



PRODUÇÃO DE GELO SECO A PARTIR DA REMOÇÃO DE CO₂ DE GÁS DE QUEIMA VIA ABSORÇÃO COM AMINA

Igor de Oliveira Silva

Isadora Daher Meirelles e Silva

Lauriane Marinho Candeco

Projeto Final de Curso

Orientadores:

José Luiz de Medeiros, D. Sc.

Ofélia de Queiroz F. Araujo, Ph. D.

Abril de 2013

PRODUÇÃO DE GELO SECO A PARTIR DA REMOÇÃO DE CO₂ DE GÁS DE QUEIMA VIA ABSORÇÃO COM AMINA

Igor de Oliveira Silva

Isadora Daher Meirelles e Silva

Lauriane Marinho Candeco

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Carlos André Vaz Junior, D. Sc.

Camila Mendonça Higa

Carlos Eduardo Amancio Ribeiro

Orientado por:

José Luiz de Medeiros, D. Sc.

Ofélia de Queiroz F. Araújo, Ph. D.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Abril de 2013

Silva, Igor de Oliveira; Silva, Isadora Daher Meirelles; Candeco, Lauriane Marinho.
Produção de Gelo Seco a Partir da remoção de CO₂ de Gás de Queima via Absorção com Amina /
Igor de Oliveira Silva, Isadora Daher Meirelles e Silva e Lauriane Marinho Candeco. Rio de
Janeiro: UFRJ/EQ, 2013.

ix, 82 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz F. Araujo.

1.Planta de Aminas. 2. CO₂. 3. Gelo Seco. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Jose Luiz
de Medeiros e Ofélia de Queiroz F. Araujo. I. Produção de Gelo Seco a Partir da remoção de CO₂
de Gás de Queima via Absorção com Amina.

AGRADECIMENTOS

À Deus que no seu infinito amor nos sustentou, nos deu sabedoria e esteve conosco a cada passo iluminando nossos caminhos.

Agradecemos aos nossos pais que nos apoiaram em todos os momentos de nossas vidas, não nos deixando desanimar nas horas difíceis e comemorando conosco cada conquista.

Aos nossos amigos que tornaram essa jornada mais agradável e fizeram nossos dias mais felizes.

Aos orientadores por contribuírem com suas experiências acadêmicas na realização deste trabalho e por apontarem o melhor caminho nos momentos de dúvida.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau em Engenharia Química.

PRODUÇÃO DE GELO SECO A PARTIR DA REMOÇÃO DE CO₂ DE GÁS DE QUEIMA VIA ABSORÇÃO COM AMINA

Igor de Oliveira Silva

Isadora Daher Meirelles e Silva

Lauriane Marinho Candeco

Abril, 2013

Orientadores: José Luiz de Medeiros, D. Sc.

Ofélia de Queiroz F. Araujo, Ph. D.

Visando contribuir para a atenuação da emissão de gases do efeito estufa (GEE) resultantes de processos industriais, o presente trabalho estudou e comparou duas rotas tecnológicas para agregar valor ao CO₂ que seria liberado na atmosfera devido a um processo de queima industrial. Realizou-se uma comparação sob o ponto de vista técnico e econômico, das duas propostas para a produção de gelo seco, via tratamento com amina (DEA) de uma corrente de gás de queima e posterior ciclo aberto de compressão. As rotas diferem pela utilização de uma etapa extra de liquefação em uma delas. Os balanços de massa e energia para o dimensionamento dos equipamentos foram feitos no simulador ASPEN HYSYS. A análise econômica foi realizada com o software CAPCOST [TURTON *et al.*, 2009], que realiza cálculos de CAPEX, OPEX e VPL. No caso base, onde o preço de venda adotado para o gelo seco foi 0,35 dólar/kg produzido, apenas o processo com liquefação mostrou-se economicamente viável apresentando um VPL de 13,7 milhões de dólares.

ÍNDICE

1.	Introdução	1
2.	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Tratamento com Aminas	5
2.1.1	Descrição do Processo de Absorção Química	6
2.1.2	Reações Químicas Envolvidas.....	7
2.1.3	Alcanolaminas	9
2.1.4	Principais Variáveis do Processo.....	14
2.1.5	Problemas Operacionais	16
2.2	Produção de Gelo Seco	18
2.2.1	Criogenia	18
2.2.2	Descrição do Processo.....	18
2.2.3	Efeito Joule-Thomson	24
2.2.4	Aplicações	25
2.3	Simulador ASPEN HYSYS.....	26
2.3.1	Termodinâmica e Propriedades Físico-químicas.....	26
3.	Metodologia	28
3.1	Teste da Equação de Estado Peng Robinson para Gelo Seco.....	28
3.2	Casos Estudados.....	28
3.3	Simulação da Unidade de Remoção de CO ₂ – URCO ₂	31
3.3.1	Seleção do pacote termodinâmico	31
3.3.2	Definição dos Principais Parâmetros da URCO ₂	35
3.3.3	Gás Ácido	35
3.3.4	Absorção.....	36
3.3.5	Trocador de Integração Amina Rica / Amina Pobre.....	36
3.3.6	Regeneração.....	36
3.3.7	Make-up de Água.....	37
3.4	Simulação das Unidades de Produção de Gelo Seco – UPGS	37
3.4.1	Seleção do pacote termodinâmico	37
3.4.2	Mudança do Pacote Termodinâmico.....	39
3.4.3	Compressão do Gás Carbônico.....	39
3.4.4	Bloco <i>Component Splitter</i>	40
3.4.5	Resfriamento com Integração Energética	40
3.4.6	Válvula de Expansão.....	41
3.4.7	Balanco de Energia na UPGS	41
3.4.8	Reciclo.....	44
3.5	Dimensionamento dos Equipamentos e Análise Econômica	44
4.	Resultados e Discussão.....	46
4.1	Resultados da URCO ₂	46
4.1.1	Simulação	46
4.1.2	Condições de Operação da URCO ₂	47
4.1.3	Estudo da Pressão na Absorvedora.....	47
4.1.4	Perfil de Temperatura de Absorção do CO ₂	49
4.2	Resultados das UPGSs	49

4.2.1	Resultados do Balanço de Energia.....	49
4.2.2	Simulação	51
4.3	Dimensionamento	56
4.3.1	URCO ₂ com UPGS sem liquefação	56
4.3.2	URCO ₂ com UPGS com liquefação	57
4.4	Análise Econômica	59
4.4.1	CAPEX	59
4.4.2	OPEX	60
4.4.3	Fluxo de Caixa	61
5.	Conclusões e Sugestões	64
6.	Referências Bibliográficas	66
7.	Apêndice 1: Dimensionamento dos Equipamentos.....	70
8.	Apêndice 2: Análise Econômica	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Fluxograma simplificado da unidade de remoção de gases ácidos.....	6
Figura 2: Gráfico de concentração de CO ₂ na fase gasosa <i>versus</i> altura da coluna absorvedora...	13
Figura 3: Gráfico da taxa de corrosão para diferentes concentrações de solventes	17
Figura 4: Desenho esquemático do processo de produção de gelo seco	19
Figura 5: Diagrama de fases do CO ₂	19
Figura 6: <i>Pelletizer</i> de gelo seco	20
Figura 7: Esquema do sistema Linde-Hampson simples e seu diagrama T <i>versus</i> S	21
Figura 8: Ciclo aberto de liquefação de CO ₂ de uma fonte estacionária.....	22
Figura 9: Processo de compressão e resfriamento	23
Figura 10: Gráfico de temperatura da água de resfriamento <i>versus</i> energia consumida pelos compressores.....	23
Figura 11: Gráficos de pressão por entalpia. (a) Ciclo de baixa pressão (b) Ciclo de alta pressão	24
Figura 12: Fluxograma do processo sem liquefação.....	29
Figura 13: Fluxograma do processo com liquefação	30
Figura 14: Simulação utilizando a ferramenta <i>Cutter</i>	39
Figura 15: Opções de configuração do <i>Cutter</i>	40
Figura 16: Ilustração das correntes envolvidas	42
Figura 17: Fluxogramas de processo das simulações da URCO ₂ : (a) sem liquefação e (b) com liquefação.....	46
Figura 18: Gráfico do perfil de temperatura de absorção de CO ₂	49
Figura 19: Gráfico da regressão linear de terceiro grau	50
Figura 20: Fluxograma do processo sem liquefação.....	54
Figura 21: Fluxograma processo com liquefação	55
Figura 22: Gráfico da análise de sensibilidade ao preço para o caso sem liquefação.....	61
Figura 23: Gráfico da análise de sensibilidade ao preço para o caso com liquefação	62
Figura 24: Gráfico que compara os fluxos de caixa acumulados dos processo com liquefação e sem liquefação	62
Figura 25: Gráfico comparativo de VPL na simulação Monte Carlo.	63
Figura 26: Desempenho de índices econômicos	75

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: <i>Loadings</i> recomendados para amina rica e amina pobre	14
Tabela 2: Guia de referência de valores padrões de razão de refluxo	16
Tabela 3: Sistemas típicos e correlações recomendadas	27
Tabela 4: Limitações de variáveis de operação no modelo de Kent-Eisenberg	33
Tabela 5: Limitações de substâncias no modelo de Kent-Eisenberg	34
Tabela 6: Resultado da compilação de dados científicos	35
Tabela 7: Principais parâmetros da simulação da URCO ₂	48
Tabela 8: Parâmetros monitorados durante o teste de pressão na Absorvedora	48
Tabela 9: Dados de temperatura e pressão de sublimação	50
Tabela 10: Fração de CO ₂ vaporizada na expansão	51
Tabela 11: Principais resultados das simulações	53
Tabela 12: Dimensionamento dos vasos do processo sem liquefação	56
Tabela 13: Dimensionamento dos trocadores de calor do processo sem liquefação	56
Tabela 14: Dimensionamento dos compressores do processo sem liquefação	57
Tabela 15: Dimensionamento das colunas	57
Tabela 16: Dimensionamento dos vasos do processo com liquefação	58
Tabela 17: Dimensionamento dos trocadores de calor do processo com liquefação	58
Tabela 18: Dimensionamento dos compressores do processo com liquefação	59
Tabela 19: Dimensionamento das colunas	59
Tabela 20: Premissas econômicas adotadas no estudo	60
Tabela 21: Custo de cada tipo de equipamento e CAPEX	60
Tabela 22: Custos de manutenção e OPEX	61
Tabela 23: Parâmetros de incerteza empregados na análise	63
Tabela 24: Valores para o coeficiente global de troca térmica U (kW/m ² .K)	72
Tabela 25: Tipo de compressor	73
Tabela 26: Fatores que afetam o custo capital	77
Tabela 27: Dados de DUPART para escolha de materiais	79
Tabela 28: Itens das classes de custos	80
Tabela 29: Equações usadas para avaliar o fluxo de caixa e o lucro de um projeto	81

1. Introdução

As questões ambientais têm sido amplamente discutidas nos últimos tempos. A cada dia novas leis, novos acordos e punições relacionados a níveis “aceitáveis” de poluição surgem em todo o mundo. Um dos temas mais abordados é a intensificação do Efeito Estufa, causado pela emissão de gases do efeito estufa (GEE). Atividades humanas são responsáveis pela emissão de cerca de 32 bilhões de toneladas de dióxido de carbono por ano, considerado o principal desses gases [BARBOSA, 2010]. Diante deste panorama, as indústrias de transformação têm buscado por soluções cada vez mais eficientes aos problemas causados ao meio ambiente, como geração de efluentes e emissão de gases poluentes.

Existem diversas formas de se remover componentes ácidos, tais como o dióxido de carbono, de correntes gasosas. Algumas técnicas são a absorção com solventes líquidos, a adsorção em sólido, a permeação através de membranas e a conversão química. O primeiro pode ser dividido em absorção química e física.

O processo de absorção química com um solvente líquido específico é provavelmente a técnica mais empregada na purificação de gases e tem uma ampla utilização na indústria. Sistemas baseados em soluções aquosas de alcanolaminas propiciam a remoção eficiente do CO₂ de correntes gasosas diluídas (inferior a 15% CO₂) e em condições de operação amenas [FLORES, 2011].

Esses processos são compostos por duas torres: uma torre absorvedora, onde ocorre a reação da amina com os gases ácidos e consequente remoção destes da corrente gasosa, e uma torre regeneradora, onde, devido a uma queda de pressão e aumento de temperatura, essa reação é revertida e a amina pode, assim, ser recirculada.

As aminas empregadas para esse fim se dividem em primárias como a monoetanolamina (MEA), secundárias como a dietanolamina (DEA) e terciárias como a N-metildietanolamina (MDEA). Existem também as aminas estericamente impedidas como a 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP). Dependendo do processo, dá-se preferência a uma ou outra, ou ainda misturas de aminas, conseguindo-se assim, características combinadas [BARBOSA, 2010].

A afinidade das aminas por gases ácidos se dá através de uma reação química reversível. As ligações químicas são tão fracas que o processo se assemelha a uma adsorção física. A

corrente gasosa que sai no topo da torre regeneradora é rica em CO₂. Essa corrente deve ser ainda processada de modo a proporcionar o aproveitamento correto do gás para que o processo de “limpeza” possa ser concluído. Essa corrente pode ser injetada em poços de petróleo para aumentar sua produtividade ou pode ser aproveitada para processos que utilizam CO₂ como matéria-prima. Um exemplo que será explorado nesse trabalho é a produção de gelo seco, isto é, o dióxido de carbono no seu estado sólido, a temperaturas iguais ou inferiores a -78,2 °C à pressão atmosférica. Sua produção consiste em um processo criogênico, onde CO₂ líquido é comprimido à temperatura ambiente e, em seguida, expandido em uma câmara onde forma neve de gelo seco. Essa neve pode ser então compactada em blocos ou em *pellets* para serem comercializados.

O preço do quilo de gelo seco no Brasil varia muito para cada estado. Em São Paulo, custa em média R\$8,00 enquanto que em Goiás pode chegar a R\$ 32,00. Na cidade do Rio de Janeiro, o preço médio é de R\$ 12,00. Essa diferença se justifica pelo fato da distribuição de produtores no país não ser homogênea.

Neste contexto, este trabalho visa estudar, simular e avaliar economicamente uma unidade de remoção de CO₂ de uma corrente de gás de queima acoplada a uma unidade de produção de gelo seco, adotando-se que esta esteja situada junto à fonte emissora.

Como objetivos específicos deste trabalho têm-se:

- Utilizar o simulador de processos ASPEN HYSYS para projetar uma unidade de remoção de CO₂ (URCO₂) de uma corrente de gás de queima, contendo CO₂, H₂O, O₂ e N₂, via absorção química com a amina DEA, obtendo parâmetros suficientes para dimensionar todos os equipamentos da unidade.
- Utilizar o simulador de processos ASPEN HYSYS para projetar uma unidade de produção de gelo seco (UPGS) comparando duas possíveis rotas tecnológicas, ambas utilizando a corrente de CO₂ efluente da URCO₂, agregando valor comercial a este gás de efeito estufa. Esta etapa tem como objetivo, assim como a anterior, obter parâmetros operacionais para dimensionar todos os equipamentos da unidade, além de consolidar o conhecimento acerca da fabricação de gelo seco.
- Estimar os custos de implantação das unidades e o valor presente líquido (VPL), a partir de dados de dimensionamento e simulação para ambas as rotas de produção de gelo seco, elegendo assim a rota mais lucrativa.

O presente trabalho está estruturado em capítulos. O segundo capítulo, introduz os motivos que levaram à execução do projeto, faz uma revisão bibliográfica sobre o tratamento de gases ácidos com aminas e sobre o processo de produção de gelo seco. Também introduz aspectos básicos do simulador de processo utilizado no projeto.

O terceiro capítulo descreve a metodologia utilizada para a execução das simulações.

O quarto capítulo mostra e discute os principais resultados obtidos. O quinto capítulo conclui e faz sugestões de trabalhos futuros acerca do mesmo tema.

O Apêndice A1 descreve a metodologia utilizada no dimensionamento e na análise econômica.

2. Revisão Bibliográfica

Em 1983, as Nações Unidas convocaram uma comissão de especialistas para discutir o estado do meio ambiente do planeta e propor novos rumos para sua gestão. Em 1987, a Comissão produziu o "Relatório Brundtland", que se tornou referência para discussões sobre a temática ecológica, e consolidou a expressão “desenvolvimento sustentável”, síntese para a realização do crescimento com conservação, e que leve em consideração os direitos de gerações futuras [DUARTE *et al.*, 2004].

Em 1988, a Assembléia Geral das Nações Unidas aprovou uma resolução que determinava a realização de uma conferência sobre temas ambientais, que teve o Rio de Janeiro como sede, para revisitar os avanços obtidos desde Estocolmo. A emissão dos gases geradores do efeito estufa foi um dos protagonistas abordados pela agenda da reunião, e dela veio, por exemplo, a Agenda 21, documento que propunha um programa de ação para o desenvolvimento sustentável e a Convenção Quadro sobre Mudanças Climáticas (CQNUMC). Essa convenção Quadro necessitava de acordos mais específicos, que tratariam de assuntos mais complexos e delicados, e assim, faziam-se necessários protocolos adicionais especializados, para que se pudesse seguir com as negociações internacionais.

Os países desenvolvidos prepararam relatórios elaborados sobre as emissões de GEE e vários encontros se sucederam até a finalização do Protocolo de Quioto, em 1997. "Segundo o Protocolo, os países industrializados deveriam reduzir suas emissões em pelo menos 5%, em relação aos níveis de 1990, entre 2008 e 2012 (Art. 3º). Os Estados Unidos, responsáveis por cerca de 25% da emissão de combustíveis fósseis, seriam obrigados a fazer as maiores reduções, devendo diminuir o consumo e intensificar os investimentos na busca de energias alternativas.

O processo se completou com a assinatura da Rússia em 2004, porém com ausência marcante dos Estados Unidos" [DUARTE *et al.*, 2004]. Uma nova abordagem da questão, que não a redução propriamente dita da emissão de CO₂, vem então sendo proposta. Nos debates atuais sobre mudanças climáticas, percebe-se uma ênfase na busca de soluções de mercado e na incorporação nos preços dos custos ambientais. Uma forma de elucidar tal tendência consiste na análise do mercado de crédito de carbono. Muitos acreditam que esse mercado apenas figura na possibilidade dada aos países industrializados do Norte de se omitirem quanto à obrigação de reduzir suas emissões de gases do efeito estufa mediante apoios a projetos, nem sempre

confiáveis, financiados nos países do Sul. Contudo, observa-se que há alguma possibilidade, mesmo que obstante, da adoção de taxas sobre o carbono e o consenso da necessidade de se tratar o assunto de forma legal, originando assim um efeito incontestável no controle do nível de poluição emitida na atmosfera [SACHS, 2007]. É nesse contexto que o presente trabalho se origina. Uma possibilidade de se tratar uma corrente de queima, presente em muitas indústrias, conferindo-a um destino mais nobre. Tal ação pode não só representar economia para a indústria como livrá-la de problemas relacionado as questões legais que envolvem a emissão desses gases na atmosfera.

2.1 Tratamento com Aminas

A absorção de gases é um processo que visa retirar um ou mais componentes de uma corrente gasosa através do contato com uma solução aquosa. No caso do tratamento com aminas essa absorção se dá por uma reação química fraca entre a amina, que funciona como uma base fraca, e o gás ácido. Esse tipo de tratamento é utilizado para remover CO₂ e/ou H₂S de correntes gasosas.

Esse processo é considerado um tratamento regenerativo, pois a solução de amina, após reagir com os gases ácidos em uma torre absorvedora, passa por um processo de regeneração, onde tem a reação revertida, podendo assim processar novamente outra corrente. A regeneração se dá pelo aumento de temperatura e diminuição da pressão parcial dos gases, quebrando assim as ligações químicas destes com as aminas. Essa etapa é caracterizada pela alta quantidade de energia necessária, fornecida pelo refeedor da torre regeneradora [SHEILAN *et al.*, 2010]. A Figura 1 ilustra este processo que será detalhado adiante.

A corrente de gás ácido, após passar por um pré-tratamento, se necessário (geralmente gás natural passa por filtros e separadores tipo flash para remover impurezas e água), é admitida na base da Coluna Absorvedora, que pode ser de pratos ou recheio, enquanto que a solução de amina entra no topo desta, contactando a corrente gasosa em contra-corrente.

A solução de amina rica (como é chamada a solução contendo gases ácidos) é enviada do fundo da Absorvedora para a Torre Regeneradora (que também pode ser de pratos ou recheio), podendo ser submetida antes por operações de separação tipo flash (no caso de gás natural, para

remover possíveis hidrocarbonetos solubilizados) e passando por um trocador de calor de integração energética que utiliza a corrente de amina regenerada quente para pré-aquecer a corrente de amina rica, de forma a economizar carga térmica no refeedor da torre, representando, em média, economia de 30 a 40%. Geralmente, utiliza-se um trocador casco-tubo com a amina rica passando pelos tubos e a amina pobre (como é chamada a solução livre de gases ácidos) passando pelo casco. Tipicamente, o trocador é projetado para que a amina rica obtenha uma temperatura de 93 a 99 °C [SHEILAN *et al.*, 2010].

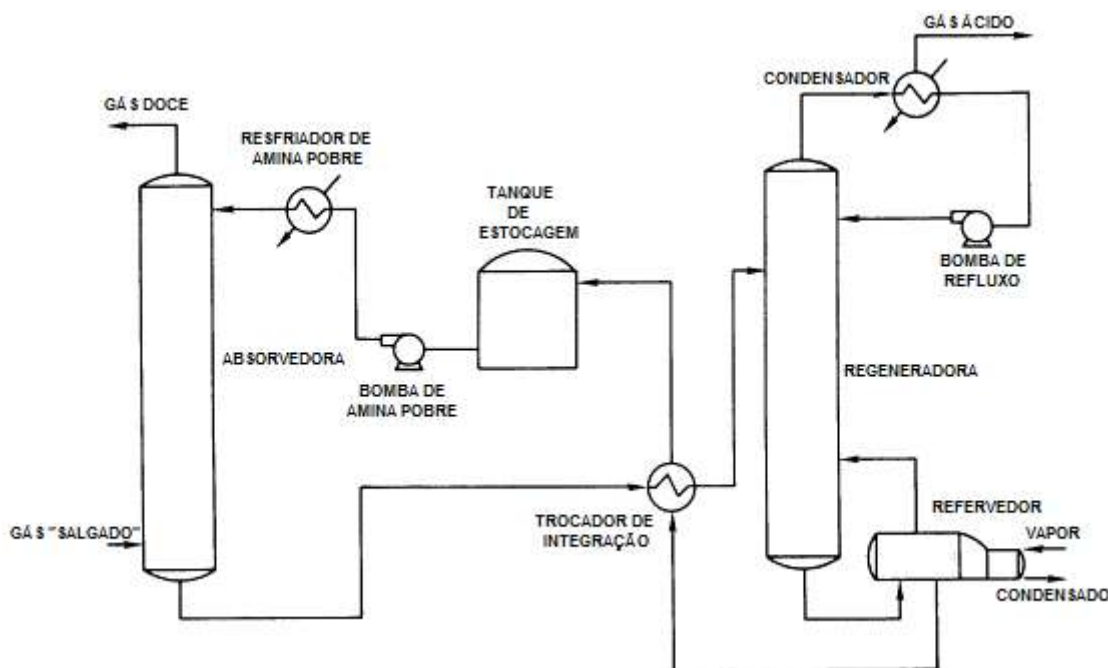


Figura 1: Fluxograma simplificado da unidade de remoção de gases ácidos
 Fonte: POLASEK e BULLIN, 2006

2.1.1 Descrição do Processo de Absorção Química

A corrente de amina rica é então enviada para o topo da Torre Regeneradora. A pressão reduzida e a adição de calor fazem com que as ligações formadas na Absorvedora sejam quebradas e os gases ácidos sejam removidos da solução aquosa. A amina pobre é então enviada para o topo da Coluna Absorvedora, após passar pelo trocador de integração energética já citado, por um resfriador adicional de modo a atingir a temperatura que favorece a absorção (35 a 50°C,

dependendo da amina e da natureza do gás a ser tratado [FLORES, 2011]) e por uma etapa de filtração que remove particulados resultantes de processos de degradação e corrosão.

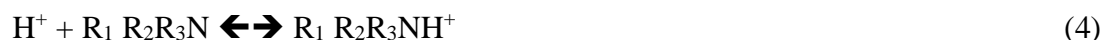
O vapor que chega ao topo da Regeneradora é composto pelos gases ácidos, vapor d'água e possivelmente alguns sais estáveis de amina. A Torre Regeneradora opera com um condensador parcial, onde a maior parte da água é condensada e mandada de volta ao processo e os gases seguem para posterior processamento. Periodicamente, parte do condensado é retirado do processo e repostado por uma corrente de *make-up* antes de retornar à Absorvedora. Isso é feito para renovar a amina (minimizar a presença de produtos de degradação na solução) e repor perdas de água [BARBOSA, 2010]. A temperatura do vapor produzido no refeedor não deve ultrapassar a temperatura de degradação da amina de 126 °C [FILHO, 2005], portanto não se recomenda o uso de vapor superaquecido.

2.1.2 Reações Químicas Envolvidas

Em soluções aquosas, H₂S e CO₂ se dissociam formando uma solução levemente ácida. Quando uma corrente gasosa contendo H₂S e/ou CO₂ entra em contato com uma solução de amina, os gases ácidos reagem com a amina para formar um complexo ácido-base solúvel na solução, um sal. A reação entre ambos H₂S e CO₂ e a amina é exotérmica e uma porção considerável de calor é liberada. Independente da estrutura da amina, o H₂S reage instantaneamente com a amina primária, secundária ou terciária via reação de transferência direta de próton para formar um hidrosulfito de amina, como mostra a equação 1 [SHEILAN *et al.*, 2010].



As reações entre aminas e CO₂ são ligeiramente mais complexas porque a absorção do CO₂ pode ocorrer através de dois mecanismos diferentes. Quando dissolvido na água, o CO₂ hidrolisa para formar ácido carbônico, que por sua vez, se dissocia formando bicarbonato. O bicarbonato realiza uma reação ácido-base com a amina, obtendo-se a reação global descrita pela equação 5 [SHEILAN *et al.*, 2010].





Essa reação ácido-base pode ocorrer com qualquer alcanolamina, independente da sua estrutura, mas tem uma cinética lenta, pois a etapa de dissociação do ácido carbônico a bicarbonato é relativamente lenta.

Um segundo mecanismo de reação do CO_2 pode ocorrer quando há a presença de hidrogênio instável na estrutura molecular da amina, como mostra a Equação 8 [SHEILAN *et al.*, 2010].



Esse segundo mecanismo de reação do CO_2 , que resulta na formação de um sal de amina de um ácido carbâmico substituído, é chamado de reação de formação de carbamato e ocorre apenas com aminas primárias ou secundárias. A taxa de absorção de CO_2 via reação de carbamato é muito mais rápida do que a reação de hidrólise do CO_2 , mas é mais lenta do que a reação de absorção do H_2S . A estequiometria da reação de carbamato indica que a capacidade da solução de amina para CO_2 é limitada a 0,5 mol de CO_2 por mol de amina, caso o único produto de reação fosse o carbamato de amina. Entretanto o carbamato pode sofrer hidrólise parcial para formar bicarbonato, regenerando a amina livre. Assim, *loadings* (mol de gás ácido/mol de amina) de CO_2 de amina rica excedendo 0,5 mol/mol, como presenciado em algumas aplicações de DEA, são possíveis através da hidrólise do intermediário do carbamato a bicarbonato [SHEILAN *et al.*, 2010].

O fato de a absorção do CO_2 poder ocorrer por dois mecanismos de reações diferentes com taxas cinéticas significativamente diferentes tem um grande impacto sobre as taxas relativas de absorção de H_2S e CO_2 dentre as diferentes alcanolaminas. Para aminas primárias e secundárias, há pouca diferença entre as taxas de reação de H_2S e CO_2 . Isso se deve graças à disponibilidade da reação rápida de formação de carbamato para a absorção de CO_2 . Assim, as aminas primárias e secundárias alcançam essencialmente a remoção completa de H_2S e CO_2 . Entretanto, devido ao fato de que as aminas terciárias são totalmente substituídas, elas não conseguem formar o carbamato. Aminas terciárias devem reagir com o CO_2 via mecanismo de reação lenta de hidrólise do CO_2 . Para a MDEA, estima-se que a reação com H_2S seja limitada pela fase gasosa, enquanto que a reação com o CO_2 seja limitada pela fase líquida. Com apenas a

reação lenta ácido-base disponível para o CO₂, MDEA e suas formulações possuem significativa seletividade para o H₂S frente o CO₂ [SHEILAN *et al.*, 2010].

2.1.3 Alcanolaminas

Até a década de 70, a monoetanolamina (MEA) era a amina mais usada em processos de remoção de gases ácidos, no entanto, seus custos operacionais são altamente proibitivos [AROONWILAS e VEAWEB, 2004]. Os trabalhos de BECK e BUTWELL & PERRY, ambos em 1975, mostraram que a dietanolamina (DEA) obtinha melhores resultados e assim, passou a ser mais utilizada. Nos últimos anos a MDEA, a DGA e misturas de aminas têm ganhado mais espaço na indústria. Cada amina tem uma faixa de condições operacionais e parâmetros de processo específica [POLASEK e BULLIN, 2006].

A escolha da amina correta para um processo é um passo importante na tentativa de otimizar o tamanho dos equipamentos e minimizar os custos operacionais. 50 a 70% do investimento inicial de uma unidade deste tipo estão diretamente associados com a magnitude da taxa de circulação de solvente e outros 10 a 20% do investimento inicial depende da energia requerida na regeneração. Além disso, cerca de 70% dos custos operacionais resultam da regeneração. Já que a seleção da amina apropriada pode reduzir significativamente tanto a energia requerida na regeneração quanto a taxa de circulação de solução, a escolha da amina tem grande impacto nos custos em geral [POLASEK e BULLIN, 2006]. O solvente deve ser escolhido, baseado no custo, pureza do produto e especificação do gás [UNDERWOOD *et al.*, 1997].

As alcanolaminas têm três grupos funcionais: um nitrogênio amínico, um álcool (hidroxila) e um alceno (hidrocarboneto). Geralmente, o grupo hidroxila serve para reduzir a pressão de vapor, modificar a força da base e aumentar a miscibilidade em água, enquanto o grupo amino fornece a alcalinidade necessária em soluções aquosas para promover a reação com os gases ácidos. Além disso, toda alcanolamina possui pelo menos uma cadeia de alceno, que separa a hidroxila do grupo amino e promove a estabilidade química da substância. As alcanolaminas são classificadas pelo grau de substituição no nitrogênio central; uma única substituição indica que é uma amina primária, uma dupla substituição, uma amina secundária e uma tripla substituição, uma amina terciária. Os sítios de valência não substituídos possuem um átomo de hidrogênio no nitrogênio central. Essas características estruturais desempenham um

papel importante na química das reações e por consequência, na capacidade de remoção dos gases ácidos [SHEILAN *et al.*, 2010].

A seguir cada uma das aminas usualmente utilizadas para processar gases ácidos será discutida, pontuando-se os pontos fortes e fracos de cada uma e avaliando-se qual a mais indicada para cada processo.

Monoetanolamina – MEA

A utilização de MEA em tratamento de gás já está bem consagrada, entretanto não é mais a alcanolamina predominante na indústria de tratamento de gás. Tipicamente é utilizada com uma concentração de 15 a 20% em massa.

As vantagens da utilização da MEA são [SHEILAN *et al.*, 2010]:

- Baixo custo;
- Boa estabilidade térmica;
- Remoção parcial de COS e CS₂;
- Alta reatividade devido a suas características de amina primária.

As desvantagens da utilização da MEA são [SHEILAN *et al.*, 2010]:

- Alta pressão de vapor do solvente, o que resulta em maiores perdas quando comparado com outras alcanolaminas;
- Maior potencial de corrosão do que outras aminas;
- Alto requerimento energético

Dietanolamina – DEA

DEA, uma amina secundária, é provavelmente o solvente mais utilizado no tratamento de gases ácidos, sendo um pouco menos reativa do que a MEA. Pode ser aplicada com sucesso em sistemas com quantidades consideráveis de COS e CS₂, além de H₂S e CO₂ como correntes de refinarias de gás. Tipicamente é utilizada com uma concentração de 25 - 30% em massa.

Algumas vantagens da utilização da DEA são [SHEILAN *et al.*, 2010]:

- Resistência à degradação por COS e CS₂;
- Baixa pressão de vapor do solvente, o que resulta em baixas perdas de solvente;
- Natureza corrosiva reduzida quando comparada com MEA;

- Baixo custo.

Algumas desvantagens da utilização de DEA incluem [SHEILAN *et al.*, 2010]:

- Baixa reatividade quando comparado com MEA e DGA;
- Remoção não seletiva em sistemas mistos de gases ácidos;
- Necessidade de maiores circulações com relação à MEA

Diglicolamina - DGA

Sendo uma amina primária, a DGA é similar à MEA em vários aspectos, exceto que a baixa pressão de vapor permite uma maior concentração de solvente, tipicamente de 50 - 60% em massa, resultando em taxas de circulação e utilização energética significativamente menores.

As vantagens da DGA incluem [SHEILAN *et al.*, 2010]:

- Economia de investimento e custo operacional devido à baixa circulação de amina necessária;
- Remoção de COS e CS₂;
- Alta reatividade, permitindo a aplicação a baixa pressão operacional e alta temperatura operacional;
- Excelente estabilidade térmica.

Algumas desvantagens da DGA são [SHEILAN *et al.*, 2010]:

- Remoção não seletiva em sistemas mistos de gases ácidos;
- Absorve componentes aromáticos da carga gasosa, o que dificulta a recuperação de compostos sulfurados;
- Custo alto comparado com MEA e DEA.

Metildietanolamina - MDEA

Recentemente, a MDEA tem ganhado uma parcela significativa do mercado. A introdução de solventes formulados de MDEA tem constituído grande parte das inovações na indústria de tratamento de gás. O sucesso comercial desta amina se deve à habilidade de remoção seletiva de H₂S ao tratar uma corrente gasosa contendo H₂S e CO₂, o que pode ser útil em aplicações que utilizam o H₂S como carga em plantas de enxofre. Tipicamente é utilizada com uma concentração de 40 - 50% em massa.

As vantagens da MDEA são [SHEILAN *et al.*, 2010]:

- Seletividade ao H₂S frente o CO₂ em sistemas mistos de gases ácidos. Essencialmente remoção completa do H₂S enquanto apenas uma parcela de CO₂ removido;
- Baixa pressão de vapor o que resulta em baixas perdas;
- Alta resistência à degradação;
- Melhor integração com unidade Claus devido a alta seletividade para o H₂S;
- Utilização eficiente de energia (economia de investimento e custo operacional).

As desvantagens da MDEA são [SHEILAN *et al.*, 2010]:

- Alto custo de solvente frente à MEA, DEA e DGA;
- Menor reatividade comparada às outras aminas;
- Remoção mínima de COS, CS₂ e mercaptanos.

Diisopropanolamina - DIPA

Originalmente, a DIPA era utilizada no processo SCOT para tratamento de gás residual, no entanto, a MDEA tomou a frente nessa área devido à sua seletividade para H₂S. A DIPA atualmente é utilizada no processo ADIP comercializado pela Shell® e no processo Sulfinol, que utiliza uma mistura de um solvente químico e um solvente orgânico físico. É utilizada prioritariamente em processos de refinaria de gás, especialmente na Europa. Tipicamente é utilizada com uma concentração de 40 - 50% em massa.

As vantagens da DIPA incluem [SHEILAN *et al.*, 2010]:

- Seletividade moderada de H₂S frente o CO₂ em sistemas mistos de gases ácidos;
- Remoção parcial de COS;
- Utilização eficiente de energia (economia de investimento e custo operacional).

As desvantagens da DIPA são [SHEILAN *et al.*, 2010]:

- Seletividade moderada de H₂S frente o CO₂ é um problema em potencial para as aplicações nas unidades Claus;
- Alto custo do solvente frente MEA, DEA e DGA;
- Possíveis problemas devido a solubilidade dos hidrocarbonetos.

Cabe destacar que a MEA e a DEA são fabricadas no Brasil, enquanto a MDEA só é produzida no exterior [HENRIQUES e CARNEIRO, 2011].

A alta reatividade de uma amina pode ser considerada tanto como vantagem quanto desvantagem, dependendo da abordagem. Se por um lado a alta reatividade significa a remoção de gases ácidos de forma mais eficiente, por outro significa maior esforço energético para a regeneração dessa amina, implicando em maior custo operacional.

O trabalho experimental realizado por AROONWILAS e VEAWAB em 2004, mostra a avaliação das diferentes aminas frente à remoção de CO₂ de uma corrente gasosa contendo apenas CO₂ e N₂. Os experimentos foram realizados em uma coluna de absorção de recheio de 2 metros de altura e pontos de amostragem de CO₂ foram instalados a cada 0,25 m ao longo da coluna, de forma que foi possível avaliar o desempenho de absorção e o perfil de cada amina. A Figura 2 mostra os resultados obtidos AROONWILAS e VEAWAB em 2004, onde se observa claramente a melhor eficiência das aminas MEA e DEA, que foram as únicas capazes de remover 100% do CO₂ com os 2 metros de coluna disponíveis. Já a MDEA foi a amina com a pior eficiência de remoção de CO₂, com apenas 33%, mostrando que essa amina não é indicada quando se deseja remover apenas CO₂ de correntes gasosas.

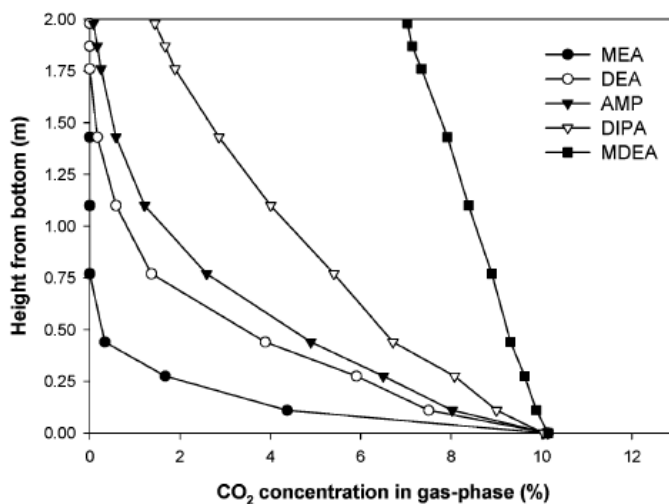


Figura 2: Gráfico de concentração de CO₂ na fase gasosa versus altura da coluna absorvedora

Fonte: AROONWILAS e VEAWAB, 2004

2.1.4 Principais Variáveis do Processo

Loading

A concentração de gases ácidos na solução de amina é a principal variável de processo, sendo definida como *loading* da solução, isto é, moles de gases ácidos / mol de amina.

A diferença entre os *loadings* das soluções pobres e ricas é definida como *pickup* e corresponde à quantidade de gases ácidos absorvidos por mol da solução circulante. Com o valor do *pickup*, com a quantidade total de gases ácidos a serem removidos, a concentração e densidade da solução de amina determina-se a circulação, ou seja, a vazão de solução de amina que deverá circular pela unidade de modo a efetuar a remoção de gases ácidos desejada [FILHO, 2005]. A Tabela 1 mostra os valores recomendados de *loadings* para cada amina.

Tabela 1: *Loadings* recomendados para amina rica e amina pobre

Tipo de Amina	<i>Loading</i> Amina Pobre (mol/mol)	<i>Loading</i> Amina Rica (mol/mol)
MEA	0,1	0,45
DEA	<0,04	0,5 – 0,6
MDEA	0,002 – 0,010	0,5

Fonte: SHEILAN *et al.*, 2010

Valores de *loading* acima dos recomendados causam um grande impacto na performance de absorção dos gases ácidos por reduzir a concentração da alcanolamina reativa e, conseqüentemente, a transferência de massa do processo [AROONWILAS e VEAWAB, 2004].

Temperatura e Pressão

Quanto às etapas de absorção e regeneração da amina, a variação de pressão e temperatura promove o deslocamento do equilíbrio da reação. De um modo geral, com o aumento da temperatura, as reações têm seu equilíbrio deslocado no sentido dos reagentes. Assim, para favorecer a remoção dos gases ácidos evitam-se temperaturas elevadas na torre absorvedora. Por outro lado, pressões elevadas na absorvedora também favorecem a remoção de gases ácidos os quais, além de reagirem quimicamente com a amina, são absorvidos fisicamente pela água (solvente da amina), aumentando assim a quantidade destes componentes na solução de amina [FILHO, 2005].

Idealmente, deseja-se que a carga de amina pobre à absorvedora seja tão fria quanto possível, mas ainda assim, que seja pelo menos 5 °C mais quente do que a carga de gás ácido para evitar a condensação de hidrocarbonetos na torre e que tenha a temperatura maior do que 25 °C para evitar diminuição da taxa de reação e problemas de viscosidade alta. Um aumento na temperatura da amina pobre pode causar uma diminuição da absorção dos gases ácidos por deslocar o equilíbrio da reação para o sentido da regeneração, resultando em um gás fora de especificação [SHEILAN *et al.*, 2010].

Energia Térmica Fornecida pelo Refervedor da Regeneradora

A energia fornecida pelo refervedor da torre regeneradora afeta diretamente a recuperação da amina, e, portanto, o *loading* da amina pobre. Esta energia deve ser suficiente para proporcionar os seguintes requerimentos:

- Quebrar as ligações entre a amina e o gás ácido, liberando o CO₂ e produzindo uma solução de amina bem regenerada (calor de reação);
- Aquecer a amina rica da temperatura da carga da absorvedora até a temperatura do refervedor (calor sensível);
- Suprir um refluxo de topo apropriado e revaporizar a corrente de refluxo (calor de refluxo).

A carga térmica fornecida ao refervedor pode ser determinada monitorando-se outro parâmetro, como temperatura de topo da Regeneradora, razão de refluxo ou ainda *loading* da amina pobre [SHEILAN *et al.*, 2010].

Razão de Refluxo da Torre Regeneradora

Quanto maior a razão de refluxo, menor o *loading* de gás ácido da amina pobre e maior a carga térmica necessária no condensador. A Tabela 2 mostra os valores padrões de razão de refluxo para cada tipo de amina [SHEILAN *et al.*, 2010].

Circulação da Solução de Amina

Quando a taxa de circulação de amina cresce, para um dado diâmetro de coluna, a absorção de CO₂ aumenta, apesar de diminuir o tempo de residência em cada prato da coluna absorvedora. No entanto, ao aumentar a taxa de circulação do solvente, aumenta-se também a

carga térmica necessária para a sua regeneração, constituindo-se assim como um dos mais importantes fatores econômicos da planta. A taxa de circulação pode ser minimizada aumentando-se a concentração do solvente na solução até que se atinja o limite ditado pela corrosividade da amina [EBENEZER, 2005]. De acordo com POLASEK e BULLIN, 1994, valores típicos de concentração da solução de amina em porcentagem mássica são 15-20 para MEA, 25-35 para DEA, 50-70 para DGA e 20-50 para MDEA.

Tabela 2: Guia de referência de valores padrões de razão de refluxo

Tipo de Amina	Razão de Refluxo
MEA	2
DEA	1,5
MDEA – Padrão	0,75 – 1,2

Fonte: SHEILAN *et al.*, 2010

2.1.5 Problemas Operacionais

Corrosão

As soluções de amina são básicas e não corrosivas. Elas são por vezes utilizadas como inibidores de corrosão. Na presença de gases ácidos, entretanto, corrosão significativa pode ocorrer em pontos onde a concentração e a temperatura do gás ácido são elevadas. As aminas primárias são as mais corrosivas. Por conseguinte, a aplicação da solução de aminas primárias requer a utilização de inibidores de corrosão e parte da unidade pode ser feita de aço especial [DUPART *et al.*, 1993]. Pode ocorrer a degradação de solventes de amina ao entrarem em contato com o ar ou oxigênio, e os produtos de oxidação geralmente causam corrosão. A oxidação pode ser reduzida pelo uso de um selo de gás inerte nos tanques de armazenamento. Elas são ainda instáveis a altas temperaturas e os produtos de decomposição também são corrosivos, por isso deve-se evitar altas temperaturas na regeneração, não devendo ultrapassar 126°C [FILHO, 2005]. A Figura 3 mostra a taxa de corrosão para diferentes solventes em diferentes concentrações.

Alguns fatores que contribuem para a corrosão nas unidades de aminas são citados abaixo:

- Alta concentração da solução de amina;
- *Loading* de gases ácidos acima do recomendado;
- Sais de amina termicamente estáveis;
- Altas temperaturas;
- Altas velocidades.

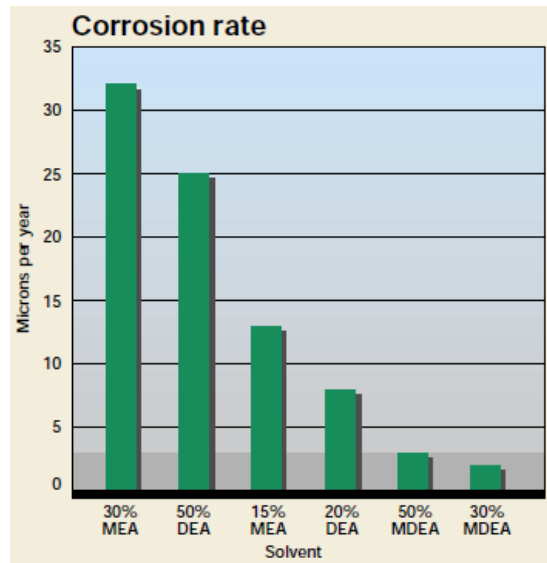


Figura 3: Gráfico da taxa de corrosão para diferentes concentrações de solventes

Fonte: DUPART *et al.*, 1993

Formação de Espuma

Espuma é um problema frequente nesse tipo de processo, pode ocorrer na absorvedora ou na regeneradora e causa diversas dificuldades operacionais, como diminuição considerável da capacidade do equipamento, aumento da perda de carga e dificuldade de separação entre líquido e gás. Geralmente a espuma é causada pela presença das seguintes substâncias [REED, 1943]:

- Sólidos Suspensos, como sulfato de ferro, que promove e estabiliza a espuma;
- Hidrocarbonetos Condensados;
- Produtos de degradação da amina;
- Traços de ácidos orgânicos que formam sais com bases orgânicas que têm propriedades saponificantes;

- Sais de amina termicamente estáveis;
- Materiais de inibidores de corrosão.

A tendência de formação de espuma neste tipo de instalação pode ser prevenida por uma boa concepção e operação; também se pode utilizar agentes anti-espuma [KOHL e RIESENFELD, 1985], como “oleyl alcohol”, um álcool olefínico primário que adicionado à solução de amina em pequenas quantidades é capaz de impedir de forma eficiente a formação de espuma [REED, 1943]. A filtração da amina pobre é essencialmente importante. Filtros que retêm tamanhos de partícula maiores do que 10 μ m são recomendados [EBENEZER, 2005].

2.2 Produção de Gelo Seco

2.2.1 Criogenia

A criogenia pode ser vista como a produção e utilização de frio intenso, geralmente associados a liquefação de gases [LIMA *et al.*, 2009]. Temperaturas abaixo de 100 K só foram obtidas, através da liquefação do N₂ e do O₂ no ano de 1883. Este ano foi um marco na evolução da refrigeração e processos de baixa temperatura [BAILEY, 1971]. Desde então há um grande empenho para se alcançar temperaturas que se aproximassem do zero absoluto. Em 1922, o cientista H. Kamerlingh-Onnes foi reconhecido por obter a temperatura de 0,83 K, e em 1932 seu sucessor, W. H. Keesom atingiu 0,71 K [BAILEY, 1971; TRINDADE, 2003]. O processo de produção de gelo seco é considerado um processo criogênico pois atinge temperaturas muito baixas, passando pela liquefação do dióxido de carbono e seu posterior congelamento.

2.2.2 Descrição do Processo

A Figura 4 mostra as principais etapas de produção do gelo seco, onde o dióxido de carbono é liquefeito por ciclos de compressão e resfriamento, fazendo com que a pressão final seja tal que se encontre acima do ponto triplo do diagrama de fases do CO₂ na Figura 5, maior do

que 5,2 bar, e a temperatura seja menor do que a temperatura de saturação do CO₂ naquela pressão, ou seja, à esquerda da linha azul de saturação [ALLEN JR, 1998].

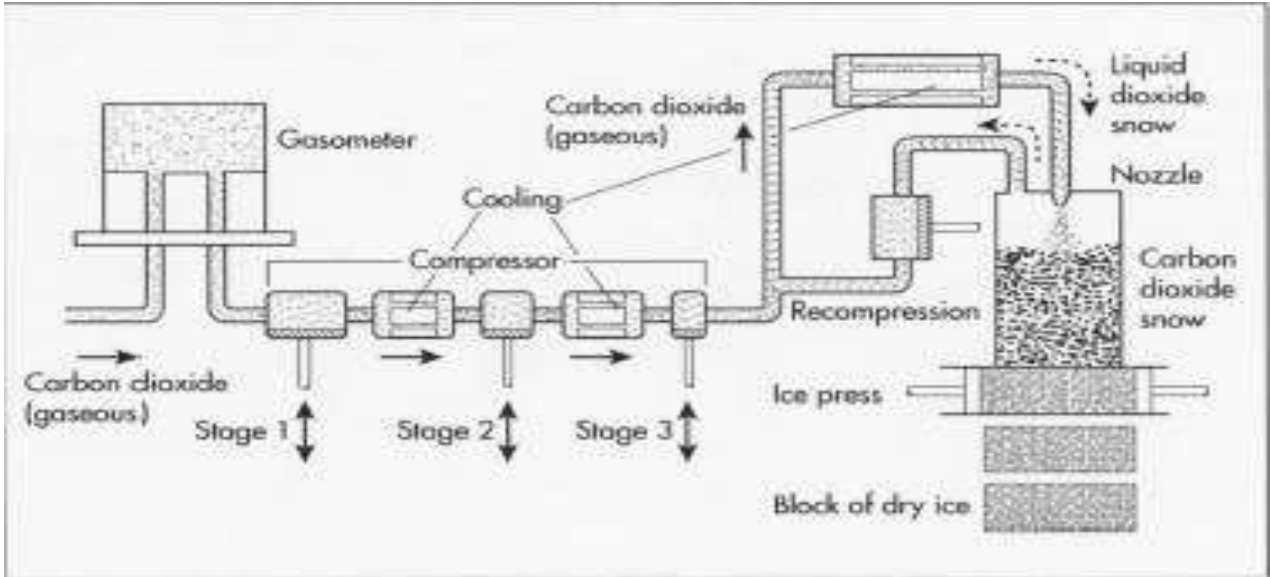


Figura 4: Desenho esquemático do processo de produção de gelo seco

Fonte: ALLEN JR, 1998

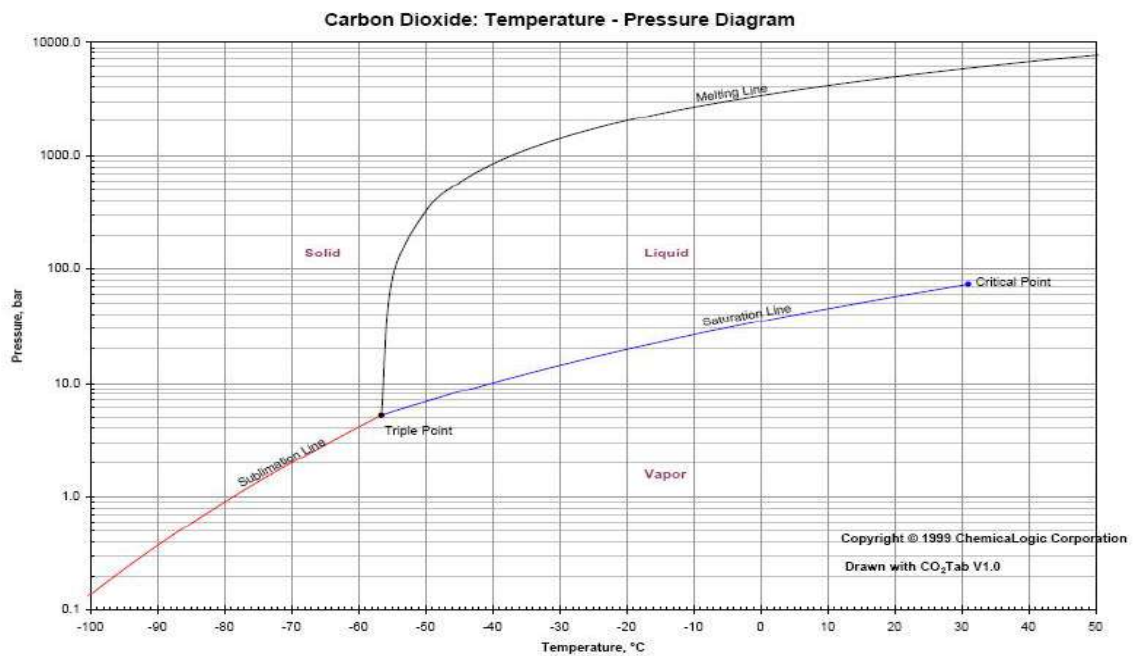


Figura 5: Diagrama de fases do CO₂

Fonte: CHEMICALOGIC, 2012

Quando o CO₂ líquido parte de um ambiente altamente pressurizado até um ambiente à pressão atmosférica expande-se e parte dele evapora rapidamente, fazendo o líquido resfriar até o seu ponto de congelamento, que é -78,2 °C. Nesta condição, o dióxido de carbono se assemelha a neve que deve ser coletada em uma câmara e comprimida em um bloco de gelo seco para posterior comercialização [MADEHOW, 2012]. A neve de gelo seco também pode ser comprimida e extrudada através de um molde para formar *pellets* sólidos como mostrado na Figura 6.



Figura 6: Pelletizer de gelo seco

Fonte: DRY ICE, 2012

Convencionalmente, o CO₂ é pressurizado em multi estágios de compressão com resfriamento inter-estágios para que o processo se aproxime de isotérmico. O número de estágios de compressão é baseado na máxima razão de pressão por estágio de 5 bar/bar para prevenir o superaquecimento dos equipamentos. O parâmetro termodinâmico coeficiente Joule-Thomson, α [temperatura/pressão], descreve a variação de temperatura de um refrigerante após sua compressão isentrópica e pode ser usado como uma ferramenta para prever o número de estágios de compressão para diferentes refrigerantes [ALABDULKAREM *et al.*, 2011]. A compressão do CO₂ consome cerca de 100 kWh/ton do gás e para o CO₂, $\alpha = 0,6$ K/bar [BALL, 2004]. Quando o CO₂ vem de uma fonte contaminada com água, é usual que se faça uma desidratação após cada estágio de compressão com vasos de *knock-out* e, caso graus ainda maiores de pureza da corrente sejam desejados, filtros ou sílica podem ser incorporados ao processo. Outra abordagem da

pressurização do CO₂ é a liquefação e bombeamento até a pressão desejada. Bombas são menos intensivas em energia do que compressores devido ao fato do volume específico do CO₂ líquido ser muito menor do que no seu estado gasoso. [ALABDULKAREM *et al.*, 2011].

O ciclo termodinâmico de liquefação idealizado baseia-se nas duas primeiras etapas do ciclo de Carnot, ou seja, uma compressão reversível isotérmica seguida de expansão reversível isentrópica. Na realidade, sabe-se que é impossível construir um ciclo ideal, pois este exige que os processos sejam reversíveis, o que não é fisicamente possível. Por isso existem várias técnicas de liquefação baseadas em ciclos de compressão de vapor (CCV), que utilizam substâncias refrigerantes em processos termodinâmicos de compressão, expansão e troca térmica. Os CCVs podem ser ciclos de um único refrigerante, ciclos em cascata (mais de um refrigerante) ou ciclos abertos de liquefação. Alguns exemplos são os Sistemas Linde-Hampson e os Sistemas Claude [SHEN, 2006]. A Figura 7 mostra um esquema do Sistema Linde-Hampson Simples e seu diagrama TxS.

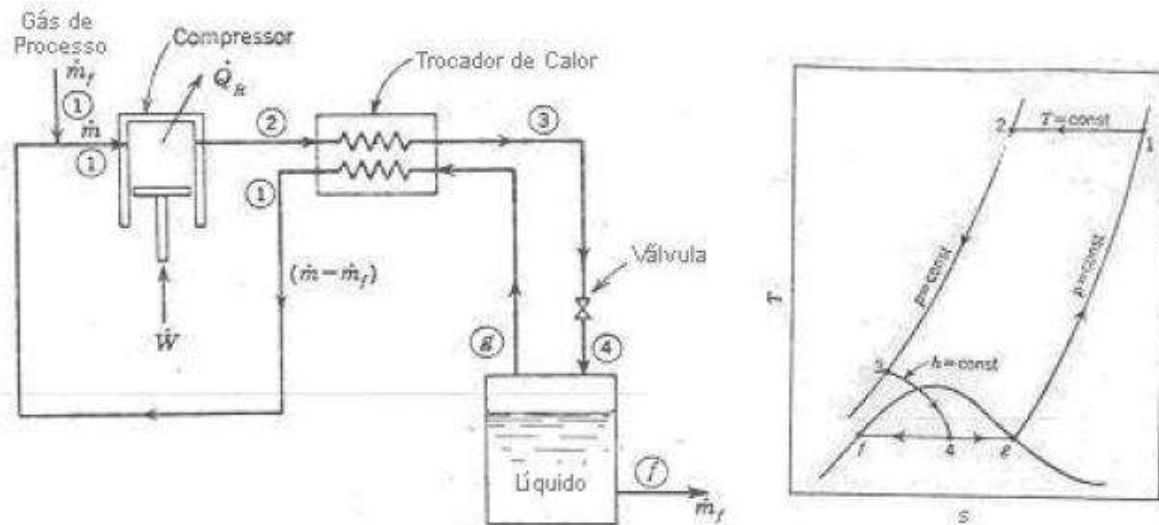


Figura 7: Esquema do sistema Linde-Hampson simples e seu diagrama T versus S
 Fonte: SHEN, 2006

O processo de compressão multi-estágios pode ser representado em diagramas de temperatura por entropia ou pressão por entalpia, como mostra a Figura 8 que representa um processo com 8 estágios de compressão e resfriamento entre estágios com água do mar. Nota-se que durante todo o processo a temperatura se manteve entre 40 e 88 °C.

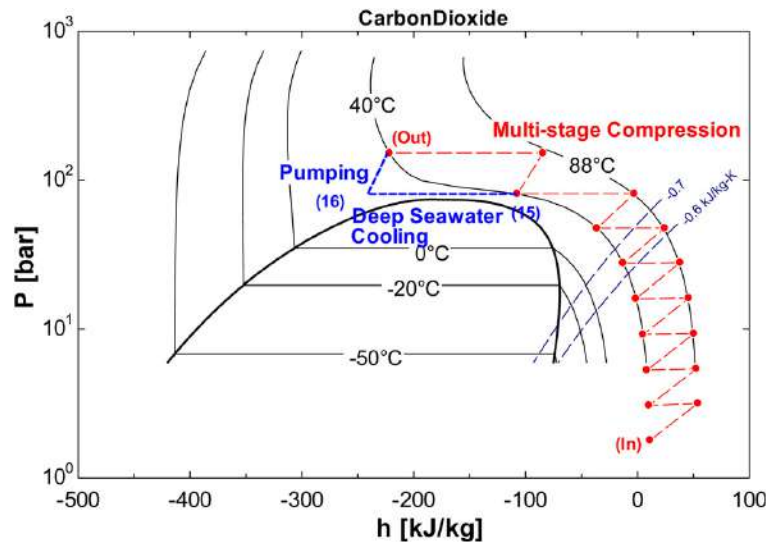


Figura 8: Ciclo aberto de liquefação de CO₂ de uma fonte estacionária

Fonte: ALABDULKAREM *et al.*, 2011

O ciclo aberto de liquefação do CO₂ de uma fonte estacionária é patenteado por ASPELUND *et al.*, 2006. De acordo com os autores, a liquefação do CO₂ é melhor alcançada quando se usa o ciclo aberto e o princípio é usar o próprio CO₂ capturado para liquefazê-lo. No processo, parte do CO₂ comprimido é despressurizado em uma válvula de expansão e recirculado. Devido a essa expansão, sua temperatura se reduz (efeito Joule-Thomson) e assim ele pode ser usado para resfriar outra corrente de CO₂ do processo através dos trocadores de calor MSHX1 (ver Figura 9). Depois, essa corrente, que se encontra no seu estado gasoso, é recirculada para um estágio intermediário de compressão retornando ao processo. Uma válvula final de expansão é usada para expandir o CO₂ comprimido e resfriado para uma pressão mais baixa no seu estado de saturação, onde o vapor e o líquido são separados e o vapor é usado para resfriar (através dos trocadores de calor MSHX1 e MSHX2) uma corrente que chega enquanto o líquido é mandado para o armazenamento ou bombeamento. A Figura 9 é uma simulação em ASPEN HYSYS tirada do artigo de ALABDULKAREM *et al.*, 2011 que exemplifica esse processo.

O consumo de energia do ciclo aberto de liquefação é função da temperatura da água de resfriamento disponível, da razão de recirculação e dos três níveis de pressão (pressão de compressão e as duas pressões de expansão). ALABDULKAREM *et al.*, 2011 observou que o consumo decai com temperaturas mais baixas de água de resfriamento e maiores pressões de compressão, conforme mostrado na Figura 10. Para dada temperatura de água de resfriamento, a

pressão de compressão precisa ser aumentada para que se diminua o consumo do compressor. O motivo dessa redução é que, apesar de se ter uma pressão maior, isso faz com que a taxa de recirculação seja menor e a vazão mássica expandida seja menor, além de se trabalhar em uma região bifásica, que tem maior capacidade de resfriamento e menor entalpia. Estudos mostram que ciclos com menor pressão de compressão (50 bar) podem resultar em taxas até três vezes maiores de recirculação do que com maiores pressões (93 bar), consumindo até 3,6 vezes mais energia. Ambos os processos estão exemplificados nos diagramas Pressão por Entalpia da Figura 11 (a) e (b) [ALABDULKAREM *et al.*, 2011].

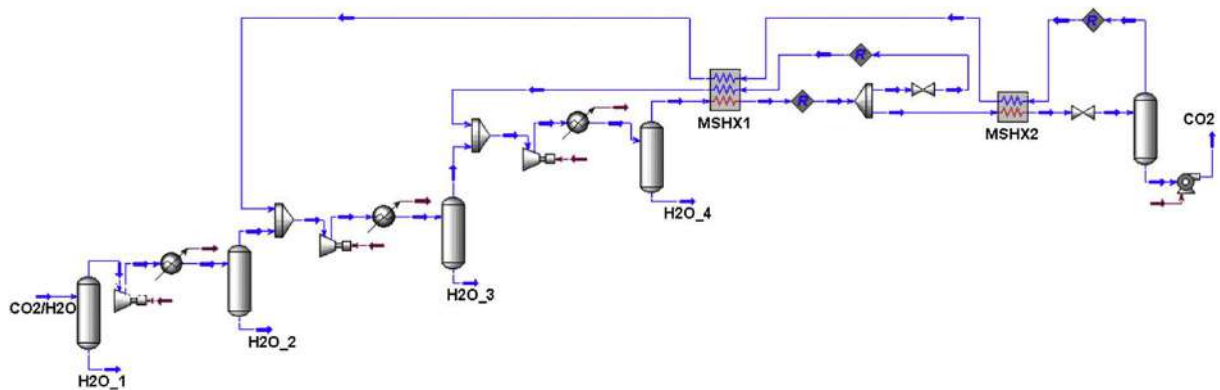


Figura 9: Processo de compressão e resfriamento
 Fonte: ALABDULKAREM *et al.*, 2011

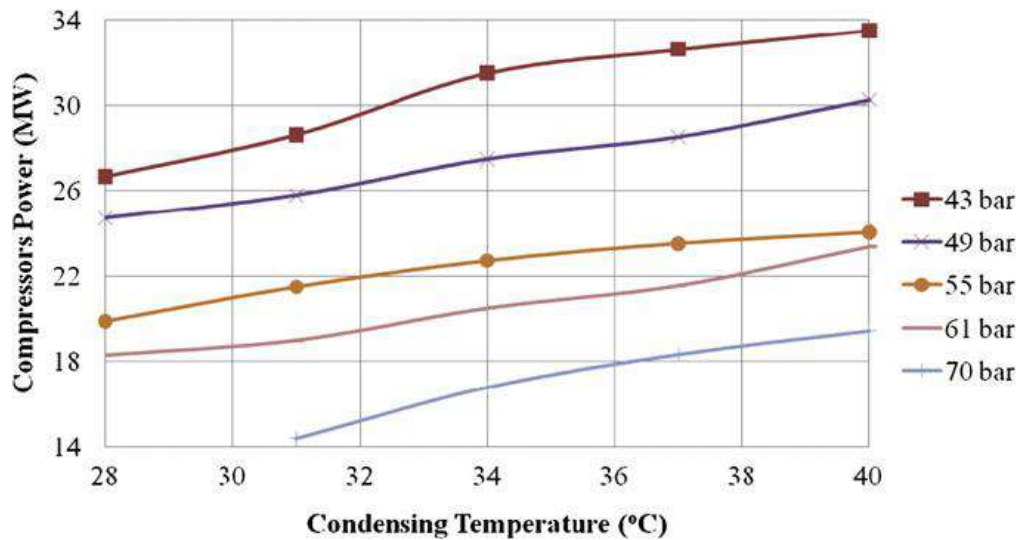


Figura 10: Gráfico de temperatura da água de resfriamento versus energia consumida pelos compressores
 Fonte: ALABDULKAREM *et al.*, 2011

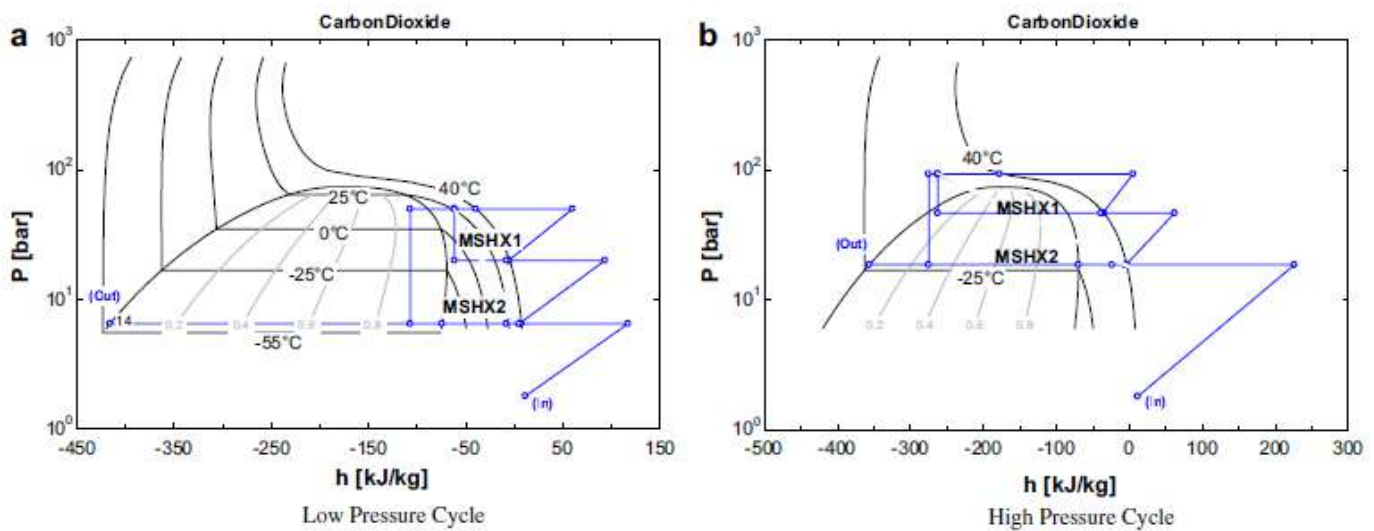


Figura 11: Gráficos de pressão por entalpia. (a) Ciclo de baixa pressão (b) Ciclo de alta pressão

Fonte: ALABDULKAREM *et al.*, 2011

2.2.3 Efeito Joule-Thomson

O efeito Joule-Thomson é nomeado por James Prescott Joule e Thomson William (1º Barão Kelvin), que estabeleceu o efeito, em 1852, na sequência do trabalho anterior de Joule. Este efeito é por vezes referido como o efeito Joule-Kelvin ou simplesmente como efeito J-T.

Na etapa de expansão do dióxido de carbono ocorre o fenômeno J-T que descreve o aumento ou a diminuição da temperatura de um gás real ou um líquido, quando estes se expandem livremente através de uma válvula ou outro dispositivo de estrangulamento, enquanto mantidos isolados de modo que nenhum calor é transferido para os fluidos ou a partir deles, e nenhum trabalho mecânico externo é extraído dos fluidos. O efeito Joule-Thomson é um processo isentalpico e por isso não é aplicável no caso dos gases ideais.

A expansão isentrópica provoca uma diminuição da temperatura dos gases. No entanto, quando um gás real se expande através de uma válvula, a temperatura pode diminuir ou aumentar, dependendo da temperatura e da pressão inicial. Para qualquer pressão dada, gases reais têm um efeito de inversão de temperatura Joule-Thomson, acima da qual a expansão J-T faz a temperatura subir, e abaixo da qual a expansão J-T causa resfriamento. Para a maioria dos gases à pressão atmosférica, a temperatura de inversão é relativamente elevada (acima da temperatura ambiente),

e assim a maioria dos gases em tais condições de temperatura e pressão são resfriados pela expansão J-T [CHEMENGINEERING, 2012].

A variação de temperatura (T), com uma queda de pressão (P) a entalpia constante (H) em um processo Joule-Thomson, é o coeficiente de Joule-Thomson, denotado como μ_{JT} e pode ser expresso como:

$$\mu_{JT} \equiv (\partial T / \partial P)_H \quad (9)$$

O valor de μ_{JT} é normalmente expresso em K/Pa ou °C/bar e depende especificamente do gás, bem como a temperatura e a pressão do gás antes da expansão [PERRY e GREEN, 1984].

2.2.4 Aplicações

O gelo seco é o meio preferido de resfriamento, em geral, porque ele passa diretamente do estado sólido para a fase gasosa (sublimação), não deixando resíduo. Assim nenhuma limpeza ou remoção de resíduo líquido é necessária. Além disso, confere ausência de coloração, odor, ou gosto, e não causa efeito deletério aos alimentos, não é tóxico, venenoso, reativo com outras moléculas ou inflamável [ALLEN JR, 1998]. Ele possui uma vasta gama de aplicações, incluindo o processamento e preservação de carnes e outros alimentos. Nestas, os *pelets* de gelo seco são depositados diretamente sobre os alimentos que estão sendo processados para rapidamente resfriá-los e mantê-los abaixo de uma temperatura máxima especificada, prevenindo a contaminação durante o processamento e armazenamento [LIU e MATSUSAKA, 2012]. Além da aplicação na indústria alimentícia também é muito usado nas indústrias farmacêuticas para granular medicamentos.

Muitas indústrias utilizam amplamente o jato de gelo seco como uma técnica que pode ser aplicada à limpeza de superfície de dispositivos semicondutores, moldes de automóveis, equipamentos de processamento de alimentos etc. Para esta aplicação, HOENIG, 1986 demonstrou que no jateamento com gelo seco, as partículas penetram na camada superficial e removem os contaminantes. Comparado com um jato de ar, o impacto de partículas de gelo seco melhora a remoção de contaminantes particulados e pode até eliminar solventes orgânicos [LIU e MATSUSAKA, 2012].

2.3 Simulador ASPEN HYSYS

ASPEN HYSYS é um software utilizado na simulação de processos em estado estacionário e dinâmico. Ele possui ferramentas para estimar propriedades físicas, equilíbrio líquido-vapor, balanço de massa e energia, projeto, otimização e projeto de equipamentos.

Todas as informações necessárias ao cálculo de equilíbrio e propriedades físicas de componentes puros estão contidas no banco de dados do simulador. A seleção adequada de modelos termodinâmicos na simulação de processo é absolutamente necessária como ponto de partida para a modelagem de processos precisos. Um processo, por mais que seja totalmente otimizado em termos de seleção de equipamentos, operação e configuração, pode ser inútil se a simulação de processos é baseada em um pacote termodinâmico impreciso [EBENEZER, 2005].

Uma vez que o pacote de fluido e o modelo termodinâmico são selecionados, é possível entrar no ambiente de simulação, onde o diagrama de fluxo de processo de uma determinada planta pode ser construído. A simulação do diagrama de processo é alcançada através do fornecimento de alguns dados físicos, termodinâmicos e de transporte importantes, tanto das correntes quanto dos equipamentos envolvidos. Isto é feito até que todas as unidades e correntes consigam alcançar a convergência [EBENEZER, 2005].

2.3.1 Termodinâmica e Propriedades Físico-químicas

O software ASPEN HYSYS disponibiliza uma diversidade de pacotes para cálculo de propriedades, proporcionando uma boa precisão para determinação de propriedades termodinâmicas, físicas e de transporte. Sua base de dados possui mais de 1500 componentes, com mais de 1600 pares de coeficientes binários para previsão de equilíbrio de fases.

O pacote termodinâmico apresenta uma diversidade de equações de estado e cada uma delas é recomendada para aplicações específicas. Embora os modelos baseados em equações de estado tenham provado a sua aplicabilidade na previsão das propriedades da maior parte dos fluidos constituídos por hidrocarbonetos numa larga gama de condições operacionais, a sua aplicação tem sido limitada a componentes essencialmente não polares ou pouco polares. Para sistemas altamente não ideais ou muito polares, devem-se usar preferencialmente modelos de

atividade. Para sistemas específicos existem ainda modelos especializados que melhor os representam, como no caso do pacote *Amine*.

Para guiar melhor essa escolha, o ASPEN HYSYS Simulation Basis recomenda pacotes para casos típicos, mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Sistemas típicos e correlações recomendadas

Tipo de sistema	Pacote recomendado
Desidratação de TEG	PR
Água ácida	Sour PR
Processamento criogênico de gás	PR, PRSV
Separação de ar	PR, PRSV
Torres atmosféricas de óleo cru	PR, PR Options, GS
Torres a vácuo	PR, PR Options, GS (<10 mm Hg), Braun K10, Esso K
Torres de etileno	Lee Kesler Plocker
Sistemas de H ₂	PR, ZJ ou GS (ver limites de T/P)
Sistemas de reservatório	PR, PR Options
Sistemas de vapor	Steam Package, CS ou GS
Inibição de Hidrato	PR
Vapores químicos	Modelos de Atividade, PRSV
Alquilação de HF	PRSV, NRTL (Contact Hypotech)
Desidratação de TEG com aromáticos	PR (Contact Hypotech)
Sistemas de hidrocarbonetos onde a solubilidade da H ₂ O no HC é importante	Kabadi Danner
Sistemas com gases selecionados e HC leves	MBWR

Fonte: ASPEN HYSYS Simulation Basis.

3. Metodologia

3.1 Teste da Equação de Estado Peng Robinson para Gelo Seco

Um teste foi realizado para avaliar a confiabilidade da extrapolação da Equação de Estado Peng Robinson para o CO₂ no estado sólido. Para isso criou-se uma corrente de CO₂ puro na pressão de 1 atm e temperatura de -80 °C, condições nas quais o CO₂ é sólido, de acordo com a Figura 5. Como resultado, verificou-se a fração de vapor desta corrente, que foi 100%, indicando que a extrapolação não é boa. Esse resultado foi importante para o desenvolvimento da metodologia que segue.

3.2 Casos Estudados

Como o principal objetivo desse trabalho é a obtenção do gelo seco, e porque o processo de absorção de CO₂ com aminas já é bem consolidado, os casos estudados foram focados principalmente no processamento do CO₂. Os fluxogramas dos dois casos são apresentados nas Figuras 12 e 13. A metodologia usada para guiar o projeto das unidades URCO₂ e UPGS é a que segue.

Inicialmente, um estudo da influência da pressão na absorção de CO₂ foi realizado para se avaliar a necessidade de altas pressões na Absorvedora, pois tanto a corrente de gás de queima quanto a de solução de amina chegam à pressão atmosférica na unidade. Para isso, quatro pressões de absorção foram testadas em uma unidade de remoção de CO₂: 2, 5, 10 e 15 bar, os resultados deste estudos serão mostrados adiante (ver página 47). A pressão da Regeneradora foi mantida a 2 bar.

Uma vez selecionado o melhor caso de pressão na absorção, a corrente de topo da Regeneradora, rica em CO₂, segue para a Unidade de Produção de Gelo Seco. Duas configurações foram avaliadas: uma com a etapa de liquefação em ciclo aberto e uma sem esta etapa, de forma a avaliar a importância da liquefação na geração de frio da unidade. Um balanço de energia fechou os cálculos de ambas as simulações, obtendo-se a produção final de gelo seco. Um estudo econômico foi feito para avaliar qual das duas configurações foi a mais eficaz.

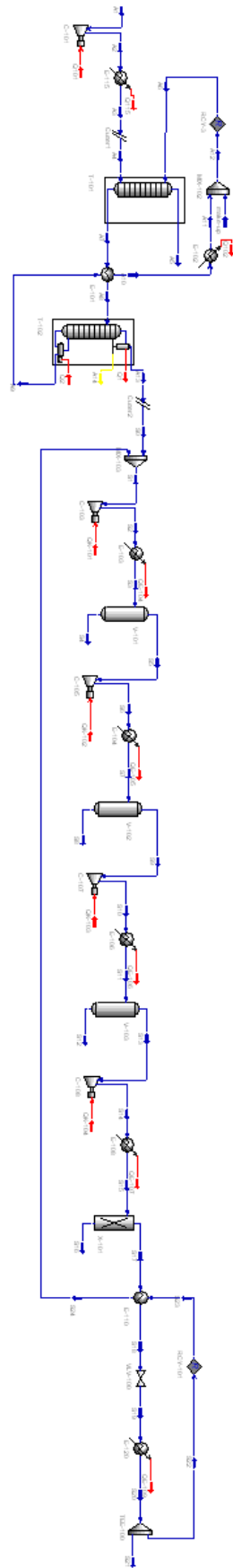


Figura 12: Fluxograma do processo sem liquefação

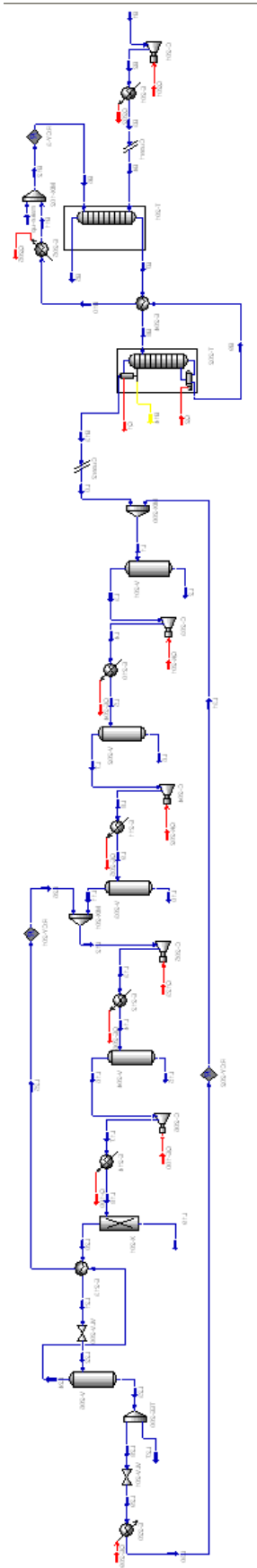


Figura 13: Fluxograma do processo com liquefação

3.3 Simulação da Unidade de Remoção de CO₂ – URCO₂

3.3.1 Seleção do pacote termodinâmico

Nos processos de remoção de gases ácidos utilizando aminas, onde ocorre absorção com reação química em meio eletrólito, a escolha do modelo termodinâmico a ser utilizado é fundamental na previsão do comportamento do equilíbrio líquido-vapor de forma eficaz.

Com a finalidade de se selecionar um modelo matemático adequado aos sistemas com aminas, foram realizados diversos trabalhos, porém o mais importante foi desenvolvido em 1976 por R. L. Kent e B. Eisenberg. Eles propuseram um modelo semi-empírico para calcular a solubilidade de equilíbrio de gases ácidos em soluções de aminas [HENRIQUES e CARNEIRO, 2011].

O modelo utilizado no pacote *Amine* foi inicialmente desenvolvido para MEA e posteriormente estendido para abranger DEA, MDEA, TEA, DGA, DIPA, DEPG (solvente físico) e misturas de MEA/MDEA e DEA/MDEA [ASPEN HYSYS Simulation Basis]. O modelo de Kent-Eisenberg consiste na resolução simultânea de uma série de equações não lineares que descrevem o equilíbrio de fases e químico, o balanço de massa dos eletrólitos na fase aquosa e a eletroneutralidade [ASPEN HYSYS Simulation Basis].

São consideradas as seguintes reações químicas:



As equações de equilíbrio químico do modelo são as seguintes:

$$K_1 = \frac{[H^+][R_1R_2NH]}{[R_1R_2NH_2^+]} \quad (19)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][R_1R_2R_3N]}{[R_1R_2R_3NH^+]} \quad (20)$$

$$K_3 = \frac{[HCO_3^-][R_1R_2NH]}{[R_1R_2NCOO^-]} \quad (21)$$

$$K_4 = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (22)$$

$$K_5 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad (23)$$

$$K_6 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2][H_2O]} \quad (24)$$

$$K_7 = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (25)$$

$$K_8 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (26)$$

onde:

K_i : Constante de equilíbrio da reação i ;

$[X]$: Concentração do componente X [ASPEN HYSYS Simulation Basis].

As constantes de equilíbrio das reações são funções apenas da temperatura absoluta pela seguinte relação:

$$K = \exp(A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4) \quad (27)$$

onde:

A, B, C, D, E : Parâmetros da equação da constante de equilíbrio;

T : Temperatura absoluta [K].

As equações de equilíbrio de fases do modelo estão descritas a seguir:

$$y_{H_2S} \phi_{H_2S}^V P = H_{H_2S} [H_2S] \quad (28)$$

$$y_{CO_2} \phi_{CO_2}^V P = H_{CO_2} [CO_2] \quad (29)$$

y_i : Fração molar de i na fase vapor;

ϕ_i^V : Coeficiente de fugacidade de i na fase vapor;

P : Pressão absoluta do sistema;

H_i : Constante de Henry do componente i na solução [ASPEN HYSYS Simulation Basis].

O balanço de cargas do modelo é definido como:

$$[H^+] + [R_1R_2NH_2^+] + [R_1R_2R_3NH^+] = [OH^-] + [R_1R_2NCOO^-] + [HCO_3^-] + [HS^-] + 2[CO_3^{2-}] + 2[S^{2-}] \quad (30)$$

O balanço de massa do modelo é definido como:

$$C_{amina\ 1,2} = [R_1R_2NH] + [R_1R_2NH_2^+] + [R_1R_2NCOO^-] \quad (31)$$

$$C_{amina\ 3} = [R_1R_2R_3N] + [R_1R_2R_3NH^+] \quad (32)$$

$$C_{CO_2} = [CO_2] + [R_1R_2NCOO^-] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (33)$$

$$C_{H_2S} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (34)$$

onde $C_{amina\ 1,2}$ e $C_{amina\ 3}$ são as concentrações de amina primária, secundária e terciária, respectivamente.

O cálculo da entalpia de cada fase em equilíbrio e do coeficiente de fugacidade é obtido pela equação de Peng-Robinson [ASPEN HYSYS Simulation Basis]. Os resultados fornecidos pelo modelo de Kent-Eisenberg, são válidos apenas em uma determinada faixa de pressão, temperatura e composição, como pode ser visto na Tabela 4.

Tabela 4: Limitações de variáveis de operação no modelo de Kent-Eisenberg

Amina	Concentração (% p/p)	Pressão parcial do gás ácido (bar a)	Temperatura (°C)
MEA	0 - 30	$10^{-6} - 20,7$	25 - 126,7
DEA	0 - 50	$10^{-6} - 20,7$	25 - 126,7
TEA	0 - 50	$10^{-6} - 20,7$	25 - 126,7
MDEA	0 - 50	$10^{-6} - 20,7$	25 - 126,7
DGA	50 - 70	$10^{-6} - 20,7$	25 - 126,7
DIPA	0 - 40	$10^{-6} - 20,7$	25 - 126,7
DEPG	90 - 100	$10^{-3} - 41,4$	20 - 100,0

Fonte: ASPEN HYSYS Simulation Basis

Além disto, este modelo termodinâmico é restrito às aminas citadas anteriormente e às substâncias apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Limitações de substâncias no modelo de Kent-Eisenberg

Sistemas	Substâncias
Gases Ácidos	CO ₂ , H ₂ S, COS, CS ₂
Hidrocarbonetos	C1 a C12
Olefinas	C2 a C5
Mercaptanas	Metilmercaptana, Etilmercaptana
Aromáticos	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno, m-Xileno
Outros	H ₂ , N ₂ , O ₂ , CO, H ₂ O

Fonte: ASPEN HYSYS Simulation Basis

Uma peculiaridade interessante do pacote de aminas é que ele utiliza um modelo de estágio de equilíbrio diferente do usual. A eficiência de estágio mais conhecida é a do tipo Murphree para a fase vapor, caracterizada pela seguinte equação:

$$\varepsilon_V = \frac{y_{kn} - y_{kn+1}}{y_{kn}^* - y_{kn+1}} \quad (35)$$

onde:

ε_V : Eficiência de estágio Murphree;

y_{kn} : Fração molar do componente k na fase vapor, no estágio n;

y_{kn+1} : Fração molar do componente k na fase vapor, no estágio n+1;

y_{kn}^* : Fração molar do componente k na fase vapor, no estágio n, que está em equilíbrio líquido-vapor. ^[3]

No caso do pacote de aminas, este modelo é modificado de forma a considerar os efeitos de transferência de massa dos gases ácidos. É importante notar também que o simulador utiliza eficiências de estágio apenas para os componentes ácidos (CO₂ e H₂S) [ASPEN HYSYS Simulation Basis].

3.3.2 Definição dos Principais Parâmetros da URCO₂

A amina escolhida para realizar este trabalho foi a DEA devido à sua flexibilidade, custo e eficiência de remoção de CO₂ de uma corrente gasosa. Para minimizar a taxa de circulação da solução de amina, a concentração da solução que se desejou manter durante as simulações foi a maior permitida para a DEA, ou seja, 35 % em massa.

O número de estágios escolhido para as colunas Absorvedora e Regeneradora foi resultado do estudo da compilação de diversos trabalhos nessa área, mostrado na Tabela 6. Pôde-se observar que para a Absorvedora esse número se manteve próximo a 20 e para a Regeneradora variou entre 5 e 25. Sabe-se que quanto menor o número de estágios da Absorvedora, maior a necessidade de solução de amina circulando no processo para manter o mesmo *loading* da amina rica e quanto menos estágios na Regeneradora, maior a carga térmica necessária para se manter o *loading* da amina pobre. Sendo o custo operacional da unidade altamente dependente dessas duas variáveis (solução de amina circulante e carga térmica), é razoável que o número de estágios das colunas não seja muito menor do que o observado na literatura. Portanto, os números de estágios teóricos das colunas Absorvedora e Regeneradora foram 20 e 10, respectivamente.

Tabela 6: Resultado da compilação de dados científicos

Autor	Número de Pratos	
	Absorvedora	Regeneradora
EBENEZER, 2005	20.0	18.0
ALIABAD <i>et al.</i> , 2011	20.0	25.0
Aspen HYSYS Tutorial, 2006	20.0	20.0
COELHO <i>et al.</i> , 2007	20.0	15.0
MENDIETA, 2011	11.0	-
HENRIQUES e CARNEIRO, 2011	18.0	5.0

3.3.3 Gás Ácido

Este trabalho utiliza como matéria prima corrente de gás de queima de uma indústria genérica, como uma refinaria de petróleo, por exemplo. Essa corrente seria integralmente enviada

para a atmosfera sem o processo proposto, emitindo uma quantidade considerável de GEE e perdendo a oportunidade de agregar valor a este. O gás a ser tratado é simulado com uma composição simples, contendo apenas 10% CO₂, 6% H₂O, 4% O₂ e 80% N₂ em mol. Considerou-se a vazão de 3 MM Nm³/h (5577 mol/h) de gás de queima a 50 °C e 1 bar.

3.3.4 Absorção

A coluna absorvedora possui 20 estágios teóricos. O gás de queima é comprimido antes de ser alimentado à absorvedora, chegando às pressões testadas em cada caso. A vazão da solução de amina foi manipulada para que se obtivesse pelo menos 90% do CO₂ recuperado no solvente, mantendo-se o *loading* da amina rica abaixo de 0,5 mol/mol. A concentração de DEA na solução original foi de 35% em massa.

3.3.5 Trocador de Integração Amina Rica / Amina Pobre

O trocador de integração energética é importante para minimizar a carga térmica do refeedor da torre Regeneradora. Nesta simulação, foi utilizado um trocador casco-tubo com um passe pelo casco e um passe pelo tubo, no qual a amina rica circula pelos tubos e a amina pobre pelo casco. Foi considerada uma perda de carga de 0,2 bar para cada corrente. Admitiu-se a temperatura de saída de 93 °C para a corrente de amina rica.

3.3.6 Regeneração

A regeneração ocorre através da destilação da corrente de amina rica à baixa pressão, obtendo-se no topo o gás ácido úmido (nesse caso, o CO₂) e no fundo a solução de amina pobre (já regenerada). A coluna possui 10 estágios teóricos, mais o condensador e o refeedor e a carga entra no 2º prato. Para a simulação desta coluna foi necessário que se fornecessem 3 especificações. Foram elas: razão de refluxo = 1,5 como mostrado na Tabela 2, temperatura do condensador = 40 °C (para garantir uma quantidade de água na corrente de CO₂ relativamente pequena, já que se deseja processá-lo posteriormente) e a carga térmica do refeedor, que foi

manipulada para que se pudesse minimizá-la mantendo-se o *loading* de amina pobre abaixo de 0,04 mol/mol. A amina regenerada pôde então ser reenviada à torre absorvedora após ser resfriada a 50 °C (temperatura da solução de DEA) e receber a corrente de *make-up*, como se segue.

3.3.7 Make-up de Água

Parte da água que compõe a solução de amina é perdida na corrente de condensado do topo da regeneradora devido ao refluxo não ser total e, portanto, precisa ser repostada para que a solução permaneça com a mesma concentração ao ser recirculada à absorvedora. Assim, se faz necessário criar a corrente de *make-up* de água que deve ser capaz de repor todas as perdas. Para garantir que a concentração da solução de solvente não variasse ao se fechar o reciclo, especificou-se a vazão volumétrica da corrente resultante da mistura como sendo igual à da solução inicial.

3.4 Simulação das Unidades de Produção de Gelo Seco – UPGS

3.4.1 Seleção do pacote termodinâmico

Para a segunda etapa, ou seja, o processo de produção de gelo seco, utilizou-se a equação de estado Peng-Robinson, que resolve rigorosamente sistemas de uma, duas ou três fases com alto grau de eficiência e confiança. Ela foi aperfeiçoada para se obter cálculos acurados de equilíbrio de fases para sistemas com ranges partindo de temperaturas muito baixas como em sistemas criogênicos até altas temperaturas, além de sistemas de reservatório a alta pressão [ASPEN HYSYS Simulation Basis].

O pacote PR contém parâmetros de iteração binária para todas as combinações de hidrocarbonetos da biblioteca assim como para a maioria dos pares hidrocarbonetos – não-hidrocarbonetos. Para os compostos que não se encontram na biblioteca o ASPEN HYSYS gera automaticamente os parâmetros de iteração através de propriedades preditas de ELV. A equação de PR aplica uma funcionalidade para alguns parâmetros de pares de componentes específicos.

Componentes chaves recebem tratamento específico, como He, H₂, N₂, CO₂, H₂S, H₂O, CH₃OH, EG, DEG e TEG.

A equação de estado Peng-Robinson é usada:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (36)$$

$$Z^3 - (1-B)Z^2 + (A-2B-3B^2)Z - (AB-B^2-B^3) = 0 \quad (37)$$

onde

$$b = \sum_{i=1}^N x_i b_i \quad (38)$$

$$b_i = 0.077796 \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (39)$$

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (40)$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad (41)$$

$$a_{ci} = 0.457235 \frac{(RT_{ci})^2}{P_{ci}} \quad (42)$$

$$\alpha_i^{0.5} = 1 + m_i (1 - T_{ri}^{0.5}) \quad (43)$$

$$m_i = 0.37464 + 1.54226 \omega_i - 0.26992 \omega_i^2 \quad (44)$$

Quando o fator acêntrico é maior do que 0,49, o ASPEN HYSYS usa a fórmula corrigida:

$$m_i = 0.379642 + (1.48503 - (0.164423 - 1.016666 \omega_i) \omega_i) \omega_i \quad (45)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (46)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (47)$$

3.4.2 Mudança do Pacote Termodinâmico

Antes da etapa de compressão do CO₂, foi necessário realizar a mudança do pacote termodinâmico *Amine* para o pacote PR, pois no simulador não é possível utilizar dois pacotes simultaneamente para simular uma mesma corrente ou equipamento. Essa operação é feita pelo *Cutter*, como mostrado na Figura 14. Na Figura 15, pode-se observar que foi usado um flash a temperatura e pressão constantes como base de transferência entre os pacotes.

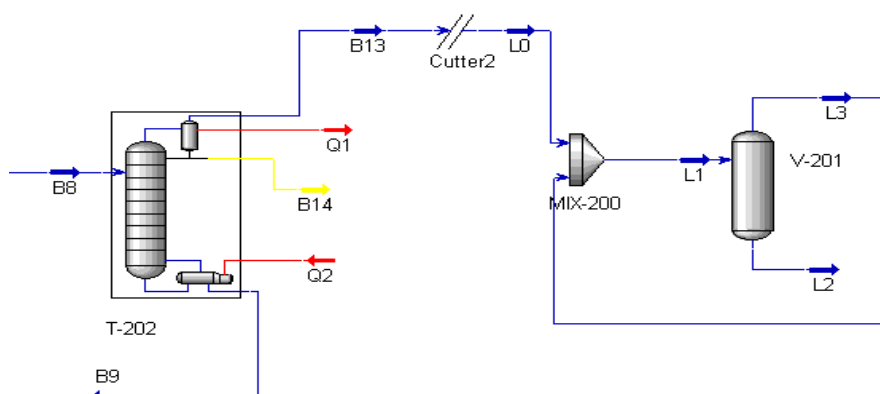


Figura 14: Simulação utilizando a ferramenta *Cutter*

3.4.3 Compressão do Gás Carbônico

A compressão do CO₂ foi realizada em estágios. Cada estágio teve a razão de compressão de 3,1, ou seja, cada compressor teve uma pressão de saída cerca de três vezes maior do que a de entrada. Entre um compressor e outro se adicionou um *cooler* e um vaso de *knock-out*. O *cooler* tem a função de resfriar a temperatura do gás para 35 °C, usando água de resfriamento, antes desse passar por outro estágio de compressão, já que o processo de compressão adiabática tem por consequência o aumento de temperatura do gás, e o vaso de *knock-out* tem a função de separar a água residual da corrente de gás carbônico que condensa devido ao aumento de pressão.

No ASPEN HYSYS o compressor precisa apenas da pressão de saída (ou *duty*). A eficiência adiabática do compressor tem o valor *default* de 75% e esse valor foi mantido nas simulações. O trocador necessita da temperatura de saída (ou *duty*) e a perda de carga, que foi considerada 0,2 bar. O vaso de *knock-out* foi simulado por um separador líquido/gás.

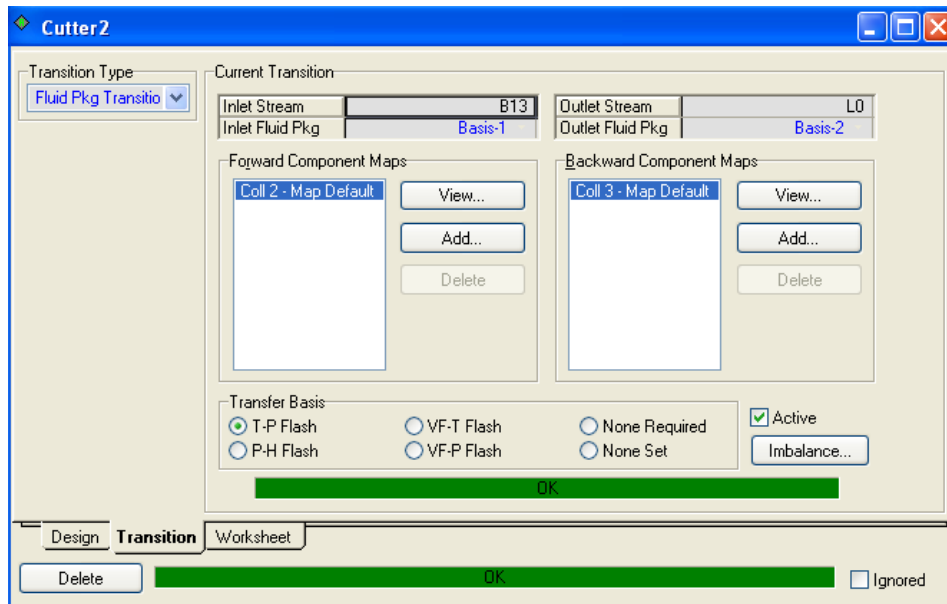


Figura 15: Opções de configuração do Cutter

3.4.4 Bloco *Component Splitter*

Com um *Component Splitter* uma corrente pode ser separada em duas outras correntes baseadas em parâmetros e frações de divisão especificadas pelo usuário. É necessário especificar a fração de separação de cada componente da carga. Esse bloco é usado para simular processos de separação não convencionais que não fazem parte das opções de equipamentos do ASPEN HYSYS. No caso em questão o *Component Splitter* foi usado para simular um processo capaz de retirar toda a água residual da corrente de CO₂, como por exemplo, uma peneira molecular, um processo com membranas ou uma coluna de desidratação, que a foi a escolhida para este trabalho utilizando o cloreto de cálcio como agente dessecante. Assim, a separação foi tal que 100% da água saiu na corrente de fundo e 100% dos outros componentes presentes (CO₂, traços de N₂ e de O₂) saíram na corrente de topo.

3.4.5 Resfriamento com Integração Energética

Antes da expansão na válvula Joule-Thomson é comum nesse tipo de processo resfriar o CO₂ afim de facilitar sua liquefação e obter as condições necessárias à formação da neve. A baixa

temperatura atingida pelas correntes gasosas à jusante é usada para que se consiga obter a condição desejada da forma mais econômica possível. No presente trabalho, este trocador tem a função de liquefazer o CO₂ a uma pressão bem alta (cerca de 80 bar) e a uma temperatura perto da ambiente. Dessa forma, o frio é obtido apenas através da expansão do CO₂ na válvula Joule-Thompson, onde o CO₂ líquido é parcialmente vaporizado.

3.4.6 Válvula de Expansão

No ASPEN HYSYS, a expansão do gás se dá através da utilização de um bloco de construção chamado *valve*, que representa uma válvula. O simulador executa cálculos de balanço material e de energia nas correntes de entrada e saída da válvula e faz um cálculo de equilíbrio. Assim, é possível representar de uma forma bem fiel uma válvula Joule-Thomson, fazendo com que o gás tenha sua temperatura reduzida após sofrer uma expansão e parte dele seja condensado, se as condições permitirem. Esse bloco foi utilizado na etapa de liquefação na simulação da UPGS com liquefação. Já a expansão que dá origem ao gelo seco para ambas as unidades foi calculada através de um balanço de energia, conforme explicado adiante.

3.4.7 Balanço de Energia na UPGS

Um cálculo foi feito para obter as vazões e as propriedades das correntes pós-expansão. Esse cálculo foi realizado através de um balanço de energia das correntes antes e depois da válvula, como segue. Foi utilizada uma base de cálculo de 1 mol/h e como simplificação, considerou-se a corrente F₁ composta por CO₂ puro. A Figura 16 ilustra as correntes em questão.

$$H_1 \times 1 = H_2 \times X + H_3 \times (1 - X) \quad (48)$$

Sendo X a vazão de CO₂ gasoso. Assim,

$$X = \frac{(H_1 - H_3)}{(H_2 - H_3)} \quad (49)$$

As entalpias H₁ e H₂ são obtidas de correntes simuladas no ASPEN HYSYS nas condições de F₁ e F₂. A corrente F₁ se encontra nas condições obtidas pela simulação do processo (após o trocador de integração) e a corrente F₂ tem as condições do CO₂ saturado à pressão

ambiente, ou seja, 1 atm e -78,2 °C. Sendo assim, a entalpia da corrente F₃ terá a mesma entalpia de referência do simulador.

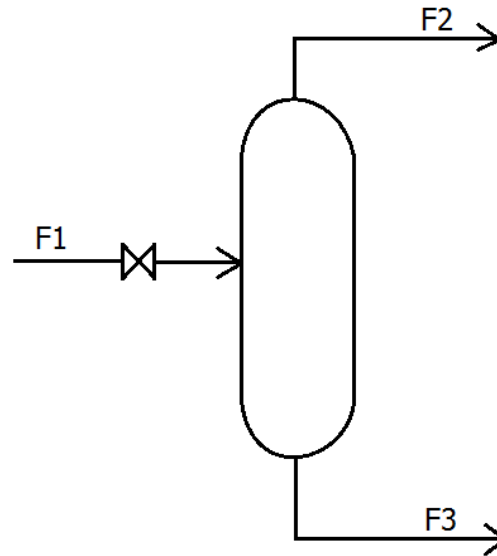


Figura 16: Ilustração das correntes envolvidas

Como H₂ e H₃ se encontram em equilíbrio sólido-vapor, a entalpia H₃ é dada pela equação 50, onde λ representa a entalpia de sublimação.

$$H_3 = H_2 - \lambda \quad (50)$$

Para obter o valor de λ, utilizou-se a relação de Clausius-Clapeyron, uma forma de caracterizar uma transição de fase descontínua de uma substância pura [CALLEN, 1985]. Essa relação é dada pela equação 51.

$$\Delta\mu_i = -\Delta S_i dT + \Delta V_i dP \quad (51)$$

Sabe-se que no equilíbrio, a diferença entre os potenciais químicos das fases é zero, como representado na equação 52.

$$\Delta\mu_i = \mu_i^V - \mu_i^S = 0 \quad (52)$$

Assim,

$$-\Delta S_i dT + \Delta V_i dP = 0 \quad (53)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_i}{\Delta V_i} \quad (54)$$

As variações de entropia e de volume de sublimação de uma substância pura podem ser representadas pelas equações 55 e 56, respectivamente. Como o volume do sólido é muito pequeno quando comparado com o volume do gás, pode-se desconsiderá-lo.

$$\Delta S_i^{Subl} = \frac{\Delta H_i^{Subl}}{T} = \frac{\lambda}{T} \quad (55)$$

$$\Delta V_i^{Subl} = V^G - V^S \cong V^G \quad (56)$$

O CO₂ puro na pressão atmosférica é bem representado pelo modelo de gás ideal, sendo seu volume dado por RT/P. Assim,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T} \times \frac{1}{RT/P} \quad (57)$$

$$\frac{d \ln(P)}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \quad (58)$$

Uma equação para λ pode enfim ser obtida. Ao derivar a equação $\ln(P^{subl})$ com relação à temperatura e aplicá-la à temperatura da sublimação (que nesse caso é a temperatura normal T_N), o valor final de λ é encontrado.

$$\lambda|_{T_N} = RT^2 \times \left. \frac{d \ln(P^{Subl})}{dT} \right|_{T_N} \quad (59)$$

Para isso é preciso que se tenha uma equação de $\ln(P^{subl})$ com relação à temperatura. Uma simplificação dessa equação pode ser obtida através de uma regressão polinomial de pontos conhecidos, chegando-se assim a uma equação do tipo da 60.

$$\ln(P^{Subl}) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (60)$$

A derivada dessa equação é dada pela equação 61.

$$\frac{d \ln(P^{Subl})}{dT} = (B + 2CT + 3DT^2) \quad (61)$$

Finalmente, encontra-se o valor final de λ ao substituir a derivada 61 aplicada à temperatura de sublimação (T_N) na equação 59, como mostrada na equação 62, onde F representa um fator de conversão de R (constante dos gases), caso seja necessário para obter a resposta em alguma unidade específica.

$$\lambda|_{T_N} = F \times R \times T_N^2 \times (B + 2CT_N + 3DT_N^3) \quad (62)$$

Assim, é possível obter a entalpia da corrente F₃, com a equação 50, e fechar o balanço de energia descrito na equação 48. Com isso sabe-se quanto do CO₂ é vaporizado (X) e quanto é transformado em gelo seco (1-X), encontrando-se então o valor da produção final [MEDEIROS, 2012].

3.4.8 Reciclo

Para simular o reciclo da fração vaporizada após a expansão utilizou-se um bloco de divisão de correntes para separar a fração vaporizada da fração que representa o produto final e em seguida uma válvula e um trocador de calor para que em ambos os casos (com e sem liquefação) a corrente a ser recirculada se encontrasse nas condições de operação da câmara de neve. Assim como para qualquer tipo de reciclo, utilizou-se o bloco teórico *recycle* para fechar o balanço de massa e energia da unidade.

Nota-se que os equipamentos (divisor de correntes e trocador de calor) usados nessa parte da simulação não fazem parte da unidade real. Eles foram usados apenas para fins de simulação. Assim, na etapa de dimensionamento e de análise econômica eles não serão considerados.

3.5 Dimensionamento dos Equipamentos e Análise Econômica

Com o objetivo de comparar as duas tecnologias propostas, utilizou-se parâmetros obtidos nas simulações para realizar o dimensionamento dos principais equipamentos e a análise econômica das unidades. Essa análise levou em conta apenas os equipamentos com maior peso oneroso ao processo, como os vasos, os trocadores de calor, os compressores e as colunas. Elementos de linha como válvulas e a tubulação das unidades foram desconsiderados devido a pouca influência na análise de custos frente aos outros equipamentos mencionados acima.

As equações de projeto empregadas para o dimensionamento dos principais equipamentos e para a análise econômica são apresentadas nos Apêndices 1 e 2, respectivamente, segundo metodologia descrita por BADEGA, 2012 e BARBOSA, 2010.

A principal incerteza do fluxo de caixa está relacionada ao preço do produto. Por falta de dados confiáveis do preço de fábrica do gelo seco praticado no mercado, uma análise de sensibilidade foi necessária para avaliar o preço mínimo de venda que viabiliza pelo menos um dos processos propostos no presente trabalho.

Uma vez encontrado esse valor, uma simulação Monte Carlo foi aplicada a ambos os processos. Esta consiste em uma técnica usada para aproximar a probabilidade de certo evento ocorrer através de múltiplas simulações usando variáveis aleatórias. Essa técnica é usada por profissionais de diversas áreas como finanças, gerenciamento de projetos, engenharia,

pesquisa etc. Ela fornece uma faixa de respostas possíveis a uma tomada de decisão e mostra as possibilidades extremas (a mais conservativa e a mais radical) além das possíveis consequências intermediárias [PALISADE, 2013].

Esta simulação realiza uma análise de risco através da construção de modelos de resultados possíveis, substituindo uma série de valores para qualquer fator que tenha uma incerteza inerente. Em seguida, calcula os resultados diversas vezes, cada vez com um conjunto diferente de valores aleatórios das funções de probabilidade. Dependendo do número de incertezas e os intervalos especificados para elas, uma simulação Monte Carlo pode envolver milhares ou dezenas de milhares de novos cálculos antes de ser concluída, produzindo distribuições de valores de resultado possíveis. Distribuições de probabilidade são uma forma muito realista de descrever incerteza nas variáveis de uma análise de risco [PALISADE, 2013].

4. Resultados e Discussão

4.1 Resultados da URCO₂

4.1.1 Simulação

A simulação foi feita conforme descrito na metodologia. As Figuras 17 a e b apresentam os fluxogramas das simulações das URCO₂ dos processos sem e com liquefação, respectivamente, utilizadas para se obter a corrente rica em CO₂ de ambas as configurações de UPGS.

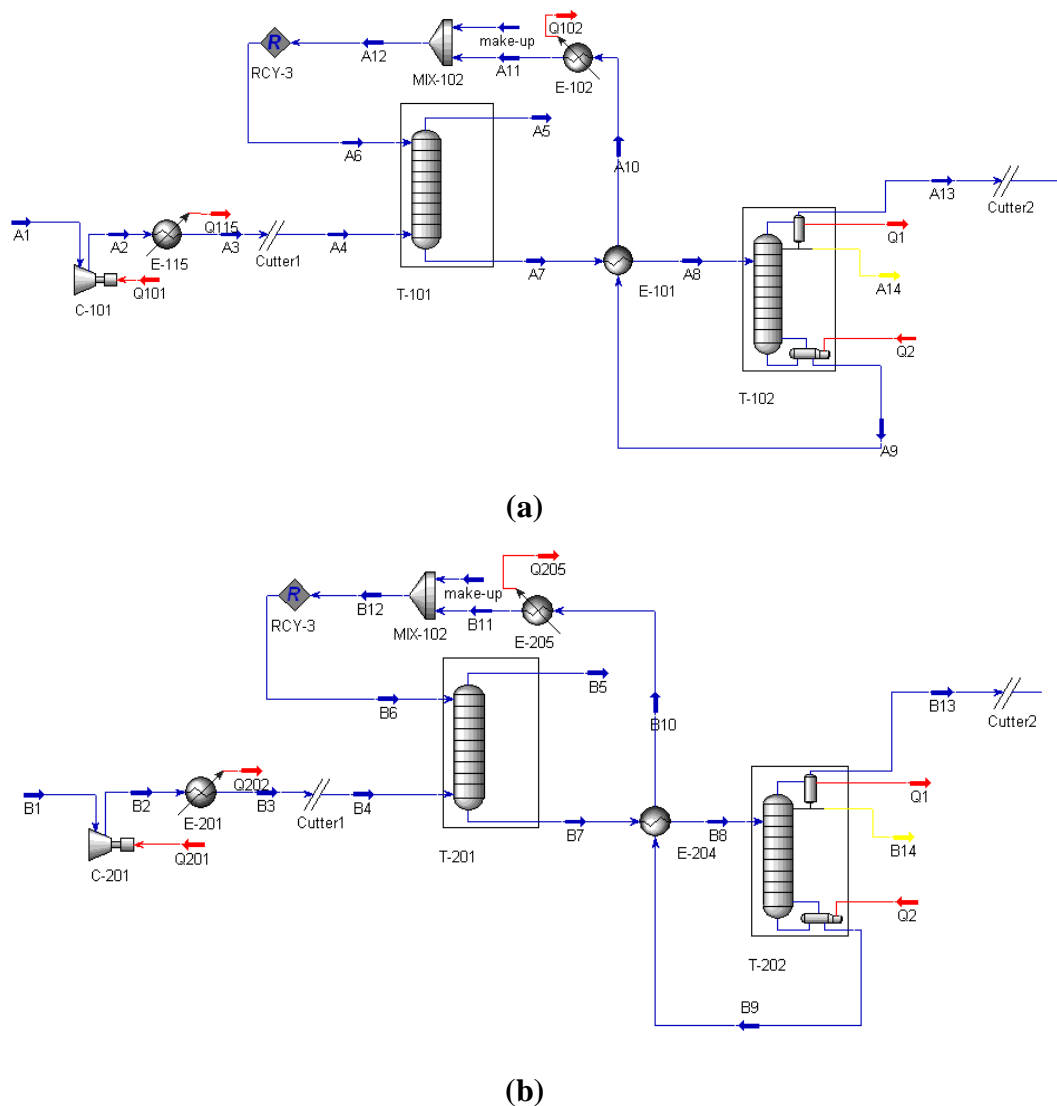


Figura 17: Fluxogramas de processo das simulações da URCO₂: (a) sem liquefação e (b) com liquefação

Por serem análogos, apenas o fluxograma da Figura 17 (a) é explicado a seguir. A corrente A1 representa o gás de queima, que chega à unidade com a pressão de 1 bar e deve ser comprimido no compressor C-101 até a pressão selecionada no estudo que se segue. O trocador E-115 tem a função de reduzir a temperatura desta corrente para 35 °C para que o gás não entre na torre Absorvedora com uma temperatura que desfavoreça a reação de absorção. O pacote termodinâmico utilizado na URCO₂ *Amine* não é adequado para a operação de compressão, por isso essa etapa inicial teve que ser simulada utilizando-se a equação de estado Peng Robinson e em seguida a corrente A3 teve suas propriedades transferidas para o pacote *Amine* pelo *cutter 1* através de um cálculo de equilíbrio à temperatura e à pressão constantes.

A corrente de gás A4 entra no fundo da torre Absorvedora T-101 enquanto a corrente de solução de amina A6 entra no topo desta. A corrente A5 é composta pelo gás de queima com o CO₂ não absorvido, enquanto que a solução de amina rica, representada pela corrente A7, é enviada para a torre Regeneradora T-102 após ser pré-aquecida pelo trocador de integração amina rica/amina pobre E-101. Nesta torre a solução de amina é regenerada. Antes de ser recirculada à Absorvedora, a corrente A9 passa no E-101 pelo casco, passa pelo trocador E-102 para que sua temperatura fique igual à da carga (50 °C) e é misturada com a corrente de make-up de água para repor perdas referentes à corrente A14. O CO₂ absorvido no processo sai da T-102 pela corrente de topo do condensador parcial A13 e segue para posterior processamento na UPGS.

4.1.2 Condições de Operação da URCO₂

A Tabela 14 mostra os valores dos principais parâmetros da simulação da URCO₂. A carga térmica da Regeneradora foi inicialmente escolhida como 1,8E+06, mas seu valor foi alterado durante o processo de convergência da simulação.

4.1.3 Estudo da Pressão na Absorvedora

Foram testadas quatro pressões diferentes na Absorvedora no processo de absorção de CO₂. Esses parâmetros estão indicados na Tabela 15, junto de todos os resultados obtidos nesse estudo.

Dentre as variáveis analisadas, as que mais influenciam na etapa seguinte de produção de gelo seco são a vazão de CO₂ seco e a vazão da corrente para a UPGS. Deseja-se a maior quantidade de CO₂ com a menor quantidade de água. Observa-se que a vazão de CO₂ seco e a vazão total para a UPGS variaram da menor para a maior pressão de absorção. Enquanto isso, o consumo de energia necessária para operar a absorvedora a 15 bar é quase 5 vezes maior do que para operá-la à 2 bar.

Tabela 7: Principais parâmetros da simulação da URCO₂

Absorvedora	
Vazão da solução de amina (kgmol/h)	27440
Vazão do gás ácido (kgmol/h)	5577
Pressão (bar)	2
Número de estágios	20
Regeneradora	
Carga térmica da Absorvedora (kJ/h)	1,8E+08
Razão de Refluxo	1,5
Temperatura do condensador (°C)	40
Número de estágios teóricos	10
Outras Condições	
Temperatura de pre-aquecimento da amina rica (°C)	93
Vazão de make-up de água (kgmol/h)	501,3

Tabela 8: Parâmetros monitorados durante o teste de pressão na Absorvedora

Pressão de Absorção	P (bar)			
Absorção	2	5	10	15
Regeneração	2	2	2	2
Resultados				
Rec' CO ₂ Abs (% massa)	90,26	98,22	99,48	99,99
Rec CO ₂ Reg (% massa)	85,12	88,18	89,03	87,54
Loading Pobre	0,0358	0,0329	0,0317	0,0347
Loading Rica	0,2413	0,2789	0,2901	0,2792
Vazão CO ₂ seco p/ UPGS (kgmol/h)	494,65	548,65	545,1	557,56
Vazão corrente p/ UPGS (kgmol/h)	534,9	593,91	591,1	606,3
Energia Requerida na regeneração (MW)	4,232	11,516	16,759	20,427

Considerando-se que nos quatro casos as outras variáveis se encontram dentro do aceitável, optou-se por utilizar o caso de menor pressão de absorção, devido à grande economia de energia.

4.1.4 Perfil de Temperatura de Absorção do CO₂

O perfil de temperatura da Figura 19 mostra um máximo de temperatura e uma queda nos últimos pratos. Esse perfil pode ser explicado pelo fato de que à medida que o líquido flui para baixo da torre, ele continua a absorver o gás ácido e esta absorção é acompanhada por um calor de reação, o que faz com que a temperatura do líquido continue a subir. O contato entre o fluido quente descendente e o gás frio ascendente resulta na queda de temperatura no fundo da torre.

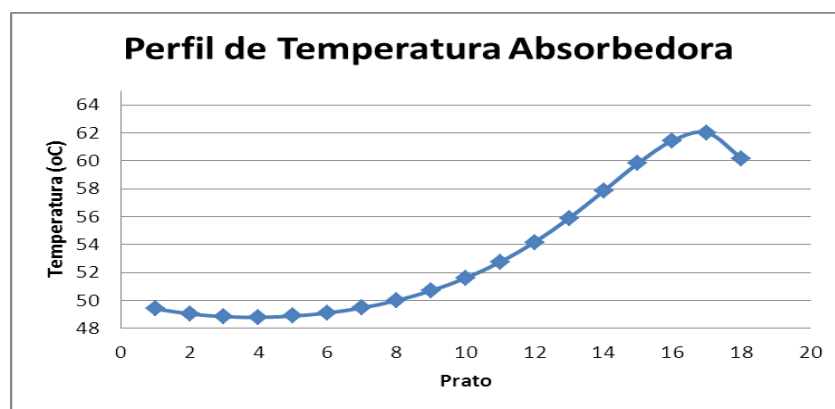


Figura 18: Gráfico do perfil de temperatura de absorção de CO₂

4.2 Resultados das UPGSs

4.2.1 Resultados do Balanço de Energia

O balanço de energia foi feito no programa Microsoft® Office Excel® 2007. Inicialmente, utilizou-se pares de dados conhecidos de temperatura e pressão de sublimação do CO₂ para se obter uma equação de $\ln(P^{\text{subl}})$ em função da temperatura. Os dados utilizados se encontram na Tabela 16 e o gráfico com a regressão polinomial de 3º grau se encontra na Figura 20, assim como a equação obtida.

Assim, a equação obtida é

$$\ln(P^{\text{subl}}) = 76,64 + 0,9677T - 0,0043T^2 + 0,000007T^3. \quad (63)$$

Observa-se que o coeficiente de determinação (R^2), que mede a proporção da variabilidade em uma variável que é explicada pela variabilidade da outra, é igual a 1, o que

significa que a correlação é perfeita para o intervalo analisado. A derivada da equação 63, segundo a equação 61, é:

$$d\ln(P^{\text{subl}})/dT = 0,9677 - 2 \cdot 0,0043T + 3 \cdot 0,000007T^2 \quad (64)$$

Tabela 9: Dados de temperatura e pressão de sublimação

T (oC)	T (K)	P (atm)	ln(P)
-134,3	138,85	0,0013	-6,64539
-119,5	153,65	0,013	-4,34281
-108,6	164,55	0,053	-2,93746
-100,2	172,95	0,13	-2,04022
-85,7	187,45	0,53	-0,63488
-78,2	194,95	1	0

Fonte: LIDE, 1962

Substituindo a temperatura normal (TN), ou seja, 194,95 K, na equação 64 a derivada fica igual a 0,089246.

Substituindo o valor da derivada na equação 59, com $R=0,08205 \text{ atm.L}/(\text{mol.K})$ já que as pressões estão em atm, e usando um fator $F=0,101328 \text{ kJ}/(\text{atm.L})$ para obter o resultado de λ em kJ/mol, obtém-se o valor da entalpia de sublimação $\lambda=28,2 \text{ kJ/mol}$. Com este valor foi possível prever a entalpia do gelo seco à pressão atmosférica pela equação 50, assim como a fração de CO_2 vaporizada na expansão pela equação 49.

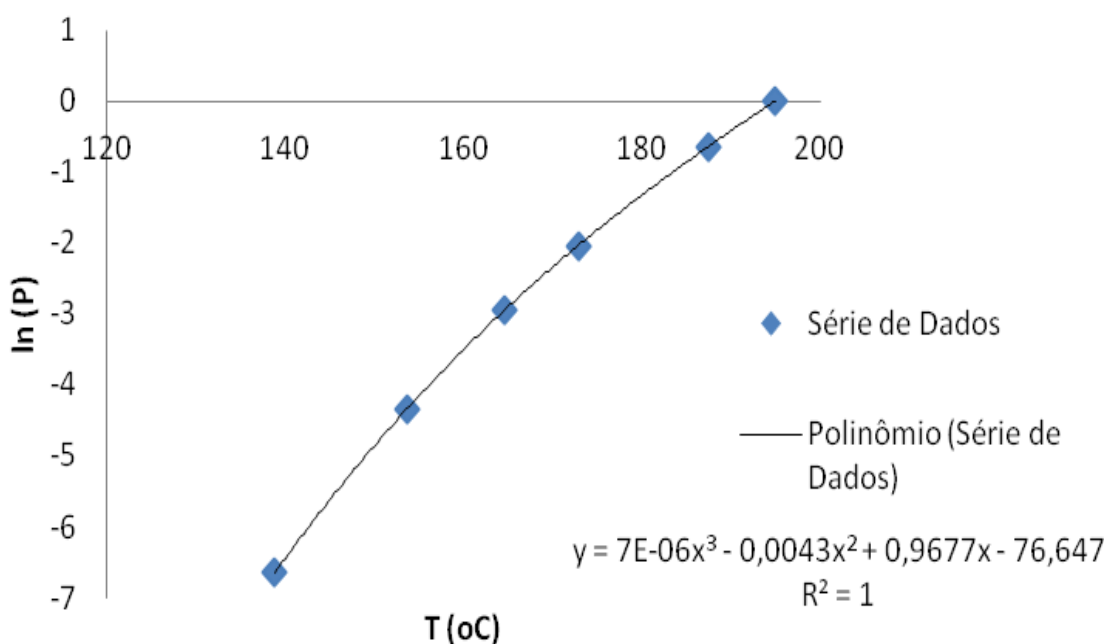


Figura 19: Gráfico da regressão linear de terceiro grau

No processo sem liquefação, o cálculo da fração de CO₂ vaporizada na expansão é iterativo, pois a fração vaporizada depende da temperatura de saída do fluido quente do trocador de integração e tal temperatura depende da fração vaporizada. Isso ocorre pois nesse caso a troca térmica acontece logo antes da expansão. No processo com liquefação, as condições da corrente que sofre a expansão já estão definidas pelas condições do processo de liquefação dispensando o cálculo iterativo.

Os resultados para ambos os casos se encontram na Tabela 17, onde a coluna “Temp (°C)” indica a temperatura na qual a corrente estava antes da expansão (T_{FI}).

Tabela 10: Fração de CO₂ vaporizada na expansão

Configuração	Temp (oC)	H1 (KJ/mol)	H2 (KJ/mol)	H3 (KJ/mol)	x
URCO2 Sem Liquefação	28,1	-403,1335039	-397,6	-425,8	0,8037
URCO2 Com Liquefação	-18,8	-409,3538487	-397,6	-425,8	0,5832

4.2.2 Simulação

As Figuras 20 e 21 mostram os fluxogramas obtidos nas simulações para os casos sem e com liquefação. A Tabela 18 mostra os principais resultados de ambas as simulações.

No processo sem liquefação a corrente rica em CO₂ que chega da simulação da URCO₂ passa inicialmente pelo *cutter 2* para ter suas propriedades transferidas do pacote *Amine* para o Peng Robinson através de um cálculo de equilíbrio à temperatura e pressão constantes, resultando na corrente S0. Essa corrente é misturada com a corrente de reciclo S24 originando a corrente S1, que inicia o ciclo de compressão passando pelos 4 estágios de compressão. Os três primeiros estágios são compostos por um compressor, um trocador de calor e um vaso de *knock-out*, porém no último estágio o vaso de *knock-out* é substituído pelo *component splitter* que representa a coluna de desidratação. As correntes S4, S8, S12 e S16 são compostas por água e a corrente S17 é composta pelo CO₂ desidratado com traços de O₂ e N₂. Esta corrente, que se encontra a 80 bar e 36 °C é então resfriada pela corrente de reciclo S23, que tem a mesma composição, porém se encontra à -78,2 °C e 1 bar, através do trocador de calor E-110. Essa troca térmica faz com que a corrente S18 se encontre no estado líquido e à temperatura próxima de 30 °C. As condições desta corrente foram usadas para realizar o balanço de energia afim de se obter a fração vaporizada na expansão. A válvula VLV-100, o trocador E-120 e o divisor de correntes TEE-100 não fazem parte do processo, apenas foram

usados para simular a corrente S22 que representa a fração vaporizada na expansão que deve ser recirculada ao processo. A corrente S21 fornece apenas a vazão de gelo seco produzido na unidade, mas suas propriedades não condizem com a realidade e, portanto, não devem ser usadas para fins de simulação.

No processo com liquefação a corrente rica em CO₂ que chega da simulação da URCO₂ passa inicialmente pelo cutter 2 para ter suas propriedades transferidas do pacote Amine para o Peng Robinson através de um cálculo de equilíbrio à temperatura e pressão constantes, resultando na corrente L0. Essa corrente é misturada com a corrente de reciclo L31 originando a corrente L1, que inicia o ciclo de compressão. Os dois primeiros estágios de compressão são compostos por um compressor, um trocador de calor e um vaso de *knock-out*. Como a corrente L1 se encontra na condição de saturação, o primeiro vaso de *knock-out* foi transferido para antes do primeiro compressor. A corrente L11, composta por CO₂ semidesidratado é misturada com a corrente de reciclo parcial L25, resultante da liquefação. A corrente L12 então segue por mais dois estágios de compressão obtendo-se a corrente L20 que atinge condições semelhantes às da corrente S17 do processo sem liquefação (80 bar e 36 °C). O trocador de integração E-203 promove a troca térmica entre esta corrente e a corrente de reciclo L24, que se encontra à -18,8 °C e 20 bar, condição suficiente para liquefazer o CO₂ na L21 a uma temperatura próxima de 30 °C. Dessa forma todo o frio da corrente de reciclo e da corrente que segue na produção do gelo seco é obtido pela expansão nas válvulas a jusante. Assim como na simulação do processo sem liquefação, o divisor de correntes TEE-200, a válvula VLV-201 e o trocador de calor E-220 não fazem parte do processo real, mas foram necessários para simular a corrente de reciclo L30 que volta ao início do processo. A corrente L27 possui a mesma vazão da corrente S21 mostrando que a produção de gelo seco de ambas as unidades é a mesma.

Os principais resultados das simulações se encontram na Tabela 11. Para a unidade sem liquefação, todo o CO₂ residual foi recirculado para o início do processo, sendo assim todos os compressores apresentaram cargas térmicas muito altas quando comparadas às dos compressores da unidade com liquefação. Quanto às etapas de remoção de água, observa-se que para a unidade sem liquefação o primeiro vaso de *knock-out* não conseguiu retirar água presente na carga de CO₂. Isso se deve ao reciclo de uma corrente previamente “seca” e com uma vazão muito alta, o que fez com que, ao se misturar com a carga, a fração de água diminuísse consideravelmente (de 0,074 para 0,015 em mol), impedindo sua condensação na primeira etapa de compressão com resfriamento. Já no caso da unidade com liquefação, como

a corrente recirculada para o início da UPGS é menor e muito fria (-78,2 °C), optou-se por transferir o primeiro vaso de *Knock-out* para antes da primeira etapa de compressão. A corrente resultante da mistura apresentou uma fração molar de água de 0,032, temperatura de 4,2 °C e fração de vapor de 0,97, de forma que 30,74 kgmol/h de água pôde ser recuperado nessa operação (75% do total de água). Os resultados das cargas térmicas dos trocadores intercompressão remetem à mesma explicação dada para as cargas térmicas dos compressores.

Tabela 11: Principais resultados das simulações

UPGS sem liquefação		UPGS com liquefação	
Compressor	Carga térmica (kW)	Compressor	Carga térmica (kW)
C-103	3049	C-201	1492
C-105	3130	C-202	1635
C-107	2973	C-203	2759
C-108	2601	C-204	2657
Knock-out	Vazão H2O (kgmol/h)	Knock-out	Vazão H2O (kgmol/h)
V-101	0	V-201	30,74
V-102	22,14	V-202	2,925
V-104	10,56	V-203	0
X-101*	8,144	X-201*	7,45
* <i>Component Splitter</i>		* <i>Component Splitter</i>	
Trocadores	Carga Térmica (KW)	Trocadores	Carga Térmica (KW)
E-103	3184	E-210	1123
E-104	4052	E-211	1784
E-106	4407	E-212	3046
E-108	5346	E-214	7698
E-110	2082	E-213	977
Vazão de gelo seco (kgmol/h)	505,8	Vazão de gelo seco (kgmol/h)	505,8

O reciclo da fração vaporizada de CO₂ após a expansão é de grande relevância para garantir maior rendimento e também desempenha uma função importante na integração energética do processo. Devido à grande vazão desta corrente muito fria (-78,2 °C) e à condição da corrente de processo muito próxima ao ponto de liquefação é que se consegue obter o CO₂ totalmente líquido e quente (cerca de 30 °C) antes da expansão, de forma que é nela que todo o frio é alcançado. Isso torna este trocador (E-110 e E-213 para os casos sem e com liquefação, respectivamente) um equipamento diferenciado nesse processo pois é nele que se dá a primeira mudança de fase do CO₂.

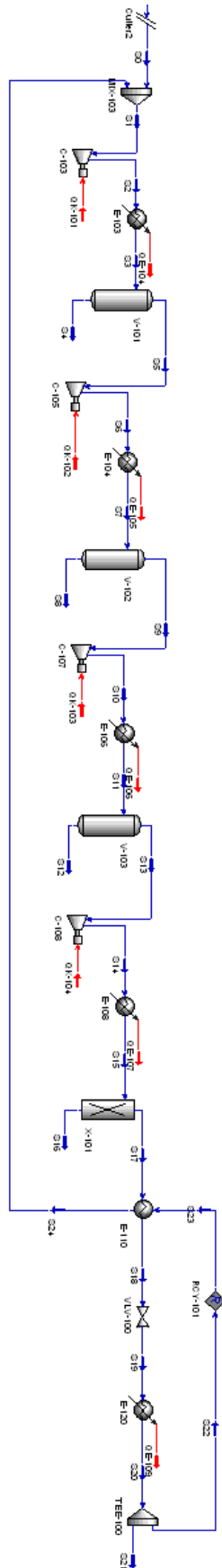


Figura 20: Fluxograma do processo sem liquefação

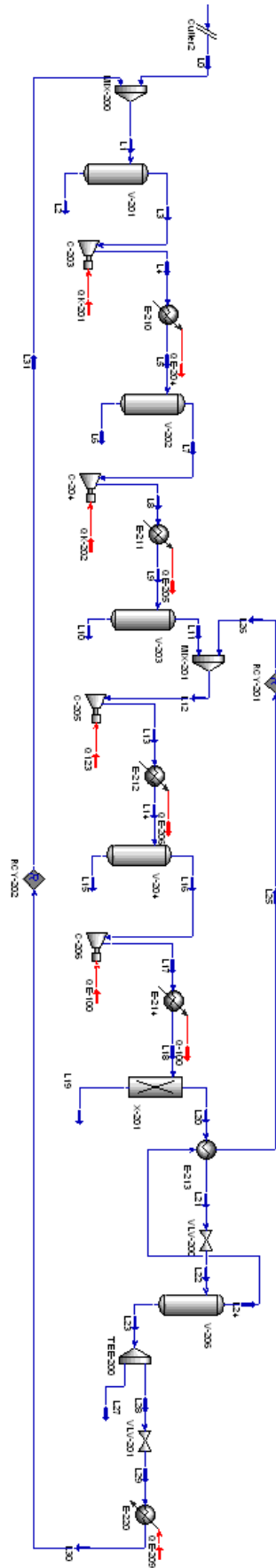


Figura 21: Fluxograma processo com liquefação

4.3 Dimensionamento

4.3.1 URCO₂ com UPGS sem liquefação

O dimensionamento dos principais equipamentos, assim como os parâmetros utilizados para dimensioná-los se encontram nas Tabelas 12 a 15 separados por tipo de equipamento.

Tabela 12: Dimensionamento dos vasos do processo sem liquefação

Vaso	Vazão L(kg/h)	Vazão V(kg/h)	Pressão de operação (bar)	Temperatura de operação (°C)	D (m)	H (m)
V-101	467,5	113650,1	11,4	35,0	1,1	4,3
V-102	148,4	113501,7	39,5	35,0	0,8	3,0
V-103	126,1	113390,4	79,8	35,0	0,8	3,4
V-104	22256,2	91166,5	1,0	-87,4	1,5	5,8

O vaso V-103 é uma representação simplificada da coluna de desidratação com cloreto de cálcio, simulada como um vaso separador líquido-gás onde a vazão de entrada é a mesma da simulação do X-101. O vaso V-104 é uma representação simplificada da câmara de neve. A vazão de líquido representa o gelo seco formado.

Tabela 13: Dimensionamento dos trocadores de calor do processo sem liquefação

Trocador de Calor	Q (kW)	U (kW/m ² C)	UA (kW/°C)	Área (m ²)
E-101	26718,8	1,7	811,8	477,5
E-102	29098,5	1,7	1486,4	874,4
E-103	3184,3	0,3	258,2	860,7
E-104; E-105	2026,8	0,3	164,4	547,9
E-106; E-107	2204,1	0,3	178,7	595,8
E-108; E-109	2670,9	0,3	216,6	722,0
E-110	2082,4	0,1	45,3	453,3
E-111; E-112	25000,0	1,5	649,4	432,9
E113; E-114	8766,0	1,5	584,8	389,9
E-115; E-116; E-117	2603,1	0,3	211,1	703,6

Os trocadores de calor que possuem mais de um nome são os que inicialmente ficaram com a área de troca térmica muito grande (>1000 m²) e tiveram que ser divididos em

trocadores idênticos em paralelo. Os trocadores E-111; E-112 e E-113; E-114 representam o refulvedor e o condensador de cada uma das torres regeneradoras, respectivamente.

Tabela 14: Dimensionamento dos compressores do processo sem liquefação

Compressor	Potência (kW)	P in (bar)	P out (bar)	RC	Carga (m ³ /h)	Modelo
C-101; C-102	2440	1.0	2.0	2.0	149669.6	Centrífugo
C-103; C-104	1520	1.0	3.5	3.5	64340.9	Centrífugo
C-105; C-106	1570	3.3	11.6	3.5	19980.5	Centrífugo
C-107	2970	11.4	39.7	3.5	5510.4	Centrífugo
C-108	2600	39.5	80.0	2.0	1305.9	Centrífugo

Os compressores que possuem mais de um nome na tabela são os que inicialmente ficaram com a potência muito grande (>3000 kW) e tiveram que ser divididos em dois compressores idênticos em paralelo.

Tabela 15: Dimensionamento das colunas

Coluna	Tipo de coluna	# pratos teóricos	L1 (kg/h)	Ln (kg/h)	V1 (kg/h)	Vn (kg/h)	H (m)	D (m)
T-101	Absorvedora	20,0	698387,5	716755,1	144878,9	163650,6	12,9	1,9
T-102	Regeneradora	10,0	10401,1	385685,6	23912,5	40819,4	6,5	3,3
T-103	Regeneradora	10,0	10401,1	385685,6	23912,5	40819,4	6,5	3,3

A torre regeneradora teve que ser dividida em duas torres idênticas para que não ficasse com o diâmetro maior do que 4 metros, que é heurísticamente o maior diâmetro aceitável [COUPER *et al*, 2010].

4.3.2 URCO₂ com UPGS com liquefação

O dimensionamento dos principais equipamentos, assim como os parâmetros utilizados para dimensioná-los se encontram nas Tabelas 16 a 19 separados por tipo de equipamento.

O vaso V-203 é uma representação simplificada da coluna de desidratação com cloreto de cálcio, simulada como um vaso separador líquido-gás onde a vazão de entrada é a mesma da simulação do X-201. O vaso V-204 é uma representação simplificada da câmara de

neve. A vazão de líquido representa o gelo seco formado.(modificar o texto pra não ficar idêntico ao anterior)

Tabela 16: Dimensionamento dos vasos do processo com liquefação

Vaso	Vazão L (kg/h)	Vazão V (kg/h)	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Diâmetro (m)	Altura (m)
V-201	554.4	53564.8	1.0	4.2	2.0	8.0
V-202	53.0	53511.8	11.4	35.0	1.1	4.5
V-203	138.3	132100.0	80.0	35.0	0.9	3.6
V-204	53373.4	78752.3	20.0	-18.8	1.4	5.6
V-205	22246.2	31127.2	1.0	-78.2	0.9	4.5

Tabela 17: Dimensionamento dos trocadores de calor do processo com liquefação

Trocador	Q (kW)	U (kW/m ² °C)	UA (kW/°C)	Área (m ²)
E-201; E-202; E-203	2603.1	0.3	211.1	703.6
E-204	96187649.6	1.7	811.8	477.5
E-205	29098.5	1.7	1486.4	874.4
E-206; E-207	25000.0	1.5	649.4	432.9
E-208; E-209	8766.0	1.5	584.8	389.9
E-210	1122.5	0.3	91.0	303.4
E-211	1784.3	0.3	144.7	482.3
E-212	3046.3	0.3	247.0	823.4
E-213	3516440.1	0.1	37.3	373.3
E-214; E-215; E-216	2565.8	0.3	208.1	693.6

Os trocadores de calor que possuem mais de um nome são os que inicialmente ficaram com a área de troca térmica muito grande (>1000 m²) e tiveram que ser divididos em trocadores idênticos em paralelo. Os trocadores E-206; E-207 e E-208; E-209 representam o refeedor e o condensador de cada uma das torres regeneradoras, respectivamente. Observe-se que os trocadores E-210 a E-213, que são os trocadores intercompressão do caso com liquefação, não precisaram ser divididos em mais de um como aconteceu no caso sem liquefação devido à grande vazão causada pelo reciclo para o início do processo.

Os compressores que possuem mais de um nome são os que inicialmente ficaram com a potência muito grande (>3000 kW) e tiveram que ser divididos em dois compressores idênticos em paralelo.

As torres Absorvedora e Regeneradora do caso com liquefação foram idênticas às do caso sem liquefação, pois o foco deste estudo foi a comparação entre diferentes processos de

produção de gelo seco. Assim, para que a comparação fosse conclusiva, ambos os processos deveriam ter a mesma carga fornecida pela UR CO_2 .

Tabela 18: Dimensionamento dos compressores do processo com liquefação

Compressor	Potência (kW)	P in (bar)	P out (bar)	RC	Carga (m ³ /h)	Modelo
C-201; C-202	2437.1	1.0	2.2	2.2	74836.5	Centrífugo
C-203	1491.9	1.0	3.5	3.5	28009.1	Centrífugo
C-204	1635.1	3.3	11.6	3.5	9338.0	Centrífugo
C-205	2759.1	11.4	30.0	2.6	6087.0	Centrífugo
C-206	2657.2	29.8	80.2	2.7	2173.0	Centrífugo

Tabela 19: Dimensionamento das colunas

Coluna	Tipo de coluna	# pratos teóricos	L1 (kg/h)	Ln (kg/h)	V1 (kg/h)	Vn (kg/h)	H (m)	D (m)
T-101	Absorvedora	20,0	698387,5	716755,1	144878,9	163650,6	12,9	1,9
T-102	Regeneradora	10,0	10401,1	385685,6	23912,5	40819,4	6,5	3,3
T-103	Regeneradora	10,0	10401,1	385685,6	23912,5	40819,4	6,5	3,3

4.4 Análise Econômica

4.4.1 CAPEX

As premissas econômicas adotadas na análise econômica se encontram resumidas na Tabela 20 e os resultados dos custos de cada tipo de equipamento e o custo total (CAPEX) da planta encontram-se na Tabela 21, para ambos os processos analisados.

O custo total com equipamentos para a planta com liquefação foi menor do que para a planta sem liquefação. Esse resultado já era esperado devido ao fato da configuração do primeiro caso permitir que a maior parte do reciclo volte para uma etapa intermediária do processo, fazendo com que as dimensões da maioria dos equipamentos sejam menores.

Os compressores foram os equipamentos mais influentes nos custos de ambas as plantas, constituindo cerca de 60% do valor total. No cálculo de custo de cada compressor, foi incluído um sobressalente, já que estes são os equipamentos mais importantes na operação dessas unidades.

Tabela 20: Premissas econômicas adotadas no estudo

Variável Econômica	Valor adotado	Referência
CEPCI (Chemical Engineering Plant Cost Index)	585,7	CHEMICAL ENGINEERING, 2013
Custo de mão de obra	US\$ 45.300/ano	Barbosa, 2010
Preço do gás ácido	US\$ 0/t	-
Preço da água de resfriamento	US\$ 0,0148/t	Turton <i>et al</i> , 2009
Tempo de vida do projeto	20 anos	Turton <i>et al</i> , 2009
Parcelamento do investimento (CAPEX)	Ano 1: 60%	Turton <i>et al</i> , 2009
	Ano 2: 40%	
Taxa de risco	0,1	Barbosa, 2010
Taxa de tributação	0,45	Turton <i>et al</i> , 2009

Tabela 21: Custo de cada tipo de equipamento e CAPEX

Equipamentos	Sem Liquefação (US\$)	Com Liquefação (US\$)
Compressores	30.060.000	23.780.000
Acionadores do compressor	9.682.000	8.526.000
Trocadores de calor	5.222.000	4.531.000
Vasos	274,1	823,9
Colunas	1.268.000	1.266.000
CAPEX	77.500.000	64.800.000

4.4.2 OPEX

No cálculo do OPEX os inventários de amina e de cloreto de cálcio não foram calculados, assumindo-se como uma simplificação que não há perdas nem, portanto, reposição. No custo de matéria prima está incluída apenas a água usada para reposição de perdas. O gás ácido não tem custo já que é um rejeito industrial e que seria descartado caso não aproveitado. No custo de rejeitos, estão contempladas a água retirada do topo da coluna Regeneradora, da corrente de CO₂ nos vasos de knock-out e na coluna de desidratação.

A Tabela 22 mostra os resultados do OPEX de cada unidade, deixando clara a principal diferença nos custos operacionais com utilidades dos processos sem e com liquefação, fazendo com que aquele seja 13,5% maior que este. Os outros custos operacionais são muito próximos nos dois casos, não contribuindo para esta diferença.

Tabela 22: Custos de manutenção e OPEX

Custo	Sem Liquefação (US\$/ano)	Com Liquefação (US\$/ano)
Mão de obra	135.900	135.900
Matéria prima	23.478	23.481
Utilidades	30.500.000	28.600.000
Rejeito	1.437.755	1.437.755
OPEX (US\$/ano)	57.580.071	50.745.918

4.4.3 Fluxo de Caixa

Na análise de sensibilidade, os preços praticados foram 0,30, 0,36, 0,40 e 0,50 dólar/kg de gelo seco. Observa-se nas Figuras 22 e 23 que se o gelo seco fosse vendido a 0,30 dólar/kg nenhum dos processos propostos seriam viáveis e a 0,50 dólar/kg ambos seriam viáveis.

O menor preço que viabilizou pelo menos um dos processos foi 0,36 dólar/kg. Este valor foi usado como base para a simulação Monte Carlo visando encontrar o VPL mais provável caso o preço do gelo seco, juntamente com outras incertezas, sofresse variações positivas ou negativas. Dentro dos valores analisados, o processo sem liquefação passa a ser economicamente viável para o preço do gelo seco de 0,40 dólar/kg, no qual após 20 anos de operação seu VPL é de 10,5 milhões de dólares.

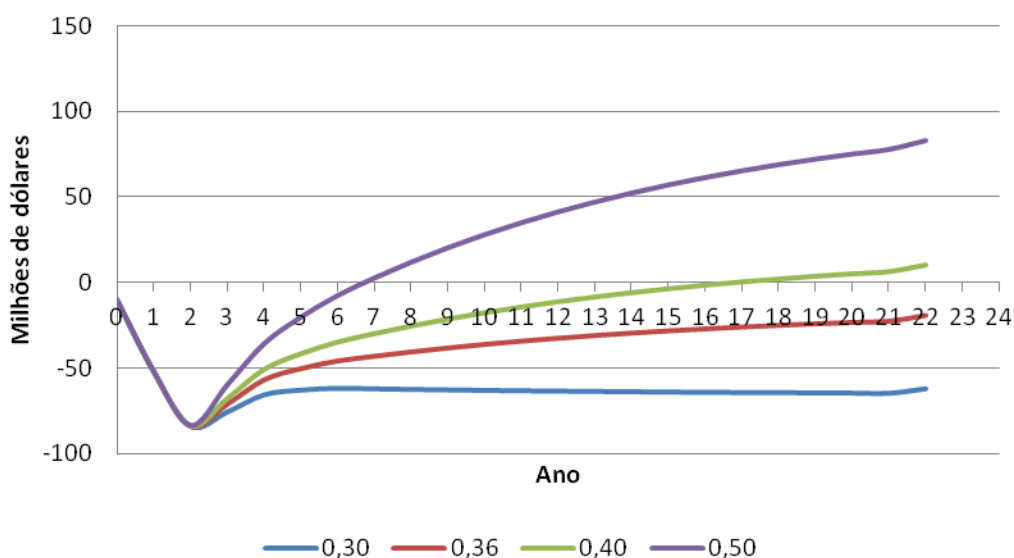


Figura 22: Gráfico da análise de sensibilidade ao preço para o caso sem liquefação

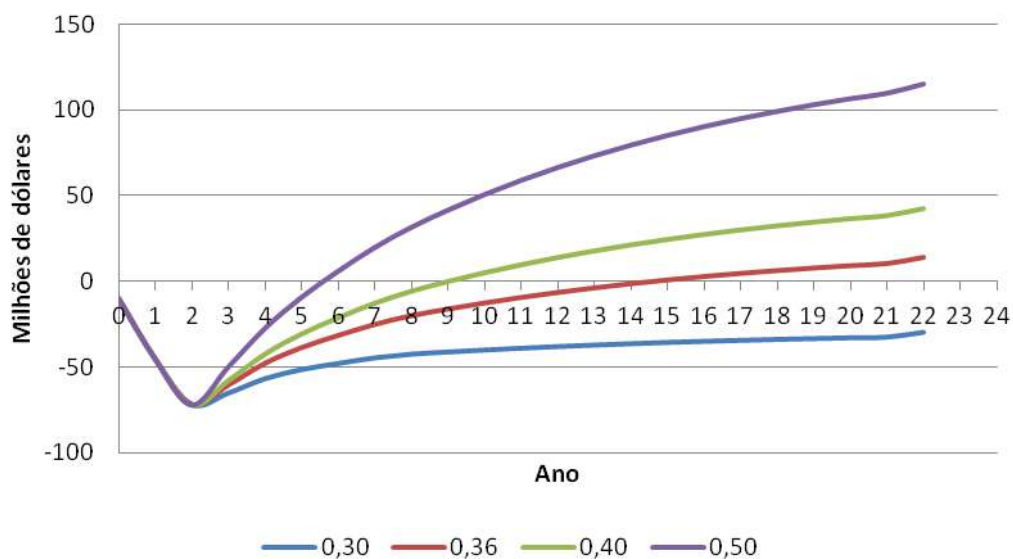


Figura 23: Gráfico da análise de sensibilidade ao preço para o caso com liquefação

Para o processo com liquefação a viabilidade econômica é alcançada a partir de 0,36 dólar/kg de gelo seco e após 20 anos de operação seu VPL é de 13,7 milhões de dólares. Para o preço de 0,40 dólar/kg o VPL é de 42,7 milhões de dólares, um valor 4 vezes maior que o outro processo.

A Figura 24 mostra a comparação do fluxo de caixa acumulado calculado no caso base (0,36 dólar/kg de gelo seco) para ambos os processos. Neste gráfico fica clara a diferença entre os custos de investimento e de operação das rotas propostas, onde o caso com liquefação apresenta menores valores tanto para um quanto para outro.

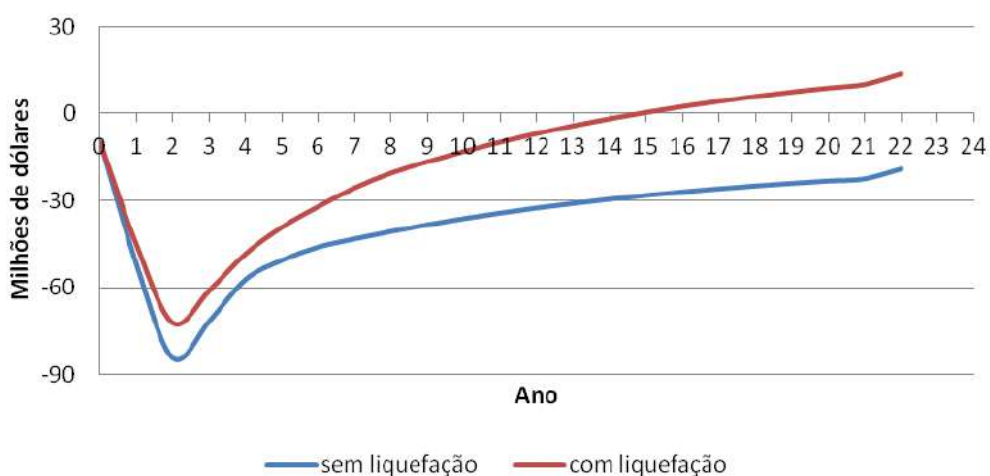


Figura 24: Gráfico que compara os fluxos de caixa acumulados dos processos com liquefação e sem liquefação

Na Figura 25 estão apresentados os resultados da simulação Monte Carlo para a incerteza dos parâmetros que se encontram na Tabela 23. A incerteza de interesse, preço do produto, variou de 0,18 a 0,72 dólar/ kg de gelo seco.

Tabela 23: Parâmetros de incerteza empregados na análise

Parâmetros de incerteza	Limite inferior	Limite superior
Investimento em capital fixo	-20%	30%
Preço do produto	-50%	100%
Capital de giro	-50%	10%
Imposto de renda	-20%	20%
Taxa de juros	-10%	20%
Preço da matéria prima	-10%	15%
Valor residual	-80%	20%

Para o processo sem liquefação o menor e maior VPLs possíveis são -126 e 285 milhões de dólares, respectivamente. Para o outro caso esses valores são -105 e 343 milhões de dólares, respectivamente. Entretanto a probabilidade de se atingir esses valores é próxima de zero. Os VPLs mais prováveis de serem atingidos são 38 e 74 milhões de dólares para os casos sem e com liquefação, respectivamente. Nota-se que a curva de distribuição de probabilidade do processo com liquefação é deslocada para a direita. Isso quer dizer que é sempre mais provável que o VPL seja maior para o processo com liquefação. Também vale ressaltar que a probabilidade de não se obter lucro é elevada em ambos os casos.

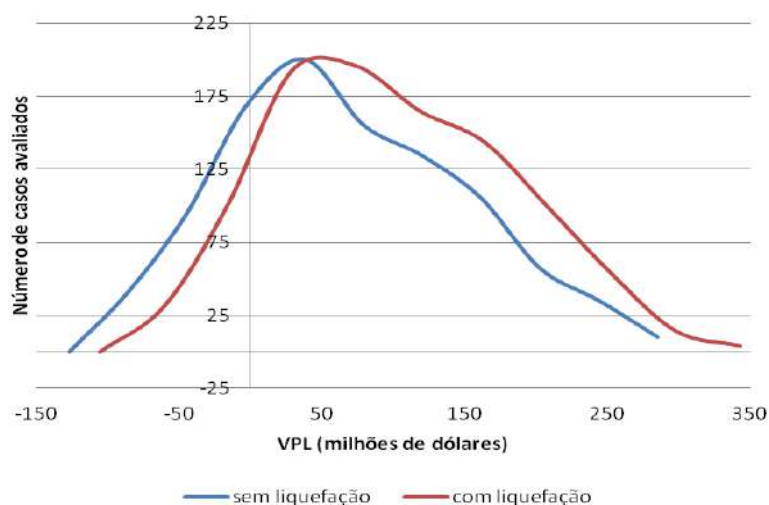


Figura 25: Gráfico comparativo de VPL na simulação Monte Carlo.

5. Conclusões e Sugestões

Visando contribuir para a atenuação da emissão de GEE resultantes de processos industriais, o presente trabalho estudou e comparou duas rotas tecnológicas para agregar valor ao CO₂ que seria liberado na atmosfera devido a um processo de queima industrial. Isto foi feito em duas etapas. Na primeira o CO₂ é absorvido por uma solução de DEA, que é regenerada, liberando-o no estado gasoso. Na segunda etapa este é processado através de um ciclo aberto de compressão, produzindo gelo seco.

O simulador ASPEN HYSYS foi utilizado para obter os parâmetros necessários ao dimensionamento dos principais equipamentos e à análise da viabilidade econômica das rotas propostas. Os casos analisados se diferenciam por uma etapa extra de liquefação do CO₂. Com a finalidade de se avaliar a relevância desta na produção de gelo seco, compararam-se as duas rotas (com e sem a etapa de liquefação) em termos do Valor Presente Líquido (VPL) das plantas. Esse valor resulta das simplificações geradas pelas premissas adotadas, fazendo com que a análise não seja tão fiel à realidade, porém seja boa o suficiente para fins comparativos.

Através das simulações da URCO₂ conclui-se que a DEA se mostrou uma boa escolha de amina, sendo capaz de recuperar cerca de 90% do CO₂ da corrente gás de queima mantendo o *loading* de amina rica abaixo de 0,3 e o *loading* da amina pobre abaixo de 0,04. Os resultados das simulações das UPGSs mostraram que o ciclo aberto de compressão de 4 estágios com uma razão de compressão de no máximo 3,1 bar/bar foi capaz de liquefazer o CO₂ a altas temperaturas no trocador de integração, como se desejava, através do reciclo da fração vaporizada de CO₂ após a expansão. O ASPEN HYSYS se mostrou adequado às necessidades de simulação do trabalho para a URCO₂, mas para a simulação da UPGS ele não foi capaz de obter o resultado final por não simular compostos sólidos como o gelo seco, sendo necessário o balanço de massa da última etapa do processo calculado manualmente.

Com a análise econômica (onde se considerou como parâmetros de comparação dos processos os valores de CAPEX, OPEX e fluxo caixa) e a simulação Monte Carlo conclui-se que o caso com liquefação apresenta menores custos de instalação e manutenção. Quando se considera os preços do produto onde ambos os casos são viáveis, o retorno do investimento sempre ocorre em menos tempo para o processo com liquefação, cujo produto pode ser vendido no mercado a um preço mais competitivo que no processo sem liquefação. Portanto o processo que tem o maior VPL é o que possui a etapa extra de liquefação.

Como recomendações futuras, sugerem-se:

- Testar a planta usando outros solventes e combinações de aminas;
- Realizar um estudo de mercado do gelo seco;
- Simular a unidade de produção de gelo seco utilizando ciclos combinados de compressão com diferentes fluidos refrigerantes;
- Fazer um levantamento de custo mais completo e aprofundado;
- Otimizar a planta com liquefação de modo a corrigir as condições de operação;
- Avaliar diferentes correntes de gás de queima com compostos mais complexos.

6. Referências Bibliográficas

- ALABDULKAREM, A., Hwang, Y., Radermacher, R. Development of CO₂ Liquefaction Cycles for CO₂ Sequestration. Department of Mechanical Engineering, University of Maryland. EUA. 2011;
- ALLEN, Jr. R.G., Dry Ice Pelletizer and Method for Production. U. S. Patent. 1998;
- AROONWILAS, A., Veawab, A., Characterization and Comparison of the CO₂ Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column. University of Regina, Canadá. 2004;
- ASPELUND, A., Molnvik, M. J., Koeijer, G. D. E., Ship transporte of CO₂ technical solutions and analysis of costs, energy utilization, exergy efficiency and CO₂ emissions. Chemical Engineering Research and Design 84, 2006;
- ASPEN Technology Inc. Aspen HYSYS Simulation Basis. 2006;
- BAILEY, C. A. Advanced cryogenics. 3. ed. New York: Plenum Publishing Co., 1971.
- BALL, D. W., Fisicoquímica. 1st Ed, International Thomson Editores, 2004;
- BARBOSA, L. C., Captura de CO₂ e H₂S com Soluções Aquosas de Alcanolaminas via Destilação Reativa. Tese de Doutorado. Escola de Química, UFRJ. 2010;
- BECK, J. E., Diethanolamine an Energy Conserver, Gas Conditioning Conference, Norman Oklahoma, 1975;
- BRANAN, C., Rules of Thumb for Chemical Engineers: A Manual of Quick, Accurate Solutions to Everyday Process Engineering Problems. 3rd Ed. Gulf Professional Publishing, 2002;
- BUTWELL, K. F., Perry, C. R., Performance of Gas Purification Systems Utilizing DEA Solutions, Gas Conditioning Conference, 1975;
- CALLEN, H. B., Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. John Wiley & Sons, Inc. Rev. Ed.1985;
- CAMPBELL, J. M., Gas Conditioning and Processing: The Basic Principles. 8th ed. Norman: John M Campbell & Company, 2004;
- CHEMENGINEERING. Disponível em:
<http://chemengineering.wikispaces.com/Joule%E2%80%9393%C2%ADThomson+effect>
. Acessado em 28/10/12;
- CHEMICAL ENGINEERING. Economic Indicators, 2012. Disponível em:

<http://accessintelligence.imirus.com/Mpowered/book/vchei1/i10/p82>. Acessado em: 09/02/2013;

CHEMICALOGIC. Disponível em: http://www.chemicallogic.com/Documents/co2_phase_diagram.pdf. Acessado em: 03/07/2012;

COELHO, A. M., Moraes, E. B., Maciel, M. R. W., Modelagem e Simulação dos Processos de Adoçamento e Desidratação de Gás Natural. 4o PDPETRO, Unicamp. 2007;

COUPER, J. R., Penney, W. R., Fair, J. R., Walas, S. M., Chemical Process Equipment: Selection and Design. Revised 2nd Ed. Butterworth-Heinemann, 2010;

DRY ICE. Disponível em: <http://www.dryice.gr/>. Acessado em 23/06/2012;

DUARTE, L. C. B., A Política Ambiental Internacional: Uma Introdução. IRI-PUC Rio de Janeiro. 2004;

DUPART, M. S., Bacon T. R., Edwards D. J., Understanding Corrosion in Alkanolamine Gas Treating Plants. Hydrocarbon Processing. 1993;

EBENEZER, S. A., Removal of Carbon Dioxide from Natural Gas for LNG Production. Semester Project Work. Institute of Petroleum Technology, Norwegian University of Science and Technology. 2005;

ENGINEERING. Disponível em: <http://www.engineeringpage.com/technology/thermal/transfer.html>. Acessado em 12/01/2013;

FILHO, D. H. M., Introdução ao Processamento e Tratamento do Gás Natural. UNBSOL/ATP-U/OP Manaus. 2005;

FLORES, H. A. R., Absorção de Dióxido de Carbono em Soluções Aquosas de Aminas em uma Coluna de Parede Molhada com Promotor de Película. Tese de Mestrado. Escola Politécnica, USP. 2011;

H&C, Heat Transfer Solutions. Disponível em: <http://www.hcheattransfer.com/coefficients.html>. Acessado em 12/01/2013;

HENRIQUES, C. V., Carneiro, M. C. Projeto Conceitual de Planta de Aminas para Remoção Industrial de H₂S do Gás Natural. Projeto Final de Curso. Escola de Química, UFRJ. 2011;

HOENIG, S. A., Cleaning Surfaces with Dry Ice. Compressed Air, 1986;

JOULE, J. P., Thompson, W., On the Thermal Effects of Fluids in Motion (Part I). Philosophical Transactions of the Royal Society of London Vol. 143, 1853;

- KOHL, A. L., Riesenfeld, F. C. Gas purification. 4th Edition, Gulf Publishing Co. EUA. 1985;
- LEITE, A. B., Bertoli, S. L. Barros, A. A. C., Processo de Absorção de Gases na Minimização da Poluição Atmosférica;
- LEITE, M. M. Curso processamento de gás natural. PROMINP, Rio de Janeiro, 2010;
- LIDE, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics: Special Student Edition. 44 Ed, CRC Press, 1962;
- LIMA, J. L. A., Nogueira Neto, M. S., Sacomano, J. B., Fusco, J. P. A., Containers Criogênicos para Transporte de Cargas. 2nd. International Workshop Advances in Cleaner Production, 2009;
- LIU, Y. H., Matsusaka, S., Characteristics of Dry Ice Particles Produced by Expanding Liquid Carbon Dioxide and its Application for Surface Cleaning. Advanced Material Research 508, 38. April, 2012.
- LOVE, J. H., Carbon Dioxide Snow Horn for Dry Ice Production. U. S. Patent. 1983;
- MADEHOW. Disponível em: <http://www.madehow.com/Volume-7/Dry-Ice.html#b>. Acessado em 10/08/12;
- MENDIETA, L. F. F., Estudo da absorção de H₂S e CO₂ do gás combustível. Escola de Engenharia, UFRS. 2011;
- OI, L. E., Aspen HYSYS Simulation of CO₂ Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant. Telemark University College, Norway. SIMS2007 Conference. 2007;
- PALISADE. Disponível em: http://www.palisade.com/risk/monte_carlo_simulation.asp. Acessado em 20/02/2013;
- PERRY R. H., Green, D. W., Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6th Ed., McGraw-Hil, 1984;
- POBELL, F. Matter and methods at low temperature. 2. ed. Berlim: Verlag, 1996.
- POLASEK, J., Bullin, J. A. Selecting Amines for Sweetening Units. Bryan Research & Engineering, Inc. 2006;
- POSADA, A., Manousiouthakis, V. Hydrogen and Dry Ice Production through Phase Equilibrium Separation and Methane Reforming. Chemical Engineering Department, University of California, Los Angeles. 2005;
- REED, R. M., Gas Processing. United States Patent Office. 1943;

- SACHS, I., A Revolução Energética do Século XXI. Instituto de Estudos Avançados, USP. 2007;
- SANT'ANNA, A. A., Medeiros, J. L., Araújo, O. Q. F., Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma *Off-shore*. Escola de Química, UFRJ. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. 2005;
- SHEILAN, M. H., Spooner, B. H., Hoorn, E. V., Amine Treating and Sour Water Stripping. Amine Experts, 7th edition. 2010;
- SHEN, D. M., Estudo da viabilidade técnica de um ciclo de liquefação de gás natural de pequena escala. Departamento de Engenharia Mecânica, USP. 2006;
- TRINDADE, I. S., Proposição de Controle Metrológico na Medição de Líquidos Criogênicos. Tese de Mestrado. Centro Técnico Científico, PUC-Rio. 2003;
- TURTON, R., Bailie, R. C., Whiting, W. B., Shaeiwitz, J. A., Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall, 2009;
- UNDERWOOD, J., Dawson, G., Barney, C. Design of a CO₂ Absorption System in an Ammonia Plant. Rice University. 1997;
- XAVIER, M. E. R., Kerr A. S. A Análise do Efeito Estufa em Textos Paradidáticos e Periódicos Jornalísticos. Instituto de Física USP. São Paulo, SP. 326, 328. 2004;

7. Apêndice 1: Dimensionamento dos Equipamentos

Para fins comparativos entre as duas tecnologias desenvolvidas nesse trabalho foi realizada a análise econômica dos casos a partir dos dados obtidos nas simulações e posterior dimensionamento dos principais equipamentos dos processos. A análise econômica levou em conta apenas os equipamentos com maior peso oneroso ao processo, como os vasos, os trocadores de calor, os compressores e as colunas (destilação e absorção). Elementos de linha como válvulas e a tubulação das unidades foram desconsiderados devido a pouca influência na análise de custos frente aos outros equipamentos mencionados acima.

As equações de projeto empregadas para o dimensionamento dos principais equipamentos são apresentadas a seguir.

Vasos

O dimensionamento dos vasos pode ser feito com base na velocidade do gás ou no tempo de retenção de líquido. Ambos os procedimentos são descritos por [CAMPBELL, 2004] e são detalhados a seguir:

A Equação 65 é utilizada para calcular a velocidade máxima do gás:

$$v = K \sqrt{\frac{\rho_l - \rho_g}{\rho_g}} \quad (65)$$

sendo:

v = velocidade do gás, [m/s]

ρ_l = densidade do líquido, [kg/m³]

ρ_g = densidade do gás, [kg/m³]

K = constante empírica que depende do tipo de eliminador de névoa, [m/s].

O valor de K adotado neste trabalho é 0,25 m/s.

As propriedades das correntes de entrada e saída dos vasos são obtidas da simulação

Com a velocidade, calcula-se o diâmetro pela Equação 66

$$D = \sqrt{\frac{4q_g}{\pi v F_g}} \quad (66)$$

em que:

D = diâmetro do vaso, [m]

q_g = vazão de gás, [m³/s]

F_g = fator geométrico (para separador vertical $F_g = 1$)

Para o cálculo da altura do vaso, a literatura indica a razão típica H/D entre 2,5 e 5. Neste trabalho, adotou-se $H/D = 4$.

O tempo de retenção de líquido é uma forma indireta de determinar o volume de um separador. Uma boa separação requer um tempo suficiente para obter uma condição de equilíbrio entre a fase líquida e gasosa à temperatura e pressão de separação. O volume necessário para separação pode ser determinado a partir da seguinte equação:

$$V_L = \frac{q_L \cdot t}{1445} \quad (67)$$

sendo:

V_L = volume de líquido requerido, [m³]

q_L = capacidade de líquido, [m³/d]

t = tempo de retenção, [min]

A faixa de tempo de retenção típica para separação líquido-vapor de hidrocarbonetos é de 1 a 3 minutos. A partir do volume e da razão H/D é possível dimensionar o vaso. É importante ressaltar que o custo dos internos dos vasos não é levado em consideração neste estudo.

Segundo COUPER *et al.*, 2010, a pressão de projeto de vasos em função da pressão de operação é estabelecida segundo o seguinte critério, adotado neste trabalho:

1) Para pressão de operação de 0 bar a 15 bar, a pressão de projeto é igual ao somatório da pressão normal de operação, mais 1,7 bar (resultando na pressão máxima de operação), mais 1,7 bar (25 psi).

2) Para pressão de operação acima de 15 bar, a pressão de projeto é igual ao somatório da pressão normal de operação, mais 1,7 bar (resultando na pressão máxima de operação), mais 10% do total [COUPER *et al.*, 2010].

Trocadores de Calor

Para trocadores casco e tubos que utilizam utilidades quentes ou frias para operar, a área é calculada pelo método LMTD (Log Mean Temperature Difference) a partir das seguintes equações:

$$Q = m_q \cdot c_{pq} \cdot (T_{sq} - T_{s_q}) = m_f \cdot c_{pf} \cdot (T_{sf} - T_{s_f}) \quad (68)$$

$$Q = UA\Delta T_{lm} \quad (69)$$

sendo

$$\Delta T_{ln} = \frac{(T_{sq} - T_{sf}) - (T_{sq} - T_{sf})}{\ln \left(\frac{T_{sq} - T_{sf}}{T_{sq} - T_{sf}} \right)} \quad (70)$$

(Configuração contracorrente).

em que:

m = vazão mássica do fluido quente ou do fluido frio, [kg/h]

cp = capacidade calorífica do fluido quente ou do fluido frio, [kJ/kg °C]

T = temperatura de entrada ou saída do fluido quente ou do fluido frio, [°C]

U = coeficiente global de transferência de calor, [W/m².K]

A = área de troca térmica, [m²]

Os valores típicos para U são apresentados na Tabela 24.

Para os trocadores de integração energética, a área é calculada a partir da divisão do parâmetro UA obtido na simulação do ASPEN HYSYS pelo valor típico de U.

Tabela 24: Valores para o coeficiente global de troca térmica U (kW/m².K)

Fluido quente	Fluido frio	U (kW/m ² .K)
Água	Água	1,7
Gás	Água	0,3
Gás	Gás	0,1
Vapor	Água	1,5

Fonte: H&C, 2013; ENGINEERING, 2013

Compressores

A potência requerida para cada máquina é calculada utilizando o ASPEN HYSYS. O tipo de compressor é definido pela vazão aspirada e pela pressão de descarga, conforme a Tabela 25.

Colunas

As colunas utilizadas na absorção de CO₂ podem ser de pratos valvulados, recheios randômicos ou recheio estruturado. Neste trabalho, adotaram-se pratos valvulados para ambas as torres (absorvedora e regeneradora). Os detalhes do dimensionamento são apresentados a seguir:

$$H = \frac{n}{\varepsilon} \cdot h \cdot 1,15 \quad (71)$$

onde:

H = Altura total da torre

n = número de pratos teóricos

ε = eficiência global

h = espaçamento entre os pratos

Adotou-se um espaçamento entre os pratos de 0,45 m e eficiência de 0,8.

Tabela 25: Tipo de compressor

Tipo de Compressor	Vazão Aspirada [m ³ /min]	Pressão de Descarga [bar]	Razão de Compressão Máxima (Pdescarga/Psucção)
Alternativo	até 250	2500 ou mais	4 por cilindro
Palhetas	2 a 80	9	4 por carcaça
Parafusos	10 a 700	45	4 por carcaça
Centrífugos	50 a 2800	700	10 por carcaça de múltiplos estágios
Axiais	1500 a 25000	10	6 por carcaça de múltiplos estágios

Fonte: LEITE, 2010

O número de pratos foi escolhido previamente e as vazões de topo e de fundo e suas densidades foram obtidas pela simulação no ASPEN HYSYS. Assim, pôde-se encontrar o diâmetro da torre calculando-se o diâmetro de topo e o de fundo conforme mostrado na Equações 73 e 74, respectivamente, e adotando-se o maior.

$$Ks = (-0,171h^2 + 0,27h - 0,047) \sqrt{-1 + \frac{\rho_L}{\rho_V}} \quad (72)$$

$$D = \sqrt{\frac{4V}{3600\pi\rho_V Ks_V}} \quad (73)$$

ou

$$D = \sqrt{\frac{4L}{3600\pi\rho_L Ks_L}} \quad (74)$$

onde:

$Ks = [m/s]$

ρ_L = densidade do líquido (fundo da torre)

ρ_V = densidade do vapor (topo da torre)

V = vazão de vapor

L = vazão de líquido

8. Apêndice 2: Análise Econômica

A forma mais precisa de se obter o custo de um equipamento é através de consulta a fornecedores, o que permite um custo atual e mais real. A segunda melhor alternativa é utilizar o preço de um equipamento similar que tenha sido comprado anteriormente. Por fim, caso nenhuma dessas alternativas seja viável e no caso de uma estimativa preliminar do custo, podem-se utilizar custos base, presentes em gráficos ou equações na literatura, de acordo com o tipo de equipamento.

Nesse trabalho, o método utilizado foi o último, que é conhecido como Técnica de Guthrie, introduzida no final da década de 60 [TURTON *et al.*, 2009], reconhecida como a melhor para estimativa de CAPEX (Capital Expenditure). Ela calcula o custo em uma condição base de referência e emprega fatores para corrigir (adaptando o material de construção, a pressão, etc.) e encontrar o custo nas condições do problema em questão, ou seja, o custo instalado ou do módulo (CM).

Cálculo do CAPEX

O CAPEX corresponde ao custo associado à construção de uma nova planta ou a modificações em uma planta existente. A estimativa do custo capital de uma planta pode ser feita com base no fluxograma de processo (Process Flow Diagram, PFD). De acordo com TURTON *et al.*, 2009, esta estimativa inclui o dimensionamento dos principais equipamentos do processo (bombas, compressores e turbinas, colunas e vasos, fornos e trocadores de calor) e o custo total dos equipamentos é calculado para encontrar o custo capital estimado.

Neste trabalho, a estimativa do custo capital das plantas foi feita a partir do fluxograma de processo. Embora a acurácia esperada pela estimativa esteja entre +40% e -25%, este tipo de estudo preliminar é útil para a comparação entre tecnologias alternativas. É essencial considerar o efeito do tempo no custo do equipamento. Para atualizar o custo para o ano atual a equação 75 é utilizada:

$$C_2 = C_1 \frac{I_2}{I_1} \quad (75)$$

onde:

C_1 : custo do equipamento baseado em um tempo conhecido

C_2 : custo do equipamento baseado em um tempo desejado

I_1 : índice de custo em um tempo conhecido

I₂: índice de custo no tempo desejado

Existem vários índices utilizados na indústria química para ajustar o efeito da inflação, sendo os mais utilizados o Marshall and Swift Equipment Cost Index e o Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI). O valor publicado para o CEPCI referente ao ano de 2012 – 585,7 - foi empregado neste trabalho (CHEMICAL ENGINEERING, 2013). Na Figura 26, são apresentados os desempenhos de alguns desses índices econômicos ao longo do tempo.

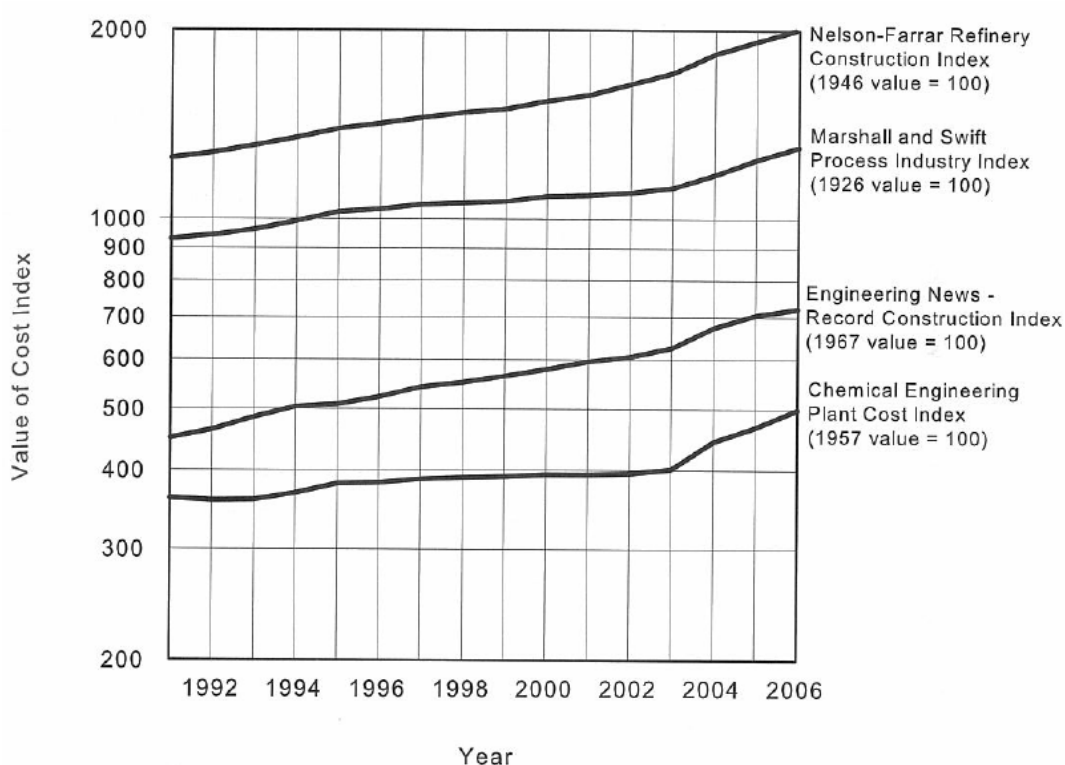


Figura 26: Desempenho de índices econômicos

Fonte: TURTON *et al*, 2009

O custo de uma planta de processo deve levar em consideração o custo dos equipamentos e várias outras despesas. O custo de um módulo de equipamento corresponde ao custo do equipamento em condições base, avaliado em um ano base, que é então corrigido para as condições operacionais reais e atualizado para o ano atual. Estas correções são feitas através da multiplicação do valor base por fatores que dependem do tipo de equipamento específico, pressão do sistema, e material de construção.

A Equação 76 é utilizada para calcular o custo do módulo de cada um dos seguintes equipamentos: compressores, drives, turbinas e torres recheadas. O custo do módulo considera a soma dos custos diretos e indiretos indicados na Tabela 26.

$$C_{BM} = C_P^0 F_{BM} \quad (76)$$

sendo:

C_{BM} : custo do módulo do equipamento (custos diretos e indiretos)

C_{P0} : custo do equipamento nas condições base (ou seja, equipamento fabricado de aço carbono operando a pressão próxima à pressão ambiente)

F_{BM} : fator de custo do módulo

O custo do equipamento nas condições base (C_{P0}) é dado pela equação 77

$$\log_{10} C_P^0 = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2 \quad (77)$$

onde A corresponde ao parâmetro de capacidade ou tamanho do equipamento. Os valores para K_1 , K_2 e K_3 são tabelados e apresentados por TURTON *et al.*, 2009. O fator de custo do módulo, F_{BM} , é um fator multiplicativo que contabiliza os itens da Tabela 26, além do material específico para construção e pressão operacional. Esse fator é tabelado e apresentado em TURTON *et al.*, 2009. O cálculo do custo do módulo para vasos, trocadores de calor e bombas é dado pela equação 78:

$$C_{BM} = C_P^0 (B_1 + B_2 F_M F_P) \quad (78)$$

sendo:

C_{BM} : custo do módulo do equipamento (custos diretos e indiretos)

C_{P0} : custo do equipamento nas condições base (equação 77)

B_1 e B_2 : constantes tabeladas em TURTON *et al.*, 2009

F_M : fator que considera diferentes materiais de construção (tabelado em TURTON *et al.*, 2009)

F_P : fator de pressão

O custo do equipamento aumenta com o aumento da pressão, e, portanto, o fator de pressão (F_P) leva em consideração a mudança da pressão operacional do equipamento. O fator de pressão dos vasos é dado pela equação 79, e para os demais equipamentos utiliza-se a equação 80.

$$F_{P,vaso} = \frac{\frac{(P+1)D}{2[850 - 0,6(P+1)]} + 0,00315}{0,0063} \quad (79)$$

para espessura maior que 0,0063 m e pressão maior que -0,5 barg

$$\log_{10} F_P = C_1 + C_2 \log_{10}(P) + C_3 [\log_{10}(P)]^2 \quad (80)$$

onde:

P: pressão, [barg]

D: diâmetro, [m]

C₁, C₂ e C₃: parâmetros tabelados em TURTON *et al*, 2009

Tabela 26: Fatores que afetam o custo capital

Fator associado com a instalação do equipamento	Descrição
1. Custos diretos do projeto	
a. Preço f.o.b. do equipamento (f.o.b.= free on board)	Custo do equipamento comprado no fabricante.
b. Materiais necessários para instalação	Incluem todas as tubulações, isolamento térmico, suporte estrutural, instrumentação, e pintura associada ao equipamento.
c. Mão de obra para instalar o equipamento	Mão de obra associada com a instalação do equipamento e materiais citados nos itens (a) e (b).
2. Custos indiretos do projeto	
a. Frete, seguro e impostos	Inclui todos os custos com transporte dos equipamentos e materiais para o local da planta e custos com seguro e impostos.
b. Overhead de construção	Inclui todos os benefícios adicionais, tais como: férias, licença médica, aposentadoria, seguro desemprego, salários e despesas gerais com pessoal de supervisão.
c. Custo com engenharia	Inclui salários e despesas gerais para engenharia e
3. Contingência e taxas	
a. Contingência	Fator para cobrir circunstâncias imprevistas, tais como: perda de tempo devido a greves, pequenas mudanças no design e aumento de preços não previstos.
b. Taxa da contratante	Esta taxa varia dependendo do tipo de planta e de uma variedade de outros fatores.
4. Instalações auxiliares	
a. Desenvolvimento local	Inclui a compra de terras, escavação do local, instalação de água, eletricidade e sistema de esgoto.
b. Prédios auxiliares	Inclui os escritórios de administração, salas de controle, armazéns e edifícios de serviços.
c. Utilidades e Off-sites	Envolve a estocagem de matéria-prima e de produto final, instalações para carga e descarga de produtos, todos os equipamentos necessários para fornecer as facilidades requeridas para o processo (por exemplo, água de refrigeração, geração de vapor, sistema de distribuição de combustíveis, entre outros).

O procedimento para o cálculo do custo dos equipamentos descrito acima foi programado por TURTON *et al* (2009) em uma planilha MS Excel, que permite ao usuário inserir dados interativamente e obter a estimativa de custo mais rápido que o tempo exigido

pelos cálculos manuais e com menor possibilidade de erro. A planilha CAPCOST (Capital Cost Estimation Software) calcula o custo do módulo para cada equipamento (C_{BM}) que pode ser ajustado para inflação ao inserir o valor atual do CEPCI. O custo dos módulos total (equação 78) é dado pela soma do C_{BM} de cada equipamento multiplicado por um fator de 1,18, que diz respeito a 15% de custos de contingência e 3% de custos com taxas (item 3 da Tabela 26). O custo de contingência varia de acordo com a confiabilidade dos dados de custo. Segundo TURTON *et al* (2009), os valores de 15% e 3% são apropriados para sistemas bem conhecidos.

$$C_{TM} = 1,18 \sum_{i=1}^n C_{BM,i} \quad (81)$$

onde n representa o número total de equipamentos.

TURTON *et al* (2009) sugerem que o CAPEX de uma planta inteiramente nova seja acrescido de 50 % do valor dos módulos nas condições base para levar em consideração os custos com desenvolvimento do local, edifícios auxiliares, off-sites e utilidades (item 4 da Tabela 26). Portanto, o CAPEX das plantas é calculado pela equação 82.

$$CAPEX = C_{TM} + 0,5 \sum_{i=1}^n C_{BM,i} \quad (82)$$

Premissas

Material de construção

Para a URCO₂ utilizou-se dois tipos de materiais para estimar os custos com equipamentos: aço carbono e aço inoxidável. A escolha foi baseada em recomendações de DUPART *et al.*, 1993 de acordo com a corrosividade do meio, como mostra a Tabela 27. Para as UPGSs adotou-se o aço carbono para os equipamentos cujas temperaturas de operação fossem maiores que -40 °C e aço inoxidável para os demais.

Torre de Desidratação

A operação de desidratação do CO₂ foi considerada como uma coluna utilizando cloreto de cálcio como agente de desidratação. Para a estimativa de custo apenas a coluna foi considerada como relevante já que o agente tem baixo custo e é regenerado no processo. A coluna foi dimensionada com a metodologia de dimensionamento de vasos.

Tabela 27: Dados de DUPART para escolha de materiais

Operação	Material de construção
Absorvedora Coluna Internos	Aço carbono Aço carbono
Trocador de integração amina rica/amina pobre Casco (pobre) Tubos (rica)	Aço carbono Aço inoxidável
Resfriador de amina pobre Casco Tubos	Aço carbono Aço carbono
Regeneradora Coluna Internos	Aço carbono Aço inoxidável
Refervedor Casco Tubos	Aço carbono Aço inoxidável
Condensador de refluxo Casco Tubos	Aço carbono Aço carbono

Fonte: DUPART *et al.*, 1993

O OPEX é dado pela equação 83 (TURTON *et al.*, 2009).

$$OPEX = F_1 * CAPEX + F_2 * C_{OL} + F_3 * (C_{RM} + C_{WT} + C_{UT}) \quad (83)$$

onde F_1 , F_2 e F_3 são fatores de custo. Neste trabalho o custo com matéria prima foi considerado nulo, já que o processo utiliza um efluente como matéria prima. Os demais custos da equação 83 são detalhados nos itens a seguir:

Custo de Mão de Obra

O C_{OL} é estimado de acordo com o número de equipamentos, que determina o número de operadores necessário. O salário base considerado é US\$ 45.300/ano [BARBOSA, 2010]. O número de operadores (N_{OP}) é dado pela equação 84, que considera três turnos por dia [TURTON *et al.*, 2009]:

$$N_{OP} = 4,5 * (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{eq})^{0,5} \quad (84)$$

sendo:

P: número de etapas de processamento que envolve a manipulação de sólidos particulados (como nenhum dos casos abordados neste trabalho envolve a manipulação de sólidos particulados, P=0)

N_{eq} : número total de equipamentos da planta (considerando apenas os seguintes equipamentos: compressores, trocadores de calor e torres).

Tabela 28: Itens das classes de custos

Fator	Faixa típica de multiplicação dos fatores
1. Custos diretos de produção	
a. Matérias-primas (C_{RM})	C_{RM}
b. Tratamento de efluentes (C_{WT})	C_{WT}
c. Utilidades (C_{UT})	C_{UT}
d. Mão de obra (C_{OL})	C_{OL}
e. Trabalho de supervisão e de escritório	$(0,1-0,25)*C_{OL}$
f. Manutenção e reparo	$(0,02-0,1)*CAPEX$
g. Suprimentos operacionais	$(0,002-0,02)*CAPEX$
h. Taxas de laboratório	$(0,1-0,2)*C_{OL}$
i. Patentes e royalties	$(0-0,06)*OPEX$
2. Custos fixos de produção	
a. Depreciação	$0,1*CAPEX$
b. Impostos locais e seguro	$(0,014-0,05)*CAPEX$
c. Despesas gerais da planta	$(0,5-0,7)*(Item\ 1.d + Item\ 1.e-Item\ 1.f)$
3. Gastos gerais	
a. Custos de administração	$0,15*(Item\ 1.d + Item\ 1.e-Item\ 1.f)$
b. Custos de distribuição e venda	$(0,02-0,2)*OPEX$
c. Pesquisa e desenvolvimento	$0,05*OPEX$

Fonte: TURTON *et al.*, 2009

Custos de Utilidades

Os custos considerados para as utilidades são:

Água de resfriamento: US\$ 0,0148/t [TURTON *et al.*, 2009];

Vapor de baixa: US\$ 13,28/GJ [TURTON *et al.*, 2009].

Disponibilidade

Considera-se que plantas dessa natureza operam continuamente, com duas semanas de parada para manutenção por ano. Isto equivale a 8424 horas/ano.

Avaliação de lucratividade

Uma avaliação realista da lucratividade exige, além de custos de capital e operacionais, informações sobre receitas, capital de giro, depreciação, impostos, taxas de desconto etc. TURTON *et al.*, 2009 indicam que, quando se comparam alternativas de investimento mutuamente exclusivas, a alternativa com maior valor presente líquido (VPL) deve ser escolhida. O VPL representa a diferença entre o valor presente das entradas líquidas de caixa descontadas ao custo capital da empresa e o valor das saídas de caixa realizadas no momento zero (investimento inicial).

A avaliação do VPL exige que o fluxo de caixa da planta seja calculado. A Tabela 29 fornece a definição das equações utilizadas para avaliar o fluxo de caixa e o lucro produzido de um projeto.

Tabela 29: Equações usadas para avaliar o fluxo de caixa e o lucro de um projeto

Termo	Descrição	Fórmula
Custos	OPEX + depreciação	= OPEX + d
Impostos	(Receita - Custos)*taxa	= (R - OPEX - d)*t
Lucro Líquido	Receita - custos - Impostos	= (R - OPEX - d)*(1 - t)
Fluxo de caixa	Lucro Líquido + depreciação	= (R - OPEX - d)*(1 - t) + d

Fonte: TURTON *et al.*, 2009

Os fluxos de caixa descontados são calculados para 20 anos de vida útil do projeto. O período de construção adotado é de 2 anos. O capital total de investimento fixo é representado pelo CAPEX, e considera-se que é distribuído durante o período de construção (60% no ano 1 e 40% no ano 2). O resultado do CAPEX leva em conta algumas simplificações que devem ter um impacto direto na lucratividade de cada projeto, mas como o objetivo é comparar alternativas, é pouco provável que o efeito desta simplificação tenha impacto sobre o resultado da comparação.

O cálculo da depreciação é baseado no sistema modificado de recuperação acelerada de custos (MACRS, Modified Accelerated Cost Recovery System), usando uma convenção de meio ano, e considerando um período de recuperação de 5 anos [TURTON *et al.*, 2009]. A taxa de risco e a taxa de tributação são 10% e 45%, respectivamente. A receita é calculada pela venda do gelo seco.