



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO PARA UMA CAPTURA
INDUSTRIAL DE CO₂ USANDO K₂CO₃ ATIVADO POR ÁCIDO BÓRICO**

SUÊNIA FERNANDES DE VASCONCELOS

Campina Grande – PB, Março de 2023

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO PARA UMA CAPTURA INDUSTRIAL DE CO₂ USANDO K₂CO₃ ATIVADO POR ÁCIDO BÓRICO

SUÊNIA FERNANDES DE VASCONCELOS

Tese apresentada à Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientadora: Karoline Dantas Brito

Campina Grande – PB, Março de 2023

V331a

Vasconcelos, Suênia Fernandes de.

Avaliação do processo de absorção para uma captura industrial de CO₂ usando K₂CO₃ ativado por ácido bórico / Suênia Fernandes de Vasconcelos. – Campina Grande, 2023.

121 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.

"Orientação: Prof.^a Dr.^a Karoline Dantas Brito".

Referências.

1. Engenharia Química. 2. Captura de Carbono. 3. Rate-based. 4. Modelo de Equilíbrio. 5. Carbonato de Potássio. 6. Aprendizado de Máquina. 7. Rede Neural. 8. Aspen Plus. I. Brito, Karoline Dantas. II. Título.


CDU 66.0(043)

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ABSORÇÃO PARA UMA CAPTURA INDUSTRIAL DE CO₂ USANDO K₂CO₃ ATIVADO POR ÁCIDO BÓRICO


SUÊNIA FERNANDES DE VASCONCELOS

Tese apresentada em 20/03/2023


Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 KAROLINE DANTAS BRITO
Data: 27/03/2023 14:08:47-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Karoline Dantas Brito (Orientadora)

Documento assinado digitalmente
 WAGNER BRANDAO RAMOS
Data: 27/03/2023 14:20:46-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Wagner Brandão Ramos (Examinador)

Documento assinado digitalmente
 ANTONIO CARLOS BRANDAO DE ARAUJO
Data: 27/03/2023 14:37:02-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Antônio Carlos Brandão de Araújo (Examinador)

Documento assinado digitalmente
 SHIRLENE KELLY SANTOS CARMO
Data: 27/03/2023 11:42:16-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Shirlene Kelly Santos Carmo (Examinadora)

Documento assinado digitalmente
 GARDENIA MARINHO CORDEIRO
Data: 28/03/2023 18:17:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Gardênia Marinho Cordeiro (Examinadora)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, que me deu saúde, força e coragem para prosseguir e por estar escrevendo a minha história melhor do que eu imaginei.

Dedico também a minha mãe, Lourdes Fernandes, por todo amor e incentivo. Essa vitória não é só minha, é nossa!

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me proporcionado as graças necessárias, sem as quais eu não teria chegado ao fim dessa caminhada.

A minha mãe Lourdes, pelo amor, esforço, dedicação e compreensão, em todos os momentos da minha vida e por de me fazer acreditar que os nossos esforços desafiam as impossibilidades.

As Religiosas da Instrução Cristã pela formação acadêmica e cristã.

Aos meus irmãos e amigos de caminhada cristã que torceram por mim e me ajudaram com total apoio e palavras de perseverança e fé.

Aos meus amigos do LARCA pelo apoio constante.

A professora Karoline pela paciência na orientação, por acreditar no meu potencial e me proporcionar um crescimento profissional e pessoal.

Ao professor Romildo pelo incentivo que tornou possível a conclusão dessa Tese.

A todos os professores da Unidade Acadêmica de Engenharia Química que contribuíram de forma significativa para a minha formação acadêmica ao longo da graduação.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

É justo que muito custe o que muito vale.

(Santa Teresa d'Ávila)

VASCONCELOS, SUÊNIA FERNANDES DE. **Avaliação do processo de absorção para uma captura industrial de CO₂ usando K₂CO₃ ativado por ácido bórico.** 2023. 121 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2023.

RESUMO

O processo Hot Potassium Carbonate (HPC) visa a remoção do CO₂ presente no gás de síntese. Essa remoção é realizada no processo de absorção por meio da reação do CO₂ com a solução de K₂CO₃, devido à reação ocorrer lentamente, o H₃BO₃ pode ser usado como catalisador. Duas abordagens podem ser usadas para simular este processo: o modelo de equilíbrio e o modelo rate-based. Em geral, o modelo de equilíbrio não prevê corretamente o comportamento do processo de absorção, e o uso do rate-based é mais recomendado. Essa abordagem usa diferentes correlações para calcular importantes parâmetros hidráulicos e de transferência de massa. E para avaliar o desempenho dessas correlações foi desenvolvido um procedimento automático que testa um número elevado de equações, utilizando em conjunto os softwares MATLAB e Aspen Plus. O melhor conjunto de correlações foi encontrado após uma comparação com dados industriais. As correlações propostas por Rocha et. al (1996) para calcular o coeficiente de transferência de massa e a área interfacial e Stichlmair et al. (1989) para calcular o holdup líquido apresentaram erros menores que 10% para todas as condições operacionais avaliadas. Diante do exposto, pode-se afirmar que o modelo rate-based é bem mais complexo e demanda um maior número de parâmetros de ajuste e equações diferenciais. Nesse contexto, uma alternativa para utilizar o modelo de equilíbrio e aumentar sua representatividade é calcular a eficiência de Murphree dos componentes presentes no processo. Uma metodologia baseada em Redes Neurais Artificiais (RNAs) para o cálculo dessas eficiências foi proposta utilizando os dois softwares comerciais supracitados e o efeito da inclusão dos cálculos de eficiência de Murphree no modelo de equilíbrio foi analisado. Os resultados da simulação foram comparados com os dados da planta e previram que os modelos mais simples baseados em equilíbrio para o absorvedor podem levar a um desvio de até 20% na previsão da taxa de captura de CO₂, enquanto o modelo corrigido com a eficiência de Murphree, calculada a partir das redes propostas reduzem este erro para menos de 5% em todas as condições operacionais avaliadas.

Palavras-chave: Captura de Carbono, Rate-based, Modelo de Equilíbrio, Carbonato de Potássio, Aprendizado de Máquina, Rede Neural, Aspen Plus.

VASCONCELOS, SUÊNIA FERNANDES DE. **Avaliação do processo de absorção para uma captura industrial de CO₂ usando K₂CO₃ ativado por ácido bórico.** 2023. 121 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2023.

ABSTRACT

The Hot Potassium Carbonate (HPC) process aims to remove the CO₂ present in the synthesis gas. This removal is carried out in the absorption process through the reaction of CO₂ with the K₂CO₃ solution, due to the reaction occurring slowly, H₃BO₃ can be used as a catalyst. Two approaches can be used to simulate this process: the equilibrium model and the rate-based model. In general, the equilibrium model does not correctly predict the behavior of the absorption process, and the use of rate-based is more recommended. This approach uses different correlations to calculate important hydraulic and mass transfer parameters. And to evaluate the performance of these correlations, an automatic procedure was developed that tests a large number of equations, using the MATLAB and Aspen Plus software together. The best set of correlations was found after a comparison with industrial data. The correlations proposed by Rocha et al. (1996) to calculate the mass transfer coefficient and interfacial area and Stichlmair et al. (1989) to calculate the net holdup presented errors smaller than 10% for all operational conditions evaluated. Given the above, it can be said that the rate-based model is much more complex and requires a greater number of adjustment parameters and differential equations. In this context, an alternative to use the equilibrium model and increase its representativeness is to calculate the Murphree efficiency of the components present in the process. A methodology based on Artificial Neural Networks (ANNs) to calculate these efficiencies was proposed using the two commercial software mentioned above and the effect of including Murphree's efficiency calculations in the equilibrium model was analyzed. The simulation results were compared with the plant data and predicted that the simplest models based on equilibrium for the absorber can lead to a deviation of up to 20% in the prediction of the CO₂ capture rate, while the corrected model with the efficiency of Murphree, calculated from the proposed networks reduce this error to less than 5% in all operational conditions evaluated.

Keywords: Carbon Capture, Rate-Based, Equilibrium model, Potassium Carbonate, Machine Learning, Neural Network, Aspen Plus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Absorção seguida de dessorção para regeneração do solvente.	21
Figura 2: Equilíbrio líquido-vapor entre CO_2 e K_2CO_3 em função do carregamento. (a) Variação com temperatura a 30% em peso de K_2CO_3 , (b) Variação com fração de peso de K_2CO_3 a 70°C	26
Figura 3: Possíveis regimes de fluxo líquido-vapor para um contato com a bandeja. (a) spray; (b) espuma; (c) emulsão; (d) bolha; (e) espuma celular.	27
Figura 4: Três tipos de aberturas de bandeja para passagem de vapor para o líquido: (a) perfuração; (b) tampa da válvula; (c) tampa bolha; (d) bandeja com tampas de válvulas.	28
Figura 5: Detalhes dos componentes internos usados em uma coluna de recheio.	30
Figura 6: Materiais típicos usados em uma coluna empacotada: (a) materiais de empacotamento aleatórios; (b) materiais de embalagem estruturados.	31
Figura 7: Visão geral de uma modelagem no Aspen Plus®.	34
Figura 8: Fluxograma do processo HPC em uma planta de óxido de etileno.	37
Figura 9: Fluxograma de processo implementado em Aspen Plus.	38
Figura 10: Esquema visual da teoria dos dois filmes aplicada nesse trabalho.	50
Figura 11: Comunicação entre softwares Matlab e Aspen Plus implementada para avaliar as correlações estudadas.	63
Figura 12: Erro relativo das variáveis na coluna de absorção.	66
Figura 13: Erro relativo das variáveis da coluna de stripper.	66
Figura 14: Esquema visual do modelo de equilíbrio e do modelo rate-based aplicados à coluna de absorção.	71
Figura 15: Representação e arquitetura das redes neurais artificiais de três camadas.	75
Figura 16: Resultados da validação cruzada usando o k-fold.	77
Figura 17: Comunicação entre os softwares Matlab e Aspen Plus.	78
Figura 18: Desempenho da rede neural do estágio 25 de acordo com o MSE.	80
Figura 19: Captura de CO_2 sob diferentes condições de operação utilizando o modelo de rate-based, o modelo de equilíbrio corrigido e o modelo de equilíbrio sem correção. (a): Mudança na vazão de gás; (b) Mudança na vazão de solvente; (c): Mudança no fluxo de alimentação de CO_2	83
Figura 20: Perfil de temperatura da coluna de absorção.	84
Figura 21: Análise estatística detalhada para a composição de CO_2 na corrente CLEAN GAS.	85
Figura 22: Análise estatística detalhada para a temperatura de topo do absorvedor.	86
Figura 23: Análise estatística detalhada para a temperatura de base do absorvedor.	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Comparação de tipos de bandejas.....	29
Tabela 2: Comparação de tipos de recheios	32
Tabela 3: Especificações da coluna de absorção e do stripper.	39
Tabela 4: Parâmetros binários da Lei de Henry.	44
Tabela 5: Parâmetros cinéticos e constantes de equilíbrio para reações do processo.	46
Tabela 6: Correlações avaliadas para o holdup do líquido do estágio.	55
Tabela 7: Correlações avaliadas para área interfacial.	56
Tabela 8: Correlações avaliadas para coeficientes de transferência de massa.	57
Tabela 9: Correlações usadas para cálculo de propriedades termodinâmicas e de transporte.	57
Tabela 10: Equações utilizadas para o cálculo da densidade.	60
Tabela 11: Informações do Design and Specification.	64
Tabela 12: Combinações de correlações escolhidas para discussão.....	65
Tabela 13: Coeficientes médios de transferência de massa na coluna de absorção.	67
Tabela 14: Área interfacial efetiva média na coluna de absorção.	67
Tabela 15: Holdup de líquido médio por estágio na coluna de absorção.	68
Tabela 16: Resultados para diferentes condições de operação.....	69
Tabela 17: Parâmetros de validação das redes neurais.....	81
Tabela 18: Comparação dos resultados dos modelos.	82

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
INTRODUÇÃO	14
1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO	15
1.2 CONTRIBUIÇÕES E OBJETIVOS	17
1.3 ORGANIZAÇÃO DA TESE	18
CAPÍTULO 2	20
REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 PROCESSOS DE ABSORÇÃO	21
2.2 SELEÇÃO DO SOLVENTE	22
2.2.1 EQUILÍBRIO LÍQUIDO- VAPOR ENTRE O CO₂ E O K₂CO₃	23
2.3 EQUIPAMENTOS PARA SEPARAÇÃO LÍQUIDO-VAPOR	26
2.3.1 COLUNA DE PRATOS	26
2.3.2 COLUNA DE RECHEIO	29
2.4 SOFTWARE ASPEN PLUS	32
2.5 SOFTWARE MATLAB	34
CAPÍTULO 3	36
MODELAGEM MATEMÁTICA	36
3.1 DESCRIÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL	37
3.2 MODELO TERMODINÂMICO	39
3.2.1 MODELO ELECNRTL	39
3.2.2 MODELO REDLICH-KWONG (RK)	43
3.3 LEI DE HENRY	43
3.4 REAÇÕES QUÍMICAS	44
3.5 MODELO DE EQUILÍBRIO	46
3.6 MODELO RATE-BASED	48
3.7 ALGORITMO DE CONVERGÊNCIA: <i>INSIDE-OUT</i>	51
CAPÍTULO 4	52
AVALIAÇÃO DE UM PROCESSO DE ABSORÇÃO INDUSTRIAL PARA CAPTURA DE CARBONO UTILIZANDO K₂CO₃ PROMOVIDO POR ÁCIDO BÓRICO	52
4.1 INTRODUÇÃO	53
4.2 CORRELAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CORRELAÇÕES HIDRÁULICAS	54
4.3 CORRELAÇÕES UTILIZADAS PARA CALCULAR AS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E DE TRANSPORTE	57
4.3.1 MODELO DE CÁLCULO DE QUEDA DE PRESSÃO PARA RECHEIO: ASPEN-WALLIS	57
4.3.2 MODELO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR: CHILTON E COLBURN	58
4.3.3 MODELO DE FLUXO: MISTO	59
4.3.4 DENSIDADE DO LÍQUIDO: MODELO DE RAQUETE	59
4.3.5 VISCOSIDADE LÍQUIDA: DIPPR	61

4.3.6 TENSÃO SUPERFICIAL DO LÍQUIDO: DIPPR	61
4.3.7 DIFUSIVIDADE BINÁRIA: NERNST-HARTLEY	61
4.3.8 CONDUTIVIDADE TÉRMICA: DIPPR	62
4.4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL	62
4.5 SIMULAÇÃO DO PROCESSO	63
4.6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.6.1 CASO BASE	64
4.6.2 OUTRAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	68
4.7 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	69
CAPÍTULO 5	70
<hr/>	
USANDO REDES NEURAIS PARA PREDIZER DESVIOS NO MODELO DE EQUILÍBRIO DE CAPTURA DE CO₂ POR ABSORÇÃO COM CARBONATO DE POTÁSSIO	70
5.1 INTRODUÇÃO	71
5.2 PREVISÃO DAS EFICIÊNCIAS UTILIZANDO REDES NEURAIS	72
5.2.1 GERAÇÃO DO BANCO DE DADOS E PRE-PROCESSAMENTO	74
5.2.2 DEFINIÇÃO DE VARIÁVEIS E ARQUITETURA DAS REDES	74
5.3 METODOLOGIA COMPUTACIONAL	78
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	79
5.4.1 DESEMPENHO DAS REDES NEURAIS	79
5.4.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS MODELOS RATE-BASED E EQUILÍBRIO CORRIGIDO	82
5.4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS DE PLANTA SOB A PERSPECTIVA DE HISTOGRAMAS	85
5.5 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO	87
CAPÍTULO 6	88
<hr/>	
CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
<hr/>	
APÊNDICES	98
<hr/>	
APÊNDICE 1	99
<hr/>	
ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA “JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY”	99
APÊNDICE 2	111
<hr/>	
ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA COMPUTERS AND CHEMICAL ENGINEERING	111

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

A remoção de dióxido de carbono (CO_2) é praticada industrialmente há várias décadas com os mais diversos objetivos, por exemplo: no processamento de gás natural, o CO_2 é removido a fim de aumentar o poder calorífico do gás, impedir a corrosão das tubulações e dos equipamentos do processo e evitar a cristalização do CO_2 durante a etapa de liquefação (EBENEZER; GUDMUNDSSON, 2005); no processo de produção de amônia (NH_3), o CO_2 precisa ser removido do gás de síntese pois se deposita na superfície do catalisador utilizado, evitando a deposição do nitrogênio (N_2) e diminuindo, assim, a produção de NH_3 no reator (KAZAK; YARMOSHIK; LI, 2018); no processo de produção do óxido de etileno ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), o CO_2 é produzido como subproduto da reação de etileno (C_2H_4) e oxigênio (O_2) e precisa ser removido do gás de reciclo do processo a fim de melhorar a qualidade dos produtos e evitar problemas de processamento (AHMADI; GOMES; NGIAN, 2008). A captura de CO_2 também pode ser desenvolvida no tratamento dos gases de combustão produzidos na queima de combustíveis fósseis a fim de diminuir as emissões para a atmosfera. Estes gases podem ser oriundos de diversos processos, tais como indústrias siderúrgicas, metalúrgicas e energéticas (CHOI et al., 2019; DUTTA; NORD; BOLLAND, 2017).

Existem várias tecnologias desenvolvidas para a captura de CO_2 , por exemplo adsorção física (BEN-MANSOUR et al., 2016), separação por membranas (MERKEL et al., 2010), absorção física e química (SREEDHAR et al., 2017). Dentre estas tecnologias, a mais amadurecida para capturar o CO_2 em baixa concentração é a absorção química, devido à alta reatividade entre os gases que contém CO_2 e as soluções absorventes.

Diferentes solventes podem ser utilizados no processo de captura de CO_2 com absorção química. Processos que utilizam NH_3 como solvente são reportados na literatura (LIU et al., 2015; QI et al., 2013) e já possuem plantas em escala industrial. As principais vantagens para o uso da NH_3 são: o baixo consumo energético na etapa de regeneração da solução e a alta disponibilidade em plantas siderúrgicas (LIU et al., 2015). Outros processos utilizam soluções de aminas como solvente, as quais podem ser formadas a partir de um só componente (MACINNES; AYASH; DOWSON, 2017; ZAHID et al., 2017) ou a partir de um blend de aminas (HEMMATI et al., 2019a). Atualmente, a monoetanolamina ($\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}$) (MEA) é considerada o principal solvente para processos de captura de CO_2 devido sua alta taxa de absorção e seu baixo custo, porém possui como desvantagem a significativa degradação durante o processo, o que exige uma alta vazão de make-up (XUE et al., 2017).

Outro solvente muito utilizado industrialmente é o carbonato de potássio (K_2CO_3). Esse solvente é estudado desde a década de 1950, após o desenvolvimento do processo *Hot*

Potassium Carbonate (HPC) proposto por Benson e Field. O K_2CO_3 possui algumas vantagens em relação às aminas e à amônia, ele é menos volátil, menos corrosivo, não é tóxico e possui uma menor degradação oxidativa (WU et al., 2018). O uso de soluções de K_2CO_3 exibe como principal desvantagem uma cinética de reação mais lenta; todavia, o uso de aditivos pode aumentar significativamente a velocidade de reação (HU et al., 2016b).

Esses aditivos podem ser orgânicos ou inorgânicos. Alguns aditivos orgânicos apresentam aumentos significativos na taxa de reação, mas seu uso é limitado devido à considerável degradação destes componentes quando expostos a gases com maiores composições de oxigênio (AHMADI; GOMES; NGIAN, 2008). Dentre os aditivos inorgânicos, o ácido bórico (H_3BO_3) tem demonstrado excelentes resultados, tanto em escala piloto, como em escala industrial (SMITH; NICHOLAS; STEVENS, 2016).

Ahmadi et.al., (2008), Guo et al., (2011) e Smith et al., (2012) investigaram a cinética da reação e o mecanismo de hidratação do CO_2 catalisado por soluções que contém boro, explorando o potencial impacto desse composto nos processos de captura de carbono e nos sistemas ambientais. Os autores afirmaram que o borato de potássio pode melhorar em até 40% a eficiência de remoção de CO_2 quando comparado com a solução tampão de carbonato normalmente usada sem o aditivo.

Nesse contexto, a simulação de processos tem se mostrado uma ferramenta essencial para o desenvolvimento e avaliação de tecnologias para a captura de CO_2 . Com a crescente competitividade estabelecida entre as indústrias concorrentes no mercado, as oportunidades de melhorias de produtividade e competitividade vêm sendo desafiadas diariamente. O mercado consumidor exige cada vez mais flexibilidade por parte das unidades operacionais de forma a produzir mais, em menos tempo, com menos gastos e sempre atento ao consumo responsável e ecoeficiente de operações e produtos. Estes fatores fizeram com que a indústria quebrasse certos paradigmas operacionais. Como consequência, a indústria de processamento passou a se interessar em operar as plantas de forma otimizada através de computadores. Sendo assim, os simuladores de processo (Aspen Plus, Hysys, Matlab, VMGSim, gPROMS, etc.) passaram a desempenhar um papel crítico na modelagem e otimização de processos, possibilitando a criação de um ambiente virtual para testes bastante atrativo economicamente e ao mesmo tempo mais seguro, devido a seus bancos de dados termodinâmicos abrangentes, flexibilidade em combinações de operações unitárias e métodos computacionais extensivos.

Porém, projetar e simular modelos com boas capacidades preditivas ainda é um desafio principalmente quando o estudo é aplicado à absorção química de escala industrial. A modelagem do processo requer o conhecimento detalhado do sistema de absorção, incluindo os

fenômenos de transferência de massa e as reações químicas. O sistema pode ser modelado de duas formas: utilizando o modelo de equilíbrio ou o modelo rate-based. Em geral, o modelo de equilíbrio não prediz o comportamento do processo de absorção corretamente, sendo mais recomendado utilizar o modelo rate-based (HEMMATI et al., 2019c; LAWAL et al., 2009; LIU et al., 2015).

Por estar fundamentado nas equações de Maxwell-Stefan e na Teoria dos Dois Filmes, a representatividade do modelo rate-based depende em grande parte da escolha das correlações de transferência de massa, as quais são responsáveis por calcular parâmetros importantes como: coeficiente de transferência de massa, área interfacial e holdup de líquido (HEMMATI et al., 2019b). Sendo assim, implementar o rate-based é complexo, pois além de demandar uma maior quantidade de informações da planta, o modelo também possui uma maior quantidade de parâmetros de ajuste e de equações diferenciais, o que aumenta a possibilidade de fontes de erros e exige um elevado esforço computacional (PENG; EDGAR; ELDRIDGE, 2003).

No entanto, existe uma alternativa para utilizar o modelo de equilíbrio aumentando a sua representatividade: a literatura sugere calcular as eficiências de Murphree dos componentes presentes no processo (DUTTA; NORD; BOLLAND, 2017; MORES; SCENNA; MUSSATI, 2012; ZHANG; TURTON; BHATTACHARYYA, 2016). Esta abordagem permite encontrar uma solução que seja um compromisso adequado entre precisão e tempo computacional, mas é importante mencionar que ainda existe uma escassez de estudos que avaliem metodologias adequadas para calcular essas eficiências.

1.2 Contribuições e Objetivos

Na simulação do processo HPC, devido à grande complexidade do sistema e da escassez de dados industriais para fins de validação, existem lacunas na literatura tanto na modelagem utilizando o rate-based, como na modelagem utilizando o modelo de equilíbrio.

Neste sentido, este estudo visou a simulação do processo HPC, contribuindo para a literatura disponível relativa à absorção de CO₂ como pioneiro nos estudos das correlações utilizadas no modelo rate-based para o cálculo dos principais parâmetros envolvidos na transferência de massa e no desenvolvimento de uma metodologia eficaz para o cálculo das eficiências de Murphree dos componentes envolvidos no processo que torne o modelo de equilíbrio representativo. A tese responde a duas perguntas chaves:

1. Quais as melhores correlações para calcular os coeficientes de transferência de massa, a área interfacial e o holdup de líquido?

2. É possível desenvolver uma metodologia baseada em Redes Neurais (RNA) para calcular as eficiências dos principais componentes do processo afim de melhorar a precisão do modelo de equilíbrio?

Para tal, são considerados vários aspectos que representam os objetivos específicos do trabalho:

- Desenvolver um modelo para o processo de absorção de CO_2 usando a solução de K_2CO_3 aditivada com H_3BO_3 na plataforma Aspen Plus®, utilizando o modelo rate-based e o modelo de equilíbrio a fim de avaliar as principais variáveis do processo;
- Validar os modelos com dados de planta;
- Analisar e comparar as principais equações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa, área interfacial e holdups de líquido no absorvedor e no stripper;
- Desenvolver uma metodologia baseada em redes neurais para calcular as eficiências de Murphree dos componentes envolvidos no processo, visando a utilização do modelo de equilíbrio;
- Criar um banco de dados robusto utilizando o modelo rate-based para treinar as redes;
- Analisar e pré-processar os dados obtidos pelo modelo fenomenológico;
- Definir as variáveis e a arquitetura das redes neurais artificiais;
- Realizar o processo de treinamento e validação das redes neurais artificiais no MATLAB®;
- Desenvolver a comunicação entre o MATLAB® e o Aspen Plus® para inserir no modelo de equilíbrio as saídas das redes neurais com os resultados dos cálculos das eficiências de Murphree dos componentes do processo;
- Testar os resultados obtidos e comparar o modelo rate-based, o modelo de equilíbrio sem correção e o modelo de equilíbrio corrigido pelas redes neurais.

1.3 Organização da Tese

No Capítulo 2, uma revisão bibliográfica sobre os principais aspectos abordados neste trabalho de tese é realizada, o que inclui o processo de absorção e seleção de solventes, o estudo do Equilíbrio-Líquido-Vapor (EVL) entre CO_2 e o K_2CO_3 e informações sobre os equipamentos utilizados na indústria para realizar esse tipo de separação.

No Capítulo 3 é apresentada e descrita a modelagem matemática, incluindo o modelo termodinâmico utilizado e a descrição do processo industrial em questão: um estudo de caso de uma unidade industrial de óxido de etileno. Nesse capítulo, as reações químicas são descritas e os modelos de equilíbrio e rate-based são detalhados.

No Capítulo 4 são apresentadas as correlações que podem ser utilizadas no modelo rate-based para calcular os coeficientes de transferência de massa, área interfacial e holdups de líquido no absorvedor e no *stripper*. Além disso, esse capítulo também apresenta a validação do modelo.

O Capítulo 5 apresenta a metodologia de construção das redes neurais artificiais e os principais resultados obtidos a partir do uso do procedimento desenvolvido. Os resultados comparam os modelos de rate-based, equilíbrio sem correção e equilíbrio corrigido.

Por fim, o Capítulo 6 apresenta as principais conclusões desse estudo e as sugestões para os trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão de Literatura

2.1 Processos de absorção

Os processos de separação são um dos processos fundamentais da indústria química. Alguns processos que estão em uso atualmente são tecnologias conhecidas há muito tempo, elas estão apenas se modernizando como resultado de desenvolvimentos associados a métodos de controle de processo. As operações da unidade de separação estão no centro do processo e da engenharia química (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). O conhecimento e o domínio dessas operações unitárias sempre foram essenciais para evitar perda de produto ou desperdício de energia, mantendo assim a economia do processo e contribuindo com o meio ambiente.

A absorção é uma tecnologia usada para separar misturas de gases; remover impurezas, contaminantes, poluentes ou venenos catalíticos de um gás; e recuperar produtos químicos valiosos. Assim, as espécies de interesse na mistura gasosa podem ser todos os componentes, apenas o(s) componente(s) não transferido(s) ou apenas o(s) componente(s) transferido(s). As espécies transferidas para o absorvente líquido são chamadas de solutos ou absorvato (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). No *stripping* (dessorção), uma mistura líquida entra em contato com um gás para remover seletivamente os componentes por transferência de massa do líquido para a fase gasosa. Os strippers são frequentemente acoplados a absorvedores para permitir a regeneração e a reciclagem do absorvente (Figura 1).

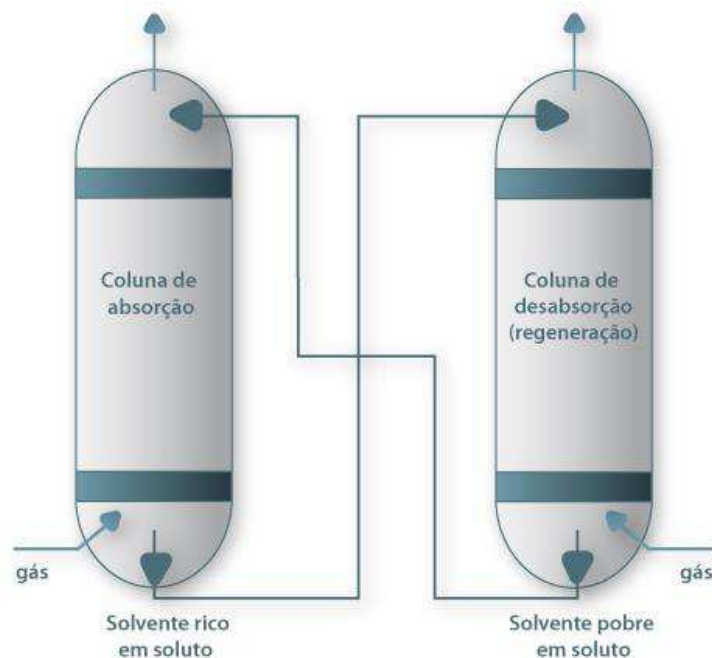


Figura 1: Absorção seguida de dessorção para regeneração do solvente.

Fonte: ABEL FERREIRA et al., (2007)

2.2 Seleção do solvente

O processo de absorção/dessorção é um processo de transferência de massa que utiliza as diferenças de solubilidade gás/líquido dos vários componentes da mistura a ser processada. Portanto, um dos pontos críticos para uma separação eficiente é a escolha do solvente (no caso da absorção) ou do gás de transporte (no caso da dessorção) a ser utilizado. A solubilidade do soluto no solvente deve ser alta para obter uma maior taxa de absorção e o uso de uma menor quantidade de líquido. Outro fator importante é a natureza química do soluto e do solvente, que devem ser semelhantes para aumentar a solubilidade (CUSSLER, 2009).

O solvente pode ser um líquido não reativo e a solubilização do soluto é apenas um processo físico (forças de interação de Van der Waals), ou pode ser um líquido que causa uma reação rápida com o soluto que aumenta a taxa de absorção e a quantidade para ser absorvido. Este último tipo de solvente é geralmente utilizado quando o soluto está em baixas concentrações por ser um processo mais seletivo (maior solubilidade do soluto), mas a reação deve ser reversível para que o soluto seja retirado na segunda coluna e não sejam produzidas grandes quantidades de resíduos. Um solvente reativo também é usado quando a conversão de um composto perigoso em um composto menos prejudicial é desejada. Além disso, o solvente deve ter baixa pressão de vapor (baixa volatilidade), baixa viscosidade, deve ser barato e acessível, não tóxico, não inflamável, estável quimicamente e não corrosivo (FOUST et al., 1980).

A capacidade que um solvente tem de absorver um soluto gasoso “A” é função da sua pressão parcial $C_A = f(P_A)$, onde C_A é a concentração na fase líquida. Por isso, a absorção física é mais indicada para misturas mais concentradas ($> P_A$). Esta relação funcional depende da temperatura e do tipo de solvente. Em geral, a solubilidade do gás diminui com a temperatura. Solventes como etilenoglicol ou carbonato de propileno podem ser usados para remover H_2S e CO_2 de correntes de gás mais concentradas (~10 a ~50%) e soluções aquosas são usadas para suas concentrações mais baixas (~1 a ~10%, especialmente em gases de combustão) como por exemplo as alcanolaminas (monoetanolamina - MEA, dietanolamina - DEA ou trietanolamina - TEA) que reagem reversivelmente com esses compostos. A regeneração pode ser feita reduzindo a pressão no primeiro caso ou aumentando a temperatura (para que o soluto evapore) no segundo caso (CUSSLER, 2009). Nos últimos anos também veem sendo estudados os solventes inorgânicos em soluções aquosas, como é o caso do K_2CO_3 que possui diversas vantagens em relação às aminas e à amônia, como ser menos volátil, menos corrosivo, não ser tóxico e possuir uma menor degradação oxidativa (WU et al., 2018).

Este último é o solvente estudado nesse trabalho, portanto, é importante entender o Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) entre CO_2 e a solução de K_2CO_3 , visto que é isso que determina a força motriz para absorção e regeneração do CO_2 .

2.2.1 Equilíbrio Líquido- Vapor entre o CO_2 e o K_2CO_3

Quando uma mistura gasosa entra em contato com um líquido no qual um dos componentes é solúvel, a composição do soluto no líquido evoluirá até atingir o valor de equilíbrio dinâmico (ou seja, quando o mesmo número de moléculas de soluto tiver passado da fase gasosa para a fase líquida e vice-versa). Nesse caso, é possível afirmar que se atingiu o valor da solubilidade do soluto no líquido para as condições de operação em questão.

A solubilidade do gás no líquido é uma função da natureza de ambos os componentes, da temperatura, da pressão parcial do gás na fase gasosa e da composição do líquido. A cinética de absorção do CO_2 na solução de K_2CO_3 é de pseudo-primeira ordem e é dada pela Eq. [2.1] (SMITH; NICHOLAS; STEVENS, 2016):

$$N_{\text{CO}_2} = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{H}{\sqrt{k_l^{\text{O}_2} + D_{\text{CO}_2} k_{\text{obs}}}}} (P_{\text{CO}_2} - P_{\text{CO}_2}^*) \quad (2.1)$$

onde, N_{CO_2} é o fluxo de CO_2 transferido da fase gasosa para a fase líquida, P_{CO_2} é a pressão parcial de CO_2 na fase gasosa, $P_{\text{CO}_2}^*$ é a pressão parcial de equilíbrio do CO_2 , k_g é o coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, $k_l^{\text{O}_2}$ é o coeficiente de transferência de massa da fase líquida, D_{CO_2} é o coeficiente de difusividade do CO_2 em sistemas carbonáticos e k_{obs} é o coeficiente de reação de pseudo-primeira ordem (em relação ao CO_2).

Em sistemas onde não são utilizados os promotores, k_{obs} é dada por:

$$k_{\text{obs}} = k_w + k_{\text{OH}}[\text{OH}] \quad (2.2)$$

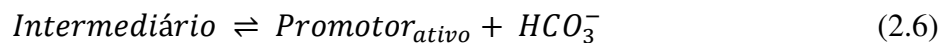
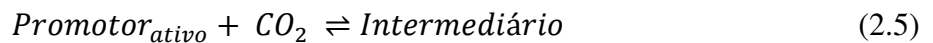
k_w é a constante de velocidade de reação entre o CO_2 e a água, e k_{OH} é a constante de reação de segunda ordem entre CO_2 e os íons hidróxido.

Uma expressão para k_{OH} em função da temperatura, proposta pela primeira vez por Pinsent et al. (1956) e posteriormente modificado por Astarita et. al. (1983) para levar em conta os efeitos da força iônica, é dada por:

$$\log(k_{OH}) = 13,634 - \frac{2895}{T} + 0,08I \quad (2.3)$$

em que T é a temperatura (em Kelvin) e I é a força iônica da solução.

Devido à lenta taxa de reação das equações em sistemas de carbonato de potássio, é necessário introduzir um componente secundário, muitas vezes chamado de promotor, que aumenta a taxa de absorção de CO_2 ao fornecer uma via de reação alternativa. Os promotores são frequentemente classificados em duas grandes categorias, oxianions inorgânicos e compostos orgânicos baseados em aminas. Embora o mecanismo de reação específico varie entre os dois grupos (e, de fato, entre diferentes membros de cada grupo), um mecanismo de reação global generalizado pode ser descrito (ASTARITA; SAVAGE; LONGO, 1981):



Primeiro, dependendo das condições da reação (normalmente pH), o promotor pode existir em um estado ativo ou inativo. O promotor ativo reage com o CO_2 para formar um composto intermediário, que é então hidrolisado, regenerando o promotor e convertendo o CO_2 em bicarbonato (HCO_3^-). Quando um promotor é adicionado a uma solução de K_2CO_3 , a cinética pode ser expressa pela inclusão de um termo adicional em k_{obs} representando a reação entre o CO_2 e o promotor. k_{obs} então se torna k'_{obs} e é definida como:

$$k'_{obs} = k_w + k_{OH}[OH] + k_p [Promotor_{ativo}]^n \quad (2.7)$$

em que k_p é a constante de velocidade da reação entre o CO_2 e o promotor e n é a ordem aparente da reação entre o CO_2 e o promotor. Além disso, se houver múltiplos promotores no sistema, outros termos da mesma forma podem ser adicionados a k'_{obs} para cada espécie ativa.

Como k_p é uma constante de velocidade de reação, sua dependência com a temperatura pode ser expressa como uma função de *Arrhenius* (Eq. [2.8]), onde A é um fator pre-exponencial de Arrhenius e E_A é a energia de ativação da reação entre o CO_2 e o promotor. Da Eq. [2.8] pode ser visto que à medida que a temperatura aumenta, a constante de velocidade da reação aumentará significativamente e, portanto, cineticamente falando, é favorável operar o absorvedor em temperaturas mais altas.

$$k_p = Ae^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.8)$$

Observando a Eq. [2.1], é possível perceber que se a pressão parcial de CO_2 na corrente de gás for maior que a pressão parcial de equilíbrio da solução, então o CO_2 será absorvido. Por outro lado, se a pressão parcial de CO_2 de equilíbrio for maior que a pressão parcial de CO_2 na corrente de gás, então o CO_2 será desorvido

Segundo Smith et. al. (2016) vários estudos investigaram a influência da temperatura, da carga de CO_2 e da fração de carbonato de potássio na pressão parcial de equilíbrio de CO_2 . O autor destaca dois: um estudo que investigou o ELV de 20 a 30% em peso de K_2CO_3 em um sistema com temperatura entre 40 e 80 °C, e outro que investigou o ELV de 20 a 40% em peso de K_2CO_3 entre 70 e 130 °C. Um resumo dos seus resultados é apresentado na Figura 2.

A Figura 2a mostra a influência da temperatura na pressão parcial de equilíbrio do CO_2 em função do carregamento. O carregamento é definido como a conversão percentual de K_2CO_3 para KHCO_3 . Como esperado, à medida que a temperatura aumenta, a pressão parcial de equilíbrio do CO_2 aumenta. Além disso, à medida que a carga aumenta, a pressão parcial de equilíbrio aumenta exponencialmente, o que também é esperado, pois o aumento da concentração de bicarbonato resulta em um aumento do CO_2 dissolvido.

A Figura 2b, por sua vez, mostra que as concentrações absolutas de carbonato/bicarbonato têm pouco ou nenhum impacto no ELV do sistema de carbonato, pois diferentes frações em peso de K_2CO_3 têm a mesma pressão parcial de equilíbrio em uma determinada carga e temperatura. Sendo assim, esses estudos indicam que a carga de CO_2 e a temperatura são os fatores importantes que determinam a força motriz para absorção e desorção de CO_2 , e que é possível aumentar a fração de carbonato no sistema sem afetar o ELV. Também mostra que os dados de ELV para uma concentração de carbonato podem ser usados satisfatoriamente para representar uma faixa de concentrações de K_2CO_3 .

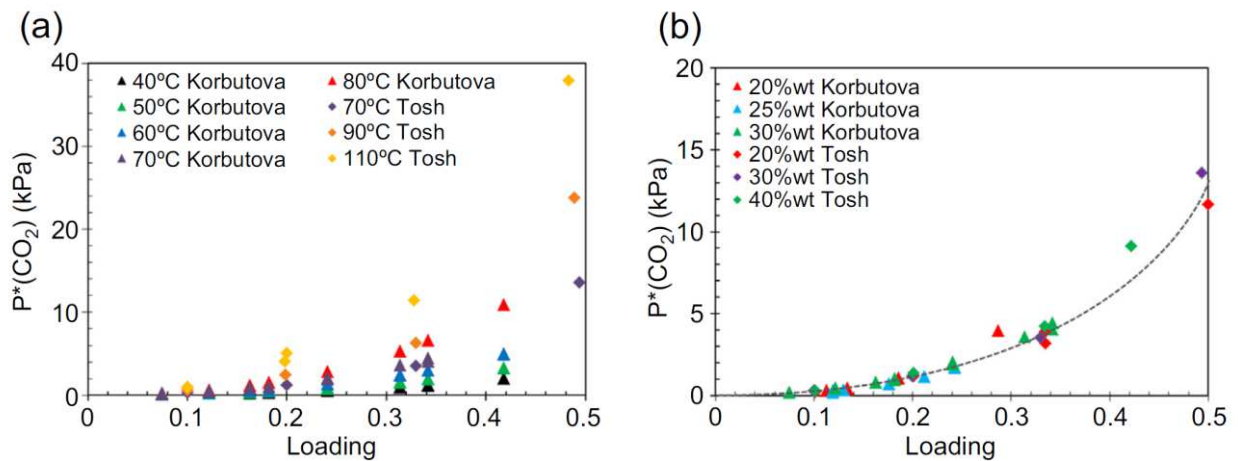


Figura 2: Equilíbrio líquido-vapor entre CO₂ e K₂CO₃ em função do carregamento. (a) Variação com temperatura a 30% em peso de K₂CO₃, (b) Variação com fração de peso de K₂CO₃ a 70°C.

Fonte: Smith et. al. (2016).

2.3 Equipamentos para separação Líquido-Vapor

Os métodos para projetar e analisar os sistemas de absorção dependem do tipo de equipamento usado para contato com as fases de vapor e líquido. Quando vários estágios são necessários, o contato de fase é mais comumente realizado em colunas verticais cilíndricas contendo pratos ou recheios descritas a seguir.

2.3.1 Coluna de Pratos

Uma coluna de prato é um vaso de pressão cilíndrico vertical no qual o vapor e o líquido, fluindo em contracorrente, entram em contato com os pratos que fornecem contato íntimo do líquido com o vapor para promover a rápida transferência de massa. O líquido flui através de cada bandeja/prato em direção ao *downcomer*, que leva o líquido por gravidade para a bandeja abaixo. O gás flui para cima através das aberturas em cada bandeja, borbulhando através do líquido presente na bandeja (FOUST et al., 1980). Quando as aberturas são buracos, pode ocorrer qualquer um dos cinco regimes de escoamento bifásico mostrados na Figura 3.

O regime mais comum e favorecido é o regime de espuma, no qual a fase líquida é contínua e o gás passa na forma de jatos ou uma série de bolhas. O regime spray, no qual a fase gasosa é contínua, ocorre para baixas alturas de açude (baixas profundidades de líquido) em altas taxas de gás. Para baixas taxas de gás, pode ocorrer o regime de bolhas, no qual o líquido é bastante quiescente e as bolhas sobem em enxames. Em altas taxas de líquido, pequenas bolhas de gás podem ser emulsificadas indesejavelmente. Se a coalescência das bolhas for impedida, forma-se uma espuma indesejável. Idealmente, o líquido não carrega bolhas de vapor

(oclusão) para a bandeja abaixo, o vapor não carrega gotículas de líquido (arrastamento) para a bandeja superior e não há vazamento de líquido pelos orifícios da bandeja. Com um bom contato, o equilíbrio entre as fases de vapor e líquido é aproximado em cada bandeja, a menos que o líquido seja muito viscoso(KISTER, 1992).

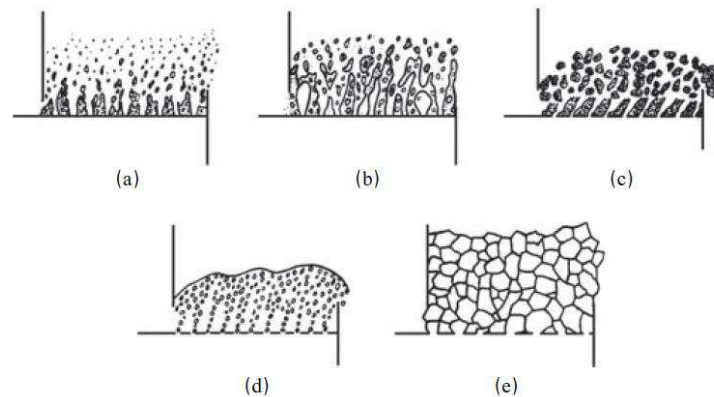


Figura 3: Possíveis regimes de fluxo líquido-vapor para um contato com a bandeja. (a) spray; (b) espuma; (c) emulsão; (d) bolha; (e) espuma celular.

Fonte: (Seader; Henley e Roper (2011).

A Figura 4 mostra as aberturas de bandeja para passagem de vapor: (a) perfurações, (b) válvulas e (c) tampas de bolha. O mais simples são as perfurações, geralmente de 18 a 12 polegadas de diâmetro, usadas em bandejas de peneira (perfuradas). Uma bandeja de válvula tem aberturas geralmente de 1 a 2 polegadas de diâmetro (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). Cada orifício é equipado com uma válvula que consiste em uma tampa que se sobrepõe ao orifício, com pernas para limitar a elevação vertical, mantendo a tampa da válvula na orientação horizontal. Sem fluxo de vapor, cada válvula cobre um orifício. À medida que a taxa de vapor aumenta, a válvula sobe, proporcionando uma abertura maior para o vapor fluir e criar uma espuma (KISTER, 1992).

Uma bandeja de tampa de bolha consiste em uma tampa de 3 a 6 polegadas de diâmetro, montada acima de um riser concêntrico de 2 a 3 polegadas de diâmetro (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). A tampa tem ranhuras retangulares ou triangulares cortadas em seu lado. O vapor flui pela abertura da bandeja para o riser, gira e sai pelas fendas e entra no líquido, formando uma espuma.

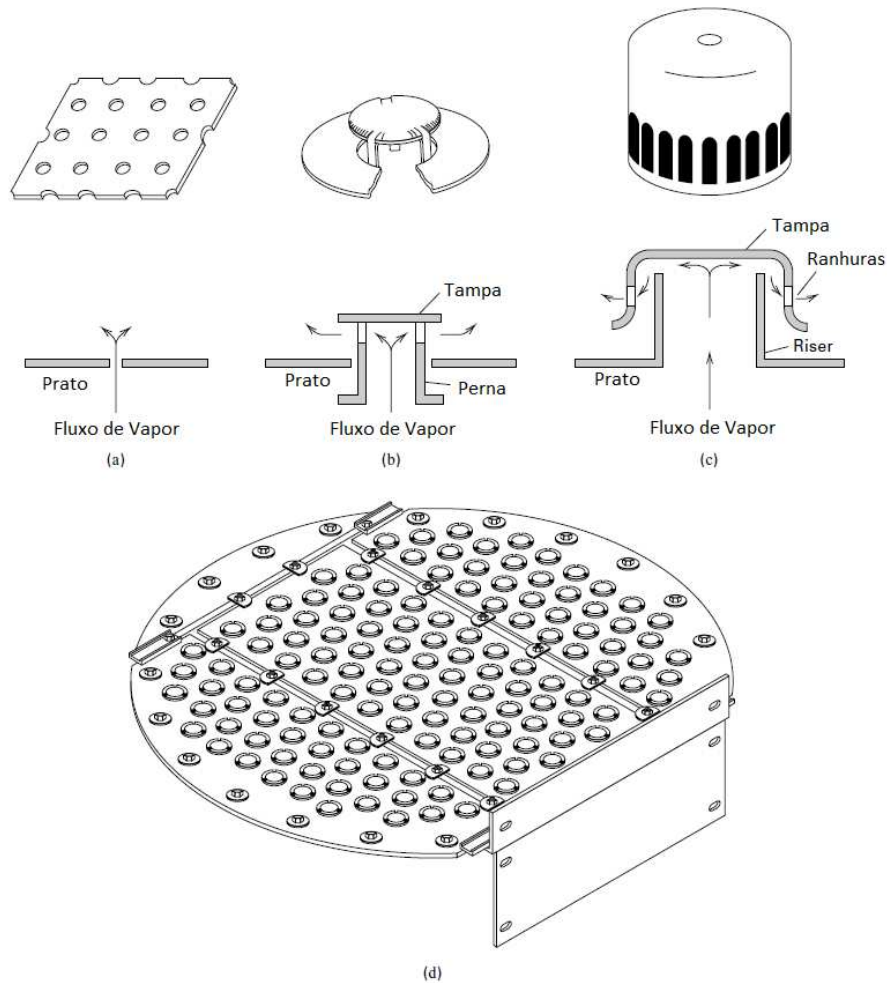


Figura 4: Três tipos de aberturas de bandeja para passagem de vapor para o líquido: (a) perfuração; (b) tampa da válvula; (c) tampa bolha; (d) bandeja com tampas de válvulas.

Fonte: (Seader; Henley e Roper (2011)).

Na Tabela 1, os tipos de bandejas são comparados com base no custo, queda de pressão, eficiência de transferência de massa, capacidade de vapor e flexibilidade de abertura (relação entre capacidade máxima e mínima de fluxo de vapor). Na velocidade limite do vapor de inundação, o arrastamento de gotículas de líquido torna-se excessivo, fazendo com que o fluxo de líquido exceda a capacidade do *downcomer*, empurrando o líquido para cima na coluna. Em uma taxa de vapor muito baixa, o líquido que escorre pelas aberturas da bandeja ou a pulsação do vapor torna-se excessivo (FOUST et al., 1980). Devido ao seu baixo custo, as bandejas com peneira são preferidas, a menos que seja necessária flexibilidade no rendimento, caso em que as bandejas com válvula são as melhores. Bandejas com tampa de bolhas, predominantes em instalações anteriores a 1950, raramente são especificadas, mas podem ser preferidas quando o acúmulo de líquido deve ser controlado para fornecer tempo de residência para uma reação química ou quando o vazamento deve ser evitado (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

Tabela 1: Comparação de tipos de bandejas.

	Prato perfurado	Prato valvulado	Prato tampa-bolha
Custo relativo	1,0	1,2	2,0
Queda de pressão	Mais baixa	Intermediária	Mais alta
Eficiência	Mais baixa	Mais alta	Mais alta
Capacidade de vapor	Mais alta	Mais alta	Mais baixa
Taxa de abertura	2	4	5

Fonte: (Seader; Henley e Roper (2011).

2.3.2 Coluna de recheio

Uma coluna de recheio, mostrada na Figura 5, é um recipiente contendo uma ou mais seções de enchimento sobre cuja superfície o líquido flui para baixo como um filme ou como gotas entre os elementos de enchimento. O vapor flui para cima através do recheio molhado, entrando em contato com o líquido. As seções empacotadas estão contidas entre uma placa de suporte de injeção de gás, que segura a gaxeta, e uma placa superior de retenção, que impede o movimento da gaxeta. Um distribuidor de líquido, colocado acima da placa de retenção, garante a distribuição uniforme do líquido sobre a área da seção transversal da coluna à medida que ele entra na seção empacotada (FOUST et al., 1980).

Se a altura do empacotamento for maior que cerca de 6 metros, pode ocorrer canalização de líquido, fazendo com que o líquido escorra perto da parede e o gás flua para cima no centro da coluna, reduzindo assim bastante a extensão do contato líquido-vapor. Nesse caso, é necessário instalar redistribuidores de líquidos (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011). Materiais de recheio comercial incluem recheios aleatórios (randômicos), alguns dos quais são mostradas na Figura 6a, e recheios estruturados (arranjadas, ordenadas ou empilhadas), alguns mostradas na Figura 6b.

Entre os recheios aleatórios estão os antigos (1895-1950) anéis Raschig de cerâmica e selas de Berl. Eles foram amplamente substituídos por anéis Pall® de metal e plástico, anéis Bialecki® de metal e selas de cerâmica Intalox®, que fornecem mais área de superfície para transferência de massa, maior capacidade de fluxo e menor queda de pressão. Mais recentemente, foram desenvolvidos enchimentos de fluxo contínuo de um projeto de treliça. Estes incluem metal Intalox IMTP®; Metal, plástico e cerâmica Cascade Mini-Rings®; Levapak® metálico; anéis Hiflow® de metal, plástico e cerâmica; Tri-packs® de metal; e anéis plásticos Nor-Pac®, que exibem menor queda de pressão e maiores taxas de transferência de massa. Assim, eles são chamados de embalagens aleatórias de “alta eficiência”. A maioria está disponível em diâmetros nominais, variando de 1 a 3,5 polegadas.(SEADER; HENLEY; ROPER, 2011; THAKORE; BHATT, 2015)

Uma "quarta geração" de recheios aleatórios, incluindo anéis VSP®, Fleximax® e super-anéis Raschig, apresentam uma geometria ondulada aberta que promove umectação uniforme com promoção de turbulência recorrente. O resultado é uma baixa queda de pressão e uma eficiência de transferência de massa que não diminui com o aumento do diâmetro da coluna e permite uma maior profundidade de empacotamento antes que um redistribuidor de líquido seja necessário (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011; THAKORE; BHATT, 2015).

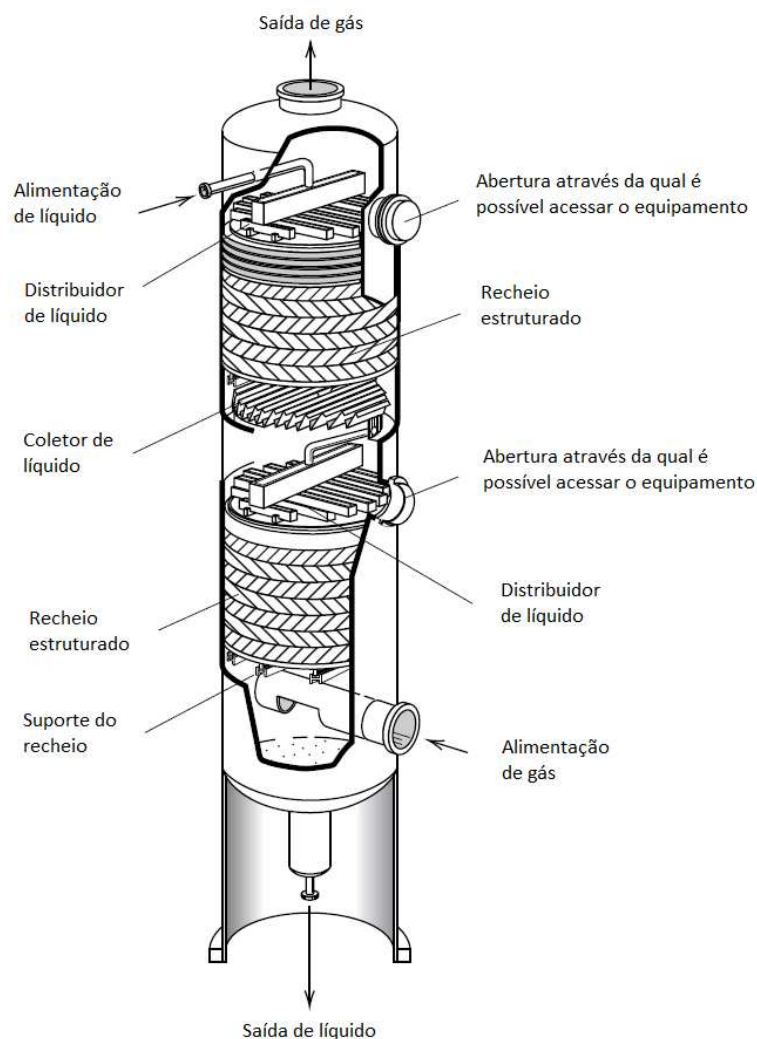


Figura 5: Detalhes dos componentes internos usados em uma coluna de recheio.

Fonte: (Seader; Henley e Roper (2011)).

À medida que o tamanho do recheio aumenta, a eficiência da transferência de massa e a queda de pressão diminuem. Portanto, existe um tamanho de recheio ideal. No entanto, para minimizar a canalização do líquido, o tamanho nominal do recheio deve ser inferior a um oitavo do diâmetro da coluna (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

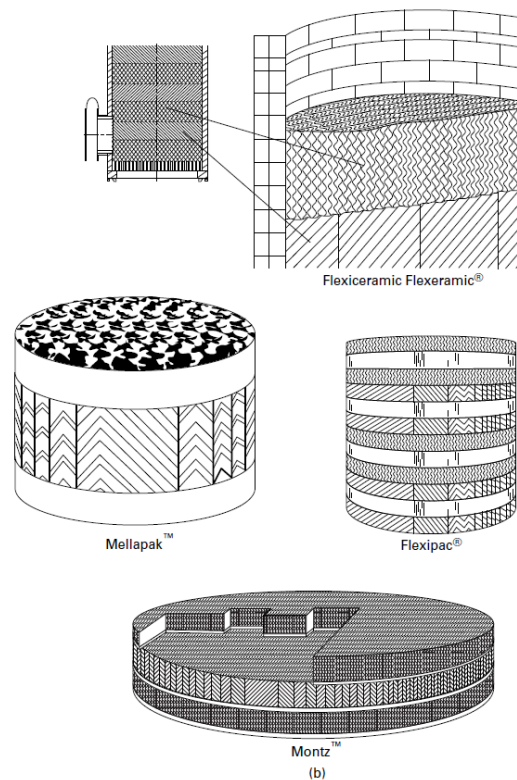


Figura 6: Materiais típicos usados em uma coluna empacotada: (a) materiais de empacotamento aleatórios; (b) materiais de embalagem estruturados.

Fonte: Seader; Henley e Roper (2011); Thakore e Bhatt (2015)

Recheios metálicas são geralmente preferidas por causa de sua resistência superior e boa molhabilidade, mas seus custos são altos. Recheios cerâmicos, que possuem molhabilidade superior, mas resistência inferior, são usados em ambientes corrosivos a temperaturas elevadas. Embalagens de plástico, geralmente de polipropileno, são baratas e têm resistência suficiente, mas podem ter baixa molhabilidade em baixas taxas de líquido (KISTER, 1992).

Recheios estruturados incluem folhas onduladas de gaze metálica, como Sulzer® BX, Montz® A, Gempak® 4BG e Intalox High-Performance Wire Gauze Packing. Recheios estruturados mais novos e menos dispendiosos, que são fabricadas em metal e plástico e podem ou não ser perfuradas, estampadas ou com superfície rugosa, incluem metal e plástico Mellapack® 250Y, metal Flexipac®, metal e plástico Gempak 4A, metal Montz B1, e embalagem estruturada de alto desempenho Intalox de metal. Estes vêm com aberturas de tamanhos diferentes entre as camadas adjacentes e são empilhados na coluna. Embora sejam consideravelmente mais caros por unidade de volume do que os recheios aleatórios, os recheios estruturados apresentam menor queda de pressão por estágio teórico e possuem maior eficiência e capacidade (SEADER; HENLEY; ROPER, 2011).

Na Tabela 2, as embalagens são comparadas usando os mesmos fatores dos pratos. No entanto, as diferenças entre recheios aleatórios e estruturados são maiores do que as diferenças entre os três tipos de pratos.

Tabela 2: Comparação de tipos de recheios.

	Randômicos		Estruturados
	Anéis Raschig e Selas	“Através do Fluxo”	
Custo relativo	Baixo	Moderado	Alto
Queda de pressão	Moderada	Baixa	Muito baixa
Eficiência	Moderada	Alta	Muito alta
Capacidade de vapor	Razoavelmente alta	Alta	Alta
Taxa de abertura	2	2	2

Fonte: (Seader; Henley e Roper (2011).

2.4 Software Aspen Plus

Fundada em 1981, a AspenTech® nasceu de um projeto de pesquisa conjunta entre o Massachusetts Institute of Technology (MIT) e o Departamento de Energia dos Estados Unidos, um projeto de Sistema Avançado de Engenharia de Processo (Advanced System of Process Engineering - ASPEN). O objetivo do projeto de pesquisa era utilizar os softwares para maximizar os lucros das fábricas, usando como solução a simulação de plantas que combinavam precisão e colaboração técnica de engenharia para melhorar a competitividade e lucratividade,

aumentando o rendimento e a produtividade, reduzindo os custos operacionais e economizando tempo (AspenTech, 2008).

Hoje, com mais de 35 anos de experiência e *feedback* positivo das principais empresas químicas, a AspenTech é detentora dos maiores e mais importantes simuladores de processo: o Aspen® e o Hysys®. Os dois fazem parte de um conjunto de simuladores usado para modelar matematicamente processos químicos, desde operações unitárias até instalações químicas completas e refinarias, sendo amplamente utilizados na indústria e na academia, capaz de executar vários dos cálculos importantes para a engenharia química, incluindo aqueles relacionados ao balanço de massa, balanço de energia, equilíbrio líquido-vapor, transferência de calor, transferência de massa, cinética química, fracionamento e queda de pressão (Moran, 2015).

Quando se trata de simulação de processos em regime estacionário sob investigação e em desenvolvimento, o Aspen Plus® é o software mais indicado, pois é capaz de prever propriedades com um vasto banco de dados (Aspen Properties®) capaz de lidar com processos sólidos, líquidos, gasosos e eletrólitos avançados, realizar extrapolação de escalas (*scale-up*) usando menos dados experimentais laboratoriais ou piloto, avaliar os custos, otimizar condições operacionais, dimensionar equipamentos e avaliar rendimentos em diferentes condições de operação. Tudo isso é possível a partir da determinação de uma configuração do diagrama de operações envolvendo: a especificação dos componentes químicos que participam do processo, a escolha do modelo termodinâmico apropriado de acordo com as propriedades dos componentes e das condições operacionais, a definição das operações unitárias do processo, bem como sua sequência e a especificação das correntes que fluem entre essas operações como ilustra o diagrama da Figura 7.

O modo *default* do Aspen Plus® é do tipo modular sequencial, ou seja, cada bloco é resolvido por vez e o número de informações necessárias para a resolução depende dos graus de liberdade dos mesmos. A saída (resultados) de um bloco será a entrada (dados) de outro e no caso de fluxogramas contendo correntes de reciclo, a dificuldade de convergência aumenta e o Aspen Plus® faz uso de *tears streams*. A precisão do software depende da quantidade e qualidade de informações fornecidas pelo usuário. No entanto, informações desnecessárias devem ser evitadas para não comprometer o esforço computacional, de modo que deve existir um compromisso entre precisão e esforço computacional (BRITO, 2014).

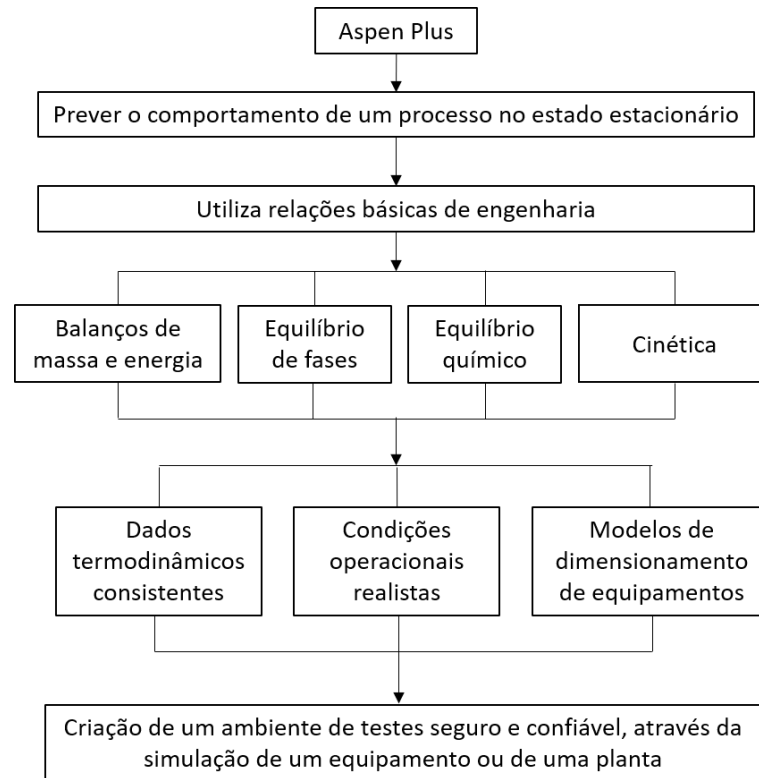


Figura 7: Visão geral de uma modelagem no Aspen Plus®.

Fonte: Bernardo-Gil (1998).

O software também dispõe de algumas ferramentas que auxiliam o usuário a analisar de forma mais detalhada os processos, como por exemplo, o *Sensitivity Analysis* e o *Design Specification*.

2.5 Software Matlab

O Matlab® é um software voltado para a programação numérica de problemas matemáticos. Sua forma organizacional dos códigos desenvolvidos é estruturado em matrizes que tornam o processamento e tempo computacional mais eficiente que em outros aplicativos numéricos, valendo salientar que sua linguagem é derivada em parte do C/C++, permitindo ao sistema uma resolução de muitos problemas numéricos em apenas uma fração do tempo que se gastaria para escrever um programa semelhante em linguagem de nível mais baixo como Fortran, Basic ou o próprio C. O software possui uma grande quantidade de toolboxes (TB) já desenvolvidos, estas TB's facilitam a resolução de problemas que precisam de modelos matemáticos, que em outros casos, teriam que ser desenvolvidos pelo programador. No Matlab®, as toolboxes já existem e podem ser usadas como auxílio na programação, ou mesmo

utilizar códigos auxiliares que são disponibilizados na internet em um banco de códigos mantido pelo próprio aplicativo.

Capítulo 3

Modelagem Matemática

3.1 Descrição do Processo Industrial

O processo HPC estudado neste trabalho está presente em uma planta industrial de produção de óxido de etileno (Figura 8). O CO_2 é produzido como subproduto da reação principal de formação do óxido de etileno e precisa ser removido do processo para evitar a diminuição da seletividade do catalisador. A produção de CO_2 no reator aumenta à medida que o ciclo de vida do catalisador se aproxima do seu final, fazendo com que a eficiência de captura do processo HPC precise aumentar gradualmente ao longo da campanha (KHALFE; LAHIRI; SAWKE, 2011).

Após deixar a coluna de recuperação de óxido de etileno, o gás rico em CO_2 (FGAS) troca calor com a solução limpa (LSOL) e é alimentado na base da coluna de absorção (ABS), enquanto a solução é alimentada no topo. O contato entre as fases ocorre através do fluxo em contracorrente no interior da coluna, o que promove a absorção e a difusão do CO_2 na solução de K_2CO_3 promovida com H_3BO_3 e a consequente purificação do gás.

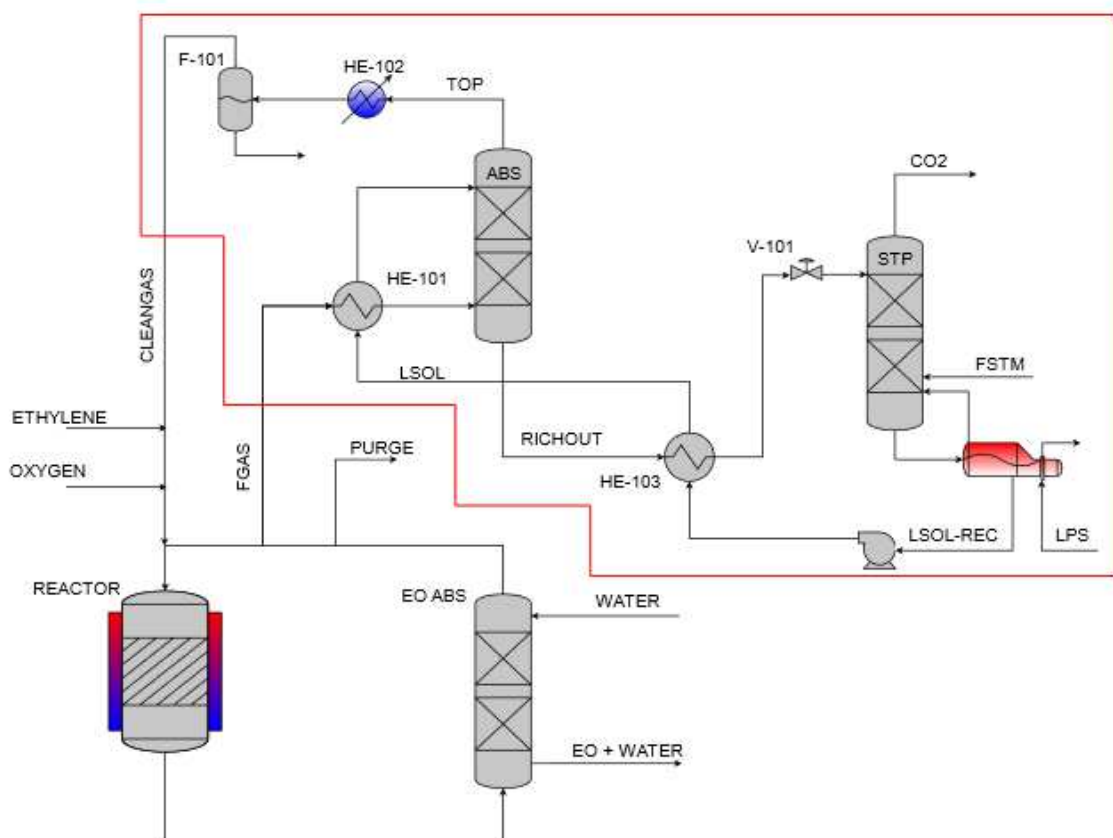


Figura 8: Fluxograma do processo HPC em uma planta de óxido de etileno.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O gás tratado sai pelo topo da coluna de absorção e é parcialmente condensado no HE-102 com a finalidade de remover a água que evapora no interior da coluna. Antes de voltar para o reator, a corrente de gás (CLEANGAS) é misturada com o make-up de etileno e oxigênio; e a corrente de líquido do F-101 é direcionada para outra parte da planta.

A solução de K_2CO_3 rica em CO_2 que sai na base do absorvedor (RICHOUT) é direcionada para o topo da coluna de *stripper* (STP). Antes de chegar à coluna de *stripper*, a solução passa por uma integração térmica com a solução limpa recirculada (LSOL-REC) no HE-103 e por uma expansão na válvula V-101. Vapor de baixa pressão (FSTM) é alimentado diretamente na *stripper* visando promover o processo de dessorção do CO_2 e regenerar a capacidade de absorção da solução. O CO_2 removido (CO_2) é vendido para fábricas de oxigênio e a solução limpa a ser recirculada é bombeada para o topo da coluna de absorção pela bomba P-101.

O foco desse trabalho (coluna de absorção e *stripper*) está destacado em vermelho na Figura 8 e a Figura 9 apresenta os dados médios das variáveis de processo, medidos ao longo de 20 meses de operação. Esses dados são usados posteriormente para validar o modelo. Além disso, as especificações de cada equipamento (absorvedor e *stripper*) são apresentadas na Tabela 3.

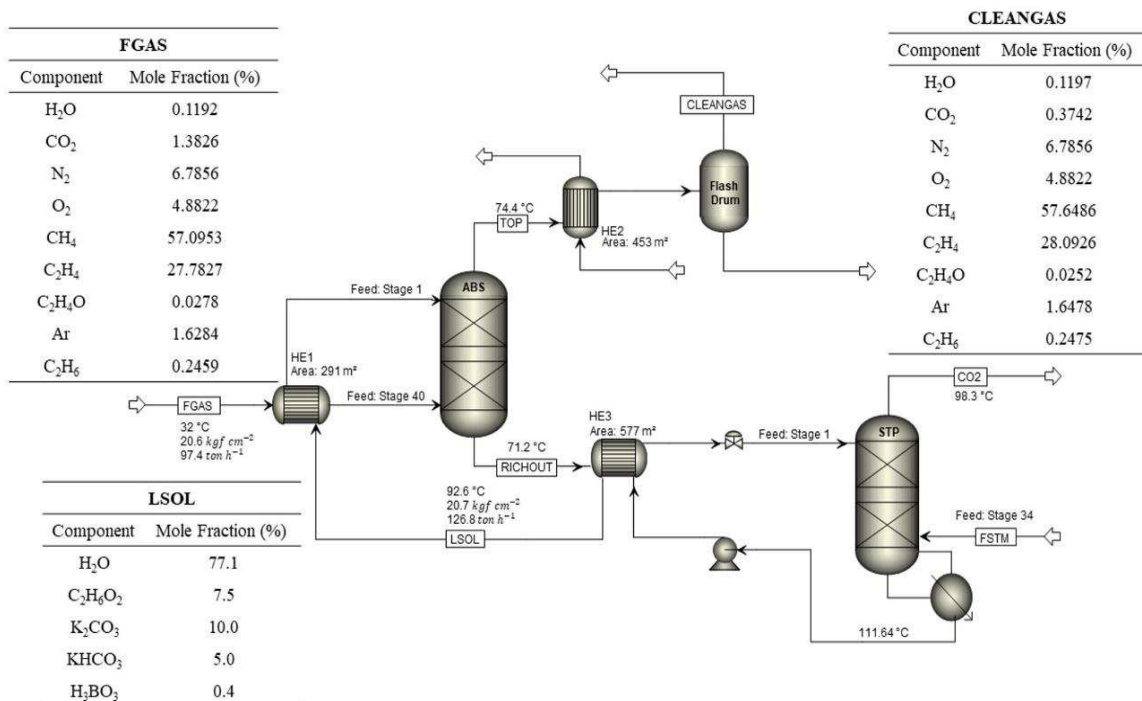


Figura 9: Fluxograma de processo implementado em Aspen Plus.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Tabela 3: Especificações da coluna de absorção e do stripper.

Equipamento	Cálculo	Especificações
<i>ABS</i>	RateFrac	Pressão: 20.7 kgf cm ⁻²
		Número de estágios: 40
		Recheio estruturado: MELLAPAK 250Y
		Altura do recheio: 19.52 m
		Diâmetro da coluna: 2.38 m
<i>STP</i>	RateFrac	Pressão: 1.1 kgf cm ⁻²
		Número de estágios: 35
		Recheio randômico FLEXIMAX 300
		Altura do recheio: 17.68 m
		Diâmetro da coluna: 1.68 m
		Estágio de alimentação do vapor: 34

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

3.2 Modelo Termodinâmico

O processo HPC promovido com H₃BO₃ possui uma alta quantidade de eletrólitos, fazendo com que a fase líquida seja altamente não-ideal devido à forte interação molecular entre os íons. Diante disso, o modelo termodinâmico escolhido para representar a fase líquida foi o Electrolytic Nonrandom Two-Liquid (ELECNRTL) (HU et al., 2016b; WU et al., 2018). Como a coluna de absorção opera com altas pressões, o que afasta o comportamento da fase vapor da idealidade, foi utilizada a equação de estado de Redlich-Kwong (RK).

3.2.1 Modelo ELECNRTL

O modelo de coeficiente de atividade ELECNRTL é um modelo versátil para o cálculo de coeficientes de atividade. Usando parâmetros binários e de pares, o modelo pode representar sistemas de eletrólitos aquosos, bem como sistemas de eletrólitos de solventes mistos em toda a faixa de concentrações de eletrólitos. Este modelo pode calcular coeficientes de atividade para espécies iônicas e espécies moleculares em sistemas de eletrólitos aquosos, bem como em sistemas de eletrólitos com solventes mistos. O modelo se reduz ao conhecido modelo Non-Random Two Liquid (NRTL) quando as concentrações de eletrólitos se tornam zero (RENON; PRAUSNITZ, 1968).

Sabendo disso, as equações que representam o modelo NRTL são:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ji}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left(\tau_{ji} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (3.1)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (3.2)$$

$$\tau_{ij} = a_{i,j} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln(T) + f_{ij} T \quad (3.3)$$

$$\alpha_{ij} = c_{i,j} + d_{ij}(T - 273,15K) \quad (3.4)$$

Por padrão no Aspen:

$$\tau_{ii} = 0 \quad (3.5)$$

$$G_{ii} = 1 \quad (3.6)$$

onde γ é o coeficiente de atividade do componente, x é a fração molar do componente na fase líquida, T é a temperatura e a, b, e, f, G, τ são os parâmetros de interação binária.

Os parâmetros binários a_{ij} , b_{ij} , e_{ij} e f_{ij} são assimétricos; por exemplo, a_{ij} pode não ser igual a a_{ji} . Isto quer dizer que os componentes na mistura não se distribuem uniformemente seguindo a teoria de composição local.

Para o modelo ELECNRTL, os parâmetros ajustáveis incluem o coeficiente de constante dielétrica de componentes puros de solventes não aquosos, o raio de Born de espécies iônicas e os parâmetros NRTL para pares molécula-molécula, molécula-eletrólito e eletrólito-eletrólito (MOCK et al., 1984). Os coeficientes da constante dielétrica de componentes puros de solventes não aquosos e o raio de Born de espécies iônicas são necessários apenas para sistemas de eletrólitos com solventes mistos. A dependência da temperatura da constante dielétrica do solvente B é:

$$\varepsilon_B(T) = A_B + B_B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{C_B} \right) \quad (3.7)$$

Por padrão no Aspen:

$$A_B = - \quad (3.8)$$

$$B_B = 0 \quad (3.9)$$

$$C_B = 298,15 K \quad (3.10)$$

$$\text{Raio de Born } (r_i) = 3 \times 10^{-10} \quad (3.11)$$

Cada tipo de parâmetro NRTL de eletrólito consiste no fator não aleatório, α , e nos parâmetros de energia, τ . As relações de dependência de temperatura dos parâmetros NRTL do eletrólito são:

- Parâmetros Binários Molécula-Molécula:

$$\tau_{BB'} = A_{BB'} + \frac{B_{BB'}}{T} + F_{BB'} \ln(T) + G_{BB'} T \quad (3.12)$$

Por padrão no Aspen:

$$A_{BB'} = 0; A_{B'B} = 0 \quad (3.13)$$

$$B_{BB'} = 0; B_{B'B} = 0 \quad (3.14)$$

$$\alpha_{BB'} = \alpha_{B'B} = 0,3 \quad (3.15)$$

$$F_{BB'} = 0; F_{B'B} = 0 \quad (3.16)$$

$$G_{BB'} = 0; G_{B'B} = 0 \quad (3.17)$$

- Parâmetros do Par Eletrólito-Molécula:

$$\tau_{ca,B} = C_{ca,B} + \frac{D_{ca,B}}{T} + E_{ca,B} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (3.18)$$

$$\tau_{B,ca} = C_{B,ca} + \frac{D_{B,ca}}{T} + E_{B,ca} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (3.19)$$

Por padrão no Aspen:

$$C_{ca,B} **; C_{B,ca} ** \quad (3.20)$$

$$D_{ca,B} = D_{B,ca} = 0 \quad (3.21)$$

$$E_{ca,B} = E_{B,ca} = 0 \quad (3.22)$$

$$\alpha_{ca,B} = \alpha_{B,ca} = 0,2 \quad (3.23)$$

$$T^{ref} = 298,15 K \quad (3.24)$$

- Parâmetros do Par Eletrólito-Eletrólito:

Para os parâmetros do par eletrólito-eletrólito, os dois eletrólitos devem compartilhar um cátion comum ou um ânion comum:

$$\tau_{c'a,c''a} = C_{c'a,c''a} + \frac{D_{c'a,c''a}}{T} + E_{c'a,c''a} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (3.25)$$

$$\tau_{ca',ca''} = C_{ca',ca''} + \frac{D_{ca',ca''}}{T} + E_{ca',ca''} \left[\frac{(T^{ref} - T)}{T} + \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \quad (3.26)$$

Por padrão no Aspen:

$$C_{ca',ca''}^{**}; C_{ca'',ca'}^{**} \quad (3.27)$$

$$C_{c'a,c''a} = C_{c''a,c'a} = 0 \quad (3.28)$$

$$D_{ca',ca''} = D_{ca'',ca'} = 0 \quad (3.29)$$

$$D_{c'a,c''a} = D_{c''a,c'a} = 0 \quad (3.30)$$

$$E_{ca',ca''} = E_{ca'',ca'} = 0 \quad (3.31)$$

$$E_{c'a,c''a} = E_{c''a,c'a} = 0 \quad (3.32)$$

$$\alpha_{ca',ca''} = \alpha_{ca'',ca'} = 0,2 \quad (3.33)$$

$$\alpha_{c'a,c''a} = \alpha_{c''a,c'a} = 0,2 \quad (3.34)$$

$$T^{ref} = 298,15 \text{ K} \quad (3.35)$$

**Quando nenhum valor é inserido ou recuperado, ou se 0 é definido para todos os parâmetros de par, o modelo usa (8, -4) para um par água/soluto, (10, -2) para um par solvente/soluto e (0, 0) para outros pares. Esses valores fazem parte do modelo, não são valores padrão. Para isso, todos os componentes moleculares além da água, incluindo os componentes de Henry, são tratados como solventes.

Muitos parâmetros binários e de pares e constantes de equilíbrio químico da regressão de dados experimentais estão incluídos nos bancos de dados do Aspen Physical Property System. A solubilidade de gases supercríticos pode ser modelada usando a Lei de Henry que seja discutida a seguir. Os coeficientes de Henry também estão disponíveis no banco de dados mencionado acima.

3.2.2 Modelo Redlich-Kwong (RK)

A equação de estado Redlich-Kwong é usada para calcular as propriedades termodinâmicas da fase de vapor do sistema avaliado. As equações que representam o modelo RK são:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a/T^{0,5}}{V_m(V_m + b)} \quad (3.36)$$

$$\sqrt{a} = \sum_i x_i \sqrt{a_i} \quad (3.37)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.38)$$

$$a_i = 0,42748025 \frac{R^2 T_{ci}^{2,5}}{P_{ci}} \quad (3.39)$$

$$b_i = 0,08664035 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (3.40)$$

onde T_{ci} e P_{ci} são a temperatura e a pressão crítica, respectivamente.

3.3 Lei de Henry

Para sistemas ideais (gás e líquido), as composições de equilíbrio estão relacionadas linearmente entre si e o seu formalismo matemático é dado através da lei de Raoult (Eq. 3.41):

$$P_A = P_A^* x_A \quad (3.41)$$

onde P_A é a pressão de vapor do componente, P_A^* é a pressão de vapor do componente puro e x_A é a fração molar do componente na solução.

No entanto, a maioria das misturas não são ideais. Contudo, quando são usadas concentrações baixas (soluções diluídas), em parte delas verifica-se também uma dependência linear, entretanto a constante de proporcionalidade não é a pressão de vapor da substância pura e sim uma constante empírica (H). Essa relação é conhecida como Lei de Henry e estabelece que:

$$P_A = H x_A \quad (3.42)$$

A Eq. [3.43], a seguir, mostra como a constante da Lei de Henry de um componente *i* dissolvido em um solvente *j* varia com a temperatura.

$$\ln(H_{i,j}) = a_{i,j} + \frac{b_{i,j}}{T} + c_{i,j} \ln(T) + d_{i,j}T \quad (3.43)$$

os parâmetros da Lei de Henry $a_{i,j}$, $b_{i,j}$, $c_{i,j}$ e $d_{i,j}$ são pares de interação binária soluto/solvente.

No sistema analisado nesse trabalho, a Lei de Henry foi considerada, visto que os componentes presentes estão além do seu ponto crítico e/ou possuem uma composição muito baixa na fase líquida. As espécies químicas definidas como componentes de Henry foram: Ar, CO₂, N₂, O₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₄O, C₂H₆ e C₂H₄O. Os parâmetros da Lei de Henry utilizados neste modelo para o C₂H₄O foram obtidos a partir do trabalho proposto por Conway et. al. (1983), enquanto os parâmetros dos demais componentes foram regredidos a partir do banco de dados do Aspen Plus®. A Tabela 4 apresenta os parâmetros para os pares de soluto e solvente presentes no processo.

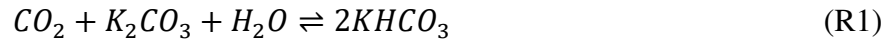
Tabela 4: Parâmetros binários da Lei de Henry.

Component i	Component j	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}	d_{ij}	T Units	P Units
CO ₂	H ₂ O	159.2	-8477.71	-21.957	0.00578	C	bar
N ₂	H ₂ O	164.994	-8432.77	-21.558	-0.00843	C	bar
O ₂	H ₂ O	144.408	-7775.06	-18.397	-0.00944	C	bar
CH ₄	H ₂ O	183.781	-9111.67	-25.037	0.00014	C	bar
C ₂ H ₄	H ₂ O	152.936	-7959.74	-20.510	0	C	bar
Ar	H ₂ O	169.478	-8137.13	-23.254	0.00306	C	bar
C ₂ H ₆	H ₂ O	268.427	-13368.1	-37.552	0.00230	C	bar
C ₂ H ₄ O	H ₂ O	24.501	-3200	0	0	K	Pa
CO ₂	C ₂ H ₆ O ₂	-83.817	2941.4	14.046	0	C	bar
N ₂	C ₂ H ₆ O ₂	10.214	0	0	0	C	bar
O ₂	C ₂ H ₆ O ₂	9.891	0	0	0	C	bar
CH ₄	C ₂ H ₆ O ₂	8.678	0	0	0	C	bar
C ₂ H ₄	C ₂ H ₆ O ₂	-1.988	2751.5	0	0	C	bar
Ar	C ₂ H ₆ O ₂	8.856	161.1	0	0	C	bar
C ₂ H ₆	C ₂ H ₆ O ₂	10.240	-822.03	0	0	C	bar

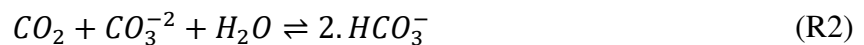
Fonte: Conway et.al., (1983); AspenTech (2008a).

3.4 Reações Químicas

A reação global do processo de absorção de CO₂ com solução de K₂CO₃ é descrita pela reação (R1) (AHMADI; GOMES; NGIAN, 2008; SMITH; NICHOLAS; STEVENS, 2016).



K_2CO_3 e $KHCO_3$ são eletrólitos fortes, que se dissociam completa e rapidamente em contato com a água; portanto, é possível considerar que eles estão presentes na fase líquida apenas na forma de íons K^+ . Dessa forma, a reação (R1) pode ser reescrita na forma (SMITH et al., 2012a; SMITH; NICHOLAS; STEVENS, 2016):



A reação (R2) não é instantânea; ocorre a partir de uma sequência de reações elementares. O mecanismo de reação do presente processo ocorre em condições alcalinas e baseia-se na formação de HCO_3^- (R5 e R6) e na reação de equilíbrio entre bicarbonato e carbonato (R7) (SMITH; NICHOLAS; STEVENS, 2016). O mecanismo reacional com a adição de um promotor (H_3BO_3) é apresentando abaixo e a Tabela 5 apresenta os parâmetros cinéticos e de equilíbrio de cada uma das reações envolvidas no processo.

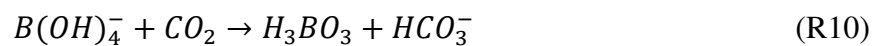
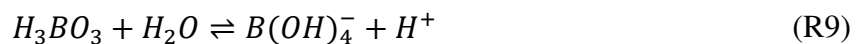
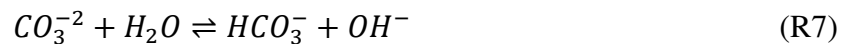
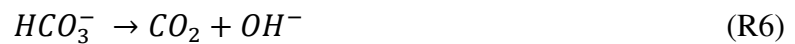
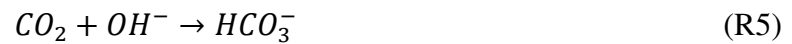


Tabela 5: Parâmetros cinéticos e constantes de equilíbrio para reações do processo.

Reações	Parâmetros cinéticos			Ref.
	$K_0 (s^{-1})$	$E_a (J/kmol)$		
R5	4.3×10^{13}	5.54×10^7		(PINSENT; PEARSON; ROUGHTON, 1956)
R6	2.38×10^{17}	1.23×10^8		(TECHNOLOGY, 2008b)
R10	2.19×10^{13}	6.74×10^7		(GUO et al., 2011)
R11	338	7.89×10^7		(AN et al., 2014)
Reações	Parâmetros das constantes de equilíbrio			
	A	B	C	
R7	132.899	-13445.9	-22.4773	(JOU; MATHER; OTTO', 1982; JOU et al., 1993a, 1993b)
R8	216.049	-12431.7	-35.4819	(JOU; MATHER; OTTO', 1982; JOU et al., 1993a, 1993b)
R9	177.6	-10266.5	-28.9	(SMITH et al., 2012a)

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

3.5 Modelo de Equilíbrio

O cálculo default do RadFrac® utilizada no Aspen Plus® para simular as colunas de absorção e de *stripper*, considera como hipótese o equilíbrio de estágios ao longo da coluna. Nesta suposição considera-se que em cada estágio da coluna há um equilíbrio entre as fases líquida e vapor (BRITO, 2014). O equilíbrio se refere à distribuição das espécies em duas fases, e para entender seu significado, o ponto de partida é o conceito de energia livre de Gibbs.

$$f_i^v = f_i^l \quad (3.44)$$

onde, f_i^v é a fugacidade do componente i na fase vapor e f_i^l é a fugacidade do componente i na fase líquida.

Com base na fugacidade, é possível definir duas variáveis que representam a não idealidade da fase vapor (coeficiente de fugacidade) e da fase líquida (coeficiente de atividade). No caso da fase gasosa, uma representação simplificada é:

$$f_i^v = \varphi_i^v y_i P \quad (3.45)$$

onde φ_i^v é o coeficiente de fugacidade parcial na fase vapor do componente i, y_i é a fração molar do componente i na fase vapor e P é a pressão total do sistema. Devido à alta pressão de operação da coluna de absorção, a fase vapor do sistema avaliado não foi considerada ideal, de modo que foi usada a equação de RK (Eq. [3.36]) no cálculo da fugacidade.

Para a fase líquida a representação clássica é:

$$f_i^l = \gamma_i x_i P_i^{vap} \quad (3.46)$$

onde γ_i é o coeficiente de atividade do componente i que é calculado pelo modelo ELECNRTL (discutido anteriormente), x_i é a fração molar do componente i na fase líquida e P_i^{vap} é a pressão de vapor do componente i na temperatura do sistema. Assim, a base do equilíbrio de fases para este trabalho é:

$$\varphi_i^v y_i P = \gamma_i x_i P_i^{vap} \quad (3.47)$$

A pressão de vapor é estimada através de uma extensão da equação de Antoine:

$$\ln P_i^{vap} = C_{1i} + \frac{C_{2i}}{T + C_{3i}} + C_{4i}T + C_{5i} \ln T + C_{6i}T^{C_{7i}} \quad (3.48)$$

onde C_{1i} a C_{7i} são os parâmetros do modelo.

Ainda em relação ao equilíbrio de fases, é importante citar a razão do equilíbrio de fases, conhecida como valor-K (*K-value*) e que, matematicamente, é representada pela razão entre a composição da fase vapor e líquida de um componente:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} \quad (3.49)$$

Cada componente em uma mistura em equilíbrio possui um valor-K. Por vezes o valor-K é chamado de constante de equilíbrio, mas esse termo “constante” é equivocado já que o valor-K depende fortemente da temperatura, da pressão e da composição. A definição do valor-K possui grande importância computacional, pois é uma das principais variáveis de iteração da estratégia de solução (*Inside-Out*) que o bloco RadFrac® utiliza (BRITO, 2014). Essa estratégia será comentada na Seção 3.7.

3.6 Modelo Rate-Based

Quando o rate-based é escolhido como tipo de cálculo do RadFrac® o equilíbrio termodinâmico não é considerado nos estágios (LÉONARD, 2013). A consideração de não-equilíbrio se dá devido a ocorrência das reações químicas no processo de absorção do CO₂. Para corrigir os desvios em relação ao equilíbrio, o modelo rate-based considera a influência das reações químicas nas taxas de transferência de massa e de energia, baseando-se nas equações de Maxwell-Stefan (MAXWELL, 1867; STEFAN, 1871) e na Teoria dos Dois Filmes (WHITMAN, 1962).

O cálculo dos fluxos de massa através dos filmes é realizado a partir das equações de Maxwell-Stefan.

$$[\Gamma_j^L](x_j^I - x_j) + \Delta\phi_j^E(x_j z_j) - [R_j^L](N_j^L - N_T^L x_j) = 0 \quad (3.50)$$

$$[\Gamma_j^V](y_j^I - y_j) + [R_j^V](N_j^V - N_T^V y_j) = 0 \quad (3.51)$$

onde Γ_j^L e Γ_j^V representam, respectivamente, a matriz dos fatores termodinâmicos para as fases líquido e vapor. Estes fatores contabilizam as não idealidades das duas fases no cálculo do fluxo de massa nos filmes (TAYLOR; KOODMAN, 1991). $\Delta\phi_j^E$ contabiliza a influência do potencial elétrico sobre a transferência de massa, sendo causado pela presença dos eletrólitos na fase líquida. Na fase vapor não há eletrólitos, então não há influência do potencial elétrico nos fluxos de massa. R_j^L e R_j^V representam a matriz das resistências à transferência de massa nas fases líquido e vapor.

A matriz dos fatores termodinâmicos para as fases líquido e vapor é calculada a partir das Eqs. [3.52] e [3.53], respectivamente.

$$\Gamma_{i,k,j}^L = \delta_{i,k} + x_{ij} \left. \frac{\partial \ln \gamma_{ij}}{\partial x_{kj}} \right|_{T_j^L, P_j, \Sigma} \quad (3.52)$$

$$\Gamma_{i,k,j}^V = \delta_{i,k} + y_{ij} \left. \frac{\partial \ln \varphi_{ij}}{\partial y_{kj}} \right|_{T_j^V, P_j, \Sigma} \quad (3.53)$$

onde γ_{ij} e φ_{ij} representam, respectivamente, o coeficiente de atividade e o coeficiente de fugacidade da mistura binária entre os componentes i e j . O cálculo da matriz de fatores termodinâmicos reforça a importância da correta escolha do modelo termodinâmico para a representação do processo. Uma escolha equivocada resulta em cálculos errôneos para os

coeficientes de atividade e fugacidade, o que implicaria em uma taxa de transferência de massa que não condiz com a realidade.

A matriz das resistências à transferência de massa na fase líquida é calculada a partir das Eqs. [3.54] e [3.55], respectivamente.

$$R_{i,i,j}^L = \frac{x_{ij}}{\bar{\rho}_j^L a_j^L k_{i,n,j}^L} + \sum_{m=1}^n \frac{x_{mj}}{\bar{\rho}_j^L a_j^L k_{i,m,j}^L} \quad (3.54)$$

$$R_{i,k,j}^L = -x_{ij} \left(\frac{1}{\bar{\rho}_j^L a_j^L k_{i,k,j}^L} - \frac{1}{\bar{\rho}_j^L a_j^L k_{i,n,j}^L} \right) \quad (3.55)$$

onde x representa a fração molar na fase líquida, ρ representa a densidade da fase líquida, a representa a área interfacial e o k representa o coeficiente de transferência de massa na fase líquida.

A matriz das resistências à transferência de massa na fase vapor é calculada a partir das Eqs. [3.56] e [3.57], respectivamente.

$$R_{i,i,j}^V = \frac{y_{ij}}{\bar{\rho}_j^V a_j^V k_{i,n,j}^V} + \sum_{m=1}^n \frac{y_{mj}}{\bar{\rho}_j^V a_j^V k_{i,m,j}^V} \quad (3.56)$$

$$R_{i,k,j}^V = -y_{ij} \left(\frac{1}{\bar{\rho}_j^V a_j^V k_{i,k,j}^V} - \frac{1}{\bar{\rho}_j^V a_j^V k_{i,n,j}^V} \right) \quad (3.57)$$

onde y representa a fração molar na fase vapor, ρ representa a densidade da fase vapor e o k representa o coeficiente de transferência de massa na fase vapor.

Como comentado anteriormente, as reações ocorrem na fase líquida. Neste caso, o filme da fase líquida precisa ser discretizado a fim de aumentar a representatividade do modelo. No presente trabalho, foram utilizadas 6 seções. De acordo com os resultados de (Schneider et. al. (2003), esse número resulta em erros da ordem de 10^{-5} nos perfis de composição das espécies principais (KENIG; SCHNEIDER; GÓRAK, 2001; MAYER et al., 1999).

A discretização em seções precisa ser realizada de maneira heterogênea, pois as seções mais próximas à interface oferecem uma menor resistência à transferência de massa, enquanto as seções mais próximas ao seio da solução oferecem maior resistência. Esta consideração está de acordo com a Teoria dos Dois Filmes (WHITMAN, 1962), que pressupõe que o equilíbrio

de fases ocorre apenas na interface líquido-vapor, ou seja, não há resistência à transferência de massa na interface (Figura 10).

A discretização heterogênea é feita a partir da razão de discretização do filme, um parâmetro que determina a razão entre as espessuras de seções adjacentes (L , mostrada na Figura 10). Neste trabalho, a razão de discretização do filme líquido utilizada foi 5, o que indica que a seção adjacente à interface é cinco vezes menor que a seção vizinha a ela e, assim, de forma subsequente até a última seção na direção do seio da solução.

A fase vapor não requer discretizações, pois não há a ocorrência de reações nessa fase; apenas a resistência do filme à transferência de massa e energia é contabilizada.

Outro parâmetro importante para o modelo rate-based é o fator de condição de reação, ilustrado por um ponto verde na Figura 10. Este parâmetro determina o ponto, em cada seção do filme discretizado, onde as taxas de reação serão calculadas. Este fator faz uma ponderação entre as condições da interface e do seio da solução através da Eq. [3.58]:

$$C_{avg} = Factor * C_{bulk} + (1 - Factor) * C_{interface} \quad (3.58)$$

onde C representa variáveis como concentração e temperatura. A partir da Eq. [3.58] é possível observar que fatores próximos a 1 indicam uma maior influência das condições do seio da solução, enquanto fatores próximos de 0 indicam uma maior influência das condições da interface (ASPENTECH, 2008a). O fator de condição de reação utilizado neste trabalho foi 0.9, indicando uma maior influência das condições do seio da solução.

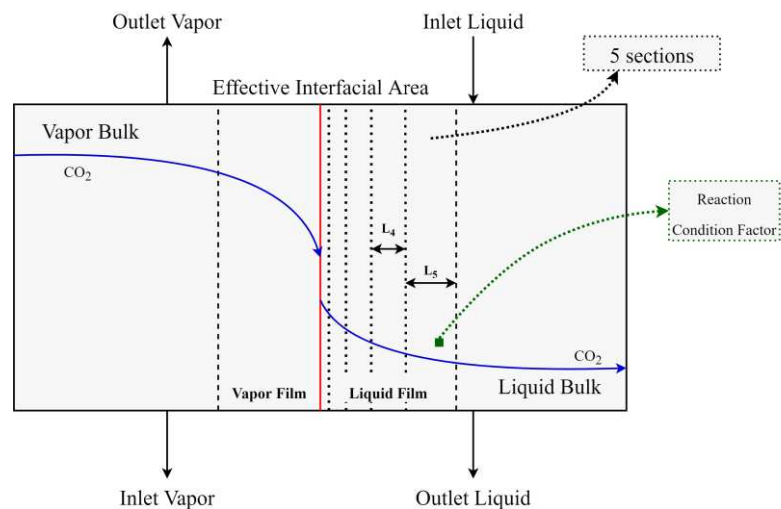


Figura 10: Esquema visual da teoria dos dois filmes aplicada neste trabalho.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor

3.7 Algoritmo de Convergência: *Inside-Out*

O bloco Radfrac® prevê os fenômenos físicos e químicos envolvidos na coluna de absorção através de uma série de relações matemáticas capazes de descrever o processo de separação em contracorrente. Essa série de relações consiste em quatro conjuntos básicos de equações: equações de balanço de massa, relações de equilíbrio ou as equações do modelo rate-based (de acordo com a opção escolhida no tipo de cálculo), equações de somatório e equações de balanço de energia.

Segundo Brito (2014), para solucionar o conjunto de equações não lineares formadas, diversos métodos foram desenvolvidos. Historicamente, existem dois tipos de abordagens para solucionar as equações: abordagem baseada em desacoplamento e abordagem baseada em solução simultânea.

A abordagem de desacoplamento é representada por métodos como *bubble point* e *sum rate*, cujo objetivo é dividir e agrupar as equações do bloco e dividir ou parear com as variáveis das equações do bloco para que o sistema seja resolvido em etapas. Porém, tais métodos apresentam problemas quando os componentes da mistura possuem pontos de ebulição próximos.

Em se tratando da abordagem baseada na solução simultânea, o método de Newton é o mais utilizado porque apresenta bons resultados para misturas não ideais. A desvantagem deste método é que ele precisa de uma boa estimativa inicial. O algoritmo *Inside-Out* foi desenvolvido para superar as limitações das abordagens citadas acima e fornece bons resultados em problemas que envolve multicomponentes; seja a mistura ideal ou não ideal (ASPENTECH, 2008a).

O método *Inside-Out* consiste em dois loops: um *loop* externo (*Outside*) e um *loop* interno (*Inside*). No *loop* externo, propriedades físicas como constantes de equilíbrio e entalpias são calculadas usando modelos simples (ou aproximados). Para alcançar a convergência do *loop* externo, o Radfrac® usa uma combinação dos métodos Wegstein e Broyden por padrão. Os resultados do *loop* externo são enviados para o *loop* interno, que usa as propriedades calculadas (no *loop* externo) para uma iteração de resolução das equações do bloco (o padrão é usar o método Broyden). Os resultados do *loop* interno são enviados para o *loop* externo para calcular as propriedades. Este ciclo é repetido até que a convergência seja alcançada. Uma grande vantagem deste método é que, ao contrário da abordagem simultânea, não necessita de boas estimativas iniciais. A solução deste problema é a determinação de perfis de vazões de vapor e de líquido, perfis de composições e perfis de temperatura, a partir de um conjunto de condições iniciais (BRITO, 2014).

Capítulo 4

Avaliação de um Processo de Absorção Industrial para Captura de Carbono Utilizando K_2CO_3 Promovido por Ácido Bórico

4.1 Introdução

O processo Hot Potassium Carbonate (HPC) foi desenvolvido na década de 1950 por Benson e Field com o propósito de remover o CO₂ presente no gás de síntese. Desde então, o processo HPC tem sido altamente estudado e utilizado na indústria, contando com mais de 850 plantas em operação ao redor do mundo (SMITH; NICHOLAS; STEVENS, 2016).

Conforme comentado anteriormente, o solvente utilizado no processo de HPC é o carbonato de potássio (K₂CO₃), esse solvente possui uma série de vantagens em relação a amônia e as aminas (AYITTEY et al., 2020). Porém sua desvantagem é que a concentração de K₂CO₃ na solução é limitada devido à precipitação dos sais de bicarbonato; e a cinética de reação do K₂CO₃ com o CO₂ é bastante lenta, quando comparada com a dos demais solventes (SMITH; NICHOLAS; STEVENS, 2016). Para contornar a cinética lenta são usados promotores, que podem ser orgânicos ou inorgânicos. Dentre os promotores inorgânicos, o ácido bórico (H₃BO₃) tem demonstrado excelentes resultados, tanto em escala piloto, como em escala industrial (SMITH; NICHOLAS; STEVENS, 2016).

É de conhecimento geral que o modelo de equilíbrio não prediz o comportamento dos processos de absorção química de maneira satisfatória (HEMMATI et al., 2019d; LIU et al., 2015; QI et al., 2013; ZHANG et al., 2009). Portanto, o modelo rate-based deve ser utilizado para a modelagem do processo HPC. Por estar fundamentado nas equações de Maxwell-Stefan (MAXWELL, 1867; STEFAN, 1871) e na Teoria dos Dois Filmes (WHITMAN, 1962), a representatividade do modelo rate-based depende em grande parte da escolha das correlações de transferência de massa, as quais são responsáveis por calcular parâmetros importantes como: coeficiente de transferência de massa, área interfacial e holdup de líquido.

Diante disso, alguns trabalhos da literatura estudaram como as correlações utilizadas impactam na capacidade de previsão do modelo. Gaspar e Cormos (2012) avaliaram diferentes combinações de correlações para a previsão desses parâmetros em sistemas a base de aminas. Os resultados foram comparados com dados experimentais de quatro plantas piloto e a variável de validação foi o perfil de composição de CO₂ na coluna de absorção. A correlação de Wang et. al. (2006) forneceu os melhores resultados para a previsão do coeficiente de transferência de massa e da área interfacial, enquanto a correlação de Rocha; et. al. (1996) apresentou o melhor desempenho para a previsão do holdup de líquido.

Zhang e Chen (2013) utilizaram as equações propostas por Rocha et. al. (1996) para calcular os coeficientes de transferência de massa e avaliaram o desempenho das equações com base nos resultados de 19 experimentos utilizando MEA como solvente. As variáveis de validação utilizadas foram o loading da solução rica na base do absorvedor, a porcentagem de

CO₂ removido e o consumo energético da coluna de stripper, obtendo erros menores que 7% em todos os casos.

Qi et al. (2013) utilizaram as equações propostas por Onda et. al (1968) para a previsão dos coeficientes de transferência de massa e da área interfacial, e a equação de Stichlmair et. al. (1989) para o cálculo do holdup de líquido. Os resultados da modelagem foram comparados com dados experimentais de uma coluna de absorção de CO₂ que utiliza NH₃ como solvente, e as variáveis de validação foram a taxa de remoção de CO₂, composição de NH₃ no gás limpo, perfil de temperatura no absorvedor e coeficiente de transferência de massa global. Os resultados apresentaram erros consideráveis para a previsão da taxa de remoção de CO₂ (15%) e para a composição de NH₃ no gás limpo (10%).

Hemmati et al. (2019d) avaliaram a combinação de diversas correlações para o cálculo dos coeficientes de transferência de massa, área interfacial e holdup de líquido para o processo de captura de CO₂ através de uma solução de metildietanolamina usando piperazina como aditivo. Os resultados obtidos foram comparados com 24 experimentos realizados em planta piloto e indicaram que a equação de Rocha et. al. (1996) obteve o melhor desempenho para o cálculo do coeficiente de transferência de massa e da área interfacial. Para o cálculo do holdup de líquido, as equações de Stichlmair et. al. (1989) e de Billet e Schultes (1993) forneceram os mesmos resultados. As variáveis de validação utilizadas foram o perfil de temperatura do absorvedor, o *loading* da solução na base do absorvedor e a porcentagem de CO₂ capturado.

Considerando o sistema de captura de CO₂ utilizando K₂CO₃ promovido com H₃BO₃, não há nenhum estudo na literatura que mostre quais são as correlações de transferências de massa e as correlações de hidráulica adequadas. Este capítulo apresenta a simulação em Aspen Plus do processo HPC e a avaliação de várias correlações para calcular o coeficiente de transferência de massa, retenção de líquido e área interfacial. O modelo desenvolvido foi validado contra dados da planta e o melhor conjunto de correlações foi encontrado. Como a avaliação de muitas correlações é um processo exaustivo, foi desenvolvido um procedimento automático para fazê-lo.

4.2 Correlações de transferência de massa e correlações hidráulicas

Uma das etapas mais importantes para o desenvolvimento de uma modelagem representativa utilizando o rate-based é a escolha das correlações para o cálculo dos parâmetros associados com a transferência de massa: área interfacial, holdup de líquido e coeficientes de transferência de massa. A escolha errada destas correlações, de acordo com as Eqs. [3.54 – 3.57], pode resultar em cálculos imprecisos das resistências à transferência de massa e,

consequentemente, em valores errados para a eficiência de remoção de CO₂ e para o consumo de energia do processo, resultando em tomadas de decisão equivocadas no nível operacional.

O Aspen Plus permite utilizar diversas correlações para o cálculo destes parâmetros. De maneira geral, essas correlações dependem de fatores como: diâmetro da coluna, condições operacionais, propriedades de transporte das fases líquido e vapor, tipo e geometria do recheio. A Tabela 3, apresentada no capítulo anterior, mostra todas as informações sobre as colunas de absorção e de *stripper*, a partir destas definições o Aspen Plus® disponibiliza as correlações presentes nas Tabela 6, Tabela 7 e Tabela 8 para o cálculo dos parâmetros mencionados anteriormente. É importante deixar claro que o software exige a especificação de todas estas correlações para a execução da simulação; ou seja, o principal objetivo deste trabalho consiste em determinar o conjunto das melhores correlações a ser utilizado no modelo e não determinar apenas uma correlação específica.

Tabela 6: Correlações avaliadas para o *holdup* do líquido do estágio.

Coluna de absorção	Coluna de <i>Stripper</i>
(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989) $h_L = 0.555 Fr_L^{1/3} (1 + 20\Delta P^2) * h_p * A_t$	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989) $h_L = 0.555 Fr_L^{1/3} (1 + 20\Delta P^2) * h_p * A_t$
(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996) $h_L = \left(\frac{4F_t}{S}\right)^{2/3} \left(\frac{3\mu^L u_s^L}{\rho_t^L g_{eff} \sin \theta}\right)^{1/3} * h_p * A_t$	(BILLET; SCHULTES, 1993b) $h_L = \left(\frac{12\mu^L a_p^2 u_s^L}{\rho_t^L g}\right)^{1/3} * h_p * A_t$
(BILLET; SCHULTES, 1993b) $h_L = \left(\frac{12\mu^L a_p^2 u_s^L}{\rho_t^L g}\right)^{1/3} * h_p * A_t$	

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Tabela 6 apresenta as equações avaliadas para calcular o *holdup* de líquido nas colunas de absorção e de *stripper*. As variáveis e os parâmetros utilizados nas equações são: h_L que representa o *holdup* de líquido, h_p é a altura da seção de recheio, A_t é a área da seção transversal da coluna, Fr_L é o número de Froude para o líquido, ΔP é a queda de pressão, S é a altura inclinada de uma ondulação do recheio, μ^L é a viscosidade do líquido, u_s^L é a velocidade superficial do líquido, ρ_t^L é a densidade do líquido, g é a gravidade, g_{eff} é a gravidade efetiva, θ é o ângulo do recheio com a horizontal do filme ou canal de ondulação e a_p é a área específica do recheio.

Na Tabela 7 são citadas as correlações utilizadas para calcular a área interfacial (a^I) tanto no absorvedor como na *stripper*, sendo assim, além dos parâmetros mencionados

anteriormente, essas correlações também usam: d_h que é o diâmetro hidráulico, σ que é a tensão superficial do líquido, σ_c tensão superficial crítica do recheio, We_L que representa o número de Weber para o líquido, Re_L e Re_V que são os números de Reynolds para o líquido e para o vapor, respectivamente, ε é a fração de vazios do recheio, γ é o ângulo de contato entre filme sólido e líquido, F_{se} é o fator para melhoria da superfície e Ca_L é o número capilar.

Tabela 7: Correlações avaliadas para área interfacial.

Coluna de absorção (BILLET; SCHULTES, 1993b)	Coluna de <i>Stripper</i> (ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO, 1968)
$a^I = \frac{1.5}{\sqrt{a_p d_h}} \left(\frac{u_s^L d_h \rho_t^L}{\mu^L} \right)^{-0.2} \left(\frac{(u_s^L)^2 d_h \rho_t^L}{\sigma} \right)^{0.75} \left(\frac{(u_s^L)^2}{g d_h} \right)^{-0.45} * a_p * h_p * A_t$	$a^I = \left[1 - \exp \left(-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} Re_L^{0.1} Fr_L^{-0.05} We_L^{0.2} \right) \right] * a_p * h_p * A_t$
$a^I = \frac{29.12 (We_L Fr_L)^{0.15} S^{0.359}}{Re_L^{0.2} \varepsilon^{0.6} (\sin \theta)^{0.3} (1 - 0.93 \cos \gamma)} * a_p * F_{se} * h_p * A_t$	$a^I = \frac{1.5}{\sqrt{a_p d_h}} \left(\frac{u_s^L d_h \rho_t^L}{\mu^L} \right)^{-0.2} \left(\frac{(u_s^L)^2 d_h \rho_t^L}{\sigma} \right)^{0.75} \left(\frac{(u_s^L)^2}{g d_h} \right)^{-0.45} * a_p * h_p * A_t$
$a^I = a_p * h_p * A_t$	$a^I = 19.78 a_p (Ca_L Re_V)^{0.392} * \frac{\sigma^{0.5}}{h_p^{0.4}} * A_t * h_p$
$a^I = 1.34 [(We_L)(Fr_L)^{-1/3}]^{0.116}$	$a^I = 1.34 [(We_L)(Fr_L)^{-1/3}]^{0.116}$

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Por fim, na Tabela 8 estão apresentadas as correlações para o cálculo de $k_{i,k}^L$ e $k_{i,k}^V$ que são os coeficientes de transferência de massa do líquido e do vapor, respectivamente. Essas equações utilizam dados como a difusividade do vapor ($D_{i,k}^V$), difusividade do líquido ($D_{i,k}^L$), C_E que é um fator de correção para renovação da superfície do recheio, número de Schmidt para o vapor e para o líquido (Sc_V e Sc_L), o tempo de residência do líquido (t_L), o diâmetro equivalente (d_{eq}), o tamanho nominal do recheio (d_p) e o Número de Reynolds para o líquido com base na superfície molhada (Re'_L), além de outros dados supracitados.

Tabela 8: Correlações avaliadas para coeficientes de transferência de massa.

Coluna de absorção	Coluna de <i>Stripper</i>
(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO, 1968)
$k_{i,k}^L = 2 \sqrt{\frac{D_{i,k}^L u_{Le}}{\pi S C_E}}$ $k_{i,k}^V = 0.054 \frac{D_{i,k}^V}{S} \text{Re}_V^{0.8} \text{Sc}_{V,i,k}^{0.333}$	$k_{i,k}^L = 0.0051 (\text{Re}'_L)^{0.667} \text{Sc}_{L,i,k}^{-0.5} (a_p d_p)^{0.4} \left(\frac{\mu^L g}{\rho^L} \right)^{0.333}$ $k_{i,k}^V = 2 \text{Re}_V^{0.7} \text{Sc}_{V,i,k}^{0.333} a_p D_{i,k}^V (a_p d_p)^{-2} \text{ for } dp < 0.015\text{m}$ $k_{i,k}^V = 5.23 \text{Re}_V^{0.7} \text{Sc}_{V,i,k}^{0.333} a_p D_{i,k}^V (a_p d_p)^{-2} \text{ for } dp > 0.015\text{m}$
(BRAVO; FAIR', 1982)	(BRAVO; FAIR', 1982)
$k_{i,k}^L = 2 \sqrt{\frac{D_{i,k}^L}{\pi t_L}}$ $k_{i,k}^V = 0.0338 \frac{D_{i,k}^V}{d_{eq}} \text{Re}_V^{0.8} \text{Sc}_{V,i,k}^{0.333}$	$k_{i,k}^L = 0.0051 (\text{Re}'_L)^{0.667} \text{Sc}_{L,i,k}^{-0.5} (a_p d_p)^{0.4} \left(\frac{\mu^L g}{\rho^L} \right)^{0.333}$ $k_{i,k}^V = 2 \text{Re}_V^{0.7} \text{Sc}_{V,i,k}^{0.333} a_p D_{i,k}^V (a_p d_p)^{-2} \text{ for } dp < 0.015\text{m}$ $k_{i,k}^V = 5.23 \text{Re}_V^{0.7} \text{Sc}_{V,i,k}^{0.333} a_p D_{i,k}^V (a_p d_p)^{-2} \text{ for } dp > 0.015\text{m}$

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3 Correlações utilizadas para calcular as propriedades termodinâmicas e de transporte

Os cálculos das correlações mencionadas na seção anterior exigem o conhecimento de diversas propriedades termodinâmicas e de transporte, como densidade, viscosidade, condutividade térmica, etc. As principais equações utilizadas para o cálculo dessas propriedades estão apresentadas na Tabela 9 e serão discutidas a seguir.

Tabela 9: Correlações usadas para cálculo de propriedades termodinâmicas e de transporte.

Propriedade	Correlação
Queda de pressão na coluna	Wallis/Aspen (SUESS; SPIEGEL, 1992)
Coefficiente de transferência de calor	Chilton and Colburn (STEWART, 1993)
Modelo de fluxo	Mixed
Densidade	Rackett, DIPPR (POLING; PRAUSNITZ, 2011; STEWART, 1993)
Viscosidade	DIPPR (POLING; PRAUSNITZ, 2011)
Tensão Superficial	DIPPR (POLING; PRAUSNITZ, 2011)
Difusividade Binária	Nernst-Hartley (POLING; PRAUSNITZ, 2011)
Condutividade térmica	DIPPR and NIST ThermoM (POLING; PRAUSNITZ, 2011)

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.3.1 Modelo de cálculo de queda de pressão para recheio: Aspen-Wallis

Além das previsões sobre a limitação dos fluxos de vapor e líquido, as previsões hidráulicas vinculam a eficiência da queda de pressão e da transferência de massa dos internos aos caminhos percorridos pelo vapor e líquido na coluna. A pressão, em qualquer ponto da

coluna, está diretamente relacionada às volatilidades relativas dos componentes na mistura, portanto, é claro que as previsões de queda de pressão do equipamento precisam ser o mais precisas possível.

De acordo com os estudos de caso realizados pela AspenTech®, a correlação Aspen-Wallis para colunas de recheio prediz melhor a queda de pressão, a capacidade do sistema no ponto de inundação e a capacidade máxima de operação quando comparada as correlações de queda de pressão usadas anteriormente. O modelo baseia-se na observação de que a renormalização dos dados de queda de pressão de ar/água no ponto de inundação pode ser expressa em uma única curva dada pela Eq. [4.1].

$$\Delta P = \omega_3 e^{\omega_4 \tan F_1} \rho_L g \quad (4.1)$$

$$F_1 = \omega_5 F_X^{\omega_6} + \omega_7 \quad (4.2)$$

$$F_X = \frac{C_G}{C_F S_F} \quad (4.3)$$

$$C_S = \frac{Q_V}{A_t} \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V}} \quad (4.4)$$

$$C_{SF} = (c - m \sqrt{C_L})^2 \quad (4.5)$$

$$C_L = \frac{Q_L}{A_t} \sqrt{\frac{\rho_L}{\rho_L - \rho_V}} \quad (4.6)$$

$$c = \omega_1 \left(\frac{\rho_L \sigma_W}{\rho_W \sigma_L} \right)^{(\omega_8 - 0,25)/2} \quad (4.7)$$

$$m = \omega_2 \left(\frac{\rho_L \sigma_W}{\rho_W \sigma_L} \right)^{\omega_9/2} \quad (4.8)$$

onde $\omega_1 - \omega_9$ são os parâmetros de Wallis que dependem dos parâmetros do recheio, A_t é a área da seção transversal da coluna, ρ_L , ρ_V e ρ_W são a densidade do líquido, do vapor e da água, respectivamente. σ_L é a tensão superficial do líquido, σ_W é a tensão superficial da água, Q_L é a vazão volumétrica do líquido, Q_V é a vazão volumétrica do vapor, S_F é o fator de sistema do recheio e g é a constante gravitacional.

4.3.2 Modelo do coeficiente de transferência de calor: Chilton e Colburn

A correlação de Chilton-Colburn é apropriada para calcular o coeficiente de transferência de calor em escoamentos turbulentos, pois as condições são menos sensíveis ao

efeito dos gradientes de pressão. Essa correlação deve ser utilizada para as duas fases e pode ser escrita da forma:

$$h = \bar{k} \bar{\rho} C_p \frac{\lambda}{\bar{\rho} C_p \bar{D}} \quad (4.9)$$

onde:

$$\bar{k}_j = \frac{\sum_{i=1}^{nc-1} \sum_{k=i+1}^{nc} (x_{ij} + \delta)(x_{kj} + \delta) k_{ikj}}{\sum_{i=1}^{nc-1} \sum_{k=i+1}^{nc} (x_{ij} + \delta)(x_{kj} + \delta)} \quad (4.10)$$

$$\bar{D} = \frac{\sum_{i=1}^{nc-1} \sum_{k=i+1}^{nc} (x_{ij} + \delta)(x_{kj} + \delta) D_{ikj}}{\sum_{i=1}^{nc-1} \sum_{k=i+1}^{nc} (x_{ij} + \delta)(x_{kj} + \delta)} \quad (4.11)$$

\bar{k} é o coeficiente médio de transferência de massa, \bar{D} é a difusividade média, nc é o número de componentes e δ é o parâmetro de média de Chilton-Colburn especificado no rate-based (por padrão esse valor é 10^{-4}).

4.3.3 Modelo de fluxo: Misto

A especificação do modelo de fluxo permite determinar as propriedades do volume usadas para avaliar os fluxos de massa e energia e as taxas de reação. Os modelos são baseados no modelo de estágio, com diferentes propriedades em massa. No modelo de fluxo misto, assume-se que as propriedades do volume para cada fase sejam as mesmas que as condições de saída das fases desse estágio. As taxas de fluxo de líquido e vapor que se aplicam a esses modelos de fluxo são usadas nos cálculos de transferência de massa e transferência de calor e nas propriedades necessárias para esses cálculos. Nos cálculos de retenção de líquido, queda de pressão ou inundação, o modelo de fluxo misto é sempre usado; ou seja, são usados o fluxo de líquido e o fluxo de vapor que sai do estágio.

4.3.4 Densidade do líquido: Modelo de Raquete

O cálculo da densidade depende dos componentes da mistura, como mostrado na Tabela 10, e da temperatura de operação do processo.

O modelo DIPPR calcula a densidade através da Eq. [4.12]. Porém, o cálculo da densidade da água é realizado através de uma equação diferente (Eq. [4.17]).

Tabela 10: Equações utilizadas para o cálculo da densidade.

Componentes	Equações
H ₂ O, CO ₂ , N ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , EO, Ar, C ₂ H ₆ , MEG	DIPPR
K ₂ CO ₃ , KHCO ₃ , H ₃ BO ₃ , K ⁺ , OH ⁻ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ⁻² , H ₃ O ⁺ , B(OH) ₄ ⁻	Rackett

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

$$\rho_i^{*,l} = C_{1i} C_{2i}^{1+(1-\frac{T}{C_{3i}})C_{4i}} \quad (4.12)$$

$$C_{1i} = - \quad (4.13)$$

$$C_{2i} = 0 \quad (4.14)$$

$$C_{3i} = T_{ci}^* \quad (4.15)$$

$$C_{4i} = 0 \quad (4.16)$$

$$\rho_i^{*,l} = C_{1i} + C_{2i}\tau^{0,35} + C_{3i}\tau^{2/3} + C_{4i}\tau + C_{5i}\tau^{4/3} \quad (4.17)$$

$$C_{5i} = 0 \quad (4.18)$$

$$\tau = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (4.19)$$

*Para a Eq. [4.12], C_{5i} não é usado e as unidades de temperatura absoluta são assumidas para C_{3i} . Para a Eq. [4.17] as unidades são densidade molar para os parâmetros de C_{1i} a C_{5i} e $C_{3i} = 0$.

A equação de Rackett calcula o volume molar do líquido para todos os coeficientes de atividade, levando em consideração dados de composição, temperatura e pressão crítica. Z_m^{RA} é o parâmetro de Rackett e V_{cm} é o volume crítico da mistura.

$$V_m^l = \frac{RT_c(Z_m^{RA})^{1+(1-T_r)^{2/7}}}{P_c} \quad (4.20)$$

$$T_c = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{ci} V_{cj} (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - k_{ij}) / V_{cm}^2 \quad (4.21)$$

$$\frac{T_c}{P_c} = \sum_i x_i \frac{T_{ci}}{P_{ci}} \quad (4.22)$$

$$Z_m^{RA} = \sum_i x_i Z_i^{*,RA} \quad (4.23)$$

$$V_{cm} = \sum_i x_i V_{ci} \quad (4.24)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (4.25)$$

$$k_{ij} = 1 - \frac{8 (V_{ci} V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (4.26)$$

4.3.5 Viscosidade líquida: DIPPR

O Aspen Physical Property System possui vários submodelos para calcular a viscosidade líquida de componentes puros. Para o sistema em estudo a viscosidade é dada pela equação abaixo:

$$\ln \eta_i^{*,l} = C_{1i} + C_{2i}/T + C_{3i} \ln T + C_{4i} T^{C_{5i}} \quad (4.27)$$

$$C_{1i} = - \quad (4.28)$$

$$C_{2i}, \dots, C_{5i} = 0 \quad (4.29)$$

4.3.6 Tensão superficial do líquido: DIPPR

As equações utilizadas para o cálculo da tensão superficial do líquido dependem dos componentes da mistura e da temperatura em que o processo está operando. Para o sistema em estudo a tensão superficial é dada pela Eq. [4.30]:

$$\sigma_i^{*,l} = C_{1i} (1 - T_{ri})^{C_{2i} + C_{3i} T_{ri} + C_{4i} T_{ri}^2 + C_{5i} T_{ri}^3} \quad (4.30)$$

$$C_{1i} = - \quad (4.31)$$

$$C_{2i}, \dots, C_{5i} = 0 \quad (4.32)$$

4.3.7 Difusividade binária: Nernst-Hartley

A difusividade efetiva de um íon i em uma mistura líquida com eletrólitos pode ser calculada usando o modelo Nernst-Hartley.

$$D_i = \left(\frac{RT}{z_i F^2} \right) (l_{1,i} + l_{e,i} T) \sum_k x_k \quad (4.33)$$

$$F = 9,65 \times 10^7 \left(\frac{C}{\text{kmol}} \right) (\text{Número de Faraday}) \quad (4.34)$$

$$l_1 = - * \quad (4.35)$$

$$l_2 = 0 \quad (4.36)$$

onde x_k é a fração molar de qualquer espécie molecular k e z_i é o número de carga da espécie i .

*Quando l_1 está ausente, modelo Nernst-Hartley usa um valor nominal de 5,0.

O coeficiente de difusão binária do íon em relação a uma espécie molecular é definido como sendo igual à difusividade efetiva do íon na mistura líquida:

$$D_{ik} = D_i \quad (4.37)$$

O coeficiente de difusão binária de um íon i em relação a um íon j é definido como a média das difusividades efetivas dos dois íons:

$$D_{ij} = \frac{D_i + D_j}{2} \quad (4.38)$$

4.3.8 Condutividade térmica: DIPPR

As equações utilizadas para o cálculo da condutividade térmica também dependem dos componentes da mistura e da temperatura de operação. Nesse caso, a equação para o cálculo da condutividade térmica é dada a seguir:

$$\lambda_i^{*,l} = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 + C_{5i}T^4 \quad (4.39)$$

$$C_{1i} = - \quad (4.40)$$

$$C_{2i}, \dots, C_{5i} = 0 \quad (4.41)$$

4.4 Metodologia computacional

A maneira convencional de avaliar a influência de parâmetros em um modelo matemático é por meio da análise de sensibilidade. No entanto, o Aspen Plus® não permite modificação de correlações por meio da ferramenta integrada. Um *script* no Matlab® foi desenvolvido, a partir do qual a análise pode ser realizada automaticamente. Para isso, é

necessário criar uma interface que possibilite a comunicação entre os dois softwares, através da criação de um Component Object Model (COM). A função interna do Matlab® *actxserver* é usada para a criação do COM. A Figura 11 apresenta o fluxograma do *script* Matlab® desenvolvido.

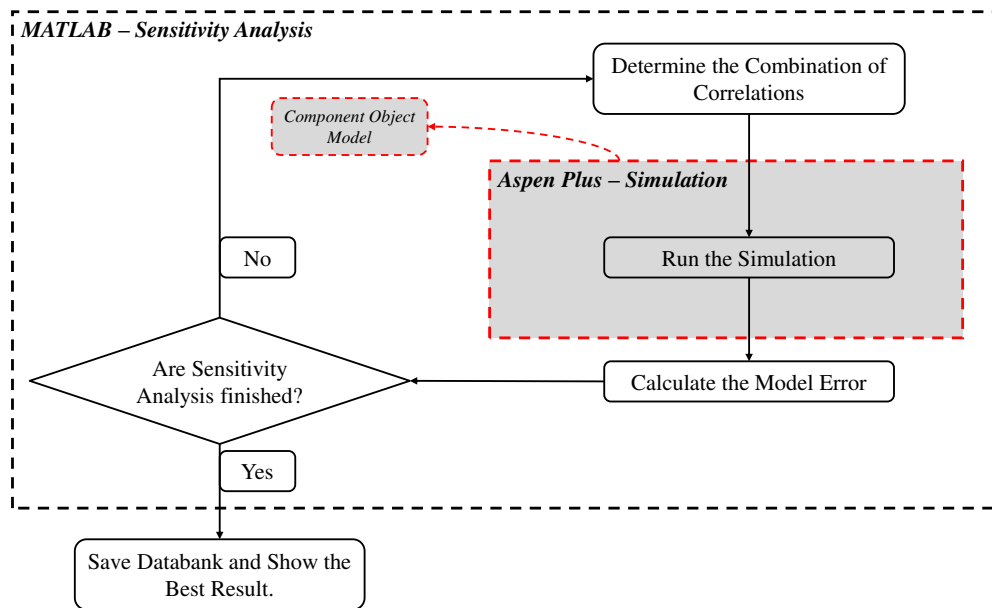


Figura 11: Comunicação entre softwares Matlab e Aspen Plus implementada para avaliar as correlações estudadas.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.5 Simulação do processo

O processo foi simulado de acordo com os dados apresentados na Figura 9 e com as especificações mostradas na Tabela 3. Entretanto, é importante destacar que em processos onde há recirculação de solvente, é comum a utilização de *make-up* a fim de compensar as perdas deste componente nas correntes de produto. Todavia, no processo sob investigação não há a existência da corrente de *make-up*, tendo em vista que o solvente empregado (K_2CO_3) possui uma taxa de evaporação desprezível. Por outro lado, existem perdas significativas de água no processo; para contornar este problema, e manter a concentração de K_2CO_3 constante na solução limpa, a principal variável manipulada é a carga térmica da coluna de *stripper* – quanto maior a carga térmica, maior a evaporação na coluna e, conseqüentemente, maior as perdas de água no processo.

A alimentação direta de vapor na coluna de *stripper* (FSTM) tem a finalidade de promover o processo de dessorção do CO₂ e a regeneração da capacidade de absorção da solução. A variável de processo que permite acompanhar de forma mais próxima esta dessorção é a composição de bicarbonato (KHCO₃) na solução, isto é, quanto maior a dessorção, menor a composição de KHCO₃ no meio.

Diante disso, a ferramenta *Design and Specification* do Aspen Plus® foi utilizada para garantir as especificações de vazão de água e composição desejada de KHCO₃ na solução regenerada. A Tabela 11 resume as informações do *Design and Specification*.

Tabela 11: Informações do Design and Specification.

Design and Specification	Specified Variable (Value)	Manipulated Variable (Range)
1	Vazão de <i>LSOLREC</i> (126.78 ton/h)	Carga térmica do <i>STP</i> (1000-7000 kW)
2	$x_{\text{KHCO}_3}^{\text{LSOLREC}}$ (0.01198 wt.)	Vazão de <i>FSTM</i> (500-10000 kg/h)

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A ausência de make-up no modelo e a existência de *Design Spec* aumenta o nível de complexidade do modelo e dificulta a convergência numérica. Portanto, para garantir a convergência numérica do modelo, foram utilizados os métodos *Broyden* e *Secant* para a convergência das *Tears Streams* e os *Design Specs*, respectivamente.

4.6 Resultados e Discussões

4.6.1 Caso Base

As correlações apresentadas nas Tabela 6, Tabela 7 e Tabela 8 foram avaliadas no Aspen Plus® quanto à sua capacidade de representar o processo HPC. Usando o procedimento mencionado na Seção 4.4, 384 combinações foram analisadas. Para fins didáticos, foram selecionadas 12 combinações para discussão, conforme mostra a Tabela 12.

A Figura 12 apresenta os erros das variáveis da coluna de absorção: composição do CO₂ no gás limpo, temperaturas de topo e de fundo. As combinações de 2 a 8 obtiveram os melhores resultados com erros abaixo de 2,5%, considerando todas as variáveis. Também é possível perceber que a escolha das combinações não afeta significativamente a previsão das temperaturas superior e inferior.

Tabela 12: Combinações de correlações escolhidas para discussão.

Combinação	ABS Column			STP Column		
	Coef. de Tranf. de Massa	Área Interfacial	Holdup de líquido	Coef. de Tranf. de Massa	Área Interfacial	Holdup de líquido
1	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)	(ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO, 1968)	(TSAI et al., 2011)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)
2	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)	(BRAVO; FAIR', 1982)	(ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO, 1968)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)
3	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)	(BRAVO; FAIR', 1982)	(BRAVO; FAIR', 1982)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)
4	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)	(BRAVO; FAIR', 1982)	(BILLET; SCHULTES, 1993b)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)
5	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)	(BRAVO; FAIR', 1982)	(TSAI et al., 2011)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)
6	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)	(BRAVO; FAIR', 1982)	(TSAI et al., 2011)	(BILLET; SCHULTES, 1993b)
7	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(BRAVO, J. L.; ROCHA, J. R.; FAIR, 1992)	(BRAVO; FAIR', 1982)	(TSAI et al., 2011)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)
8	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(BILLET; SCHULTES, 1993b)	(BRAVO; FAIR', 1982)	(TSAI et al., 2011)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)
9	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(BRAVO, J. L.; ROCHA, J. R.; FAIR, 1992)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)	(BRAVO; FAIR', 1982)	(TSAI et al., 2011)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)
10	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(BILLET; SCHULTES, 1993b)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)	(BRAVO; FAIR', 1982)	(TSAI et al., 2011)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)
11	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(TSAI et al., 2011)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)	(BRAVO; FAIR', 1982)	(TSAI et al., 2011)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)
12	(BRAVO, J. L.; ROCHA, J. R.; FAIR, 1992)	(ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	(STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)	(BRAVO; FAIR', 1982)	(TSAI et al., 2011)	STICHLMAIR89

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

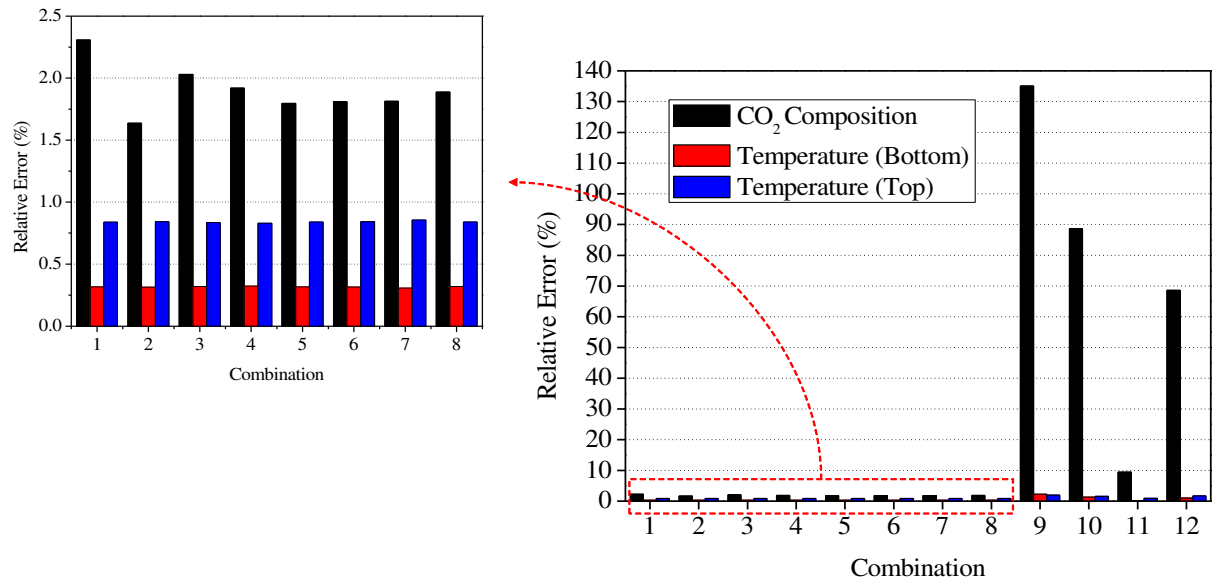


Figura 12: Erro relativo das variáveis na coluna de absorção.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 13 apresenta os erros das variáveis da coluna do *stripper*: consumo de vapor do revedor, temperaturas de topo e de fundo. Considerando o consumo de vapor, os melhores resultados foram obtidos com as combinações 3, 5 e 6. A previsão das temperaturas de topo e de fundo não foi significativamente afetada pela combinação de correlações.

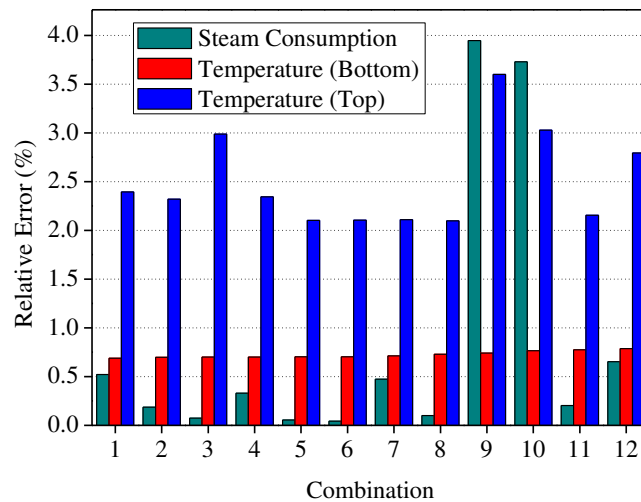


Figura 13: Erro relativo das variáveis da coluna de *stripper*.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Uma discussão mais detalhada é apresentada nos próximos parágrafos. A Tabela 13 mostra a média do coeficiente binário de transferência de massa CO₂/K₂CO₃ na coluna de absorção para todas as combinações.

Considerando as combinações 5 e 12, a diferença entre elas é a correlação usada para calcular o coeficiente de transferência de massa na coluna de absorção: a combinação 5 usa Rocha et. al. (1996) e a 12 usa Bravo et. al. (1992) A escolha por uma ou outra tem um forte impacto na previsão da composição do CO₂ no gás limpo. No primeiro caso, o erro relativo é de 1,8% enquanto no último caso esse erro é de 68,6%. A correlação de Bravo et. al. (1992) é baseada na dimensão do lado da ondulação do recheio e na velocidade efetiva, enquanto que a correlação de Rocha et. al. (1996) considera o tempo de residência do líquido, mas não a velocidade efetiva. As considerações adotadas por Rocha et. al. (1996) resultam em aumento do coeficiente de transferência de massa e menores erros. Desta forma, Rocha et. al. (1996) é a correlação mais adequada para calcular o coeficiente de transferência de massa na coluna de absorção.

Tabela 13: Coeficientes médios de transferência de massa na coluna de absorção.

Combinação	CO ₂ /K ₂ CO ₃ Coeficiente global de transferência de massa (kmol h ⁻¹)
1 – 11 (ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	13855.35
12 (BRAVO, J. L.; ROCHA, J. R.; FAIR, 1992)	3715.10

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Considerando as combinações 5, 9, 10 e 11, a diferença entre elas é a correlação utilizada para calcular a área interfacial na coluna de absorção, conforme Tabela 14. Segundo Hemmati et al. (2019a) esse parâmetro depende principalmente da vazão de gás e da densidade. A taxa de fluxo do líquido é proporcional à área efetiva: maiores velocidades do líquido resultam em maior molhabilidade do recheio. Portanto, a área interfacial efetiva aumenta, resultando em uma maior transferência de massa.

Tabela 14: Área interfacial efetiva média na coluna de absorção.

Combinação	Interfacial Area (m ²)
1 – 8 e 12 (ROCHA; BRAVO; FAIR, 1996)	166.7342
9 (BRAVO, J. L.; ROCHA, J. R.; FAIR, 1992)	36.1409
10 (BILLET; SCHULTES, 1993b)	59.6639
11 (TSAI et al., 2011)	149.2431

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A combinação 9 apresentou o maior erro para a coluna de absorção. Isso pode ser atribuído ao grande número de variáveis utilizadas nas correlações Bravo et. al. (1992). Além disso, a área interfacial calculada por essa equação é afetada por parâmetros que possuem forte dependência das vazões de gás e líquido, como o número de Reynolds. A coluna de absorção opera em regime turbulento, caracterizado por alta velocidade superficial e alto número de Reynolds ($Re > 10.000$) (LI et al., 2015; POLING; PRAUSNITZ, 2011). Segundo a correlação de Bravo et. al. (1992), o valor da área interfacial é inversamente proporcional ao número de Reynolds, quanto maior o número de Reynolds, menor o valor da área interfacial.

Considerando a coluna de absorção, as combinações 7 e 8 mostram que a escolha da correlação utilizada para calcular o holdup do líquido não impacta significativamente o modelo, como pode ser observado na Figura 12. Além disso, a Tabela 15 não mostra nenhuma modificação no valor de retenção líquida calculada.

Tabela 15: Holdup de líquido médio por estágio na coluna de absorção.

Combinação	Holdup de Líquido(m ³)
1 – 6 e 9 – 12 (STICHLMAIR; BRAVO; FAIR, 1989)	102.19
7 (BRAVO, J. L.; ROCHA, J. R.; FAIR, 1992)	102.19
8 (BILLET; SCHULTES, 1993b)	102.19

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Examinando a coluna de *stripper*, conforme mencionado anteriormente, os menores erros foram obtidos para as combinações 3, 5 e 6, enquanto os maiores erros foram para as combinações 9 e 10. No entanto, a combinação 5 e 9 usam o mesmo conjunto de correlações. Como eles podem resultar em resultados opostos? Isso sugere que as correlações não têm nenhum impacto na coluna *stripper*. Os erros do *stripper* são muito mais correlacionados com os erros da coluna de absorção: os maiores erros do absorvedor são para as combinações 9, 10, 11 e 12; esses erros afetam o *stripper*, resultando em previsões equivocadas para esse equipamento. Dutta et. al. (2017) afirma que a coluna *stripper* opera próxima às condições de equilíbrio e pode ser modelada com modelo de equilíbrio. Isso explica por que as correlações não afetam diretamente o processo de dessorção.

4.6.2 Outras condições de operação

Com a definição da melhor combinação de correlações, o modelo foi utilizado para prever o comportamento do processo sob duas diferentes condições operacionais: operação com

catalisador no início da campanha (caracterizada pela menor produção de CO₂ no reator); e operação com catalisador no final da campanha (caracterizada pela maior produção de CO₂ no reator). A Tabela 16 apresenta os resultados utilizando a combinação 5 para as correlações utilizadas. Mesmo com condições muito diferentes, erros aceitáveis foram obtidos.

Tabela 16: Resultados para diferentes condições de operação.

Variáveis de validação	Erro Relativo para o caso de baixa produção de CO ₂ no reator	Erro Relativo para o caso de alta produção de CO ₂ no reator
Composição de CO ₂	6,32 %	1,91 %
Temperatura da Base (ABS)	1,68 %	1,02 %
Temperatura do Topo (ABS)	1,85 %	2,49 %
Consumo de vapor	1,03 %	0,68 %
Temperatura da Base (STP)	5,06 %	1,58 %
Temperatura do Topo (STP)	4,02 %	2,43 %

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

4.7 Conclusões do capítulo

No presente trabalho, diferentes combinações de correlações para cálculo do coeficiente de transferência de massa, área interfacial e retenção de líquido foram avaliadas e comparadas para estimar parâmetros-chave de um processo HPC promovido com H₃BO₃. O melhor conjunto de correlações é Rocha et. al. (1996) para calcular os coeficientes de transferência de massa e área interfacial no absorvedor; Stichlmair (1989) para calcular o *holdup* do líquido na coluna absorvedora. A coluna *stripper* não foi afetada pela correlação e pode ser modelada usando considerações termodinâmicas de equilíbrio. Este trabalho desenvolveu um procedimento automático para avaliar um grande número de correlações, reduzindo tempo e esforço durante a avaliação do processo. Por fim, os dados da planta industrial usados para validar o modelo são valiosos para fins acadêmicos.

Capítulo 5

Usando Redes Neurais para Predizer Desvios no Modelo de Equilíbrio de Captura de CO₂ por Absorção com Carbonato de Potássio

5.1 Introdução

O processo HPC está presente em diversas plantas químicas e a literatura contempla estudos relacionados às melhorias de operação e design; por exemplo, utilização de recheios de alta eficiência nas colunas e adição de promotores que aceleram a cinética das reações envolvidas (SMITH; NICHOLAS; STEVENS, 2016).

Diante da complexidade da modelagem do processo HPC e conforme citado anteriormente, o sistema pode ser modelado utilizando o modelo de equilíbrio ou o modelo rate-based. Em geral, o modelo de equilíbrio não prediz o comportamento do processo de absorção corretamente, sendo mais recomendado utilizar o modelo rate-based (HEMMATI et al., 2019b; LAWAL et al., 2009; LIU et al., 2015). Porém, implementar o rate-based demanda uma maior quantidade de informações da planta, além disso, o modelo também possui uma maior quantidade de parâmetros de ajuste e de equações diferenciais, o que aumenta a possibilidade de fontes de erros e exige um elevado esforço computacional (PENG; EDGAR; ELDRIDGE, 2003). A Figura 14 exibe a representação das duas abordagens e os detalhes de cada uma delas já foram comentados no Capítulo 3.

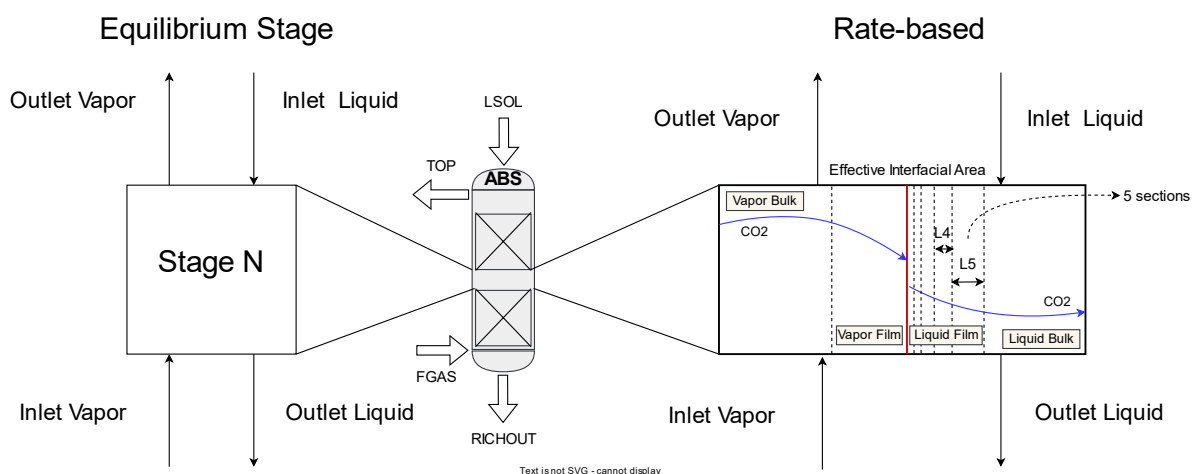


Figura 14: Esquema visual do modelo de equilíbrio e do modelo rate-based aplicados à coluna de absorção.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Uma alternativa para utilizar o modelo de equilíbrio e aumentar a sua representatividade é calcular as eficiências de Murphree dos componentes presentes no processo (MORES; SCENNA; MUSSATI, 2012). Esta abordagem permite encontrar uma solução que seja um compromisso adequado entre precisão e tempo computacional. Dutta et al. (2017) e Zhang et al. (2016) discutiram as limitações e as estratégias da utilização de dois modelos em processos

de absorção de CO₂ com monoetanolamina (MEA). Os autores compararam dados simulados com dados de planta e concluíram que sempre existirá uma diferença quantitativa entre as duas abordagens, mas os resultados indicam que o comportamento qualitativo previsto para o processo é semelhante nos dois casos. Os autores não avaliaram o processo HPC.

Calcular as eficiências de Murphree para muitos componentes e para vários estágios de uma coluna de absorção pode ser dispendioso; além disso, quando são avaliadas várias condições operacionais, esses cálculos se tornam inviáveis até mesmo usando ferramentas convencionais de simulação de processos: para cada condição operacional, novos valores de eficiência precisam ser calculados para cada componente envolvido no processo em cada um dos estágios considerados. Uma opção para tornar esse cálculo mais acessível é a utilização de *Machine Learning*. Essa abordagem é uma alternativa para resolver problemas complexos de engenharia e são definidos como modelos estatísticos e matemáticos que podem “aprender” com os dados experimentais e “descobrir” padrões sem a necessidade de uma programação explícita baseada em modelos fenomenológicos (KHEZRI et al., 2020).

O foco deste capítulo é a coluna de absorção. Diante da escassez de estudos que avaliem metodologias adequadas para calcular as eficiências de Murphree dos componentes envolvidos nos sistemas de absorção e em particular, no processo HPC, esse capítulo pretende propor uma metodologia baseada em Redes Neurais Artificiais (RNAs) para o cálculo dessas eficiências. A estratégia sugerida compreende a utilização simultânea de dois softwares comerciais: o Aspen Plus® e o Matlab®. O primeiro possui modelos consolidados e um banco de dados robusto e o segundo é um ambiente atrativo para a criação e utilização das RNA's.

5.2 Previsão das eficiências utilizando redes neurais

Essa etapa do trabalho consiste no uso da inteligência artificial para criar redes neurais com o objetivo de calcular as eficiências de Murphree dos componentes envolvidos no processo HPC. Na abordagem convencional, para cada condição de operação avaliada, novas eficiências precisam ser recalculadas no modelo rate-based e inseridas no modelo de equilíbrio. Esse processo é realizado para cada estágio da coluna e para cada um dos componentes. Utilizando as redes neurais, o modelo rate-based só será simulado uma vez para gerar o banco de dados e depois o modelo de equilíbrio será alimentado apenas com a saídas das redes neurais que são as eficiências Murphree.

Além disso, o Aspen Plus® não permite a exportação do modelo rate-based para a plataforma dinâmica (Aspen Dynamics®), apenas a exportação do modelo de equilíbrio. E quando se trata de simulação, investigar o comportamento da planta em períodos transitórios é

importante para evitar eventuais problemas, bem como estudar estratégias de controle que garantam uma operação ótima e estável (LIN et al., 2011).

As redes neurais artificiais têm a capacidade de reconhecer relações lineares e não lineares subjacentes entre os dados de entrada e saída (KHEZRI et al., 2020). A estrutura da topologia básica de uma RNA é composta por uma série de elementos (neurônios) de processamento simples e altamente interconectados e organizados em multicamadas: uma camada de entrada, uma camada de saída e pelo menos uma camada oculta. Cada neurônio está completamente interconectado com os neurônios das camadas vizinhas por meio de comunicação direta ligada a pesos associados.

A rede neural de retropropagação (BPNN) foi utilizada nesse trabalho e é uma RNA clássica baseada no método Levenberg-Marquardt que tem como objetivo minimizar o erro entre os valores de entrada e saída (FU et al., 2014). Em uma BPNN, uma parte dos pares entrada/saída selecionados a partir de um conjunto de dados de amostra são usados para treinar a rede e, em seguida, a rede ajusta iterativamente seus pesos de conexão de acordo com os erros de feedback, que são calculados entre a saída da rede e saída real.

O algoritmo de Levenberg-Marquardt foi projetado para aproximar a velocidade de treinamento de segunda ordem sem ter que calcular a matriz Hessiana. Quando a função de desempenho tem a forma de uma soma de quadrados (como é típico no treinamento de redes feedforward), então a matriz Hessiana pode ser aproximada conforme apresentada na Eq. [5.1] e o gradiente pode ser calculado de acordo com a Eq. [5.2]:

$$\mathbf{H} = \mathbf{J}^T \mathbf{J} \quad (5.1)$$

$$\mathbf{g} = \mathbf{J}^T \mathbf{e} \quad (5.2)$$

onde \mathbf{J} é a matriz Jacobiana que contém as primeiras derivadas dos erros da rede em relação aos pesos e vieses, e \mathbf{e} é o vetor de erros da rede. A matriz Jacobiana pode ser calculada através de uma técnica padrão de retropropagação proposta por Hagan and Menhaj (1994), que é muito menos complexa do que computar a matriz Hessiana. O algoritmo de Levenberg-Marquardt usa essa aproximação para a matriz Hessiana na seguinte atualização do método de Newton:

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k - [\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \mu \mathbf{I}]^{-1} \mathbf{J}^T \mathbf{e} \quad (5.3)$$

Quando o escalar μ é zero, a Equação (3) é apenas o método de Newton, usando a matriz Hessiana aproximada. Quando μ é grande, a Equação (3) se torna o método de gradiente

descendente com um pequeno tamanho de passo. O método de Newton é mais rápido e preciso perto de um mínimo de erro (ponto ótimo), então o objetivo é mudar para o método de Newton o mais rápido possível. Assim, μ é diminuído após cada passo bem-sucedido (redução na função de desempenho) e é aumentado apenas quando um passo experimental aumentaria a função de desempenho. Desta forma, a função de desempenho é sempre reduzida a cada iteração do algoritmo.

Depois de bem treinada, a BPNN pode então ser usada para prever os parâmetros de destino invisíveis (ZHANG; ZHAO, 2017). Para tal, foi desenvolvido um código no software Matlab com o objetivo de criar e treinar essas redes e as configurações e especificações necessárias para o algoritmo serão comentadas nas próximas seções.

5.2.1 Geração do banco de dados e pre-processamento

O desenvolvimento de um modelo preciso de RNA requer uma série de conjuntos de dados representativos que devem refletir efetivamente as não linearidades e complexidades do comportamento do sistema visado (WU; ZHAO, 2018). Nesse trabalho, o conjunto de dados foi gerado a partir do modelo rate-based validado com os dados de planta no Aspen Plus. Esse conjunto de dados foi gerado aleatoriamente usando o método estatístico *latin hypercube* (*lhsdesign*). O conjunto de dados gerados consiste em 5400 pontos, onde 70% dos dados foram utilizados para o treinamento das redes, 15% para a validação e os outros 15% para o teste.

De acordo com Wu et. al. (2010) e Fu et. al. (2014), as variáveis que mais impactam o processo são: vazão de gás (*FGAS* - variando de 92 ton/h a 98 ton/h), vazão de solução (*LSOL* - variando de 120 ton/h a 140 ton/h), composição de CO_2 (variando de 0.0125 a 0.0155) e de óxido de etileno (variando de 0.0002 a 0.0035) na alimentação do gás (*FGAS*) e composições de K_2CO_3 (variando de 0.1 a 0.2) e KHCO_3 (variando de 0.045 a 0.05). Por se tratar de uma solução aditivada, a composição de H_3BO_3 (variando de 0.004 a 0.007) também impacta o processo. Essas sete variáveis foram escolhidas com as variáveis manipuladas durante a geração do banco de dados.

A etapa anterior ao treinamento é o pré-processamento dos dados. Como as variáveis possuem unidades físicas e magnitudes diferentes, cada variável foi normalizada usando o método de intervalo. Este método faz parte da biblioteca *normalize* do Matlab que retorna os dados usados no modelo em uma escala de intervalo entre 0 e 1. Esta função normaliza cada variável separadamente.

5.2.2 Definição de variáveis e arquitetura das redes

A Figura 15 apresenta a arquitetura do modelo da rede neural de três camadas utilizada. Para cada estágio da coluna de absorção foi criada uma rede, totalizando 39 redes (o estágio 40 é o refervedor e não foi considerado). O treinamento começa do estágio inferior até o topo da coluna; assim, a primeira rede treinada foi referente ao estágio 39, enquanto a última rede treinada foi referente ao estágio 1. É importante observar que cada rede foi treinada separadamente.

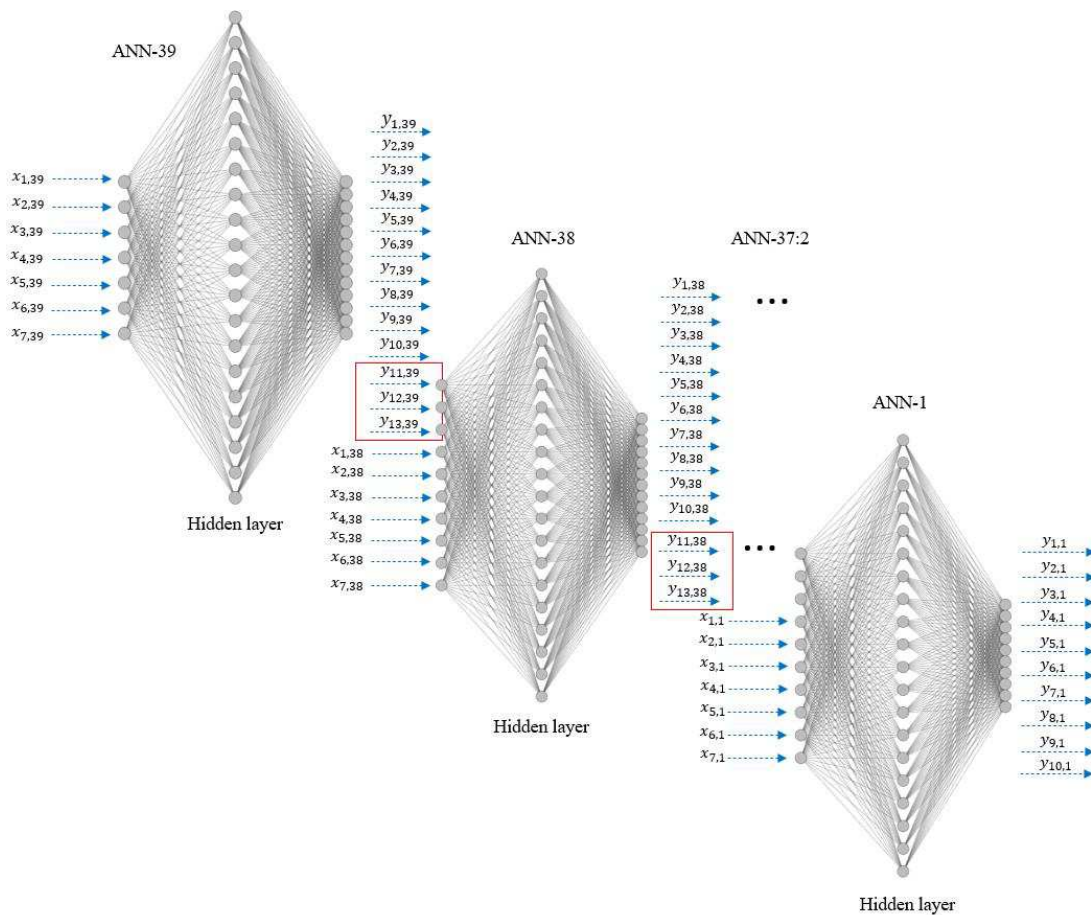


Figura 15: Representação e arquitetura das redes neurais artificiais de três camadas.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Sete variáveis foram definidas como entrada da rede do estágio 39: vazão de gás global ($x_{1,39}$ = F-GAS II), as composições de CO_2 e EO na corrente global de gás ($x_{2,39}$ e $x_{3,39}$), vazão global da solução ($x_{4,39}$ = L-SOL II) e composições de K_2CO_3 , KHCO_3 e H_3BO_3 na corrente global de solução ($x_{5,39}$; $x_{6,39}$ e $x_{7,39}$). As saídas dessa rede foram as eficiências de Murphree dos 10 componentes presentes no processo do estágio 39 ($y_{1,39}$, $y_{2,39}$, ..., $y_{10,39}$), a vazão

intermediária de gás ($G_{39} = y_{11,39}$) e as composições intermediárias de CO_2 ($y_{12,39}$) e de EO ($y_{13,39}$) da fase gasosa que sai do estágio 39 e alimentam o estágio 38.

Uma vez concluído o treinamento da rede 39, a rede 38 pode ser treinada. A entrada para a rede 38 é a taxa de fluxo de gás global ($x_{1,39} = F\text{-GAS II}$), as composições de CO_2 e EO na corrente global de gás ($x_{2,39}$ e $x_{3,39}$), vazão global da solução ($x_{4,39} = L\text{-SOL II}$) e composições de K_2CO_3 , $KHCO_3$ e H_3BO_3 na corrente global de solução ($x_{5,39}$; $x_{6,39}$ e $x_{7,39}$), a vazão intermediária de gás ($G_{39} = y_{11,39}$) e as composições intermediárias de CO_2 ($y_{12,39}$) e de EO ($y_{13,39}$) da fase gasosa que sai do estágio 39 e alimentam o estágio 38. As saídas da rede 38 são: Eficiências Murphree dos 10 componentes presentes no processo do estágio 38 ($y_{1,38}$, $y_{2,38}$, ..., $y_{10,38}$), a vazão intermediária de gás ($G_{38} = y_{11,38}$) e as composições intermediárias de CO_2 ($y_{12,38}$) e de EO ($y_{13,38}$) da fase gasosa que sai do estágio 38 e alimentam o estágio 37.

Este procedimento foi repetido para todas as outras redes. A rede 39 possui 7 entradas e 13 saídas. As redes intermediárias (2-38) possuem 10 entradas e 13 saídas. A rede 1 tem 10 entradas e 10 saídas ($y_{1,1}$, $y_{2,1}$, ..., $y_{10,1}$).

O número de camadas ocultas igual a 1 (um) foi considerado. Segundo a literatura, uma rede com apenas uma camada oculta é normalmente suficiente para modelagem de processos industriais (KARIMI; GHAEDI, 2014).

O número de neurônios na camada oculta foi determinado por validação cruzada com o método *k-fold*. Essa técnica avalia o desempenho de um modelo de aprendizado de máquina dividindo os dados de treinamento em k partes iguais, ou "dobras". Uma dobra é usada para testar o algoritmo e os dados restantes são usados para treinamento. Este processo é repetido k vezes para que cada dobra seja usada exatamente uma vez para teste. A métrica de desempenho médio em todas as k iterações é usada como uma estimativa robusta do desempenho do modelo em dados não vistos. Esse método evita o superajuste utilizando todo o conjunto de dados para treinamento e teste e fornece uma melhor avaliação do desempenho de generalização do modelo em comparação com o uso de uma única divisão de teste de treinamento. Neste estudo, os dados foram divididos em 5 subconjuntos ($k = 5$) e a validação cruzada foi realizada para a rede 25 (correspondente ao estágio 25). A Figura 16 mostra o desempenho do MSE para 5, 10, 15, 20 e 25 neurônios.

De acordo com a Figura 16, o número ótimo de neurônios foi 20, no qual o menor valor de MSE foi atingido. Assim, o número de neurônios nas camadas ocultas de todas as redes foi definido como 20.

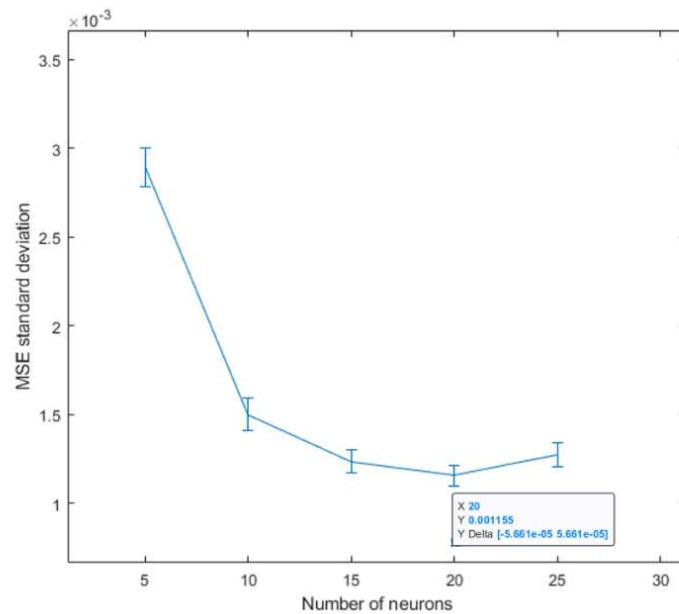


Figura 16: Resultados da validação cruzada usando o k-fold.

A função de transferência *tansig* (tangente sigmoideal) foi usada nos neurônios da camada oculta, enquanto a função de transferência utilizada na camada de saída foi a função *purelin* (linear).

Várias tentativas para construção da arquitetura das redes foram realizadas, dentre elas estão: a estrutura mais básica, isto é, a criação de apenas uma rede com as 7 entradas e tendo como saída as eficiências de Murphree dos componentes, a criação de uma rede para cada componente e a divisão da coluna de absorção em seções, onde para cada seção avaliada foi construída uma rede. Inicialmente apenas as informações das correntes globais foram inseridas no modelo, ou seja, nenhum dado de corrente intermediária entre um estágio e outro foi utilizado. Posteriormente, diante da insatisfação dos resultados, optou-se por criar uma rede para cada estágio, utilizando também os dados das correntes intermediárias obtidos no Aspen Plus® através do perfil de resultados do modelo RadFrac. Com essa nova arquitetura, outra abordagem foi analisada levando em consideração as vazões de gás e as composições de CO₂ e de EO da corrente de gás que sai de cada estágio. Essa estratégia garantiu uma maior utilização dos dados disponíveis, e uma maior proximidade entre o local onde estava sendo realizado o cálculo e o local onde os dados foram originados, isto é, entre a rede do estágio considerado e as informações originadas no próprio estágio, dessa forma, as redes intermediárias não ficaram limitadas apenas às informações globais da planta.

5.3 Metodologia computacional

A Figura 17 apresenta o algoritmo do modelo híbrido desenvolvido em Matlab® e Aspen Plus® através de uma interface entre os softwares.

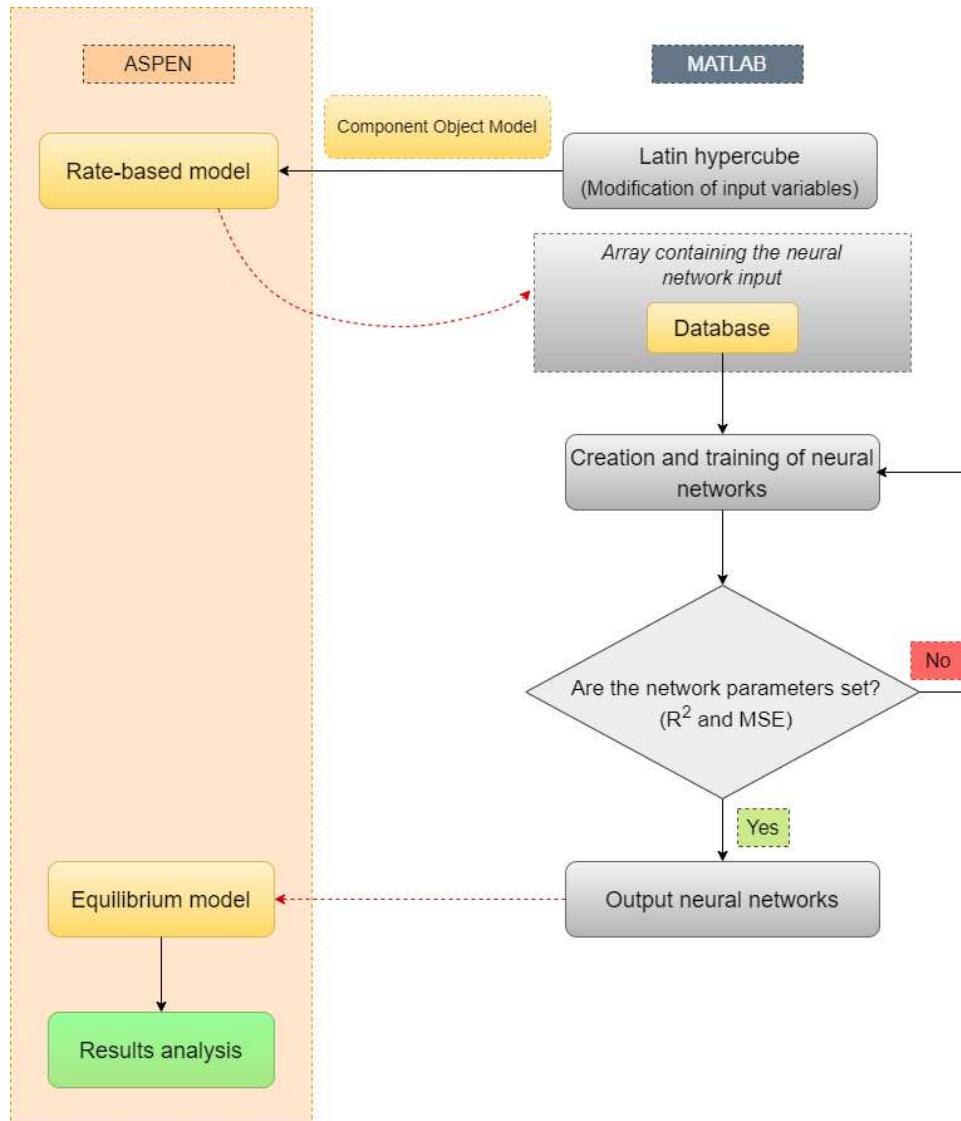


Figura 17: Comunicação entre os softwares Matlab e Aspen Plus.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O primeiro passo da modelagem foi a construção de um banco de dados através do *latin hypercube* utilizando o modelo rate-based previamente validado com os dados de planta. Esse banco de dados foi criado modificando simultaneamente as principais variáveis de entrada do processo (vazão de gás global, as composições de CO₂ e EO na corrente global de gás, vazão global da solução e composições de K₂CO₃, KHCO₃ e H₃BO₃ na corrente global de solução).

Os resultados obtidos para cada condição avaliada foram utilizados para treinar as redes neurais construídas no Matlab®. Como mencionado anteriormente, essas redes têm como objetivo calcular as eficiências de Murphree dos componentes do processo. Dentro do algoritmo da criação das redes, os parâmetros de ajustes são avaliados e se estiverem dentro da tolerância especificada, as saídas das redes são enviadas para o modelo de equilíbrio no Aspen Plus®; caso contrário, retorna-se para a etapa de criação e/ou treinamento das redes e reavalia-se a sua arquitetura e os métodos utilizados.

Os resultados do modelo de equilíbrio corrigido são comparados com os dados de planta, com os dados do modelo rate-based e com os dados do equilíbrio puro sem correção. Toda comunicação entre Aspen Plus® e o Matlab® é realizada através do *Component Object Model* (COM).

5.4 Resultados e Discussões

5.4.1 Desempenho das redes neurais

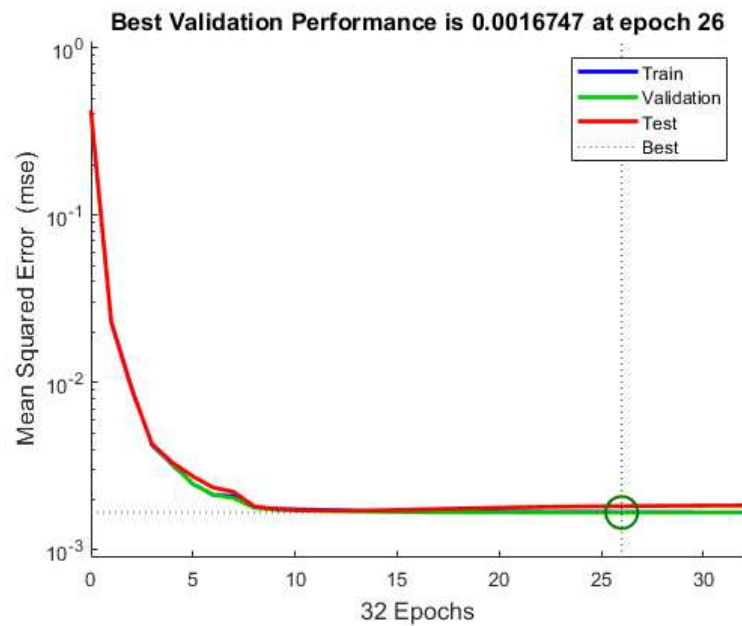
Os parâmetros de desempenho das redes foram avaliados de acordo com as eficiências de cada componente em cada um dos estágios simulados, além disso a influência dessas eficiências também foi analisada em relação a quantidade de CO₂ absorvida no processo. Esses parâmetros estão apresentados nas Eqs [5.4] e [5.5].

$$MSE = E \left[(\hat{\theta} - \theta)^2 \right] \quad (5.4)$$

$$R^2 = \frac{\text{Variação explicada}}{\text{Variação total}} \quad (5.5)$$

O MSE mede o desempenho da rede de acordo com a média dos erros quadrados. No Matlab, utiliza-se a função “mse” para o cálculo desse parâmetro. Os argumentos da função são: a rede neural, a matriz que contém as variáveis reais ($\hat{\theta}$) e a matriz que contém as variáveis de saída da rede (θ). Normalmente esse parâmetro é utilizado para medir o desempenho de redes que usa o Jacobiano para os cálculos de treinamento, como é o caso do algoritmo de Levenberg-Marquardt.

A Figura 18 apresenta a curva de desempenho do MSE da rede neural do estágio 25. De acordo com a figura, o MSE inicia com valores altos e decresce conforme aumenta o número de épocas até permanecer constante, indicando a convergência numérica do método (isso acontece para todas as redes avaliadas).



(a)

Figura 18: Desempenho da rede neural do estágio 25 de acordo com o MSE.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O R-quadrado é uma medida estatística de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada e pode ser calculado de acordo com a Eq. [5.5] que avalia a porcentagem da variação da variável resposta que é explicada por um modelo linear. O parâmetro de regressão linear (R^2) para as etapas de treinamento, validação e teste representam a aderência do modelo aos dados. Em geral, um R^2 próximo de 1 reflete um modelo representativo. Os parâmetros de desempenho das redes (uma para cada estágio) estão apresentados na Tabela 17.

Em Machine Learning dois termos são extremamente importantes: *overfitting* e *underfitting*. O *overfitting* ocorre quando, nos dados de treino, o modelo tem um desempenho excelente, porém quando se utiliza os dados de teste o resultado não é satisfatório e o *underfitting* acontece quando o modelo não consegue encontrar relações entre as variáveis e sendo assim, a etapa de teste nem precisa ser realizada (IZBICKI; SANTOS, 2020).

A análise da Tabela 17 permite observar que embora os valores de R^2 para o treinamento estejam bem próximos de 1, não há ocorrência de *overfitting*, visto que os valores de R^2 para os dados de teste também estão bem ajustados. Sendo assim, pode-se dizer que o modelo apresenta um bom desempenho e tem capacidade de generalização para o sistema proposto dentro do range em que foi treinado.

Tabela 17: Parâmetros de validação das redes neurais.

Stage	R ² -Training	R ² -Validation	R ² -Test	R ² -All	MSE
1	0.9990	0.9994	0.9994	0.9991	4.39x10 ⁻⁵
2	0.9994	0.9991	0.9994	0.9993	7.47x10 ⁻⁵
3	0.9992	0.9991	0.9988	0.9991	7.05x10 ⁻⁵
4	0.9992	0.9982	0.9990	0.9990	1.49x10 ⁻⁴
5	0.9986	0.9980	0.9979	0.9984	1.83x10 ⁻⁴
6	0.9948	0.9904	0.9931	0.9938	9.06x10 ⁻⁴
7	0.9931	0.9936	0.9926	0.9931	7.76x10 ⁻⁴
8	0.9962	0.9956	0.9965	0.9962	3.50x10 ⁻⁴
9	0.9948	0.9944	0.9961	0.9949	4.57x10 ⁻⁴
10	0.9959	0.9914	0.9959	0.9953	6.94x10 ⁻⁴
11	0.9960	0.9931	0.9941	0.9952	5.69x10 ⁻⁴
12	0.9961	0.9950	0.9960	0.9959	4.19x10 ⁻⁴
13	0.9941	0.9955	0.9961	0.9946	3.68x10 ⁻⁴
14	0.9885	0.9903	0.9912	0.9891	7.87x10 ⁻⁴
15	0.9729	0.9687	0.9718	0.9721	2.35x10 ⁻³
16	0.9701	0.9715	0.9652	0.9695	2.08x10 ⁻³
17	0.9700	0.9700	0.9690	0.9698	2.22x10 ⁻³
18	0.9791	0.9778	0.9816	0.9793	2.34x10 ⁻³
19	0.9815	0.9787	0.9804	0.9809	2.26x10 ⁻³
20	0.9648	0.9625	0.9519	0.9624	4.15x10 ⁻³
21	0.9690	0.9661	0.9684	0.9684	3.66x10 ⁻³
22	0.9807	0.9806	0.9717	0.9793	1.44x10 ⁻³
23	0.9818	0.9828	0.9775	0.9813	1.37x10 ⁻³
24	0.9758	0.9618	0.9758	0.9737	3.02x10 ⁻³
25	0.9808	0.9798	0.9787	0.9798	1.67x10 ⁻³
26	0.9831	0.9704	0.9847	0.9815	2.52x10 ⁻³
27	0.9855	0.9784	0.9805	0.9836	1.98x10 ⁻³
28	0.9881	0.9879	0.9827	0.9872	1.11x10 ⁻³
29	0.9898	0.9897	0.9859	0.9892	9.79x10 ⁻⁴
30	0.9904	0.9900	0.9924	0.9907	9.71x10 ⁻⁴
31	0.9910	0.9912	0.9942	0.9915	8.53x10 ⁻⁴
32	0.9927	0.9921	0.9924	0.9926	7.59x10 ⁻⁴
33	0.9934	0.9940	0.9927	0.9934	5.84x10 ⁻⁴
34	0.9931	0.9942	0.9914	0.9930	5.60x10 ⁻⁴
35	0.9930	0.9917	0.9939	0.9929	8.00x10 ⁻⁴
36	0.9933	0.9889	0.9923	0.9925	1.05x10 ⁻⁴
37	0.9937	0.9924	0.9900	0.9930	7.22x10 ⁻⁴
38	0.9923	0.9929	0.9900	0.9921	6.64x10 ⁻⁴
39	0.9916	0.9928	0.9928	0.9919	6.44x10 ⁻⁴

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Considerando que os dados disponíveis utilizados no treinamento das redes são os dados globais do processo (corrente de gás e de solução que são alimentadas na base e no topo da coluna, respectivamente), os melhores resultados são obtidos para os estágios próximo à base e ao topo da coluna. Para tentar diminuir os erros associados aos estágios localizados no meio da coluna (15 ao 28), as informações das correntes intermediárias foram inseridas no modelo (vazão de gás e composições de CO₂ e de EO da corrente de gás), porém ainda assim, é possível

verificar (Tabela 17) que são nesses estágios onde ocorre os maiores valores do MSE e os menores valores do R^2 .

5.4.2 Comparação entre os modelos rate-based e equilíbrio corrigido

Os resultados do modelo rate-based e do modelo de equilíbrio corrigido são apresentados na Tabela 18. As variáveis mais importantes encontram-se dentro do intervalo de confiança (95%) obtido a partir do histórico de dados de planta utilizado (a análise estatística será mostrada na Seção 5.4.3). O modelo de equilíbrio sem correção apresentou resultados distantes daqueles observados em planta, com erros de até 20% na captura de CO_2 (relação entre a quantidade de CO_2 alimentada e absorvida no processo). Os resultados são mostrados a seguir.

Tabela 18: Comparação dos resultados dos modelos.

Stream	Dados de planta	Resultados do modelo rate-based	Resultados do modelo de equilíbrio não corrigido	Resultados do modelo de equilíbrio corrigido com as RNA's
FGAS-II – Temperature (°C)	80.53 ± 3.59	81.20	81.20	81.20
LSOL-II – Temperature (°C)	71.58 ± 3.57	72.27	72.27	72.27
TOP (°C)	74.26 ± 3.61	74.30	74.50	73,70
RICHOUT (°C)	72.16 ± 2.67	71.41	72.15	71,24
CLEANGAS – Mole Fraction (%)	1.48 ± 0.76 Ar	1.64 Ar	1.64 Ar	1.64 Ar
	27.13 ± 2.26 C_2H_4	28.02 C_2H_4	28.08 C_2H_4	28.05 C_2H_4
	0.24 ± 0.08 C_2H_6	0.2482 C_2H_6	0.2486 C_2H_6	0.2484 C_2H_6
	56.81 ± 10.71 CH_4	57.61 CH_4	57.74 CH_4	57.67 CH_4
	0.35 ± 0.11 CO_2	0.39 CO_2	0.20 CO_2	0.32 CO_2
	0.02 ± 0.01 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	0.018 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	0.019 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	0.018 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$
	0.12 ± 0.03 H_2O	0.25 H_2O	0.25 H_2O	0.25 H_2O
	7.66 ± 5.81 N_2	6.85 N_2	6.86 N_2	6.85 N_2
	4.59 ± 0.88 O_2	4.92 O_2	4.93 O_2	4.93 O_2

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 19 apresenta os resultados das simulações de diferentes condições operacionais, obtidas variando a vazão de gás, a vazão de solução e a vazão de CO_2 alimentada ao processo (todos os valores dentro da faixa de treinamento das redes).

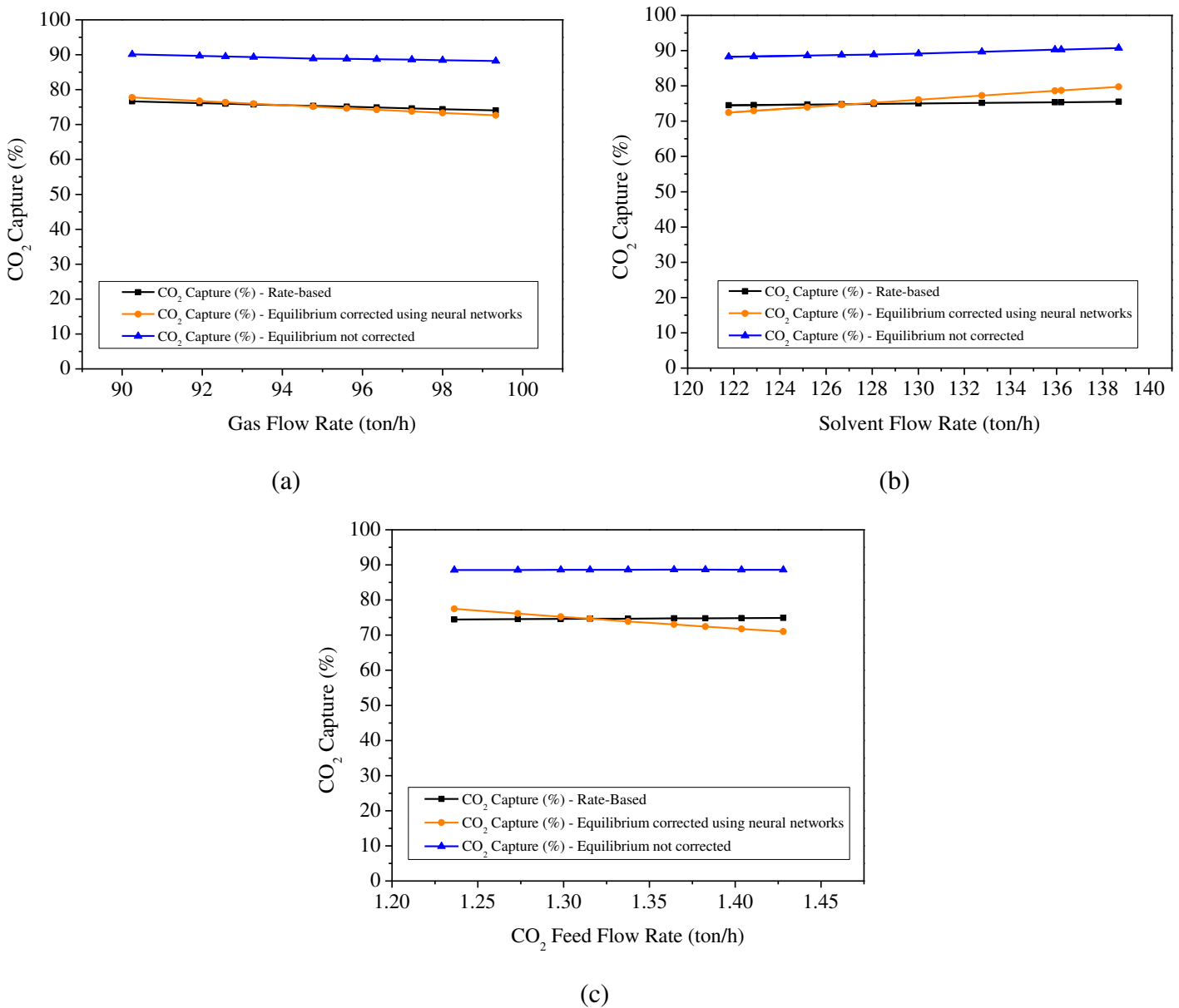


Figura 19: Captura de CO₂ sob diferentes condições de operação utilizando o modelo de rate-based, o modelo de equilíbrio corrigido e o modelo de equilíbrio sem correção. (a): Mudança na vazão de gás; (b) Mudança na vazão de solvente; (c): Mudança no fluxo de alimentação de CO₂.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Para todos os casos analisados, a diferença entre o modelo rate-based e o modelo de equilíbrio corrigido com eficiências não ultrapassou 5%, o que indica a alta capacidade das redes em estimar e prever os valores das eficiências de Murphree para novos pontos (considerando o range de treinamento). O modelo de equilíbrio sem correção previu uma média de captura de CO₂ de quase 90% para todas as análises realizadas, enquanto os modelos de equilíbrio corrigido e o rate-based previram uma captura em torno de 75%.

A Figura 20 apresenta o perfil de temperatura do absorvedor obtido para os dados da Figura 9. Esse perfil depende da razão Gás/Líquido. Quando essa razão é alta é possível perceber que a temperatura é mais elevada na seção superior da coluna (nesse caso, entre os estágios 8 e 17). Nesta seção há uma maior transferência de massa e maior taxa de absorção devido à ocorrência das reações químicas exotérmicas nesses estágios, o que pode explicar os maiores desvios dos valores de captura de CO₂ observados nas simulações (ZHANG et al., 2009).

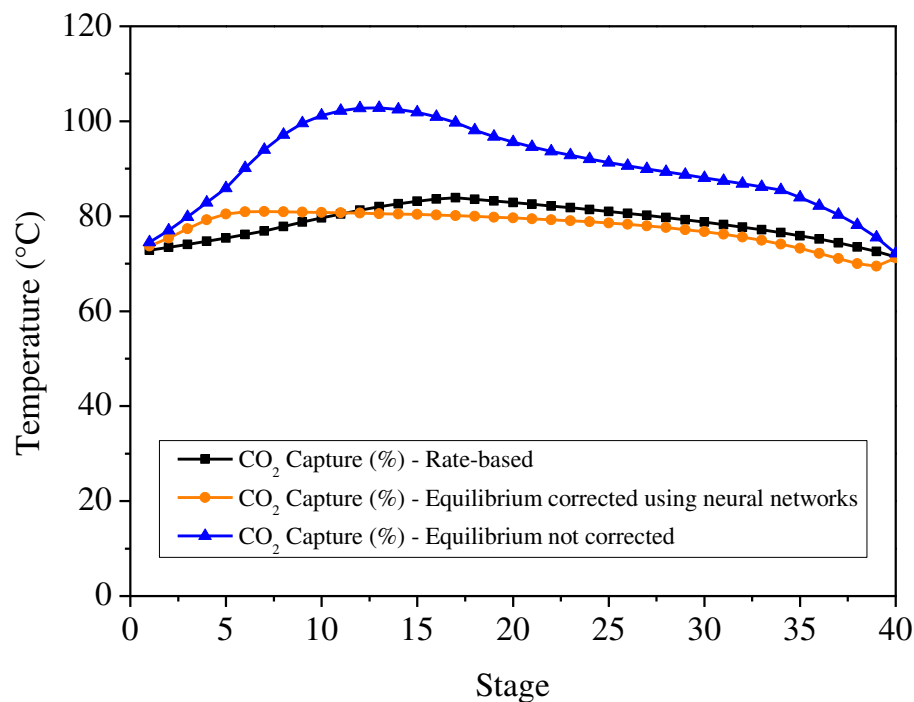


Figura 20: Perfil de temperatura da coluna de absorção.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A partir do perfil de temperatura do absorvedor e dos dados de captura de CO₂ obtidos em cada um dos modelos avaliados, é importante destacar que: a) um cálculo impreciso de transferência de massa devido à utilização do modelo de equilíbrio pode levar a uma alta temperatura de saída e a uma corrente mais rica em CO₂ na base da coluna de absorção, o que pode afetar diretamente a carga térmica do *reboiler* no stripper; b) modelos baseados em equilíbrio para absorvedores precisam ser modificados para reduzir a previsão mais alta de transferência de massa.

5.4.3 Análise estatística dos dados de planta sob a perspectiva de histogramas

As figuras a seguir mostram a análise estatística de algumas variáveis importantes do processo. Em todas elas, o primeiro gráfico é o histograma que mostra a frequência de ocorrência dos dados, a partir do qual é possível identificar os valores de operação mais frequentes para cada variável. E o segundo gráfico é o resultado da técnica de *boxplot* para identificação de *outliers*, sejam eles de origem operacional (partida, parada e condições atípicas) ou mecânica (falha na medição do sensor). A técnica em questão é fundamentada na delimitação dos quartis superiores e inferiores bem como a mediana do conjunto de dados analisados de cada variável.

Ele divide os dados em 4 partes iguais. O primeiro quartil (Q1) representa o limite inferior do intervalo de dados, o segundo quartil (Q2) é a mediana, o terceiro quartil (Q3) representa o limite superior e o quarto quartil (Q4) é o valor máximo dos dados. Isso permite avaliar a distribuição dos dados e identificar esses valores atípicos. Vale ressaltar que esse método define os *outliers* como elementos com mais de 1.5 intervalos interquartis (Q3-Q1) acima do quartil superior (75%) ou abaixo do quartil inferior (25%) e faz essa identificação para cada variável separadamente removendo toda a linha de dados associada a ela. Tal ferramenta pode auxiliar na análise de dados indicando quão severos são os *outliers*.

A Figura 21 apresenta os resultados para a composição de CO₂ na corrente de gás limpa (CLEANGAS).

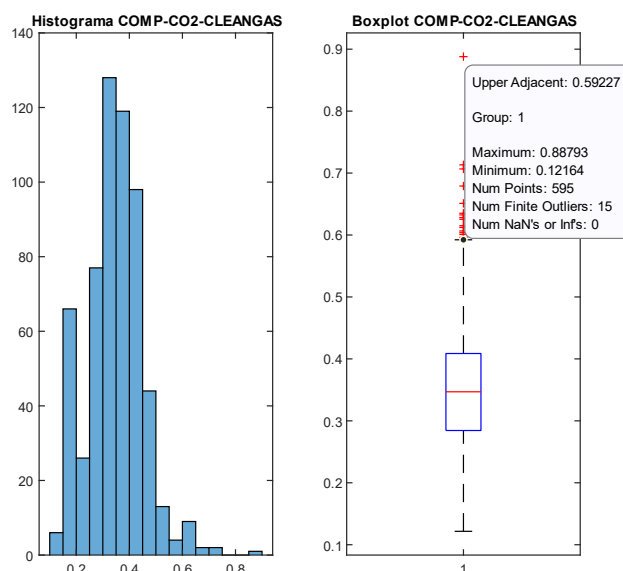


Figura 21: Análise estatística detalhada para a composição de CO₂ na corrente CLEANGAS.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

As Figura 22 e Figura 23, apresentam as temperaturas do topo e da base da coluna de absorção, respectivamente.

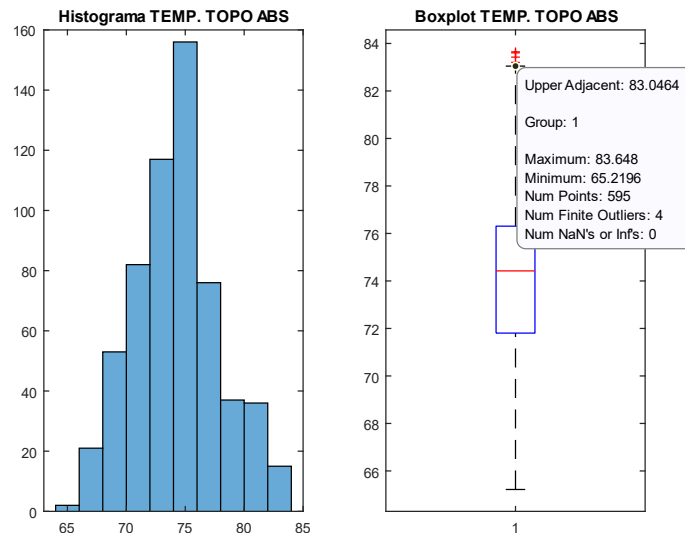


Figura 22: Análise estatística detalhada para a temperatura de topo do absorvedor.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

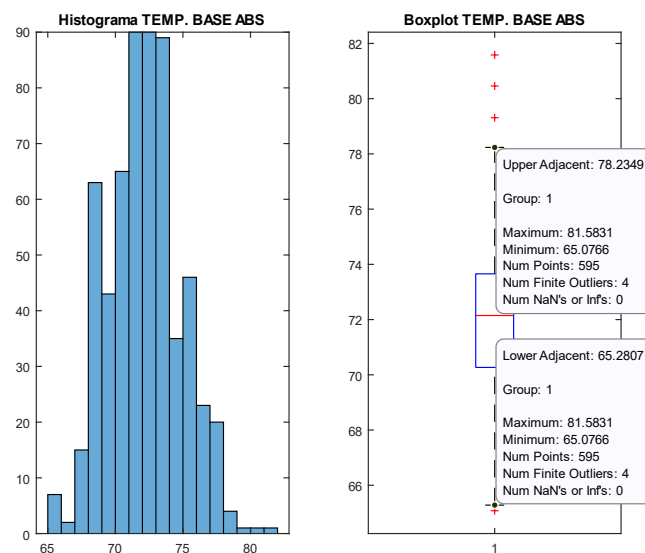


Figura 23: Análise estatística detalhada para a temperatura de base do absorvedor.

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Esse estudo proporcionou a definição dos valores usados na validação, justificando o uso dos valores médios e sendo posteriormente ratificado pela análise do *boxplot* que indica a

existência de *outliers* em todas as variáveis mencionadas, porém se os resultados obtidos nas simulações estiverem dentro do range observado, eles estarão dentro da variabilidade do processo. Quando as variáveis em questão são a composição de CO₂ na corrente de gás limpo e a temperatura do topo do absorvedor é possível verificar *outliers* acima de 0,59% e de 83°C, respectivamente. Quando a variável é a temperatura da base do absorvedor é possível identificar *outliers* acima de 78°C e abaixo de 65°C. Sendo assim, é importante que os dados obtidos nas simulações não ultrapassem esses valores.

5.5 Conclusões do capítulo

Neste trabalho, foram identificadas as limitações do uso de modelos baseados em equilíbrio para simular o processo HPC. Modelos simples baseados em equilíbrio para o absorvedor podem levar a um desvio de até 20% na previsão da taxa de captura de CO₂, em comparação com os dados de planta. O método que calcula a eficiência de Murphree dos componentes em cada estágio já foi citado na literatura e prevê uma melhoria significativa nos resultados. No entanto, a forma como essas eficiências são calculadas ainda não é bem definida. A análise paramétrica deste trabalho revelou que o uso de redes neurais artificiais são uma alternativa satisfatória e atrativa para o desenvolvimento e modelagem desse tipo de processo, sendo capaz de reduzir para menos de 5% o erro em relação a taxa de captura de CO₂.

Além disso, este trabalho desenvolveu um procedimento automático para avaliar qualquer condição operacional dentro do intervalo de treinamento das redes, reduzindo tempo e esforço durante a avaliação do processo.

Capítulo 6

Conclusões e Trabalhos futuros

6.1 Conclusões

O objetivo deste trabalho foi simular e avaliar o processo HPC, contribuindo assim com a literatura relativa à absorção de CO₂. Os procedimentos sugeridos nesse trabalho foram aplicados com sucesso reduzindo tempo e esforço durante a avaliação do sistema e responderam satisfatoriamente as duas perguntas elaboradas no início dessa tese.

A primeira pergunta diz respeito as melhores combinações de correlações para estimar os parâmetros-chave da transferência de massa de um processo HPC promovido com H₃BO₃. Para calcular os coeficientes de transferência de massa e área interfacial no absorvedor, a correlação de Rocha et. al. (1996) é a mais indicada. Para calcular o *holdup* do líquido na coluna absorvedora a indicação é usar a correlação de Stichlmair (1989). No que diz respeito a coluna de *stripper*, é possível concluir que a coluna não foi afetada pela correlação e pode ser modelada usando considerações termodinâmicas de equilíbrio.

A segunda pergunta foi em relação a correção do modelo de equilíbrio. O uso de redes neurais artificiais se mostrou eficaz no cálculo das eficiências de Murphree dos componentes, reduzindo os erros do modelo de equilíbrio em relação a captura de CO₂ de 20% para 5%, tornando-o mais representativo e preciso.

6.1 Sugestões para trabalhos futuros

Além de contribuições objetivas, uma tese de doutorado também deve indicar direções a serem seguidas para aprofundar a pesquisa e obter novos resultados. Abaixo estão alguns estudos que podem usar os resultados deste trabalho como ponto de partida:

- Comparar regressão linear com as redes neurais artificiais;
- Realizar uma avaliação mais detalhada dos estudos estatísticos;
- Aplicar os procedimentos para outros sistemas de absorção, principalmente os sistemas que envolvem eletrólitos por serem mais complexos;
- Desenvolver uma metodologia para realizar a comunicação entre o Matlab® e o Aspen Dynamics®; De forma que o algoritmo possibilite o treinamento em tempo real. Nesses casos, a rede fornece os valores das variáveis de saída dependendo dos estímulos de entrada, ao mesmo tempo em que essa resposta é comparada aos dados do processo;
- Avaliar a dinâmica e o controle do processo;
- Avaliar as melhores condições operacionais do processo, levando em consideração fatores técnicos e econômicos.

Referências Bibliográficas

ABEL FERREIRA et al. **Portal de Engenharia Química - Fundamentos**. Disponível em: <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?Itemid=451%0Ahttp://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=173&Itemid=457%0Ahttp://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=63&Itemid=148%0Ah>.

AHMADI, M.; GOMES, V. G.; NGIAN, K. Advanced modelling in performance optimization for reactive separation in industrial CO₂ removal. **Separation and Purification Technology**, v. 63, n. 1, p. 107–115, 2008.

AN, W. et al. Simulation and analysis of a reactive distillation column for removal of water from ethanol-water mixtures. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 14, p. 6056–6064, 9 abr. 2014.

ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W.; LONGO, J. M. Promotion of CO₂ mass transfer in carbonate solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 36, n. 3, p. 581–588, 1981.

ASTARITA, G., SAVAGE, D.W., GISIO, A. Gas Treating With Chemical Solvents. **John Wiley and Sons**, Chichester, UK. 1983.

AYITTEY, F. K. et al. Rate-based simulation study of boric acid promoted potassium carbonate capture system. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 778, n. 1, 30 abr. 2020.

BEN-MANSOUR, R. et al. Carbon capture by physical adsorption: Materials, experimental investigations and numerical modeling and simulations - A review. **Applied Energy**, v. 161, p. 225–255, 2016.

BERNARDO-GIL, M. G. **Breve introdução ao Aspen Plus**. Instituto Superior Técnico, 1998. Disponível em: <http://www.farayandno.ir/article_8690.html>

BILLET, R.; SCHULTES, M. **Predicting Mass Transfer in Packed Columns** ***Chem. Eng. Technol.** [s.l: s.n.].

BILLET, R.; SCHULTES, M. Predicting mass transfer in packed columns. **Chemical Engineering & Technology**, v. 16, n. 1, p. 1–9, 1993b.

BORHANI, T. N. G. et al. CO₂ capture with potassium carbonate solutions: A state-of-the-art review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 41, p. 142–162, 2015.

BRAVO, J. L.; ROCHA, J. R.; FAIR, J. R. . A comprehensive model for the performance of columns containing structured packings. **Institution of Chemical Engineers Symposium Series**, v. 1, n. 128, p. 18, 1992.

BRAVO, J. L.; FAIR, J. R. Generalized Correlation for Mass Transfer in Packed Distillation Columns. **Ind. Eng Chem. Process Des. Dev**, v. 21, p. 162–170, 1982.

BRITO, K. D. **Efeito do Teor de Solvente sobre o Custo Anual Total , Consumo Específico de Energia e Eficiência Termodinâmica na Obtenção de Etanol Anidro via Destilação Extrativa : Configurações Convencional e Termicamente Acoplada Convencional e Termicamente Acoplada.** [s.l: s.n.].

CHOI, J. et al. Process design and optimization of MEA-based CO₂ capture processes for non-power industries. **Energy**, v. 185, p. 971–980, 2019.

CONWAY, R. A.; WAGGY, G.T.; SPIEGEL, M. H.; BERGLUND, R. L. Environmental Fate and Effects of Ethylene Oxide. **Environmental Science and Technology**, v. 17, p. 107–112, 1983.

CUSSLER, E. L. **Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems.** [s.l: s.n.]. v. 3rd Edition

DE VASCONCELOS, S. et al. Evaluation of an Industrial Absorption Process for Carbon Capture Using K₂CO₃ Promoted by Boric Acid. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 00, n. 00, p. 1–11, 2023.

DUTTA, R.; NORD, L. O.; BOLLAND, O. Prospects of using equilibrium-based column models in dynamic process simulation of post-combustion CO₂ capture for coal-fired power plant. **Fuel**, v. 202, p. 85–97, 2017.

EBENEZER, S. A.; GUDMUNDSSON, J. S. Optimization of Amine Base CO₂ Removal Process: Removal of Carbon Dioxide from Natural Gas. **Norwegian University of Science and Technology, Institute of Petroleum Technology**, n. December, p. 1–63, 2005.

FOUST, A. S. et al. **Principles of Unit Operations.** [s.l: s.n.].

FU, K. et al. Analysis of mass transfer performance of monoethanolamine-based CO₂ absorption in a packed column using artificial neural networks. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 11, p. 4413–4423, 19 mar. 2014.

GASPAR, J.; CORMOS, A. M. Dynamic modeling and absorption capacity assessment of CO₂ capture process. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 8, p. 45–55, 2012.

GUO, D. et al. Borate-catalyzed carbon dioxide hydration via the carbonic anhydrase mechanism. **Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 11, p. 4802–4807, 1 jun. 2011.

HAGAN, M. T.; MENHAJ, M. B. Training Feedforward Networks with the Marquardt Algorithm. **IEEE Transactions on Neural Networks**, v. 5, n. 6, p. 989–993, 1994.

HEMMATI, A. et al. Validation of mass transfer and liquid holdup correlations for CO₂ absorption process with methyldiethanolamine Solvent and piperazine as an activator. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 214–222, 2019a.

HEMMATI, A. et al. A comparative study of different mass transfer and liquid hold-up correlations in modeling CO₂ absorption with MEA. **Journal of Natural Gas Science and**

Engineering, v. 62, n. June 2018, p. 92–100, 2019b.

HEMMATI, A. et al. A comparative study of different mass transfer and liquid hold-up correlations in modeling CO₂ absorption with MEA. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 62, p. 92–100, 1 fev. 2019c.

HEMMATI, A. et al. Validation of mass transfer and liquid holdup correlations for CO₂ absorption process with methyldiethanolamine Solvent and piperazine as an activator. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 126, p. 214–222, 1 jun. 2019d.

HU, G. et al. Carbon dioxide absorption into promoted potassium carbonate solutions: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 53, p. 28–40, 2016a.

HU, G. et al. Carbon dioxide absorption into promoted potassium carbonate solutions: A review. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 53, p. 28–40, 1 out. 2016b.

IZBICKI, R.; SANTOS, T. M. DOS. **Aprendizaado de máquina: uma abordagem estatística**. 1° ed. São Carlos, SP: [s.n.].

JOU, F.-Y.; MATHER, A. E.; OTTO', F. D. Solubility of H₂S and CO₂ in Aqueous Methyldiethanolamine Solutions. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev**, v. 21, p. 539–544, 1982.

JOU, F. -Y et al. The solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in a 35 wt% aqueous solution of methyldiethanolamine. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 71, n. 2, p. 264–268, 1993a.

JOU, F. Y. et al. Solubility of Mixtures of Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in Aqueous N-Methyldiethanolamine Solutions. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 38, n. 1, p. 75–77, 1993b.

KARIMI, H.; GHAEDI, M. Application of artificial neural network and genetic algorithm to modeling and optimization of removal of methylene blue using activated carbon. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 2471–2476, 25 jul. 2014.

KAZAK, L. A.; YARMOSHIK, A. F.; LI, V. M. Methods of Desulfurizing Coke-Oven Gas: A Comparison. **Coke and Chemistry**, v. 61, n. 10, p. 376–383, 2018.

KENIG, E. Y.; SCHNEIDER, R.; GÓRAK, A. Reactive absorption: Optimal process design via optimal modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 2, p. 343–350, 2001.

KHALFE, N. M.; LAHIRI, S. K.; SAWKE, S. K. Soft sensor for better control of carbon dioxide removal process in ethylene glycol plant. **Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly**, v. 17, n. 1, p. 17–24, 2011.

KHEZRI, V. et al. Hybrid Artificial Neural Network-Genetic Algorithm-Based Technique to Optimize a Steady-State Gas-to-Liquids Plant. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 18, p. 8674–8687, 6 maio 2020.

- KISTER, H. Z. **Distillation Design**. [s.l.] McGraw-Hill, 1992.
- LAWAL, A. et al. Dynamic modelling of CO₂ absorption for post combustion capture in coal-fired power plants. **Fuel**, v. 88, n. 12, p. 2455–2462, dez. 2009.
- LÉONARD, G. **Optimal design of a CO₂ capture unit with assessment of solvent degradation**. [s.l.] University of Liege, 2013.
- LI, W. et al. An anisotropic turbulent mass transfer model for simulation of pilot-scale and industrial-scale packed columns for chemical absorption. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 88, p. 775–789, 1 set. 2015.
- LIN, Y. J. et al. Plantwide control of CO₂ capture by absorption and stripping using monoethanolamine solution. **Proceedings of the American Control Conference**, p. 5067–5072, 2011.
- LIU, J. et al. Aspen Plus rate-based modeling for reconciling laboratory scale and pilot scale CO₂ absorption using aqueous ammonia. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 34, p. 117–128, 2015.
- MACINNES, J. M.; AYASH, A. A.; DOWSON, G. R. M. CO₂ absorption using diethanolamine-water solutions in a rotating spiral contactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 1084–1091, 2017.
- MATLAB. **Matlab. MathWorks**2018, , 2018. Disponível em: <<https://www.mathworks.com/products/matlab.html>>
- MAXWELL, C. On the Dynamical of Gases. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London.**, v. 157, p. 49–88, 1867.
- MAYER, J. et al. Dynamic and steady state simulation of coke oven gas purification. **Computers and Chemical Engineering**, v. 23, n. SUPPL. 1, 1999.
- MERKEL, T. C. et al. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 359, n. 1–2, p. 126–139, 2010.
- MORES, P.; SCENNA, N.; MUSSATI, S. CO₂ capture using monoethanolamine (MEA) aqueous solution: Modeling and optimization of the solvent regeneration and CO₂ desorption process. **Energy**, v. 45, n. 1, p. 1042–1058, 2012.
- ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO, Y. Onda (1968). **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 1, p. 56–62, 1968.
- PENG, J.; EDGAR, T. F.; ELDRIDGE, R. B. Dynamic rate-based and equilibrium models for a packed reactive distillation column. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 12, p. 2671–2680, 2003.
- PINSENT, B. R. W.; PEARSON, L.; ROUGHTON, F. J. W. The kinetics of combination of

- carbon dioxide with hydroxide ions. **Transactions of the Faraday Society**, v. 52, p. 1512–1520, 1956.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M. **The properties of gases and liquids**. vol. 1, 5nd ed. Elsevier: London, UK: [s.n.].
- QI, G. et al. Development of a rate-based model for CO₂ absorption using aqueous NH₃ in a packed column. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 17, p. 450–461, 2013.
- RENON, H.; PRAUSNITZ, J. M. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. **AIChE Journal**, v. 14, n. 1, p. 135–144, 1968.
- ROCHA, J. A.; BRAVO, J. L.; FAIR, J. R. Distillation columns containing structured packings: A comprehensive model for their performance. 2. Mass-transfer model. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 5, p. 1660–1667, 1996.
- SCHNEIDER, R.; SANDER, F.; GÓRAK, A. Dynamic simulation of industrial reactive absorption processes. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 42, n. 12, p. 955–964, 2003.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. [s.l: s.n.]. v. 3rd Editio
- SMITH, K. H. et al. Pre-combustion capture of CO₂-Results from solvent absorption pilot plant trials using 30wt% potassium carbonate and boric acid promoted potassium carbonate solvent. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 64–73, 2012a.
- SMITH, K. H. et al. Pre-combustion capture of CO₂-Results from solvent absorption pilot plant trials using 30wt% potassium carbonate and boric acid promoted potassium carbonate solvent. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 64–73, set. 2012b.
- SMITH, K. H.; NICHOLAS, N. J.; STEVENS, G. W. Inorganic salt solutions for post-combustion capture. **Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide**, p. 145–166, 22 jun. 2016.
- SREEDHAR, I. et al. Carbon capture by absorption – Path covered and ahead. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. March, p. 1080–1107, 2017.
- STEFAN, J. Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gasgemengen. **Sitzber. Akad. Wiss. Wien**, v. 63, p. 63–124, 1871.
- STEWART, W. E. stewart1995. **AIChE Journal**, v. 41, p. 202–203, 1993.
- STICHLMAIR, J.; BRAVO, J. L.; FAIR, J. R. General model for prediction of pressure drop and capacity of countercurrent gas/liquid packed columns. **Gas Separation & Purification**, v. 3, 1989.
- SUESS, P.; SPIEGEL, L. Hold-up of mellapak structured packings. **Chemical Engineering**

- and Processing**, v. 31, n. 2, p. 119–124, 1992.
- TAYLOR, R.; KOODMAN, H. A. Composition Derivatives of Activity Coefficient Models (For the Estimation of Thermodynamic Factors in Diffusion). **Chemical Engineering Communications**, v. 102, n. 1, p. 87–106, 1991.
- TECHNOLOGY, A. **Aspen Plus**. , 2008a. Disponível em: <<http://www.aspentech.com>>
- TECHNOLOGY, A. **Rate-Based Model of the CO₂ Capture Process by K₂CO₃ using Aspen Plus**. , 2008b. Disponível em: <<http://www.aspentech.com>>
- THAKORE, S. B.; BHATT, B. I. **Introduction to Process Engineering and Design**. 2nd Editio ed. [s.l.] McGraw Hill Education, 2015.
- TSAI, R. E. et al. A dimensionless model for predicting the mass-transfer area of structured packing. **AIChE Journal**, v. 57, n. 5, p. 1173–1184, maio 2011.
- WANG, G. Q.; YUAN, X. G.; YU, K. T. A method for calculating effective interfacial area of structured packed distillation columns under elevated pressures. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 45, n. 8, p. 691–697, 2006.
- WHITMAN, W. G. The two film theory of gas absorption. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 5, n. 5, p. 429–433, 1962.
- WU, H.; ZHAO, J. Deep convolutional neural network model based chemical process fault diagnosis. **Computers and Chemical Engineering**, v. 115, p. 185–197, 12 jul. 2018.
- WU, Y. et al. Modelling of a post-combustion carbon dioxide capture absorber using potassium carbonate solvent in Aspen Custom Modeller. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 11, p. 2327–2336, 2018.
- XUE, B. et al. A comparative study of MEA and DEA for post-combustion CO₂ capture with different process configurations. **International Journal of Coal Science and Technology**, v. 4, n. 1, p. 15–24, 2017.
- ZAHID, U. et al. Simulation and parametric analysis of CO₂ capture from natural gas using diglycolamine. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 57, p. 42–51, 2017.
- ZHANG, Q.; TURTON, R.; BHATTACHARYYA, D. Development of Model and Model-Predictive Control of an MEA-Based Postcombustion CO₂ Capture Process. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 5, p. 1292–1308, 10 fev. 2016.
- ZHANG, Y. et al. Rate-based process modeling study of CO₂ Capture with aqueous monoethanolamine solution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 20, p. 9233–9246, 2009.
- ZHANG, Y.; CHEN, C. C. Modeling CO₂ absorption and desorption by aqueous monoethanolamine solution with Aspen rate-based model. **Energy Procedia**, v. 37, p. 1584–

1596, 2013.

ZHANG, Z.; ZHAO, J. A deep belief network based fault diagnosis model for complex chemical processes. **Computers and Chemical Engineering**, v. 107, p. 395–407, 5 dez. 2017.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

**Artigo Publicado na Revista “Journal of the
Brazilian Chemical Society”**



Evaluation of an Industrial Absorption Process for Carbon Capture Using K_2CO_3 Promoted by Boric Acid

Suênia F. de Vasconcelos,^a Lucas O. Carneiro,^a Romildo P. Brito^a and Karoline D. Brito^{✉,a}

^aDepartamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande,
58109-970 Campina Grande-PB, Brazil

Hot potassium carbonate (HPC) process aims to remove the CO_2 present on synthesis gas. This removal is done in an absorption process, where takes place the reaction of CO_2 with a K_2CO_3 solution. This reaction is slow and H_3BO_3 can be used to increase the rate of reaction. The rate-based model is the most suitable way to model the process. This approach uses different correlations to calculate important mass transfer and hydraulic parameters, such as: mass transfer coefficient, interfacial area, and liquid holdup. This paper aims to evaluate the performance of many correlations to represent the HPC process. An automatic procedure was developed to test a high number of equations, using MATLAB and Aspen Plus software. The best set of correlations was found after a comparison with industrial data. Correlations with errors less than 10% for the entire evaluated operating conditions were calculated for mass transfer coefficient and the interfacial area, as well as for liquid holdup.

Keywords: carbon capture, rate-based model, potassium carbonate, liquid holdup, mass transfer, interfacial area, synthesis gas

Introduction

The hot potassium carbonate (HPC) process was developed in 1950s by Benson and Field to remove the carbon dioxide (CO_2) present in the synthesis gas. Since then, it is one of the most used processes for carbon capture in the industry, with more than 850 plants in operation around the world.¹

The solvent used in the HPC process is potassium carbonate (K_2CO_3). The main advantages of using K_2CO_3 are lower energy consumption when compared to other solvents; lower toxicity in comparison with ammonia (NH_3), and amines; lower capital cost, as it does not demand a high level of heat integration and it does not show serious corrosion problems.²

The HPC process has two main drawbacks: the K_2CO_3 concentration in the solution is limited due to precipitation of the bicarbonate salts; and the reaction kinetics of K_2CO_3 with CO_2 is quite slow when compared to other solvents. Promoters can be used to improve the reaction kinetics and boric acid (H_3BO_3) has shown excellent results, both on pilot and industrial scales.¹

To have an accurate representation of the HPC process, the rate-based model must be used. It is based on the Maxwell-Stefan equations³ and on the Two Films Theory⁴ and depends on the choice of mass transfer and hydraulic correlations. They are used to predict mass transfer coefficient, interfacial area, and liquid holdup.

Previous works investigated how those correlations impact the model prediction of a CO_2 capture process. Gaspar and Cormos⁵ evaluated different combinations of correlations to estimate the mass transfer coefficient, interfacial area, and liquid holdup for amine-based systems. The results were compared with experimental data from four different pilot plants and validated according to the CO_2 composition profile in the absorption column. The correlation proposed by Wang *et al.*⁶ provided the best results for the prediction of the mass transfer coefficient and the interfacial area, while the correlation of Rocha *et al.*⁷ showed the best performance for predicting liquid holdup.

Zhang and Chen⁸ used the equations proposed by Bravo and co-workers⁷ to calculate the mass transfer coefficients and evaluated the performance of these equations based on the results of 19 experiments using monoethanolamine (MEA) as solvent. The validation variables were the loading of the rich solution at the absorber bottom, the fraction of CO_2

[✉]e-mail: karoline.dantas@ufcg.edu.br

Editor handled this article: Eduardo Carasek

removed, and the energy consumption in the stripper column. The authors obtained errors lower than 7% for all cases.

Qi *et al.*⁹ used the equations proposed by Onda *et al.*¹⁰ for the calculation of mass transfer coefficients and interfacial area, and the equation of Stichlmair *et al.*¹¹ for estimating liquid holdup. The model results were compared with experimental data from a CO_2 absorption column using NH_3 as solvent, and the validation variables were the CO_2 removal rate, NH_3 composition in the clean gas, absorber temperature profile, and the global mass transfer coefficient. The results showed significant errors for the estimation of the CO_2 removal rate and for the NH_3 composition in the clean gas.

Hemmati *et al.*¹² evaluated the combination of several correlations for calculating the mass transfer coefficient, interfacial area, and liquid holdup, to predict the behavior of the CO_2 capture process with a solution of methyldiethanolamine using piperazine as additive. The obtained results were compared to 24 experiments carried out in a pilot plant and indicated that the equation of Bravo and co-workers⁷ was the most suitable for the mass transfer coefficient and interfacial area calculations. To calculate the liquid holdup, the equations of Stichlmair *et al.*¹¹ and Billet and Schultes¹³ provided the same results. The validation variables were the absorber temperature profile, rich solution loading, and fraction of CO_2 captured.

Considering the carbon capture using potassium carbonate promoted with H_3BO_3 , there is no study in the

literature which says what are the suitable mass transfer and hydraulic correlations. This paper presents the Aspen Plus¹⁴ simulation of the HPC process and the assessment of several correlations to calculate mass transfer coefficient, liquid holdup, and interfacial area. The developed model was validated against plant data and the best set of correlations was found. As the assessment of many correlations is an exhaustive process, an automatic procedure was developed to do it.

Experimental

The HPC process investigated in this work is in an ethylene oxide industrial plant and it is highlighted in Figure 1. Carbon dioxide is a by-product of the ethylene oxide reactor, which should be removed to avoid a decrease in catalyst selectivity. The formation of CO_2 in the reactor increases when the lifetime catalyst approaches its end.¹⁵

After leaving the ethylene oxide recovery column, the CO_2 -rich gas (FGAS) exchanges heat with the lean solution (LSOL) and it is fed into the base of the absorption column (ABS), while the solution enters at the top. The contact between the phases occurs through a countercurrent flow inside the column, enabling the absorption and diffusion of CO_2 in the K_2CO_3 solution promoted with H_3BO_3 and the consequent gas purification.

The treated gas leaves the top of the absorption column and is partially condensed to remove water. The vapor

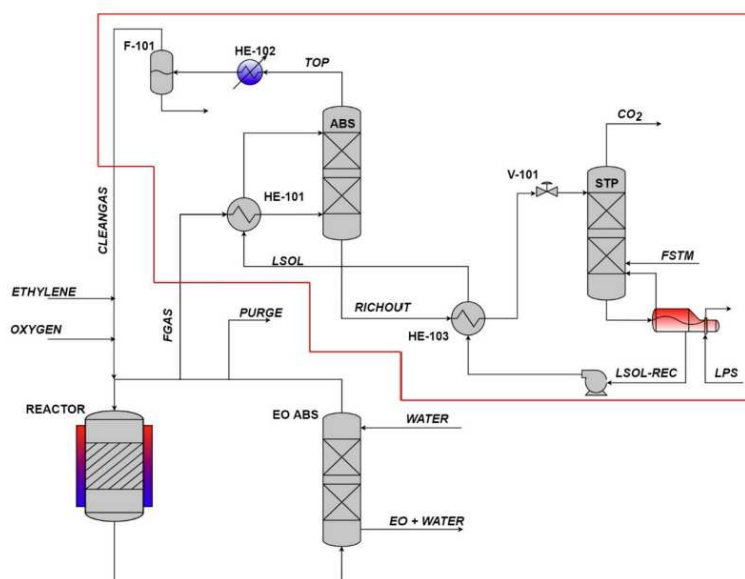


Figure 1. Industrial process flow diagram of the hot potassium carbonate of an ethylene oxide industrial plant.

stream (CLEANGAS) is recycled back to reactor, as shown in Figure 1.

The rich solution of K_2CO_3 that leaves the absorber at the bottom (RICHOUT) exchanges heat with the recirculated lean solution (LSOL-REC) and then enters in the top stage of the stripper column (STP). Low-pressure steam (FSTM) is fed directly into the stripper, promoting the CO_2 desorption, and regenerating the solution's absorption capacity. The removed CO_2 (CO_2) is sold to oxygen factories, and the lean solution is pumped back to top stage of the absorption column.

The focus of the paper (the absorption column and the stripper column) is the part highlighted in red, which is shown in Figure 2 (simulated in Aspen Plus). The specifications of each equipment are presented in Table 1.

Figure 2 also presents the average data of the process variables, measured over 20 months of operation. These data are later used to validate the best set of correlations that should be used in the evaluated absorption process.

Modelling

The HPC process promoted with H_3BO_3 has a high number of electrolytes in the liquid phase. The suitable thermodynamic model to describe the behavior of this system is the electrolytic nonrandom two-liquid (ELECNRTL).^{2,5} As the absorption column operates at high

pressures, the Redlich-Kwong equation of state is used for the vapor phase.

The chemical species defined as Henry components were argon (Ar), carbon dioxide (CO_2), nitrogen (N_2), oxygen (O_2), methane (CH_4), ethylene (C_2H_4), ethylene oxide (C_2H_4O), and ethane (C_2H_6). Under the process conditions, all these components are beyond their critical point, except ethylene oxide (C_2H_4O); however, due to its extremely low composition, the Henry's law can also be applied to this component.

Equation 1 shows the calculation of Henry's law constant (H_{ij}) for a component i dissolved in a solvent j as a function of temperature (T):

$$\ln(H_{i,j}) = a_{i,j} + \frac{b_{i,j}}{T} + c_{i,j} \ln(T) + d_{i,j}T \quad (1)$$

The parameters a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , and d_{ij} for C_2H_4O were obtained from Conway *et al.*,¹⁶ while the parameters of the components were determined through numerical regression from the Aspen Plus databank. Table 2 presents the parameters for the solute and solvent pairs regarding the process under study.

Chemical reactions

The overall reaction of the CO_2 absorption process with a K_2CO_3 solution is described by reaction 2:¹⁷

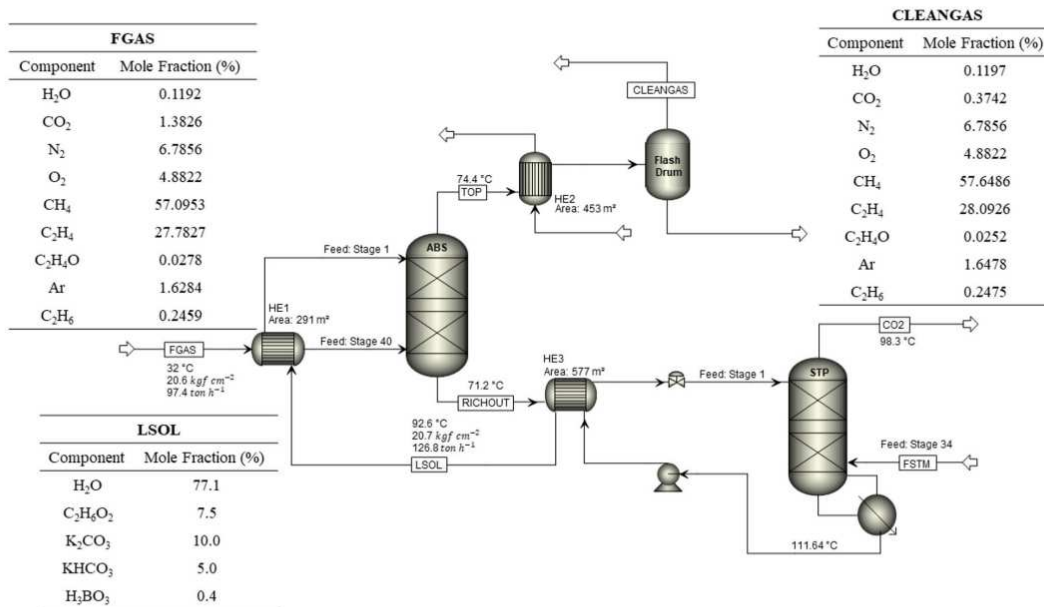
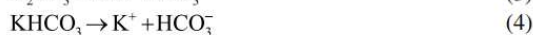


Figure 2. Process flowsheet diagram implemented in Aspen Plus software.



K_2CO_3 and $KHCO_3$ are strong electrolytes, which completely and quickly dissociate in contact with water; therefore, it is possible to consider that they are present in the liquid phase only in the form of K^+ ions, according to the following reactions:^{17,18}



Therefore, the reaction 2 can be re-written in the form:



Reaction 5 is not instantaneous; it occurs from a sequence of elementary reactions. There are two reaction

Table 1. Absorption and stripper columns specifications

Equipment	Calculation routine	Specification
ABS	RateFrac	pressure: 20.7 kgf cm ⁻² stages number: 40 packing: structured MELLAPAK 250Y packing height: 19.52 m column diameter: 2.38 m
STP	RateFrac	pressure: 1.1 kgf cm ⁻² stages number: 35 packing: random FLEXIMAX 300 packing height: 17.68 m column diameter: 1.68 m steam (FSTM) feed stage: 34

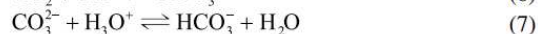
ABS: absorber; STP: stripper; FSTM: low-pressure steam.

Table 2. Henry's law binary parameters

Component i	Component j	a_{ij}	b_{ij}	c_{ij}	d_{ij}	Temperature unit	Pressure unit
CO ₂	H ₂ O	159.2	-8477.7	-21.96	0.0058	°C	bar
N ₂	H ₂ O	164.99	-8432.8	-21.56	-0.0084	°C	bar
O ₂	H ₂ O	144.41	-7775.0	-18.4	-0.0094	°C	bar
CH ₄	H ₂ O	183.78	-9111.7	-25.04	0.00014	°C	bar
C ₂ H ₄	H ₂ O	152.94	-7959.7	-20.51	0	°C	bar
Ar	H ₂ O	169.48	-8137.13	-23.25	0.0031	°C	bar
C ₂ H ₆	H ₂ O	268.43	-13368.1	-37.55	0.0023	°C	bar
C ₂ H ₄ O	H ₂ O	24.5	-3200	0	0	K	Pa
CO ₂	C ₂ H ₆ O ₂	-83.82	2941.4	14.05	0	°C	bar
N ₂	C ₂ H ₆ O ₂	10.21	0	0	0	°C	bar
O ₂	C ₂ H ₆ O ₂	9.89	0	0	0	°C	bar
CH ₄	C ₂ H ₆ O ₂	8.68	0	0	0	°C	bar
C ₂ H ₄	C ₂ H ₆ O ₂	-1.99	2751.5	0	0	°C	bar
Ar	C ₂ H ₆ O ₂	8.86	161.1	0	0	°C	bar
C ₂ H ₆	C ₂ H ₆ O ₂	10.24	-822.03	0	0	°C	bar

a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , and d_{ij} : parameters for C₂H₄O were obtained from Conway *et al.*¹⁴

mechanisms involved in the overall reaction, which are dependent on the pH of the solution. In alkaline conditions (pH > 8), which is the case of the present process, the reaction mechanism is based on the formation of HCO_3^- (reaction 6) and on the equilibrium reaction between bicarbonate and carbonate (reaction 7).¹⁷



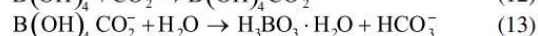
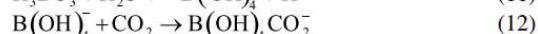
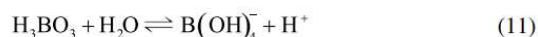
The water dissociation (reaction 8) is also present in this mechanism:



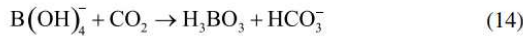
Reaction 6 was modeled by the forward (9) and reverse (10) reactions:^{18,19}



It is well known that the explained reaction mechanism is quite slow. Aiming to increase the rate of reaction 7, and, consequently, the CO₂ removal efficiency of the process, a boric acid solution (H₃BO₃) is used, which acts as a catalyst in the process. Boron hydroxide(IV) (B(OH)₄⁻) reacts with CO₂ to improve the formation of HCO₃⁻ through the following mechanism:¹⁹



To model the reaction mechanism of H_3BO_3 in Aspen Plus, reactions 12 and 13 are replaced by a single global reaction, resulting in reaction 14:¹⁸



The ethylene oxide present in the vapor phase, when diffusing into the liquid phase, reacts with water to form monoethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), according to:



Only the direct path of reaction 15 is modeled because it occurs in a small extension. The power-law model was used to calculate the reaction rate. The kinetic parameters of the reactions 9, 10, 14, and 15 are presented in Table 3.

Table 3. Kinetic parameters of reactions 9, 10, 14, and 15

Reaction	k_0 / s^{-1}	$E_a / (\text{J kmol}^{-1})$	Reference
9	4.3×10^{13}	5.5471×10^7	20
10	2.38×10^{17}	1.23305×10^8	14
14	2.195×10^{13}	6.74×10^7	19
15	338	7.8994×10^7	21

k_0 : pre-exponential factor; E_a : activation energy.

The equilibrium constant (K_{eq}) of the reactions 7, 8, and 10 is calculated according to equation 16. All coefficients are shown in Table 4.

$$\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T) \quad (16)$$

where A, B and C are the parameters of the equilibrium constant used in Aspen Plus.

Table 4. Equilibrium constant parameters of reactions 7, 8, and 11

Reaction	A	B	C	Reference
7	132.899	-13445.9	-22.4773	22-24
8	216.049	-12431.7	-35.4819	22-24
11	177.6	-10266.5	-28.9	18

A, B and C: the parameters of the equilibrium constant used in Aspen Plus.

Rate-base model

The RateFrac routine is used to simulate the absorption and stripper columns. This routine uses the rate-based model for mass and energy balance calculations in columns where there is no thermodynamic equilibrium in the stages.²⁵ To correct deviations from equilibrium, the rate-based model considers the influence of chemical reactions on mass and energy transfer rates, based on Maxwell-Stefan equations³ and the Two-Film Theory.⁴ The reactions take place in the liquid phase, which should be discretized to increase the model's accuracy, as shown in Figure 3. The film is discretized into 5 sections. According to the results of Schneider *et al.*,²⁶⁻²⁸ this value results in errors around 10^{-5} in the composition profiles of the main species.

Discretization also needs to be performed heterogeneously because sections closer to the interface offer less resistance to mass transfer, while sections closer to the bulk solution offer greater resistance. This can be done through the film discretization ratio, which determines the ratio between the thickness of adjacent sections. In this work, the discretization ratio of the liquid film is 5: the section adjacent to the interface is five times smaller than the section adjacent to it and, subsequently to the last section in the direction of the bulk solution. The vapor phase does not require discretization, as no reactions occur in this phase.

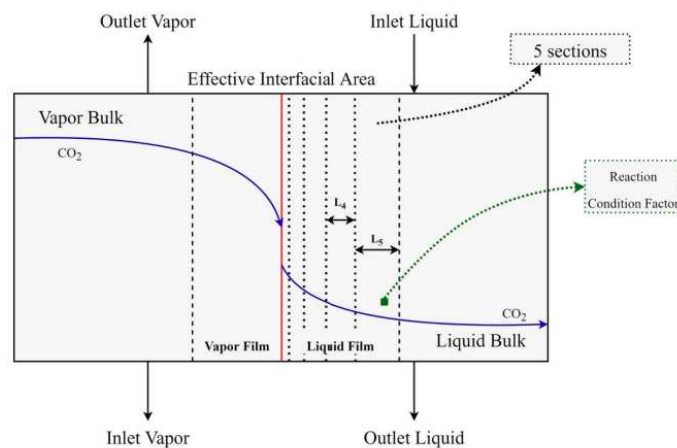


Figure 3. Visual scheme of two-film theory applied to this work.

Another important parameter for the rate-based model is the reaction condition factor, which is illustrated by the green point in Figure 3. This parameter determines the location, in each section of the discretized film, where reaction rates will be calculated. This factor works as a weight between the conditions at the interface and at the bulk solution, through equation 17.

$$C_{avg} = \text{Factor} * C_{bulk} + (1 - \text{Factor}) * C_{interface} \quad (17)$$

where C represents variables such as concentration and temperature. Factors close to 1 indicate a greater influence of the conditions within the solution, while factors close to 0 indicate a greater influence of the interface's conditions. The reaction condition factor adopted in this work is 0.9, indicating a greater influence of the conditions within the solution.

Mass transfer and hydraulic correlations

One of the most important steps of the development of a representative model is the choice of correct correlations to calculate the parameters of the rate-based model: mass transfer coefficients, interfacial area, and liquid holdup. Wrong choices of these correlations imply in inaccurate calculations of the mass transfer inside the column. Ultimately, these errors result in wrong estimations of composition and energy consumption.

Aspen Plus provides several correlations to calculate the rate-based parameters. In general, the choice of correct correlations is a function of column diameter, operational conditions, liquid and vapor transport properties, the type and geometry of packing used in the column. The evaluated correlations to calculate liquid holdup, interfacial area and mass transfer coefficients are shown in Tables 5, 6 and 7, respectively.

Table 5. Correlations evaluated for stage liquid holdup

Absorption column	Stripper column
Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹
$h_L = 0.555 Fr_L^{1/3} (1 + 20 \Delta P^2) * h_p * A_t$	$h_L = 0.555 Fr_L^{1/3} (1 + 20 \Delta P^2) * h_p * A_t$
Rocha <i>et al.</i> ⁷	Billet <i>et al.</i> ¹³
$h_L = \left(\frac{4 Fr_L}{S} \right)^{2/3} \left(\frac{3 \mu^L u_s^L}{\rho_t^L g_{eff} \sin \theta} \right)^{1/3} * h_p * A_t$	$h_L = \left(\frac{12 \mu^L a_p^2 u_s^L}{\rho_t^L g} \right)^{1/3} * h_p * A_t$
Billet <i>et al.</i> ¹³	
$h_L = \left(\frac{12 \mu^L a_p^2 u_s^L}{\rho_t^L g} \right)^{1/3} * h_p * A_t$	

h_L / m³: liquid holdup; h_p / m: packing section height; A_t / m²: column cross-sectional area; Fr_L : Froude number for the liquid; ΔP / Pa: pressure drop; S / m: slant height of a corrugation; μ^L / (Pa s): liquid viscosity; u_s^L / (m s⁻¹): superficial velocity for the liquid; ρ_t^L / (kg m⁻³): liquid density; g / (m s⁻²): gravity; g_{eff} / (m s⁻²): effective gravity; θ / degree: angle with horizontal of falling film or corrugation channel; a_p / (m² m⁻³): specific packing.

Correlation calculations require knowledge of several thermodynamic and transport properties. The main equations used to calculate these properties are presented in Table 8 and are widely available in the literature.

An exhausted try and error procedure could be used to find the best set of correlations that represents the HPC process in a suitable manner. A computational methodology was developed to reduce the user's effort. The following procedure tests all the possible combinations (of correlations) that better model the process, in an automatic way. Data from Figure 2 is compared against the model results to validate the best set of correlations.

The conventional way to evaluate the influence of parameters in a mathematical model is through sensitivity analysis. However, Aspen Plus¹⁴ does not allow modification of correlations through the built-in tool. A MATLAB³⁴ script was developed, and the analysis can be performed automatically. It is necessary to create an interface that enables the communication between the two software, through the creation of a Component Object Model (COM). The MATLAB built-in function actxserver is used for the COM creation. Figure 4 presents the flowchart of the developed MATLAB script.

Once the interface between the software is created (highlighted by red lines), the sensitivity analysis determines the combination of correlations to be used. This information is fed to the Aspen Plus simulation through COM. Once the simulation is run, the results are imported into MATLAB via COM and the error is calculated for each used variable to validate the model. The procedure is repeated until every point of the sensitive analysis is evaluated. At the end, the results are saved in a spreadsheet file and the best combination is printed to the user.

Table 6. Correlations evaluated for interfacial area

Absorption column	Stripper column
Billet <i>et al.</i> ¹³	Onda <i>et al.</i> ¹⁰
$a^l = \frac{1.5}{\sqrt{a_p d_h}} \left(\frac{u_s^l d_h \rho_l^l}{\mu^l} \right)^{-0.2} \left(\frac{(u_s^l)^2 d_h \rho_l^l}{\sigma} \right)^{0.75} \left(\frac{(u_s^l)^2}{g d_h} \right)^{-0.45} * a_p * h_p * A_t$	$a^l = \left[1 - \exp \left(-1.45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{0.75} \text{Re}_L^{0.1} \text{Fr}_L^{-0.05} \text{We}_L^{0.2} \right) \right] * a_p * h_p * A_t$
Rocha <i>et al.</i> ⁷	Billet <i>et al.</i> ¹³
$a^l = \frac{29.12 (\text{We}_L \text{Fr}_L)^{0.15} S^{0.359}}{\text{Re}_L^{0.2} \varepsilon^{0.6} (\sin \theta)^{0.3} (1 - 0.93 \cos \gamma)} * a_p * F_{se} * h_p * A_t$	$a^l = \frac{1.5}{\sqrt{a_p d_h}} \left(\frac{u_s^l d_h \rho_l^l}{\mu^l} \right)^{-0.2} \left(\frac{(u_s^l)^2 d_h \rho_l^l}{\sigma} \right)^{0.75} \left(\frac{(u_s^l)^2}{g d_h} \right)^{-0.45} * a_p * h_p * A_t$
Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Bravo <i>et al.</i> ²⁹
$a^l = a_p * h_p * A_t$	$a^l = 19.78 a_p (\text{Ca}_L \text{Re}_V)^{0.392} * \frac{\sigma^{0.5}}{h_p^{0.4}} * A_t * h_p$
Tsai <i>et al.</i> ³⁰	Tsai <i>et al.</i> ³⁰
$a^l = 1.34 \left[(\text{We}_L) (\text{Fr}_L)^{-1/3} \right]^{0.116}$	$a^l = 1.34 \left[(\text{We}_L) (\text{Fr}_L)^{-1/3} \right]^{0.116}$

a^l / m²: total interfacial area; d_h / m: hydraulic diameter; ρ_l^l / (kg m⁻³): liquid density; u_s^l / (m s⁻¹): superficial velocity for the liquid; μ^l / (Pa s): liquid viscosity; σ / (N m⁻¹): surface tension of the liquid; σ_c / (N m⁻¹): critical surface tension of the packaging; a_p / (m² m⁻³): specific packing; g / (m s⁻²): gravity; h_p / m: packing section height; A_t / m²: column cross-sectional area; Fr_L : Froude number for the liquid; We_L : Weber's number for the liquid; S / m: Slant height of a corrugation; Re_L : Reynolds number for the liquid; Re_V : Reynolds number for the vapor; ε : void fraction of the packing; θ / degree: angle with horizontal of falling film or corrugation channel; γ / degree: contact angle between solid and liquid film; F_{se} : factor for surface enhancement; A_t / m²: column cross-sectional area; u_s^l / (m s⁻¹): superficial velocity for the liquid; Ca_L : capilar number.

Table 7. Correlations evaluated for mass transfer coefficients

Absorption column	Stripper column
Rocha <i>et al.</i> ⁷	Onda <i>et al.</i> ¹⁰
$k_{i,k}^L = 2 \sqrt{\frac{D_{i,k}^L u_{Le}}{\pi S C_e}}$	$k_{i,k}^L = 0.0051 (\text{Re}_L')^{0.667} \text{Sc}_{L,i,k}^{-0.5} (a_p d_p)^{0.4} \left(\frac{\mu^L g}{\rho_l^L} \right)^{0.333}$
$k_{i,k}^V = 0.054 \frac{D_{i,k}^V}{S} \text{Re}_{V,i,k}^{0.8} \text{Sc}_{V,i,k}^{0.333}$	$k_{i,k}^V = 2 \text{Re}_V^{0.7} \text{Sc}_{V,i,k}^{0.333} a_p D_{i,k}^V (a_p d_p)^{-2} \text{ for } dp < 0.015 \text{ m}$
	$k_{i,k}^V = 5.23 \text{Re}_V^{0.7} \text{Sc}_{V,i,k}^{0.333} a_p D_{i,k}^V (a_p d_p)^{-2} \text{ for } dp > 0.015 \text{ m}$
Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Bravo <i>et al.</i> ²⁹
$k_{i,k}^L = 2 \sqrt{\frac{D_{i,k}^L}{\pi t_L}}$	$k_{i,k}^L = 0.0051 (\text{Re}_L')^{0.667} \text{Sc}_{L,i,k}^{-0.5} (a_p d_p)^{0.4} \left(\frac{\mu^L g}{\rho_l^L} \right)^{0.333}$
$k_{i,k}^V = 0.0338 \frac{D_{i,k}^V}{d_{eq}} \text{Re}_{V,i,k}^{0.8} \text{Sc}_{V,i,k}^{0.333}$	$k_{i,k}^V = 2 \text{Re}_V^{0.7} \text{Sc}_{V,i,k}^{0.333} a_p D_{i,k}^V (a_p d_p)^{-2} \text{ for } dp < 0.015 \text{ m}$
	$k_{i,k}^V = 5.23 \text{Re}_V^{0.7} \text{Sc}_{V,i,k}^{0.333} a_p D_{i,k}^V (a_p d_p)^{-2} \text{ for } dp > 0.015 \text{ m}$

$k_{i,k}^L$ / (m s⁻¹): binary mass transfer coefficient to liquid; $k_{i,k}^V$ / (m s⁻¹): binary mass transfer coefficient for vapor; $D_{i,k}^V$ / (m s⁻²): vapor diffusivity; $D_{i,k}^L$ / (m s⁻²): liquid diffusivity; S / m: side dimension a corrugation; C_e : correction factor for surface renewal; u_{Le} / (m s⁻¹): effective velocity through the channel for liquid; Re_V : Reynolds number for the vapor; $\text{Sc}_{V,i,k}$: Schmidt number for the vapor; $\text{Sc}_{L,i,k}$: Schmidt number for the liquid; S / m: Slant height of a corrugation; d_{eq} / m: equivalent diameter; Re_L' : Reynolds number for the liquid based on the wet surface; a_p / (m² m⁻³): specific packing; d_p / m: nominal packing size; μ^L / (Pa s): liquid viscosity; g / (m s⁻²): gravity; ρ_l^L / (kg m⁻³): liquid density.

Table 8. Correlations used for thermodynamic and transport properties calculation

Property	Correlation
Pressure drop in the column	Wallis/Aspen ³¹
Heat transfer coefficient	Chilton and Colburn ³²
Flow model	mixed
Density	Rackett, DIPPR ^{32,33}
Viscosity	DIPPR ³³
Superficial tension	DIPPR ³³
Binary diffusivity	Nernst-Hartley ³³
Thermal conductivity	DIPPR and NIST ThermoM ³³

DIPPR: Design Institute for Physical Property Research.

Results and Discussion

The correlations presented in Tables 5 to 7 were evaluated in the Aspen Plus regarding their ability to represent the HPC process. By using the procedure mentioned in the experimental description, 384 combinations were analyzed. For didactic purposes, 12 combinations were selected for discussion, as shown in Table 9.

Figure 5 presents the errors of variables in the absorption column: CO₂ composition in clean gas, top and bottom temperatures. The combinations 2 to 8 obtained

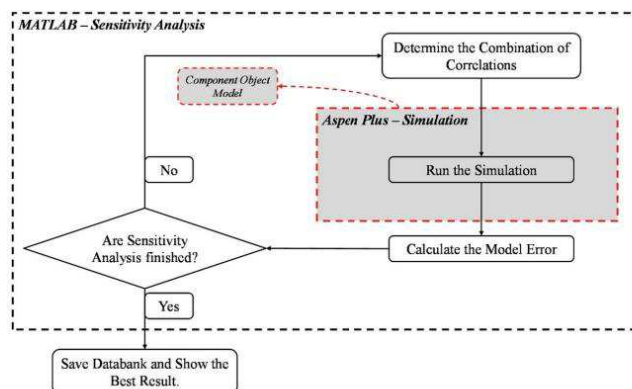


Figure 4. Communication between MATLAB and Aspen Plus software implemented to evaluate the studied correlations.

Table 9. Combinations of correlations selected

Combination	ABS column			STP column		
	Mass transfer coefficient	Interfacial area	Liquid holdup	Mass transfer coefficient	Interfacial area	Liquid holdup
1	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹	Onda <i>et al.</i> ¹⁰	Tsai <i>et al.</i> ³⁰	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹
2	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹	Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Onda <i>et al.</i> ¹⁰	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹
3	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹	Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹
4	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹	Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Billet <i>et al.</i> ¹³	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹
5	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹	Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Tsai <i>et al.</i> ³⁰	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹
6	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹	Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Tsai <i>et al.</i> ³⁰	Billet <i>et al.</i> ¹³
7	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Bravo <i>et al.</i> ³⁵	Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Tsai <i>et al.</i> ³⁰	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹
8	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Billet <i>et al.</i> ¹³	Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Tsai <i>et al.</i> ³⁰	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹
9	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Bravo <i>et al.</i> ³⁵	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹	Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Tsai <i>et al.</i> ³⁰	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹
10	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Billet <i>et al.</i> ¹³	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹	Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Tsai <i>et al.</i> ³⁰	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹
11	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Tsai <i>et al.</i> ³⁰	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹	Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Tsai <i>et al.</i> ³⁰	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹
12	Bravo <i>et al.</i> ³⁵	Rocha <i>et al.</i> ⁷	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹	Bravo <i>et al.</i> ²⁹	Tsai <i>et al.</i> ³⁰	Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹

ABS: absorber; STP: stripper.

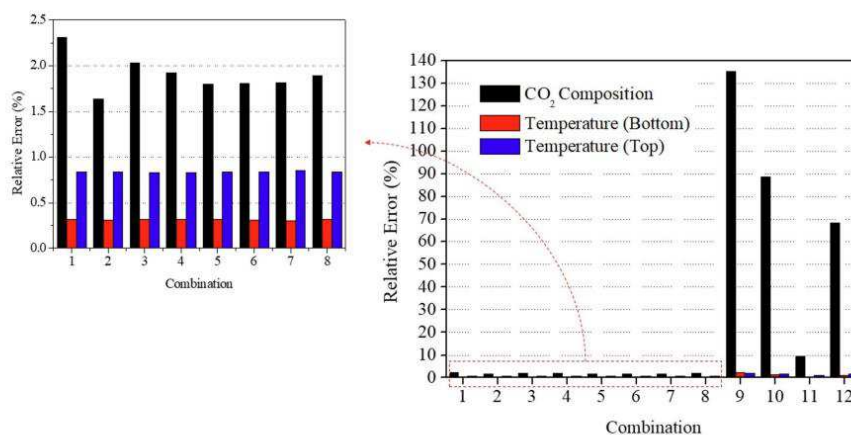


Figure 5. Relative error of main variables in the absorber column.

the best results with errors below 2.5%, considering all the variables. The choice of combinations does not significantly impact the prediction of top and bottom temperatures.

Figure 6 presents the errors of variables in the stripper column: reboiler steam consumption, top and bottom temperatures. Considering the steam consumption, the best results were obtained with combinations 3, 5, and 6. The prediction of top and bottom temperatures was not significantly affected by the combination of correlations.

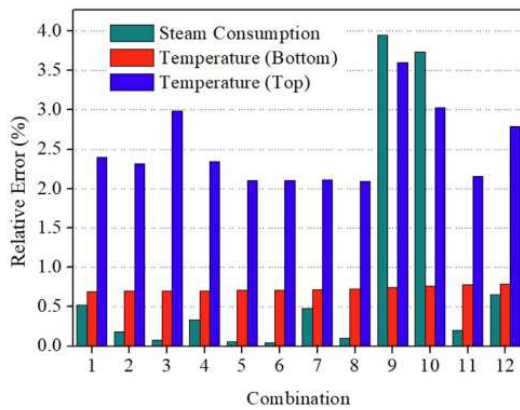


Figure 6. Relative error of the main variables in the stripper column.

A more detailed discussion is presented in the next paragraphs. Table 10 shows the average $\text{CO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ binary mass transfer coefficient in the absorption column for all combinations.

Table 10. Average mass transfer coefficients in the absorption column

Combination	$\text{CO}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ overall mass transfer coefficient / (kmol h^{-1})
1-11 (Rocha <i>et al.</i> ⁷)	13855.35
12 (Bravo <i>et al.</i> ³⁵)	3715.10

Considering the combinations 5 and 12, the difference between them is the correlation used to calculate the mass transfer coefficient in the absorption column: combination 5 uses Bravo *et al.*⁷ and 12 uses Bravo *et al.*³⁵. The choice by one or other has a strong impact in the prediction of CO_2 composition in the clean gas. In the first case, the relative error is 1.8% while in the last case, this error is 68.6%. The Bravo *et al.*³⁵ correlation is based on packing corrugation side dimension and the effective velocity. The Rocha *et al.*⁷ considers the liquid residence time but not the effective velocity. The considerations adopted by Rocha *et al.*⁷ correlation results in an increase in the mass transfer coefficient and lower errors. In this way, Rocha *et al.*⁷ is

the most suitable correlation to calculate the mass transfer coefficient in the absorption column.

Considering the combinations 5, 9, 10, and 11, the difference between them is the used correlation to calculate the interfacial area in the absorption column, as shown in Table 11. According to Hemmati *et al.*,¹⁰ this parameter mainly depends on gas flow rate and density. Liquid flow rate is proportional to effective area: greater liquid velocities results in a higher packing wettability. Therefore, the effective interfacial area is increased, resulting in a higher mass transfer.

Table 11. Average effective interfacial area in the absorption column

Combination	Interfacial area / m^2
1-8 and 12 (Rocha <i>et al.</i> ⁷)	166.7342
9 (Bravo <i>et al.</i> ³⁵)	36.1409
10 (Billet <i>et al.</i> ¹³)	59.6639
11 (Tsai <i>et al.</i> ³⁰)	149.2431

The combination 9 showed the highest error for the absorption column. This can be attributed to the high number of used variables in correlations Bravo *et al.*³⁵. Moreover, the interfacial area calculated by this equation is affected by parameters that has a strong dependence of gas and liquid flow rates, as Reynolds number. The absorption column operates in a turbulent regime, which is characterized by a high surface velocity and a high Reynolds number ($\text{Re} > 10.000$).^{33,36} According to the Bravo *et al.*³⁵ correlation, the value of the interfacial area is inversely proportional to the Reynolds number, the higher the Reynolds number the lower the value of the interfacial area.

Considering the absorption column, the combinations 7 and 8 shows that the choice of correlation used to calculate liquid holdup does not significantly impact the model, as can be seen in Figure 5. In addition, Table 12 does not show any modification in the value of calculated liquid holdup.

Table 12. Average stage liquid holdup in the absorption column

Combination	Liquid holdup / m^3
1-6 and 9-12 (Stichlmair <i>et al.</i> ¹¹)	102.19
7 (Bravo <i>et al.</i> ³⁵)	102.19
8 (Billet <i>et al.</i> ¹³)	102.19

Examining the stripper column, as mentioned before, the lowest errors were obtained for combinations 3, 5 and 6, while the highest errors were combinations 9 and 10. However, combination 5 and 9 use the same set of correlations. How can they result in opposite outcomes?

It suggests that correlations do not have any impact on the stripper column. The errors of the stripper are much more correlated to the errors of absorption column: the highest errors of absorber are for combinations 9, 10, 11 and 12; these errors are impact the stripper, resulting in wrong predictions of it. Dutta *et al.*³⁷ states that the stripper column operates close to the equilibrium conditions and can be modeled with equilibrium model. This explains why the correlations do not directly impact the desorption process.

Other operating conditions

With the definition of the best combination of correlations, the model was used to predict the process behavior under two different operational conditions: operation with catalyst at the beginning of the campaign (characterized by the lower production of CO_2 in the reactor); and operation with catalyst at the end of the campaign (characterized by the higher production of CO_2 in the reactor). Table 13 presents the results using combination 5 for the used correlations. Even with very different conditions, acceptable errors were obtained.

Table 13. Results for different operating conditions

Validation variables	Relative error for the case of low CO_2 production in the reactor / %	Relative error for the case of high CO_2 production in the reactor / %
CO_2 composition	6.32	1.91
Temperature bottom (ABS)	1.68	1.02
Temperature top (ABS)	1.85	2.49
Steam consumption	1.03	0.68
Temperature bottom (STP)	5.06	1.58
Temperature top (STP)	4.02	2.43

ABS: absorber; STP: stripper.

Conclusions

In the present work, different combinations of correlations for calculating mass transfer coefficient, interfacial area and liquid holdup were evaluated and compared to estimate key parameters of an HPC process promoted with H_3BO_3 . The best set of correlations is Bravo *et al.*²⁹ to calculate the mass transfer coefficients and interfacial area in the absorber; Stichlmair *et al.*⁹ to calculate the liquid holdup in the absorber column. The stripper column was not affected by the correlation and can be modeled using equilibrium thermodynamic consideration. This work developed an automatic procedure to evaluate a high number of correlations, reducing time and effort during the process evaluation.

Lastly, the industrial plant data used to validate the model is valuable for academic purposes.

Acknowledgments

The authors thank the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq) for the financial support.

References

- Smith, K. H.; Nicholas, N. J.; Stevens, G. W.; *Absorption-Based Post-Combustion Capture of Carbon Dioxide*; Feron, P. H. M., ed.; Woodhead: Cambridge, 2016, p. 145. [Crossref]
- Ayithey, F. K.; Saptorio, A.; Kumar, P.; Wong, M. K.; *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2020**, 778, 012082. [Crossref]
- Maxwell, J. C.; *Philos. Trans. R. Soc. London* **1867**, 157, 49. [Crossref]
- Whitman, W. G.; *Int. J. Heat Mass Transfer* **1962**, 5, 429. [Crossref]
- Gaspar, J.; Cormos, A.-M.; *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2012**, 8, 45. [Crossref]
- Wang, G. Q.; Yuan, X. G.; Yu, K. T.; *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* **2006**, 45, 691. [Crossref]
- Rocha, J. A.; Bravo, J. L.; Fair, J. R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 1660. [Crossref]
- Zhang, Y.; Chen, C.-C.; *Energy Procedia* **2013**, 37, 1584. [Crossref]
- Qi, G.; Wang, S.; Yu, H.; Wardhaugh, L.; Feron, P.; Chen, C.; *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, 17, 450. [Crossref]
- Onda, K.; Takeuchi, H.; Okumoto, Y.; *J. Chem. Eng. Jpn.* **1968**, 1, 56. [Crossref]
- Stichlmair, J.; Bravo, J. L.; Fair, J. R.; *Gas Sep. Purif.* **1989**, 3, 19. [Crossref]
- Hemmati, A.; Farahzad, R.; Surendar, A.; Aminahmadi, B.; *Process Saf. Environ. Prot.* **2019**, 126, 214. [Crossref]
- Billet, R.; Schultes, M.; *Chem. Eng. Technol.* **1993**, 16, 1. [Crossref]
- Aspen Plus*, v.10; Aspen Technology, Massachusetts Institute of Technology, USA, 2010.
- Khalife, N. M.; Lahiri, S. K.; Sawke, S. K.; *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **2011**, 17, 17. [Crossref]
- Conway, R. A.; Waggy, G.T.; Spiegel, M. H.; Berglund, R. L.; *Environ. Sci. Technol.* **1983**, 17, 107. [Crossref]
- Ahmadi, M.; Gomes, V. G.; Ngian, K.; *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 63, 107. [Crossref]
- Smith, K. H.; Anderson, C. J.; Tao, W.; Endo, K.; Mumford, K. A.; Kentish, S. E.; Qader, A.; Hooper, B.; Stevens, G. W.; *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2012**, 10, 64. [Crossref]
- Guo, D.; Thee, H.; da Silva, G.; Chen, J.; Fei, W.; Kentish, S.; Stevens, G. W.; *Environ. Sci. Technol.* **2011**, 45, 4802. [Crossref]

20. Pinsent, B. R. W.; Pearson, L.; Roughton, F. J. W.; *Trans. Faraday Soc.* **1956**, *52*, 1512. [Crossref]
21. An, W.; Lin, Z.; Chen, J.; Zhu, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 6056. [Crossref]
22. Jou, F.-Y.; Mather, A. E.; Otto', F. D.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1982**, *21*, 539. [Crossref]
23. Jou, F. Y.; Carroll, J. J.; Mather, A. E.; Otto, F. D.; *J. Chem. Eng. Data* **1993**, *38*, 75. [Crossref]
24. Jou, F.-Y.; Carroll, J. J.; Mather, A. E.; Otto, F. D.; *Can. J. Chem. Eng.* **1993**, *71*, 264. [Crossref]
25. Léonard, G.: *Optimal Design of a CO2 Capture Unit with Assessment of Solvent Degradation*, PhD Thesis, University of Liege, 2013. [Link]
26. Schneider, R.; Sander, F.; Górak, A.; *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.* **2003**, *42*, 955. [Crossref]
27. Kenig, E. Y.; Schneider, R.; Górak, A.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 343. [Crossref]
28. Mayer, J.; Schneider, R.; Kenig, E.; Górak, A.; Wozny, G.; *Comput. Chem. Eng.* **1999**, *23*, S843. [Crossref]
29. Bravo, J. L.; Fair, J. R.; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1982**, *21*, 162. [Crossref]
30. Tsai, R. E.; Seibert, A. F.; Eldridge, R. B.; Rochelle, G. T.; *AIChE J.* **2011**, *57*, 1173. [Crossref]
31. Suess, P.; Spiegel, L.; *Chem. Eng. Process.* **1992**, *31*, 119. [Crossref]
32. Stewart, W. E.; *AIChE J.* **1993**, *41*, 202. [Crossref]
33. Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; *The Properties of Gases and Liquids*, vol. 1, 5th ed.; Elsevier: London, UK, 2011.
34. *MATLAB*, v.R2018b; MathWorks, Stanford University, USA, 2018.
35. Bravo, J. L.; Rocha, J. R.; Fair, J. R.; *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.* **1992**, *1*, A489. [Link] accessed in September 2022
36. Li, W.; Yu, K.; Yuan, X.; Liu, B.; *Int. J. Heat Mass Transfer* **2015**, *88*, 775. [Crossref]
37. Dutta, R.; Nord, L. O.; Bolland, O.; *Fuel* **2017**, *202*, 85. [Crossref]

Submitted: May 16, 2022

Published online: September 21, 2022

APÊNDICE 2

**Artigo Publicado na Revista Computers
and Chemical Engineering**



Contents lists available at ScienceDirect

Computers and Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compchemengUsing a neural network to predict deviations in equilibrium model of CO₂ capture by absorption with potassium carbonate

Suênia F. de Vasconcelos, Lucas de O. Carneiro, Gladson Euler, Wagner Brandão, Romildo P. Brito, Karoline D. Brito*

Federal University of Campina Grande, Department of Chemical Engineering, Campina Grande, PB 58109-970, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Carbon capture
Rate-based
Equilibrium model
Potassium carbonate
Machine learning
Neural network
Aspen plus

ABSTRACT

The hot potassium carbonate (HPC) process aims to remove CO₂ present in the synthesis gas. This removal is performed in the absorption process, where reaction of CO₂ with K₂CO₃ solution occurs. This reaction is slow and H₂BO₃ can be used to speed up the reaction. Two approaches can be used to simulate this process: equilibrium and rate-based. In general, the equilibrium model does not correctly predict the absorption process, and the use of the rate-based model is more recommended. However, implementing the rate-based model is complex, as it demands greater number of adjustment parameters and differential equations. An alternative to using the equilibrium model and increasing its representativeness is to calculate the Murphree efficiency of components present in the process. In this context, this work aims to propose a methodology based on Artificial Neural Networks (ANNs) for the calculation of these efficiencies using two commercial software simultaneously: Aspen Plus and MATLAB. An ethylene oxide industrial plant was simulated in order to evaluate the limitations and perspectives of both models and the effect of including Murphree efficiency calculations in the equilibrium model. Simulation results were compared with plant data and predicted that the simplest equilibrium-based models for the absorber can lead to deviation of up to 20% in the prediction of the CO₂ capture rate, while the model corrected with the Murphree efficiency, calculated from the neural networks proposed in this article, reduce this error to less than 5% in all operational conditions under evaluation.

1. Introduction

The hot potassium carbonate (HPC) process was developed in the 1950s by Benson and Field with the purpose of removing CO₂ present in the synthesis gas using potassium carbonate solution (K₂CO₃). This process is present in several chemical plants and there are studies in literature related to improvements in operation and design; for example, the use of highly efficient packings in columns and the addition of promoters that accelerate the kinetics of reactions involved (Smith et al., 2016).

HPC modeling is complex and requires knowledge of the absorption system, including mass transfer phenomena and chemical reactions. The system can be modeled in two ways: using the equilibrium model or the rate-based model. In general, the equilibrium model does not predict the behavior of the absorption process correctly, and the use of the rate-based model is more recommended (Hemmati et al., 2019; Liu et al., 2015; Lawal et al., 2009). However, implementing the rate-based model

is complex and demands greater amount of information from the plant, the model also presents greater number of adjustment parameters and differential equations, which increases the possibility of error sources and requires high computational effort (Peng et al., 2003).

An alternative to using the equilibrium model and increasing its representativeness is to calculate the Murphree efficiency of components present in the process (Mores et al., 2012). This approach may allow finding a solution that is an adequate compromise between accuracy and computational time. Dutta et al. (2017) and Zhang et al. (2016) discussed the limitations and strategies of using two models in CO₂ absorption processes with monoethanolamine (MEA). The authors compared simulated data with plant data and concluded that there will always be a quantitative difference between the two approaches, but the results indicate that the qualitative behavior predicted for the process is similar in both cases. The authors did not evaluate the HPC process.

Calculating the Murphree efficiency for many components and for many stages of an absorption column can be computationally expensive;

* Corresponding author.

E-mail address: karolbrito@eq.ufcg.edu.br (K.D. Brito).<https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2023.108185>

Received 10 December 2022; Received in revised form 30 January 2023; Accepted 15 February 2023

Available online 24 February 2023

0098-1354/© 2023 Elsevier Ltd. All rights reserved.

moreover, when several operational conditions are evaluated, these calculations become unfeasible even using conventional process simulation tools: for each operational condition, new efficiency values need to be calculated for each component involved in the process in each stage of the column. An option to make this calculation more accessible is the use of Machine Learning. This approach is an alternative to solve complex engineering problems and are defined as statistical and mathematical models that can “learn” from experimental data and “discover” patterns without the need for explicit programming based on phenomenological models (Khezri et al., 2020).

The HPC process investigated in this study is located in an ethylene oxide industrial plant, as shown in Fig. 1.

CO₂ is produced as a by-product of the main reaction of oxide formation and needs to be removed from the process to avoid decreasing catalyst selectivity. CO₂ formation in the reactor increases when the catalyst lifetime approaches the end (Khalife et al., 2011). After exiting the ethylene oxide recovery column, the CO₂-rich gas (FGAS) exchanges heat with the lean solution (LSOL) and is fed at the bottom of the absorption column (ABS), while the solution enters at the top of the column. The contact between phases occurs through a countercurrent flow inside the column, allowing the absorption and diffusion of CO₂ in the K₂CO₃ solution promoted with boric acid (H₃BO₃) and consequent gas purification. Treated gas exits the top of the absorption column and is partially condensed on HE2 to remove water. The vapor stream (CLEANGAS) is recycled back to the reactor. The K₂CO₃-rich solution leaving the absorber at the bottom (RICHOUT) exchanges heat with the recirculated lean solution (LSOL-REC) and then enters the top of the stripper column (STP). Low pressure steam (FSTM) is fed directly into the stripper, promoting CO₂ desorption, and regenerating the solution's absorption capacity. The removed CO₂ is sold to oxygen plants and the lean solution is pumped back to the top of the absorption column.

The aim of this work is the absorption column, highlighted in Fig. 1. Given the scarcity of studies that evaluate adequate methodologies to calculate the Murphree efficiency of components involved in absorption systems and in particular, in the HPC process, the aim of this work is to propose a methodology based on Artificial Neural Networks (ANNs) to

calculate these efficiencies. The proposed strategy comprises the simultaneous use of two commercial software: Aspen Plus and MATLAB. The first has consolidated models and a robust database and the second is an attractive environment for creating and using ANNs.

The foremost benefit of this study is the development of a model of an absorption process that can be simulated in commercially available software, Aspen Dynamics. This software does not support rate-based models (which can accurately represent absorption columns). Aspen Dynamics only accepts equilibrium models, and this models usually give poor representation of absorption columns. With the utilization of a hybrid model (first principle + neural network) to represent the absorption column, an accurate equilibrium model is obtained and future studies of dynamic behavior and control strategies can be done using the Aspen Dynamic.

The following sections present the steps in the order in which they were carried out in this work. At the end, the complete problem-solving algorithm is presented.

2. First-principle model

The first step comprises the phenomenological modeling of the HPC process absorption column, simulated in the Aspen Plus environment. Two different approaches were used: equilibrium and non-equilibrium models.

The equilibrium model used the Radfrac routine, which assumes thermodynamic equilibrium between steam and liquid flows leaving each stage and does not consider the influence of chemical reactions on the mass and energy transfer rates (Borhani et al., 2015). Radfrac solves the system of MESH equations (mass balances, equilibrium relations, sum of compositions and energy balances).

The second approach uses the rate-based model, where the RateFrac routine is used to simulate the absorption column. The rate-based model considers the influence of chemical reactions on mass and energy transfer rates based on Maxwell-Stefan equations (Matlab 2018; Borhani et al., 2015) and on the Two Film Theory (Whitman, 1962) and does not consider the occurrence of thermodynamic equilibrium in

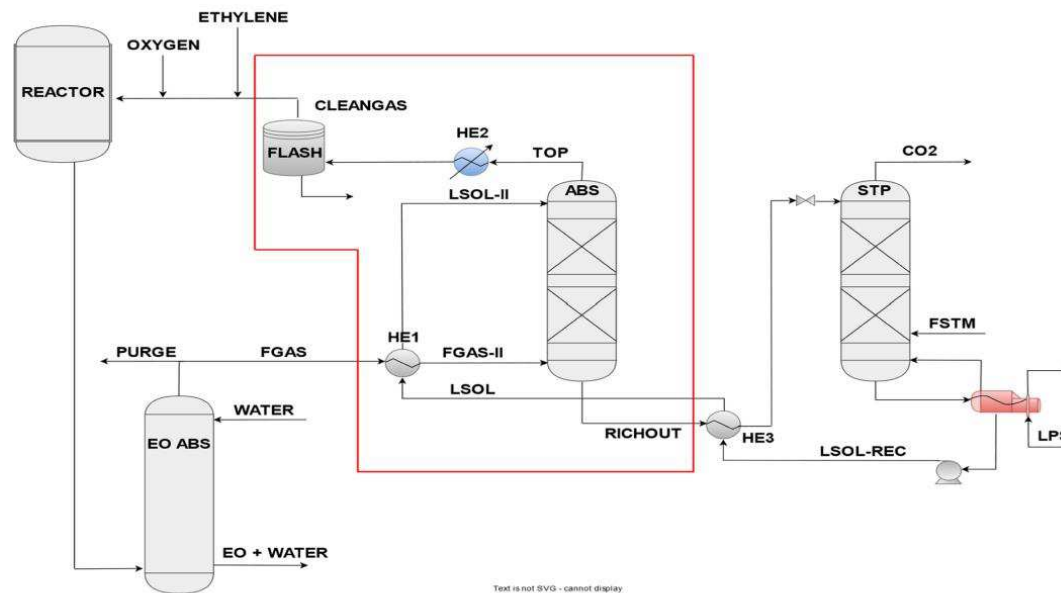


Fig. 1. HPC process flow diagram.

stages.

Representations of both approaches are presented in Fig. 2. The rate-based model also requires the appropriate choice of mass and hydraulic transfer correlations. For this reason, it will be more detailed in the next topic. The equilibrium model only requires information about feeds and equipment design, which can be found in Fig. 3. Data used in this study were obtained from an industrial plant and Fig. 3 presents the average data of the main process variables measured over 20 months of operation.

There is a very strong molecular interaction between electrolytes in this process, making the liquid phase highly non-ideal. The thermodynamic model most used in literature for predicting the behavior of the liquid phase with electrolytes is the electrolytic nonrandom two-liquid (ELECNRTL) (Stefan, 1871; Whitman, 1962; Wu et al., 2018). The equation of state used to predict the behavior of the vapor phase was Redlich-Kwong, as the absorption column operates at high pressures and deviates the behavior of the vapor phase from ideality.

The Henry's Law was also considered since the components present are beyond their critical point and/or have very low composition in the liquid phase. The chemical species defined as Henry's components were Ar, CO₂, N₂, O₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ and C₂H₄O. The Henry's Law equation and parameters used in this model were obtained from the work proposed by Conway et al. (1983), while the parameters of the other components were regressed from the Aspen Plus database.

2.1. Rate-based model

2.1.1. Chemical reactions

In the equilibrium model, reactions are considered in the calculation of equilibrium concentrations. In the case of the rate-based model, it is necessary to consider the effect of chemical reactions on the mass transfer rate. The overall reaction of the CO₂ absorption process with K₂CO₃ solution is described by reaction (R1) (Smith et al., 2016; Wu et al., 2018).

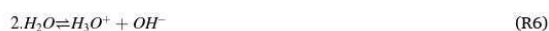
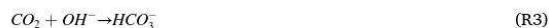


K₂CO₃ and KHCO₃ are strong electrolytes, which dissociate completely and quickly in contact with water; therefore, it is possible to consider that they are present in the liquid phase only in the form of K⁺ ions. Thus, reaction (R1) can be rewritten in the following form (Smith et al., 2016; Ahmadi et al., 2008):



Reaction (R2) is not instantaneous and occurs from a sequence of elementary reactions. The reaction mechanism of the present process occurs under alkaline conditions and is based on the formation of HCO₃⁻ (R3 and R4) and on the equilibrium reaction between bicarbonate and

carbonate (R5) (Smith et al., 2016). The reaction mechanism with the addition of a promoter (H₃BO₃) is presented below and Table 1 presents the kinetic and equilibrium parameters of each reaction involved in the process.



2.1.2. Film discretization and reaction condition factor

The reactions involved in the process occur in the liquid phase. In this case, the liquid phase film needs to be discretized in order to increase the model representativeness. In this work, five sections were used. According to results obtained by Schneider et al. (2003), this value results in errors of the order of 10⁻⁵ in the composition profiles of the main species (Jou et al., 1982; Schneider et al., 2003).

Discretization in sections needs to be performed in a heterogeneous way, since sections closer to the interface offer less resistance to mass transfer, while sections closer to the solution offer greater resistance. Heterogeneous discretization is performed from the film discretization ratio, which is a parameter that determines the ratio between the thicknesses of adjacent sections. In this work, the discretization ratio of the liquid film used was five, which indicates that the section adjacent to the interface is five times smaller than the neighboring section and, thus, subsequently performed until the last section in the direction of the solution. The vapor phase does not require discretization, as no reactions occur in this phase. Fig. 2 presents this illustration through the dashed lines in the liquid film.

Another important parameter for the rate-based model is the reaction condition factor. This parameter determines the location (in each section of the discretized film) where reaction rates will be calculated, making a weight between interface conditions and the solution itself. Factors close to 1 indicate greater influence of conditions within the solution, while factors close to 0 indicate greater influence of conditions at the interface. The reaction condition factor used in this work was 0.9, indicating greater influence of conditions within the solution.

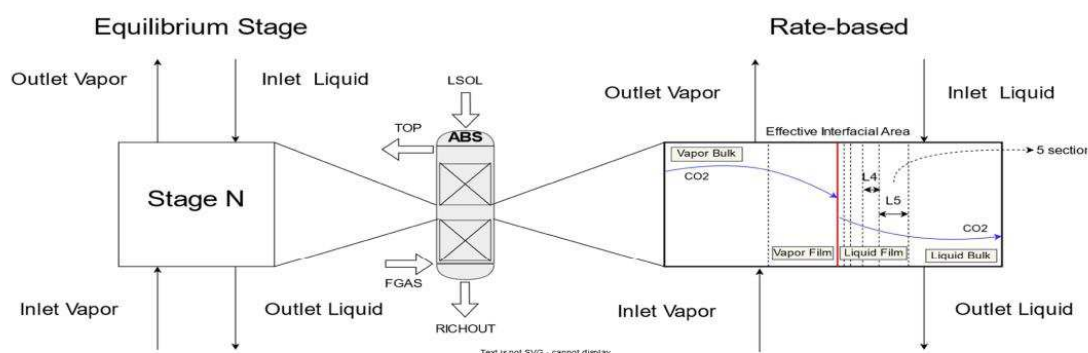


Fig. 2. Equilibrium-based and rate-based models applied to the absorption column.

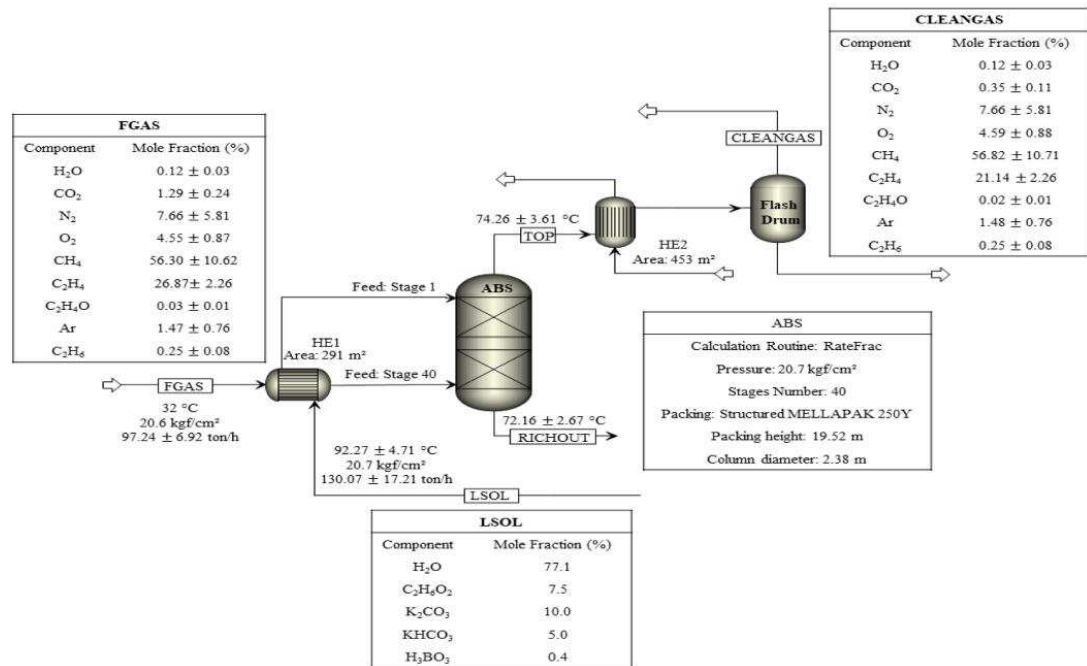


Fig. 3. Process flowchart implemented in Aspen Plus.

Table 1
Kinetic parameters and equilibrium constants for the process reactions.

Reactions	Kinetic parameters		Ref.	
	K ₀ (s ⁻¹)	E _a (J/kmol)		
R3	4.3 × 10 ¹³	5.54 × 10 ⁷	(Pinsent et al., 1956)	
R4	2.38 × 10 ¹⁷	1.23 × 10 ⁶	(A. Technology, 2008)	
R8	2.19 × 10 ¹³	6.74 × 10 ⁷	(Guo et al., 2011)	
R9	338	7.89 × 10 ⁷	(An et al., 2014)	
Reactions	Equilibrium constant parameters			
	A	B	C	
R5	132.899	-13,445.9	-22.4773	(F.-Y. Jou et al., 1993; F.-Y. Jou et al., 1993; Jou et al., 1982)
R6	216.049	-12,431.7	-35.4819	(F.-Y. Jou et al., 1993; F.-Y. Jou et al., 1993; Jou et al., 1982)
R7	177.6	-10,266.5	-28.9	(Smith et al., 2012)

2.1.3. Definition of correlations

One of the most important steps for the development of a representative rate-based model is the choice of correlations for the calculation of parameters associated with mass transfer: interfacial area, liquid holdup and mass transfer coefficients. Aspen Plus allows using different correlations to calculate these parameters. In general, these correlations depend on factors such as: column diameter, operational conditions, transport properties of liquid and vapor phases, packing type and geometry. According to de Vasconcelos et al. (2023), the best combination of equations for this type of configuration is that proposed by Bravo and Fair (1982) for the calculation of the mass transfer coefficients and interfacial area and Stüchlmair et al. (1989) for the calculation of the liquid holdup. This was the combination chosen to model the system in

the rate-based approach.

2.2. Validation of the rate-based model

The results of the rate-based model are shown in Table 2. The most important variables are found within the confidence interval obtained from the historical data used. The equilibrium model showed results far from those observed in the plant, with errors of up to 20% in CO₂ capture (ratio between the amount of CO₂ fed and absorbed in the process). It is important to emphasize that the correction of efficiency of components

Table 2
Results of the rate-based and equilibrium models.

Stream	Plant data	Rate-based model	Equilibrium model
FGAS-II – Temperature (°C)	80.53 ± 3.59	81.20	81.20
LSOL-II – Temperature (°C)	71.58 ± 3.57	72.27	72.27
TOP (°C)	74.26 ± 3.61	74.30	74.50
RICHOUT (°C)	72.16 ± 2.67	71.41	72.15
CLEANGAS Mole Fraction (%)	1.48 ± 0.76 Ar 21.14 ± 2.26 C ₂ H ₄ 0.25 ± 0.08 C ₂ H ₆ 56.82 ± 10.71 CH ₄ 0.35 ± 0.11 CO ₂ 0.02 ± 0.01 C ₂ H ₆ O 0.12 ± 0.03 C ₂ H ₆ 0.25 H ₂ O 7.66 ± 5.81 N ₂ 4.59 ± 0.88 O ₂	1.64 Ar 28.02 C ₂ H ₄ 0.2482 C ₂ H ₆ 57.61 CH ₄ 0.39 CO ₂ 0.0136 C ₂ H ₆ O 0.25 H ₂ O 6.85 N ₂ 4.92 O ₂	1.64 Ar 28.08 C ₂ H ₄ 0.2486 C ₂ H ₆ 57.74 CH ₄ 0.20 CO ₂ 0.0137 C ₂ H ₆ O 0.25 H ₂ O 6.86 N ₂ 4.93 O ₂

in the absorption column was not yet considered. Correcting these efficiencies is the focus of the next topics in this article.

3. Prediction of efficiencies using neural networks

The second phase of this work consists of using artificial intelligence to create neural networks in order to calculate the Murphree efficiency of components involved in the HPC process. In the conventional approach, for each operating condition, new efficiencies need to be recalculated in the rate-based model and inserted in the equilibrium model. This process is carried out for each stage of the column and for each component. Using neural networks, the rate-based model will only be simulated once to generate the database and then the equilibrium model will be fed only with the outputs of the neural networks, which are the Murphree efficiencies.

Furthermore, Aspen Plus does not allow exporting the rate-based model to the dynamic platform (Aspen Dynamics), only exporting the equilibrium model. When it comes to simulation, investigating the plant behavior in transitory periods is important to avoid possible problems, as well as studying control strategies that guarantee optimal and stable operation (Lin et al., 2011).

Artificial neural networks (ANNs) have the ability to recognize underlying linear and non-linear relationships between input and output data (Khezzi et al., 2020). The structure of the basic topology of an ANN is composed of a series of simple processing elements (neurons) that are highly interconnected and organized in multilayers: an input layer, an output layer and at least one hidden layer. Each neuron is completely interconnected with neurons in neighboring layers through direct communication linked to associated weights.

The backpropagation neural network (BPNN) used in this work is a classic ANN based on the Levenberg-Marquardt method and is aimed at minimizing the error between input and output values (Fu et al., 2014). In a BPNN, part of input/output pairs selected from a sample dataset are used to train the network, and then the network iteratively adjusts its connection weights according to the feedback errors, which are calculated between network output and actual output.

The Levenberg-Marquardt algorithm was designed to approximate second-order training speed without having to calculate the Hessian matrix. When the performance function has the form of a sum of squares (as is typical in training feedforward networks), the Hessian matrix can be approximated as shown in Eq. (1) and the gradient can be calculated according to Eq. (2):

$$H = J^T J \quad (1)$$

$$g = J^T e \quad (2)$$

where J is the Jacobian matrix containing the first derivatives of the network errors with respect to weights and biases, and e is the network error vector. The Jacobian matrix can be calculated using a standard backpropagation technique proposed by Hagan and Menhaj (1994), which is much less complex than computing the Hessian matrix. The Levenberg-Marquardt algorithm uses this approximation for the Hessian matrix in the following update of the Newton's method:

$$x_{k+1} = x_k - [J^T J + \mu I]^{-1} J^T e \quad (3)$$

When the scalar μ is zero, Eq. (3) is just the Newton's method, using the approximate Hessian matrix. When μ is large, Eq. (3) becomes the gradient descent method with small step size. The Newton's method is faster and more accurate near a minimum error (optimal point), so the aim is to switch to Newton's method as soon as possible. Thus, μ is decreased after each successful step (reduction in the performance function) and is increased only when an experimental step would increase the performance function. In this way, the performance function is always reduced at each algorithm iteration.

Once well trained, BPNN can then be used to predict invisible target

parameters (Zhang and Zhao, 2017). To this end, a code was developed in the MATLAB software in order to create and train these networks and the necessary configurations and specifications for the algorithm will be discussed in the next sections.

3.1. Database generation and pre-processing

The development of an accurate ANN model requires a series of representative datasets that must effectively reflect the nonlinearities and complexities of the system behavior (Wu and Zhao, 2018). In this work, the dataset was generated from the rate-based model validated with plant data in the Aspen Plus software. This dataset was generated from a sensitivity analysis using the Aspen Plus Sensitivity Analysis tool. The dataset consists of 5400 points, where 70% of data were used for training the networks, 15% for validation and the other 15% for testing.

According to Wu et al. (2018) and Fu et al. (2014), the variables that most impact the process are: gas flow rate (FGAS - ranging from 92 ton/h to 98 ton/h), solution flow rate (LSOL - ranging from 120 ton/h to 140 ton/h), CO₂ composition (ranging from 0.0125 to 0.0155) and ethylene oxide composition (ranging from 0.0002 to 0.0035) in the gas feed (FGAS), K₂CO₃ composition (ranging from 0.1 to 0.2) and KHCO₃ composition (ranging from 0.045 to 0.05). As it is an additive solution, the H₃BO₃ composition (ranging from 0.004 to 0.007) also impacts the process. These seven variables were chosen as manipulated variables of the sensitivity analysis.

The step prior to training is the data pre-processing. As variables have different physical units and magnitudes, each variable was normalized using the *range* method. This method is part of MATLAB's *normalize* library which returns the data used in the model on a range scale between 0 and 1. This function normalizes each variable separately.

3.2. Definition of variables and network architecture

Fig. 4 presents the architecture of the used three-layer ANN model. For each stage of the absorption column, a network was created, totaling 39 networks (stage 40 is the reboiler and was not considered). The training starts from the bottom stage to the top of the column; so, the first network that was trained was related to stage 39, while the last trained network was related to stage 1. It is important to note that each network was trained separately.

Seven variables were defined as input of the network 39: global gas flow rate ($x_{1,39}$ = FGAS), CO₂ and EO compositions in the global gas stream ($x_{2,39}$ and $x_{3,39}$), global solution flow rate ($x_{4,39}$ = LSOL) and K₂CO₃, KHCO₃ and H₃BO₃ compositions in the global solution stream ($x_{5,39}$, $x_{6,39}$ and $x_{7,39}$). The outputs of this network were the Murphree efficiencies of the 10 components present in stage 39 process ($y_{1,39}$, $y_{2,39}$, ..., $y_{10,39}$), the intermediate gas flow rate (G_{39} = $y_{11,39}$) and CO₂ ($y_{12,39}$) and EO intermediate compositions ($y_{13,39}$) from the gaseous phase that leaves stage 39 and feeds stage 38.

Once the training of network 39 is finished, the network 38 can be trained. The input for network 38 is the global gas flow rate ($x_{1,39}$ = FGAS), CO₂ and EO compositions in the global gas stream ($x_{2,39}$ and $x_{3,39}$), global solution flow rate ($x_{4,39}$ = LSOL) and K₂CO₃, KHCO₃ and H₃BO₃ compositions in the global solution stream ($x_{5,39}$, $x_{6,39}$ and $x_{7,39}$), the intermediate gas flow rate (G_{39} = $y_{11,39}$) and CO₂ ($y_{12,39}$) and EO intermediate compositions ($y_{13,39}$) from the gaseous phase that leaves stage 39 and feeds stage 38. The outputs of network 38 are: Murphree efficiencies of the 10 components present in the stage 38 process ($y_{1,38}$, $y_{2,38}$, ..., $y_{10,38}$), the intermediate gas flow rate (G_{38} = $y_{11,38}$) and CO₂ ($y_{12,38}$) and EO intermediate compositions ($y_{13,38}$) from the gaseous phase that leaves stage 38 and feeds stage 37.

This procedure was repeated for all other networks. Network 39 has 7 inputs and 13 outputs. The intermediate networks (2–38) have 10 inputs and 13 outputs. Network 1 has 10 inputs and 10 outputs (Murphree efficiencies of the 10 components of stage 1 ($y_{1,1}$, $y_{2,1}$, ..., $y_{10,1}$)).

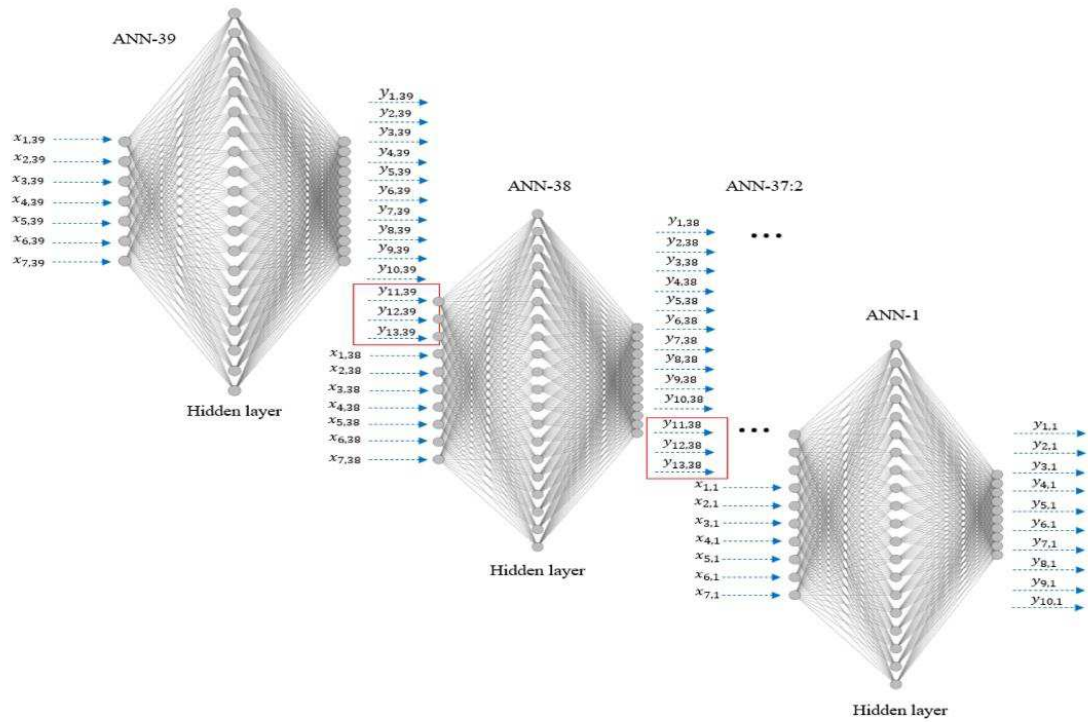


Fig. 4. Representation and architecture of a three-layer artificial neural networks.

The number of hidden layers was equal to one. According to literature, a network with only one hidden layer is usually enough for modeling industrial processes (Karimi and Ghaedi, 2014).

The number of neurons in the hidden layer was determined through cross-validation with the k-fold method. This technique evaluates the performance of a machine learning model by dividing the training data into k equal parts, or "folds". The model is trained on k-1 folds and tested on the remaining one, which rotates in a "k-fold" manner so that each fold is used for testing exactly once. The average performance metric across all k iterations is used as a robust estimate of the model's performance on unseen data. This method prevents overfitting by utilizing the entire dataset for training and testing, and provides a better assessment of the model's generalization performance compared to using a single train-test split. In this study, data were divided into 5 subsets ($k = 5$) and cross-validation was performed to the network 25 (corresponding to stage 25). Fig. 5 shows the MSE performance for 5, 10, 15, 20 and 25 neurons.

According to Fig. 5, the optimal number of neurons was 20, in which the lowest MSE value was reached. Thus, the number of neurons in the hidden layers of all the networks was defined as 20.

The transfer function *tansig* (hyperbolic tangent sigmoid) was used in the hidden layer neurons; while the transfer function used in the output layer was the *purelin* (linear) function.

Several attempts were carried out to build the architecture of networks, among them the creation of a network for each component and the division of the absorption column into sections, where a network was built for each evaluated section. Initially, only global current information was fed into the model, that is, no intermediate stream data between one stage and another were used. Subsequently, given the dissatisfaction of results, it was decided to create a network for each stage, also using intermediate stream data obtained in Aspen Plus

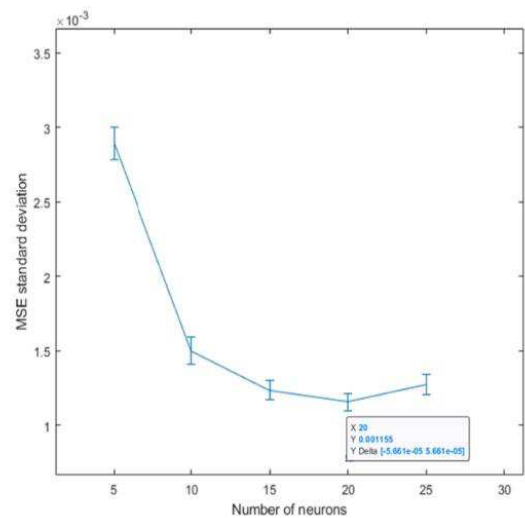


Fig. 5. Results of cross validation using k-fold.

through the profile of results of the RadFrac model. With this new architecture, another approach was analyzed taking into account gas flow rates and CO₂ and EO compositions of the gas stream leaving each stage. This strategy ensured greater use of available data and greater proximity

between the place where the calculation was being carried out and the place where data originated, that is, between the network of the considered stage and the information originated in the stage itself. Thus, intermediary networks were not limited only to the global information of the plant.

3.3. Algorithm

Fig. 6 presents the hybrid model algorithm developed in MATLAB and Aspen Plus through an interface between them.

The first step of the modeling was the construction of a database through a sensitivity analysis using the rate-based model previously validated with plant data. This sensitivity analysis was performed by simultaneously modifying the main process input variables (global gas flow rate, CO₂ and EO compositions in the global gas stream, global solution flow rate and K₂CO₃, KHCO₃ and H₃BO₃ compositions in the global solution stream).

The results obtained for each evaluated condition were used to train neural networks built in MATLAB. As previously mentioned, these networks aim to calculate the Murphree efficiencies of process components. Within the network creation algorithm, the adjustment parameters are evaluated and if they are within the specified tolerance, the network outputs are sent to the equilibrium model in Aspen Plus; otherwise, we go back to the step of creating and/or training networks and their

architecture, and methods used are reevaluated.

The results of the corrected equilibrium model are compared with plant data, with rate-based model data and with pure equilibrium data without correction. All communication between Aspen Plus and MATLAB is performed through the Component Object Model (COM).

4. Results and discussions

4.1. Performance of neural networks

The performance parameters of networks were evaluated according to the efficiencies of each component in each of the simulated stages; in addition, the influence of these efficiencies was also analyzed in relation to the amount of CO₂ absorbed in the process. These parameters are presented in Eqs. (4) and 5.

$$MSE = E[(\hat{\theta} - \theta)^2] \quad (4)$$

$$R^2 = \frac{\text{Explained variation}}{\text{Total variation}} \quad (5)$$

MSE measures network performance according to the mean squared errors. In MATLAB, the *mse* function is used to calculate this parameter. The function arguments are: the neural network, the matrix containing

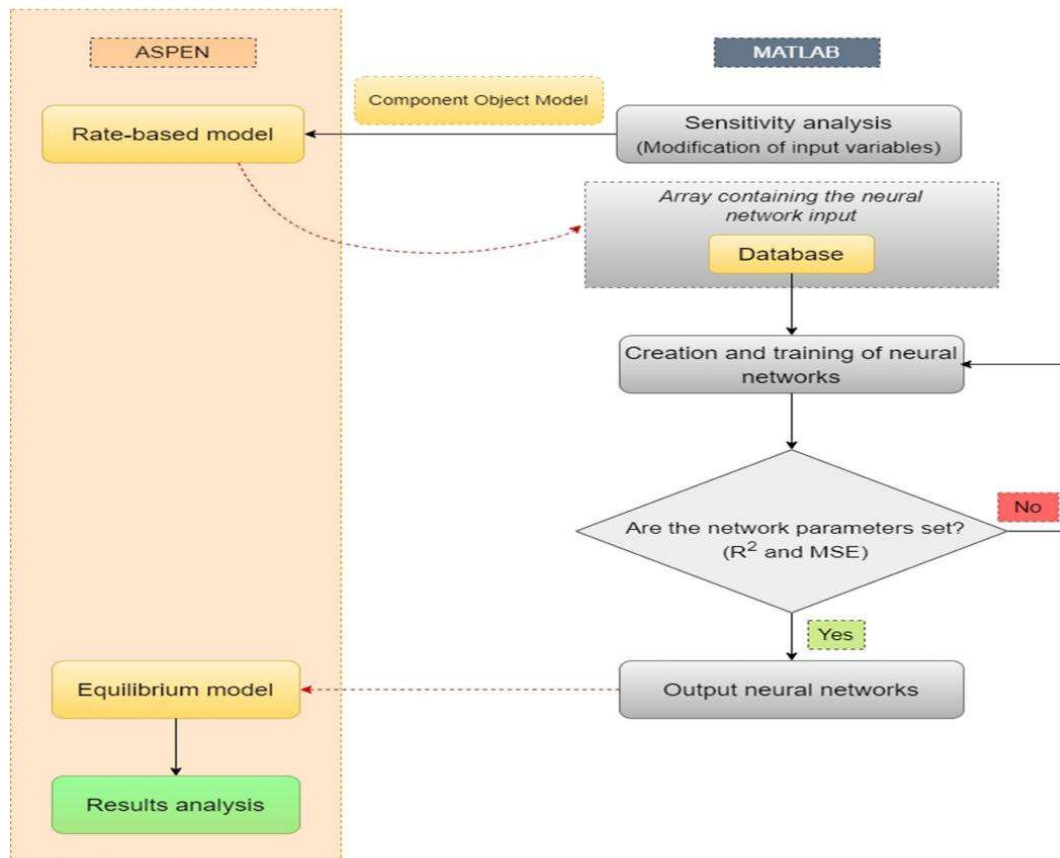


Fig. 6. Communication between Matlab and Aspen Plus software.

real variables ($\hat{\theta}$) and the matrix containing the network output variables (θ). Usually, this parameter is used to measure the performance of networks that use the Jacobian for training calculations, as is the case of the Levenberg-Marquardt algorithm.

R^2 is a statistical measure of how close data are to the adjusted regression line and can be calculated according to Eq. (2), which evaluates the variation percentage in the response variable that is explained by a linear model. Fig. 7 presents the MSE performance curve and the linear regression parameters for training, validation and testing of the stage 25 neural network. According to Fig. 7a, MSE starts with high values and decreases as the number of epochs increases until remaining constant, indicating numerical convergence of the method. The linear regression parameter (R^2) for the training, validation and testing steps represents the model's adherence to data. In general, R^2 close to 1 reflects a representative model. The performance parameters of the other networks (one for each stage) are shown in Table 3.

In Machine Learning, two terms are extremely important: overfitting and underfitting. Overfitting occurs when, in training data, the model performs excellently, but when using test data, the result is not satisfactory and underfitting occurs when the model cannot find relationships between variables and, therefore, the test step does not even need to be performed (Izbicki and dos Santos, 2020).

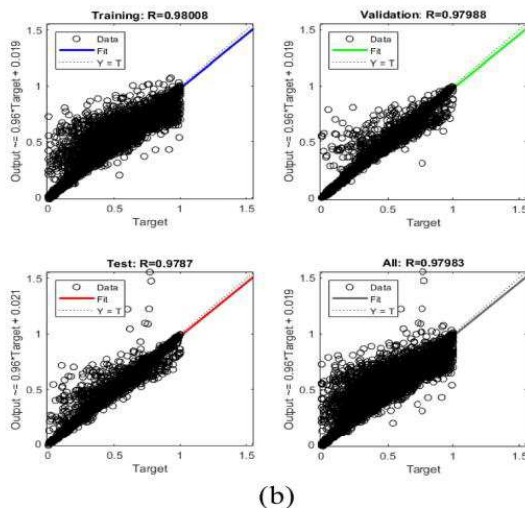
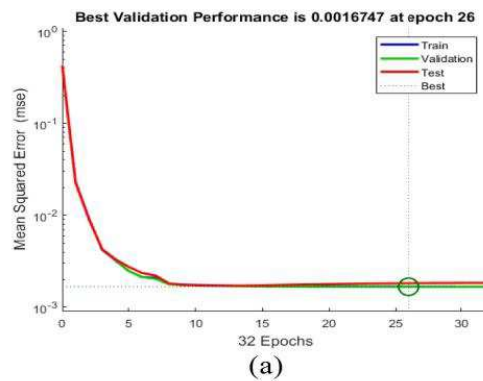


Fig. 7. (a) MSE performance of the network; (b) Neural network training regression.

Table 3
Validation parameters of neural networks.

Stage	R^2 -Training	R^2 -Validation	R^2 -Test	R^2 -All	MSE
1	0.9990	0.9994	0.9994	0.9991	4.39×10^{-5}
2	0.9994	0.9991	0.9994	0.9993	7.47×10^{-5}
3	0.9992	0.9991	0.9988	0.9991	7.05×10^{-5}
4	0.9992	0.9982	0.9990	0.9990	1.49×10^{-4}
5	0.9986	0.9980	0.9979	0.9984	1.83×10^{-4}
6	0.9948	0.9904	0.9931	0.9938	9.06×10^{-4}
7	0.9931	0.9936	0.9926	0.9931	7.76×10^{-4}
8	0.9962	0.9956	0.9965	0.9962	3.50×10^{-4}
9	0.9948	0.9944	0.9961	0.9949	4.57×10^{-4}
10	0.9959	0.9914	0.9959	0.9953	6.94×10^{-4}
11	0.9960	0.9931	0.9941	0.9952	5.69×10^{-4}
12	0.9961	0.9950	0.9960	0.9959	4.19×10^{-4}
13	0.9941	0.9955	0.9961	0.9946	3.68×10^{-4}
14	0.9885	0.9903	0.9912	0.9891	7.87×10^{-4}
15	0.9729	0.9687	0.9718	0.9721	2.35×10^{-3}
16	0.9701	0.9715	0.9652	0.9695	2.08×10^{-3}
17	0.9700	0.9700	0.9690	0.9698	2.22×10^{-3}
18	0.9791	0.9778	0.9816	0.9793	2.34×10^{-3}
19	0.9815	0.9787	0.9804	0.9809	2.26×10^{-3}
20	0.9648	0.9625	0.9519	0.9624	4.15×10^{-3}
21	0.9690	0.9661	0.9684	0.9684	3.66×10^{-3}
22	0.9807	0.9806	0.9717	0.9793	1.44×10^{-3}
23	0.9818	0.9828	0.9775	0.9813	1.37×10^{-3}
24	0.9758	0.9618	0.9758	0.9737	3.02×10^{-3}
25	0.9808	0.9798	0.9787	0.9798	1.67×10^{-3}
26	0.9831	0.9704	0.9847	0.9815	2.52×10^{-3}
27	0.9855	0.9784	0.9805	0.9836	1.98×10^{-3}
28	0.9881	0.9879	0.9827	0.9872	1.11×10^{-3}
29	0.9898	0.9897	0.9859	0.9892	9.79×10^{-4}
30	0.9904	0.9900	0.9924	0.9907	9.71×10^{-4}
31	0.9910	0.9912	0.9942	0.9915	8.53×10^{-4}
32	0.9927	0.9921	0.9924	0.9926	7.59×10^{-4}
33	0.9934	0.9940	0.9927	0.9934	5.84×10^{-4}
34	0.9931	0.9942	0.9914	0.9930	5.60×10^{-4}
35	0.9930	0.9917	0.9939	0.9929	8.00×10^{-4}
36	0.9933	0.9889	0.9923	0.9925	1.05×10^{-4}
37	0.9937	0.9924	0.9900	0.9930	7.22×10^{-4}
38	0.9923	0.9929	0.9900	0.9921	6.64×10^{-4}
39	0.9916	0.9928	0.9928	0.9919	6.44×10^{-4}

The analysis of Table 3 allows observing that although R^2 values for training are very close to 1, there is no occurrence of overfitting, since R^2 values for test data are also well adjusted. Therefore, it could be inferred that the model performs well and has the ability of generalization for the proposed system within the range in which it was trained.

Considering that the available data used in network training are the global process data (gas and solution stream that is fed at the bottom and top of the column, respectively), the best results are obtained for stages near the bottom and top of the column. To try to reduce errors associated with stages located in the middle of the column (15 to 28), the intermediary stream information was inserted into the model (gas flow rate and CO_2 and EO compositions of the gas stream), but it is still possible to verify (Table 3) that the highest MSE values and the lowest R^2 values occur in these stages.

Fig. 8 presents the results of simulations of different operating conditions obtained by varying the gas flow rate, solution flow rate and CO_2 flow rate fed to the process (all values within the network training range).

For all cases, the difference between the rate-based model and the corrected equilibrium model with efficiencies did not exceed 5%, which indicates the high capacity of networks to estimate and predict the Murphree efficiency values for new points (considering the training range). The uncorrected equilibrium model predicted average CO_2 capture of almost 90% for all analyses performed, while the corrected equilibrium models and rate-based models predicted CO_2 capture around 75%.

Fig. 9 presents the temperature profile obtained from data shown in Fig. 3. It could be observed that the temperature is higher in the upper

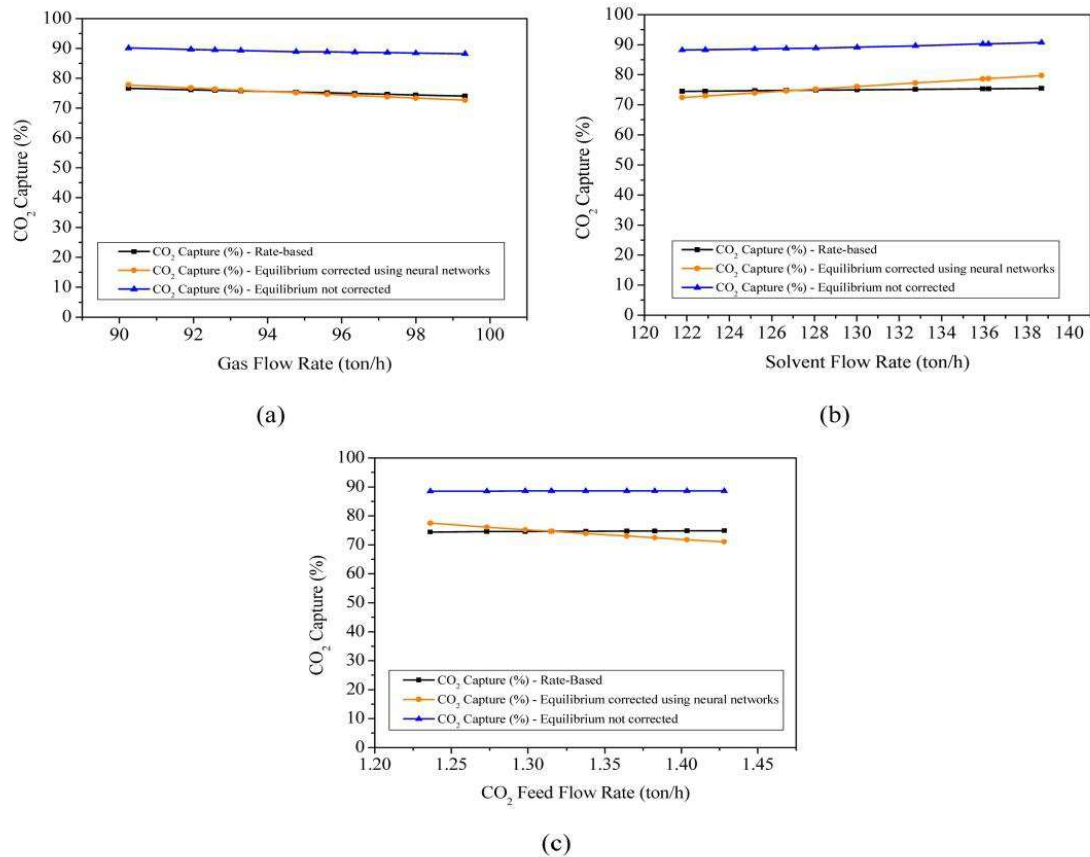


Fig. 8. CO₂ capture under different operating conditions using the rate-based model, the corrected equilibrium model, and the uncorrected equilibrium model. (a): Change in gas flow rate; (b) Change in solvent flow rate; (c): Change in CO₂ feed flow rate.

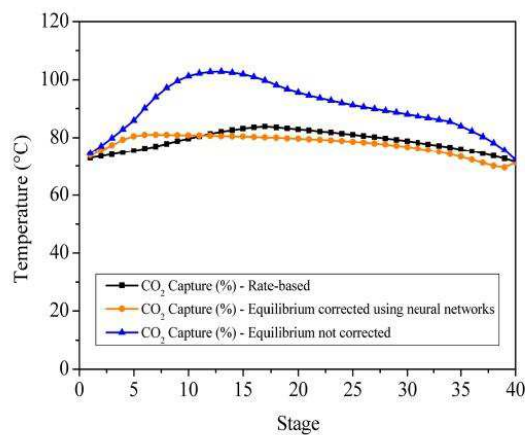


Fig. 9. Absorption column temperature profile.

section of the column (between stages 8 and 17). In this section, there is higher absorption rate due to the occurrence of endothermic chemical reactions in these stages, which may explain the largest deviations from CO₂ capture values observed in simulations.

From the absorber temperature profile and CO₂ capture data obtained in each of evaluated models, it is important to highlight that: a) an inaccurate mass transfer calculation due to the use of the equilibrium model can lead to high output temperature and richer CO₂ stream at the bottom of the absorption column, which can directly affect the thermal load of the stripper reboiler; b) Equilibrium-based models for absorbers need to be modified to reduce the highest mass transfer prediction.

5. Conclusion

In this work, the limitations of the use of equilibrium-based models were identified to simulate the HPC process. Simple equilibrium-based models for the absorber can lead to deviation of up to 20% in the CO₂ capture rate prediction compared to plant data. The method that calculates the Murphree efficiency of components at each stage has already been cited in literature and provides significant improvement in results. However, the way these efficiencies are calculated is not yet well defined. The parametric analysis of this work revealed that the use of artificial neural networks is a satisfactory and attractive alternative for the development and modeling of this type of process, and is able to

reduce the error over the CO₂ capture rate to less than 5%.

In addition, this work has developed an automatic procedure to evaluate any operational condition within the network training range, reducing time and effort during process evaluation. Finally, data from the industrial plan of the process under investigation used to validate the model are very useful for academic purposes.

CRedit authorship contribution statement

Suênia F. de Vasconcelos: Conceptualization, Methodology, Software, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Visualization. **Lucas de O. Carneiro:** Methodology, Validation, Writing – original draft. **Gladson Euler:** Methodology, Validation. **Wagner Brandão:** Writing – review & editing. **Romildo P. Brito:** Writing – review & editing. **Karoline D. Brito:** Conceptualization, Validation, Formal analysis, Resources, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

References

- Smith, K.H., Nicholas, N.J., Stevens, G.W., 2016. Inorganic salt solutions for post-combustion capture. *Absorpt.-Based Post-Combust. Capture Carbon Dioxide* 145–166. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100514-9.00007-X>. Jun.
- Hemmati, A., Rashidi, H., Behradfar, K., Kazemi, A., 2019. A comparative study of different mass transfer and liquid hold-up correlations in modeling CO₂ absorption with MEA. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 62, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.12.004>, Feb.
- Liu, J., Gao, H.C., Peng, C.C., Wong, D.S.H., Jang, S.S., Shen, J.F., 2015. Aspen Plus rate-based modeling for reconciling laboratory scale and pilot scale CO₂ absorption using aqueous ammonia. *Int. J. Greenh. Gas Control* 34, 117–128. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.01.009>.
- Lawal, A., Wang, M., Stephenson, P., Yeung, H., 2009. Dynamic modelling of CO₂ absorption for post combustion capture in coal-fired power plants. *Fuel* 88 (12), 2455–2462. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.11.009>, Dec.
- Peng, J., Edgar, T.F., Eldridge, R.B., 2003. Dynamic rate-based and equilibrium models for a packed reactive distillation column. *Chem. Eng. Sci.* 58 (12), 2671–2680. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(03\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(03)00103-9).
- Mores, P., Scenna, N., Mussati, S., 2012. CO₂ capture using monoethanolamine (MEA) aqueous solution: modeling and optimization of the solvent regeneration and CO₂ desorption process. *Energy* 45 (1), 1042–1058. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.06.038>.
- Dutta, R., Nord, L.O., Bolland, O., 2017. Prospects of using equilibrium-based column models in dynamic process simulation of post-combustion CO₂ capture for coal-fired power plant. *Fuel* 202, 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.030>.
- Zhang, Q., Turton, R., Bhattacharyya, D., 2016. Development of model and model-predictive control of an MEA-Based Postcombustion CO₂ capture process. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (5), 1292–1308. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02243>, Feb.
- Khezri, V., Yasari, E., Panahi, M., Khosravi, A., 2020. Hybrid artificial neural network-genetic algorithm-based technique to optimize a steady-state gas-to-liquids plant. *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (18), 8674–8687. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06477>, May.
- Khalife, N.M., Lahiri, S.K., Sawke, S.K., 2011. Soft sensor for better control of carbon dioxide removal process in ethylene glycol plant. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 17 (1), 17–24. <https://doi.org/10.2298/CICEQ100122045K>.
- A. Technology, "Aspen Plus." 2008. [Online]. Available: <http://www.aspentech.com>.
- Matlab, 2018. *Matlab. MathWorks 2018* [Online]. Available: <https://www.mathworks.com/products/matlab.html>.
- Borhani, T.N.G., Azarpour, A., Akbari, V., Wan Alwi, S.R., Manan, Z.A., 2015. CO₂ capture with potassium carbonate solutions: a state-of-the-art review. *Int. J. Greenh. Gas Control* 41, 142–162. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.026>.
- Stefan, J., 1871. Über das Gleichgewicht und die Bewegung, insbesondere die diffusion von gasgemengen. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien* 63, 63–124 [Online]. Available: http://www.landmuseum.at/pdf/frei_remote/SBAWW_63_2_0063-0124.pdf%5Cnhttp://www.zobodat.at/pdf/SBAWW_63_2_0063-0124.pdf.
- Whitman, W.G., 1962. The two film theory of gas absorption. *Int. J. Heat Mass Transf.* 5 (5), 429–433. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(62\)90032-7](https://doi.org/10.1016/0017-9310(62)90032-7).
- Wu, Y., Wu, F., Hu, G., Mirza, N.R., Stevens, G.W., Mumford, K.A., 2018. Modelling of a post-combustion carbon dioxide capture absorber using potassium carbonate solvent in Aspen Custom Modeller. *Chinese J. Chem. Eng.* 26 (11), 2327–2336. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.06.005>.
- Ahmadi, M., Gomes, V.G., Ngian, K., 2008. Advanced modelling in performance optimization for reactive separation in industrial CO₂ removal. *Sep. Purif. Technol.* 63 (1), 107–115. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.04.016>.
- Conway, R.L., Waggy, R.A., Spiegel, G.T., Berglund, M.H., 1983. Environmental fate and effects of ethylene oxide. *Environ. Sci. Technol.* 17, 107–112. <https://doi.org/10.1021/ES00108A009>.
- Smith, K.H., et al., 2012. Pre-combustion capture of CO₂-Results from solvent absorption pilot plant trials using 30wt% potassium carbonate and boric acid promoted potassium carbonate solvent. *Int. J. Greenh. Gas Control* 10, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.018>.
- Pinsent, B.R.W., Pearson, L., Roughton, F.J.W., 1956. The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. *Trans. Faraday Soc.* 52, 1512–1520. <https://doi.org/10.1039/tf9565201512>.
- Guo, D., et al., 2011. Borate-catalyzed carbon dioxide hydration via the carbonic anhydrase mechanism. *Environ. Sci. Technol.* 45 (11), 4802–4807. <https://doi.org/10.1021/es200590m>, Jun.
- An, W., Lin, Z., Chen, J., Zhu, J., 2014. Simulation and analysis of a reactive distillation column for removal of water from ethanol-water mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (14), 6056–6064. <https://doi.org/10.1021/ie403906z>, Apr.
- Jou, F.-Y., Carroll, J.J., Mather, A.E., Otto, F.D., 1993. The solubility of carbon dioxide and hydrogen sulfide in a 35 wt% aqueous solution of methyl-diethanolamine. *Can. J. Chem. Eng.* 71 (2), 264–268. <https://doi.org/10.1002/cjce.5450710213>.
- Jou, F.-Y., Mather, A.E., Otto, F.D., 1982. Solubility of H₂S and CO₂ in aqueous methyl-diethanolamine solutions. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21, 539–544. <https://doi.org/10.1021/i200019A001>.
- Schneider, R., Sander, F., Górak, A., 2003. Dynamic simulation of industrial reactive absorption processes. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 42 (12), 955–964. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00168-X](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00168-X).
- de Vasconcelos, S., Carneiro, L., Brito, R., Brito, K., 2023. Evaluation of an industrial absorption process for carbon capture using K₂CO₃ promoted by boric acid. *J. Braz. Chem. Soc.* 00 (00), 1–11. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220122>.
- Bravo, J.L., Fair, J.R., 1982. Generalized correlation for mass transfer in packed distillation columns. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 21, 162–170. <https://doi.org/10.1021/i200016A028>.
- Stichlmair, J., Bravo, J.L., Fair, J.R., 1989. General model for prediction of pressure drop and capacity of countercurrent gas/liquid packed columns. *Gas Sep. 8 Purif.* 3 [https://doi.org/10.1016/0950-4214\(89\)80016-7](https://doi.org/10.1016/0950-4214(89)80016-7).
- Lin, Y.J., Pan, T.H., Wong, D.S.H., Jang, S.S., 2011. Plantwide control of CO₂ capture by absorption and stripping using monoethanolamine solution. *Proc. Am. Control Conf.* 5067–5072.
- Fu, K., Chen, G., Liang, Z., Sema, T., Idem, R., Tontiwachwuthikul, P., 2014. Analysis of mass transfer performance of monoethanolamine-based CO₂ absorption in a packed column using artificial neural networks. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (11), 4413–4423. <https://doi.org/10.1021/ie403259g>, Mar.
- Hagan, M.T., Menhaj, M.B., 1994. Training feedforward networks with the marquardt algorithm. *IEEE Trans. Neural Networks* 5 (6), 989–993. <https://doi.org/10.1109/72.329697>.
- Zhang, Z., Zhao, J., 2017. A deep belief network based fault diagnosis model for complex chemical processes. *Comput. Chem. Eng.* 107, 395–407. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2017.02.041>, Dec.
- Wu, H., Zhao, J., 2018. Deep convolutional neural network model based chemical process fault diagnosis. *Comput. Chem. Eng.* 115, 185–197. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2018.04.009>, Jul.
- Karimi, H., Ghaedi, M., 2014. Application of artificial neural network and genetic algorithm to modeling and optimization of removal of methylene blue using activated carbon. *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (4), 2471–2476. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.028>, Jul.
- R. Izbicki and T.M. dos Santos, *Aprendizado de máquina: uma abordagem estatística*, 1ª São Carlos, SP, 2020. [Online]. Available: <http://www.rizbicki.ufscar.br/AME.pdf>.