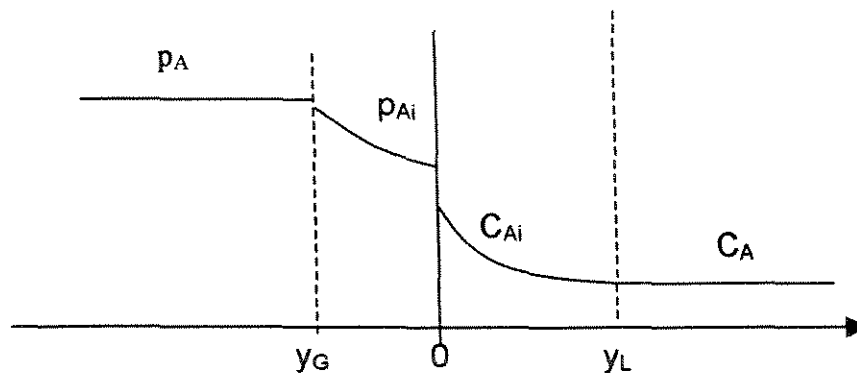


Figura 2.2 Modelo dos Filmes Estagnantes

Para transferência de massa na fase gasosa e líquida podemos escrever a partir deste modelo:

$$N_{AG} = \frac{D_{AG}}{y_G} (p_A - p_{Ai}) \quad (2.13)$$

$$N_{AL} = \frac{D_{AL}}{y_L} (C_{Ai} - C_A) \quad (2.14)$$

A falta de informações de ambos y_G e y_L (espessura dos filmes), leva a introdução do coeficiente de transferência de massa para o transporte de um componente nas fases gás e líquida como:

$$k_G = \frac{D_{AG}}{y_A} \quad , \quad k_L = \frac{D_{AL}}{y_L}$$

Por sua natureza, a teoria do filme é essencialmente uma teoria para um estado estacionário e nela se assume que os perfis do estado estacionário, correspondentes a uma dada p_A e C_A , são instantaneamente realizados significando dizer que a capacidade ou capacitância do filme é desprezível.

A teoria do filme parece ser falha em postular a existência de um filme próximo à interface gás e líquido, mesmo que contenha características essenciais do fenômeno em questão, ou seja, a dissolução e difusão do gás, assim como as considerações sobre a transferência de massa para o seio turbulento do líquido. Entretanto, esta teoria tem proporcionado correlações consistentes com dados

obtidos em equipamentos industriais (Glasscock e Rochelle, 1986).

As considerações citadas acima originaram o interesse na formulação de outros tipos de modelos, tais como: o modelo baseado na teoria da penetração introduzida por Higbie em 1935; e o modelo baseado na teoria da renovação de superfície introduzida por Danckwerts em 1951. Nestes tipos de modelos, a superfície em qualquer ponto é considerada como consistindo de um mosaico de elementos que são expostos ao gás por períodos determinados de tempo.

A teoria da penetração foi introduzida por Higbie, em 1935, sendo considerada como uma alternativa mais realística que a teoria do filme. Ele propôs que, elementos do fluido ascendem do seio do líquido para a interface, permanecendo na interface por um período de tempo conhecido como “tempo de contato” voltando depois para o interior da solução. Danckwerts, em 1951, propôs uma alteração a este conceito considerando que o “tempo de contato” não seria o mesmo para todos os elementos, sendo a taxa de absorção na superfície uma média das taxas de absorção de cada elemento, ponderada com respeito a uma “função distribuição $\Psi(t)$ ”, que significaria a fração de superfície tendo sido exposta ao gás por um determinado intervalo de tempo.

A função distribuição de *idade* para os elementos de superfície, considerando uma troca de elementos completamente aleatória, pode ser dada, segundo Danckwerts, em 1951, como sendo da forma $\Psi(t) = Se^{-st}$. Desta forma, podemos escrever para a taxa de absorção média de uma superfície em um determinado ponto:

$$N_A = \int_0^{\infty} \dot{N}_A(t) \varphi(t) dt \quad , \quad (2.15)$$

onde $N_A(t)$ é a taxa de absorção em um elemento do mosaico constituinte da superfície tendo a idade t .

Conforme Glasscock e Rochelle (1986), a teoria de renovação de superfície fornece uma solução analítica mais tratável para a taxa de absorção, contudo a teoria de penetração tem uma resolução numérica mais rápida. Ambas são teorias consideradas para o regime não estacionário, e suas descrições matemáticas envolvem a solução de equações diferenciais parciais. Estas teorias são geralmente consideradas como sendo mais precisas que a teoria do filme para a transferência de massa turbulenta na interface gás-líquido.

Os modelos discutidos anteriormente, não serão diretamente aplicados à situação da transferência de massa acompanhada de reação química, porém seus conceitos básicos, no que diz respeito as simplificações sobre as condições hidrodinâmicas assumidas para a interface vão ser utilizadas nas simplificações para uma abordagem mais específica deste fenômeno.

2.2.4.2. ABORDAGEM MATEMÁTICA GERAL PARA PROCESSOS DE ABSORÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA

A equação diferencial que representa o fenômeno de difusão com simultânea reação química em uma fase líquida, pode ser escrita, para

cada espécie de reagente na forma:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} = u \frac{\partial C_A}{\partial x} + \frac{\partial C_A}{\partial t} + r, \text{ onde temos} \quad (2.16)$$

Transporte Molecular = convecção + acumulação + taxa de reação

A equação 2.16 pode ser simplificada substancialmente mediante as considerações, sobre a hidrodinâmica, assumidas quando se utiliza os modelos a partir das teorias da penetração e do filme. Para ambas as teorias $u = 0$ e para o caso da teoria do filme, também temos $\partial C_A / \partial t = 0$.

É importante entender as considerações físicas sobre u e t . A equação (2.16) é escrita com referência ao sistema de coordenadas, que se move junto com o elemento de superfície considerado, assim $u = 0$, que significa dizer que durante um intervalo de tempo o elemento do meio se comporta como um corpo rígido, mas não implica em dizer que a posição no espaço não se modifique. Já o tempo t é um lapso de tempo considerado do momento em que o elemento da superfície tem sido conduzido para a superfície.

Desta forma, admitindo as considerações para o modelo do filme para a transferência de massa teremos que a equação (2.6) pode ser simplificada assumindo a seguinte forma:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dy^2} = r \quad (2.17)$$

e, quando se admite as aproximações inerentes à teoria de superfície renovável teremos:

$$D_A \frac{\partial^2 C_A}{\partial y^2} = + \frac{\partial C_A}{\partial t} + r \quad (2.18)$$

Quando se considera a resolução numérica das equações (2.17) ou (2.18), deve-se observar que, enquanto o tempo disponível para o processo de difusão não estacionário com os elementos da superfície depende das condições hidrodinâmicas, o tempo para reação depende unicamente da cinética da reação a ser considerada, e não do tempo disponível para a reação, mas do tempo requerido para ela. Desta forma pode-se dizer que os tempos de difusão possuem, na prática, valores que não cobrem uma grande variação, em contraste com os tempos de reação encontrados na prática, que para muitos sistemas podem ter valores extremamente diferentes a depender da reação em questão, ou seja, da cinética em particular, implicando numa dificuldade consideravelmente maior na resolução destas equações.

Observa-se, na literatura, que a maioria dos modelos para o processo de absorção com reação química, realizado em colunas de pratos ou recheio, é construída considerando o sistema em regime estacionário, sendo a transferência de massa na interface, quando esta é considerada, também abordada segundo este enfoque.

As simplificações para descrição matemática do mecanismo geral de transferência de massa com reação química, quando se considera o modelo no estado estacionário, são sempre baseadas na teoria do filme.

Dos modelos encontrados, pode-se observar que para o caso onde a reação química é muito lenta com respeito a transferência de massa, a quantidade total de um componente A que reage durante a transferência de massa através do filme é negligível. A taxa de transferência de A da interface para o seio do líquido pode ser descrita como:

$$N_A A_V = k_L A_V (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (2.19)$$

onde:

N_A = Fluxo interfacial do componente A por unidade de área interfacial (taxa de absorção);

A_v = área interfacial gás-líquido por unidade de volume do líquido;

k_L = coeficiente de transferência de massa para o líquido do componente absorvido;

C_{Ai} = concentração molar do componente A na interface;

C_{AL} = concentração molar do componente A no seio do líquido.

OBS: A reação então ocorre completamente no seio do líquido a uma taxa de $r_A = f(C_{AL}, C_{reagentes})$.

Quando a taxa de reação não pode ser negligenciada com respeito à transferência de massa, temos que, para se obter o total de A reagido no líquido, ou seja determinar o fluxo interfacial do componente A por unidade de área, é necessária a solução das equações (2.17) ou (2.18).

Dependendo da forma assumida para a taxa da reação r , que pode ser complexa, a solução das equações 2.17 ou 2.18 envolve a integração de um conjunto de equações diferenciais sendo a solução geral para estas equações geralmente complexa.

Para casos onde a cinética assume formas simples tais como uma única reação irreversível com cinética de primeira ordem ou de pseudo primeira ordem, podem ser obtidas soluções analíticas para o cálculo de N_A .

O fluxo interfacial do componente A por unidade de área interfacial (N_A), é obtido a partir dos resultados para a resolução das equações 2.17 ou 2.18 para C_{Ai} , levando em consideração a aproximação para os modelos da fluidodinâmica da interface gás-

líquido, como por exemplo, considerando o modelo do filme e a lei de Fick que pode ser descrita como:

$$N_A = -D_A \frac{dC_A}{dy} \quad (2.20)$$

Onde a concentração no seio do líquido pode ser determinada pela expressão (2.17) e (2.18).

2.2.4.3. EFEITO DA REAÇÃO QUÍMICA NOS PROCESSOS DE ABSORÇÃO GÁS-LÍQUIDO

O efeito da reação química na absorção gasosa é expresso, segundo a literatura, de duas formas.

Na primeira forma, este efeito é expresso como um fator denominado de fator de utilização, que representa o retardamento na taxa de reação provocado pela influência da resistência à transferência de massa. Sua definição é escrita como:

$$\eta_L = \frac{\text{Fluxo de A quando existe resistência a transferência de massa}}{\text{Taxa da reação considerando a concentração de A no seio do líquido igual a } C_{Ai}}$$

Para um melhor entendimento do conceito deste fator de

utilização, podemos fazer uma analogia do fator de utilização com o fator de eficiência utilizado na descrição da difusão com reação química numa partícula de catalisador, que é definido para se evitar o problema do erro considerável, que pode ser provocado ao se calcular o consumo de A na reação catalítica, a partir do valor para uma taxa de reação definida para as condições na superfície da partícula. Este fator é definido como:

$$\eta = \frac{\text{Consumo de A em presença da difusão na partícula}}{\text{Consumo de A se não houvesse difusão na partícula } f(C_s)}$$

Onde, C_s é a concentração na superfície da partícula.

Da mesma forma, o fator de utilização é considerado para evitar o erro de se calcular o consumo de A na reação, a partir de valores para a taxa de reação definida para condições na interface gás-líquido.

Um inconveniente nesta representação é que quando se considera o fluxo de A, quando não existe resistência à transferência de massa, está se calculando a taxa máxima possível da reação e para os cálculos envolvendo reações extremamente rápidas é exigido o conhecimento dos valores específicos para o coeficiente da taxa da reação k , o que muitas vezes não é possível obter.

Um caminho alternativo é não se referir mais ao retardamento da taxa de reação causado pela resistência à transferência de massa, mas sim se referir ao aumento na taxa de transferência de massa física da fase líquida provocado pela taxa de reação, definindo-se assim a segunda forma de expressão para o efeito da reação química no processo de absorção, o fator de incremento, que é definido como:

$$F_A = \frac{\text{Taxa de absorção com reação química}}{\text{Taxa de absorção sem reação química}}$$

Froment e De Leye (1986), que abordaram a questão da validade em se utilizar o fator de incremento ou o de utilização, na descrição da interação existente entre a transferência de massa e a reação química consideram que, como na questão sobre o fator de eficiência utilizado para descrever o fenômeno de transferência de massa da fase gás catalisada por sólido, a única vantagem recairia na possibilidade da caracterização desta interação por um único número variando entre zero e um, não vendo dessa forma nenhuma vantagem em se utilizar essas aproximações, na construção do modelo, uma vez que as equações diferenciais para o fluxo de massa podem ser diretamente utilizadas.

2.3. TRANSFERÊNCIA DE MASSA COM REAÇÃO QUÍMICA

Em absorção gasosa, muitas das principais operações envolvem uma reação rápida entre o gás dissolvido e a fase líquida, onde as duas razões principais são: (1) permitir a dissolução do reagente gasoso, onde a capacidade do líquido de absorção é aumentada; (2) a reação pode elevar o coeficiente de transferência de massa, se for a mesma for rápida o suficiente, para ocorrer na interface com o gás.

Apresentaremos, agora, uma abordagem da modelagem matemática de reações gás-líquido mais específica segundo Froment et al (1990), tomando por base a teoria do filme, uma vez que este modelo se mostra apropriado para o projeto e simulação de colunas de absorção em regime estacionário.

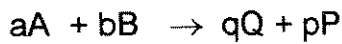
2.3.1 REAÇÕES IRREVERSÍVEIS SIMPLES COM CINÉTICA GERAL

A princípio, consideremos o caso de uma reação química muito lenta em relação à transferência de massa, onde a quantidade de reagente A consumido na reação durante a transferência, através do filme líquido, é desprezada. A taxa de transferência de A da interface para o seio do líquido pode ser escrita por:

$$N_A A_V = k_L A_V (C_{Ai} - C_{AL})$$

onde A_v representa a área interfacial por unidade de volume de líquido. A reação ocorre completamente no seio do líquido a uma taxa $r_A = r_A(C_{AL}, C_{BL})$.

Quando a taxa de reação não pode ser desprezada em relação à transferência de massa, a quantidade de reagente consumido no filme terá de ser calculada. Sendo A o componente gasoso que reage com o componente B não volátil da fase líquida, a reação considerada será:



Considerando primeiramente a fase líquida. Como o gradiente de concentração é limitado ao filme, o balanço de massa para o componente A no espaço de espessura dy e uma unidade de área que atravessa o filme líquido, sabendo-se que a teoria do filme é aplicada ao estado estacionário podemos escrever o balanço como sendo:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dy^2} = r_A \quad (2.21)$$

e, também

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dy^2} = \frac{b}{a} r_A \quad (2.22)$$

onde: $r_A = f(C_A, C_B, T)$

com condições de contorno:

$$y = 0 \quad C_A = C_{Ai} \quad C_B = C_{Bi} \quad (2.23)$$

$$y = y_L \quad C_A = C_{AL} \quad C_B = C_{BL} \quad (2.24)$$

Onde C_{AL} é a concentração do seio do líquido das espécies não reagidas.

As concentrações podem ser determinadas para o fluxo de massa no contorno filme-seio do líquido:

$$A_V N_{A_{y=y_L}} = (1 - A_V y_L) r_{AL} + (q^{dade})$$

onde q^{dade} é a quantidade de A transportada para o seio do líquido por outros mecanismos.

O último termo surge do fato que o elemento do seio do líquido considerado aqui não ser isolado das redondezas do sistema. Quando $C_{AL} \neq 0$, A é transportado por fluxo líquido e mecanismos de difusão, tanto para dentro como para fora do elemento. Para reações muito rápidas, onde $C_{AL} = 0$, ou para reações reversíveis com $C_{AL} = C_{Aeq}$, em $y \leq y_L$ a equação 2.24 não é aplicável.

Integrando a equação 2.21 e 2.22 com suas condições de contorno e a taxa de reação, chegaremos no perfil de concentração de A e B no filme líquido.

Como podemos observar a taxa global do fenômeno, segue as leis de Fick:

$$N_A = -D_A \frac{dC_A}{dy} \Big|_{y=0} \quad (2.25)$$

Em geral, a equação 2.21 não pode ser integrada analiticamente. Isto só é possível para alguns casos especiais de

equações de taxa. Neste caso, podemos ver a característica bem específica das reações gás-líquido.

2.3.2 REAÇÕES IRREVERSÍVEIS DE PRIMEIRA E PSEUDO PRIMEIRA ORDEM

Neste caso a equação 2.21 fica :

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dy^2} = k C_A \quad (2.26)$$

Onde $k = a k' C_{BL}$ para uma reação de pseudo primeira ordem.

A integral pode ser escrita como:

$$C_A = A_1 \cosh \left(H_a \frac{y}{y_L} \right) + A_2 \sinh \left(H_a \frac{y}{y_L} \right) \quad (2.27)$$

onde:

$$H_a = y_L \sqrt{\frac{k}{D_A}} = \frac{\sqrt{k D_A}}{k_L} \quad (2.28)$$

como $k_L = D_A / y_L$. O grupo H_a é chamado "número de Hatta" e é usado como fator de incremento. Usando-se as condições de contorno 2.23 e 2.24 podemos determinar as constantes de integração A_1 e A_2 . A solução é:

$$C_A = \frac{C_{Ai} \sinh \left[H_a \left(1 - \frac{y}{y_L} \right) \right] + C_{AL} \sinh \left(H_a \frac{y}{y_L} \right)}{\sinh H_a} \quad (2.29)$$

Para a qual aplicando a equação 2.25, tem-se:

$$N_A \big|_{y=0} = \frac{H_a D_A}{y_L} \cdot \frac{C_{Ai} \cosh H_a - C_{AL}}{\sinh H_a} \quad (2.30)$$

Podendo ser reescrita como:

$$N_A = \frac{H_A}{\tanh H_A} \left(1 - \frac{C_L}{C_{Ai}} \frac{1}{\cosh H_a} \right) k_L C_{Ai} \quad (2.31)$$

Como mencionado anteriormente, esta equação combinada com um balanço de massa na fase líquida define C_{AL} e também C_{BL} .

O fluxo N_A pode ser comparado com o obtido quando não há resistência à transferência de massa na fase líquida. Por analogia, com o fator de eficiência, o conceito de fator de utilização η_L será definido como:

$$\eta_L = \frac{N_A A_V}{k C_{Ai}} = \frac{1}{H_a Sh_m \tanh H_a} \left(1 - \frac{C_{AL}}{C_{Ai}} \frac{1}{\cosh H_a} \right) \quad (2.32)$$

onde : $Sh_m = k_L / A_v D_A$ é o número de Sherwood modificado.

Para reações muito rápidas (quando H_a exceder 3) $\cosh H_a > 10$, e ainda $C_{AL} / C_{Ai} \leq 1$, a equação 2.31 fica:

$$\eta_L = \frac{1}{H_a Sh_m \tanh H_a} \quad (2.33)$$

e para valores de $H_a > 5$, onde, nesta situação temos $C_{AL} = 0$, ou seja, todo reagente A é consumido no filme líquido o fator de utilização então passa a ser:

$$\eta_L = \frac{1}{H_a Sh_m} = A_v \sqrt{\frac{D_a}{k}} \quad (2.34)$$

Nestes casos não foi incluída a resistência do filme gasoso. Isto é facilmente feito eliminando-se C_{Ai} da equação 2.30 pela expressão do fluxo do filme gasoso, junto com a lei de Henry e levando-se em conta que as resistências ao transporte através do filme gasoso e do líquido são puramente em série. O seguinte resultado é então obtido:

$$N_A = \frac{p_A - \frac{HC_{AL}}{\cosh H_a}}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_L H_a}} \quad (2.35)$$

que é definida quando $C_{AL} = 0$.

Uma alternativa em relação ao fator de utilização se refere a taxa de transferência de massa na fase líquida, a qual é aumentada pela reação química. Isto leva a definição do fator de incremento F_A :

$$F_A = \frac{N_A}{k_L (C_{Ai} - C_{AL})} \quad (2.36)$$

e substituindo N_A da equação 2.30, temos:

$$F_A = \frac{H_a}{\tanh H_a} \left(1 - \frac{C_{AL}}{C_{Ai}} \frac{1}{\cosh H_a} \right) \quad (2.37)$$

Assumindo que em presença da reação química a concentração de A no líquido seja zero e, voltando à equação 2.21 com condição de contorno em $y=y_L$, $C_A=C_{AL}=0$, a solução para esta situação é encontrada:

$$N_A = F_A k_L C_{Ai} \quad (2.38a)$$

onde:

$$F_A = \frac{H_a}{\tanh H_a} \quad (2.38b)$$

Nota-se que F_A é igual a H_a para valores grandes de H_a . A reação é essencialmente completada no filme quando $H_a > 3$, e ocorre no interior do líquido quando $H_a < 0,3$.

A aproximação pelo fator de incremento, permite o cálculo do fluxo interfacial relacionando a resistência na fase gasosa à lei de Henry com a resistência na fase líquida, assim a equação do fluxo através de ambas as fases pode ser combinada para se eliminar C_{Ai} , com o seguinte resultado:

$$N_A = \frac{P_A}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{F_A k_L}} \quad (2.39)$$

onde F_A é dado pela equação 2.38b

2.3.3. REAÇÕES IRREVERSÍVEIS SIMPLES E INSTANTÂNEAS

Quando a taxa de reação é infinitamente rápida, a localização do plano de reação será reduzido a uma região situada entre a interface e a espessura do filme líquido de distância y_L , e as concentrações de A e B são mostradas pela figura 2.3:

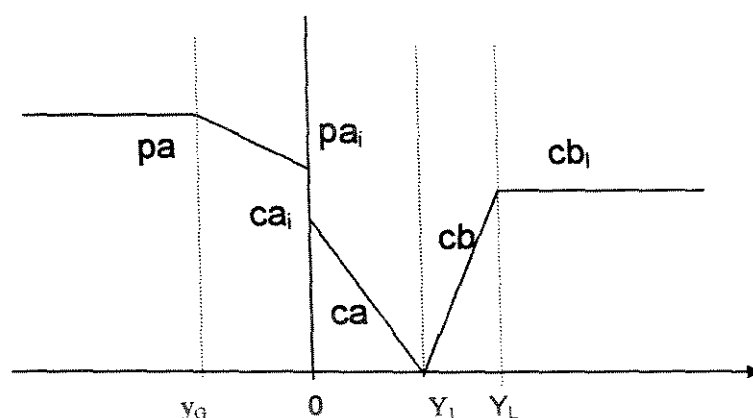


figura 2.3 Perfil de Concentração para Reações com Taxa Infinitamente Rápida

Quando a concentração do reagente B é suficientemente grande para que o plano de reação coincida com a interface, o perfil de concentração no filme é mostrado na figura 2.4:

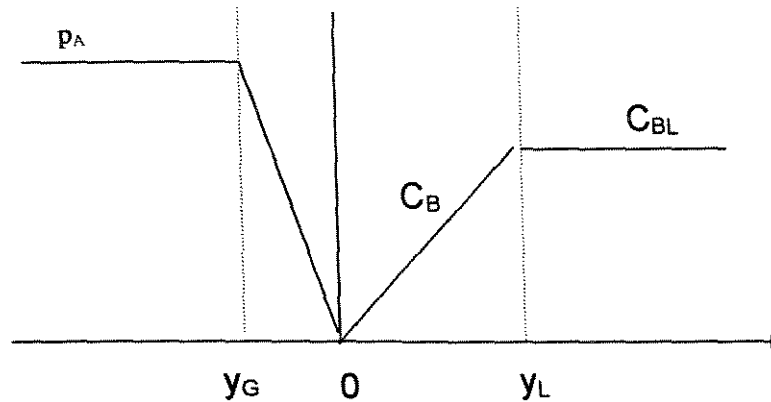


figura 2.4 Perfil de Concentração Quando o Plano de Reação é $y=0$

O perfil de concentração de A na região compreendida entre $y=0$ e $y=y_L$ é obtido pela equação 2.21 na qual r_A é igual a zero, pois não há reação nesta região. A primeira integração leva a ;

$$D_A \frac{dC_A}{dy} = cte = -N_A \quad (2.40)$$

Note que na abcissa da reação o perfil de concentração é linear. A segunda integração:

$$N_A = \frac{D_A}{y_L} (C_{Ai} - C_{AL}) \quad (2.41)$$

aplicada na zona de $y=0$ a y_L , onde $C_{AL}=0$, teremos:

$$N_A = \frac{D_A}{y_i} C_{Ai} \quad (2.42)$$

O fluxo do reagente B é obtido de forma similar e leva a:

$$-N_B = \frac{D_B}{y_L - y_i} C_B$$

(2.43)

onde:

$$\frac{N_A}{a} = -\frac{N_B}{b}$$

consequentemente

$$y_i N_A = D_A C_{Ai}$$

e da equação 2.43:

$$(y_L - y_i) N_A = \frac{a}{b} D_B C_B \quad (2.44)$$

assumindo as duas últimas expressões, obtemos:

$$N_A = k_L C_{Ai} \left(1 + \frac{a}{b} \frac{D_B}{D_A} \frac{C_B}{C_{Ai}} \right) \quad (2.45)$$

onde

$$k_L = \frac{D_A}{y_L}$$

Então definimos um fator de utilização como sendo:

$$\eta_L = \frac{N_A A_V}{k C_{Ai}} = \frac{k_L \left(1 + \frac{a}{b} \frac{D_B}{D_A} \frac{C_B}{C_{Ai}} \right) A_V}{k} \quad (2.46)$$

Este é um fator de utilização que somente considera a fase líquida e representa o efeito da diminuição da transferência de massa na

taxa máxima possível de reação química, a qual ocorreria para a concentração interfacial de A, C_{Ai} , e a concentração de B, C_B .

Uma aproximação alternativa é dada pelo conceito do fator de incremento. Da definição de F_A , teremos:

$$F_A = \frac{k_L C_{Ai} \left(1 + \frac{a D_B C_B}{b D_A C_{Ai}} \right)}{k_L (C_{Ai} - 0)} = 1 + \frac{a D_B C_B}{b D_A C_{Ai}} \quad (2.47)$$

Obviamente $F_A \geq 1$, tanto que a transferência de massa é "incrementada" pela reação química.

Quando a resistência na fase gasosa é apreciável, a equação do fluxo da fase gasosa, lei de Henry, equação de fluxo para a fase líquida e a igualdade dos fluxos de ambas as fases podem ser combinadas, eliminando C_{Ai} , com o seguinte resultado:

$$N_A = \frac{P_A + \frac{a D_B}{b D_A} H C_B}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L}} \quad (2.48)$$

Esta equação pode ser escrita em termos de F_A ficando desta forma:

$$N_A = \frac{P_A}{\frac{1}{k_G} + \frac{H}{F_A k_L}} \quad (2.49)$$

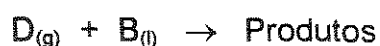
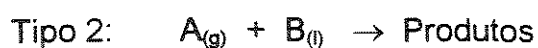
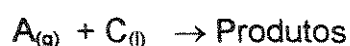
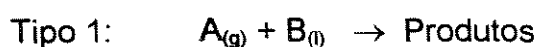
Esta equação ainda é inconveniente pois F_A ainda contém a concentração interfacial C_{ai} . O fator de incremento F_A pode também ser expresso na forma:

$$F_A = \frac{1 + \frac{a}{b} \frac{D_B}{D_A} \frac{H C_B}{P_A}}{1 + \frac{a}{b} \frac{D_B}{D_A} \frac{C_B k_L}{P_A k_G}} \quad (2.50)$$

2.3.4. REAÇÕES COMPLEXAS

Para as reações químicas complexas a seletividade é, claramente, crucial e uma questão muito importante na determinação da existência de limitações no transporte de massa obtido através da seletividade, quando a reação química é a taxa controladora.

As seguintes reações complexas podem ser encontradas:





Com o sistema de reação do tipo 1, o perfil de concentração de B e C diminui do interior para a interface do filme, e o efeito da seletividade não pode ser esperado quando as propriedades de transporte são similares. O mesmo vale para a reação Tipo 2.

Para o sistema de reação Tipo 3 o perfil de concentrações pode ser analisado pela figura 2.5.

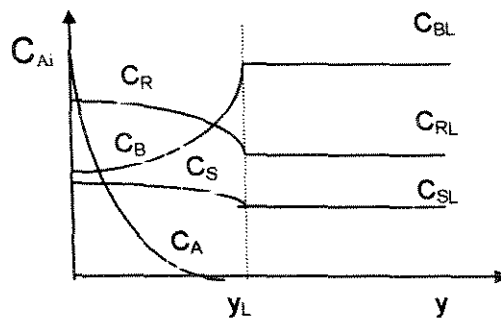


Figura 2.5 Perfil de Concentrações para o Sistema de Reação do Tipo 3.

A equação da continuidade para A, B e R, respectivamente, pode ser escrita, para o estado estacionário:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dy^2} = r_1 + r_2 \quad (2.51)$$

$$D_B \frac{d^2 C_B}{dy^2} = r_1 \quad (2.52)$$

$$D_R \frac{d^2 C_R}{dy^2} = -r_1 + r_2 \quad (2.53)$$

com condição de contorno,

$$C_A = C_{Ai} ; \frac{dC_B}{dy} = 0 \text{ e } \frac{dC_R}{dy} = 0 \text{ em } y=0$$

$$\frac{dC_A}{dy} = 0 ; C_B = C_B^L \text{ e } C_R = C_R^L \text{ em } y = y_L \quad (2.54)$$

A seletividade de R pode ser escrita como:

$$\frac{dC_R}{dC_B} = \frac{N_{Rf} + N_{RL}}{N_{Bf} + N_{BL}} \quad (2.55)$$

onde os fluxos no filme são obtidos por:

$$N_{Bf} = -D_B \left. \frac{dC_B}{dy} \right|_{y=y_L} \quad (2.56)$$

$$N_{Rf} = -D_R \left. \frac{dC_R}{dy} \right|_{y=y_L} \quad (2.57)$$

E os fluxos no interior do líquido serão obtidos por:

$$N_{BL} A_V = r_1 \Big|_{y=y_L} (1 - A_y y_L) \quad (2.58)$$

$$N_{RL} A_V = (-r_1 + r_2) \Big|_{y=y_L} (1 - A_y y_L) \quad (2.59)$$

Os valores de C_{bL} são obtidos por balanço de massa no sistema.

3. MODELAGEM DE COLUNAS DE ABSORÇÃO

3.1. PROCESSO DE ABSORÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA

Muitos processos de absorção industriais são acompanhados de reações químicas. Reações na fase líquida entre reagentes desta fase e componentes absorvidos da fase gás, onde os produtos da reação são solúveis, são bem usuais na indústria química. A reação de um soluto absorvido com um reagente na fase líquida resulta, segundo Treybal (1980), em duas consequências positivas para o processo de absorção:

- 1 - A reação do soluto absorvido com sua transformação em um composto diferente reduz a pressão parcial de equilíbrio do soluto;
- 2 - O coeficiente de transferência de massa da fase líquida é aumentado em magnitude, fato que contribui para aumentar as taxas de absorção.

Quando se faz uso da absorção como processo industrial, basicamente se tem dois objetivos em vista: a recuperação de produtos quando o interesse econômico recai sobre o soluto da fase gás (componente absorvido) e, a purificação de gases quando a parte inerte da fase gasosa tem maior valor econômico, ou quando o objetivo é a remoção de poluentes.

Segundo Perry H. R., Green W. D., Maloney, O. J. (1984) a maioria dos processos de absorção em utilização atualmente nas indústrias, envolve sistemas onde ocorrem reações químicas na fase líquida. Reações químicas geralmente elevam a taxa de absorção e aumentam a capacidade da solução líquida de dissolver o soluto, quando comparado com sistemas onde é considerado somente absorção física. Porém um pré-requisito necessário para o entendimento

da absorção acompanhada de reação química, é o conhecimento dos princípios envolvidos na absorção física.

Esta recomendação se faz necessária, uma vez que, quando considera-se o projeto do equipamento para a absorção com reação (coluna de prato ou recheio), métodos clássicos de projeto que são aplicados em equipamentos somente com a absorção física, os quais admitem o comportamento isotérmico ou adiabático para o equipamento, tem sido aplicados. Porém nas recomendações gerais desses autores sobre estratégias de projeto para o referido processo, encontra-se a referência à possibilidade do desenvolvimento de procedimentos de projetos mais rigorosos baseados em menores simplificações, que poderiam ser válidos em variadas condições de operação do processo.

Desta forma, o projeto para colunas de absorção física pode ser aproximado por um método, considerando uma operação isotérmica para o equipamento sobre uma grande faixa de variação de L/G (razão entre a taxa de alimentação de líquido e a taxa de alimentação do gás). Neste método a temperatura da fase líquida é assumida constante ao longo da coluna e sendo igual à temperatura de alimentação. Esta aproximação ignora todos os efeitos térmicos do processo, no entanto, só é válida quando o gás de alimentação é suficientemente diluído. Segundo os autores, o problema que imediatamente surge ao considerar como válida esta aproximação é definir para cada sistema o que é estar suficientemente diluído.

Um outro método clássico de projeto, admite o comportamento adiabático para a coluna, assumindo dessa forma que o calor de solução serve somente para aquecer o fluxo de líquido. Por esta hipótese torna-se possível relacionar o aumento da temperatura da fase líquida com a concentração do soluto por um simples balanço de entalpia. Sobre a validade deste método, comparações de Stockar e

Wilkke (1977), feitas entre métodos “rigorosos” e clássicos de projeto admitindo a hipótese do comportamento adiabático para torre de recheio, indicam que este subestimaria a altura do recheio por um fator de 1,25 a 1,5, concluindo desta forma, que quando da utilização desta aproximação, deve-se utilizar um fator de segurança no cálculo do projeto, fato este que mostra o comprometimento desta aproximação.

Uma das considerações mais importantes envolvidas no projeto e operação de colunas de absorção com reação, é a determinação do perfil de temperatura no comprimento da coluna e quando o objetivo é o de fazer uma análise dinâmica do processo para avaliar possíveis estratégias de controle para o mesmo, deve-se verificar também como será esta variação com as modificações de condições operacionais do equipamento uma vez que, a solubilidade do gás depende fortemente da temperatura assim como a taxa de reação.

Segundo Perry H. R., Green W. D., Maloney O. J. (1984), quando a maioria dos efeitos térmicos não podem ser desprezíveis, como nas aproximações isotérmica e adiabática, a computação para obtenção do dimensionamento de colunas de pratos e recheio para a absorção com reação química é relativamente mais complicada.

Pode-se estender esta observação ao estudo de estratégias de controle para colunas de absorção com reação, uma vez que, com as simplificações referentes ao efeito térmico, a modelagem e simulação do processo e conseqüentemente sua análise dinâmica tornam-se bem mais simples, assim como a caracterização do processo em termos de variáveis controlada e manipulada. Desta forma, resta verificar quais das representações para o processo seria a mais realística de maneira a utilizá-la no estudo de estratégias de controle para o mesmo.

Segundo Froment F. G. e Bischoff B. K. (1990) até recentemente o projeto e simulação de colunas de absorção com reação química tem sido baseado em fortes simplificações como as citadas acima. Neste estudo, os autores desenvolvem modelos “rigorosos” para o estado estacionário para colunas de pratos, baseado no uso de coeficientes de transferência de massa, admitindo também condições de operação não isobáricas e não isotérmicas.

Estes autores chamam atenção, especificamente para o fato que detalhes técnicos e características operacionais de vários tipos de colunas de pratos são extensivamente discutidos nos livros textos, porém muitas das correlações utilizadas nestes estudos foram obtidas através de aproximações considerando “estágios teóricos”. Estas aproximações, segundo eles, estão progressivamente sendo abandonadas em favor da consideração de estágios reais obtidos quando taxas finitas de transferência de massa são levadas em consideração. A justificativa para a utilização desta aproximação não está somente no fato de que mais informações sobre as taxas de transferência de massa são atualmente disponíveis, mas porque segundo eles, esta é a única aproximação possível quando a intenção é a descrição do processo de absorção com reação química.

Stockar et al (1974) realizaram estudos sobre os efeitos térmicos no processo de absorção em colunas de pratos. Estes efeitos, que seriam os responsáveis pelo aumento da temperatura ao longo da coluna podem ser descritos como:

- 1 – O calor de solução do soluto (incluindo calor de condensação, calor de mistura e calor de reação);
- 2 - O calor de vaporização e condensação do solvente;
- 3 - A troca de calor sensível entre a fase líquida e a fase gás;

4 - A perda de calor sensível para serpentinas de resfriamento ou para atmosfera através da parede da coluna;

Neste estudo é enfatizado que a temperatura influencia o grau de transferência de massa e calor através das relações de equilíbrio de fases, da solubilidade, e cinética de reação e ainda o efeito global da variação de temperatura no processo principalmente de absorção com reação pode ser muito significativo. As condições típicas para que se tenha um efeito substancial de aquecimento são:

- (a) A existência de elevados valores para as variações de entalpia quando soluto e solvente são transferidos entre as fases;
- (b) A pressão parcial de equilíbrio do soluto e solvente são altamente dependentes da temperatura. Exceções para estas generalizações são sistemas onde ocorre uma reação química quantitativamente rápida. As seguintes misturas, por exemplo, tem as pressões parciais de equilíbrio para o soluto que são pequenas tendo sua dependência com a temperatura um pequeno significado: $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$, CO_2/MEA , CO_2/DEA , $\text{HCO}/\text{H}_2\text{O}$, tais processos de absorção são operados geralmente sem resfriamento;
- (c) Colunas de absorção operam predominantemente adiabaticamente, especialmente quando elas processam elevados volume de gás, como no caso de escala industrial.

Segundo os autores, as situações reais exibem um alto grau de interação entre todos os fatores já citados anteriormente, não permitindo aproximações simplificadas. Neste caso, o mais apropriado é realizar um estudo através de um modelo do processo para posteriormente poderem ser feitas generalizações sobre a natureza dos efeitos térmicos na absorção gasosa específica considerada. Eles concluem que, os vários efeitos térmicos tornam a absorção gasosa

um processo complicado, que não pode ser estudado quantitativamente por aproximações simples, uma vez que, foi observado que o perfil de composição e especialmente o perfil de temperatura pode-se tornar extremamente irregular dependendo das condições operacionais empregadas, fato este, muito relevante para o estudo da controlabilidade do processo.

3.1.1.COLUNAS DE PRATOS

A maioria das modelagens para o projeto de colunas de pratos são desenvolvidas em termos de pratos “teóricos”, assumindo que o equilíbrio é atingido entre a fase gasosa e a fase líquida. Esta aproximação vem sendo progressivamente abandonada em favor dos pratos reais ou dos modelos de “Não Equilíbrio” termodinâmico, principalmente em processos de absorção que envolvem reações químicas, onde taxas finitas de transferência são encontradas.

Esta é a aproximação seguida neste trabalho, não somente porque mais informações sobre taxa de transferência de massa tenham sido avaliadas ou encontradas mas, porque é uma aproximação possível quando a absorção é acompanhada de reação.

As colunas de pratos são usadas em processos que exigem um tempo de contato relativamente longo entre as fases.

Segundo Froment et al (1986), estas colunas são preferidas, em relação as colunas de recheio, quando são esperadas grandes variações de carga na alimentação. Devido também a possibilidade de serem obtidos altos valores de área interfacial e de coeficiente de transferência de massa, que são apropriados para as reações

químicas encontradas nos processos de tratamento e purificação de gases, além de permitirem altos valores de retenção de líquido, que são ideais para as reações lentas encontradas nos processos químicos de produção de solventes, como cloração e oxidação de hidrocarbonetos.

3.2. MODELAGEM MATEMÁTICA DE COLUNAS DE PRATOS PARA ABSORÇÃO COM REAÇÃO QUÍMICA

Na modelagem de colunas de pratos, o gás é assumido em “plug flow” e o líquido no prato completamente misturado.

A figura 3.1 ilustra os vários fluxos e as composições do gás e do líquido de alimentação e retirada da coluna, e a figura 3.2 mostra a alimentação e retirada de um único prato.

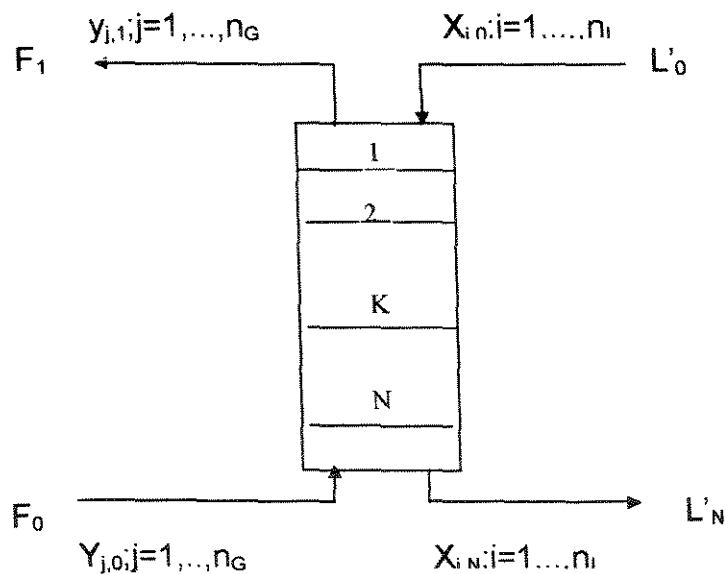


Figura 3.1 Fluxos e composições de gás e líquido de alimentação e retirada da coluna.

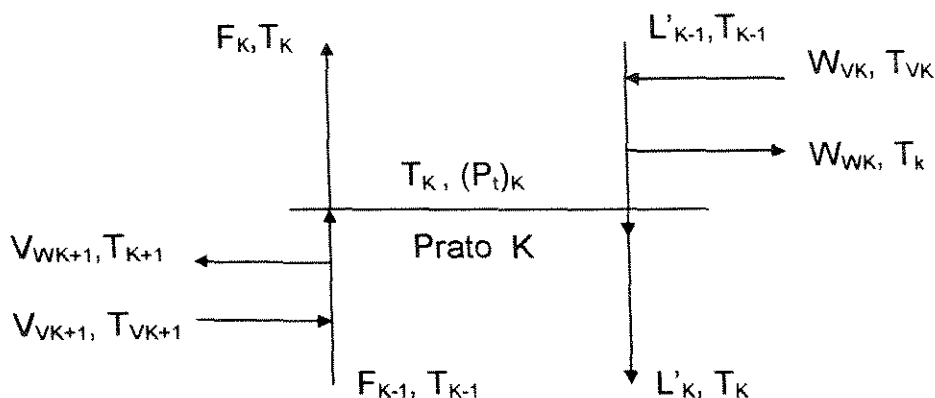
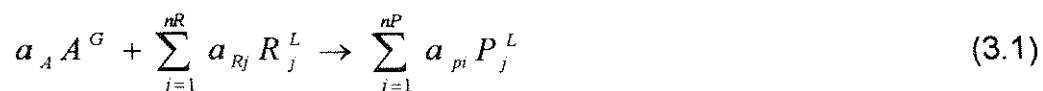


Figura 3.2 Fluxos e composições em um único prato.

Quando o número de pratos, a composição, o fluxo, a temperatura e as pressões do gás nas correntes de alimentação de líquido e de gás são dados, a composição em cada prato deve ser calculada. Isto é um problema de simulação. No projeto, o número de pratos necessários para se obter uma absorção específica tem de ser determinado. Esse é então, um problema de projeto.

O modelo de equações abaixo, é descrito para um sistema geral envolvendo absorção com simultânea reação simples e irreversível como:



e para a equação cinética de reações químicas ocorrendo na fase líquida será:

$$r_1 = k_1 C_A^{m_A} \prod_{j=1}^{n_R} C_{Rj}^{m_{Rj}} \quad (3.2)$$

Como é o componente da fase gasosa que é absorvido e reage com o componente da fase líquida, a equação da continuidade para A na fase gasosa fluindo em “plug-flow” no prato, pode ser escrita como:

$$\frac{F}{(1 - y_A)} \frac{d(y_A)}{dz} = - N_A \Big|_{y=0} A_v \Omega \quad (3.3)$$

quando a fração molar de A, na fase gasosa, é relativamente alta a variação do fluxo total molar tem que ser calculado por:

$$\frac{dF}{dz} = - N_A \Big|_{y=0} A_v \Omega \quad (3.4)$$

enquanto para o componente não absorvido

$$Fy_i = F(1 - y_A) = cte \quad (3.5)$$

com a seguinte condição de contorno:

$$y = y_k^{in}; F = F_k^{in} \quad \text{em } z = 0 \quad (3.6)$$

$$\text{e } y = y_k; F = F_k \quad \text{em } z = h_f$$

$$\text{onde } F^{in} = F_{k+1} \text{ e } y^{in} = y_{k+1} \quad (3.7)$$

Para um sistema de absorção com reação simultânea paralela, a variação da fração molar do componente absorvido no gás e a taxa de fluxo do gás total no prato k , é dada por:

$$\frac{F}{1 - y_i \sum_{l=1}^{n_A} \frac{N_l \Big|_{y=0}}{N_j \Big|_{y=0}}} \frac{dy_j}{dz} = - N_j \Big|_{y=0} A_v \Omega \quad (3.8)$$

Para $j=1, \dots, n_A$

Enquanto para os componentes não absorvidos é válida a equação (3.5), para o sistema de equações (3.7) e (3.8) a condição de contorno (3.6) é válida.

$$a_{A1} A1^G + R^L \rightarrow \sum_{j=1}^{np} a_{pj,1} Pj^L$$

$$a_{A2} A2^G + R^L \rightarrow \sum_{j=1}^{np} a_{pj,2} Pj^L$$

Como as várias reações provavelmente tenham diferentes taxas de reação, a composição do componente absorvido na fase líquida em cada prato, depende do número apropriado de Hatta .

Para o componente absorvido submetido a uma reação muito rápida (número de Hatta apropriado maior que 3),

$$x_{j,k} = 0 \quad (3.9)$$

para aqueles envolvidos em uma reação rápida moderada (número de Hatta apropriado entre 0,3 e 3),

$$x_{j,k} L'_k = x'_{j,k-1} L'_{k-1} + N_j \Big|_{y=y_L} A'_V \Omega h_f - a_j n_j (1 - A_V y_L) \Omega h_f \varepsilon_L \quad (3.10)$$

para os componentes absorvidos submetidos à reação muito lenta (nº de Hatta menor que 0,3):

$$x_{j,k} L'_k = x_{j,k-1} L'_{k-1} + y_{j,k+1} F_{k+1} - y_{j,k} F_k - a_j r_j (1 - A_V y_L) \Omega h_f \varepsilon_L \quad (3.11)$$

para os componentes absorvidos fisicamente:

$$x_{j,k} L'_k = x_{j,k-1} L'_{k-1} + y_{j,k+1} F_{k+1} - y_{j,k} F_k \quad (3.12)$$

A fração molar dos reagentes e produtos na fase líquida do prato é dada por:

$$x_{j,k} L'_k = x_{j,k-1} L'_{k-1} \mp \frac{a_A}{a_R} \left[(F_{k+1} y_{k+1} - F_k y_k) - (x_{j,k} L'_k - L'_{k-1} x_{j,k-1}) \right] \quad (3.13)$$

O sinal negativo (-) na equação (3.13) é aplicado aos reagentes, e o sinal positivo (+) para os produtos.

A fração molar dos inertes na fase líquida é dada por:

$$x_{j,k} L'_k = x_{j,k-1} L'_{k-1} \quad (3.14)$$

Para o componente submetido a uma reação reversível instantânea, sua concentração, no interior do líquido, será:

$$C_A^L = (C_A^L)^{eq}$$

A concentração do componente tem que satisfazer a relação de equilíbrio:

$$\frac{\prod_{j=1}^{n_p} (C_p^L)^{a_p}}{(C_A^L)^{a_A} (C_R^L)^{a_R}} = k_1 \quad (3.15)$$

onde o equilíbrio é atingido, tanto na interface como no interior do líquido, alcançando todo o filme.

As condições de equilíbrio são expressas por:

$$\frac{\prod_{j=1}^{n_p} (C_{pi})_i^{a_{pi}}}{(C_A)_i^{a_A} \prod_{j=1}^{n_R} (C_{Rj})_i^{a_{Rj}}} = k_1 \quad \text{em } y = 0 \quad (3.16)$$

$$\text{e } \frac{\prod_{j=1}^{np} (C_{pi})_L^{api}}{(C_A)_i^{aA} \prod_{j=1}^{nR} (C_{Rj})_L^{aRj}} = k_1 \quad \text{em } y = y_L \quad (3.17)$$

As equações (3.16) e (3.17), juntas com a equação (3.13) permitem o cálculo de A , R_j e P_j em cada prato da coluna.

As equações de continuidade da fase gasosa apresentam $N_A|_{y=0}$ e a equação (3.10), para a fase líquida, apresenta $N_A|_{y=y_L}$. Estes fluxos são obtidos de:

$$N_A|_{y=0} = k_G [P_A - (P_A)_i] = -D_A \left. \frac{dC_A}{dy} \right|_{y=0} \quad (3.18)$$

e

$$N_A|_{y=y_L} = -D_A \left. \frac{dC_A}{dy} \right|_{y=y_L} \quad (3.19)$$

Tanto que, o perfil de concentrações de A no filme líquido, é requerido. Para este propósito as seguintes equações de continuidade para A e R_j (e também P_j quando a reação é reversível), tem de ser integradas:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dy^2} = a_A r_1 \quad (3.20a)$$

$$D_{Rj} \frac{d^2 C_{Rj}}{dy^2} = a_{Rj} r_1 \quad \text{para } j=1, \dots, n_R \quad (3.20b)$$

e

$$D_{pj} \frac{d^2 C_{pj}}{dy^2} = -a_{pj} r_j \quad \text{para } j=1, \dots, n_p \quad (3.20c)$$

com condições de contorno:

$$C_A = (C_A)_i$$

$$C_{Rj} = (C_{Rj})_i \quad \text{para } j=1, \dots, n_R$$

$$C_{pj} = (C_{pj})_i \quad \text{para } j=1, \dots, n_P$$

$$\text{em } y=0 \quad (3.21a)$$

e

$$C_A = (C_A)_L$$

$$C_{Rj} = (C_{Rj})_L \quad \text{para } j=1, \dots, n_R$$

$$C_{pj} = (C_{pj})_L \quad \text{para } j=1, \dots, n_P$$

$$\text{em } y=y_L \quad (3.21b)$$

As concentrações dos reagentes da fase líquida C_{Rj} , e dos produtos C_{pj} podem ser relacionadas ao componente absorvido no filme líquido. Certamente, subtraindo as equações (3.20b) e (3.20c) da equação (3.20a) chegamos a:

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dy^2} - \frac{a_A}{a_{Rj}} D_{Rj} \frac{d^2 C_{Rj}}{dy^2} = 0 \quad \text{para } j=1, \dots, n_R \quad (3.22)$$

e

$$D_A \frac{d^2 C_A}{dy^2} + \frac{a_A}{a_{Pj}} D_{Pj} \frac{d^2 C_{Pj}}{dy^2} = 0 \quad \text{para } j=1, \dots, n_P \quad (3.23)$$

Integrando duas vezes e calculando para condição de contorno

$$\frac{dC_A}{dy} = - \frac{N_A|_{y=0}}{D_A}$$

$$\frac{dC_{Rj}}{dy} = 0 \quad \text{para } j=1, \dots, n_R$$

$$\frac{dC_{Pj}}{dy} = 0 \quad \text{para } j=1, \dots, n_P$$

$$\text{em } y=0 \quad (3.24a)$$

$$\text{e } C_A = (C_A)_L, \quad C_{Rj} = (C_{Rj})_L,$$

$$C_{Pj} = (C_{Pj})_L \quad \text{em } y=y_L \quad (3.24b)$$

obtendo:

$$C_{Rj} = (C_{Rj})_L + \frac{a_{Rj}}{a_A} \frac{D_A}{D_{Rj}} \left[C_A - (C_A)_L \right] - \frac{a_{Rj}}{a_A} \frac{N_A|_{y=0}}{D_{Rj}} (y_L - y) \quad (3.25a)$$

e

$$C_{Pj} = (C_{Pj})_L - \frac{a_{Pj}}{a_A} \frac{D_A}{D_{Pj}} \left[C_A - (C_A)_L \right] + \frac{a_{Pj}}{a_A} \frac{N_A|_{y=0}}{D_{Pj}} (y_L - y) \quad (3.25b)$$

A integração do sistema de equações diferenciais de segunda ordem, para o perfil de concentrações no filme líquido, é usado na integração das equações (3.4), (3.7) e (3.8) e esta é uma tarefa que consome muito tempo.

Em alguns casos, algumas simplificações são justificadas por situações específicas.

Estas simplificações são baseadas na classificação dentro de um determinado regime, que depende de fatores convenientes agrupados no número de Hatta.

Para uma reação que quando comparada à transferência de massa se apresenta intrinsecamente muito lenta, o montante convertido no filme é desprezado e a reação ocorre essencialmente no interior do líquido e o fluxo no contorno do filme torna-se:

$$N_A|_{y=0} = N_A|_{y=y_L} = \frac{P_A - H(C_A)_L}{\frac{1}{k_{G,A}} + \frac{H}{k_{L,A}}} \quad (3.26)$$

A equação acima tem sua forma encontrada em absorção física pura.

Para reações moderadamente rápidas com equação cinética particular:

$$r_1 = k_1 C_A C_{Rj}^{mRj} \quad (3.27)$$

A seguinte solução baseia-se na aproximação para o fluxo do filme líquido, essencialmente reduzido à equação cinética para pseudo primeira ordem, mantendo C_{Rj} constante, sobre uma certa distância Δy da interface:

$$N_A|_{y=0} = \frac{P_A - \frac{H(C_A)_L}{\cosh(H_a'')}}{\frac{1}{k_{G,A}} + \frac{H}{k_{L,A}} \frac{\tanh(H_a'')}{H_a''}} \quad (3.28)$$

e

$$N_A|_{y=y_L} = (H_a'') k_{L,A} \frac{(C_A)_i - (C_A)_L \cosh(H_a'')}{\sinh(H_a'')} \quad (3.29)$$

com

$$H_a'' = \frac{1}{k_{L,A}} \sqrt{a_A k_1 (C_{Rj})_i^{m_{Rj}} D_A} \quad (3.30)$$

Quando $m_{Rj}=0$, a equação (3.30) é reduzida para uma equação muito conhecida para reações irreversíveis de primeira ordem.

Reações muito rápidas são concluídas no filme, e $(C_A)_L=0$ ou $(C_A)_L=(C_A)^{eq}_L$. Em tal caso, somente N_A em $y=0$ tem de ser calculado.

Sendo Hatta modificado:

$$H_a^* = \frac{1}{k_{L,A}} \sqrt{\frac{2}{m_A + 1}} a_A k_1 (C)_i^{m_A-1} (C_{Rj})_i^{m_{Rj}} D_A \quad (3.31)$$

com $H' = \frac{HP_t}{C_K}$

Os fluxos interfaciais dos componentes absorvidos que estão submetidos a reações rápidas:

$$N_A|_{y=0} = \frac{P_A}{\frac{1}{k_{G,A}} + \frac{H}{k_L} \frac{\tanh(H_a^*)}{H_a^*}} \quad (3.32)$$

Se uma ou mais reações rápidas tem uma expressão cinética mais geral, o sistema de equações diferenciais de segunda ordem tem de ser resolvidas numericamente. A integração é executada por um método de diferenças finitas de passo variado, para a solução dos problemas de condição de contorno.

Para uma reação reversível, mas muito rápida:



com a equação cinética:

$$r_1 = k_1 (C_A^{m_A} C_R^{m_R} - \frac{1}{K_1} C_{P_1}^{m_{P_1}} C_{P_2}^{m_{P_2}}) \quad (3.34)$$

Onda et al (1970) derivando a seguinte equação aproximada para o fluxo interfacial de A:

$$N_A|_{y=0} = k_{L,A} (C_A)_i F_A \quad (3.35)$$

com

$$F_A = \frac{\left[1 - \frac{(C_A)_L}{(C_A)_i} \right] \left(1 + \frac{B_1}{B_2} \right) + B_1 \left\{ \frac{(C_A)_L}{(C_A)_i} \frac{1}{B_2} - \frac{(C_{P_1})_L}{(C_A)_i} [1 - \sec h(B_3)] \right\}}{1 + \frac{B_1}{B_2} \frac{\tanh(B_3)}{B_3}} \quad (3.36)$$

onde:

$$B_1 = \frac{D_{P_1}}{D_A} \frac{a_A}{a_{P_1}}, \quad (3.37)$$

$$B_2 = \frac{(C_A)_i^{1-m_A} (C_{P_1})_i^{m_{P_1}-1} (C_{P_2})_i^{m_{P_2}}}{k_1 (C_R)_i^{m_R}} \quad (3.38)$$

e

$$B_3 = H_a \sqrt{1 + \frac{B_2}{B_1}} \quad (3.39)$$

No caso de uma reação instantânea irreversível, a zona reacional é reduzida para um ponto localizado em qualquer lugar do filme líquido. O fluxo interfacial de A é dado por:

$$N_A|_{y=0} = \frac{(P_A)_L + \frac{a_A D_k}{a_k D_A} H_i (C_k)_{bL}}{\frac{1}{k_{G,}} + \frac{H}{k_{L,}}} \quad (3.40)$$

Onde o índice k, refere-se ao reagente da fase líquida R_j , que é dado a um baixíssimo fluxo de absorção.

A frente de reação coincide com a interface, quando concentrações do seio de todos reagentes na fase líquida excederem o valor:

$$(C_{R_j}^*)_L = \frac{a_{R_j} D_A k_{G,A}}{a_A D_{R_j} k_{L,A}} (p_A)_L \quad \text{para } j=1, \dots, n_R \quad (3.41)$$

quando fluxo interfacial é dado por:

$$N_A|_{y=0} = k_{G,A} (p_A)_L \quad (3.42)$$

3.3. PROGRAMAS PARA PROJETO E SIMULAÇÃO DE COLUNAS DE ABSORÇÃO

Foram desenvolvidos programas de computador em FORTRAN para simulação e projeto de colunas de pratos para absorção gasosa puramente física e com reação química simultânea.

Cada programa contém rotinas para o cálculo de propriedades físicas e termodinâmicas do sistema em estudo, características físicas do tipo de prato de cada coluna, como: coeficientes de transferência de massa e 'hold-up' líquido do prato. Um método prato a prato de cálculo é usado começando pelo prato de topo da coluna, onde as estimativas sucessivas de variáveis não conhecidas do topo e a vários pratos levam a solução de um sistemas de equações algébricas. Para este propósito os programas contém o método de Newton-Raphson.

A figura 3.3(a-b) mostra o fluxograma do algoritmo usado na solução para a simulação de um caso de absorção acompanhada por reação química reversível instantânea a figura 3.4(a-b) para o caso de absorção física.

Apresentamos abaixo as condições de convergências que aparecem nos algoritmos da figura 3.3 e 3.4.

$$SQ_1 = \left(\frac{x_{R,E}^L - x_{R,C}^L}{x_{R,C}^L} \right)^2 + \left(\frac{x_{P,E}^L - x_{P,C}^L}{x_{P,C}^L} \right)^2 + \left(\frac{x_{R,E}^i - x_{R,C}^i}{x_{R,C}^i} \right)^2 + \left(\frac{x_{P,E}^i - x_{P,C}^i}{x_{P,C}^i} \right)^2$$

$$SQ_2 = \left(\frac{F_0^E - F_0^C}{F_0^C} \right)^2$$

$$SQ_3 = \left(\frac{x^L_E - x^L_C}{x^L_C} \right)^2$$

$$SQ_4 = \left(\frac{F_0^E - F_0^C}{F_0^C} \right)^2$$

Um programa em FORTRAN para projeto de colunas de pratos para absorção acompanhada de reação química reversível instantânea é apresentado no apêndice A e o programa em FORTRAN para simulação é apresentado no apêndice B. Os programas em FORTRAN para o projeto e para simulação de colunas de pratos para absorção física são encontrados nos apêndices C e D respectivamente.

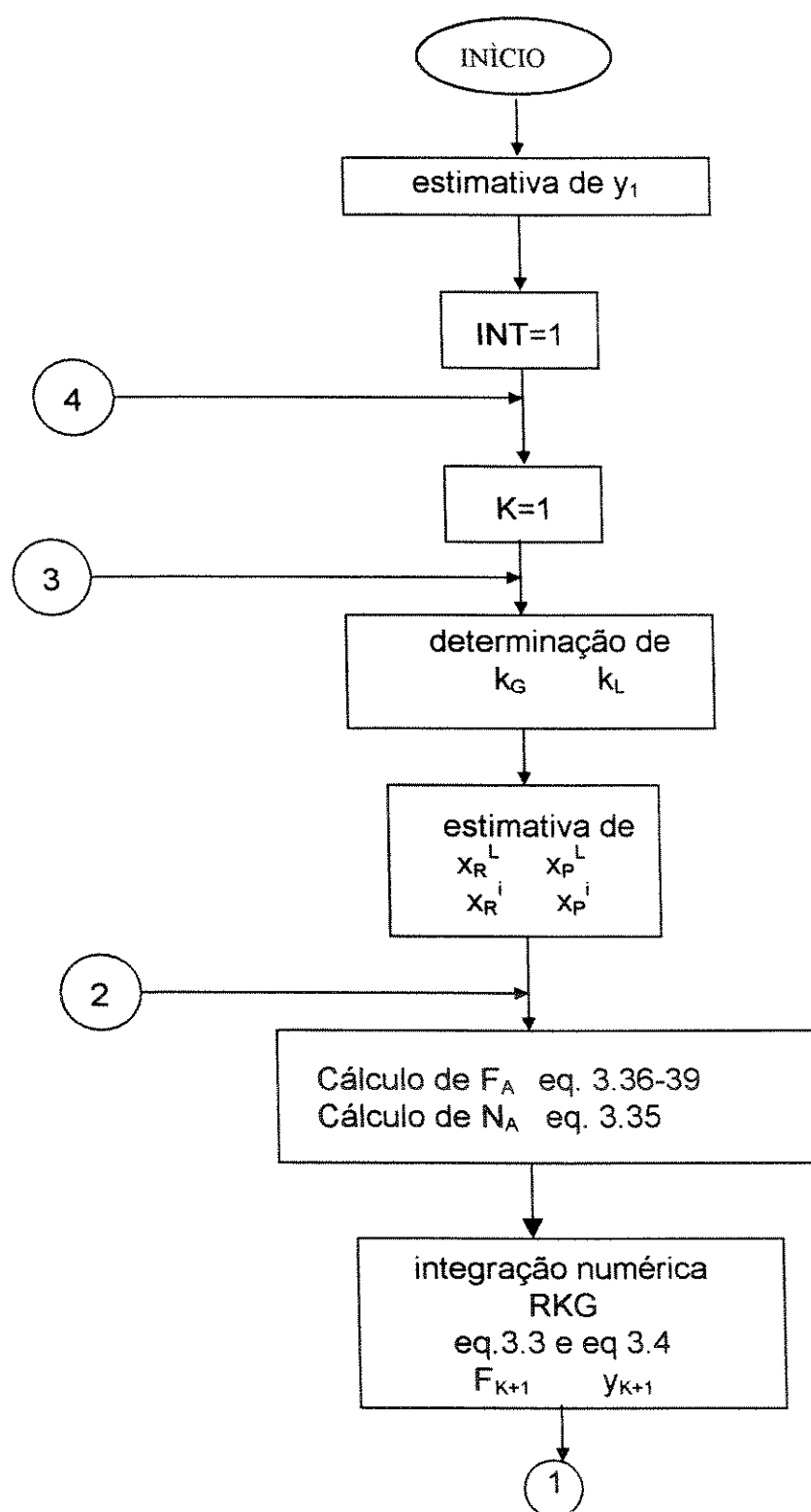


Figura 3.3-a Diagrama de fluxo do algoritmo de simulação de uma coluna de pratos para absorção acompanhada de reação reversível instantânea.

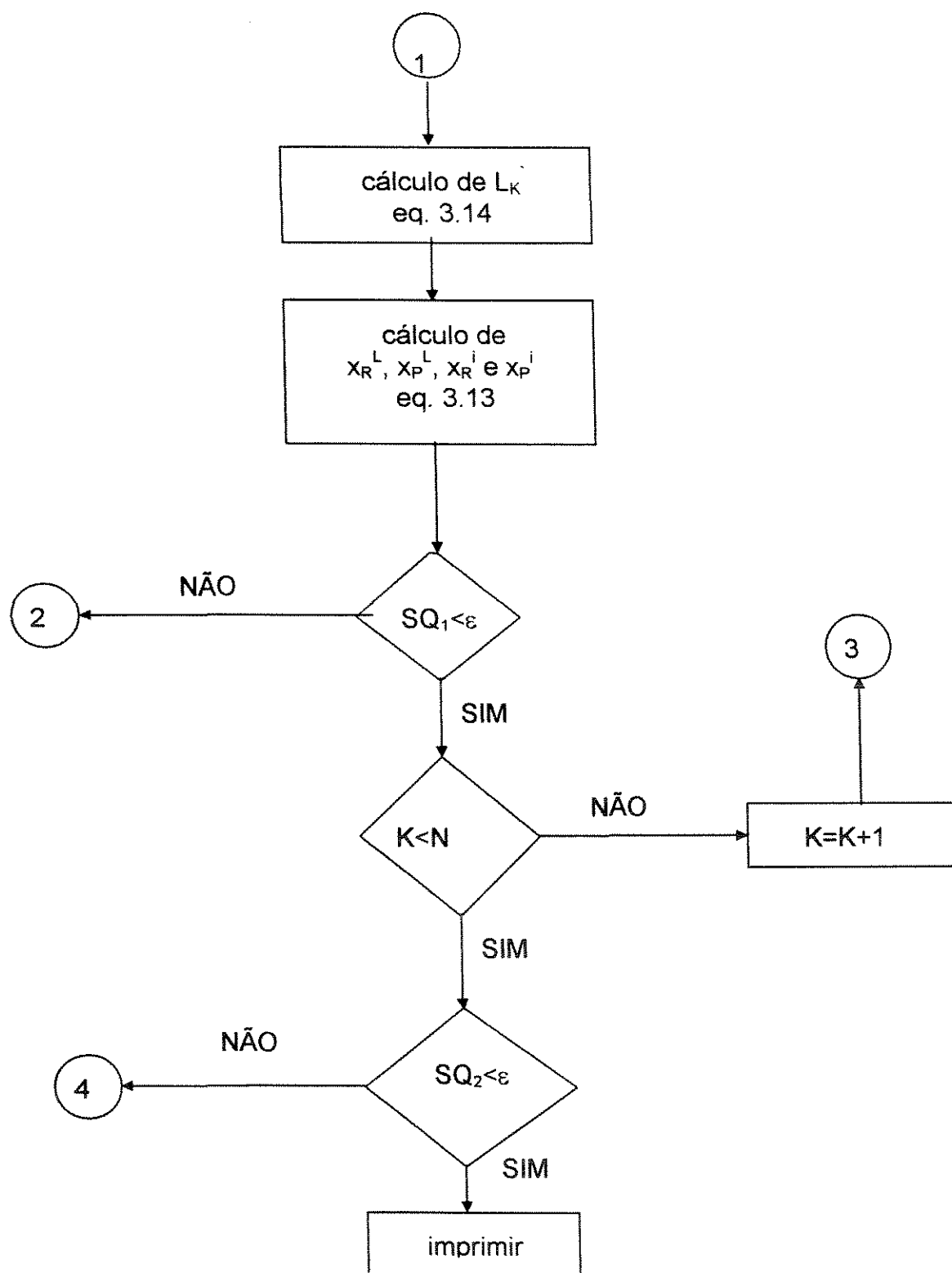


Figura 3.3-b Diagrama de fluxograma do algoritmo para simulação de uma coluna de pratos para absorção acompanhada de reação reversível instantânea.

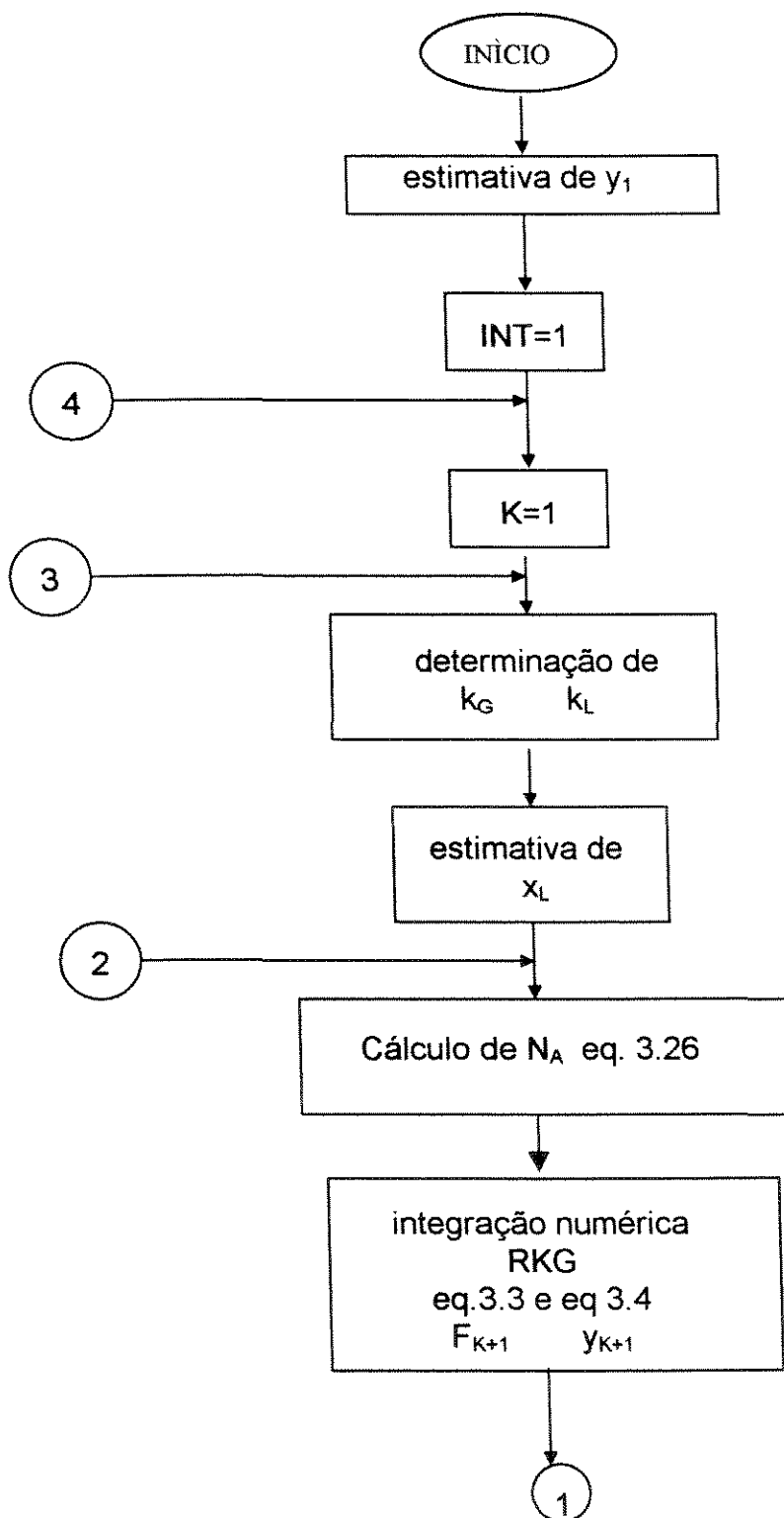


Figura 3.4-a Diagrama de fluxograma do algoritmo de simulação de uma coluna de pratos para absorção puramente física.

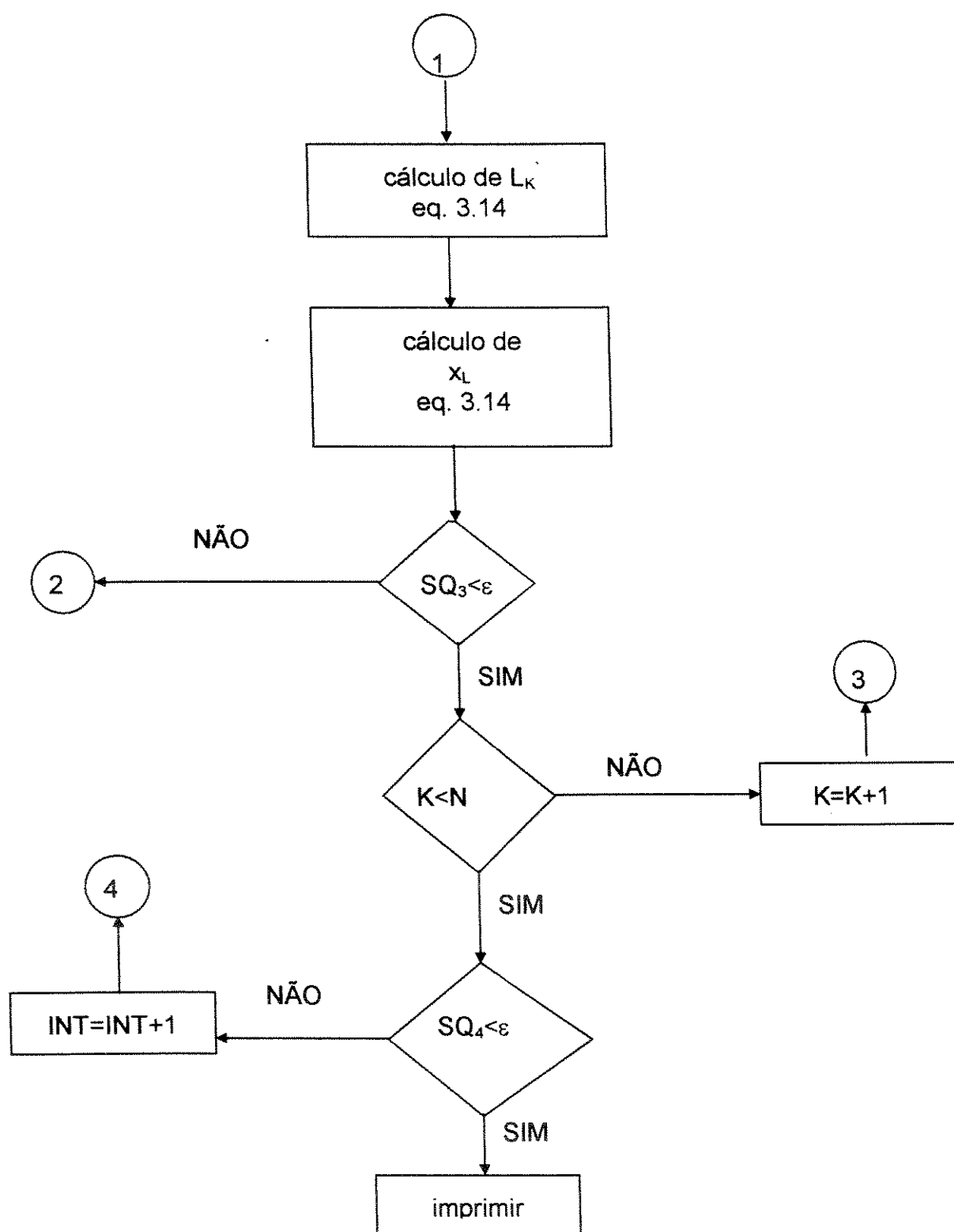


Figura 3.4 -b Diagrama de fluxograma do algoritmo de simulação de uma coluna de pratos para absorção puramente física.

4. APLICAÇÕES E RESULTADOS

4.1 ABSORÇÃO DE H₂S EM SOLUÇÃO AQUOSA DE DIETANOLAMINA (DEA)

Neste exemplo, uma solução de dietanolamina é usada para remover H₂S de uma corrente de refinaria. A mistura gasosa tem um peso molecular médio de 24,9 kg/kmol e contém 19,5 % molar de H₂S. O fluxo, a temperatura e pressão do gás alimentado são de 200,85 Kmol/h, 318,15 K e 7,6 bar, respectivamente. Uma solução à 20% em peso de dietietenolamina a uma temperatura de 318,15K é usada como solvente. A razão de fluxo deste é 2208,8 Kmol/h. A coluna tem um diâmetro de 0,98 m e é equipada com 18 pratos. Os detalhes construtivos dos pratos estão resumidos na tabela 4.1.

A absorção de H₂S na solução, é acompanhada pela seguinte reação total apresentada por Cornelissen (1980):



Esta reação é instantânea e reversível.

Tabela 4.1. Detalhes construtivos dos pratos valvulados na coluna H₂S-DEA.

Propriedade	Valor
Área ativa Ω (m ²)	0,42250
Área livre relativa do prato	0,15300
Extensão do selo (m)	0,87200
Altura do selo (m)	0,06600
Espessura da válvula	0.00188

Dados para a determinação da constante de equilíbrio da reação, k_1 , foram retirados de Kent e Eisenberg (1976).

Densidades, viscosidades da solução e a difusividade dos reagentes na solução foram calculados utilizando valores experimentais apresentados por Thomas e Fuzzer (1962), e dados de Tseng e Thompson (1964), e Riddick e Bunger (1970). Para a determinação da difusividade do H₂S na água, a correlação de Wilke-Chang de Reid (1977), foi utilizada. A difusividade foi corrigida para a solução aquosa (composição), de acordo com a relação de Stokes-Einstein também de Reid (1977).

A solubilidade do H₂S na solução foi encontrada por Kent e Eisenberg (1976).

As correlações incorporadas no programa, que estão listadas na abaixo, foram usadas para a determinação dos coeficientes de transferência de massa e características dos pratos.

- Correlação para k_G , coeficiente de transferencia de massa da fase gasosa para o componente A:

$$k_G RT = \sqrt{\frac{4}{\pi} D_{A,G} \frac{v_{SG}}{h_F \varepsilon_G}}$$

- Correlação para k_L , coeficiente de transferencia de massa da fase líquida para o componente A:

$$k_L = \sqrt{\frac{4}{\pi} D_{A,L} \frac{v_{SG}}{h_F \varepsilon_G}}$$

- Correlação para A'_V :

$$\psi = \frac{v_{SG} \sqrt{\rho_g}}{2.5 \left[\left(\frac{\Omega_h}{\Omega_p} \right)^2 \sigma_L (\rho_L - \rho_g) g \right]^{\frac{1}{4}}} > 0,7$$

sendo,

$$A'_v = \frac{v_{SG} \sqrt{\rho_g}}{2\sigma_L^2} (1 - \Psi^{0,28})$$

quando $\psi \leq 0,7$

$$A'_v = A \Psi^{0,28} - 0,0357 \frac{v_{SG} \sqrt{\rho_g}}{\sigma_L \left(\frac{\Omega_h}{\Omega_p} \right)^2} \Psi - 1,847 A \Psi^2$$

onde,

$$A = 6 \left[\frac{(\rho_L - \rho_g)g}{6\sigma_L} \right]^{1/2}$$

- Correlação para Altura de Espuma:

$$h_F = h_w + \frac{1,45}{g^{1/3}} \left(\frac{L'M_L}{\rho_L \varepsilon_L l_w} \right)^{2/3} + \frac{250}{2g(\rho_L - \rho_s)} \frac{(\nu_{sg} - \nu_b)^2 \rho_g}{(1 - \varepsilon_L)^2}$$

onde,

$$\nu_b = 1,55 \left[\frac{\sigma_L (\rho_L - \rho_g)g}{\rho_L^2} \right]^{1/4} \left(\frac{\rho_g}{\rho_L} \right)^{1/24}$$

- Correlação para a fração de líquido(hold-up), retida no prato:

$$\varepsilon_L = (1 - \Psi)^{0,86} \quad \text{quando } \Psi > 0,7$$

$$\varepsilon_L = (1 - \Psi)^{0,28} \quad \text{quando } \Psi < 0,7$$

As estimativas iniciais de temperatura e pressão em cada prato foram 318,15 K e 7,6 bar. A fração molar do H₂S no topo da coluna foi estimado em 1x10⁻⁵ e a tolerância de convergência foi adotada à 10⁻⁵. Um resumo das composições prato a prato é apresentado na tabela 4.2.

. As variações da fração molar de H₂S, na fase gasosa, ao longo da coluna de 18 pratos são mostrados na figura 4.1, a variação da taxa de líquido e a variação do fluxo gasoso são mostrados nas figuras 4.2 e 4.3.

O número de pratos e as variações da fração molar de H₂S, na fase gasosa são mostradas na figura 4.4, a variação da taxa de líquido e do fluxo gasoso ao longo da coluna são mostrados nas figuras 4.5 e 4.6, para um sistema onde se deseja determinar o número de pratos para vazões de alimentação de gás e de líquido, 200 kmol/h

e 2000 kmol/h, respectivamente, com fração molar de gás alimentado igual a 0,1.

Tabela 4.2 Variação da fração molar de H_2S na fases gasosa e líquida e de DEA na fase líquida em função da altura da coluna.

PRATO	Y_{H_2S}	X_{H_2S}	X_{DEA}
1	$1,0000 \cdot 10^{-5}$	$3,8999 \cdot 10^{-8}$	$4,0549 \cdot 10^{-2}$
2	$6,1563 \cdot 10^{-3}$	$1,5600 \cdot 10^{-7}$	$4,0103 \cdot 10^{-2}$
3	$1,2226 \cdot 10^{-2}$	$3,5102 \cdot 10^{-7}$	$3,9662 \cdot 10^{-2}$
4	$1,8221 \cdot 10^{-2}$	$6,2409 \cdot 10^{-7}$	$3,9225 \cdot 10^{-2}$
5	$2,4140 \cdot 10^{-2}$	$9,7523 \cdot 10^{-7}$	$3,8794 \cdot 10^{-2}$
6	$2,9985 \cdot 10^{-2}$	$1,4045 \cdot 10^{-6}$	$3,8367 \cdot 10^{-2}$
7	$3,5756 \cdot 10^{-2}$	$1,9119 \cdot 10^{-6}$	$3,7945 \cdot 10^{-2}$
8	$4,1454 \cdot 10^{-2}$	$2,4976 \cdot 10^{-6}$	$3,7528 \cdot 10^{-2}$
9	$4,7079 \cdot 10^{-2}$	$3,1616 \cdot 10^{-6}$	$3,7115 \cdot 10^{-2}$
10	$5,2632 \cdot 10^{-2}$	$3,9039 \cdot 10^{-6}$	$3,6707 \cdot 10^{-2}$
11	$5,8113 \cdot 10^{-2}$	$4,7247 \cdot 10^{-6}$	$3,6303 \cdot 10^{-2}$
12	$6,3523 \cdot 10^{-2}$	$5,6241 \cdot 10^{-6}$	$3,5904 \cdot 10^{-2}$
13	$6,8862 \cdot 10^{-2}$	$6,6023 \cdot 10^{-6}$	$3,5509 \cdot 10^{-2}$
14	$7,4132 \cdot 10^{-2}$	$7,6592 \cdot 10^{-6}$	$3,5118 \cdot 10^{-2}$
15	$7,9331 \cdot 10^{-2}$	$8,7950 \cdot 10^{-6}$	$3,4732 \cdot 10^{-2}$
16	$8,4462 \cdot 10^{-2}$	$1,1074 \cdot 10^{-5}$	$3,4037 \cdot 10^{-2}$
17	$8,9514 \cdot 10^{-2}$	$1,3617 \cdot 10^{-5}$	$3,3356 \cdot 10^{-2}$
18	$9,4486 \cdot 10^{-2}$	$1,6427 \cdot 10^{-5}$	$3,2689 \cdot 10^{-2}$

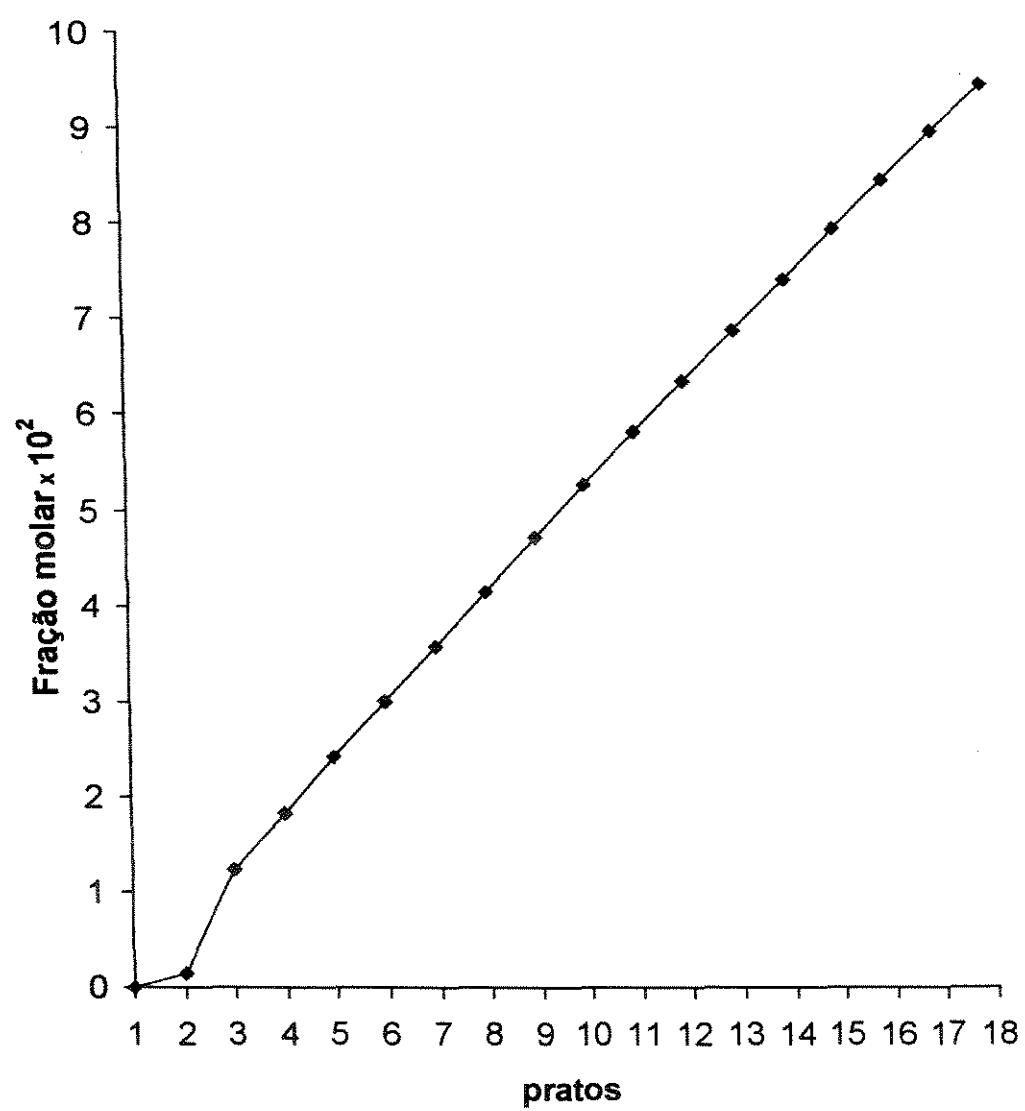
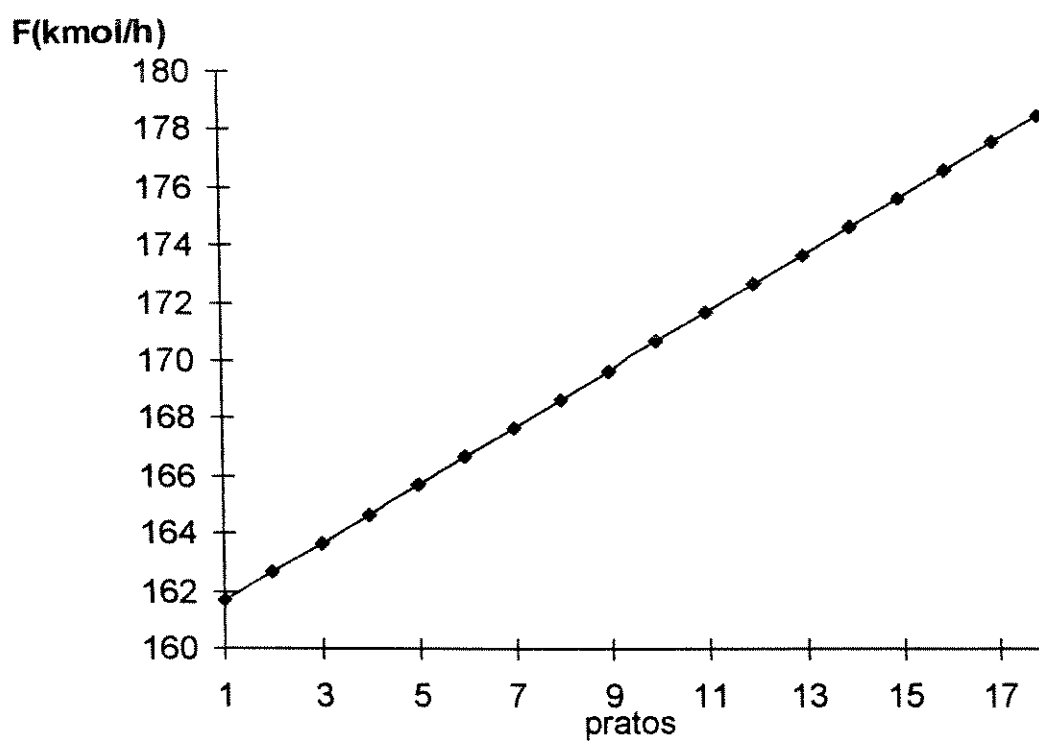
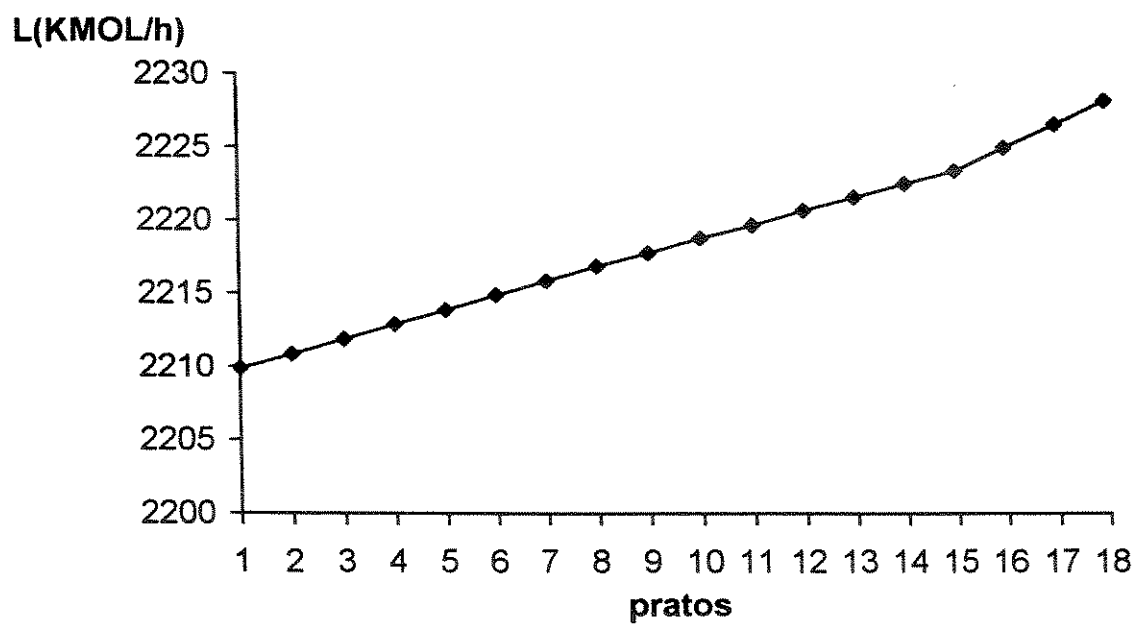


Figura 4.1 Fração molar de H_2S na fase gasosa ao longo da coluna

Figura 4.2 Fluxo de gás (kmol/h) ao longo da colunaFigura 4.3 Fluxo de líquido (kmol/h) ao longo da coluna

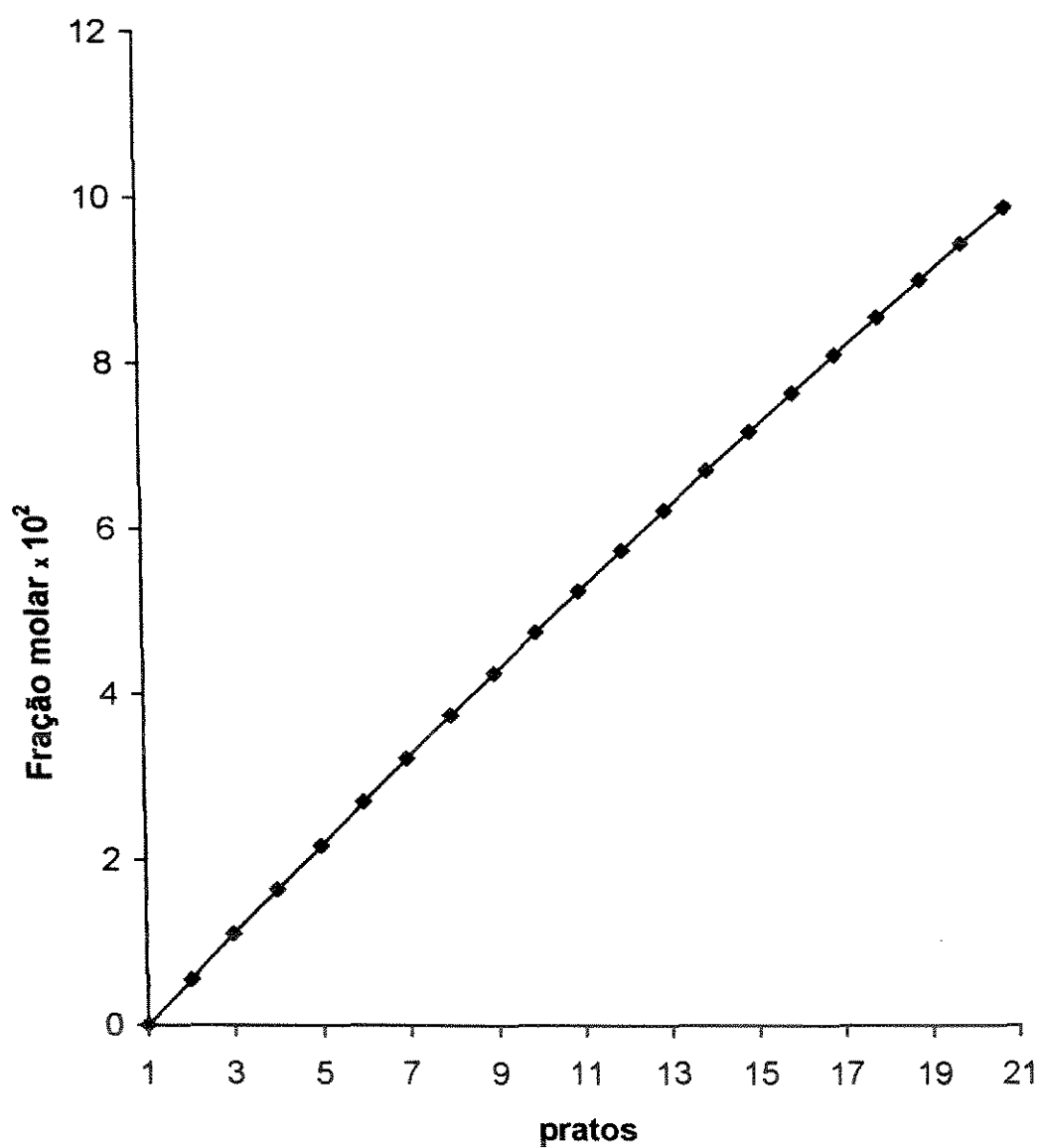
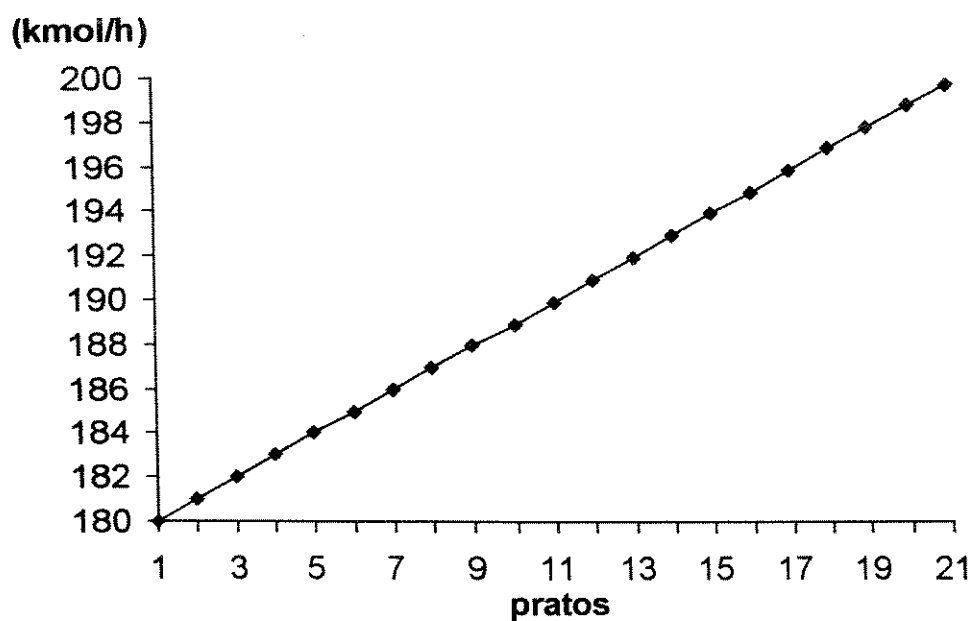
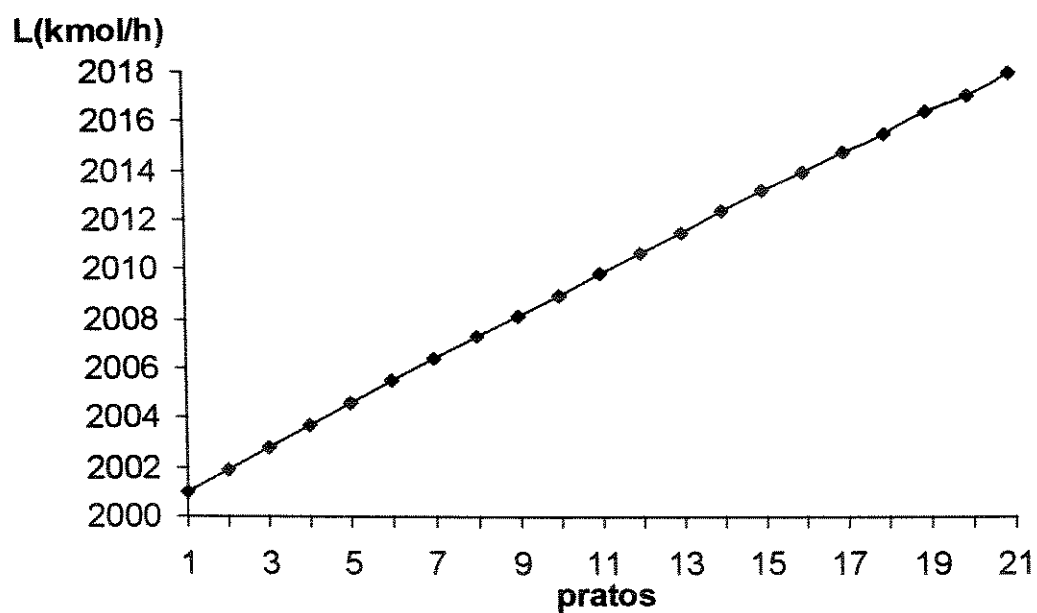


Figura 4.4 Fração molar de H_2S ao longo da coluna

Figura 4.5 Fluxo de gás (kmol/h) ao longo da colunaFigura 4.6 Fluxo de líquido (kmol/h) ao longo da coluna

4.2 ABSORÇÃO DE AMÔNIA EM ÁGUA

Neste outro exemplo apresentado, água é usada para remover NH_3 residual de uma mistura gasosa proveniente de um processo de craqueamento de amônia. A mistura gasosa consiste de H_2 e N_2 na proporção molar de 3:1, contendo 3% em volume de NH_3 , a uma pressão de 2 bar e temperatura de 30°C .

Para esta operação existe uma torre de pratos perfurados de 0,75 m de diâmetro, contendo 14 pratos espaçados de 0,5 m. Em cada prato, há um vertedor de 0,53 m e 60 mm de altura acima do nível do prato, com um arranjo triangular de furos com centro em 12,5 mm e espessura de 2,0 mm.

É assumida operação isotérmica a 30°C . A vazão de líquido usada é de 6,38 kg/s ou 0,3554 kmol/s com uma densidade de 996 kg/m³. A vazão de mistura gasosa é de 0,7144 kg/s ou 0,0814 kmol/s a uma pressão de 2 bar.

Para estas condições foram usados os seguintes dados de Treybal (1980):

Difusividade de NH_3 na mistura $\text{N}_2\text{-H}_2$ de $2,296 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$;

A viscosidade do gás de $1,122 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m}^3$ e a difusividade de NH_3 em solução aquosa diluída de $2,421 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ a 30°C .

Na tabela 4.3 é apresentado um resumo dos dados construtivos do prato perfurado.

Tabela 4.3 Dados construtivos do prato perfurado

Área do prato (m^2)	0,4418
Área perfurada (m^2)	0,0393
Comprimento do selo (m)	0,53
Atura do selo (m)	0,060

As variações da fração molar de NH_3 , na fase gasosa e na fase líquida, são mostrados na figura 4.7, as variações das taxas de fluxo de gás e líquido ao longo da coluna são mostrados nas figuras 4.8 e 4.9.

Um resumo das composições prato a prato é apresentado na tabela 4.4.

Para um sistema onde se deseja determinar o número de pratos necessários para se atender as especificações do projeto anterior, variações da fração molar de NH_3 na fase gasosa, é mostrada na figura 4.10 e as variações das taxas de fluxo de gás e líquido ao longo da coluna são mostradas nas figuras 4.11 e 4.12.

Tabela 4.4 variação da fração molar de NH_3 na fase gasosa em função da altura da coluna.

PRATO	Fração molar $\times 10^2$
1	0
2	0.35
3	0.697
4	1.08
5	1.36
6	1.71
7	2.04
8	2.364
9	2.686
10	3.002
11	3.316
12	3.626
13	3.93
14	4.23

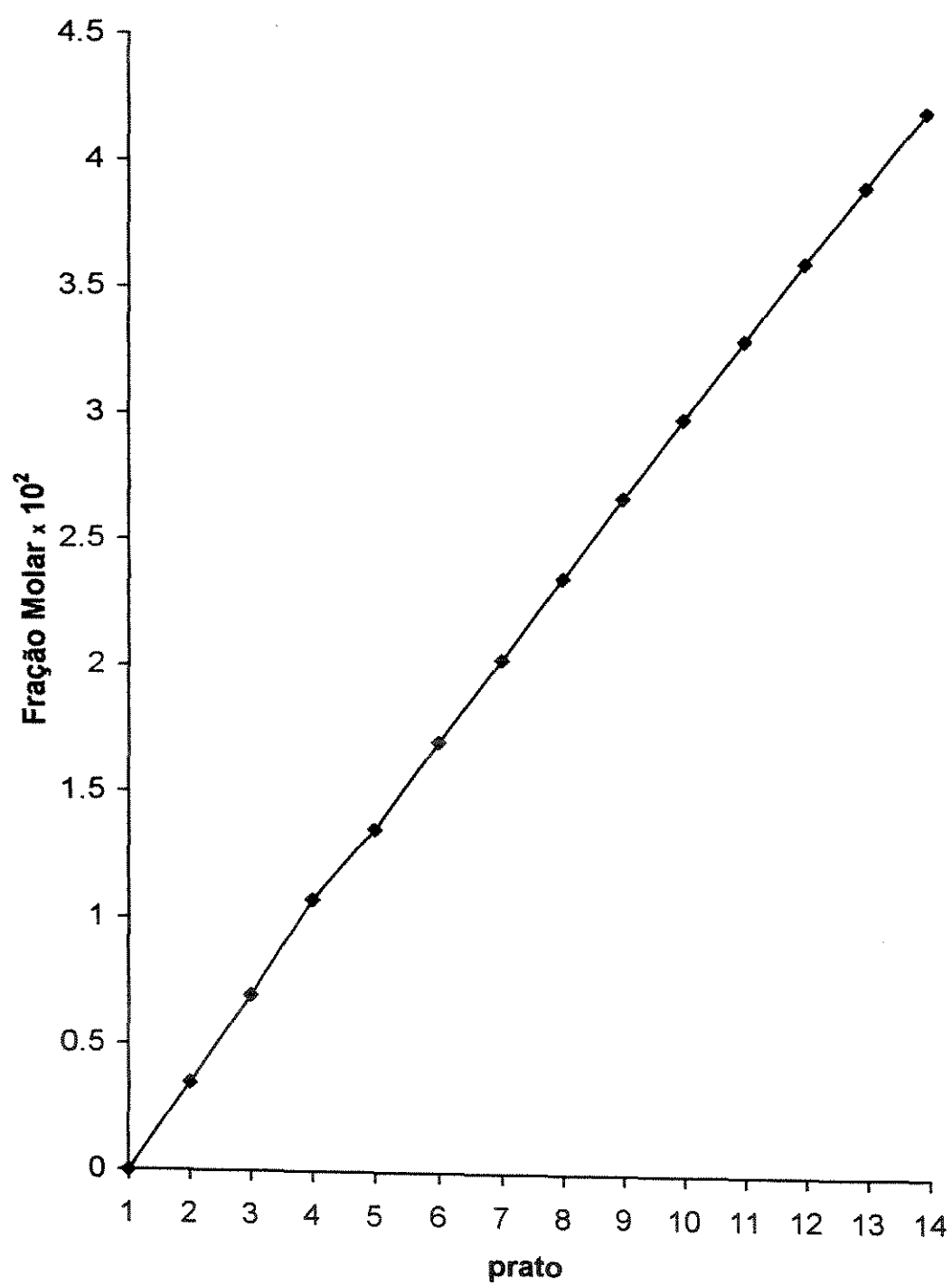
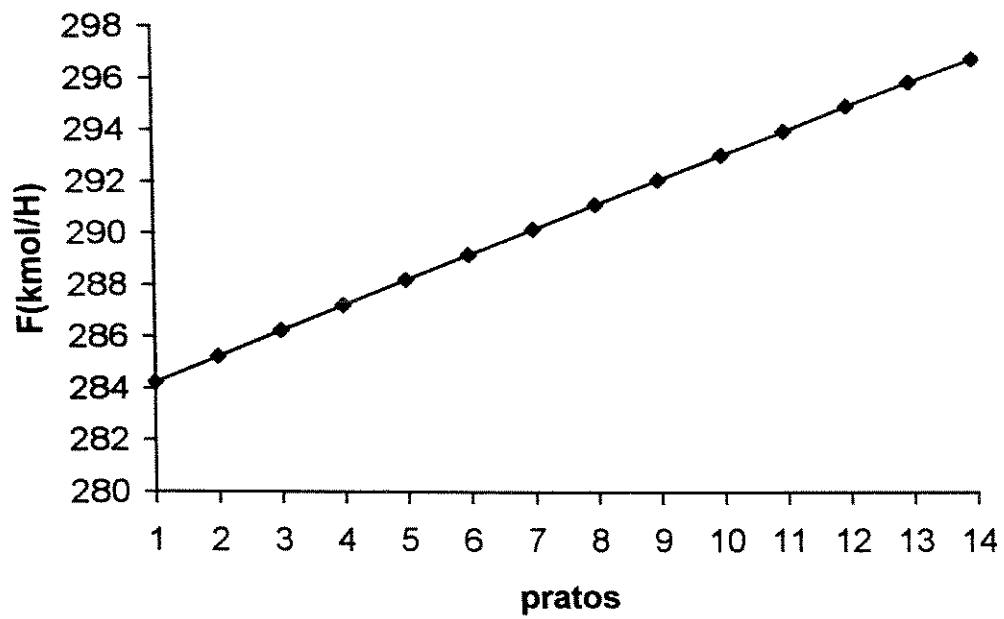
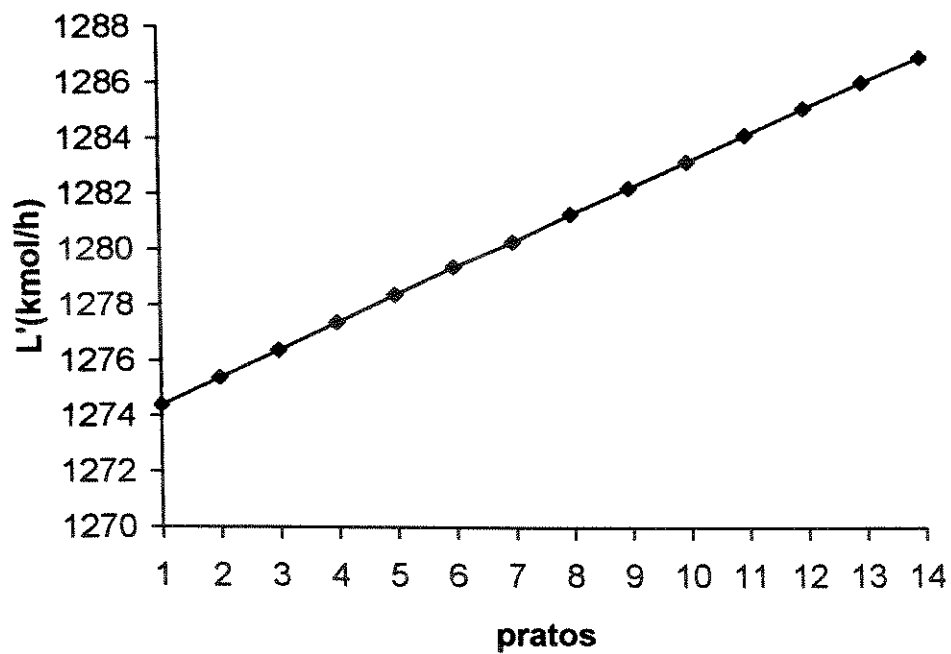


Figura 4.7 Fração molar de NH_3 ao longo da coluna

Figura 4.8 Fluxo de gás (kmol/h) ao longo da colunaFigura 4.9 Fluxo de líquido(kmol/h) ao longo da coluna

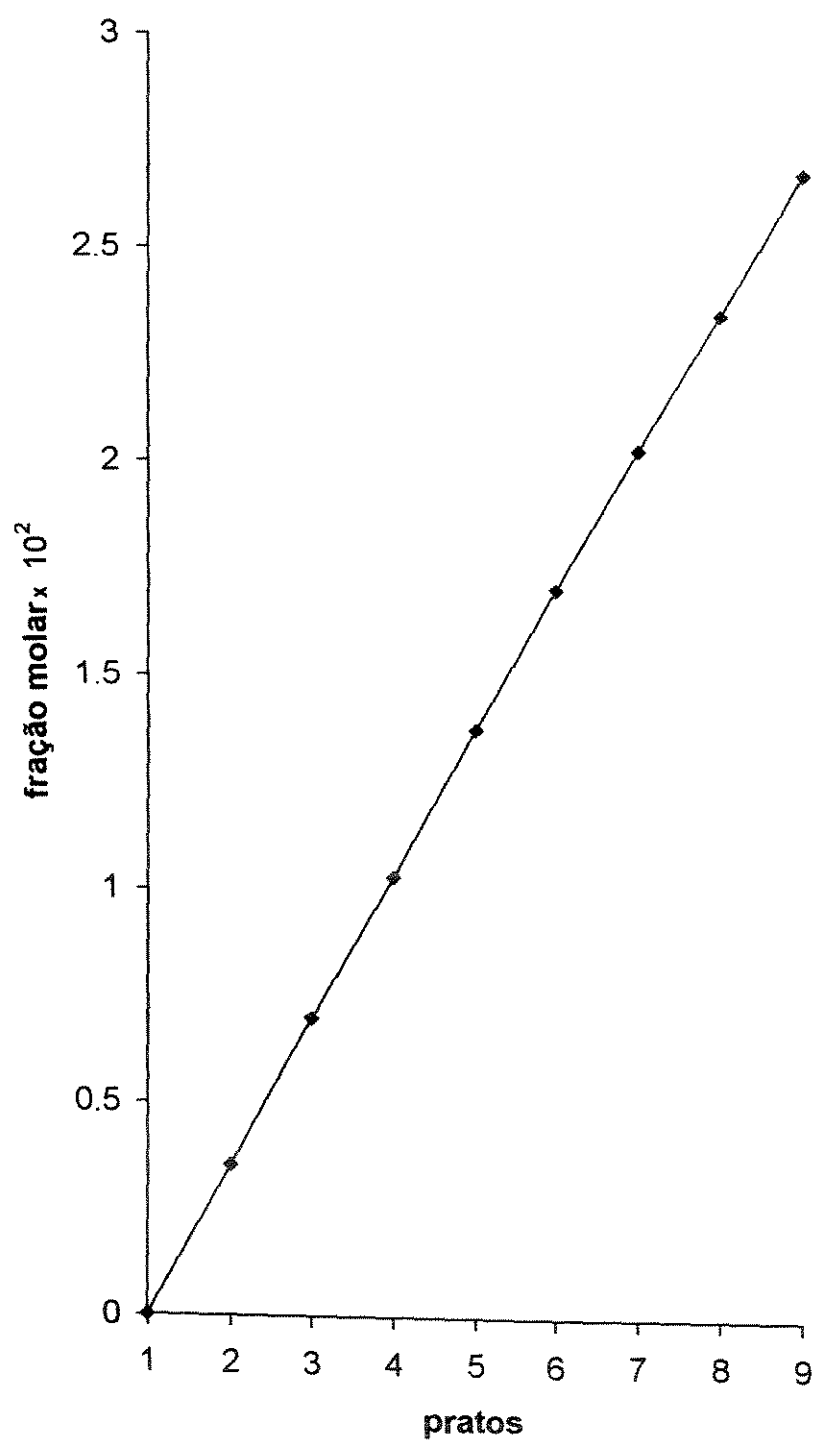


Figura 4.10 Fração molar de NH_3 ao longo da coluna

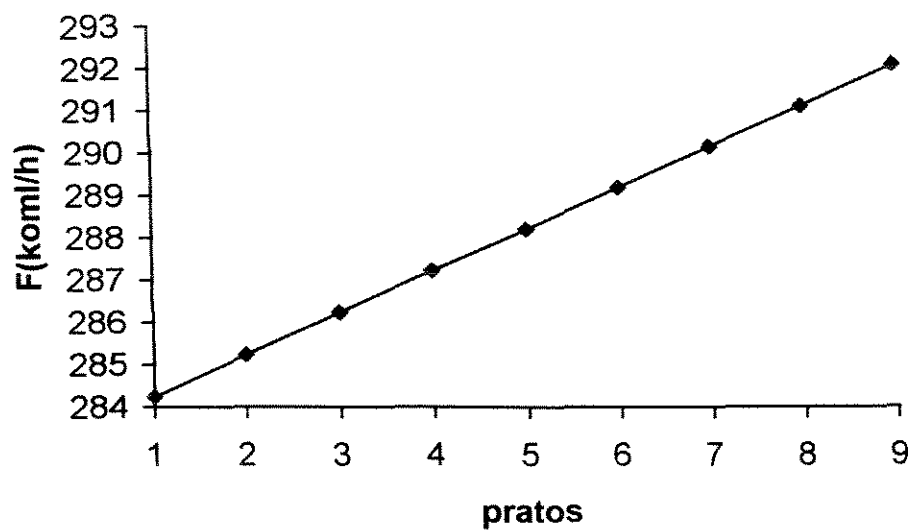


Figura 4.11 Fluxo de gás(kmol/h) ao longo da coluna

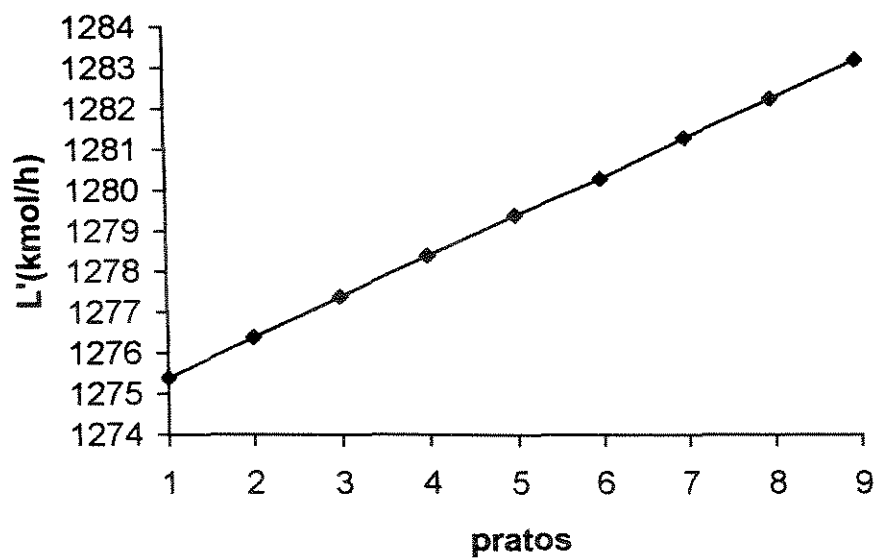


Figura 4.12 Fluxo de Líquido(kmol/h) ao longo da coluna

5. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

Neste trabalho, foi descrito de forma detalhada, um modelo muito promissor que tem apresentado um crescente desenvolvimento por todo o mundo nos últimos dez anos.

Este modelo, mostra-se de grande valia no projeto e na simulação de colunas de absorção, contando com a possibilidade de se obter uma grande acuidade no cálculo do perfil de concentrações ao longo da coluna, fato este de vital importância nos sistemas de controle.

O modelo descrito, permite a produção de perfis de concentração no filme gasoso e no líquido, ao longo de uma coluna. Uma aproximação mais rigorosa permitirá o cálculo dos perfis de temperatura e pressão ao longo da coluna, bem como a possibilidade da incorporação de retiradas e alimentações laterais da mesma.

A fim de que os resultados obtidos baseados em aproximações como: aproximações cinéticas, negligência da resistência do filme gasoso e condições isotérmicas e isobáricas assumidas possam ser melhorados, aproximações mais rigorosas de temperatura e pressão levariam a uma melhora sensível nos resultados. Considerar a coluna não isotérmica e não isobárica, ou seja, com a realização de balanços de energia e o cálculo da perda de carga na coluna, levariam aos perfis de temperatura e de pressão ao longo da coluna.

Fica claro também, a dependência que este método apresenta com relação à parâmetros fundamentais de projeto bem conhecidos, também como de dados físico-químicos e termodinâmicos confiáveis. Contudo, sabe-se que é raro todos estes parâmetros juntos serem muito bem conhecidos; o que não implica numa menor capacidade do modelo do "Não Equilíbrio" de se aproximar das condições reais de operação de colunas de absorção ou destilação. Sendo hoje este um modelo de muito interesse principalmente na área de controle, devido a necessidade de se trabalhar com modelos computacionais rigorosos.

Hoje, com a grande disponibilidade de hardwares e softwares de alta performance, a utilização de modelos matemáticos complexos, tornou-se muito mais simples, fato que tem contribuído muito para o desenvolvimento de áreas como: simulação, controle e otimização de processos químicos.

Programa em FORTRAN para simulação de absorção com reação.

```

C  PROGRAMA PARA SIMULACAO E CALCULO DE COLUNAS DE
C  PRATOS PARA ABSORCAO QUIMICA GAS-LIQUIDO COM
C  REACAO QUIMICA REVERSIVEL
C
C
C  PROGRAMA PRINCIPAL. DADO: VAZÕES, OBTER: N. DE PRATOS
C
C  DIMENSION P(45),T(45),GKG(10),GM(10)
C  DIMENSION DG(10),DF(10)
C  DIMENSION AM(10),VM(10),SXRKCH(30)
C  REAL NY,LW,SXRKCH
C
C  WRITE(*,*) ' *** COLUNA DE ABSORCAO *** '
C
C  N NUM DE PRATOS',DK DIAM DA COLUNA,F e VL KMOL/H
C  WRITE(*,*) 'F0,VL0,Y0 '
C  READ(*,*) F0,VL0,Y0
C  N=45
C  DK=.98
C  F0=200.85
C  VL0=2208.85
C  PE=7.6
C  TE=318.15
C  DO 70 K=1,N
C  P(K)=PE
C  T(K)=TE
70  CONTINUE
C  CHEN=104.518-(24.6254*10**(-4.))/(1.8*TE)
C  CHEN1=(2.39029*10**(-8))/((1.8*TE)**2.)
C  CHEN2=(-1.01898*10**(-11))/((1.8*TE)**3.)
C  CHEN3=(1.59734*10**(-13))/((1.8*TE)**4.)
C  HE ESTA EM mmHg/(mol/L)
C  HER=(CHEN+CHEN1+CHEN2+CHEN3)/760
C  HEATM=EXP(HER)
C  HENBAR=HEATM*1.01325
C  NA=1
C  Y0=.195
C  XPK=0.
C  XRK=.041
C  XIK=1-XRK
C  dz em (kg/L)
C  DZ=1.003
C  ROL=1000*DZ
C  AM(1)=105
C  AM(2)=18

```

```

AM(3)=33
AM(4)=106
AM(5)=34
GM(1)=34
GM(2)=29
VM(1)=32.9
VM(2)=8.729E-10
VM(3)=8.136E-10
VM(4)=1.979E-9
c  difusividade na fase liquida (agua visc.=1.0)
C
  DF(1)=(13.26*10.**(-5.)*1.**(-1.14)*VM(1)**(-0.589)*0.36)
C
C  CALCULO DIFUSIVIDADE FASE LIQUIDA - METODO WILKE-
CHANG
C  P/DEA EM H2O
  DF(2)=(7.4**(-8.)*(2.26*18)**(.5)*TE)/(1.**(4.)*VM(2)**(.6))
C  P/RNH+
  DF(3)=(7.4**(-8.)*(2.26*18)**(.5)*TE)/(1.**(4.)*VM(3)**(.6))
C  P/HS-
  DF(4)=(7.4**(-8.)*(2.26*18)**(.5)*TE)/(1.**(4.)*VM(4)**(.6))
C
C  calculo da difusividade na fase gas ( em ar)
C  CM2/S
  SVB=20.1
  SVA=2*1.98+17.0
  DDG=PE*(SVA**(1./3.)+SVB**(1./3.))**2.
  DGD=10.**(-3.)*TE**(1.75)*(1./GM(1)+1./GM(2))**0.5
  DG(1)=DGD/DDG
  W=.066
  LW=.872
  AL=.75
  ARA=.4225
C
  INTER=1
80  WRITE(*,*) 'INTER=',INTER
c  WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA, Y (FRACAO MOLAR) NA SAIDA GASOSA'
  READ(*,*) YI
  XAK=0.
  F1=(F0*(1-Y0))/(1-YI)
  FI=F1
  VLK=VL0
  WRITE(*,*) 'TOPO'
  WRITE(*,*) 'Y',YI
  WRITE(*,*) 'XA',XAK
  WRITE(*,*) 'XR',XRK
  WRITE(*,*) 'XP',XPK
  WRITE(*,*) 'XI',XIK

```

```

WRITE(*,*)'F DE SAIDA',FI
WRITE(*,*)'L DE ENTRADA',VLK
K=0
81  K=K+1
    WRITE(*,*)'PRATO',K
    XA=XAK
    XR=XRK
    XP=XPk
    XI=XIK
    SXRKCH(1)=XR*.989
    SXRKCH(2)=XR*.989
    SXRKCH(3)=XR*.989
    SXRKCH(4)=XR*.989
    SXRKCH(5)=XR*.989
    DO 85 J=6,N-3
        SXRKCH(J)=XR*.989
85  CONTINUE
    SXRKCH(N-2)=XR*.98
    SXRKCH(N-1)=XR*.98
    SXRKCH(N)=XR*.98
    F=FI
    VL=VLK
    Y=YI
    WRITE(*,*)'F',F
    WRITE(*,*)'Y',Y
C
    XRKCH=SXRKCH(K)
    XRICH=XRKCH*1.0001
    XPKCH=(XR-XRKCH)+XP
    XPICH=XPKCH*1.0001
C
90  XRKC=XRKCH
    XRIC=XRICH
    XPKC=XPKCH
    XPIC=XPICH
C
95  XRI=XRIC
    XPI=XPIC
    XRK=XRKC
    XPK=XPKC
    XAK=(XPK**2.)/(XRK*128.62)
    XAI=(XPI**2.)/(XRI*128.62)
C
100 CALL PRATO (F,VL,AM,P,T,XRK,DG,DG,HF,GKG,GKL,AI,EL,
    +DZ,K,Y,GM,W,ARA,LW,DM,XAK,XPK,XIK)
C
    CA=XAK*DM
    CAI=XAI*DM

```

```

      CR=XRK*DM
      CRI=XRI*DM
C
120 CALL FLUXO (CA,CR,CAI,CRI,DF,GKL,NY)
C
      CALL RKG (Y,HF,ARA,F,FI,YI,AI,NY)
C
      YI=1-((1-Y)*F)/FI
      XIK=1.-(XRK+2.*XPK+XAK)
      VLK=(XI*VL)/XIK
      XRKC=((XR*VL)-((FI-F)-(VL*XA-XAK*VLK)))/VLK
      XPKC=((XP*VL)+((FI-F)-(VL*XA-XAK*VLK)))/VLK
      XRIC=XRK+(XAI-XAK)-(NY/GKL)
      XPIC=XPK+(XAI-XAK)-(NY/GKL)
      XAKC=(XPK**2.)/(XRK*128.62)
      XAIC=(XPI**2.)/(XPI*128.62)
      SSQ1=((XRKC-XRK)/XRK)**2.
      SSQ2=((XPKC-XPK)/XPK)**2.
      SSQ3=((XRIC-XRI)/XRI)**2.
      SSQ4=((XPIC-XPI)/XPI)**2.
      FUNZ=SSQ1+SSQ2+SSQ3+SSQ4
      IF(ABS(FUNZ).LT.0001) GO TO 195
C
      XSXRK=XRK
      XSXRI=XRI
      XSXPK=XPK
      XSXPI=XPI
      XSXAK=XAK
      XSXAI=XAI
C
      XRK=(1+.0001)*XRK
      DXRK=.0001*XRK
      XRI=(1+.0001)*XRI
      DXRI=.0001*XRI
      XPK=(1+.0001)*XPK
      DXPK=.0001*XPK
      XPI=(1+.0001)*XPI
      DXPI=.0001*XPI
      XAK=(XPK**2.)/(XRK*128.62)
      XAI=(XPI**2.)/(XPI*128.62)
C
      CA=XAK*DM
      CAI=XAI*DM
      CR=XRK*DM
      CRI=XRI*DM
C
      CALL FLUXO (CA,CR,CAI,CRI,DF,GKL,NY)
C

```

```

CALL RKG (Y,HF,ARA,F,FI,YI,AI,NY)
C
YI=1-((1-Y)*F)/FI
XIK=1.-(XRK+2.*XPK+XAK)
VLK=(XI*VL)/XIK
XRKC=((XR*VL)-((FI-F)-(VL*XA-XAK*VLK)))/VLK
XPKC=((XP*VL)+((FI-F)-(VL*XA-XAK*VLK)))/VLK
XRIC=XRK+(XAI-XAK)-NY/GKL
XPIC=XPK+(XAI-XAK)-NY/GKL
XAKC=(XPK**2.)/(XRK*128.62)
XAIC=(XPI**2.)/(XPI*128.62)
SSQ1=((XRKC-XRK)/XRK)**2.
SSQ2=((XPKC-XPK)/XPK)**2.
SSQ3=((XRIC-XRI)/XRI)**2.
SSQ4=((XPIC-XPI)/XPI)**2.
FUNZD=SSQ1+SSQ2+SSQ3+SSQ4
C
XRK=XSXRK
XRI=XSXRI
XPK=XSXPK
XPI=XSXPI
XRKC=XRK-(FUNZ/((FUNZD-FUNZ)/DXRK))
XRIC=XRI-(FUNZ/((FUNZD-FUNZ)/DXRI))
XPKC=XPK-(FUNZ/((FUNZD-FUNZ)/DXPK))
XPIC=XPI-(FUNZ/((FUNZD-FUNZ)/DXPI))
GO TO 95
195 WRITE(*,*)'XA',XAK
WRITE(*,*)'XR',XRK
WRITE(*,*)'XP',XPK
WRITE(*,*)'XI',XIK
WRITE(*,*)'L',VLK
IF(FI.GT.F0) GO TO 200
GO TO 81
C
200 WRITE(*,*) 'F DE ENTRADA e L DE SAIDA'
WRITE(*,*) FI,VLK
WRITE(*,*) 'Y DE ENTRADA'
WRITE(*,*) YI

STOP
END

C calculo de hf
SUBROUTINE PRATO
(F,VL,AM,P,T,XRK,DG,DF,HF,GKG,GKL,AI,EL,
+DZ,K,Y,GM,W,ARA,LW,DM,XAK,XPK,XIK)
C

```

```

DIMENSION AM(10),P(30),GKG(10),T(10),DF(10)
DIMENSION DG(10),GM(10),DGS(10),DFS(10)
REAL LW
YAR=1.-Y
GMG=Y*GM(1)+YAR*GM(2)
C  MOL MEDIO DA FASE LIQ g/mol (kg/kmol)
AMM=XRK*AM(1)+XIK*AM(2)+2*XPK*AM(3)+XAK*AM(5)
C  DENSIDADE MOLAR mol/cm3 (kmol/L)
C  dz (kg/L)
DM=(DZ/AMM)
C  vazao molar em mol/min
VLC=VL*1000./60.
c  m
W=.066
c  m p/ cm
LWC=LW*100.
c  calculado em cm
HL=W*100.+(9.345*(10.**(-9.))*(VLC/(DM*LWC))**(2./3.))
c  cm p/ m
HL=HL/100.
C  DENSIDADE MOLAR DO GAS
DMV=P(K)/(0.0830906*T(K))
C  DENSIDADE DO GAS (kg/m3)-ROG
ROG=DMV*GMG
C  calculo de UF em (m3/s)
UF=(F/DMV)/3600.
C  CALCULO DE USG EM m3/ m2.h
USG=(F/DMV)/ARA
C  UF no calculo de HF esta em (m/s)
UF=UF/ARA
c  ALTURA DE ESPUMA m
HF=(43.2*((UF)**(2.))*ROG+1.89*(W*1000.)-40.6)/1000.
c  HOLD UP
EL=HL/HF
EG=1.-EL
C  AREA INTERFACIAL
AI=324*(UF)**(0.5)*HF**(-0.17)
AI=2.*AI
DO 280 J=1,1
C  CALCULO DE DG E DF EM M2/S
DGS(1)=DG(1)/10000.
DFS(1)=DF(1)/10000.
C  CALCULO DE KL EM M/H - STICHLMAIR GERAL
GKL=((4./3.14159)*DFS(1)*(USG/(HF*EG)))**(.5)
GKL=GKL*3600.
C  CALCULO DE KG EM M2/H
C  CALCULO DE KG P/ STICHLMAIR GERAL
GKG(1)=((4./3.1416)*DGS(1)*(USG/(HF*EG)))**.5

```

```

      GKG(1)=(GKG(1)/(8.314*T(K)))*3600.
280  CONTINUE
      RETURN
      END
C
C  FLUXO
      SUBROUTINE FLUXO (CA,CR,CAI,CRI,DF,GKL,NY)
C
      DIMENSION DF(10)
      REAL NY
C
      HATM=(1./GKL)*SQRT(60.*CR*DF(1))
      CPI=SQRT(128.*CRI*CAI)
      B2=CPI/(128.*CRI)
      B3=HATM*SQRT(1+B2)
      SECH=1/COSH(B3)
      FA2=(CPI/CAI)*(1-SECH)
      FA3=(1-(CA/CAI))*(1-1/B2)+((CA/CAI)/B2-FA2)
      FA=FA3/(1+(1/B2)*(TANH(B3)/B3))
      NY=GKL*CAI*FA
      RETURN
      END
C      subrotina RGK - FUNCOES
      SUBROUTINE RKG (Y,HF,ARA,F,FI,YI,AI,NY)
C
      REAL NY
      TF=0.
      T0=HF
      TB=T0
      FP=F
      YP=Y
      PASSO=HF
470  CALL RUNKG (PASSO,T0,YP,HF,ARA,FP,FI,YI,AI,NY)
      TB=TB-PASSO
      IF(TB.GE.TF)THEN
        FP=FI
        YP=YI
        GO TO 470
      ELSE IF(TB.LT.TF) THEN
        TB=TB+PASSO
        PASSO=TF+TB
        FP=FI
        YP=YI
        CALL RUNKG (PASSO,T0,YP,HF,ARA,FP,FI,YI,AI,NY)
      ELSE
        END IF
      YI=YI/FI
      RETURN

```

```

END
C  subrotina
SUBROUTINE RUNKG (PASSO,T0,YP,HF,ARA,FP,FI,YI,AI,NY)
C
  DIMENSION A(10),B(10),C(10),D(10),XK1(10),XK2(10),NY(10)
  DIMENSION XK3(10),XK4(10),G(10),YY(10),FF(10)
  REAL NY,A,B,C
  YY(2)=FP
  DO 500 J=1,1
    YY(J)=YP
500  CONTINUE
    DO 510 J=1,2
      G(J)=YY(J)
510  CONTINUE
      T0=HF
      TT0=T0
      CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
      DO 520 J=1,2
        XK1(J)=PASSO*FF(J)
        YY(J)=G(J)+0.5*XK1(J)
520  CONTINUE
        T0=TT0-0.5*PASSO
        CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
        DO 530 J=1,2
          XK2(J)=PASSO*FF(J)
          A(J)=((SQRT(2.))-1)/2.*XK1(J)
          B(J)=((2.-SQRT(2.))/2.)*XK2(J)
          YY(J)=G(J)+A(J)+B(J)
530  CONTINUE
          T0=TT0-0.5*PASSO
          CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
          DO 540 J=1,2
            XK3(J)=PASSO*FF(J)
            C(J)=(-SQRT(2.)/2.)*XK2(J)
            D(J)=((2.+SQRT(2.))/2.)*XK3(J)
            YY(J)=G(J)+C(J)+D(J)
540  CONTINUE
            T0=TT0-PASSO
            CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
            DO 550 J=1,2
              XK4(J)=PASSO*FF(J)
              YY(J)=G(J)+(XK1(J)+XK4(J))/6.+(((2.-SQRT(2.))/2.)
                +*XK2(J)+((2.+SQRT(2.))/2.)*XK3(J))/3.
550  CONTINUE
              FI=YY(2)
              YI=YY(1)
              RETURN
            END

```

```
C
SUBROUTINE FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
C
REAL NY
DIMENSION YY(10),FF(10)
T0=T0
FF(1)=-NY*AI*ARA*(1.-YY(1))
FF(2)=-NY*AI*ARA
RETURN
END
```

Programa em FORTRAN para simulação de absorção com reação.

```

C
C  PROGRAMA PARA SIMULACAO E CALCULO DE COLUNAS DE
C  PRATOS PARA ABSORCAO QUIMICA GAS-LIQUIDO COM
C  REACAO QUIMICA REVERSIVEL
C
C
C  PROGRAMA PRINCIPAL - SIMULAÇÃO
C
  DIMENSION P(30),T(30),GKG(10),GM(10)
  DIMENSION DG(10),DF(10)
  DIMENSION AM(10),VM(10),SXRKCH(30)
  REAL NY,LW,SXRKCH
C
  WRITE(*,*) ' *** COLUNA DE ABSORCAO *** '
c  dados de um coluna p/ h2s em dea
c  N NUM DE PRATOS',DK DIAM DA COLUNA,F e VL KMOL/H
  N=18
  DK=.98
  F0=200.85
  VL0=2208.85
  PE=7.6
  TE=318.15
  DO 70 K=1,N
    P(K)=PE
    T(K)=TE
70  CONTINUE
    CHEN=104.518-(24.6254*10**(-4.))/(1.8*TE)
    CHEN1=(2.39029*10**(-8))/((1.8*TE)**2.)
    CHEN2=(-1.01898*10**(-11))/((1.8*TE)**3.)
    CHEN3=(1.59734*10**(-13))/((1.8*TE)**4.)
C  HE ESTA EM mmHg/(mol/L)

    HER=(CHEN+CHEN1+CHEN2+CHEN3)/760
    HEATM=EXP(HER)
    HENBAR=HEATM*1.01325
    NA=1
    Y0=.195
    XPK=0
    XRK=.041
    XIK=1-XRK
C  dz em (kg/L)
    DZ=1.003
    ROL=1000*DZ
    AM(1)=105

```

```

AM(2)=18
AM(3)=33
AM(4)=106
AM(5)=34
GM(1)=34
GM(2)=29
VM(1)=32.9
VM(2)=8.729E-10
VM(3)=8.136E-10
VM(4)=1.979E-9
c  difusividade na fase liquida (agua visc.=1.0)
C
  DF(1)=(13.26*10.**(-5.)*1.**(-1.14)*VM(1)**(-0.589)*0.36)
C
C  CALCULO DIFUSIVIDADE FASE LIQUIDA - METODO WILKE-
CHANG
C  P/DEA EM H2O
  DF(2)=(7.4**(-8.)*(2.26*18)**(.5)*TE)/(1.**(4.)*VM(2)**(.6))
C  P/RNH+
  DF(3)=(7.4**(-8.)*(2.26*18)**(.5)*TE)/(1.**(4.)*VM(3)**(.6))
C  P/HS-
  DF(4)=(7.4**(-8.)*(2.26*18)**(.5)*TE)/(1.**(4.)*VM(4)**(.6))
C
C  calculo da difusividade na fase gas ( em ar)
C  CM2/S
  SVB=20.1
  SVA=2*1.98+17.0
  DDG=PE*(SVA**(1./3.)+SVB**(1./3.))**2.
  DGD=10.**(-3.)*TE**(1.75)*(1./GM(1)+1./GM(2))**0.5
  DG(1)=DGD/DDG
  W=.066
  LW=.872
  AL=.75
  ARA=.4225
C
  INTER=1
80  WRITE(*,*) 'INTER=',INTER
c  WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA, Y (FRACAO MOLAR) NA SAIDA GASOSA'
  YI=.00001
  XAK=0.
  F1=(F0*(1-Y0))/(1-YI)
  FI=F1
  VLK=VL0
  WRITE(*,*) 'TOPO'
  WRITE(*,*) 'Y',YI
  WRITE(*,*) 'XA',XA
  WRITE(*,*) 'XR',XR

```

```

WRITE(*,*)'XP',XP
WRITE(*,*)'XI',XI
WRITE(*,*)'F DE SAIDA',FI
WRITE(*,*)'L DE ENTRADA',VLK

DO 200 K=1,N
WRITE(*,*)'PRATO',K
XA=XAK
XR=XRK
XP=XPk
XI=XIK
SXRKCH(1)=XR*.989
SXRKCH(2)=XR*.989
SXRKCH(3)=XR*.989
SXRKCH(4)=XR*.989
SXRKCH(5)=XR*.989
DO 81 J=6,N-3
SXRKCH(J)=XR*.989
81  CONTINUE
SXRKCH(N-2)=XR*.98
SXRKCH(N-1)=XR*.98
SXRKCH(N)=XR*.98
F=FI
VL=VLK
Y=YI
WRITE(*,*)'F',F
WRITE(*,*)'Y',Y
C  CHUTE INICIAL -MELHORAR CHUTE
XRKCH=SXRKCH(K)
XRICH=XRKCH*1.0001
XPkCH=(XR-XRKCH)+XP
XPICH=XPkCH*1.0001
C
90  XRKC=XRKCH
XRIC=XRICH
XPkC=XPkCH
XPIC=XPICH
C
95  XRI=XRIC
XPI=XPIC
XRK=XRKC
XPk=XPkC
XAK=(XPk**2.)/(XRK*128.62)
XAI=(XPI**2.)/(XRI*128.62)
C
100 CALL PRATO (F,VL,AM,P,T,XRK,DG,DG,HF,GKG,GKL,AI,EL,
+DZ,K,Y,GM,W,ARA,LW,DM,XAK,XPk,XIK)

```

```

C
  CA=XAK*DM
  CAI=XAI*DM
  CR=XRK*DM
  CRI=XRI*DM
C
120 CALL FLUXO (CA,CR,CAI,CRI,DF,GKL,NY)
C
  CALL RKG (Y,HF,ARA,F,FI,YI,AI,NY)
C
  YI=1-((1-Y)*F)/FI
  XIK=1.-(XRK+2.*XPK+XAK)
  VLK=(XI*VL)/XIK
  XRKC=((XR*VL)-((FI-F)-(VL*XA-XAK*VLK)))/VLK
  XPKC=((XP*VL)+((FI-F)-(VL*XA-XAK*VLK)))/VLK
  XRIC=XRK+(XAI-XAK)-(NY/GKL)
  XPIC=XPK+(XAI-XAK)-(NY/GKL)
  XAKC=(XPK**2.)/(XRK*128.62)
  XAIC=(XPI**2.)/(XPI*128.62)
  SSQ1=((XRKC-XRK)/XRK)**2.
  SSQ2=((XPKC-XPK)/XPK)**2.
  SSQ3=((XRIC-XRI)/XRI)**2.
  SSQ4=((XPIC-XPI)/XPI)**2.
  FUNZ=SSQ1+SSQ2+SSQ3+SSQ4
  IF(ABS(FUNZ).LT.0001) GO TO 195
C
  XSXRK=XRK
  XSXRI=XRI
  XSXPK=XPK
  XSXPI=XPI
  XSXAK=XAK
  XSXAI=XAI
C
  XRK=(1+.0001)*XRK
  DXRK=.0001*XRK
  XRI=(1+.0001)*XRI
  DXRI=.0001*XRI
  XPK=(1+.0001)*XPK
  DXPK=.0001*XPK
  XPI=(1+.0001)*XPI
  DXPI=.0001*XPI
  XAK=(XPK**2.)/(XRK*128.62)
  XAI=(XPI**2.)/(XPI*128.62)
C
  CA=XAK*DM
  CAI=XAI*DM
  CR=XRK*DM

```

```

      CRI=XRI*DM
C
      CALL FLUXO (CA,CR,CAI,CRI,DF,GKL,NY)
C
      CALL RKG (Y,HF,ARA,F,FI,YI,AI,NY)
C
      YI=1-((1-Y)*F)/FI
      XIK=1.-(XRK+2.*XPK+XAK)
      VLK=(XI*VL)/XIK
      XRKC=((XR*VL)-((FI-F)-(VL*XA-XAK*VLK)))/VLK
      XPKC=((XP*VL)+((FI-F)-(VL*XA-XAK*VLK)))/VLK
      XRIC=XRK+(XAI-XAK)-NY/GKL
      XPIC=XPK+(XAI-XAK)-NY/GKL
      XAKC=(XPK**2.)/(XRK*128.62)
      XAIC=(XPI**2.)/(XPI*128.62)
      SSQ1=((XRKC-XRK)/XRK)**2.
      SSQ2=((XPKC-XPK)/XPK)**2.
      SSQ3=((XRIC-XRI)/XRI)**2.
      SSQ4=((XPIC-XPI)/XPI)**2.
      FUNZD=SSQ1+SSQ2+SSQ3+SSQ4
C  VALOR BAS PARA XPK
      XRK=XSXRK
      XRI=XSXRI
      XPK=XSXPK
      XPI=XSXPI
      XRKC=XRK-(FUNZ/((FUNZD-FUNZ)/DXRK))
      XRIC=XRI-(FUNZ/((FUNZD-FUNZ)/DXRI))
      XPKC=XPK-(FUNZ/((FUNZD-FUNZ)/DXPK))
      XPIC=XPI-(FUNZ/((FUNZD-FUNZ)/DXPI))
      GO TO 95
195  WRITE(*,*)'XA',XAK
      WRITE(*,*)'XR',XRK
      WRITE(*,*)'XP',XPK
      WRITE(*,*)'XI',XIK
      WRITE(*,*)'L',VLK
200  CONTINUE
C
      WRITE(*,*) 'F DE ENTRADA e L DE SAIDA'
      WRITE(*,*) FI,VLK
      WRITE(*,*) 'Y DE ENTRADA'
      WRITE(*,*) YI
      WRITE(*,*) 'PRESSAO E TEMPERATURA'
C  DO 190 K=1,N
C  WRITE(*,*) P(K),T(K)
C190 CONTINUE
      STOP
      END

```

```

C  calculo de hf
  SUBROUTINE PRATO
(F,VL,AM,P,T,XRK,DG,DF,HF,GKG,GKL,AI,EL,
+DZ,K,Y,GM,W,ARA,LW,DM,XAK,XPK,XIK)
C
  DIMENSION AM(10),P(30),GKG(10),T(10),DF(10)
  DIMENSION DG(10),GM(10),DGS(10),DFS(10)
  REAL LW
  YAR=1.-Y
  GMG=Y*GM(1)+YAR*GM(2)
C  MOL MEDIO DA FASE LIQ g/mol (kg/kmol)
  AMM=XRK*AM(1)+XIK*AM(2)+2*XPK*AM(3)+XAK*AM(5)
C  DENSIDADE MOLAR mol/cm3 (kmol/L)
C  dz (kg/L)
  DM=(DZ/AMM)
C  vazao molar em mol/min
  VLC=VL*1000./60.
c  m
  W=.066
c  m p/ cm
  LWC=LW*100.
c  calculado em cm
  HL=W*100.+(9.345*(10.**(-9.))*(VLC/(DM*LWC))**(2./3.))
c  cm p/ m
  HL=HL/100.
C  DENSIDADE MOLAR DO GAS
  DMV=P(K)/(0.0830906*T(K))
C  DENSIDADE DO GAS (kg/m3)-ROG
  ROG=DMV*GMG
C  calculo de UF em (m3/s)
  UF=(F/DMV)/3600.
C  CALCULO DE USG EM m3/ m2.h
  USG=(F/DMV)/ARA
C  UF no calculo de HF esta em (m/s)
  UF=UF/ARA
c  ALTURA DE ESPUMA m
  HF=(43.2*((UF)**(2.))*ROG+1.89*(W*1000.)-40.6)/1000.
c  HOLD UP
  EL=HL/HF
  EG=1.-EL
C  AREA INTERFACIAL
  AI=324*(UF)**(0.5)*HF**(-0.17)
  AI=2.*AI
  DO 280 J=1,1
C  CALCULO DE DG E DF EM M2/S
  DGS(1)=DG(1)/10000.

```

```

DFS(1)=DF(1)/10000.
C   CALCULO DE KL EM M/H - STICHLMAIR GERAL
GKL=((4./3.14159)*DFS(1)*(USG/(HF*EG)))**.5
GKL=GKL*3600.
C   CALCULO DE KG EM M2/H
C   CALCULO DE KG P/ STICHLMAIR GERAL
GKG(1)=((4./3.1416)*DGS(1)*(USG/(HF*EG)))**.5
GKG(1)=(GKG(1)/(8.314*T(K)))*3600.
280  CONTINUE
    RETURN
    END
C
C   FLUXO
SUBROUTINE FLUXO (CA,CR,CAI,CRI,DF,GKL,NY)
C
    DIMENSION DF(10)
    REAL NY
C
    HATM=(1./GKL)*SQRT(60.*CR*DF(1))
    CPI=SQRT(128.*CRI*CAI)
    B2=CPI/(128.*CRI)
    B3=HATM*SQRT(1+B2)
    SECH=1/COSH(B3)
    FA2=(CPI/CAI)*(1-SECH)
    FA3=(1-(CA/CAI))*(1-1/B2)+((CA/CAI)/B2-FA2)
    FA=FA3/(1+(1/B2)*(TANH(B3)/B3))
    NY=GKL*CAI*FA
    RETURN
    END
C   subrotina RGK - FUNCOES
SUBROUTINE RKG (Y,HF,ARA,F,FI,YI,AI,NY)
C
    REAL NY
    TF=0.
    T0=HF
    TB=T0
    FP=F
    YP=Y
    PASSO=HF
470  CALL RUNKG (PASSO,T0,YP,HF,ARA,FP,FI,YI,AI,NY)
    TB=TB-PASSO
    IF(TB.GE.TF)THEN
        FP=FI
        YP=YI
        GO TO 470
    ELSE IF(TB.LT.TF) THEN
        TB=TB+PASSO

```

```

PASSO=TF+TB
FP=FI
YP=YI
  CALL RUNKG (PASSO,T0,YP,HF,ARA,FP,FI,YI,AI,NY)
ELSE
END IF
YI=YI/FI
RETURN
END
C  subrotina
SUBROUTINE RUNKG (PASSO,T0,YP,HF,ARA,FP,FI,YI,AI,NY)
C
  DIMENSION A(10),B(10),C(10),D(10),XK1(10),XK2(10),NY(10)
  DIMENSION XK3(10),XK4(10),G(10),YY(10),FF(10)
  REAL NY,A,B,C
  YY(2)=FP
  DO 500 J=1,1
    YY(J)=YP
500  CONTINUE
    DO 510 J=1,2
      G(J)=YY(J)
510  CONTINUE
      T0=HF
      TT0=T0
      CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
      DO 520 J=1,2
        XK1(J)=PASSO*FF(J)
        YY(J)=G(J)+0.5*XK1(J)
520  CONTINUE
        T0=TT0-0.5*PASSO
        CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
        DO 530 J=1,2
          XK2(J)=PASSO*FF(J)
          A(J)=((SQRT(2.))-1)/2.*XK1(J)
          B(J)=((2.-SQRT(2.))/2.)*XK2(J)
          YY(J)=G(J)+A(J)+B(J)
530  CONTINUE
          T0=TT0-0.5*PASSO
          CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
          DO 540 J=1,2
            XK3(J)=PASSO*FF(J)
            C(J)=(-SQRT(2.)/2.)*XK2(J)
            D(J)=((2.+SQRT(2.))/2.)*XK3(J)
            YY(J)=G(J)+C(J)+D(J)
540  CONTINUE
          T0=TT0-PASSO
          CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)

```

```
DO 550 J=1,2
  XK4(J)=PASSO*FF(J)
  YY(J)=G(J)+(XK1(J)+XK4(J))/6.+(((2.-SQRT(2.))/2.)
+*XK2(J)+((2.+SQRT(2.))/2.)*XK3(J))/3.
550 CONTINUE
  FI=YY(2)
  YI=YY(1)
  RETURN
END
C
  SUBROUTINE FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
C
  REAL NY
  DIMENSION YY(10),FF(10)
  T0=T0
  FF(1)=-NY*AI*ARA*(1.-YY(1))
  FF(2)=-NY*AI*ARA
  RETURN
END
```

Programa em FORTRAN para o cálculo de colunas de absorção física.

```

C
C  PROGRAMA PARA SIMULACAO E CÁLCULO DE COLUNAS DE
C  PRATOS PARA ABSORÇÃO FÍSICA GÁS-LÍQUIDO
C
C
C
C  PROGRAMA PRINCIPAL PROJETO DADO L  OBTEN N
C
  DIMENSION Y(10),P(30),T(30),GM(10),PG(10)
  DIMENSION X(10)
  DIMENSION AM(10)
  REAL NY,LW
C
  WRITE(*,*)' *** COLUNA DE ABSORCAO *** '
c  dados de um coluna p/ NH3 em H2O
c  N NUM DE PRATOS',DK DIAM DA COLUNA,F e VL KMOL/H
  DK=.75
  F0=293.04
  VL0=1274.4
  PE=2.
  TE=303.
  DO 90 K=1,N
    P(K)=PE
    T(K)=TE
90  CONTINUE
    NG=3.
    NA=1.
    NL=1.
    NI=1.
    Y0=.03
C  PG É A PROPORÇÃO DE H2 E N2 NA MISTURA GASOSA
  PG(1)=.25
  PG(2)=.75
  XIK=1.
  HEN=.0306
  AM(1)=18.
  AM(2)=17.
  GM(1)=17.
  GM(2)=28.
  GM(3)=2.
  VM=25.8
C  TS=TENSÃO SUPERFICIAL DA ÁGUA À 30 GRAUS
  CENTÍGRADOS
  TS=.07118

```

```

C   SVA=SVB=INCREMENTO DO VOLUME DIFUSIONAL, DADOS
TIRADOS DO PRAUSNITZ
    SVA=14.9
    SVB=9.778
c   difusividade na fase liquida (agua visc.=1.0)
    DF=(7.4E-8*(2.26*AM(1))**(0.5)*TE)
    DF=DF/(VM**(0.6)*10**(4.))
C   calculo da difusividade na fase gas ( em N2 E H2)
    PMG=(1.-Y0)*(PG(1)*GM(2)+PG(2)*GM(3))
    DDG=TE**(1.75)*(1./GM(1)+1./PMG)**(0.5)
    DGD=PE*(SVA**(1./3.)+SVB**(1./3.))**2.
    DG= 1.0133E-7*(DDG/DGD)
    W=.06
    LW=.53
    AL=.4418
    ARA=.300067
    INTER=1
100 WRITE(*,*) 'INTER=',INTER
    WRITE(*,*)'ESTIMATIVA, Y (FRACAO MOLAR) NA SAIDA GASOSA'
    YI=2.17*10**(-9.)
    X(1)=0.
    F1=F0*(1-Y0)/(1-YI)
    FI=F1
    XAK=X(1)
    VLK=VL0
C
    WRITE(*,*)'TOPO'
    WRITE(*,*)'X',XAK
    WRITE(*,*)'Y',YI
    WRITE(*,*)'F DE SAIDA',FI
    WRITE(*,*)'L DE ENTRADA',VLK
    K=0
110 K=K+1
C
    WRITE(*,*)'PRATO',K
    XA=XAK
    XI=XIK
    F=FI
    VL=VLK
    Y(1)=YI
    FIN=(1-Y(1))*F
    WRITE(*,*)'F',F
    WRITE(*,*)'Y',Y(1)
C   CHUTE INICIAL DE XAK
    XAKCH=.001114
    XAKC=XAKCH
C

```

```

      CALL PRATO (F,VL,AM,P,T,DF,DG,HF,GKG,GKL,AI,AA,AL,EL,EG,
+DZ,K,Y,GM,NG,W,ARA,LW,DM,XA,XI,ZWW,TS,PG)
C
      XAK=XAKC
C
120  CALL FLUXO (Y,GKL,GKG,NY,HEN,XAK)
C
      CALL RKG (Y,HF,ARA,F,FI,YI,AI,NY)
C  TESTE
      YI=1-((1-Y(1))*F)/FI
      VLK=VL+(FI-F)
      XIK=(XI*VL)/VLK
      XAKC=1.-XIK
      SSQ=((XAK-XAKC)/XAK)**2.
      DELTA=ABS(SSQ)
      IF (DELTA.LE..001) GO TO 195
C
      XXAK=XAK
      XAK=1.01*XAK
      CALL FLUXO (Y,GKL,GKG,NY,HEN,XAK)
      CALL RKG (Y,HF,ARA,F,FI,YI,AI,NY)
      YI=1-((1-Y(1))*F)/FI
      VLK=VL+(FI-F)
      XIK=(XI*VL)/VLK
      XAKC=1.-XIK
      SSQD=((XAK-XAKC)/XAK)**2.
      XAK=XXAK
      DNF=(SSQD-SSQ)/(0.01*XAK)
      XAK=XAK-SSQ/DNF
      XAK=ABS(XAK)
      GO TO 120
195  WRITE(*,*)'X',XAK
      WRITE(*,*)'VL',VLK
      IF(FI.GT.F0) GO TO 200
      GO TO 110
C
200  WRITE(*,*) 'F DE ENTRADA e L DE SAIDA'
      WRITE(*,*) FI,VLK
      WRITE(*,*) 'Y DE ENTRADA'
      WRITE(*,*) YI
      STOP
      END
C  calculo de hf
      SUBROUTINE PRATO
(F,VL,AM,P,T,DF,DG,HF,GKG,GKL,AI,AA,AL,EL,EG,
+DZ,K,Y,GM,NG,W,ARA,LW,DM,XA,XI,ZWW,TS,PG)
C

```

```

DIMENSION AM(10),P(30),T(30)
DIMENSION GM(10),Y(10),DZZ(10),PG(10)
REAL LW
GMG=0.
Y(2)=(1.-Y(1))*PG(1)
Y(3)=(1.-Y(1))*PG(2)
DO 260 J=1,NG
  GMG=GMG+Y(J)*GM(J)
260 CONTINUE
C  MOL MEDIO DA FASE LIQ g/mol (kg/kmol)
  AMM=XI*AM(1)+XA*AM(2)
  DZZ(1)=1.
C  PPA E A PORCENTAGEM EM PESO DE AMONIA
  PPA=(94.4*XA)/(1.-.055*XA)
  IF (PPA.LT.1.) THEN
    DZZ(2)=1.
  ELSE IF (1..LE.PPA.AND.PPA.LE.3.) THEN
    DZZ(2)=0.99
  ELSE IF (4..LE.PPA.AND.PPA.LE.5.) THEN
    DZZ(2)=0.98
  ELSE IF (6..LE.PPA.AND.PPA.LE.10.) THEN
    DZZ(2)=0.97
  END IF
C  DENSIDADE MOLAR mol/cm3 (kmol/L)
C  dz (kg/L)
  DZ=XI*DZZ(1)+XA*DZZ(2)
  DM=(DZ/AMM)
C  vazao molar em mol/min
  VLC=VL*1000./60.
C  calculado em cm
  HL=W*100.+(9.345*(10.**(-9.))*(VLC/(DM*LW*100.))**(2./3.))
c  cm p/ m
  HL=HL/100.
C  DENSIDADE MOLAR DO GAS
  DMV=P(K)/(0.0830906*T(K))
C  DENSIDADE DO GAS (kg/m3)-ROG
  ROG=DMV*GMG
C
C  calculo de UF em (m3/s)
  UF=(F/3600.)*(DMV)**(-1.)
C  UF no calculo de HF esta em (m/s)
  UF=UF/ARA
  HF=43.2*((UF)**(2.))*ROG+1.89*(W*1000.)-40.6
  HF=HF/1000.
c
  WRITE(*,*)'HF',HF
C  USG É A VELOCIDADE SUPERFICIAL DO GÁS EM M3G/M2r.s

```

```

USG=UF
ZW1=(USG*ROG**(.5))/2.5
ZW2=(AL/ARA)**(2.)*TS*(DZZ(1)*1000.-ROG)*9.81
ZWW=ZW1/(ZW2)**(.25)
A1=(DZZ(1)*1000.-ROG)*9.81
A2=A1/(6.*TS)
AA=6.*(A2)**(.5)
AI1=.0357*USG*ROG**(.5)/(TS*(AL/ARA)**(2.))
AI2=AA*(ZWW)**(.28)
AI3=1.847*(ZWW)**(2.)
AI=AI2-AI1*ZWW-AI3
WRITE(*,*)'AI',AI
C  CALCULO KL EM M2/H
EL=HL/HF
EG=1- EL
GKL=((4./3.14159)*DF*(USG/(HF*EG)))**(.5)
GKL=GKL*3600.
C  CALCULO DE KG EM KMOL/M2barH
GKG=((4./3.141592)*DG*(USG/HF*EG))**(.5)
GKG=GKG*3600./(8.314*T(K))
RETURN
END
C
C  FLUXO
SUBROUTINE FLUXO (Y,GKL,GKG,NY,HEN,XAK)
C
  DIMENSION Y(10)
  REAL NY
  NY=(Y(1)-HEN*XAK)/(1/GKG + 1/GKL)
  RETURN
  END
C
C  subrotina RGK - FUNCOES
SUBROUTINE RKG (Y,HF,ARA,F,FI,YI,AI,NY)
C
  REAL NY
  TF=0.
  T0=HF
  TB=T0
  FP=F
  YP=Y
  PASSO=HF
470  CALL RUNKG (PASSO,T0,YP,HF,ARA,FP,FI,YI,AI,NY)
  TB=TB-PASSO
  IF(TB.GE.TF)THEN
    FP=FI
    YP=YI/FI

```

```

GO TO 470
ELSE IF(TB.LT.TF) THEN
TB=TB+PASSO
PASSO=TF+TB
FP=FI
YP=YI/FI
  CALL RUNKG (PASSO,T0,YP,HF,ARA,FP,FI,YI,AI,NY)
ELSE
END IF
YI=YI/FI
RETURN
END
C  subrotina
SUBROUTINE RUNKG (PASSO,T0,YP,HF,ARA,FP,FI,YI,AI,NY)
C
  DIMENSION A(10),B(10),C(10),D(10),XK1(10),XK2(10),NY(10)
  DIMENSION XK3(10),XK4(10),G(10),YY(10),FF(10)
  REAL NY,A,B,C
  YY(2)=FP
  DO 500 J=1,1
  YY(J)=YP
500  CONTINUE
  DO 510 J=1,2
  G(J)=YY(J)
510  CONTINUE
  T0=HF
  TT0=T0
  CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
  DO 520 J=1,2
  XK1(J)=PASSO*FF(J)
  YY(J)=G(J)+0.5*XK1(J)
520  CONTINUE
  T0=TT0-0.5*PASSO
  CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
  DO 530 J=1,2
  XK2(J)=PASSO*FF(J)
  A(J)=((SQRT(2.))-1)/2.*XK1(J)
  B(J)=((2.-SQRT(2.))/2.)*XK2(J)
  YY(J)=G(J)+A(J)+B(J)
530  CONTINUE
  T0=TT0-0.5*PASSO
  CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
  DO 540 J=1,2
  XK3(J)=PASSO*FF(J)
  C(J)=(-SQRT(2.))/2.*XK2(J)
  D(J)=((2.+SQRT(2.))/2.)*XK3(J)
  YY(J)=G(J)+C(J)+D(J)

```

```
540  CONTINUE
      T0=TT0-PASSO
      CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
      DO 550 J=1,2
      XK4(J)=PASSO*FF(J)
      YY(J)=G(J)+(XK1(J)+XK4(J))/6.+(((2.-SQRT(2.))/2.)
      +*XK2(J)+((2.+SQRT(2.))/2.)*XK3(J))/3.
550  CONTINUE
      FI=YY(2)
      YI=YY(1)
      RETURN
      END
C
      SUBROUTINE FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
C
      REAL NY
      DIMENSION YY(10),FF(10)
      T0=T0
      FF(1)=-NY*AI*ARA*(1.-YY(1))
      FF(2)=-NY*AI*ARA
      RETURN
      END
```

Programa em FORTRAN para cálculo de absorção física.

```

C
C  PROGRAMA PARA SIMULACAO E CÁLCULO DE COLUNAS DE
C  PRATOS PARA ABSORÇÃO FÍSICA GÁS-LÍQUIDO
C
C
C  PROGRAMA PRINCIPAL : SIMULAÇÃO
C
  DIMENSION Y(10),P(30),T(30),GM(10),PG(10)
  DIMENSION X(10)
  DIMENSION AM(10)
  REAL NY,LW
C
  WRITE(*,*) ' *** COLUNA DE ABSORCAO *** '
c  dados de um coluna p/ NH3 em H2O
c  N NUM DE PRATOS',DK DIAM DA COLUNA,F e VL KMOL/H
  N=14
  DK=.75
  F0=293.04
  VL0=1274.4
  PE=2.
  TE=303.
  DO 90 K=1,N
    P(K)=PE
    T(K)=TE
90  CONTINUE
    NG=3.
    NA=1.
    NL=1.
    NI=1.
    Y0=.03
C  PG É A PROPORÇÃO DE H2 E N2 NA MISTURA GASOSA
  PG(1)=.25
  PG(2)=.75
  XIK=1.
  HEN=.0306
  AM(1)=18.
  AM(2)=17.
  GM(1)=17.
  GM(2)=28.
  GM(3)=2.
  VM=25.8
C  TS=TENSÃO SUPERFICIAL DA ÁGUA À 30 GRAUS
  CENTÍGRADOS

```

```

    TS=.07118
C   SVA=SVB=INCREMENTO DO VOLUME DIFUSIONAL, DADOS
    TIRADOS DO PRAUSNITZ
    SVA=14.9
    SVB=9.778
c   difusividade na fase liquida (agua visc.=1.0)
    DF=(7.4E-8*(2.26*AM(1))**(0.5)*TE)
    DF=DF/(VM**(0.6)*10**(4.))
C   calculo da difusividade na fase gas ( em N2 E H2)
    PMG=(1.-Y0)*(PG(1)*GM(2)+PG(2)*GM(3))
    DDG=TE**(1.75)*(1./GM(1)+1./PMG)**(0.5)
    DGD=PE*(SVA**(1./3.)+SVB**(1./3.))**2.
    DG= 1.0133E-7*(DDG/DGD)
    W=.06
    LW=.53
    AL=.4418
    ARA=.300067
    INTER=1
100 WRITE(*,*) 'INTER=',INTER
    WRITE(*,*) 'ESTIMATIVA, Y (FRACAO MOLAR) NA SAIDA GASOSA'
    YI=2.17*10**(-9.)
    X(1)=0.
    F1=F0*(1-Y0)/(1-YI)
    FI=F1
    XAK=X(1)
C
    DO 200 K=1,N
C
    WRITE(*,*) 'K',K
    XA=XAK
    XI=XIK
    WRITE(*,*) 'X',XA
    WRITE(*,*) 'XI',XI
    F=FI
    VL=VLK
    Y(1)=YI
    FIN=(1-Y(1))*F
    WRITE(*,*) 'F',F
    WRITE(*,*) 'Y',Y(1)
    WRITE(*,*) 'VL',VL
C   CHUTE INICIAL DE XAK
    XAKCH=.001114
    XAKC=XAKCH
C
    CALL PRATO (F,VL,AM,P,T,DF,DG,HF,GKG,GKL,AI,AA,AL,EL,EG,
    +DZ,K,Y,GM,NG,W,ARA,LW,DM,XA,XI,ZWW,TS,PG)
C

```

```

      CONT=0
      XAK=XAKC
C
120  CALL FLUXO (Y,GKL,GKG,NY,HEN,XAK)
C
      CALL RKG (Y,HF,ARA,F,FI,YI,AI,NY)
C  TESTE
      VLK=VL+(FI-F)
      XIK=(XI*VL)/VLK
      XAKC=1.-XIK
      SSQ=((XAK-XAKC)/XAK)**2.
      DELTA=ABS(SSQ)
      IF (DELTA.LE..001) GO TO 200
C
      XXAK=XAK
      XAK=1.01*XAK
      CALL FLUXO (Y,GKL,GKG,NY,HEN,XAK)
      CALL RKG (Y,HF,ARA,F,FI,YI,AI,NY)
      VLK=VL+(FI-F)
      XIK=(XI*VL)/VLK
      XAKC=1.-XIK
      SSQD=((XAK-XAKC)/XAK)**2.
      XAK=XXAK
      DNF=(SSQD-SSQ)/(0.01*XAK)
      XAK=XAK-SSQ/DNF
      XAK=ABS(XAK)
C
      CONT=CONT+1
      IF (CONT.GT.100) STOP
      GO TO 120
C
200  CONTINUE
C
      WRITE(*,*) 'F DE ENTRADA e L DE SAIDA'
      WRITE(*,*) FI,VLK
      WRITE(*,*) 'Y DE ENTRADA'
      WRITE(*,*) YI
      STOP
      END
C  calculo de HF
      SUBROUTINE PRATO
(F,VL,AM,P,T,DF,DG,HF,GKG,GKL,AI,AA,AL,EL,EG,
+DZ,K,Y,GM,NG,W,ARA,LW,DM,XA,XI,ZWW,TS,PG)
C
      DIMENSION AM(10),P(30),T(30)
      DIMENSION GM(10),Y(10),DZZ(10),PG(10)
      REAL LW

```

```

WRITE(*,*)'PRATO'
GMG=0.
Y(2)=(1.-Y(1))*PG(1)
Y(3)=(1.-Y(1))*PG(2)
DO 260 J=1,NG
  GMG=GMG+Y(J)*GM(J)
260 CONTINUE
C  MOL MEDIO DA FASE LIQ g/mol (kg/kmol)
  AMM=XI*AM(1)+XA*AM(2)
  DZZ(1)=1.
C  PPA E A PORCENTAGEM EM PESO DE AMONIA
  PPA=(94.4*XA)/(1.-.055*XA)
  IF (PPA.LT.1.) THEN
    DZZ(2)=1.
  ELSE IF (1..LE.PPA.AND.PPA.LE.3.) THEN
    DZZ(2)=0.99
  ELSE IF (4..LE.PPA.AND.PPA.LE.5.) THEN
    DZZ(2)=0.98
  ELSE IF (6..LE.PPA.AND.PPA.LE.10.) THEN
    DZZ(2)=0.97
  END IF
C  DENSIDADE MOLAR mol/cm3 (kmol/L)
C  dz (kg/L)
  DZ=XI*DZZ(1)+XA*DZZ(2)
  DM=(DZ/AMM)
C  vazao molar em mol/min
  VLC=VL*1000./60.
C  calculado em cm
  HL=W*100.+(9.345*(10.**(-9.))*(VLC/(DM*LW*100.))**(2./3.))
c  cm p/ m
  HL=HL/100.
C  DENSIDADE MOLAR DO GAS
  DMV=P(K)/(0.0830906*T(K))
C  DENSIDADE DO GAS (kg/m3)-ROG
  ROG=DMV*GMG
C  calculo de UF em (m3/s)
  UF=(F/3600.)*(DMV)**(-1.)
C  UF em (m/s)
  UF=UF/ARA
C  USG É A VELOCIDADE SUPERFICIAL DO GÁS EM M3G/M2r.s
  USG=UF
  ZW1=(USG*ROG**(.5))/2.5
  ZW2=(AL/ARA)**(2.)*TS*(DZZ(1)*1000.-ROG)*9.81
  ZWW=ZW1/(ZW2)**(.25)
  A1=(DZZ(1)*1000.-ROG)*9.81
  A2=A1/(6.*TS)
  AA=6.*(A2)**(.5)

```

```

    PASSO=HF
470  CALL RUNKG (PASSO,T0,YP,HF,ARA,FP,FI,YI,AI,NY)
    TB=TB-PASSO
    IF(TB.GE.TF)THEN
    FP=FI
    YP=YI/FI
    GO TO 470
    ELSE IF(TB.LT.TF) THEN
    TB=TB+PASSO
    PASSO=TF+TB
    FP=FI
    YP=YI/FI
    CALL RUNKG (PASSO,T0,YP,HF,ARA,FP,FI,YI,AI,NY)
    ELSE
    END IF
    YI=YI/FI
    RETURN
    END
C   subrotina
    SUBROUTINE RUNKG (PASSO,T0,YP,HF,ARA,FP,FI,YI,AI,NY)
C
    DIMENSION A(10),B(10),C(10),D(10),XK1(10),XK2(10),NY(10)
    DIMENSION XK3(10),XK4(10),G(10),YY(10),FF(10)
    REAL NY,A,B,C
    YY(2)=FP
    DO 500 J=1,1
    YY(J)=YP
500  CONTINUE
    DO 510 J=1,2
    G(J)=YY(J)
510  CONTINUE
    T0=HF
    TT0=T0
    CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
    DO 520 J=1,2
    XK1(J)=PASSO*FF(J)
    YY(J)=G(J)+0.5*XK1(J)
520  CONTINUE
    T0=TT0-0.5*PASSO
    CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
    DO 530 J=1,2
    XK2(J)=PASSO*FF(J)
    A(J)=((SQRT(2.))-1)/2.)*XK1(J)
    B(J)=((2.-SQRT(2.))/2.)*XK2(J)
    YY(J)=G(J)+A(J)+B(J)
530  CONTINUE
    T0=TT0-0.5*PASSO

```

```

      CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
      DO 540 J=1,2
      XK3(J)=PASSO*FF(J)
      C(J)=(-SQRT(2.)/2.)*XK2(J)
      D(J)=((2.+SQRT(2.))/2.)**XK3(J)
      YY(J)=G(J)+C(J)+D(J)
540  CONTINUE
      T0=TT0-PASSO
      CALL FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
      DO 550 J=1,2
      XK4(J)=PASSO*FF(J)
      YY(J)=G(J)+(XK1(J)+XK4(J))/6.+(((2.-SQRT(2.))/2.)
      +*XK2(J)+((2.+SQRT(2.))/2.)**XK3(J))/3.
550  CONTINUE
      FI=YY(2)
      YI=YY(1)
      RETURN
      END
C
      SUBROUTINE FUNC (T0,YY,FF,ARA,AI,NY)
C
      REAL NY
      DIMENSION YY(10),FF(10)
      T0=T0
      FF(1)=-NY*AI*ARA*(1.-YY(1))
      FF(2)=-NY*AI*ARA
      RETURN
      END

```

BIBLIOGRAFIA

ASTARITA, G., *Mass Transfer With Chemical Reaction*, Elsevier, Amsterdam (1967);

CORNELISSEN, A E, Simulation of Absorption of H_2S and CO_2 into aqueous alkanolamines in tray and packed columns, *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, Vol 58, 242 (1980);

DANCKWERTS, Significance of liquid film coefficients in gas absorption", *Ind. Eng. Chem.*, 43, P.V., 1460 (1951);

FROMENT G. F. , DE LEYE, L. e *Comput. Chem. Engng*, 10,505 (1986);

FROMENT, G. F. e BISCHOFF, K.B., *Chemical Reactor Analysis and Design*, 2ª Edição, John Wiley & Sons Inc., 664 (1990);

GLASSCOCK, D.A e ROCHELLE, G.T. , "*Numerical Simulation of Theories for Gas Absorption With Chemical Reaction*", *AIChE Journal*, Vol 35 nº08, 1271 a 1281 (1989);

HATTA, S., *Technol. Rept. Tohoku Univ.*, 10,119 (1932);

HIGBIE, R., *Trans, Am. Inst. Chem. Engrs.*, 31,365 (1935);

HOLLAND, C.D., "*Fundamentals and Modeling of Separation Processes*", Peintice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. (1975);

KENT, R.L. e EISENBERG, B., *Hydrocarbon Process* 55(2), 87 (1976);

KOOIJMAN, H. A., TAYLOR, R. ChemSep - Another Software System for the Simulation of Separation Processes, *CAHE News*(1995);

KOOIJMAN, H. A. , TAYLOR, R. Dynamic Simulation of Distillation and Absorption Operations Using Nonequilibrium Model

KOOIJMAN, H. A., WOODMAN M. R. "*Industrial Applications of a Nonequilibrium Model of Distillation and Absorption Operation*", The institution of Chemical engineers Symposium series n. 128, Distillation and Absorption 1992.(1992);

KRISHNAMURTHY, R. e TAYLOR, R., *Absorber Simulation and Design Using a Nonequilibrium Stage Model*, The Canadian Journal Of Chemical Engineering, Vol.64, Feb. (1985);

LEWIS, G. N. E RANDALL, M., "*Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances* ", 1ª edição, Mc Graw Hill, New York, 543 (1923);

PERRY, R. H., GREEN W. D., MALONEY O. J., Chemical Engineers Handbook, 6th ed., McGraw-Hill, New York (1984);

POWERS, M.F., VICKERY, D.J., AREHOLE A. E TAYLOR R. "*Comput. Chem. Engng.* Vol 12, Nº12, 1229 (1988);

ONDA, K., SADA, E. KOBAYASHI, T. e FUJINE M., Chemical Engng. Sci, 25,1023 (1970);

REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M. E SHERWOOD, T.K., *The Properties of Gases and Liquids*, Mc Graw Hill, New York (1977);

RIDDICK, J.A e BUNGER, W.B., *Organic Solvents*, 3rd, Wiley Interscience, New York (1970);

SEADER, J. D., *The Rate-Based Approach for Modeling Staged Preparations*, Chemical Engineering Progress (1989);

STOCKAR, U. V., BOURNE J. R., COGGAN, *Gás Absorption with Heat Effects.II. Experimental Results*. Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., V.13, nº2, 125 - 131 (1974-a);

STOCKAR, U. V., BOURNE J. R., COGGAN, *Gás Absorption with Heat Effects.I. a New Computational Method.*, Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., V.13, nº2, 115 - 123 (1974-b);

SILVA, A.T., *Estudos de Absorção Gás-Líquido*, Dissertação de Doutoramento em Engenharia Química-Industrial pelo Instituto Superior Técnico, Lisboa (1969);

TAYLOR, R., POWER, M.F., LAO, M. e AREHOLE, A , The development of a nonequilibrium model for computer simulation of multicomponent distillation and absorber operations, I Chem. E. Symp., Ser 104, b321 (1987);

THOMAS , W.J. e FURZER, I.A, *Chem. Engng. Sci.*,17,115 (1962);

TREYBAL, R.E., *Mass-Transfer Operations*, 3ªed., Mc Graw Hill, 784 (1980);

TSENG, Y.M. e THOMPSON, R.A ., *J. chem. Engng. Data* 9 (2), 265 (1964);

WHITMAN, W.G. e LEWIS, W.K., "*Principles of Gas Absorption*", Ind. Chem., 16 (12), 1215 (1924);