



Proposta de Tecnologia Alternativa ao Processo de Purificação de Ar Atmosférico em Plantas de Separação de Ar

Henrique Miranda Gonzaga

Pedro Henrique Rocha Valle

Projeto de Final de Curso

Orientador:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa

Julho de 2014

**PROPOSTA DE TECNOLOGIA ALTERNATIVA AO
PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE AR ATMOSFÉRICO
EM PLANTAS DE SEPARAÇÃO DE AR**

Henrique Miranda Gonzaga

Pedro Henrique Rocha Valle

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

Aprovado por:

Amaro Gomes Barreto Jr, DSc.

Samuel Rodrigues de Vasconcellos, Engenheiro.

Claudia Ferreira da Silva Lirio, DSc.

Orientado por:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.

Rio de Janeiro. RJ – Brasil
Julho de 2014

Gonzaga, Henrique Miranda.

Valle, Pedro Henrique Rocha.

Proposta de Tecnologia Alternativa ao Processo de Purificação de Ar Atmosférico em Plantas de Separação de Ar/Henrique Miranda Gonzaga, Pedro Henrique Rocha Valle, Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

VIII, 48 p.; il.

Projeto Final – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.

Orientador: Fernando Luiz Pellegrini Pessoa.

1. Hidrato. 2. Dióxido de Carbono. 3. Purificação de Ar. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ / EQ). 5. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa. I. Proposta de Tecnologia Alternativa ao Processo de Purificação de Ar Atmosférico em Plantas de Separação de Ar.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à UFRJ, aos docentes e funcionários da Escola de Química, familiares e amigos ao longo dessa trajetória. Agradecimento especial ao nosso orientador pelo suporte oferecido sempre que solicitado.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

PROPOSTA DE TECNOLOGIA ALTERNATIVA AO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DE AR ATMOSFÉRICO EM PLANTAS DE SEPARAÇÃO DE AR

Henrique Miranda Gonzaga
Pedro Henrique Rocha Valle

Julho, 2014

Orientador: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, DSc.

Atualmente, as plantas criogênicas de separação de ar empregam a tecnologia de adsorção por modulação de pressão e adsorção por modulação de temperatura para remoção seletiva de dióxido de carbono e umidade do ar atmosférico como parte do pré-tratamento necessário ao processo criogênico. Caso o processo de purificação do ar não seja eficaz, esses contaminantes se acumularão na parte fria do processo (*cold box*) se tornando um problema à segurança da planta devido ao risco de liberação de energia.

O objetivo deste projeto foi estudar a viabilidade técnica e econômica de utilizar a tecnologia de formação de hidratos de dióxido de carbono como uma alternativa ao processo convencional existente. Foram abordados o comportamento cinético e características de formação dos hidratos em sistemas simples e compostos com aditivos, encontrados na literatura. O fluxograma atual e um fluxograma proposto foram implementados no ambiente de simulação do software *SuperPro Designer v9.0*, e os resultados utilizados para comparar as duas tecnologias.

Verificou-se que o fluxograma proposto atenderia aos requerimentos mínimos exigidos pelo sistema de purificação atual indicando a viabilidade técnica do processo proposto com algumas ressalvas, incluindo a necessidade do desenvolvimento de promotores capazes de reduzir principalmente a pressão de equilíbrio dos hidratos de dióxido de carbono que impactam fortemente a viabilidade do processo em larga escala. As condições ainda extremas de pressão e temperatura aumentam significativamente os custos operacionais, mas que, ainda assim, ficaram próximos aos valores estimados para o processo existente, enquanto os custos de instalação apresentaram-se ainda mais competitivos.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução	1
1.1 Introdução ao Processo de Separação de Ar por Criogenia	1
1.2 Processo de Purificação de Ar	4
1.3 Cenário Atual do Processo de Purificação de Ar	5
1.3.1 Ciclo de Adsorção por Modulação de Temperatura	5
1.3.2 Ciclo de Adsorção por Modulação de Pressão	7
1.4 Objetivo	9
Capítulo II – Hidratos	10
2.1 Hidratos Gasosos	10
2.2 Hidratos de Dióxido de Carbono	11
2.3 Principais Aplicações de Hidratos de Dióxido de Carbono	13
2.3.1 Sequestro Marinho de Dióxido de Carbono	14
2.3.2 Processos de Separação Gás-Gás	14
Capítulo III – Cinética de Formação de Hidratos de Dióxido de Carbono	16
3.1 Nucleação, Crescimento e Decomposição	16
3.2 Obtenção e Análise de Dados Cinéticos	17
Capítulo IV – Descrição do Fluxograma Atual	22
4.1 Resultados da Simulação em <i>SuperPro</i> – Sistema Atual	23
4.2 Resultados Econômicos para o Processo Atual	28
Capítulo V – Descrição do Fluxograma Proposto	31
5.1 Resultados da Simulação em <i>SuperPro</i> – Sistema Proposto	32
5.2 Resultados Econômicos para o Processo Proposto	39
Capítulo VI – Conclusão	43
Referências Bibliográficas	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Diagrama de blocos com as principais etapas do processo de separação de ar criogênico.	1
Figura 1.2: Fluxograma do Processo de Separação de Ar Criogênico (Safe Practices Guide for Cryogenic Air Separation Plants, Doc 147-08, pág. 2).	4
Figura 1.3: Fluxograma do Sistema de Adsorção por Modulação de Temperatura e instrumentação básica.	7
Figura 1.4: Fluxograma do Sistema de Adsorção por Modulação de Pressão e instrumentação básica.	8
Figura 2.1: Reproduzida de Lirio (2012). Os tipos de cavidade presentes em cada tipo de estrutura de hidrato e as três diferentes estruturas formadas.	11
Figura 2.2: Reproduzido de Lirio (2012). Diagrama de Fases para o sistema CO ₂ e H ₂ O. Leia-se: H: hidrato, I: gelo, L: líquido, V: vapor.	13
Figura 3.1: Reproduzida de Lirio (2012): Exemplo de rota de pressão e temperatura durante a formação e decomposição de hidrato formado pelo sistema CO ₂ /H ₂ O em condição inicial igual a 293,2 K e 3,0 MPa.	18
Figura 3.2: Gráfico de $\ln [C_0 - C_s / C - C_s]$ versus tempo em água pura para diferentes pressões iniciais de hidratos simples de dióxido de carbono e água.	19
Figura 3.3: Gráfico de $\ln [C_0 - C_s / C - C_s]$ versus tempo em água pura para diferentes pressões iniciais de hidratos compostos de dióxido de carbono, THF e água.	20
Figura 4.1: Esboço do fluxograma do processo atual.	22
Figura 4.2: Caracterização da corrente de ar a ser purificada no processo atual.	24
Figura 4.3: Fluxograma do processo atual no ambiente de simulação <i>SuperPro Designer v9.0</i> .	25
Figura 4.4: Composições e dados termodinâmicos do ar purificado pelo processo atual.	27
Figura 5.1: Esboço do fluxograma do processo proposto.	31

Figura 5.2: Fluxograma do processo proposto no ambiente de simulação <i>SuperPro Designer v9.0</i> .	33
Figura 5.3: Caracterização da corrente de ar a ser purificada no processo atual.	35
Figura 5.4: Janela do ambiente de simulação para as condições operacionais do reator de hidrato.	37
Figura 5.5: Composição e propriedades termodinâmicas da corrente de ar purificada ao final do processo proposto.	39

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1: A constante aparente da taxa (k) para diferentes pressões iniciais e sistemas simples de hidrato de dióxido de carbono e água e sistemas compostos de hidrato de dióxido de carbono, tetrahidrofurano e água.	20
Tabela 4.1: Comparativo entre valores simulados e valores de referência de projeto da planta em estudo.	27
Tabela 4.2: Relatório de Avaliação Econômica para o processo atual.	30
Tabela 5.1: Relatório de Avaliação Econômica para o processo alternativo.	42

1 Introdução:

1.1 Introdução ao Processo de Separação de Ar por Criogenia

O processo de separação de ar atmosférico por destilação criogênica para obtenção de oxigênio, nitrogênio e argônio pode ser dividido nas seguintes principais etapas: pré-filtração, compressão, purificação, expansão adiabática em turbina, destilação criogênica, estocagem de produtos líquidos e compressão de produtos gasosos. A Figura 1.1 mostra um fluxograma simplificado do processo.

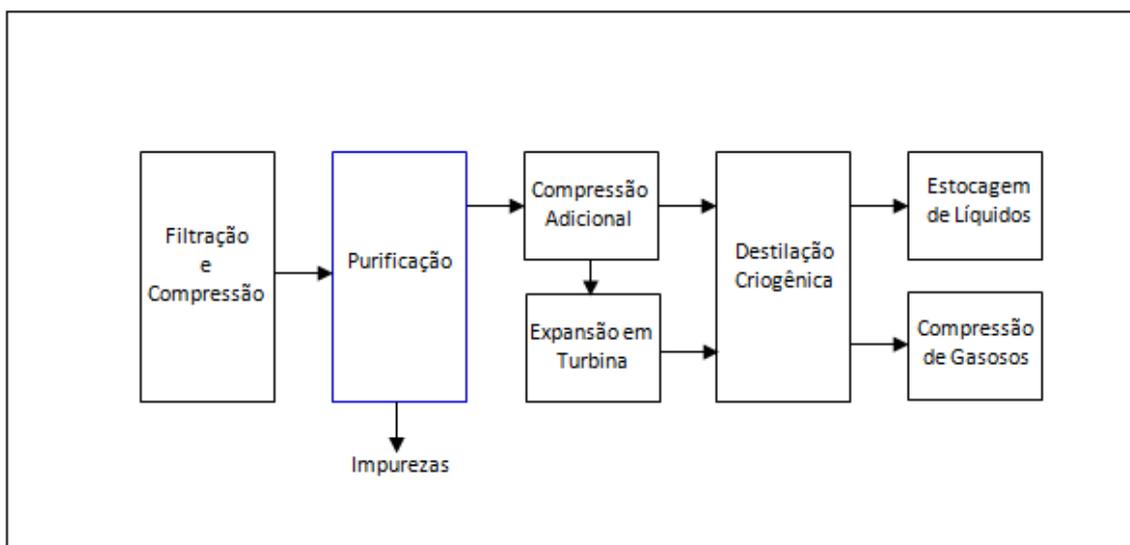


Figura 1.1: Diagrama de Blocos com as principais etapas do processo de separação de ar criogênico.

Existem diferentes tipos de plantas de separação de ar por criogenia, com diferentes tipos de tecnologia, porém as principais etapas descritas anteriormente participam do processo, podendo sofrer alguma ou outra variação entre os tipos de planta.

Inicialmente, o ar atmosférico (matéria-prima do processo) é succionado pelo compressor de ar principal da planta. Na entrada deste compressor, ocorre a etapa de pré-filtração, onde o ar é filtrado em um conjunto de filtros para remoção dos materiais particulados mais grosseiros presentes no ar.

Em seguida, o ar filtrado é comprimido no compressor de ar principal até pressões de 6 a 10 bar. O calor de compressão é removido em um trocador de calor do

tipo casco e tubo com água da torre de resfriamento. Em seguida segue para a etapa de purificação.

O objetivo da etapa de purificação é remover do ar os contaminantes presentes na atmosfera ambiente indesejáveis ao tratamento criogênico posterior, principalmente o dióxido de carbono e a umidade. A remoção desses contaminantes é fundamental para as etapas criogênicas do processo, em temperaturas abaixo de -180°C . Nessas temperaturas, os contaminantes se solidificam e se tornam um risco à segurança do processo. É por esse motivo que a indústria de separação de ar (principais produtores) emprega em suas políticas de segurança a necessidade de realizar em um período de tempo previamente definido um procedimento de manutenção preventiva denominado de degelo (*deriming*), no qual todos os equipamentos do processo (parte fria) são aquecidos à temperatura ambiente enquanto são simultaneamente secos com ar limpo e seco para remoção de qualquer acúmulo de umidade e dióxido de carbono (EIGA Doc 147/08).

Atualmente, a principal tecnologia difundida e utilizada na indústria criogênica de separação de ar, para remoção de dióxido de carbono e umidade, é a adsorção seletiva em material sólido adsorvente. Essa tecnologia se apresenta normalmente de duas formas distintas. Em uma delas, a força-motriz do mecanismo de adsorção e dessorção de contaminantes é a modulação de temperatura (*Temperature Swing Adsorption*), enquanto a outra é a modulação de pressão (*Pressure Swing Adsorption*) (Perry, 1999). Ambas empregam normalmente dois vasos verticais ou horizontais que operam de modo intermitente, preenchidos com o material adsorvente. Enquanto um dos vasos está em operação alinhado ao processo recebendo ar, o outro vaso é regenerado através de purga com uma corrente de nitrogênio seco em contracorrente. Os contaminantes são adsorvidos na superfície do material para depois serem eliminados para a atmosfera na fase de regeneração do leito (AIGA 057/10, 2009).

Após a etapa de purificação, o ar seco de alta pressão é admitido na caixa fria do processo (*cold box*) através de um trocador de calor primário. Nesse equipamento, o ar transfere calor para as correntes de produtos gasosos provenientes das colunas de destilação. Essas correntes (nitrogênio, nitrogênio impuro para regeneração dos vasos purificadores e oxigênio) são aquecidas enquanto o ar é resfriado até temperaturas próximas ao seu ponto de orvalho. Caso a etapa de purificação não tenha sido eficaz na remoção dos contaminantes, as moléculas de CO_2 e H_2O (umidade) se solidificarão neste trocador de calor primário causando entupimento nos passes de ar e

consequentemente perda de carga no trecho ou até mesmo obstrução total do trocador de calor em longo prazo (AIGA 035/13, 2006).

Após o trocador de calor primário, uma parte do ar é admitida na turbina de expansão. O ar frio de alta pressão se expande colidindo contra as paletas da turbina, reduzindo sua temperatura e gerando a refrigeração necessária para o processo de separação de ar. O ar da exaustão da turbina e o ar remanescente não expandido alimentam as colunas de destilação.

A etapa de destilação é realizada através de duas colunas de destilação integradas: uma coluna de média pressão esgotadora com refeedor parcial que opera à aproximadamente 6,0 bar e uma coluna retificadora com condensador total de baixa pressão que opera a aproximadamente 1,30 bar, conforme Figura 1.2.

A coluna de média pressão recebe o ar no fundo como carga e gera duas correntes de produto: o produto de topo, nitrogênio praticamente puro (~ 3 ppm de O₂ e aproximadamente 100 partes de argônio para cada parte de oxigênio) e o produto de fundo, ar líquido enriquecido (uma mistura com aproximadamente 40% em O₂). O nitrogênio do topo é condensado em um equipamento denominado de condensador principal, responsável pela integração energética entre as duas colunas. O nitrogênio é condensado através da transferência de calor com oxigênio líquido puro (~99.5%), produto de fundo da coluna de baixa pressão. Uma parte do nitrogênio condensado é enviada como refluxo para o topo da coluna de baixa pressão, e o ar líquido enriquecido é utilizado como fonte de refrigeração no sistema de argônio da planta (condensador de argônio) retornando posteriormente como alimentação da coluna de baixa pressão.

Na coluna de baixa pressão são separados o nitrogênio (no topo), o argônio em uma região intermediária da coluna, e o oxigênio no fundo.

Caso os contaminantes não tenham sido removidos de forma eficaz pelo processo de purificação, se concentrarão/acumularão no fundo da coluna de baixa pressão (condensador principal) que armazena o lastro de oxigênio líquido produto. O acúmulo desses contaminantes na presença de oxigênio líquido puro também apresenta um risco à segurança do processo, devido à possibilidade de liberação de energia através de alguns mecanismos já conhecidos pela indústria, tais como: vaporização até a secagem e vaporização em pontos mortos (IGC Doc. 144/08, 2008).

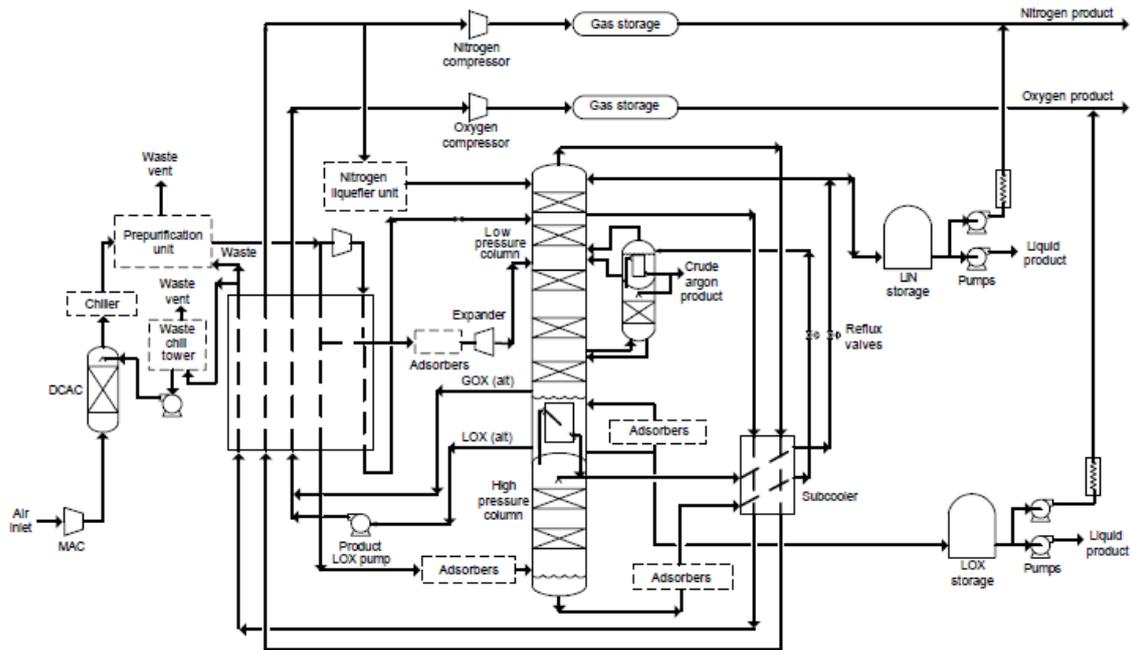


Figura 1.2: Fluxograma do Processo de Separação de Ar Criogênico (Safe Practices Guide for Cryogenic Air Separation Plants, Doc 147-08, pág. 2)

1.2 Processo de Purificação de Ar

Conforme Macconnell (2005) até a década de 1980, a tecnologia empregada nas plantas criogênicas de separação de ar para remoção de CO₂ e umidade utilizava trocadores de calor com passes reversíveis (REVEX – *Reversing Heat Exchanger*).

O ar úmido e com presença de contaminantes era admitido no *cold box* através de um trocador de calor. Nesse trocador de calor, o ar era resfriado pelos produtos gasosos provenientes das colunas de destilação (nitrogênio e oxigênio puros). No processo de resfriamento, os contaminantes se solidificavam nos passes de ar do trocador e dessa forma eram retidos antes do ar ser finalmente admitido nas colunas de destilação. Após a saturação do passe de ar, válvulas automáticas reversoras invertiam o fluxo de ar para o passe adjacente, enquanto o passe anteriormente em operação recebia em contracorrente nitrogênio seco, também proveniente do processo, que removia os contaminantes previamente solidificados, para a atmosfera.

Essa tecnologia tornou-se obsoleta ao longo do tempo principalmente devido aos problemas recorrentes de manutenção nas válvulas reversoras e vazamentos nos blocos do trocador de calor causados pelos frequentes e severos ciclos de temperatura.

1.3 Cenário Atual do Processo de Purificação de Ar

Atualmente, a principal tecnologia difundida e utilizada na indústria criogênica de separação de ar para a remoção de dióxido de carbono e umidade é a adsorção. Essa tecnologia se apresenta normalmente nas formas já mencionadas: adsorção por modulação de temperatura e adsorção por modulação de pressão.

A operação básica dessas tecnologias é composta de etapas semelhantes. Inicialmente, um leito de material adsorvente sólido é exposto ao fluxo de ar de alimentação ao *cold box* por um período suficiente para a adsorção do dióxido de carbono e umidade contidos no ar. Após esta etapa, o fluxo de ar é interrompido, e o leito é exposto a uma corrente de gás de purga em sentido contrário ao fluxo de ar, que remove o CO₂ e a H₂O adsorvidos no leito. Dessa forma, o leito é regenerado para em seguida retornar à operação.

1.3.1 Ciclo de Adsorção por Modulação de Temperatura

Neste processo, o calor necessário à dessorção do dióxido de carbono e umidade do adsorvente, na etapa de regeneração, é obtido através do aquecimento do gás de purga. Normalmente, a etapa de adsorção é realizada por um período prolongado e o calor de adsorção é liberado do leito pelo fluxo de ar. É necessário que o leito de adsorvente tenha uma capacidade substancial de adsorção.

O sistema pode ser empregado em praticamente qualquer pressão de operação da planta de separação de ar (pressão definida pela pressão de descarga do compressor de ar principal da planta).

Conforme citado anteriormente, a força-motriz do mecanismo de adsorção e dessorção de contaminantes é a variação de temperatura. Dessa forma, a temperatura do ar na entrada dos vasos está na faixa de 4°C a 10°C na etapa de adsorção, normalmente monitorada por um indicador de temperatura (TI). Para atingir essa temperatura, o sistema requer alguma outra forma de resfriamento do ar, além daquelas que utilizam a água da torre de resfriamento da unidade, que produz água fria a temperaturas próximas à temperatura de bulbo úmido local, tipicamente acima de 20°C. Este tipo de resfriamento adicional é obtido através de fluido refrigerante (p.ex.: freon, amônia) em um ciclo de refrigeração. Torna-se necessário, portanto, a utilização de um chiller, apropriadamente dimensionado para garantir a temperatura adequada de entrada do ar

nos vasos adsorvedores. A necessidade desse resfriamento adicional deve-se ao fato de que o ar na entrada do vaso está saturado com água, e quanto maior sua temperatura, maior será a quantidade de água arrastada pelo ar, não removida pelo separador de umidade à jusante do chiller. Consequentemente, o material adsorvente retém menos contaminantes (H_2O e CO_2) por massa de material e, além disso, a energia requerida para a regeneração será maior.

Em contrapartida, o sistema requer uma fonte de energia (tipicamente um aquecedor elétrico ou a vapor, se disponível) para aquecer o gás de purga até temperaturas entre $175^{\circ}C$ e $315^{\circ}C$. Quanto maior a temperatura de regeneração, maior é a quantidade de contaminantes removida durante a regeneração, aumentando, portanto a capacidade de adsorção do material adsorvente. Se na composição desse material adsorvente houver alumina, a temperatura de regeneração deve ser de no máximo $230^{\circ}C$, para evitar a degradação térmica deste material.

O gás utilizado para regeneração dos vasos é proveniente do *cold box* da planta, retirado da coluna de baixa pressão, alguns estágios abaixo do topo da coluna de onde é retirado o nitrogênio gás e/ou líquido. Portanto, o gás de regeneração (purga) é nitrogênio seco praticamente puro. A vazão requerida para o gás de purga está entre 5% e 30% da vazão total de ar ao *cold box* e é controlada por um controlador de vazão (FIC). Essa vazão de regeneração passa em sentido oposto ao fluxo normal de ar. O gás de purga entrega ao vaso o calor requerido para a regeneração, o que causa a dessorção dos contaminantes (etapa de aquecimento), e após, com o aquecedor desligado, resfria o leito no fim da etapa de regeneração (etapa de resfriamento) necessária para resfriar o vaso antes de entrar em operação para evitar que uma onda de calor seja empurrada para dentro do *cold box*.

O ciclo de operação do sistema (período entre duas etapas de adsorção consecutivas) está entre 5 e 14 horas. Além disso, as etapas de repressurização e despressurização podem ser realizadas ao longo de um período de tempo maior, o que diminui as instabilidades geradas no processo à jusante (variação do volume de ar adicionado às colunas de destilação, causando oscilação na composição de cada estágio e pureza de produtos) bem como as perdas de ar, eliminado para atmosfera na etapa de despressurização.

Tipicamente o material adsorvente utilizado nos vasos é o molecular sieve, ou molecular sieve composto com alumina. A alumina fundamentalmente adsorve a

umidade do ar enquanto o molecular sieve é responsável pela adsorção do dióxido de carbono.

Na corrente de saída dos vasos ocorre o monitoramento da concentração de dióxido de carbono através de um analisador (AI).

Em resumo, o ciclo de adsorção por modulação de temperatura pode ser definido pelas seguintes etapas:

- 1) Adsorção
- 2) Despressurização
- 3) Aquecimento (regeneração)
- 4) Resfriamento (regeneração)
- 5) Repressurização
- 6) *Blend*

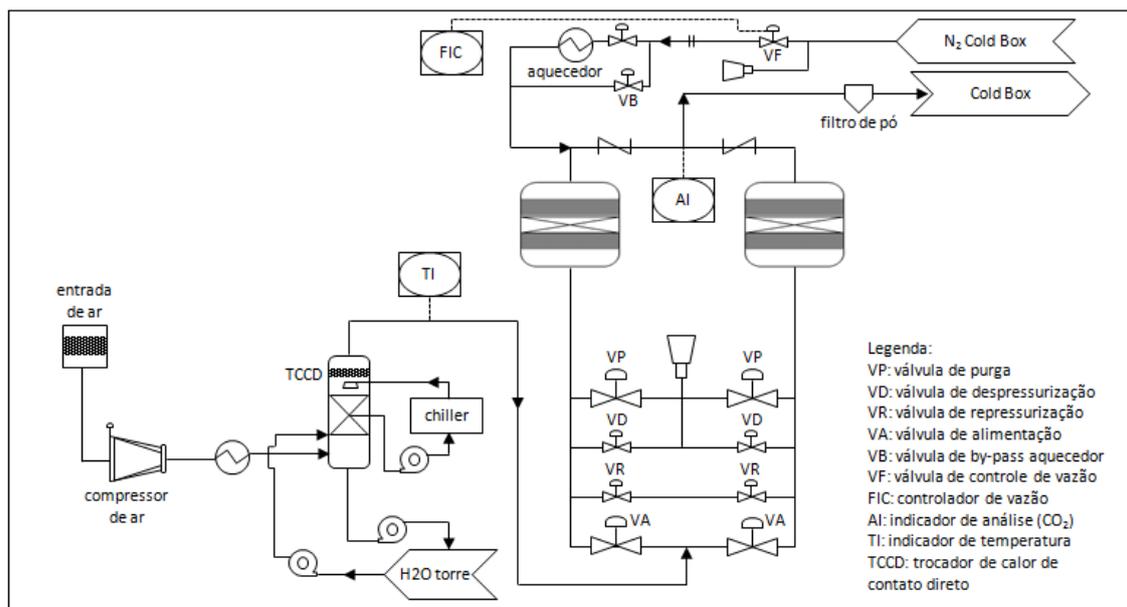


Figura 1.3: Fluxograma do Sistema de Adsorção por Modulação de Temperatura e instrumentação básica.

1.3.2 Ciclo de Adsorção por Modulação de Pressão

Neste processo, a pressão do gás de purga é menor que a do ar de alimentação e a modificação de pressão é utilizada para remover o dióxido de carbono e a umidade adsorvidos, com o calor requerido para a dessorção sendo fornecido pelo calor de adsorção retido no leito. No ciclo adsorção por modulação de pressão, por contraste ao

de adsorção por modulação de temperatura, a duração da etapa de adsorção deve ser curta, para que o calor de adsorção não seja totalmente removido pelo fluxo de ar, antes do início da etapa de regeneração. Devido ao ciclo curto, não há necessidade do adsorvente possuir capacidade substancial de adsorção.

Este sistema opera em temperatura ambiente e o ar de alimentação precisa somente ser resfriado com água disponível na torre de resfriamento (tipicamente em um trocador de calor casco e tubo). Essa temperatura é indicada por um termopar instalado na entrada dos vasos (TI). Portanto, um chiller com fluido refrigerante para um resfriamento adicional como o caso do ciclo de adsorção por modulação de temperatura não é necessário para este sistema, o que reduz seu custo de capital para instalação. A temperatura de regeneração (purga) é definida pela diferença de temperatura entre a corrente de ar de entrada no cold box e a corrente de nitrogênio de purga em contracorrente no trocador de calor primário da unidade. Essa diferença de temperatura está normalmente na ordem de 5 Kelvin.

O ciclo por pressão requer uma vazão de regeneração maior que o ciclo por temperatura (40% a 60% da vazão total de ar). Por isso, o ciclo por pressão deve ser somente empregado em plantas onde a necessidade por nitrogênio produto seja modesta. Devido à elevada vazão de purga, a perda de carga através do vaso é maior e por isso a coluna de média pressão opera em pressões maiores, o que prejudica a recuperação de argônio e eleva a potência requerida no compressor de ar principal. A quantidade de gás de purga é controlada por um controlador de pressão (PIC).

O ciclo de operação do sistema por pressão é menor do que do sistema por temperatura e está entre 15 e 35 minutos. Devido a isto, as perdas associadas à repressurização dos vasos tornam-se mais significativas (3% a 4% do ar), bem como os distúrbios gerados nas colunas de destilação devido à oscilação na vazão de ar.

Na corrente de saída dos vasos ocorre o monitoramento da concentração de dióxido de carbono através de um analisador (AI).

Em resumo, o ciclo de adsorção por modulação de pressão pode ser definido pelas seguintes etapas:

- 1) Adsorção
- 2) Despressurização
- 3) Purga/Regeneração
- 4) Pressurização

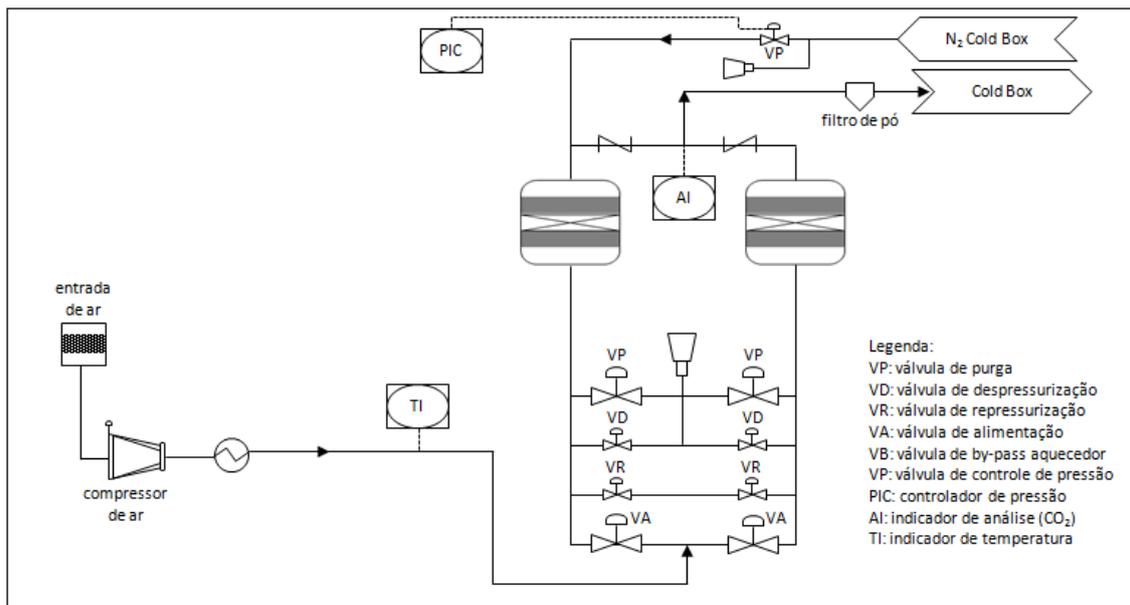


Figura 1.4: Fluxograma do Sistema de Adsorção por Modulação de Pressão e instrumentação básica.

1.4 Objetivo

Diante deste cenário atual, o objetivo do projeto foi estudar a viabilidade técnica e econômica de uma alternativa ao processo convencional de remoção de dióxido de carbono em plantas criogênicas de separação de ar. A tecnologia alternativa avaliada foi a remoção seletiva do dióxido de carbono do ar através da formação de hidrato com água.

Diferentemente da tecnologia atual, a técnica de formação de hidrato permite que o dióxido de carbono seja imobilizado na suspensão formada podendo ser tratado através da decomposição do hidrato e recuperado como produto.

Conforme descrito anteriormente, o sistema convencional requer uma corrente de nitrogênio gasoso para regeneração dos vasos adsorvedores, o que inviabiliza a retirada desse nitrogênio como produto da planta.

Além disso, o sistema atual opera de forma intermitente entre os dois vasos adsorvedores, o que gera distúrbios nas colunas de destilação à jusante no processo, a cada ciclo de operação dos vasos. No caso do sistema proposto, existe a possibilidade de utilizarmos um processo contínuo, sem variações na vazão de ar de entrada ao *cold box*.

No capítulo 2, são apresentadas as principais características dos hidratos gasosos e especificamente dos hidratos de dióxido de carbono e suas principais aplicações.

No capítulo 3, foi feita uma revisão bibliográfica sobre a cinética de formação e as principais características de formação e crescimento de hidratos de dióxido de carbono.

No capítulo 4, apresentamos o fluxograma atual com os resultados técnicos e índices econômicos obtidos em simulações no software *SuperPro Designer v9.0* para um estudo de caso de uma planta típica de separação de ar com capacidade de produção de 45 MTPD em oxigênio. A mesma avaliação foi feita no capítulo 5 para o fluxograma proposto.

Finalmente, no capítulo 6, são apresentadas as conclusões sobre a viabilidade técnica e econômica do sistema proposto versus o sistema atual e as sugestões para estudos futuros com o objetivo de detalhar a técnica.

2 Hidratos

2.1 Hidratos Gasosos

Os hidratos gasosos ou clatratos são compostos sólidos cristalinos formados por um arranjo entre moléculas de água e moléculas de gases apolares ou levemente polares de baixo peso molecular ou líquidos voláteis, quando estas moléculas são submetidas a condições específicas de pressão e temperatura. Conforme relatado por Lirio (2012) as moléculas de água através das ligações de hidrogênio formam estruturas poliédricas capazes de abrigar em seu interior (cavidades), moléculas de outra substância, que se comportam como moléculas hóspedes na estrutura. As cavidades formadas são normalmente de faces hexagonais ou pentagonais e constituem a estrutura básica de formação dos hidratos. Dependendo do tipo de cavidade formada, da distribuição dessas cavidades em uma estrutura única e o tamanho das moléculas hóspedes, os hidratos podem ser classificados em três tipos diferentes de estrutura: estrutura I (sI), estrutura II (sII) e estrutura H (sH). Os tipos de cavidade e os respectivos tipos de estrutura são apresentados na Figura 2.1.

A estrutura I (sI) é constituída por 46 moléculas de água que formam duas cavidades pequenas e seis cavidades grandes. Esta estrutura é cúbica de corpo centrado e normalmente abriga moléculas pequenas como, por exemplo, metano, dióxido de carbono e gás sulfídrico, formando hidratos que ocorrem tipicamente na natureza, cujas moléculas hóspedes são normalmente provenientes de fontes de gás natural em águas profundas. A estrutura II (sII) é constituída por 136 moléculas de água que formam dezesseis pequenas cavidades e oito cavidades grandes. Essa estrutura já tem capacidade para abrigar moléculas maiores (de tamanhos entre etano e pentano) e ocorrem também naturalmente em condições de processamento de óleo e gás natural. A estrutura H (sH) é constituída de 34 moléculas de água que formam três cavidades pequenas, duas cavidades médias e uma cavidade grande. Essa estrutura tem capacidade para armazenar moléculas de tamanho equivalente à nafta e gasolina (Sabil 2009).

Segundo Lirio (2012) as estruturas I e II podem ser formadas por um único componente hóspede enquanto a estrutura H requer pelo menos duas moléculas diferentes como hóspedes (uma grande e uma pequena). Para que estas estruturas sejam estáveis é necessário que as moléculas enclausuradas sejam de tamanho adequado,

medido através da razão entre o diâmetro da molécula hóspede e o diâmetro da cavidade. Tipicamente essa razão ótima é da ordem de 0,75. Para valores menores que 0,75, as forças moleculares atrativas não contribuem para a estabilidade da cavidade enquanto que para valores maiores que 1,00, a molécula hóspede não é capaz de ocupar a cavidade sem distorcê-la.

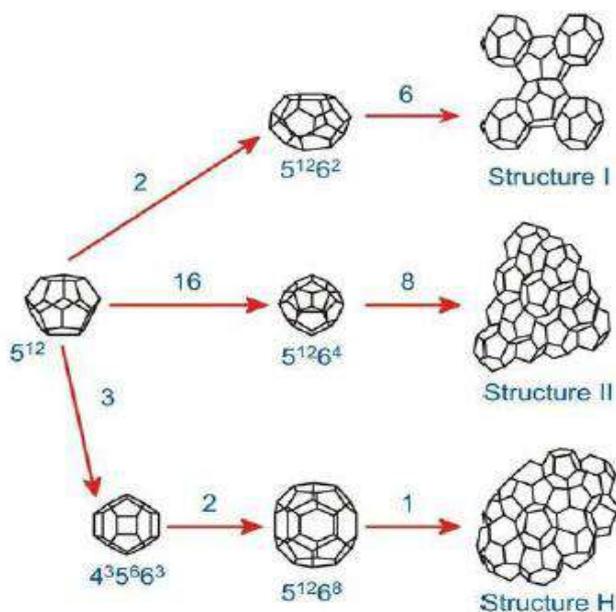


Figura 2.1: Reproduzida de Lirio (2012). Os tipos de cavidade presentes em cada tipo de estrutura de hidrato e as três diferentes estruturas formadas.

2.2 Hidratos de Dióxido de Carbono

O dióxido de carbono é uma das substâncias capazes de formar hidratos em condições específicas de pressão e temperatura. As evidências da ocorrência natural de hidratos de dióxido de carbono são de 1882, quando foi reportado por Wróblewski, sua formação em sistemas de ácido carbônico e água (Sabil 2009).

Os hidratos de CO₂ são objeto de pesquisa principalmente devido à possibilidade de utilizar a formação desses compostos como uma alternativa à emissão do gás, mitigando seus efeitos relacionados à intensificação do efeito estufa. Para isso, o hidrato de dióxido de carbono deve ser formado através do contato do gás com a água, nas condições apropriadas de pressão e temperatura, para em seguida ser armazenado em reservatórios geológicos profundos ou recuperado para reutilização em aplicações industriais. Concomitantemente às técnicas de separação, captura e estocagem (CCS),

faz-se necessário também o desenvolvimento de aplicações que utilizem o dióxido de carbono como matéria-prima para uso industrial, principalmente diante do cenário atual de níveis alarmantes de emissões antropogênicas de CO₂.

O hidrato simples de dióxido de carbono forma estrutura I (sI) sob condições apropriadas de pressão e temperatura. Caso todas as cavidades sejam ocupadas, a fórmula química deste componente é: 8CO₂.46H₂O ou CO₂.5,75H₂O. O número de moléculas de água na estrutura é o número de hidratação e depende da quantidade de gás encapsulado, que, por sua vez, depende das condições de formação do hidrato.

Um dos grandes desafios das pesquisas e estudos relacionados aos hidratos é a sua estabilidade após a formação, independentemente da molécula abrigada na estrutura. Torna-se fundamental, portanto, a compreensão das regiões de equilíbrio termodinâmico de fases que garantam não somente sua formação, mas também sua preservação.

O diagrama de fases do dióxido de carbono e água na região de formação do hidrato é apresentado na Figura 2.2 abaixo.

O hidrato de dióxido de carbono possui duas regiões quadrupolares Q1 e Q2. Q1 é um ponto de equilíbrio das quatro fases: I-Lw-H-V, localizado a 273.1 K e 1.256 MPa. A região quadrupolar Q2 é um ponto de equilíbrio das quatro fases Lw-H-Lco₂-Vco₂, localizado a 283.0 K e 4.499 MPa.

Uma análise do diagrama nos mostra que, para garantirmos a formação estável do hidrato, é necessário trabalharmos entre as regiões que determinam os quadrupolares Q1 e Q2.

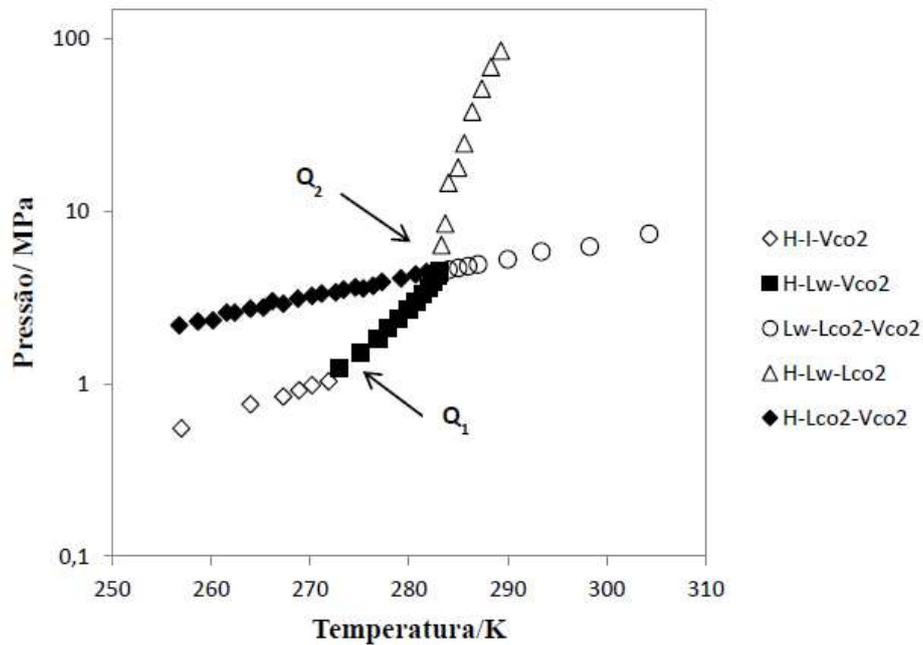


Figura 2.2: Reproduzido de Lirio (2012). Diagrama de Fases para o sistema CO₂ e H₂O. Leia-se, H: hidrato, I: gelo, L: líquido, V: vapor.

2.3 Principais Aplicações de Hidratos de Dióxido de Carbono

As técnicas relacionadas à separação, captura e estocagem do CO₂ são vistas como tecnologias viáveis à imobilização do dióxido de carbono para que este não seja liberado como subproduto em fontes de emissão de processos industriais.

Atualmente, existem diversas técnicas disponíveis com esta finalidade de captura e estocagem do CO₂. São elas: a absorção química com solvente, a adsorção, mineralização por ligação química e outras. Apesar de essas técnicas serem atualmente difundidas e utilizadas com certo grau de sucesso, contam de forma desfavorável a essas técnicas, a necessidade abundante de produtos/solventes químicos e a necessidade intensiva de energia, o que tornam o processo menos atrativo do ponto de vista econômico para processos de separação e estocagem em larga escala. Em contraste, as técnicas de formação de hidrato oferecem algumas vantagens em relação a esse uso abundante de solventes.

Inicialmente, existe apenas a necessidade de água em contato com CO₂, em condições específicas de pressão e temperatura para que o hidrato seja formado. Dessa forma, a água concorre em vantagem com os outros solventes e químicos necessários às outras técnicas, por sua abundância e custo reduzido. Além disso, a utilização de promotores para a formação dos hidratos reduz a pressão e a temperatura requeridas

pelo processo para atingir a região de estabilidade do composto, o que impacta de forma direta os custos relacionados ao consumo de energia, necessários à compressão ou ao resfriamento do sistema.

Além das técnicas relacionadas ao sequestro do dióxido de carbono, as técnicas de formação de hidratos também contribuem para o desenvolvimento de aplicações que utilizam estes compostos como matéria-prima em atividades industriais. A opção de utilizar a formação do hidrato de dióxido de carbono, para a purificação do ar atmosférico na indústria de separação de ar, foi estudada aqui como mais uma aplicação possível desse tipo de tecnologia.

Seguem abaixo alguns exemplos de atividades que utilizam a formação do hidrato como uma aplicação em atividades industriais e para fins de imobilização do dióxido de carbono encontradas em Lirio (2012).

2.3.1 Sequestro Marinho de Dióxido de Carbono

Esta é uma das técnicas de imobilização do dióxido de carbono. Como todas as técnicas de estocagem/imobilização, três etapas devem ser cumpridas em sequência: a separação/remoção do CO₂ de uma corrente gasosa bruta (efluente), o transporte e a estocagem. Atualmente, a técnica mais utilizada, principalmente na indústria de petróleo, para separação é a adsorção reativa com soluções de amina. Após a separação, as moléculas de dióxido de carbono são transportadas e armazenadas em reservas geológicas oceânicas, em profundidades entre 1000 e 2000 metros de lâmina de água.

Nesse cenário, a técnica de formação de hidratos poderia ser empregada tanto na fase de separação, quanto na fase de estocagem, aproveitando nesta última etapa, as condições de pressão e temperatura naturais do ambiente marinho em tais profundidades e favoráveis à formação dos hidratos.

2.3.2 Processos de Separação Gás-Gás:

Conforme citado no item anterior, para que o ciclo dos processos de imobilização do dióxido de carbono seja iniciado, é necessário que primeiro ocorra a separação do CO₂ de uma corrente gasosa. Nesse sentido, os estudos relacionados à separação do dióxido de carbono de correntes gasosas industriais através da formação de hidratos estão sendo cada vez mais aprofundados. Podemos destacar o tratamento do

gás de síntese na produção de hidrogênio, em fase de desenvolvimento pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos. O processo de alta pressão utiliza baixas temperaturas e combina uma corrente de gás de síntese com água “nucleada” pré-resfriada em um reator de hidrato de CO₂. A mistura de saída é em seguida separada entre uma suspensão de hidrato de dióxido de carbono e uma mistura gasosa rica em hidrogênio e livre de CO₂. Estudos econômicos mostraram que a técnica é viável economicamente, apresentando um custo de capital menor que os processos de separação por amina.

3 Cinética de Formação de Hidratos de Dióxido de Carbono

3.1 Nucleação, Crescimento e Decomposição

O processo de formação de hidratos é normalmente dividido em duas etapas: a etapa de nucleação e a etapa de crescimento.

O processo de nucleação se refere à formação e crescimento de um núcleo até um tamanho crítico. Este núcleo, inicialmente formado, torna-se uma fonte estável para a formação posterior do hidrato. Um parâmetro importante para caracterizar essa etapa de nucleação é o tempo de indução, que é exatamente o tempo necessário para que esse núcleo inicial seja formado e atinja um tamanho crítico.

Segundo Lirio (2012) após a primeira etapa de nucleação e do alcance do tamanho crítico de núcleo, a formação dos cristais torna-se espontânea e o processo de formação do hidrato segue para a etapa de crescimento. Essa etapa se refere ao crescimento estável do núcleo até a condição de hidrato sólido.

Conforme Sabil (2009) um dos principais problemas para que as aplicações que utilizem a formação de hidrato se tornem economicamente viáveis é a exigência de pressões elevadas para satisfazer as condições de equilíbrio. Para superar tal problema, é comum a adição de aditivos ou promotores no sistema para reduzir dramaticamente a pressão de equilíbrio e tornar a tecnologia mais atrativa. Pesquisas recentes estão cada vez mais estudando a ação desses agentes na formação dos hidratos.

Para o desenvolvimento de processos capazes de recuperar o dióxido de carbono formado como hidrato, é de extrema importância o conhecimento das taxas de decomposição desses compostos. O processo de dissociação do hidrato é endotérmico e, para que ocorra, é necessário que calor seja fornecido de uma fonte externa ao sistema para romper as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e as interações de Van der Waals entre as moléculas hóspedes e as de água. Estudos mais recentes mostraram que a transferência de calor é o fenômeno dominante na dissociação do hidrato comparado à cinética. A cinética controla apenas uma etapa inicial do processo, enquanto o gradiente de temperatura entre o seio do fluido e a superfície do hidrato se torna a força-motriz de dissociação nas etapas posteriores.

3.2 Obtenção e Análise de Dados Cinéticos

Um importante aspecto a ser considerado no desenvolvimento de aplicações industriais baseadas na tecnologia de formação de hidratos é a compreensão da cinética de reação. Normalmente os experimentos conduzidos para esse tipo de investigação e obtenção de dados cinéticos e de equilíbrio de fases são realizados através de um método denominado de closed-loop ou *T-cycle*. Esse método permite que sejam coletados apenas dados de pressão e temperatura ao longo da reação sem a necessidade de coleta de amostras para análise, reduzindo as perturbações ao sistema. Nesse método, uma célula de equilíbrio é carregada com uma solução aquosa que, em seguida, recebe uma carga de gás. No caso dos experimentos estudados neste projeto, a quantidade inicial de dióxido de carbono colocada na célula define a pressão inicial do sistema, e um banho termostático ajusta a temperatura inicial de interesse enquanto a solução é agitada por um agitador magnético.

Segundo Lirio (2012) o método de closed-loop permite que a rota de pressão e temperatura durante a formação e decomposição do hidrato seja traçada conforme Figura 3.1 abaixo. A trajetória de A-B representa a formação do hidrato cuja queda de pressão indica tanto a solubilidade do gás na fase líquida, quanto a contração do gás devido ao resfriamento, realizado ao longo do experimento. A queda de pressão mais significativa que ocorre em seguida corresponde ao início da formação do hidrato. O processo reverso de decomposição do hidrato é obtido mediante elevação de temperatura e representado pelo aumento de pressão devido à liberação do dióxido de carbono.

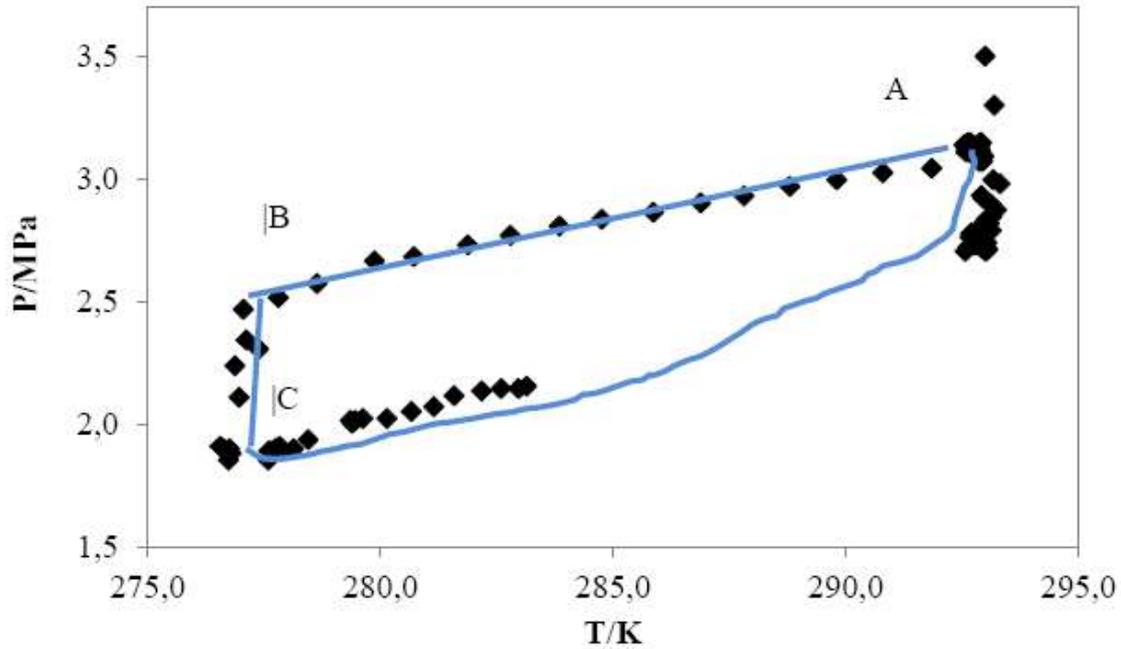


Figura 3.1: Reproduzida de Lirio (2012): Exemplo de rota de pressão e temperatura durante a formação e decomposição de hidrato formado pelo sistema CO₂/H₂O em condição inicial igual a 293,2 K e 3,0 MPa.

Em Sabil (2009), esse tipo de experimento foi conduzido para diferentes pressões e temperaturas iniciais para sistemas simples de hidrato de dióxido de carbono e água e para sistemas compostos com o tetrahidrofurano como promotor.

Nos experimentos realizados, a quantidade de dióxido de carbono consumida durante a fase de crescimento foi medida para diferentes pressões iniciais. Em todos os sistemas, o consumo de dióxido de carbono durante a etapa de crescimento mostrou-se dependente da pressão inicial, que está diretamente relacionada à quantidade inicial de dióxido de carbono no sistema.

A partir dos dados experimentais coletados durante o experimento, foi possível formular como hipótese a expressão cinética para a reação de formação de hidrato. A taxa foi calculada como sendo independente da pressão e assumindo inicialmente que obedece a uma cinética de 1ª ordem com relação à concentração do dióxido de carbono, conforme equação abaixo.

$$\frac{dCh}{dt} = k(C - C_s) \quad (3.1)$$

Nessa equação o k é a constante aparente da taxa de reação, C é a concentração de dióxido de carbono no tempo t , C_s é a concentração de dióxido de carbono na saturação e C_h é a concentração de dióxido de carbono no hidrato no tempo t .

Os dados de concentração obtidos experimentalmente foram plotados em gráficos versus o tempo de reação e obedeceram a uma relação linear entre $\ln((C_0 - C_s)/(C - C_s))$ e t , o que confirma a hipótese de reação de 1ª ordem.

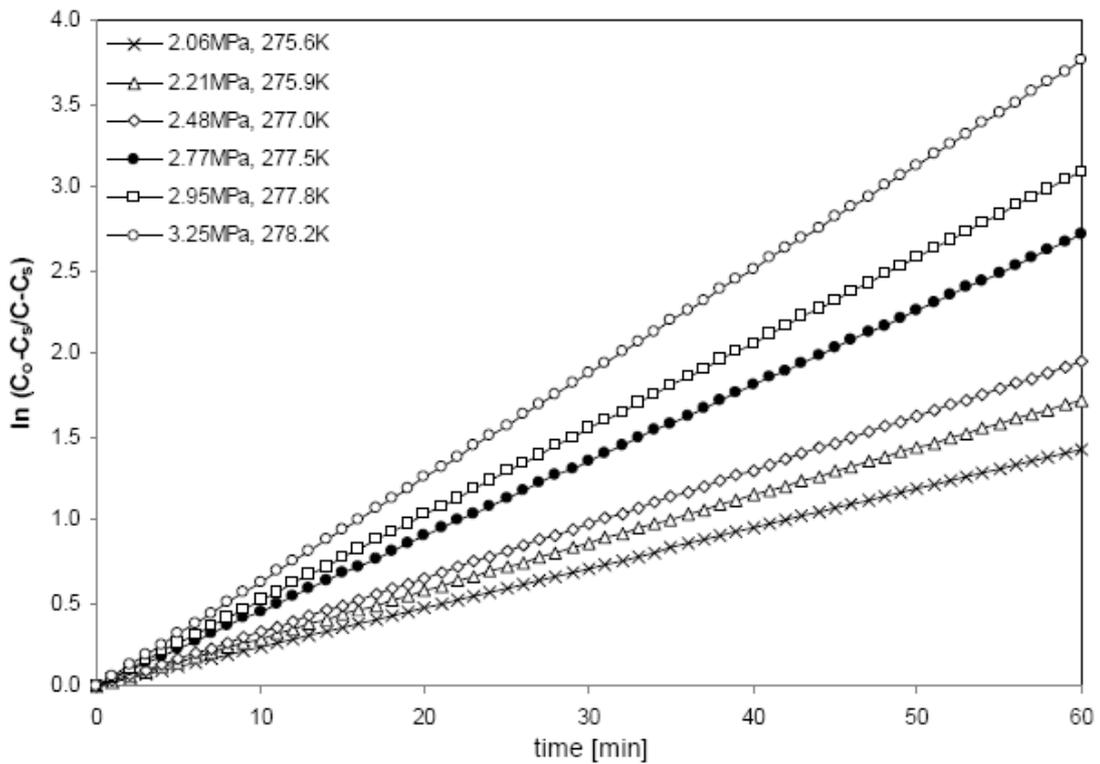


Figura 3.2: Reproduzida de Sabil (2009): Gráfico de $\ln [C_0 - C_s / C - C_s]$ versus tempo em água pura para diferentes pressões iniciais de hidratos simples de dióxido de carbono e água.

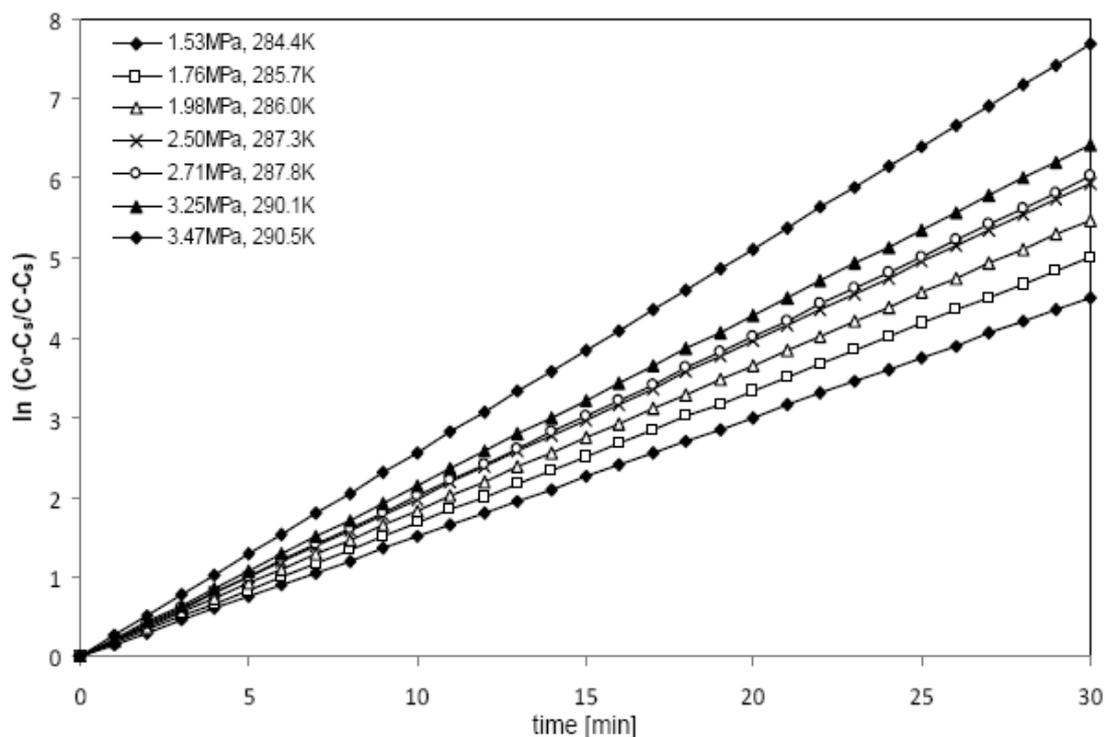


Figura 3.3: Reproduzida de Sabil (2009): Gráfico de $\ln [(C_0-C_s)/(C-C_s)]$ versus tempo em água pura para diferentes pressões iniciais de hidratos compostos de dióxido de carbono, THF e água.

A partir dos gráficos, a constante aparente da taxa k foi calculada como sendo o coeficiente angular das respectivas retas. Os valores de k calculados para os diferentes sistemas e diferentes pressões iniciais são apresentados na Tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1: Reproduzida de Sabil (2009). A constante aparente da taxa (k) para diferentes pressões iniciais e sistemas simples de hidrato de dióxido de carbono e água e sistemas compostos de hidrato de dióxido de carbono, tetrahidrofurano e água.

Hidratos CO ₂ + H ₂ O			Hidratos CO ₂ + H ₂ O + THF		
T (K)	P (MPa)	k (min ⁻¹)	T (K)	P (MPa)	k (min ⁻¹)
275.6	2.06	0.0237	284.4	1.53	0.1500
275.9	2.21	0.0287	285.7	1.76	0.1670
277.0	2.48	0.0325	286.0	1.98	0.1825
277.5	2.77	0.0452	287.1	2.25	0.1980
277.8	2.95	0.0516	287.3	2.50	0.1989
278.2	3.25	0.0627	287.8	2.71	0.2007
			289.1	3.02	0.2008
			290.1	3.25	0.2142
			290.5	3.47	0.2559

A partir da expressão da taxa, dos valores de k encontrados na literatura e das condições iniciais da corrente de ar a ser tratada é possível realizar o cálculo de volume do reator de hidrato.

O reator considerado para a reação foi um reator de escoamento contínuo cuja equação de projeto é descrita abaixo, onde o índice A se refere ao reagente limitante ou no nosso sistema o dióxido de carbono (Fogler 2002).

Do balanço molar para o reator de escoamento contínuo temos:

$$-\frac{dF_A}{dV} = -(r_A) \quad (3.2)$$

Da definição de conversão para uma reação a volume constante (fase líquida) temos:

$$F_A = F_{A0}(1 - X_A) \quad (3.3)$$

e

$$V = F_{A0} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (3.4)$$

Onde:

$$(-r_A) = k(C_A - C_S) \quad (3.5)$$

F_A = vazão molar do componente A;

F_{A0} = vazão molar inicial do componente A;

V = volume;

$(-r_A)$ = taxa de reação;

X_A = conversão;

C_A = concentração de A no tempo t ;

C_S = concentração de A na saturação;

k = constante aparente da taxa.

4 Descrição do Fluxograma Atual

Para o estudo do sistema proposto de purificação do ar através da formação de hidrato, foi realizado um estudo piloto para uma planta de 45 MTPD de capacidade em oxigênio da White Martins instalada no Pará – Brasil. Esse é um padrão de planta de pequeno porte normalmente instalada para atender ao mercado de líquidos de uma determinada região. Para obter essa capacidade de produção em oxigênio, a planta requer uma corrente de alimentação de ar ao *cold box* de aproximadamente 7.000 Nm³/h.

Um fluxograma do sistema atual baseado nos documentos de engenharia da White Martins é apresentado na Figura 4.1 abaixo.

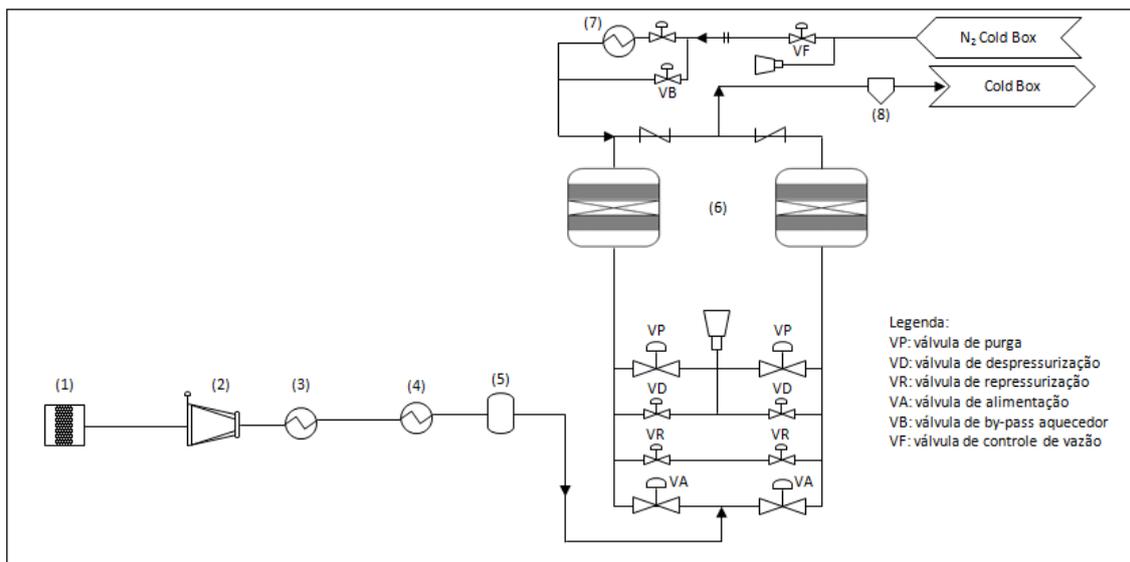


Figura 4.1: Esboço do fluxograma do processo atual.

O ar atmosférico é succionado por uma casa filtros (1) e comprimido a aproximadamente 5,3 bar em um compressor centrífugo de três estágios (2). O calor de compressão é removido em um trocador de calor do tipo casco e tubo (3) com água da torre de resfriamento. Com a compressão e posterior resfriamento, parte da umidade do ar é condensada nos resfriadores intermediários e descartada através de drenos automáticos. O ar quente e ainda úmido passa através de um chiller (4) onde é resfriado até 5,0°C. O resfriamento no chiller provoca nova condensação de parte da umidade remanescente e o condensado é, então, drenado através de um separador de umidade (5). Após esse pré-tratamento inicial, o ar segue para a etapa de purificação.

O ar de admitido no sistema de purificação contém, em valores padrão, 450 ppm de dióxido de carbono e, de acordo com as condições atmosféricas locais, 1675 ppm de umidade. Esse ar é admitido em um dos vasos adsorvedores (6), enquanto o outro está em fase de regeneração. O ar escoar através do leito preenchido com material adsorvente composto de molecular sieve e alumina, enquanto o dióxido de carbono e a umidade são adsorvidos e, assim, removidos da corrente de ar.

Na saída dos vasos adsorvedores, o ar contém cerca de 0,5 ppm de dióxido de carbono e 0,5 ppm de H₂O e está em condições de ser admitido ao *cold box*, a parte criogênica do processo. Antes passa por um separador de pó para eliminar qualquer resíduo de material adsorvente que tenha se desprendido do material do vaso (8).

Na etapa de regeneração o nitrogênio é aquecido (7) antes de entrar no leito.

4.1 Resultados da Simulação em *SuperPro* – Sistema Atual

O fluxograma atual foi implementado no ambiente de simulação do software *SuperPro Designer v9.0* e está apresentado na Figura 4.3. Todas as condições de projeto, tanto de processo quanto dimensionais, como tamanho do vaso e quantidade de material adsorvente, reproduzidas no ambiente de simulação, foram obtidas de documentos de engenharia da planta em estudo.

As condições de pressão, temperatura e composição da corrente a ser purificada estão conforme Figura 4.2.

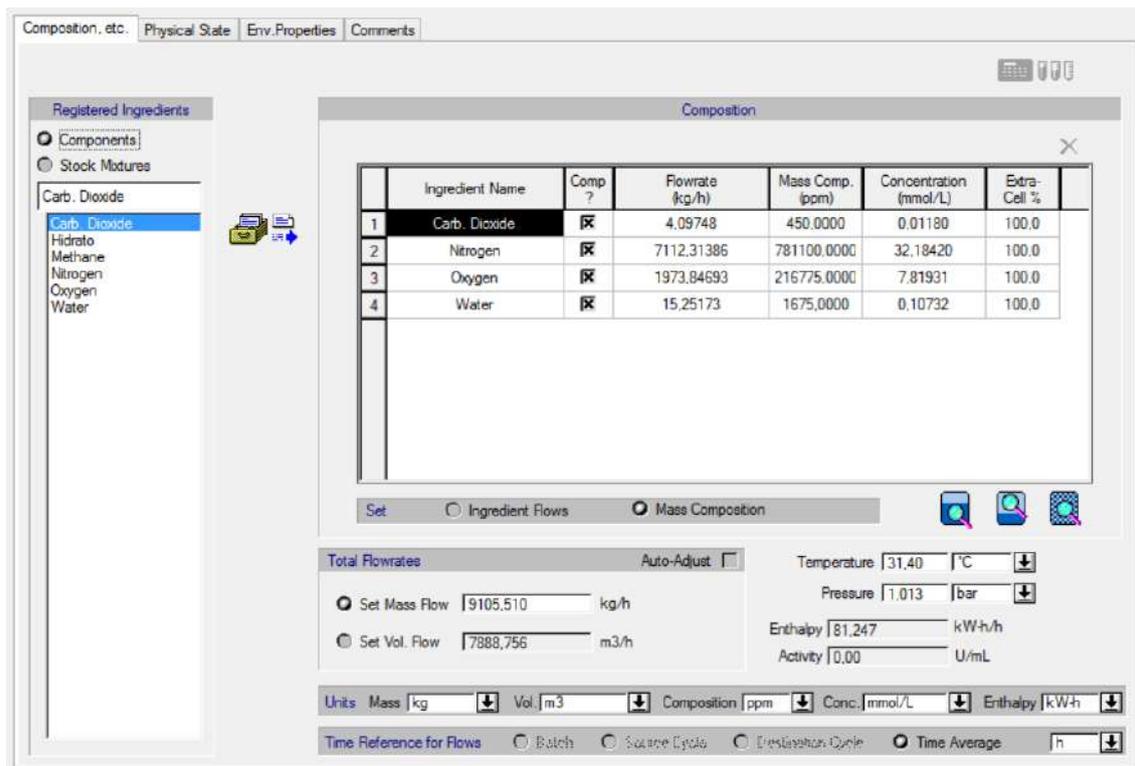


Figura 4.2: Caracterização da corrente de ar a ser purificada no processo atual.

Esta corrente de ar inicial é comprimida da pressão atmosférica até a pressão de 5,3 bar em um compressor centrífugo com eficiência isotérmica de 70%, valor padrão para máquinas centrífugas (Smith 1980). A corrente de saída do compressor está com 92,7°C. Esse calor de compressão deve ser removido por um trocador de calor do tipo casco e tubo com água da torre de resfriamento modelada com temperatura de água fria em 25°C.

O ciclo de adsorção desta planta piloto em estudo é o ciclo de adsorção por variação de temperatura. Dessa forma, a temperatura do ar na entrada dos vasos deve ser reduzida até 5°C para a etapa de adsorção. Para atingir essa temperatura, foi considerado um chiller com freon como fluido refrigerante com temperatura de entrada de -4°C.

Com o resfriamento adicional requerido, parte da umidade é condensada em um separador de umidade, modelado na simulação como um tambor de flash. Esse flash realiza duas funções na simulação. A primeira corrige a composição das fases presentes após o resfriamento, já que o simulador não considera o equilíbrio termodinâmico para umidade na corrente gasosa. O segundo remove fisicamente na corrente líquida de saída a parte da umidade condensada devido à redução de temperatura.

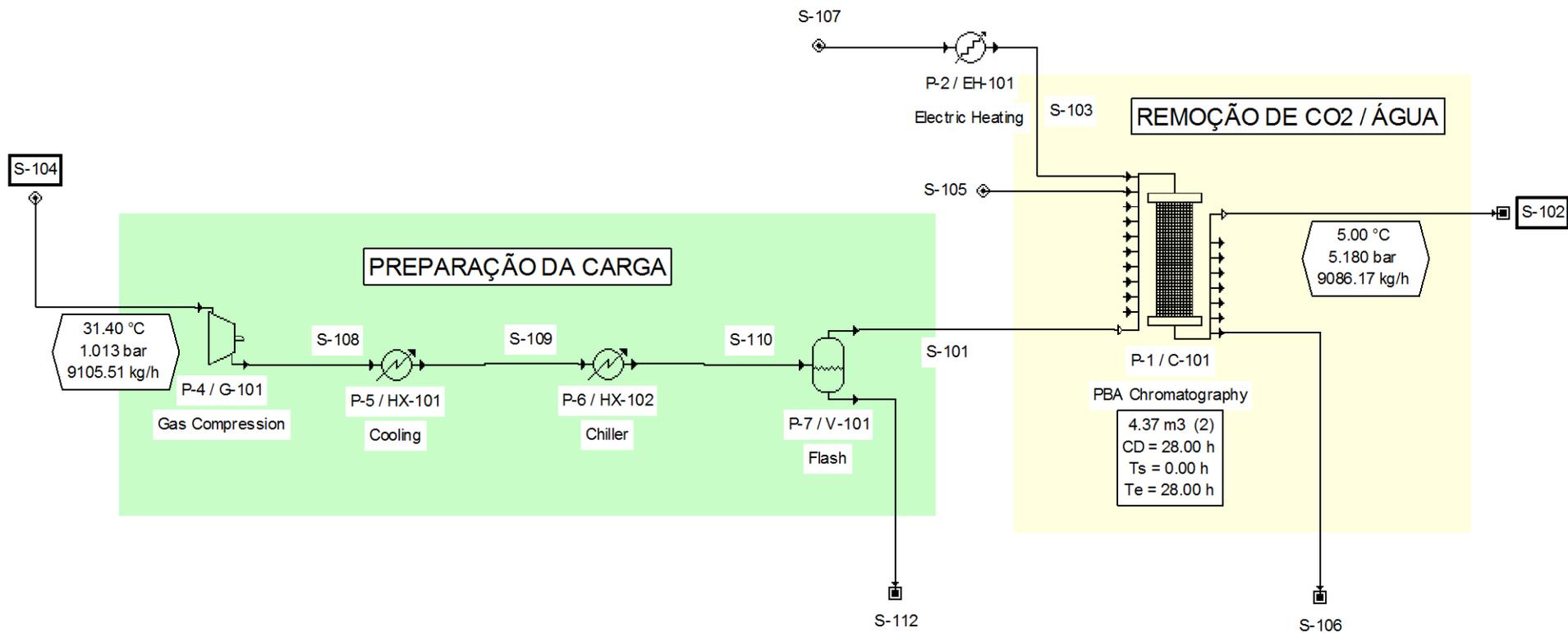


Figura 4.3: Fluxograma do processo atual no ambiente de simulação *SuperPro Designer v9.0*.

A corrente gasosa de saída do separador de umidade entra, então, em um dos vasos adsorvedores. O vaso adsorvedor foi modelado para operar em três etapas: adsorção, regeneração com aquecimento e regeneração com resfriamento. Os tempos de operação de cada etapa foram: 14 horas para a adsorção, 7 horas para regeneração com aquecimento e 7 horas para regeneração com resfriamento.

As dimensões dos vasos foram também especificadas para a simulação, assim como a necessidade de operação de dois vasos em regime intermitente.

A capacidade de adsorção do material adsorvente foi calculada em massa de adsorbato (dióxido de carbono e água) por volume de adsorvente, pois este foi um parâmetro de entrada para a simulação. A massa de adsorbato foi calculada pela vazão mássica de contaminantes multiplicada pelo tempo de adsorção do ciclo. O volume de adsorvente foi obtido a partir do volume do leito definido no projeto do vaso. Para atender à especificação final para a corrente de saída, utilizou-se uma eficiência de remoção para o dióxido de carbono de 99,9% e para a umidade de 99,99%.

Na etapa de regeneração com aquecimento, foi necessário incluir um aquecedor elétrico para aquecer uma corrente de nitrogênio, disponível do *cold box*, de aproximadamente 7,3°C até 232°C.

Dadas as condições anteriores, a corrente de saída dos vasos calculada pelo simulador atendeu às especificações requeridas para o processo, conforme sistema atual (Figura 4.4).

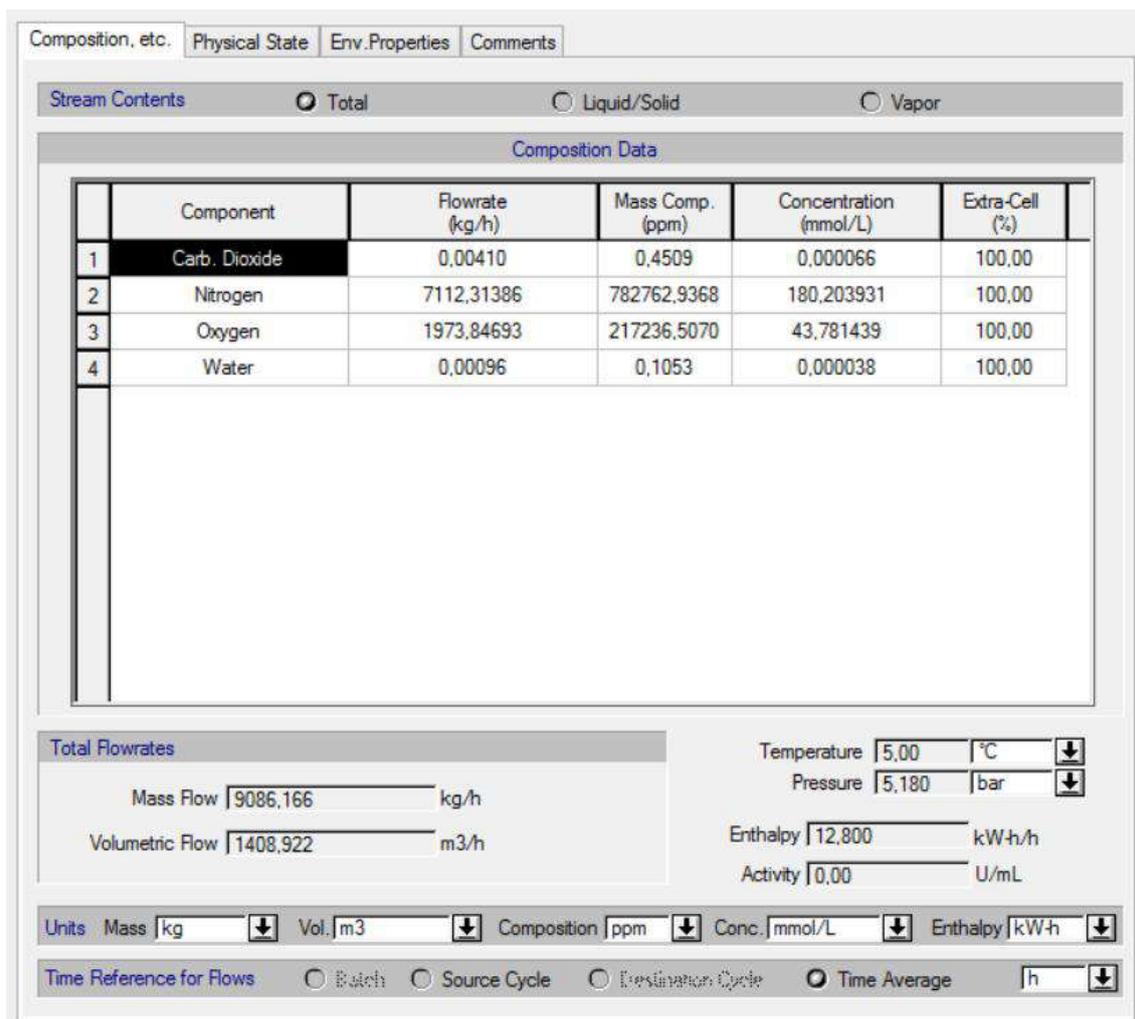


Figura 4.4: Composições e dados termodinâmicos do ar purificado pelo processo atual.

Como o caso do sistema atual trata-se de uma simulação de um processo existente, ao contrário de um dimensionamento, alguns valores obtidos pelo simulador foram comparados com os valores de projeto da planta, como forma de validação da simulação. O comparativo é apresentado na Tabela 4.1 a seguir.

Tabela 4.1: Comparativo entre valores simulados e valores de referência de projeto da planta em estudo.

Parâmetro	Referência	Simulação
*Razão de Purga Aquecimento	7,20%	7,10%
*Razão de Purga Resfriamento	7,20%	7,31%
Potência Aquecedor Elétrico	48,4 kW	49,8 kW
ppm CO ₂ , saída	0,500	0,451
ppm H ₂ O, saída	0,500	0,105

* Razão de purga é a vazão molar de regeneração sobre a vazão molar total de ar.

4.2 Resultados Econômicos para o Processo Atual

O relatório econômico a seguir foi gerado pelo mesmo software utilizado para a simulação da operação da planta de separação. As principais informações reportadas serão discutidas posteriormente para realização da avaliação da viabilidade de implantação da planta proposta neste estudo.

Tabela 4.2: Relatório de Avaliação Econômica para o processo atual.

Economic Evaluation Report

Sistema Atual de Purificação de Ar

1. EXECUTIVE SUMMARY (2014 prices)

Total Capital Investment	28785000,00	\$
Capital Investment Charged to This Project	28785000,00	\$
Operating Cost	8511000,00	\$/yr

2. MAJOR EQUIPMENT SPECIFICATION AND FOB COST (2014 prices)

Quantity/Standby/ Staggered	Name	Description	Unit Cost (\$)	Cost (\$)
1 / 0 / 0	G-101	Centrifugal Compressor Compressor Power = 641.72 kW	807000,00	807000,00
1 / 0 / 0	HX-101	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 2.66 m ²	14000,00	14000,00
1 / 0 / 0	HX-102	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 2.79 m ²	15000,00	15000,00
1 / 0 / 0	V-101	Flash Drum Vessel Volume = 0.00 m ³	1000,00	1000,00
2 / 0 / 0	C-101	PBA Chromatography Column Column Volume = 4.37 m ³	1491000,00	2982000,00
		Unlisted Equipment		955000,00
			TOTAL	4773000,00

3. FIXED CAPITAL ESTIMATE SUMMARY (2014 prices in \$)

3A. Total Plant Direct Cost (TPDC) (physical cost)

1. Equipment Purchase Cost	4773000,00
2. Installation	1045000,00
3. Process Piping	1671000,00

4. Instrumentation	1909000,00
5. Insulation	143000,00
6. Electrical	477000,00
7. Buildings	2148000,00
8. Yard Improvement	716000,00
9. Auxiliary Facilities	1909000,00
TPDC	14791000,00

3B. Total Plant Indirect Cost (TPIC)

10. Engineering	3698000,00
11. Construction	5177000,00
TPIC	8875000,00

3C. Total Plant Cost (TPC = TPDC+TPIC)

TPC	23666000,00
------------	--------------------

3D. Contractor's Fee & Contingency (CFC)

12. Contractor's Fee	1183000,00
13. Contingency	2367000,00
CFC = 12+13	3550000,00

3E. Direct Fixed Capital Cost (DFC = TPC+CFC)

DFC	27216000,00
------------	--------------------

4. LABOR COST - PROCESS SUMMARY

Labor Type	Unit Cost (\$/h)	Annual Amount (h)	Annual Cost (\$)	%
Operator	69,00	22824,00	1574843,00	100,00
TOTAL		22824,00	1574843,00	100,00

5. VARIOUS CONSUMABLES COST (2014 prices) - PROCESS SUMMARY

Consumable	Units Cost (\$)	Annual Amount	Annual Cost (\$)
Dft PBA Chrom Resin	1500,00	563,00 L	844723,00
TOTAL			844723,00

6. UTILITIES COST (2014 prices) - PROCESS SUMMARY

Utility	Unit Cost (\$)	Annual Amount	Ref. Units	Annual Cost (\$)
Std Power	0,10	6846319,00	kW-h	684632,00
Cooling Water	0,05	468675,00	MT	23434,00
Freon	0,15	17820,00	MT	2673,00
Hot Water	0,05	5357,00	MT	268,00
TOTAL				711007,00

7. ANNUAL OPERATING COST (2014 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	0,00	0,00
Labor-Dependent	1575000,00	18,50
Facility-Dependent	5145000,00	60,44
Laboratory/QC/QA	236000,00	2,78
Consumables	845000,00	9,92
Waste Treatment/Disposal	0,00	0,00
Utilities	711000,00	8,35
Transportation	0,00	0,00
Miscellaneous	0,00	0,00
Advertising/Selling	0,00	0,00
Running Royalties	0,00	0,00
Failed Product Disposal	0,00	0,00
TOTAL	8511000,00	100,00

5 Descrição do Fluxograma Proposto

O fluxograma proposto foi baseado em sistemas existentes de remoção seletiva de dióxido de carbono de correntes multicomponentes como, por exemplo, correntes de gás de síntese compostas por hidrogênio (H_2) e CO_2 . Esses sistemas incluem equipamentos para promover o contato entre uma corrente gasosa contendo CO_2 e uma solução aquosa com promotores para formação de hidrato que alimentam um reator de escoamento contínuo para produzir uma corrente gasosa isenta de CO_2 e uma suspensão de hidrato, conforme as patentes pesquisadas US 6,797,039 B2 e US 7,128,777 B2.

A partir dessa referência, um fluxograma simplificado para a remoção do dióxido de carbono do ar foi proposto conforme Figura 5.1 a seguir:

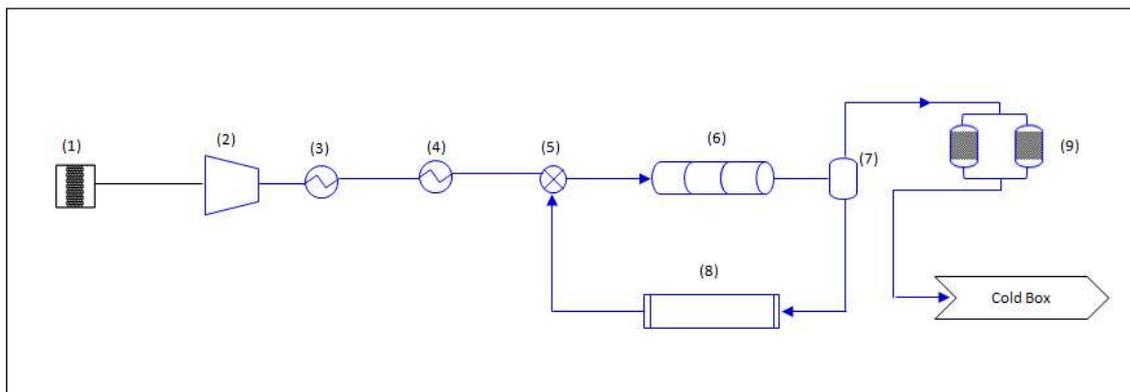


Figura 5.1: Esboço do fluxograma do processo proposto.

No processo proposto, é necessário obter as condições de pressão e temperatura necessárias à formação do hidrato. Para isso, um compressor de ar de maior razão de compressão do que o existente no sistema atual (2) foi considerado para elevar a pressão do ar da condição atmosférica para 34,7 bar, após uma etapa de pré-filtração (1). Após obter a pressão necessária, o calor de compressão deve ser eliminado em um trocador de calor casco e tubo (3) para em seguida entrar na unidade chiller (4) e atingir a temperatura requerida. Um chiller é requerido no processo pois as temperaturas de equilíbrio do hidrato de dióxido de carbono variam entre temperaturas um pouco acima do ponto normal de fusão da água ($0^{\circ}C$) e $5^{\circ}C$ aproximadamente. Essa temperatura não é possível de ser atingida utilizando água proveniente da torre de resfriamento, que possui temperatura próxima à temperatura de bulbo úmido local (entre $25^{\circ}C$ e $35^{\circ}C$).

Por isso, um equipamento de refrigeração com fluido refrigerante é necessário nesta etapa do processo.

O ar segue para um misturador (5) que promove o contato entre o ar comprimido e a água nucleada. Este equipamento prepara a mistura de entrada no reator (6).

A mistura ar-água segue ao longo de um reator isotérmico de escoamento contínuo provido de dispositivo capaz de remover o calor de reação, considerando que a reação é exotérmica.

A corrente de saída do reator segue para um separador de fases (7) para separar a fase líquida contendo o hidrato formado e a fase gás isenta de dióxido de carbono. Na saída do reator, deve haver um analisador contínuo para monitoramento da concentração de CO₂.

A fase líquida posteriormente recebe um tratamento térmico para decomposição do hidrato (8). Nesta etapa é possível recuperar o CO₂.

A fase gás ainda precisa de um tratamento adicional para remover os resíduos de água. Para isso, optou-se por vasos secadores de adsorção em carvão ativado (9), com dois vasos em operação intermitente.

5.1 Resultados da Simulação em *SuperPro* – Sistema Proposto

O fluxograma proposto foi implementado no ambiente de simulação do software *SuperPro Designer v9.0*. O fluxograma modelado para a remoção de CO₂ do ar através da formação de hidrato está apresentado na Figura 5.2.

Para iniciar a simulação, houve a necessidade de definir alguns parâmetros específicos para a reação de formação do hidrato. Uma das particularidades foi a inclusão do hidrato de dióxido de carbono como um componente no banco de dados do simulador. Pelo fato de a quantidade de hidrato em água ser, no máximo, da ordem de 0.1% em massa, as propriedades físicas não encontradas na literatura foram aproximadas pelas propriedades da água, pois se apresenta sempre em quantidade muito superior a qualquer outro componente em fase líquida.

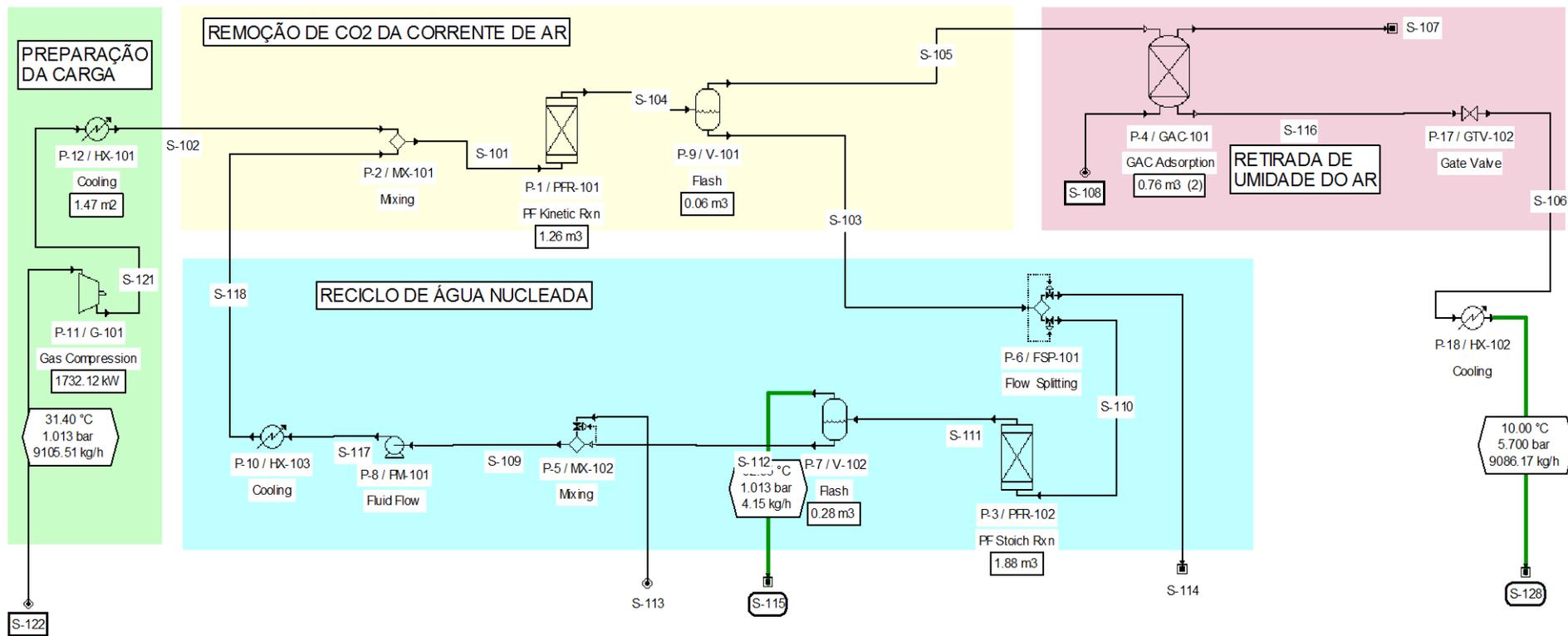


Figura 5.2: Fluxograma do processo proposto no ambiente de simulação *SuperPro Designer v9.0*.

A fórmula química do hidrato de dióxido de carbono considerada na simulação foi a que considera a estrutura I (sI) caso todas as cavidades sejam ocupadas: $8\text{CO}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CO}_2 \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$. A entalpia de formação considerada foi de 95 kJ/mol, valor mais coerente encontrado na literatura para sistemas de hidrato com tetrahidrofurano em pressão e temperatura próximas daquelas em que o reator deverá operar. O ponto normal de fusão aproximado para o hidrato foi superior à maior temperatura presente em todo o processo. Essa aproximação foi feita para evitar a presença de hidratos em fase gasosa ao se estabelecer o equilíbrio nos sistemas bifásicos (gás-líquido); considerando que este composto apresenta-se na forma sólida, formando uma lama em fase líquida.

A constante aparente da taxa (k) também foi inserida na simulação. A escolha de k foi realizada a partir de uma análise de sensibilidade do volume final calculado para o reator, para que o mesmo possuísse dimensões fisicamente razoáveis. O maior valor de k encontrado na literatura pesquisada foi a 290,5 K e 34,7 bar na presença de tetrahidrofurano como promotor. A escolha de k definiu as condições de pressão e temperatura para a reação.

As condições termodinâmicas da corrente de ar a ser purificada seguiram as especificações contidas nos memoriais de engenharia da White Martins para a planta piloto em estudo, e foram as mesmas utilizadas para a simulação do processo atual (Figura 5.3).

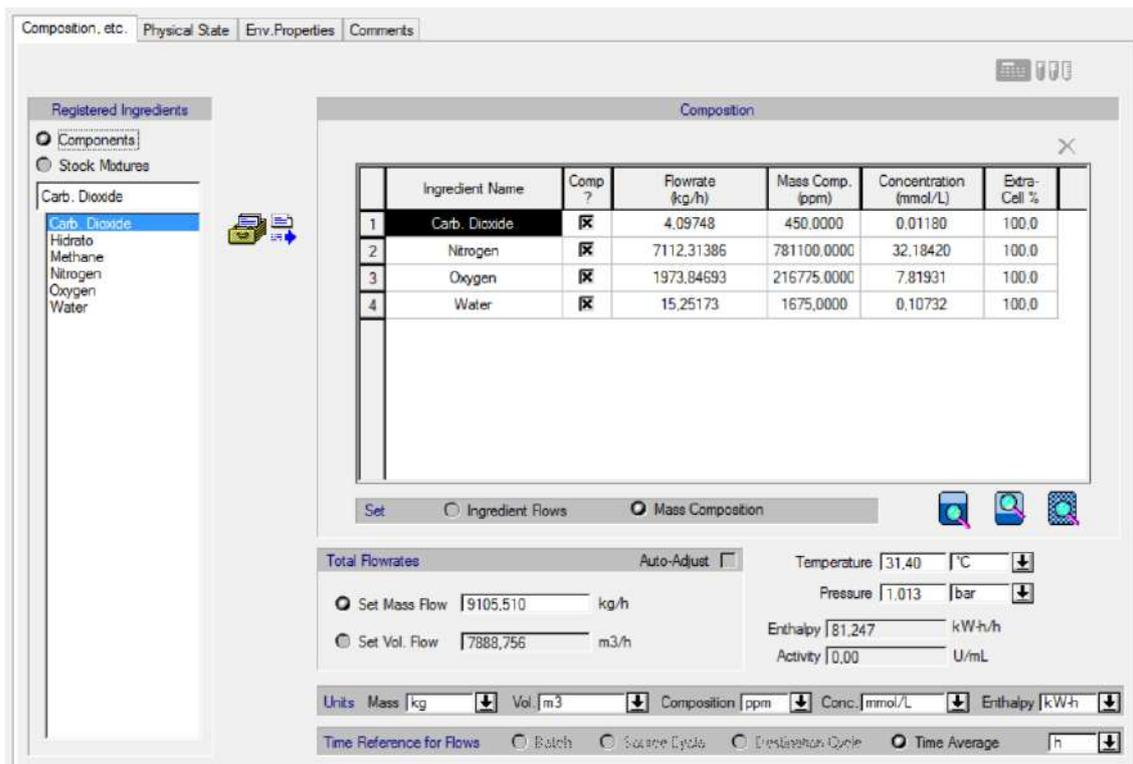


Figura 5.3: Caracterização da corrente de ar a ser purificada no processo atual.

Inicialmente, a corrente de ar deve ser preparada para atingir os valores de pressão e temperatura ótimos para a reação de formação de hidrato. Para isso, a corrente de ar atmosférica, inicialmente em condições ambientes (31,4 °C e 1,013 bar), é comprimida a 34,7 bar em um compressor centrífugo dimensionado para operar com 70% de eficiência isotérmica (Smith 1980), valor padrão para máquinas centrífugas. O calor de compressão é removido em trocadores de calor que utilizam água da torre de resfriamento disponível a 25°C (temperatura de entrada de água fria considerada na simulação).

Após o compressor, a corrente de ar de alta pressão é resfriada até a temperatura de 17,35°C. Como a temperatura requerida é menor que a temperatura de água fria disponível, este resfriador opera utilizando água resfriada como fluido refrigerante.

Em seguida, a carga de ar é misturada a uma corrente de água, já nas mesmas condições de temperatura e pressão da corrente gasosa.

Logo após o misturador, a corrente bifásica entra no reator de hidrato. Para o caso proposto, foi considerado que a reação ocorre em fase líquida, com o dióxido de carbono disponível na fase gasosa para reagir. O tempo de residência no reator foi ajustado de modo que a conversão do CO₂ atingisse a meta de purificação da unidade e

a concentração mínima admissível para entrada do ar no *cold box* de 0.5 ppm. Para isso, o reator projetado deverá atingir a conversão de dióxido de carbono de 99,96%. Outra consideração assumida é que a saída do reator deveria estar nas mesmas condições de entrada, facilitando a recirculação de água posteriormente. Como a reação é exotérmica, foi necessário utilizar água resfriada como fluido refrigerante para o controle de temperatura do reator.

Deve-se ressaltar que o dimensionamento do reator realizado pelo simulador não considera o volume necessário para o escoamento da fase gasosa no interior do equipamento, também atendendo ao tempo de residência pré-definido. O volume calculado atende somente à necessidade de tempo de residência em que especificamente ocorre a reação (fase líquida). Portanto, o volume real para atender o balanço de massa global no equipamento deve ser corrigido para atender ambas as fases, mesmo que uma delas não participe da reação esperada. A razão entre as vazões volumétricas L/V, (proporcional ao [volume de trabalho/volume total]) ficou na ordem de 1,38%. O volume total corrigido para o equipamento foi de aproximadamente 92 m³.

Reatores homogêneos de escoamento de fase gasosa são, em sua maioria, tubulares. Reatores tubulares são normalmente encontrados tanto na forma de um tubo longo como na de vários reatores menores em um feixe de tubos (Fogler 2002). No processo proposto, o escoamento é predominantemente gasoso, sendo aproximado para este caso. Portanto, os 92 m³ calculados foram verificados na disposição de um tubo longo e na disposição de um conjunto de reatores em série, dispostos de maneira a atender um espaço físico compatível com as dimensões da planta.

A razão comprimento sobre diâmetro padrão do simulador é de 10/1. Outras referências para o mesmo tipo de reação citam razões da ordem de 500/1 a 2000/1. Considerando a necessidade de remoção do calor gerado na reação, a disposição proposta é de um feixe de reatores tubulares, para que a área de transferência de calor entre o fluido refrigerante e o meio reacional seja maximizada. Devido à limitação de espaço físico disponível na planta, o comprimento do reator foi limitado a 10 metros de comprimento. Adotando a razão de 500/1 e o comprimento limite de 10 metros, o diâmetro de cada feixe seria de 0,02 metros. Dessa forma, o reator proposto deveria ser composto de aproximadamente 30.000 feixes. Se esses feixes fossem posicionados em um arranjo retangular simples ficariam dispostos em 173 feixes na horizontal e 173 feixes na vertical, formando um paralelepípedo de 3,5 m x 3,5 m x 10 m. Caso a razão diâmetro por comprimento não fosse cumprida, seriam possíveis outras disposições,

como por exemplo, 4700 feixes aproximadamente para um diâmetro de 0,05 metros e mesmo comprimento.

The image shows a software interface for configuring reactor operational conditions. It features several panels with various input fields and controls:

- Oper. Cond's** (top tabs): Reactions, Profiles, Labor, etc., Description.
- Thermal Mode**:
 - Set Exit Temperature: 17,35 °C
 - Adiabatic
 - Set Duty:
 - Heating: 0,00 kcal/h
 - Cooling: 604,20 kcal/h

- Heat Transfer**:
- Agent: Chilled Water
- Inlet Temp.: 5,00 °C
- Outlet Temp.: 10,00 °C
- Rate: 2,01 kg/min
- Pressure**:
- Set by User:
- Pressure: 34,700 bar
- Residence (Space) Time**:
- Actual: 25,000 min
- Min Required: 15,000 min
- Volume**:
- Working to Vessel Volume Ratio: 100,00
- Working Volume: 1,26 m³
- Reaction Takes Place in**:
- Vapor Phase
- Liquid Phase
- Gaseous Components Available to React
- Power Consumption**:
- Power Type: Std Power
- Set Specific Power: 0,0000 kW/m³
- Set Total Power: 0,0000 kW
- Set Power per Unit: 0,0000 kW
- Power Dissipation to Heat: 100,00 %

Figura 5.4 – Janela do ambiente de simulação para as condições operacionais do reator de hidrato.

Verificou-se que o simulador não realiza os cálculos de equilíbrio líquido-vapor nas correntes do processo, não havendo, portanto, uma estimativa da quantidade de gases dissolvidos na fase líquida e do incremento de umidade na corrente gasosa. Assim, foi incluído um flash isotérmico no processo apenas para estabelecer o equilíbrio termodinâmico entre as fases e obter as novas composições reais das fases da corrente. Neste flash, foram consideradas como pressão e temperatura de equilíbrio as mesmas da corrente que sai do reator. Assim, foram geradas duas correntes de saída: uma em fase líquida, contendo a emulsão formada por hidrato e água, e o dióxido de carbono dissolvido, e outra em fase gasosa, composta por oxigênio e nitrogênio, além de traços de CO₂, água e hidrato.

A corrente líquida que sai do flash tem uma pequena fração de sua vazão desprezada no reciclo como uma purga – vazão que será reposta por água pura em uma corrente de make-up posterior –, pois traços de hidratos que não puderem ser dissociados podem acumular ao longo do tempo. A corrente líquida que continua no processo segue para um reator, onde ocorre a dissociação do hidrato. Para modelar esta etapa, partiu-se do pressuposto de que a transferência de calor assume um papel dominante na dissociação do hidrato em relação a sua cinética intrínseca. Assim, o reator considerado não considera a taxa na qual a reação de decomposição ocorre, mas somente a sua estequiometria e conversão esperada. Verificou-se que um aumento de aproximadamente de 15 K na temperatura é suficiente para a decomposição total do hidrato. Portanto, assumiu-se que esse incremento seria suficiente para dissociar 99,9% do hidrato, e que o volume do reator é função somente do tempo de residência do fluido.

Após o reator de dissociação, a fração de CO₂ passa a se encontrar na ordem de 10³ ppm. Essa composição no reciclo de água nucleada é extremamente prejudicial ao processo de purificação, pois a concentração de CO₂ na alimentação do reator aumentaria a cada ciclo, tornando o seu volume ideal infinitamente grande em um tempo de operação suficientemente longo. Por outro lado, a concentração de CO₂ na ordem de 10³ ppm, em 34,7 bar e 32,35°C, é pequena o suficiente para fazer com que o dióxido de carbono esteja totalmente dissolvido na fase líquida. Assim, para remover este componente da corrente de reciclo, foi adicionado um tambor de flash para depressurizar a corrente líquida para 1,013 bar. Essa operação resulta em uma corrente gasosa de dióxido de carbono com pureza de aproximadamente 98,0% (p/p).

Um misturador foi utilizado para adicionar água pura de make-up à corrente líquida de saída do flash. A adição proporcional de água pura em relação à retirada de água rica em hidrato evita o acúmulo de hidrato ao longo do tempo. A corrente de saída do misturador, que ainda contém traços de hidrato, é então repressurizada através de uma bomba de alta pressão e resfriada até as condições ideais para a reação de formação de hidrato. A água de make-up foi considerada como sendo de outra fonte diferente da água da torre de resfriamento, para evitar qualquer efeito que os produtos químicos de tratamento da água da torre possam causar na reação de formação do hidrato.

A corrente gasosa separada no flash após o reator de formação de hidrato ainda apresenta traços de umidade que devem ser removidos. Dessa forma, o final do tratamento proposto é composto por dois vasos recheados com carvão ativado, que

operam intermitentemente em ciclos de 6 horas de operação e 6 horas de regeneração do recheio. A umidade contida na corrente de ar é adsorvida no recheio da coluna, que é regenerada com passagem de ar quente seco, enquanto a outra coluna entra em operação.

Finalmente, a corrente de ar que sai do processo de purificação proposto encontra-se nas especificações necessárias à próxima etapa da planta de separação de ar: menor que 1,0 ppm em CO₂ e H₂O. As concentrações e condições termodinâmicas da corrente de ar no final da etapa de purificação são as seguintes:

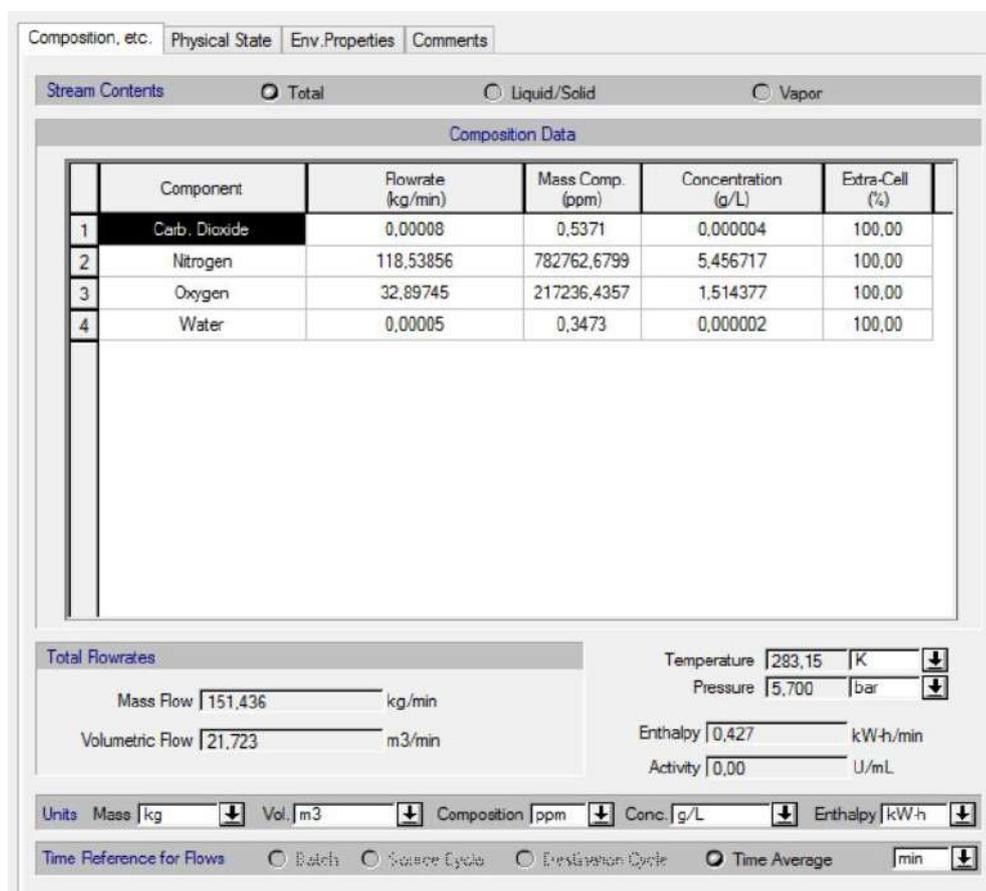


Figura 5.5: Composição e propriedades termodinâmicas da corrente de ar purificada ao final do processo proposto.

5.2 Resultados Econômicos para o Processo Proposto

Assim como para o processo atualmente existente, os resultados do relatório econômico a seguir apresentam importantes informações que servirão para avaliar a viabilidade do projeto proposto.

Tabela 5.1: Relatório de Avaliação Econômica para o processo alternativo.

Economic Evaluation Report

Purificação por Formação de Hidrato

1. EXECUTIVE SUMMARY (2014 prices)

Total Capital Investment	20291000,00	\$
Capital Investment Charged to This Project	20291000,00	\$
Operating Cost	9394000,00	\$/yr

2. MAJOR EQUIPMENT SPECIFICATION AND FOB COST (2014 prices)

Quantity/ Standby/ Staggered	Name	Description	Unit Cost (\$)	Cost (\$)
1 / 0 / 0	PFR-101	Plug Flow Reactor Vessel Volume = 1.26 m3	72000,00	72000,00
1 / 0 / 0	V-101	Flash Drum Vessel Volume = 0.06 m3	2000,00	2000,00
2 / 0 / 0	GAC-101	GAC Adsorber Bed Volume = 0.76 m3	71000,00	142000,00
1 / 0 / 0	PFR-102	Plug Flow Reactor Vessel Volume = 1.88 m3	72000,00	72000,00
1 / 0 / 0	G-101	Centrifugal Compressor Compressor Power = 1732.12 kW	2065000,00	2065000,00
1 / 0 / 0	HX-101	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 1.47 m2	10000,00	10000,00
1 / 0 / 0	GTV-102	Gate Valve Valve Diameter = 0.38 cm	1000,00	1000,00
1 / 0 / 0	HX-102	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 2.06 m2	12000,00	12000,00
1 / 0 / 0	V-102	Flash Drum Vessel Volume = 0.28 m3	4000,00	4000,00
1 / 0 / 0	PM-101	Centrifugal Pump Pump Power = 4.04 kW	35000,00	35000,00
1 / 0 / 0	HX-103	Heat Exchanger Heat Exchange Area = 2.10 m2	13000,00	13000,00
		Unlisted Equipment		607000,00
			TOTAL	3033000,00

3. FIXED CAPITAL ESTIMATE SUMMARY (2014 prices in \$)

3A. Total Plant Direct Cost (TPDC) (physical cost)

1. Equipment Purchase Cost	3033000,00
----------------------------	------------

2. Installation	1517000,00
3. Process Piping	1062000,00
4. Instrumentation	1213000,00
5. Insulation	91000,00
6. Electrical	303000,00
7. Buildings	1365000,00
8. Yard Improvement	455000,00
9. Auxiliary Facilities	1213000,00
TPDC	10252000,00

3B. Total Plant Indirect Cost (TPIC)

10. Engineering	2563000,00
11. Construction	3588000,00
TPIC	6151000,00

3C. Total Plant Cost (TPC = TPDC+TPIC)

TPC	16403000,00
------------	--------------------

3D. Contractor's Fee & Contingency (CFC)

12. Contractor's Fee	820000,00
13. Contingency	1640000,00
CFC = 12+13	2460000,00

3E. Direct Fixed Capital Cost (DFC = TPC+CFC)

DFC	18864000,00
------------	--------------------

4. LABOR COST - PROCESS SUMMARY

Labor Type	Unit Cost (\$/h)	Annual Amount (h)	Annual Cost (\$)	%
Operator	69,00	50349,00	3474051,00	100,00
TOTAL		50349,00	3474051,00	100,00

6. VARIOUS CONSUMABLES COST (2014 prices) - PROCESS SUMMARY

Consumable	Units	Cost (\$)	Annual Amount	Annual Cost (\$)
Dft GAC Packing (G)	3,00		155,00 kg	465,00
TOTAL				465,00

8. UTILITIES COST (2014 prices) - PROCESS SUMMARY

Utility	Unit Cost (\$)	Annual Amount	Ref. Units	Annual Cost (\$)
Std Power	0,10	17190217,00	kW-h	1719022,00
Steam	12,00	704,00	MT	8449,00
Cooling Water	0,05	1350474,00	MT	67524,00
Chilled Water	0,40	148391,00	MT	59356,00

Hot Water	0,05	1798,00	MT	90,00
TOTAL				1854440,00

9. ANNUAL OPERATING COST (2014 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item		\$	%
Raw Materials		0,00	0,00
Labor-Dependent		3474000,00	36,98
Facility-Dependent		3544000,00	37,72
Laboratory/QC/QA		521000,00	5,55
Consumables		0,00	0,00
Waste Treatment/Disposal		0,00	0,00
Utilities		1854000,00	19,74
Transportation		0,00	0,00
Miscellaneous		0,00	0,00
Advertising/Selling		0,00	0,00
Running Royalties		0,00	0,00
Failed Product Disposal		0,00	0,00
TOTAL		9394000,00	100,00

6 Conclusão

O escopo do presente estudo foi a elaboração de uma proposta de tecnologia alternativa ao processo de purificação de ar atmosférico em plantas de separação de ar. Para tal, necessitou-se realizar um estudo acerca da tecnologia atualmente empregada, a fim de podermos perceber com clareza como o emprego da formação de hidratos de dióxido de carbono poderia se tornar uma alternativa viável para o processo de purificação em questão.

O primeiro ponto a ser analisado foi se a substituição da tecnologia atualmente empregada pela tecnologia alternativa de formação de hidratos poderia gerar correntes gasosas nas especificações estabelecidas. Assim, a simulação apresentada para o processo alternativo proposto definiu se a substituição de tecnologia conseguiria atingir as metas de operação alcançadas pela tecnologia atualmente empregada.

Os resultados demonstraram valores de composição de ar purificado para os contaminantes dióxido de carbono (CO₂) e água. Considerando que frações menores que 1 ppm são aceitáveis, e frações em 0,5 são desejáveis na corrente de saída do processo de purificação, os valores apresentados na Figura 5.5 (0,5371 ppm de CO₂ e 0,3473 ppm de água) demonstraram haver a possibilidade de emprego do hidrato.

Outra questão a ser avaliada foi a de viabilidade de implantação da planta de purificação por formação de hidrato, tanto em relação às dimensões dos equipamentos requeridos quanto às mudanças de propriedades termodinâmicas requeridas. A necessidade de transições de pressões em torno de 33000 kPa, requer o emprego de robustos compressores. Soma-se a isso o fato de a temperatura em quase toda a linha se apresentar em torno de 17°C, sendo necessário o uso de água refrigerada como fluido refrigerante quando resfriamento é requerido, e inviabilizando o uso de água nas condições ambientes.

O reator de formação de hidrato de CO₂, base de toda a proposta, acabou se tornando um ponto limitante para o emprego de hidratos. O dimensionamento desse reator, considerando a taxa de reação, a conversão necessária e a vazão da corrente de alimentação, gerou um equipamento com volume muito grande em relação à área normalmente ocupada em uma planta de separação de ar. Fatores adicionais devem ser inseridos na análise do volume encontrado para este reator: ao volume de reação (calculado em 92 m³) deve-se considerar a adição da espessura de cada tubo e do

espaçamento necessário para a realização de troca de calor entre os tubos. Assim, a disposição de um reator PFR em uma planta desta tipologia se torna um grande desafio a ser superado para um eventual emprego da tecnologia proposta.

No sistema proposto, a ideia de utilizarmos um processo contínuo, sem variações na vazão de ar de entrada ao *cold box* não foi alcançada. A necessidade de inserção dos vasos recheados de carvão ativado gerou a mesma característica intermitente observada nos processos atuais.

Entretanto, mesmo com as ressalvas descritas, o processo simulado para a planta de purificação por formação de hidrato não gerou nenhum valor fora da realidade em aplicações industriais. Assim, o outro ponto a ser avaliado é o impacto econômico da implantação e operação desse processo. A simulação da tecnologia atualmente empregada foi feita baseada em dados reais de operação de uma unidade existente, com o objetivo de se comparar o valor teórico do processo proposto com o valor mais realístico possível.

Os relatórios econômicos para ambos os casos demonstraram que o custo de implantação de uma planta com a tecnologia atual é em torno de 29.000.000,00\$, cerca de 40% a mais do que o custo estimado para a planta proposta, com grande impacto no custo dos adsorvedores de leito fixo e, principalmente, nos gastos relacionados à execução das obras. Já na tecnologia proposta destaca-se a parcela de investimento direcionada à aquisição de um grande compressor de ar.

Por outro lado, os custos de operação anual das diferentes tecnologias não ficaram discrepantes, sendo estimado 9.394.000,00\$ para a planta proposta contra 8.511.000,00\$ do cenário atual. É importante analisar quais as parcelas mais significativas de gastos com a operação em cada um dos casos.

Para o cenário atual, a maior parcela dos gastos anuais é relacionada à manutenção, depreciação e capacidade utilizada na unidade, respondendo por cerca de 60% do valor, não sendo relacionada diretamente ao processo produtivo. Já na tecnologia proposta, o custo de mão de obra na operação é mais que o dobro do custo para o processo atual, e o gasto com utilidades é 160% maior que o valor do necessário para o cenário atual.

Por fim, fica demonstrado que a implantação da planta de purificação de ar por formação de hidrato é viável, sendo necessários estudos mais detalhados, focando nos seguintes tópicos:

- Desenvolvimento de promotores, com o intuito de melhorar a cinética da reação de formação do hidrato e, conseqüentemente, a diminuição do volume requerido para o reator. Outra consequência seria a possibilidade de conduzir a reação em pressões mais amenas, diminuindo o custo relacionado à compressão.
- Remodelagem dos processos incluindo a integração energética de toda a planta de separação de ar, considerando reaproveitamento de fontes quentes e frias e correntes a altas pressões.
- Desenvolvimento de experimentos para obtenção de dados e observação do comportamento da reação em sistemas contínuos podendo, inclusive, ser realizado em planta piloto.

Referências Bibliográficas

ASIA INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION. **Safe Use of Brazed Aluminium Heat Exchangers for Producing Pressurized Oxygen. AIGA 057/10.** Singapura, 2009. Disponível em: <https://www.asiaaiga.org>. Último acesso em 9 de Julho de 2014.

ASIA INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION. **Safe Operation of Reboilers/Condensers in Air Separation Units AIGA 035/13.** Singapura, 2006. Disponível em: <https://www.asiaaiga.org>. Último acesso em 9 de Julho de 2014.

CAVALCANTE, C. L. **Industrial Adsorption Separation Processes: Fundamentals, Modeling and Applications.** Latin American Applied Research, 2000.

EUROPEAN INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION. **Safe Use of Aluminium-Structured Packing For Oxygen Distillation IGC Doc. 144/08.** Bruxelas, 2008. Disponível em: <https://www.eiga.eu>. Último acesso em 11 de Abril de 2014.

EUROPEAN INDUSTRIAL GASES ASSOCIATION. **Safe Practices Guide for Cryogenic Air Separation Plants IGC Doc. 147/08.** Bruxelas, 2008. Disponível em: <https://www.eiga.eu>. Último acesso em 21 de Julho de 2014.

FOGLER, S. H. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas** 3 ed, 2002.

LIRIO, C. F. **Hidrato Gasoso de Dióxido de Carbono: Armazenamento, Cinética e Efeito de Aditivos.** 2012. 109p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2012.

MACCONNEL, M. H. **Separation Controls, Air.** In *Control and Optimization of Unit Operations*. 2005. P. 2123- 2135.

MASON, J.; SUMIDA, K.; HERN, Z. R.; KRISHNA, R. e LONG, R. **Evaluating metal-organic frameworks for post-combustion carbon dioxide capture via temperature swing adsorption.** *Energy Environ. Sci*, 4, 2011.

PERRY, R. H., GREEN D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook** 1999, 7 ed. Seção 16.

KANG, S.P. SEO, Y. JANG, W. SEO Y. **Gas Hydrate Process for Recovery of CO2 Fuel Gas.** Disponível em: <http://www.aidic.it/icheap9/webpapers/248Kang.pdf>. Último acesso em: 05 de julho de 2014.

SABIL, K. B. M. **Phase Behavior, Thermodynamics and Kinetics of Clathrate Hydrate Systems of Carbon Dioxide in Presence of Tetrahydrofuran and Electrolytes.** 2009. 234f. Dissertação (Programa de Engenharia Química). Universidade Sains Malaysia, Sarawak. 2009.

SMITH, J. M. VAN NESS, H. C. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química** 3 ed, 1980.

UNITED STATES PATENT. Kent S. Knaebel. Pressure Swing Adsorption. US 5032150. 3 de Novembro de 1989, 16 de Julho de 1991. Disponível em: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/index.html>

UNITED STATES PATENT. Dwain F. Spencer. **Methods And Systems for Selectively Separating CO₂ From a Multicomponent Gaseous Stream.** US 6,797,039 B2, 27 de Dezembro de 2002, 28 de setembro de 2004. Disponível em: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/index.html>

UNITED STATES PATENT. Dwain F. Spencer. **Methods And Systems for Selectively Separating CO₂ From a Multicomponent Gaseous Stream to Produce a High Pressure Product.** US 7,128,777 B2, 15 de junho de 2004, 31 de Outubro de 2006. Disponível em: <http://patft.uspto.gov/netahtml/PTO/index.html>

YANG, D; MARTINEZ, R.; CURRIER, R. P; SPENCER, D. F. *Heat Transfer During CO₂ Hydrate Formation in a Continuous Flow Reactor* In **Energy & Flues**. nº 22, 2008. P. 2649- 2659.