LUIZA MENDES

AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE METANOL E CARBONATOS ORGÂNICOS PARA SEQUESTRO QUÍMICO DE CO_2 DE TERMOELÉTRICAS

Escola da Química - TPQBq

UFRJ

2012

AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE METANOL E CARBONATOS ORGÂNICOS PARA SEQUESTRO QUÍMICO DE CO_2 DE TERMOELÉTRICAS

LUIZA MENDES

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Orientadores:
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D
José Luiz de Medeiros, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Dezembro de 2012

AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE METANOL E CARBONATOS ORGÂNICOS PARA SEQUESTRO QUÍMICO DE CO_2 DE TERMOELÉTRICAS

LUIZA MENDES

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Aprovada por :

_____

Profa. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – Orientadora

_____

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc – Orientador

_____

Prof. Estevão Freire, D.Sc

_____

Profa. Cláudia do Rosário Vaz Morgado, D.Sc

_____

Profa. Rita Maria De Brito Alves, Ph.D

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2012

M538a Mendes, Luiza.

Avaliação Técnica e Econômica de Processo de Produção de Metanol e Carbonatos Orgânicos para Sequestro Químico de CO_2 de Termoelétricas./ Luiza Mendes. – 2012.

viii,115 f.:Il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2012.

Orientadores: Ofélia Queiroz Fernandes de Araújo e José Luiz de Medeiros.

1. Termoelétrica. 2. CO2. 3. Produção de Metanol. 4. Simulação de Processos. – Teses. I. Araújo, Ofélia Queiroz Fernandes de. (Orient.).II. Medeiros, José Luiz. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD:542.7

"O coração do homem planeja o seu caminho,
mas o Senhor lhe dirige os passos."
(Pv 16:9)

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos serão endereçados a Deus, em quem eu muito confio, e ao meu marido, Leandro Virtuoso, que sempre acreditou em mim.

À orientação dos professores José Luiz e Ofélia. Em especial, ao apoio da Ofélia, que me atendia nas horas mais inusitadas e não mediu esforços para que chegássemos neste dia, uma mulher inteligente que ama o que faz.

À CHEMTECH pela oportunidade da realização deste mestrado *in company*, e aos colegas de profissão da CHEMTECH, que, no dia a dia, também contribuíram com os seus conhecimentos.

Dedico essa dissertação aos meus pais e irmãos, e ao meu marido, que compreendeu que o mestrado me exigiria tanto tempo.

RESUMO

MENDES, Luiza. **Avaliação Técnica e Econômica de Processo de Produção de Metanol e Carbonatos Orgânicos para Sequestro Químico de CO_2 de Termoelétrica**. Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQBq, 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)

A necessidade de estabilização da concentração atmosférica de CO_2 demanda tecnologias de captura desse gás de efeito estufa de fontes emissoras. Destaca-se como fonte emissora a geração de energia em termoelétricas. Antecipa-se para este setor o crescimento de demanda, com consequente elevação de emissões de CO_2, decorrente do desenvolvimento econômico mundial, e que essa demanda será atendida nas próximas décadas pela queima de combustíveis fósseis. Este cenário motiva a análise de tecnologias de captura e sequestro químico de CO_2 abordada no presente trabalho, avaliando-se a viabilidade de geração de energia em termoelétrica associada à captura de CO_2 da corrente de gás de chaminé seguida por sua transformação em *commodity* química. O sequestro químico transpõe o CO_2 da categoria de Resíduo para a de Matéria-Prima. Especificamente, avalia-se o desempenho econômico do processo geração-sequestro frente à receita agregada pela venda de metanol (MeOH), cabonatos orgânicos – dimetil carbonato (DMC) e carbonato de etila (EC) –, e etilenoglicol (EG), contribuindo para a redução da penalidade econômica representada pela etapa de captura sobre o preço do kWh gerado. O estudo emprega a captura do CO_2 com MEA (monoetanolamina), incluindo a etapa de compressão do gás capturado seguida de etapas de reação para a síntese de metanol e carbonatos orgânicos, e etapas de separação de produtos com reciclo de reagentes para as etapas de reação. Três cenários foram avaliados – Casos 1, 2 e 3 –, correspondendo à captura de 30%, 50% e 80% do CO_2 presente no gás de chaminé. A análise comparativa empreendida engloba a definição de premissas de projeto para o caso base (Caso 2), seguida de síntese de fluxograma de processo e posterior simulação nos três cenários avaliados, incluindo o dimensionamento dos principais equipamentos de processo para fins de análise econômica, via cálculo de custos de capital (CAPEX) e operacionais (OPEX). Os resultados indicaram viabilidade econômica para os três casos.

ABSTRACT

MENDES, Luiza. **Technical and Economical Evaluation of Process for the Production of Methanol and Organic Carbonates for Chemical Sequestration of CO_2 from Thermoeletric**. Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQBq, 2012. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)

The need to stabilize the CO_2 atmospheric concentration demand capture technologies this greenhouse gas emission sources. Stands out as the emission source power generation in thermoelectric. It is anticipated for this sector demand growth, with consequent elevation of CO_2 emissions, resulting from global economic development, and this demand will be answered in the coming decades by burning fossil fuels. This scenario motivates the analysis of capture technologies and CO_2 chemical sequestering addressed in this study, evaluating the feasibility of power generation in thermoelectric associated with the CO_2 capture from the flue gas stream followed by its transformation into a commodity chemical. Chemical Sequestration transposes the CO_2 of the waste chemical category to the Raw Material. Specifically, we evaluate the economic performance of the process generating the front-sequestering aggregate revenues from the sale of methanol (MeOH), Organic Carbonates - dimethyl carbonate (DMC) and Carbonate Acetate (EC), and Ethylene Glycol (EG), contributing to reduction in the economic penalty represented by phase of the CO_2 capture on the price of kWh generated. The study uses CO_2 capture with MEA (monoethanolamine), including compression step of the captured gas followed by reaction steps of the methanol and organic carbonates synthesis, and separation products steps with recycle of reactants to the reaction steps. Three scenarios were evaluated – Cases 1, 2 and 3 – corresponding to capture 30%, 50% and 80% of the CO2 present in the flue gas. The comparative analysis undertaken includes the definition of design assumptions for the Base Case (Case 2) followed by process flowchart synthesis and subsequent simulation in the three scenarios evaluated, including the design of the main equipment process for purposes of economic analysis, route calculation capital costs (CAPEX) and operational (OPEX). The results indicated the economic viability for the three cases.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – Introdução 13

1.1 Objetivo 13

1.2 Cenário Setorial e Motivação 13

1.3 Estrutura da Dissertação 16

CAPÍTULO 2 – Contextualização 18

2.1 Consumo de Energia 18

2.1.1. Consumo de Energia Mundial 18

2.1.2. Consumo de Energia no Brasil 19

2.1.3. Eficiência Energética 22

2.1.4. Geração de Energia Elétrica 23

2.2 A Termoeletricidade no Brasil 25

2.2.1 Expansão do Sistema Elétrico 25

2.2.2 Gás Natural 26

2.3 Captura de CO_2 34

2.3.1 Tratamento com Aminas 35

2.3.1 Reações Químicas Envolvidas no Tratamento 39

2.3.2 Principais Variáveis do Projeto 41

2.4 Sequestro Químico de CO_2 44

2.4.1 Produção de dimetil carbonato (DMC) 45

2.4.2 Produção de Etilenoglicol (EG) 47

2.4.3 Produção de Carbonato de Etileno (EC) 47

2.5 Produção de Metanol (MeOH) 47

CAPÍTULO 3 – Processo Integrado de Captura e Sequestro Químico de CO2 50

3.1 Termoelétrica 54

3.2 Processo de Captura do CO_2 56

3.1.1 Etapa de Absorção por MEA 56

3.1.2 Regeneração da MEA 59
3.3 Seção de Compressão do CO_2 59
3.4 Planta de Metanol 61
3.5 Planta de Dimetil Carbonato, Etilenoglicol e Carbonato de Etileno 64
CAPÍTULO 4 – Resultados das Simulações 69
4.1 Processo de Captura do CO_2 69
4.1.1 Premissas de Projeto e Resultados de Simulação 69
4.1.2 Dimensionamento dos Equipamentos e Consumo de Utilidades 71
4.2 Processo de Compressão do CO_2 73
4.2.1 Premissas do Processo 73
4.2.2 Dimensionamento dos Equipamentos e Consumo de Utilidades 73
4.3 Processo de Produção do Metanol 75
4.3.1 Premissas do Processo 75
4.3.2 Dimensionamento dos Equipamentos e Consumo de Utilidades 79
4.4 Produção do DMC, EG e EC 81
4.4.1 Premissas do Processo 81
4.4.2 Dimensionamento dos Equipamentos e Consumo de Utilidade 86
4.5 Discussão dos Resultados 88
CAPÍTULO 5 – Análise Econômica 92
5.1 Metodologia 93
5.2 Resultados Obtidos 99
5.2.1 CAPEX 99
5.2.2 OPEX 100
5.2.3 Fluxo de Caixa 102
5.3 Discussão dos Resultados 106
CAPÍTULO 6 – Análise de Créditos de Carbono 109
6.1 Custo Ambiental 110
6.2 Receitas associadas aos créditos de carbono 111
6.2.1 Venda de Créditos de Carbono 112

6.3 Fluxo de Caixa com Créditos de Carbono 113
CAPÍTULO 7 – Conclusões e Sugestões 114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 116
APÊNDICE A – Cinética do Metanol 129
APÊNDICE B – Fluxogramas de Processo 132
B.1 Integração dos Processos de Emissão e Sequestro 133
B.2 Seções do Fluxograma do Processo Integrado 134
APÊNDICE C – Dimensionamento dos Equipamentos 137
C.1 Compressores 137
C.2 Vasos 138
C.3 Trocadores de Calor 140
C.4 Torres de Destilação 141
C.5 Reatores 141
APÊNDICE D – Principais Correntes do Processo – Caso 2 (Base) 142

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Variação do PIB e Variação do Consumo de Energia (1998 – 2007).....19
Figura 2 – Brasil - Consumo de Energia Elétrica Total.....22
Figura 3 – Brasil - Produção de Energia Elétrica Total.....24
Figura 4 – Brasil – Fontes de Energia.....24
Figura 5 – Participação do gás natural na oferta primária de energia no mundo em 2006.....27
Figura 6 – Participação do gás natural na produção mundial de energia elétrica em 2006.....27
Figura 7 – Consumo mundial de energia primária em toneladas equivalentes de petróleo.....28
Figura 8 – Evolução da Capacidade Instalada por Fonte de Geração (GW e %).....29
Figura 9 – Brasil – Consumo de gás natural.....33
Figura 10 – Processo para a remoção de gases ácidos com aminas aquosas.....35
Figura 11 – Reação de formação de DMC e EG a partir do CO_2.....46
Figura 12– Processo NGCC – CCS (*Natural Gas Combined-Cycle Plant with Carbon Capture & Sequestration)*, gerador da corrente rica em CO_2 utilizada como base para o estudo.....52
Figura 13 – Fluxograma da Termoelétrica NGCC.....55
Figura 14 – Fluxograma da Captura de CO_2.....56
Figura 15 – Processo de Compressão de CO_2.....59
Figura 16 – Fluxograma de Produção de Metanol.....62
Figura 17 – Fluxograma da Produção de Carbonatos e Etilenoglicol.....64
Figura 18 – Captura de CO_2: (a) vazão de recirculação de MEA e carga térmica do refervedor da regeneradora (T-102); (b) Quantidade de CO_2 capturado e demanda de energia por massa de CO_2 capturado.....71
Figura 19 – Caso 1: Perfis de Composição de Reagentes e Produtos na Seção de Síntese de MeOH (Reator PFR-101).....76
Figura 20 – Caso 2: Perfis de Composição de Reagentes e Produtos na Seção de Síntese de MeOH (Reator PFR-101).....76

Figura 21 – Caso 3 - Perfis de Composição de Reagentes e Produtos na Seção de Síntese de MeOH (Reator PFR-101) 77
Figura 22 – Vazão de Recirculação do MeOH e H_2 na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH 77
Figura 23 – Seção de Separação do MeOH 78
Figura 24 – Caso 1: Perfis de Composição de Reagentes e Produtos na Produção de DMC e EC (Reator PFR-100) 82
Figura 25 - Caso 2: Perfis de Composição de Reagentes e Produtos na Produção de DMC e EC (Reator PFR-100) 83
Figura 26 - Caso 3: Perfis de Composição de Reagentes e Produtos na Produção de DMC e EC (Reator PFR-100) 83
Figura 27 - Reator de DMC + EC: (a) Entrada e Saída de Reagentes (CO_2 + MeOH) do Reator PFR-100; (b) Saída dos Produtos (DMC; EC e EG) do Reator PFR-100 84
Figura 28 – Torres de Separação dos Carbonatos Orgânicos 85
Figura 29 – Evolução índices econômicos 94
Figura 30 – Fluxo de Caixa - Caso 1 104
Figura 31 – Fluxo de Caixa do Processo - Caso 2 105
Figura 32 – Fluxo de Caixa - Caso 3 105
Figura 33 – Distribuição do CAPEX nas Seções do Processo Integrado de Captura e Sequestro de CO_2: (a) Caso 1; (b) Caso 2; (c) Caso 3 107
Figura 34 – Comparação dos Fluxos de Caixa dos três Casos 108
Figura 35 – Gráfico de Comparação do Custo com Utilidades 111
Figura 36 – Comparação da Receita Original (Capítulo 5) com a receita adicional da venda de créditos de carbono para cada caso 112
Figura 37 – Novo Fluxo de Caixa para os casos 113
Figura 38 – Fluxograma dos Processos Integrados de Emissão, Captura e Sequestro Químico 133
Figura 39 – Fluxograma da Seção de Geração de Energia e Captura de CO_2 134
Figura 40 – Fluxograma da Seção de Compressão de CO_2 e Planta de Metanol 135
Figura 41 – Fluxograma da Seção da Planta de Carbonatos Orgânicos e Etilenoglicol 136
Figura 42 – Gráfico para determinação do tipo de compressor 137

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Evolução do consumo final energético por fonte (10^3 tep) 21
Tabela 2 – Centrais termoelétricas a gás natural em operação no Brasil em novembro de 2008 30
Tabela 3 – Pós-Combustão Vantagens e Desvantagens da Captura de CO_2 34
Tabela 4 – Comparação das propriedades físicas das principais aminas 37
Tabela 5 – Preços relativos de aminas 39
Tabela 6 – Economia da captura de CO_2 por absorção com MEA 39
Tabela 7 – Calor de absorção de diferentes solventes 41
Tabela 8 – Composição da corrente de entrada para a termoelétrica em porcentagem de volume 53
Tabela 9 – Premissas de processo para a termoelétrica 53
Tabela 10 – Correntes de Entrada para as Simulações – Corrente de gás rica em CO_2 54
Tabela 11 – Condições de saída da HRSG-HP para os três casos 56
Tabela 12 – Condições de entrada e saída da torre absorvedora 58
Tabela 13 – Condições de entrada e saída da torre regeneradora 60
Tabela 14 – Condições de entrada e saída da torre de separação do metanol 63
Tabela 15 – Condições de entrada e saída da torre de separação do metanol de outros carbonatos 66
Tabela 16 – Condições de entrada e saída da torre de separação do DMC 67
Tabela 17 – Condições de entrada e saída da torre de separação do EC e EG 68
Tabela 18 – Premissas de projeto para Seção de Captura de CO2 69
Tabela 19 – Desempenho da Captura de CO2 nos Cenários de Simulação adotados 70
Tabela 20 – Dimensionamento dos Vasos da Seção de Captura de CO_2 71
Tabela 21 – Dimensionamento dos Trocadores da Seção de Captura de CO_2 72
Tabela 22 – Dimensionamento das Colunas de Destilação da Seção de Captura de CO_2 72
Tabela 23 – Dimensionamento das Bombas da Seção de Captura de CO_2 72
Tabela 24 – Dimensionamento das Turbinas da Seção de Captura de CO_2 72

Tabela 25 – Consumo Líquido de Utilidades da Seção de Captura de CO_2 73
Tabela 26 – Dimensionamento dos Compressores da Seção de Compressão..... 73
Tabela 27 – Dimensionamento dos Vasos da Seção de Compressão..... 73
Tabela 28 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor para a Seção de Compressão 74
Tabela 29 – Consumo Líquido de Utilidades na Seção de Compressão..... 74
Tabela 30 – Premissas de Projeto do Processo de Produção de Metanol..... 75
Tabela 31 – Condições do Metanol (Topo) na seção de separação 78
Tabela 32 – Parâmetros da Torre de Separação do Metanol (T-105)..... 79
Tabela 33 – Dimensionamento de Vasos na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH . 79
Tabela 34 – Dimensionamento de Trocadores de Calor na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH..... 80
Tabela 35 – Dimensionamento de Torres de Destilação na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH..... 80
Tabela 36 – Dimensionamento de Bombas na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH 80
Tabela 37 – Dimensionamento dos Reatores na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH 80
Tabela 38 – Dimensionamento de Compressores na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH 81
Tabela 39 – Consumo Líquido de Utilidades na Seção de Sequestro de CO_1 para MeOH 81
Tabela 40 – Premissas de Projeto do Processo de Produção de DMC..... 82
Tabela 41 – Seção de Separação do DMC..... 85
Tabela 42 – Seção de Separação do EC e RG..... 86
Tabela 43 – Parâmetros das Torres de Separação do DMC (T-103), EC e EG (T-104) 86
Tabela 44 – Dimensionamento de Trocadores de Calor para a Seção de Síntese de Carbonatos 87
Tabela 45 – Dimensionamento de Torres de Destilação para a Seção de Síntese de Carbonatos 87
Tabela 46 – Dimensionamento de Bombas para a Seção de Síntese de Carbonatos... 87
Tabela 47 – Dimensionamento de Reatores para a Seção de Síntese de Carbonatos . 88

Tabela 48 – Dimensionamento de Compressores para a Seção de Síntese de Carbonatos 88
Tabela 49 – Consumo Líquido de Utilidades na Seção de Síntese de Carbonatos 88
Tabela 50 – Vazões das Correntes de Entrada (Gás de Chaminé Rico em CO2, Reagentes) e Produtos dos Três Casos 89
Tabela 51 – Comparação do Consumo de Utilidades dos Três Casos 89
Tabela 52 – Detalhamento dos componentes do custo total de uma planta química. 94
Tabela 53 – Equações para cálculo dos Custos do Módulo para os demais Equipamentos 96
Tabela 54 – Detalhamento dos componentes do custo operacional de uma planta química 97
Tabela 55 – Detalhamento dos componentes do Fluxo de Caixa 98
Tabela 56 – Resultados do CAPEX (US$) por tipo de equipamento da Planta de Captura de CO_2 99
Tabela 57 – Resultados do CAPEX (US$) por tipo de equipamento da Planta de Compressão do CO_2 99
Tabela 58 – Resultados do CAPEX (US$) por tipo de equipamento da planta de produção do metanol 100
Tabela 59 – Resultados do CAPEX (US$) por tipo de equipamento da planta de produção dos carbonatos 100
Tabela 60 – OPEX (US$) para o Processo Integrado de Captura e Sequestro de CO_2 102
Tabela 61 – Resultados dos custos de utilidades Processo Integrado de Captura e Sequestro de CO_2 102
Tabela 62 – Custos Unitários das Utilidades 102
Tabela 63 – Resultados das receitas 103
Tabela 64 – Custos dos Produtos 103
Tabela 65 – VPL e TRI 106
Tabela 66 – Custo Ambiental da Planta Inteira 110
Tabela 67 – Comparação do OPEX inicial e do corrigido para cada caso 111
Tabela 68 – Vazões de CO_2 Absorvida 112
Tabela 69 – Resultados das receitas 113

Tabela 70 – Resumo dos Resultados de Simulações (ASPEN HYSYS)**Erro! Indicador não definido.**
Tabela 71 – Parâmetros Cinéticos do numerador da taxa de Reação (1) 129
Tabela 72 – Parâmetros Cinéticos do denominador da taxa de Reação (1) 129
Tabela 73 – Parâmetros Cinéticos do numerador da taxa de Reação (2) 130
Tabela 74 – Parâmetros Cinéticos do denominador da taxa de Reação (2) 130
Tabela 75 – Parâmetros Cinéticos do numerador da taxa de Reação (3) 130
Tabela 76 – Parâmetros Cinéticos do denominador da taxa de Reação (3) 130
Tabela 77 – Valores Típicos para o Coeficiente Global de Transferência de Calor ... 140

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE – Agência Internacional de Energia

ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

BP – *Beyond Petroleum*

CAPEX – Custo Capital

CCS – Captura e Sequestro de Carbono

CDE – Conta de Desenvolvimento Energético

CDP – Custo Direto de Produção

CER – Certificações de Emissões Reduzidas

CFP – Custo Fixo de Produção

CB – Custo Base

CM – Custo do Módulo

COL – *Operation Labor Cost* ou Custo com Mão de Obra

CRM – *Raw Material Cost* ou Custos com Matérias-Primas

CUT – *Utility Cost* ou Custo com Utilidades

CWT – *Waste Treatment Cost* ou Custo com Tratamento de Efluentes

DEA – Dietanolamina

DMC – Dimetil Carbonato

EC – Carbonato de etileno

EG – Etilenoglicol

EPE – Empresa de Pesquisa Energética

FCD – Fluxo de Caixa Descontado

GEE – Gases do Efeito Estufa

GN – Gás Natural

GJ – Giga Joule

HHV – Valor Elevado de Aquecimento

HFCs – Hidroclorofluorcarbonos

HRSG – Caldeira Recuperadora de Calor

IPCC – *Intergovernmental Panel on Climate Change* ou Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas

Ipea – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada

kW – Quilowatt

MAE – Mercado Atacadista de Energia

MDEA – Metildietanolamina

MEA – Monoetanolamina

MeOH – Metanol

MTBE – Éter Metil Terciário Butílico

MME – Ministério de Minas e Energia

MW – Megawatt

MWh – Megawatt/Hora

MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo

NGCC – *Natural Gas Combined Cycle*

OE – Óxido de Etileno

OPEX – Custo Operacional

PAC – Programa de Aceleração do Crescimento

PBT – Polibutileno Tereftalato

PC – Policarbonato

PET – Polietileno Tereftalato

P&D – Pesquisa e Desenvolvimento

PIB – Produto Interno Bruto

PFCs – Perfluocarbonos

PROINFA – Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica

tep – Toneladas Equivalentes de Petróleo

TIR – Taxa Interna de Retorno

VPL – Valor Presente Líquido

CAPÍTULO 1 – Introdução

A necessidade de estabilização da concentração atmosférica de CO_2 demanda tecnologias de captura desse gás de efeito estufa de fontes emissoras. Destaca-se como fonte estacionária a geração de energia em termoelétricas. Antecipa-se para este setor o crescimento de demanda, com consequente elevação de emissões de CO_2 decorrente do desenvolvimento econômico mundial, e que essa demanda será atendida nas próximas décadas pela queima de combustíveis fósseis.

1.1 Objetivo

Avaliar a viabilidade de geração de energia em termoelétrica associada à captura de CO_2 da corrente de gás de chaminé seguida por sua transformação em *commodities* químicas. O sequestro químico transpõe o CO_2 da categoria de Resíduo para a de Matéria-Prima. Assim, objetiva-se agregar à geração de energia a receita proporcionada pela venda de produtos derivados do CO_2: metanol (MeOH), cabonatos orgânicos (Dimetil Carbonato, DMC, e Carbonato de Etileno, EC) e etilenoglicol (EG). Especificamente, objetiva-se minimizar os impactos ambientais e a penalidade energética representados pela captura e destinação de CO_2 no custo do kWh de energia gerado.

Com a alternativa investigada, pretende-se contribuir, também, para a mitigação de impactos ambientais no contexto de mudanças climáticas associadas às emissões de CO_2.

1.2 Cenário Setorial e Motivação

O consumo de energia está associado ao aquecimento econômico e à melhoria da qualidade de vida. Sendo assim, a expansão do consumo de energia é um dos principais indicadores do desenvolvimento econômico e do nível de qualidade de vida de qualquer sociedade. O desenvolvimento sustentável requer avanços tecnológicos que promovam a geração de energia limpa, conservando o ambiente e otimizando o uso de suas fontes.

A energia tende a ser o "combustível" do desenvolvimento neste século. Assim, tornam-se então essenciais investimentos, principalmente em países com grande

potencialidade na produção de energia e que ainda se encontram no grupo denominado em desenvolvimento, como o Brasil. Esta necessidade intensifica-se no contexto nacional, no qual a retomada do crescimento econômico, e, por conseguinte, da intensificação de consumo energia elétrica. Este quadro levou à necessidade de expansão da capacidade geradora da ordem de 3.500 MW (megawatts) por ano no quinquênio 2000-2004 (LORA, 2004), o que significam investimentos de 2,5 bilhões de dólares anuais.

Para garantir a expansão da geração de energia elétrica, algumas alterações devem ocorrer na estrutura dos investimentos. Para atender ao crescimento da demanda, além da hidroeletricidade, novas opções de geração termoelétrica, especialmente a gás natural, podem se revelar atrativas ao investidor em face da disponibilidade deste combustível no mercado brasileiro e da existência de políticas energéticas de incentivo (mecanismo CDE – Conta de Desenvolvimento Energético). Essas termoelétricas a gás natural exigem investimentos menores do que as hidroelétricas, visando a uma redução relativa nos investimentos em geração (LORA, 2004).

Térmicas com gás natural alinham-se ao momento pré-sal no cenário atual do Brasil. Muito se tem falado do petróleo do pré-sal e pouco, com pouca ênfase, na destinação do gás natural a este associado. A camada pré-sal é um gigantesco reservatório de petróleo e gás natural, localizado nas Bacias de Santos, Campos e Espírito Santo (região litorânea entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo). Conforme a ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), as descobertas do pré-sal irão triplicar as reservas de petróleo e gás natural brasileiras.

Por outro lado, o crescimento econômico desafia a capacidade do mundo de garantir o suprimento de energia demandada para sustentar o desenvolvimento econômico e social. Em contrapartida, o mundo avança para um sistema energético com menor teor de carbono.

A questão ambiental tem sido alvo de crescente preocupação da comunidade internacional à medida que a degradação do meio ambiente e o aquecimento global vêm se intensificando. Visando a esta conscientização, foi ratificado o Protocolo de Quioto por 141 países, no final de 2004, o qual fixou metas de redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE) e estabeleceu a existência do mecanismo de desenvolvimento limpo (MDL), que são projetos emissores de certificações de emissões reduzidas (CERs), títulos

negociáveis entre os países como forma de cumprimento de seus compromissos ambientais (GIOVANINI, 2010). Mas o relatório da Agência Internacional de Energia (IEA), divulgado em maio de 2011, indicou que a emissão de gases causadores de efeito estufa atingiu valor recorde em 2010. O resultado, na avaliação da IEA, reduz a esperança de se manter o aquecimento global em níveis seguros. Apesar de advertências, comunicados e encontros de estado nos últimos anos, governos não se comprometem com metas de redução de emissões desses gases. Já se forma consenso entre cientistas de que o planeta não suportará os padrões atuais de crescimento da humanidade (JANSEN, 2012).

O recorde anterior de emissões de dióxido de carbono (CO_2) havia sido registrado em 2008. Contudo, estas ações cresceram 5% em 2010, com a emissão atmosférica de 30,6 bilhões de toneladas de gases causadores do efeito estufa, originados particularmente da queima de combustíveis fósseis, como petróleo, gás e carvão, que, juntos, são responsáveis por cerca de 80% das fontes energéticas do planeta. Note-se que, em 2009, houve uma redução de 1,9% dessas emissões devido à crise financeira global e ao consequente recuo da atividade econômica. Neste cenário, os países desenvolvidos, apesar de responderem por 40% das emissões totais em 2010, foram responsáveis por apenas 25% do crescimento econômico. O relatório da IEA menciona que cerca de 60% das emissões de CO_2 em 2010 foram de países emergentes, como China, Índia e Brasil. (NETTO, 2011).

No Brasil, a atenção especial com o meio ambiente se reforçou a partir de 2007, após a Petrobras comunicar as descobertas de petróleo na camada do pré-sal brasileiro. O óleo descoberto nessa região é leve, e o gás natural associado apresenta intensas quantidades de CO_2 – percentual aproximado de 10% a 15% de CO_2 segundo Formigli (2007), concentração bem maior do que os 5% das demais reservas do país. O que fazer de forma ambientalmente responsável com CO_2 é o desafio tecnológico na exploração destas reservas. Nesta direção, "(...) estimativas apontam que, somente nas duas áreas com reservas delimitadas – os campos de Tupi e Iara, onde há um acúmulo de até 12 bilhões de barris de óleo e gás –, existam 3,1 bilhões de toneladas de CO_2, um dos gases que contribuem para o aquecimento do planeta" (*Folha de São Paulo – "Petrobras estuda "sumir" com CO_2 da camada pré-sal" – 31/05/2009).*

Esse cenário motiva a análise de tecnologias de captura e sequestro químico de CO_2 abordada no presente trabalho, avaliando-se a viabilidade de geração de energia em termoelétrica associada à captura de CO_2 da corrente de gás de chaminé seguida por sua transformação em *commodity* química.

O sequestro químico transpõe o CO_2 da categoria de Resíduo para a de Matéria-Prima. Especificamente, a solução tecnológica proposta envolve a transformação química de CO_2 em metanol (MeOH), cabonatos orgânicos – dimetil carbonato (DMC) e carbonato de etila (EC) – e etilenoglicol (EG). O desempenho econômico do processo geração-sequestro é analisado para quantificar a redução da penalidade econômica da captura no preço do kWh gerado frente à agregação de receita pelas *commodities* químicas.

1.3 Estrutura da Dissertação

Esse trabalho é ordenado em capítulos. Neste primeiro capítulo, encontram-se a motivação deste trabalho, bem como a sua estrutura.

O segundo capítulo aborda o Desenvolvimento Sustentável, diversos assuntos relacionados ao tema deste trabalho, destacando-se: desenvolvimento *versus* consumo de energia e o grande problema ambiental atual relacionado às elevadas emissões de CO_2; uma possível solução é apresentada para este problema ambiental, ainda com a possibilidade de agregar valor comercial à geração de energia elétrica.

No terceiro capítulo, apresentam-se as premissas de projeto e os fluxogramas de processo, com três cenários de captura de CO_2 dos gases de chaminé.

O quarto capítulo contém os resultados das simulações realizadas em ambiente ASPEN HYSYS (Aspentech Inc.). Além dos dados de processo, são apresentados também os resultados de projeto e dimensionamento dos principais equipamentos utilizados em cada processo.

No quinto capítulo, são apresentados a metodologia e os resultados da análise econômica preliminar realizada para os processos simulados e dimensionados, permitindo avaliá-los e compará-los, e também uma análise de sensibilidade indicando os itens de maior impacto no custo total da planta. Nessa análise, consideram-se apenas

os principais equipamentos de processo e a receita associada exclusivamente à venda das correntes de metanol, dimetil carbonato, etilenoglicol e carbonato de etileno.

O sexto capítulo traz uma análise econômica preliminar expandida para a consideração dos créditos de carbono quanto aos custos (custo ambiental) e às receitas.

O sétimo capítulo contém, por fim, a conclusão do trabalho e as sugestões para desenvolvimentos futuros.

A dissertação apresenta, ainda, quatro apêndices: no Apêndice A são mostradas as reações cinéticas do metanol. No Apêndice B serão exibidos os fluxogramas Integrados dos processos simulados. No Apêndice C, indicadas as metodologias e cálculos utilizados no dimensionamento dos equipamentos; e no Apêndice D, apresentadas as principais correntes do projeto.

Por último, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta dissertação.

CAPÍTULO 2 – Contextualização

2.1 Consumo de Energia

Tradicionalmente, os governos administram e divulgam índices de desenvolvimento econômico que traduzem os níveis de riqueza, industrialização, infraestrutura e emprego. Eles acabam por atrair mais investimentos e gerar mais desenvolvimento. Esses indicadores permitem classificar as economias em desenvolvidas e subdesenvolvidas, sendo o consumo de energia um dos grandes indicadores de desenvolvimento.

2.1.1. Consumo de Energia Mundial

O consumo de energia revela o compasso das atividades industriais e comerciais e também dita a inclinação da população em obter tecnologias mais avançadas e bens, como automóveis (que demandam combustíveis), eletrodomésticos e eletroeletrônicos (que exigem acesso à rede elétrica e pressionam o consumo de energia elétrica) (ANEEL, 2009).

Essa inter-relação foi o um dos motivos mais importantes do acentuado crescimento no consumo mundial de energia confirmado nos últimos anos. Como mostra o gráfico da Figura 1, o consumo de energia acompanha o PIB e pode-se ver também que a economia mundial esteve em ciclo de vigorosa expansão de 2003 a 2007, acompanhada pela variação crescente do PIB (Produto Interno Bruto): 3,6% em 2003; 4,9% em 2004; 4,4% em 2005; 5% em 2006 e 4,9% em 2007 (IPEA, 2008). No mesmo período, a variação acumulada do gasto de energia foi de 13%, passando de 9.828 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep), em 2003, para 11.099 milhões de tep em 2007 (BP, 2008). Ao analisar o consumo mundial de energia no período de 1973 a 2006, O IEA (2008) concluiu que ele aumentou 73%, saltando de 4.672 milhões para 8.084 milhões de tep.

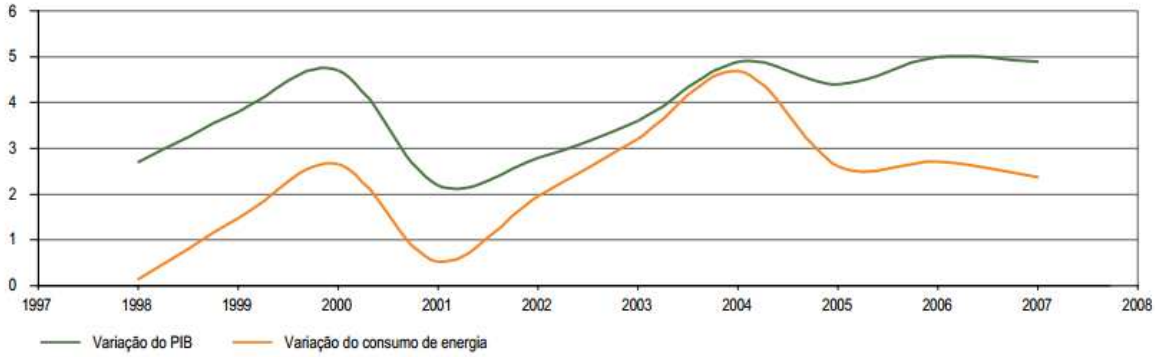


Figura 1 – Variação do PIB e Variação do Consumo de Energia (1998 – 2007)

Fonte: IPEA, 2008.

A Agência Internacional de Energia (IEA, 2012) estima que a demanda de energia crescerá 55% entre 2005 e 2030 . A procura por energia irá aumentar, sobretudo, nas economias crescentes, como China e Índia, apesar da grave escassez de energia em regiões menos desenvolvidas, como o sul do Saara na África. Assim, espera-se que China e Índia representem cerca de 45% do aumento estimado da demanda mundial de energia primária em 2030.

Há uma diferença de necessidade entre países em desenvolvimento e desenvolvidos. Enquanto o primeiro grupo prioriza a energia de base, o segundo preocupa-se com a energia duradoura (LORA, 2004).

As alterações climáticas e a diversidade ecológica levam os governos a buscar a conservação e a ampliação de energias renováveis, isto é, a segurança energética global, estratégica e politicamente importante. Adicionalmente, o aumento da demanda de energia até 2030 será suprido em 85% por combustíveis fósseis (BP, 2008).

2.1.2. Consumo de Energia no Brasil

O Brasil encontra-se no grupo de economias denominadas subdesenvolvidas, mas com potencialidade na produção de energia. Esta disponibilidade atrai investimentos, concluindo-se que a energia pode ser o "combustível" do desenvolvimento neste século (COSTA, 2006).

Tanto no Brasil quanto no mundo, o desenvolvimento econômico determina o consumo de energia. Há, também, o crescimento da população, determinado pelo

balanço das taxas de natalidade e mortalidade e por fluxos migratórios. Esta inter-relação é motivo de preocupação, já que a maior parte das fontes utilizadas para geração de energia é não-renovável. Torna-se evidente a necessidade de desenvolvimento tecnológico e planejamento energético sustentável para evitar a iminência de um blecaute no longo prazo e degradação ambiental.

O quadro do Brasil, entre 2000 e 2005, foi de queda na taxa de natalidade e mortalidade, com variação média anual de 1,46%, segundo o estudo Análise Retrospectiva constante do Plano Nacional de Energia 2030, produzido pela Empresa de Pesquisa Energética. Mas, a exemplo do que ocorreu no mercado mundial, o Brasil teve um bom desempenho econômico: o Produto Interno Bruto (PIB) do país, no mesmo período, registrou um crescimento acumulado de 14,72%. Conforme dados do Ipea (2008), o consumo de energia avançou 13,93%.

O consumo global de energia (derivados de petróleo, gás natural e energia elétrica, entre outros) entre 1990 a 2007 teve seu crescimento acumulado de 69%, com o consumo total subindo de 127,596 milhões de tep para 215,565 milhões de tep (ANEEL, 2008).

O consumo de energia elétrica apontou uma queda de 6,6%, em 2001, devido ao racionamento de energia elétrica, mas o consumo global não mostrou retrocesso, passando de 171,949 milhões de tep para 172,186 milhões de tep (aumento de 0,14%), seguindo a taxa de crescimento de 1,3% do PIB nacional. O que influenciou a expansão do consumo foram outros tipos de energia (ANEEL, 2008)

Já em 2007, a energia elétrica foi o recurso energético mais consumido no país, considerando que os derivados de petróleo, em vez de somados, são desmembrados em óleo diesel, gasolina e GLP, e a tendência é de que o consumo de energia elétrica cresça cada vez mais. Isso provoca, inclusive, preocupações com relação à capacidade de oferta acompanhar esta evolução, conforme Tabela 1 é possível observar em 2007 o item eletricidade tendo um maior consumo que outras fontes de energia.

Tabela 1 – Evolução do consumo final energético por fonte (10^3 tep)

Identificação	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
Gás natural	4.196	4.305	4.893	6.384	7.552	9.202	10.184	11.448	12.663	13.625	14.731
Carvão mineral	2.101	2.084	2.525	2.841	2.759	3.016	3.294	3.594	3.519	3.496	3.743
Lenha	12.919	13.296	13.500	13.627	13.699	14.390	15.218	15.752	16.119	16.414	16.310
Bagaço de cana	16.674	16.684	16.687	13.381	15.676	17.495	19.355	20.273	21.147	24.208	26.745
Lixívia	1.946	2.069	2.246	2.291	2.280	2.456	2.976	3.144	3.342	3.598	3.842
Outras recuperações	436	460	641	709	775	804	904	874	907	709	761
Gás de coqueria	1.382	1.320	1.155	1.247	1.219	1.178	1.259	1.342	1.328	1.289	1.387
Coque de carvão mineral	6.695	6.538	5.829	6.506	6.327	6.673	6.688	6.817	6.420	6.137	6.716
Eletricidade	25.333	26.394	27.144	28.509	26.626	27.642	29.430	30.955	32.267	33.536	35.443
Carvão vegetal	4.379	3.986	4.401	4.814	4.409	4.609	5.432	6.353	6.248	6.085	6.247
Álcool etílico	6.910	6.783	6.798	5.820	5.377	5.776	5.794	6.445	6.963	6.395	8.612
Outras secundárias - alcatrão	97	58	78	77	75	78	38	50	37	48	56
Subtotal derivados de petróleo	69.157	71.303	70.918	71.450	71.869	71.210	69.049	71.177	71.726	72.706	76.449
Óleo diesel	27.569	28.541	29.084	29.505	30.619	31.694	30.885	32.657	32.382	32.816	34.836
Óleo combustível	12.301	11.997	10.544	9.500	8.469	8.239	7.223	6.513	6.574	6.126	6.498
Gasolina	14.215	14.834	13.828	13.319	13.051	12.468	13.162	13.607	13.638	14.494	14.342
Gás liquefeito de petróleo	7.116	7.335	7.661	7.844	7.742	7.402	6.996	7.182	7.121	7.199	7.433
Nafta	4	4	4	4	4	4	0	0	0	0	0
Querosene	2.931	3.202	2.988	3.180	3.286	3.161	2.221	2.369	2.578	2.401	2.632
Gás canalizado	108	111	94	85	35	26	0	0	0	0	0
Outras secundárias de petróleo	4.914	5.279	6.715	8.014	8.664	8.216	8.562	8.848	9.433	9.670	10.709
Total	**152.226**	**155.280**	**156.815**	**157.657**	**158.643**	**164.530**	**169.622**	**178.221**	**182.687**	**188.245**	**201.043**

Fonte: MME, 2008.

Sabe-se que o uso da energia se intensificou após as revoluções industriais. Hoje a principal preocupação diz respeito ao uso eficiente e sustentável deste recurso, o que não acontece porque mais da metade das fontes energéticas utilizadas não é renovável.

O Brasil por ser uma nação em desenvolvimento econômico e também social tende a aumentar seu consumo de energia, e uma dessas formas de energia que aumenta com o passar dos anos é a energia elétrica como é mostrado na Figura 2, o crescimento do Consumo de Energia Elétrica Total no Brasil de 2009 a 2011.

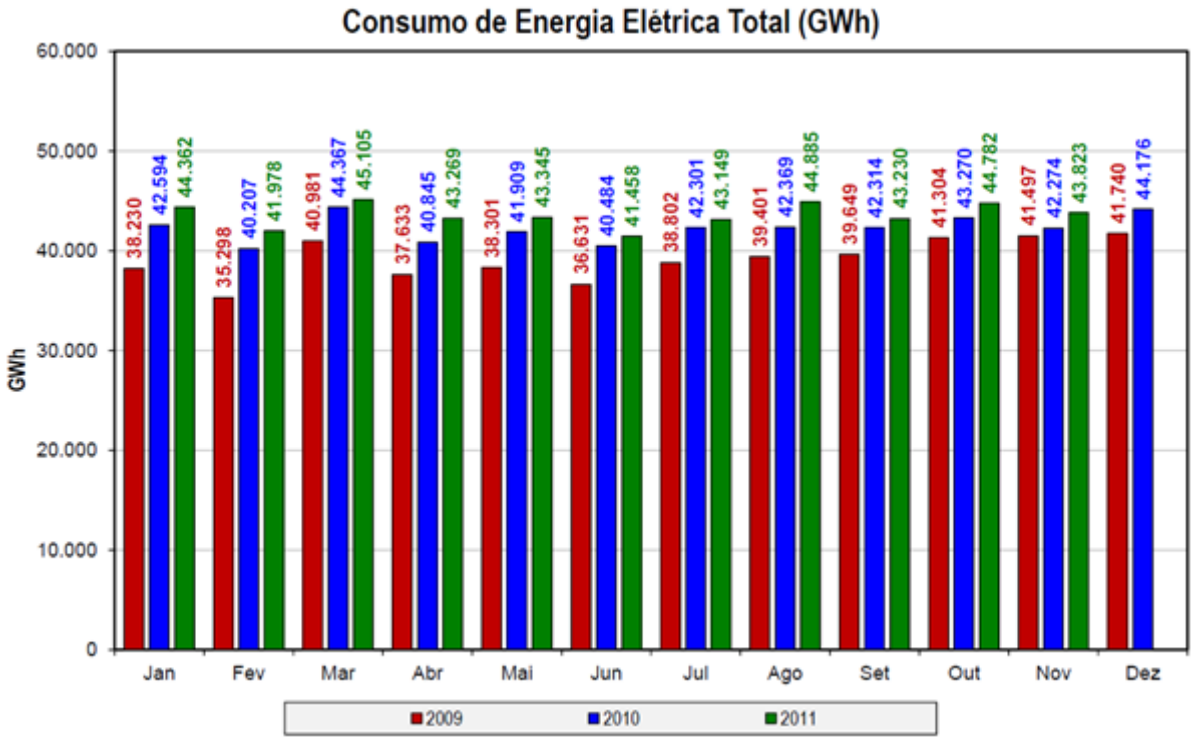


Figura 2 – Brasil - Consumo de Energia Elétrica Total

Fonte:(http://www.mme.gov.br/see/galerias/arquivos/Publicacoes/Boletim_mensalDMSE/Boletim_de_Monitoramento_do_Sistema_Elxtrico_-_DEZEMBRO-2011.pdf)

2.1.3. Eficiência Energética

Os países em desenvolvimento tendem a expandir o Produto Interno Bruto (PIB). Como consequência direta, haverá o aumento do consumo de energia, o que torna o uso eficiente da energia elétrica um dos grandes temas mundiais, considerando suas implicações nas áreas social e ambiental.

A perspectiva do Brasil é de manter o crescimento econômico, não obstante a presente crise mundial. Para tal, novos paradigmas energéticos, tecnológicos e sociais estão sendo moldados, estudados ou requeridos. Uma grande força para a sustentabilidade deste crescimento, se bem utilizados e planejados, são os recursos resultantes da exploração do petróleo do pré-sal.

Há de se destacar, nesse cenário, o sucesso do país em ter alcançado o *investment grade*, que o coloca no ranking das nações confiáveis para receber investimentos estrangeiros. (FANTINE, 2011)

2.1.4. Geração de Energia Elétrica

O padrão estabelecido para o setor elétrico, na seção de geração de energia elétrica, é o de atividade de categoria competitiva, sendo a sua produção e colocação no mercado feita por conta e risco do empreendedor. A energia produzida pode ser vendida diretamente a comercializadores, consumidores livres ou concessionárias distribuidoras através de contratos bilaterais ou ofertada no MAE (mercado atacadista de energia). (LORA, 2004)

Neste modelo de caráter competitivo, fixado em lei, atuam três classes de geradores de energia elétrica: os concessionários de serviço público, os produtores independentes e os autoprodutores. Os concessionários de serviço público, ainda de controle estatal, constituem a sustentação dos contratos iniciais, celebrados com os distribuidores com base em montantes e tarifas fixados pela ANEEL (Agência Nacional de Energia Elétrica).

A produção independente de energia elétrica opera na forma de outorga de exploração de geração de energia para novos empreendimentos concedidos ou autorizados pela ANEEL. Essa produção é livremente negociada no mercado, sendo realizada por empreendedores vencedores de processos licitatórios conduzidos para empreendimentos hidrelétricos ou detentores de autorizações emitidas, por solicitação dos interessados, para termoelétricas, pequenas centrais hidrelétricas ou fontes alternativas de geração, observadas as restrições e requisitos de direito de cada caso. Na Figura 3 pode-se observar que a produção de energia elétrica no Brasil é muito variável, e apesar do crescimento do consumo da mesma ao passar dos anos, conforme Figura 1, ainda assim houve queda na geração.

Já a Figura 4 onde são mostradas as principais fontes para geração de energia no Brasil, observa-se que a Hidroelétrica ainda é a predominante, e as energias renováveis como solar e eólica apesar de menos significativas já mostram resultados junto com as fontes, isso é resultado da preocupação com o meio ambiente.

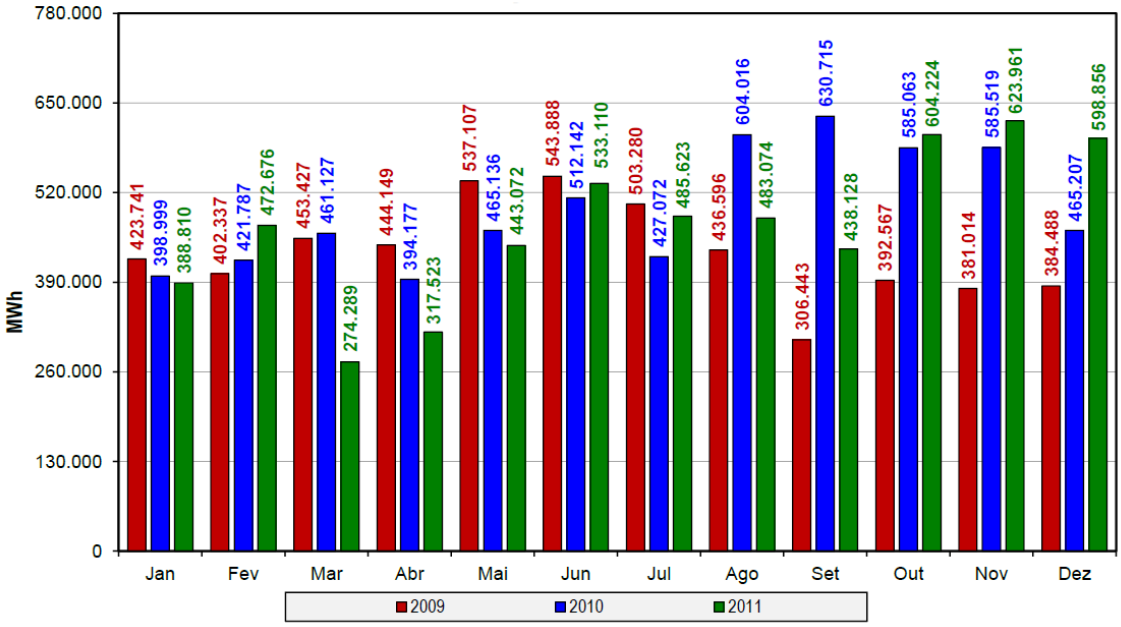


Figura 3 – Brasil - Produção de Energia Elétrica Total

Fonte: MME, 2011

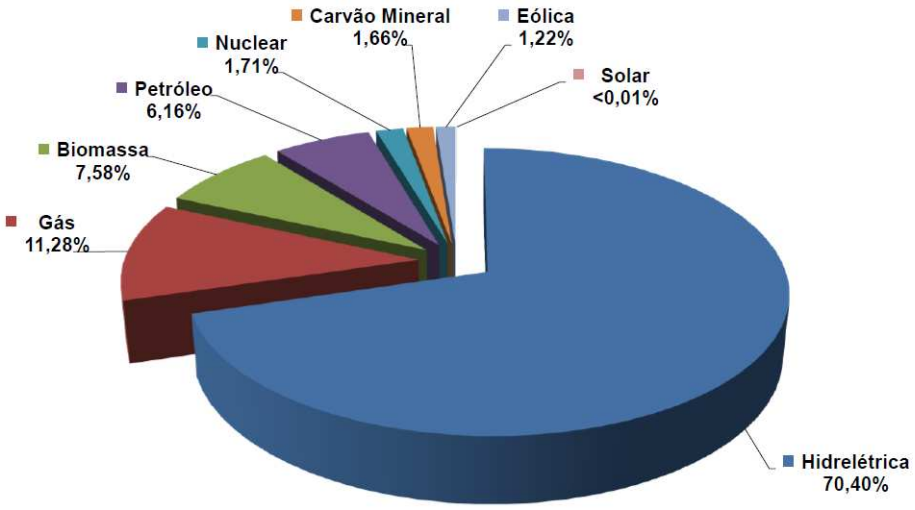


Figura 4 – Brasil – Fontes de Energia

Fonte: MME, 2011

2.2 A Termoeletricidade no Brasil

2.2.1 Expansão do Sistema Elétrico

Com as projeções crescentes da demanda de energia elétrica tornam-se indispensáveis soluções rápidas, mas também com pensamentos a longos prazos, sendo assim duas conhecidas formas de geração entram um pauta para análise, que são as hidroelétricas e termoelétricas. A diferença entre elas são dos custos fixos e marginais e prazos de execução, a hidrelétrica apresenta um custo marginal de produção de energia elétrica menor, mas carece de um investimento e capital fixo maior. O que implica é que as termoelétricas sejam mais apropriadas para atender a demanda de ponta e as hidroelétricas atendem a carga base, fazendo que uma seja complementar a outra (LORA,2004).

A grande força-motriz da energia elétrica brasileira é a água, responsável por 85,9% de todo o abastecimento. Mas a construção deste tipo de usina costuma esbarrar em questões ambientais. De acordo com a Empresa de Pesquisa Enérgica (EPE, 2010), responsável pelo plano, a dificuldade em licenciar usinas hidrelétricas está fazendo com que o país ofereça termoelétricas.

O Brasil usa apenas 25% da sua capacidade de geração de energia por hidroeletricidade, como foi dito onde as questões ambientais dificultam esta forma de geração, opções que estão sendo levantadas são termoelétricas especialmente a gás natural e carvão mineral, estas se mostram atrativas ao investidor em face da disponibilidade destes combustíveis no mercado brasileiro e à existência de políticas energéticas de incentivo (mecanismo CDE). Também é esperado um crescimento expressivo das fontes locais de energias renováveis, ainda pouco exploradas (PROINFA – Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica).

Até agosto de 2000, havia 42 centrais de geração termoelétricas com registro para realizar estudos de viabilidade, 19 centrais com projetos em análise para autorização de implantação e 27 centrais com autorização para ampliação e/ou construção. No conjunto, eram 79 centrais com uma capacidade total prevista de 30.098,19 MW. Desse total, 22.495,35 (74,74%) correspondiam à geração com gás natural, 5.024 MW

(16,69%) à geração com carvão mineral e o restante, 2.578,84 MW (8,57%), previa o uso de outros combustíveis (LORA, 2004).

Para o futuro, a geração de energia elétrica sofrerá algumas alterações na sua estrutura de investimentos, incluindo a instalação de centrais termoelétricas a gás natural, que exigem prazos de implantação e investimentos menores do que as hidrelétricas. A intenção do governo federal, para os próximos 10 anos de energia, é a construção de 81 novas unidades térmicas até 2017, sendo que 68 delas são baseadas em combustíveis fósseis, que emitem CO_2 (PEIXOTO, 2009).

A situação atual de energia à base de combustíveis fósseis é de 10,2% do total de geração. Com a construção das novas unidades térmicas, passará para 16,7%. Já a participação das usinas térmicas nas emissões de dióxido de carbono, pelo país, sairá dos atuais 4,4% para 12% nos próximos cinco anos (PEIXOTO, 2009).

Segundo a cartilha Brasil: Renováveis para o Desenvolvimento (2012), disponibilizada pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE), por causa da hidroeletricidade, que responde por 81% da geração total de energia elétrica, o Brasil emite 64g de CO_2 para cada kWh produzido, enquanto a média mundial é de 500g. Considerando a Figura 3, o pico de produção de energia no mês de novembro de 2011 correspondeu a 623.961 MWh, o que resultou em aproximadamente 40.000 ton/h de emissão de CO_2. Mesmo assim com a tendência do crescimento econômico, muitas termoelétricas virão a ser implantadas e a maioria destas terá como combustível o gás natural que vem de encontro ao momento do pré-sal que o Brasil está vivenciando.

2.2.2 Gás Natural

A expansão do gás natural na matriz energética mundial, no período entre 1973 e 2007, mais do que dobrou, saltando de 1,227 bilhões de metros cúbicos (m^3) para 3,031 bilhões de m^3 (IEA, 2008). Apesar deste crescimento, o gás natural manteve a terceira posição na matriz energética mundial (abaixo de carvão e derivados de petróleo). No entanto, pulou do quarto para o segundo lugar dentre as principais fontes produtoras de energia elétrica, sendo superado apenas pelo carvão (figuras 5 e 6).

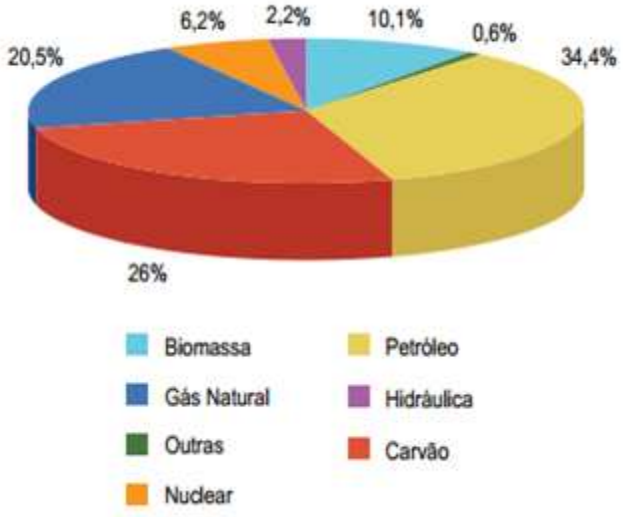


Figura 5 – Participação do gás natural na oferta primária de energia no mundo em 2006

Fonte: ANEEL, 2009

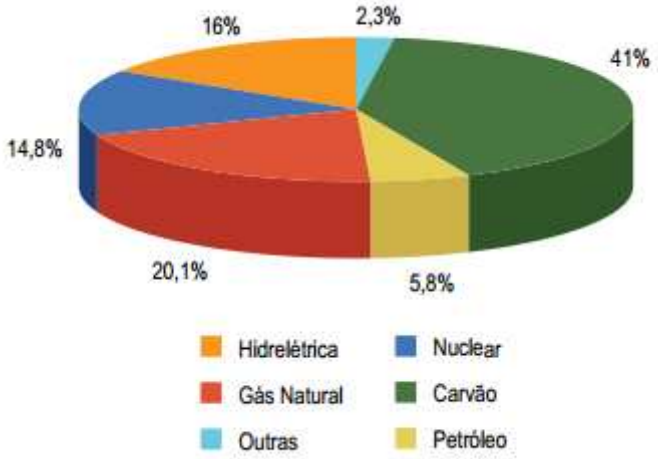


Figura 6 – Participação do gás natural na produção mundial de energia elétrica em 2006

Fonte: ANEEL, 2009

Conforme mostra a Figura 7, o consumo mundial de gás natural cresceu 2,2%. A expansão foi inferior à média em todas as regiões, exceto na América do Norte, onde os preços baixos levaram ao aumento do consumo. Fora da América do Norte, os maiores ganhos volumétricos foram na China (+21,5%), Arábia Saudita (+13,2%) e Japão (+11,6%). Estes aumentos foram parcialmente compensados pelo maior declínio já

registrado no consumo de gás da União Europeia (UE) (-9,9%), explicado por uma economia fraca, preços de gás elevados, tempo quente e crescimento contínuo na geração de energia renovável (BP, 2012).

A produção de gás natural global cresceu 3,1%. Os EUA (+7,7%) registraram o maior aumento volumétrico, apesar dos preços mais baixos do gás, e permaneceu como o maior produtor do mundo. A produção também cresceu rapidamente no Catar (25,8%), Rússia (+3,1%) e Turquemenistão (40,6%), mais do que compensando declínios na Líbia (-75,6%) e no Reino Unido (-20,8%). A exemplo do consumo, a UE apresentou o maior declínio na produção de gás já registrado (-11,4%). Entre os importadores de GNL, coube a Japão e Reino Unido os maiores crescimentos volumétricos (BP, 2012).

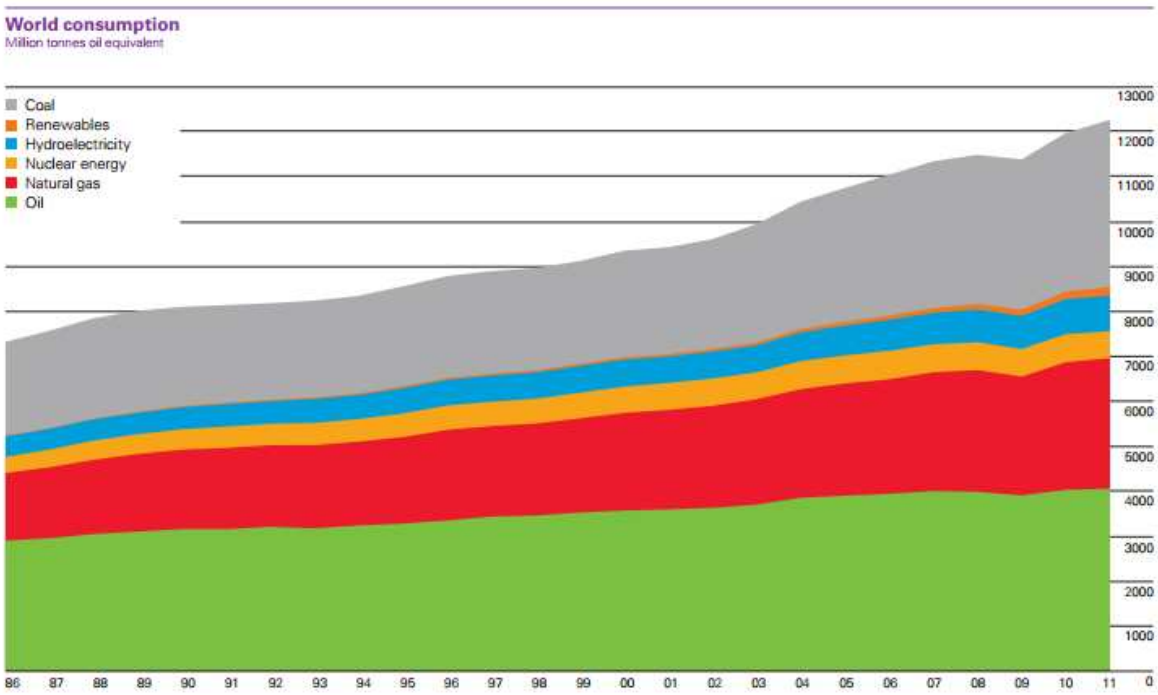


Figura 7 – Consumo mundial de energia primária em toneladas equivalentes de petróleo

Fonte: BP, 2012

Em substituição a outros combustíveis fósseis, como carvão e derivados de petróleo, estima-se que a demanda mundial de gás natural para a geração de energia elétrica irá permanecer em expansão até 2020, assim observa-se pela Figura 8, particularmente em regiões como Ásia e África (IEA, 2011).

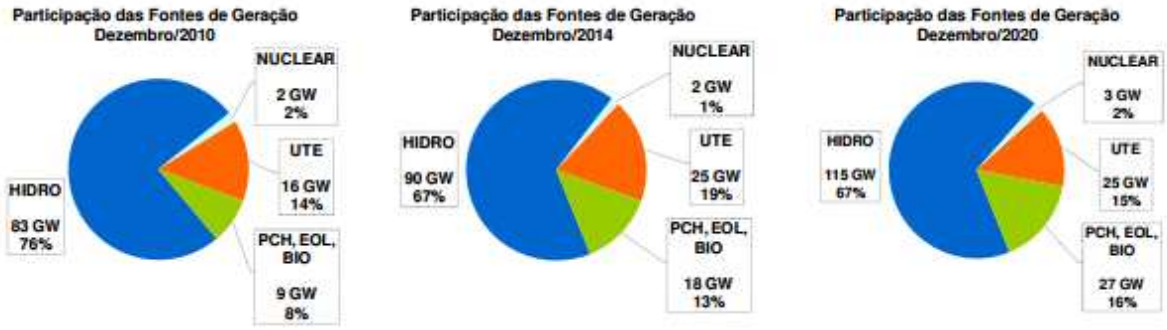


Figura 8 – Evolução da Capacidade Instalada por Fonte de Geração (GW e %)

Fonte: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2011/SUMARIO-PDE2020.pdf

No Brasil, na matriz de energia elétrica prevalece a energia hidráulica e esta característica não deverá se alterar no médio prazo. No entanto, de acordo com o Plano Nacional de Energia 2030 (EPE, 2007), a participação das termoelétricas movidas a gás natural deverá crescer no curto e médio prazos. Essas usinas serão um meio de complementar às hidrelétricas. Em outras palavras, entrarão em operação em ocasiões de acentuado aumento de demanda ou redução da oferta hidráulica – por exemplo, nos períodos de estiagem, onde é necessário conservar os reservatórios (EPE, 2007).

De acordo com o Banco de Informações de Geração da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), em novembro de 2008, existiam 85 usinas termoelétricas abastecidas a gás natural em operação no país, com um total instalado de 11 mil MW – ou pouco mais de 10% da potência total instalada no país, de 103 mil MW, como mostra a tabela 2 abaixo. Destaca-se neste cenário, em primeiro lugar, a concentração dos empreendimentos nas regiões em que já existem gasodutos em operação, o que favorece o acesso ao suprimento por parte dos operadores. Além disso, boa parte dessas usinas é propriedade de companhias representantes do setor industrial, comercial ou de serviços. A Figura 6 apresenta o consumo de gás natural no Brasil para gerar energia em 2006 e a Tabela 2 mostra as termoelétricas a gás natural no Brasil em 2008.

Tabela 2 – Centrais termoelétricas a gás natural em operação no Brasil em novembro de 2008

Usina	Potência (kW)	Destino da Energia	Município	Proprietário
Aeroporto de Maceió	790	PIE	Maceió - AL	Petrobrás Distribuidora S/A.
Ahlstrom	1.300	COM	Louveira - SP	Iqara Energy Services Ltda.
Alto do Rodrigues	11.800	APE	Alto do Rodrigues - RN	Petróleo Brasileiro S/A.
Araucária	484.150	PIE	Araucária - PR	Petróleo Brasileiro S/A.
Asfor	3.350	APE	Fortaleza - CE	Lubrificantes e Derivados de Petróleo do Nordeste - PETROBRÁS
Atalaia	4.600	APE	Aracaju - SE	Petróleo Brasileiro S/A.
Aureliano Chaves (Ex-Ibirité)	226.000	PIE	Ibirité - MG	Petróleo Brasileiro S/A.
Barbosa Lima Sobrinho (Ex-Eletrobolt)	385.900	PIE	Seropédica - RJ	Sociedade Fluminense de Energia Ltda.
Bayer	3.840	APE	São Paulo - SP	Bayer S/A.
Brahma	13.080	PIE	Rio de Janeiro - RJ	Energyworks do Brasil Ltda.
Camaçari	250.400	PIE	Camaçari - BA	Braskem S/A.
Camaçari	346.803	SP	Dias d'Ávila - BA	Companhia Hidro Elétrica do São Francisco
Campos (Roberto Silveira)	114.150	SP	Campos dos Goytacazes - RJ	Furnas Centrais Elétricas S/A.
Carioca Shopping	3.200	APE-COM	Rio de Janeiro - RJ	Administradora Carioca de Shopping Centers S/C Ltda.
Casa de Geradores de Energia Elétrica F-242	9.000	PIE	São José dos Campos - SP	Empresa Brasileira de Aeronáutica S/A.
Celpav IV	138.680	APE-COM	Jacareí - SP	Votorantim Celulose e Papel S/A.
Celso Furtado (Ex Termobahia Fase I)	185.891	PIE	São Francisco do Conde - BA	Termobahia S/A.
Central de Co-geração Shopping - Aracaju	2.600	APE	Aracaju - SE	Condomínio do Shopping Center Jardins S/A.
Centro Operacional Região Metropolitana de São Paulo	334	APE	São Paulo - SP	Companhia de Gás de São Paulo
Cenu	4.000	APE	São Paulo - SP	Condomínio Centro Empresarial Nações Unidas S/C

Cesar Park Business Hotel/Globenergy	2.100	APE	Guarulhos - SP	Inpar Construções e Empreendimentos Imobiliários Ltda.
Cinal/Trikem	3.187,5	APE	Marechal Deodoro - AL	Trikem S/A.
Condominio World Trade Center	5.250	APE	São Paulo - SP	Condominio World Trade Center de São Paulo
Contagem	19.299	APE	Contagem - MG	Magnesita S/A.
Crylor	8.000	APE	São José dos Campos - SP	Radicifibras Indústria e Comércio Ltda.
CTE Fibra	8.812	APE	Americana - SP	Vicunha Textil S/A.
CTE II	235.200	APE-COM	Volta Redonda - RJ	Companhia Siderúrgica Nacional
CTS-Central Termelétrica Sul (Ex Rhodia Santo André)	11.000	APE	Santo André - SP	Rhodia - Poliamida e Especialidades Ltda.
Cuiabá	529.200		Cuiabá - MT	Empresa Produtora de Energia
Energy Works Kaiser Jacareí	8.592	PIE	Jacareí - SP	Energyworks do Brasil Ltda.
Energy Works Kaiser Pacatuba	5.552	PIE	Pacatuba - CE	Energyworks do Brasil Ltda.
EnergyWorks Corn Products Balsa	9.119	PIE	Balsa Nova - PR	Energyworks do Brasil Ltda.
EnergyWorks Corn Products Mogi	30.775	PIE	Mogi Guaçu - SP	Energyworks do Brasil Ltda.
Eucatex	9.800	PIE	Salto - SP	Eucatex S/A. Indústria e Comércio
Fernando Gasparian (Ex-Nova Piratininga)	386.080	PIE	São Paulo - SP	Petróleo Brasileiro S/A.
Fortaleza	346.630	PIE	Caucaia - CE	Central Geradora Termelétrica Fortaleza S/A.
GE Celma Ltda.	1.063	APE	Petrópolis - RJ	GE Celma Ltda.
Globo	5.160	APE-COM	Duque de Caxias - RJ	Infoglobo Comunicações Ltda.
Governador Leonel Brizola (Ex TermoRio)	1.058.300	PIE	Duque de Caxias - RJ	TermoRio S/A.
Iguatemi Bahia	8.316	APE	Salvador - BA	Condomínio Shopping Center Iguatemi Bahia
Iguatemi Fortaleza	4.794	APE	Fortaleza - CE	Condomínio Civil Shopping Center Iguatemi
IGW/Service Energy	2.825	APE	São Paulo - SP	Telecomunicações de São Paulo S/A.
Imcopa	7.000	APE	Araucária - PR	Importação, Exportação e Indústria de Óleos Ltda.
Inapel	1.120	COM	Guarulhos - SP	Iqara Energy Services Ltda.
Juiz de Fora	87.048	PIE	Juiz de Fora - MG	Usina Termelétrica Juiz de Fora S/A.
Latasa	5.088	APE-COM	Cabo de Santo Agostinho - PE	Rexam Beverage Can South América S/A.
Luiz Carlos Prestes (Ex-Três Lagoas)	258.319	PIE	Três Lagoas - MS	Petróleo Brasileiro S/A.
Macaíba (Ex Termo Toalia)	5.680	PIE	Macaíba - RN	Coteminas S.A.
Mário Lago (Ex. Macaé Merchant)	922.615	PIE	Macaé - RJ	Termomacaé Ltda.
Metalurgia Caraíba	18.000	APE	Dias d'Ávila - BA	Caraíba Metais S/A.
Millennium	4.781	APE	Camaçari - BA	Millennium Inorganic Chemicals do Brasil S/A.
Modular de Campo Grande (Willian Arjona)	206.350	PIE	Campo Grande - MS	Tractebel Energia S/A.
Norte Fluminense	868.925	PIE	Macaé - RJ	Usina Terméletrica Norte Fluminense S/A.
Norte Shopping	3.750	APE	Rio de Janeiro - RJ	Condomínio Geral NorteShopping
Operadora São Paulo Renaissance	1.600	APE	São Paulo - SP	Fundação dos Economiários Federais
Pamesa	4.072	APE-COM	Cabo de Santo Agostinho - PE	Pamesa do Brasil S/A.
Paraibuna	2.000	APE	Juiz de Fora - MG	Indústria de Papéis Sudeste S/A.
Petroflex	25.000	APE	Duque de Caxias - RJ	Petroflex Indústria e Comércio S/A.

Policam	4.000	-	Campos dos Goytacases - RJ	-
Ponta do Costa	4.000	APE	Cabo Frio - RJ	Refinaria Nacional de Sal S/A.
Porto do Pecém	5.250	APE	São Gonçalo do Amarante - CE	Companhia de Integração Portuária do Ceará
PROJAC Central Globo de Produção	4.950	APE	Rio de Janeiro - RJ	TV Globo Ltda.
Rhodia Paulínia	12.098	APE	Paulínia - SP	Rhodia - Poliamida e Especialidades Ltda.
Rômulo Almeida Unidade I (EX: Usina de Cogeração Camaçari - FAFEN Energia)	138.020	PIE	Camaçari - BA	FAFEN Energia S/A.
Santa Cruz	1.000.000	SP	Rio de Janeiro - RJ	Furnas Centrais Elétricas S/A.
Sepé Tiaraju (Ex-Canoas)	563.473	PIE	Canoas - RS	Petróleo Brasileiro S/A.
Sesc Senac-Cass	1.600	APE	Rio de Janeiro - RJ	Serviço Nacional de Aprendizagem Comercial
Shopping Recife	6.000	APE	Recife - PE	Condomínio do Shopping Center Recife
Shopping Taboão	2.855	APE	Taboão da Serra - SP	TDS Centro Comercial Ltda.
Solvay	12.600	APE	Santo André - SP	Solvay Indupa do Brasil S/A.
Souza Cruz Cachoeirinha	2.952	APE	Cachoeirinha - RS	Souza Cruz S/A.
Stepie Ulb	3.300	PIE	Canoas - RS	Stepie Ulb S/A.
Suape, CGDc, Koblitz Energia Ltda.	4.000	PIE	Cabo de Santo Agostinho - PE	Suape,CGDe,Koblitz Energia Ltda.
Suzano	39.900	APE	Suzano - SP	Suzano Bahia Sul Papel e Celulose S/A.
Termo Norte II	426.530	PIE	Porto Velho - RO	Termo Norte Energia Ltda.
Termocabo	97.027	PIE	Cabo de Santo Agostinho - PE	Termocabo Ltda.
Termoceará	220.000	PIE	Caucaia - CE	Termoceará Ltda.
Termopernambuco	532.756	PIE	Ipojuca - PE	Termopernambuco S/A.
UGPU (Messer)	7.700	PIE	Jundiaí - SP	Air Liquide Brasil Ltda.
Unidade de Geração de Energia -Área II	6.000	APE	Limeira - SP	Cooperativa dos produtores de Cana, Açúcar e Álcool do Estado de São Paulo
Uruguaiana	639.900	PIE	Uruguaiana - RS	AES Uruguaiana Empreendimentos Ltda.
Vitória Apart Hospital	2.100	APE	Serra - ES	Vitória Apart Hospital S/A.
Vulcabrás	4.980	APE-COM	Horizonte - CE	Vulcabrás do Nordeste S/A.
Weatherford	334	APE	Caxias do Sul - RS	Weatherford Indústria e Comércio Ltda.
Total	**11.570.315,5**			

Fonte: ANEEL, 2008

A quantidade de usinas elétricas instaladas a gás natural em ciclo combinado aumentou consideravelmente durante os anos 1990. As usinas a gás, que até então operavam em ciclo simples, supriam, normalmente, somente a demanda de carga de pico, sendo que algumas delas tinham custo de investimento baixo e, devido ao preço do gás natural, alto custo de operação (DOLEZAL, 2001). Por causa da alta eficiência termodinâmica, as usinas em ciclo combinado conseguem ser competitivas no atendimento de carga de base (grande demanda) e semibase. Porém, o custo de combustível é instável e tende a subir (MATHIAS, 2008). Ocorre que em regiões onde não existem grandes reservas de gás natural, os países tentam controlar o aumento da geração elétrica do gás natural, ou seja, controlar a dependência político-econômica das regiões produtoras de gás natural (MOREIRA et al, 2008).

O que dificulta a expansão de usinas termoelétricas é a emissão de CO_2, porque os combustíveis fósseis liberam gás carbônico quando queimados. A quantidade varia com o tipo de combustível e um dos grandes vilões dessa emissão é o gás natural. Ao mesmo tempo, o crescimento econômico desafia a capacidade do mundo de garantir o abastecimento suficiente de energia, enquanto se avança para um sistema energético com menor teor de carbono. A Figura 9 mostra o aumento do consumo de gás natural no Brasil de 2010 para 2011.

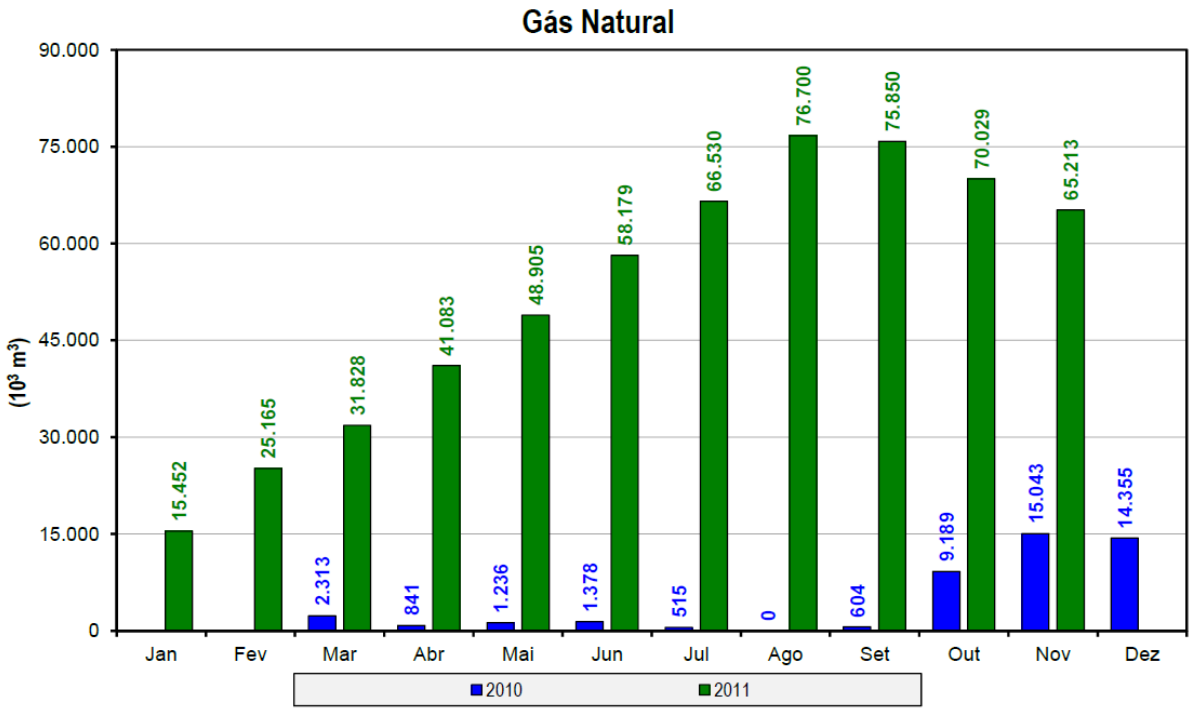


Figura 9 – Brasil – Consumo de gás natural

Fonte:(http://www.mme.gov.br/see/galerias/arquivos/Publicacoes/Boletim_mensalDMSE/Boletim_de_Monitoramento_do_Sistema_Elxtrico_-_DEZEMBRO-2011.pdf)

Uma forma de reduzir a quantidade de CO_2 liberada na atmosfera seria, por exemplo, substituir os combustíveis fósseis por fontes alternativas de energia (energia verde). Estas incluem energia hidrelétrica, eólica, solar, nuclear, geotérmica e maremotriz, entre outras. Outra forma de reduzir as emissões de CO_2 associadas à geração termoelétrica seria a captura de CO_2, que envolve a separação do CO_2 de outros gases e o seu sequestro

químico via transformação do mesmo em produtos de mercado, como DMC (dimetil carbonato), EG (etilenoglicol) e EC (carbonato de etileno).

2.3 Captura de CO_2

Vários métodos são empregados industrialmente para separar o CO_2 de correntes gasosas (ver, por exemplo, Barbosa, 2010, 2011). A Tabela 3 apresenta vantagens e desvantagens das alternativas tecnológicas aplicadas à pós-combustão (DOE, 2012).

Tabela 3 – Pós-Combustão Vantagens e Desvantagens da Captura de CO_2

Tecnologia de Captura de CO2	Descrição	Vantagens	Desvantagens
Solvente Líquido	Solvente reage reversivelmente com o CO2, frequentemente formando um sal.Solvente é regenerado por oscilação na temperatura, onde é invertida a reação de absorção (normalmente exotérmica).Solvente é normalmente alcalino.	-Solvente químico que tem uma rápida cinética e permite a captura de correntes de CO2 com baixa pressão parcial. -Via úmida permite uma boa integração com o calor e uma facilidade de controle do mesmo (útil para reações de absorção exotérmicas)	-Quantidade significativa de vapor para reverter a reação química. -A Energia requerida para gerar, calor, frio, e para a bomba que carregará o líquido não reativo (normalmente água) é bastante significativa -A extração a vácuo pode reduzir a regeneração do vapor requerida, mas é caro
Sorvente Sólido	Quando os peletes de sorventes entram em contato com o gás de combustão, o CO2 é absorvido quimicamente nos sítios ativos dos peletes por uma reação reversiva. Os Peletes são regenerados por oscilação na temperatura, que inverte a reação de absorção	-Os sítios químos têm grandes capacidades e rápida cinética, permitindo a captura de correntes com baixa pressão parcial de CO2 -Maiores capacidades por base de massa ou volume do que a similar via úmida química -Menor calor requerido do que a via úmida em muitos casos (CO2 e capacidade calorífica dependente)	- Calor é requerido para reversão da reação química (embora normalmente menos do que a via úmida) -É difícil controlar o calor nos sistemas com sólidos, o qual pode limitar a capacidade e/ou criar problemas operacionais, quando reação de absorção é exotérmica -Queda de pressão pode ser alta em aplicações de gás de combustão
Membrana	Uso de materiais permeavéis e semi-permeáveis que permite o transporte seletivo e separação do CO2 da corrente do gás de combustão	-Sem carga de vapor -Sem químicos	-Membranas tendem a ser mais apropriadas a processos com alta pressão. -Dificuldade de encontrar juntos alta taxa de recuperação e pureza do solvente -Requer alta seletividade (devido à concentração de CO2 e razão de baixa pressão) -Necessita de um bom pré-tratamento -Economia ruim de se mensurar -Múltiplos estágios e reciclos de corrente podem ser requeridos

Fonte: DOE, 2012

Reconhece-se a tecnologia de absorção química como a mais madura para a captura em larga escala. Neste contexto, Peng et al (2012) revisaram o uso de absorção química de CO_2 por soluções alcalinas. A absorção por soluções aquosas de etanolaminas

destaca-se como a tecnologia mais promissora para atender à escala de captura de CO_2 de emissões de termoelétricas e é adotada no contexto do presente trabalho.

2.3.1 Tratamento com Aminas

Na absorção química, solventes podem ser usados para absorver seletivamente o CO_2 (adoçamento de gás). A tecnologia mais usada atualmente emprega soluções aquosas de aminas, que facilitam o transporte do CO_2 para a fase aquosa pela formação reversível de ligações químicas, particularmente sob alta pressão e baixas temperaturas. A solução química resultante é a seguir aquecida e a pressão reduzida, liberando CO_2 concentrado e regenerando o solvente (SEED, 2010). A figura 10 ilustra o processo de captura de CO_2 por absorção.

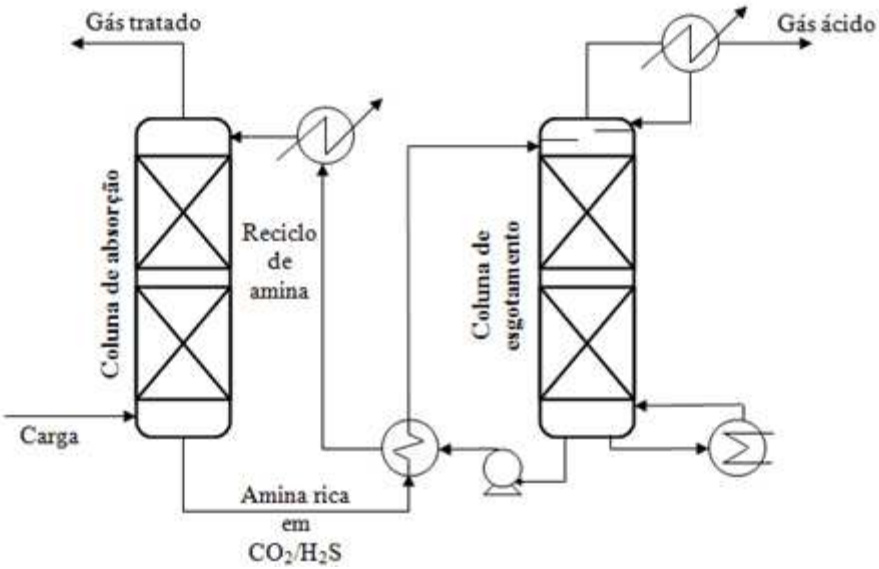


Figura 10 – Processo para a remoção de gases ácidos com aminas aquosas

Fonte: Barbosa, 2010

O processo de captura por aminas abrange a etapa de regeneração do solvente, na qual o componente ácido é removido da corrente que está sendo tratada e retirado do solvente, renovando, assim, a sua capacidade de tratamento. Nessa etapa de regeneração, uma quantidade significativa de energia é gasta e representa um percentual elevado do custo operacional do tratamento, significando uma penalidade energética na geração de energia em termoelétricas com captura pós-combustão.

Uma variedade de aminas pode ser usada em solução aquosa para o tratamento de componentes ácidos. Rochedo (2011) revisou o desenvolvimento de solventes baseados em aminas para a remoção de gases ácidos e cita a TEA (trietanolamina) como o primeiro solvente comercial, seguido por outras aminas introduzidas para atender demandas de processo como: (a) taxa de absorção e dessorção do solvente; (b) capacidade de carga; (c) taxa de degradação; (d) volatilidade; e (e) entalpia de absorção.

Dentre as aplicações industriais de aminas está o tratamento de correntes geradas no processo do refino do petróleo, principalmente com DEA (dietanolamina). Este cenário, entretanto, vem sofrendo modificações ao longo dos últimos anos, com uma participação ascendente da utilização da MDEA (metildietanolamina). Os solventes à base de MDEA promovem a diminuição na vazão de recirculação quando confrontados com aqueles à base de DEA no intuito de aproveitar unidades existentes em empreendimentos de aumento de capacidade das plantas industriais ou em projetos de menor investimento em plantas novas (ROSA, 2008).

Para a remoção de CO_2, a MEA (monoetanolamina) e a MDEA são alternativas adequadas. Todavia, os sistemas à base de MDEA têm se mostrado mais eficientes do que aqueles à base de MEA. Cabe destacar que a MEA e a DEA são fabricadas no Brasil, enquanto a MDEA só é produzida no exterior. Com a entrada em operação das unidades à base de MDEA, é preciso equacionar a logística de suprimento dessa amina.

Principais Aminas de Uso Industrial

- MEA – Monoetanolamina $(OHCH_2CH_2)NH_2$:

Por ser uma amina primária de baixo peso molecular, é a mais reativa, volátil e corrosiva dentre as atuais opções de aminas. Por esses motivos, deve ser empregada em baixas concentrações (15-20% p/p) (ROSA, 2008).

A sua alta volatilidade ocasiona maior perda por vaporização, requerendo maior quantidade de *make-up*. As aminas primárias formam ligações mais fortes com gases ácidos do que as aminas secundárias e terciárias. Portanto, é necessário maior calor na regeneradora para decompor os sais formados durante a absorção. A MEA apresenta-se como uma boa escolha para remoção de CO_2.

- DEA – Dietanolamina $(OHCH_2CH_2)_2NH$:

A DEA é a amina mais utilizada em plantas de absorção de gases ácidos. Tem boa reatividade, corrosividade moderada, uma menor demanda de energia para regeneração se comparada à MEA e pode ser utilizada com concentrações maiores, trabalhando-se com maior razão de mol de gás ácido por mol de amina na solução de amina rica. Este último fator possibilita uma menor circulação de solução e, portanto, um menor custo operacional (ROSA, 2008).

- MDEA - Metildietanolamina $(OH—CH_2—CH_2)_2—N—CH_3$):

A demanda por MDEA tem aumentado no tratamento de correntes contendo componentes ácidos, tanto para a remoção seletiva de H_2S em presença de CO_2 quanto para o tratamento de correntes ricas em CO_2. Quando comparada com outras aminas, a MDEA requer uma menor quantidade de energia na etapa de regeneração. Vem substituindo a DEA por possuir maior resistência à degradação, menor pressão de vapor e apresentar menor corrosividade. A Tabela 4 apresenta características das principais aminas.

Tabela 4 – Comparação das propriedades físicas das principais aminas

Característica		MEA	DEA	MDEA
Tipo de amina		Primária	Secundária	Terciária
Reatividade		Alta	Moderada	Moderada
Estabilidade		Regular	Boa	Boa
Absortividade de HC		Baixa	Moderada	Alta
Perdas por vaporização		Alta	Moderada	Baixa
Seletividade a H_2S		Não	Não	Sim
Remoção de S orgânico		Baixa	Baixa	Baixa
Corrosividade		Alta	Moderada	Baixa
Tendência à formação de espuma		Baixa	Baixa	Alta
Custo		Baixo	Baixo	Moderado
Degradabilidade	H_2S	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma

Característica		MEA	DEA	MDEA
	CO_2	Alguma	Baixa	Baixa
	COS	Sim	Pequena	Pequena
Concentração de Solvente % p/p		15 – 20	20 – 35	40 – 55
Mol de gás ácido / mol de amina		0,3 – 0,4	0,5 – 0,6	0,3 – 0,45
Circulação de amina (gal/mol de gás ácido)		100 – 165	60 – 125	65 – 110
Consumo de vapor – utilidades (lb/gal)		1 – 1,2	0,9 – 1,1	0,9 – 1,1
Temperatura do Reboiler (°F)		240	245	250
Ponto de congelamento (°F)		15	20	-25
Calor de Reação (btu/lb de gás ácido)	H_2S	620	550	500
	CO_2	660	630	600

Fonte: Manning, 1991

Para o tratamento de correntes gasosas com aminas, a faixa de pressão de operação é muito extensa, podendo variar desde pressões quase atmosféricas até mais de 150 kgf/cm^2, sujeita às condições disponíveis da corrente de processo. Entretanto, a temperatura de operação fica limitada da faixa da temperatura ambiente até cerca de 60°C, já que, para temperaturas muito altas, a qualidade do produto tratado piora significativamente, uma vez que o solvente não consegue absorver o H_2S ou CO_2 (ROSA, 2008).

Rochedo (2011) mostra que, ao final dos anos 1990, as aminas mais empregadas eram a monoetanolamina (MEA), a dietanolamina (DEA) e a metildietanolamina (MDEA), que substituiu especialmente a TEA. Outros solventes que entraram no mercado foram a diisopropanolamina (DIPA) e o 2-(2-aminoetoxi) etanol, também conhecido como Diglicolamina (DGA).

A Tabela 5 apresenta os preços relativos das aminas (ROCHEDO, 2011). Para a captura de CO_2 com MEA, Rochelle (2009) resume análise econômica de dois processos, de 2001 e 2006, reproduzida na Tabela 6.

Tabela 5 – Preços relativos de aminas

Solvente	Preço Relativo (MEA)
MEA	1,0
DGA	1,6
DEA	~1,0
MDEA	2,4
TEA	~1,0

Fonte: ROCHEDO, P.R.R., 2011

A Tabela 6 mostra que ao passar dos anos o uso da amina primária MEA foi melhorado com o seu percentual de peso aumentado, para remoção do CO_2 em gases, chegando a uma economia significativa, principalmente na energia utilizada no processo de captura do CO_2.

Tabela 6 – Economia da captura de CO_2 por absorção com MEA

Ano do projeto	2001	2006
MEA (% peso)	20	30
Energia Utilizada	0,51	0,37
@ US$ 80/MW (US$/ton CO_2 removido)	41	29
Custo de Capital ($/ton CO_2 removido por ano)	186	106
@ 16%/ano ($/ton CO_2 removido)	30	17
Custo de operação e manutenção ($/ton CO_2 removido)	6	6
Custo total ($/ton CO_2 removido)	77	52
Remoção líquida de CO_2 com energia substituída pelo gás (%)	72	74

2.3.1 Reações Químicas Envolvidas no Tratamento

As reações que ocorrem quando H_2S e CO_2 são absorvidos em uma solução aquosa de amina podem ser representadas por (POLASEK, 1990):

<u>Reações 1:</u>

$$2\ RNH_2 + H_2S \rightarrow (RNH_3)_2S + \text{calor}$$

$$(RNH_3)_2S + H_2S \rightarrow 2\ RNH_3HS + \text{calor}$$

Reações 2:

$2\ RNH_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow (RNH_3)_2CO_3 + calor$

$(RNH_3)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2RNH_3HCO_3 + calor$

Reação 3:

$2\ RNH_2 + CO_2 \rightarrow RNHCOONH_3R + calor$

Como essas reações ocorrem em fase aquosa, tem-se uma série de espécies iônicas em equilíbrio na solução, e o componente ácido na fase vapor, H_2S ou CO_2, em equilíbrio com a espécie livre correspondente na fase líquida. Na etapa de absorção, portanto, é importante conservar as reações deslocadas na direção dos complexos (i.e., para direita), facilitando o transporte dos componentes ácidos da fase vapor para a fase líquida. Por outro lado, na etapa de regeneração é importante manter altas concentrações da espécie livre na fase aquosa a fim de deslocar os componentes ácidos preferencialmente para a fase vapor, regenerando o solvente.

As reações das aminas terciárias e estericamente impedidas são diferentes das primárias e secundárias, já que as últimas duas citadas são muito reativas e produzem carbamato através de uma reação direta mostrada a seguir:

$CO_2 + 2\ \mathbf{R1}NH_2 \leftrightarrow \mathbf{R1}NH_3^+ + \mathbf{R1}NHCOO^-$

$CO_2 + 2\ \mathbf{R1R2}NH_2 \leftrightarrow \mathbf{R1R2}NH_2^+ + \mathbf{R1R2}NHCOO^-$

Ocorre que as aminas estericamente impedidas e as terciárias não reagem diretamente com o CO_2. A solução desta última forma uma amina protonada e bicarbonato, via hidrólise, conforme equações abaixo. Como a hidrólise tem uma reação mais lenta do que a formação de carbamato, as aminas primárias e secundárias apresentam taxa de absorção cinética mais alta.

$CO_2 + 2\ \mathbf{R1R2R3}N + H_2O \leftrightarrow \mathbf{R1R2R3}NH_2^+ + HCO_3^-$

$CO_2 + 2\ \mathbf{R1}NH_2 + H_2O \leftrightarrow \mathbf{R1}NH_3^+ + HCO_3^-$

Assim, as aminas primárias e secundárias, que produzem o carbamato, exibem uma capacidade máxima de carga *(loading)* igual a 0,5 mol_{CO2}/mol_{amina}. No entanto, as

aminas terciárias e estericamente impedidas, que absorvem o CO_2 pela formação do bicarbonato, apresentam um *loading* máximo de 1,0 mol_{CO2}/mol_{amina}. Para um *loading* maior, a quantidade requerida de solvente usado para absorver a mesma quantidade de CO_2 é menor, e isso acarreta num gasto menor de energia no regenerador, por exemplo, por calor sensível.

Outra divergência é o calor de absorção. A entalpia de formação via hidrólise é menor do que a formação de carbamato. A Tabela 7 mostra valores para o calor de absorção para aminas comerciáveis a 40°C descritos por Kohl e Nielsen (1997). Não são mencionadas as concentrações das soluções. Para uma melhor comparação, valores referentes às concentração das soluções, publicados em 2011, foram inseridos.

Tabela 7 – Calor de absorção de diferentes solventes

Solvente	Calor de Absorção [kJ/mol CO_2]	
	Kohl e Nielsen (1997)	Chen et al (2011)
MEA - H_2O	84	82 (MEA 7M)
DGA - H_2O	84	81 (DGA 10 M)
DIPA - H_2O	73	-
DEA - H_2O	72	-
AMP - H_2O	67	73 (AMP 4,8 m)
MDEA - H_2O	59	-
TEA - H_2O	48	-

Fonte: Adaptado de Kohl e Nielsen, 1997 e Chen et. al, 2011

A entalpia de absorção é determinada pelas etapas do mecanismo de reação (Mc Cann apud Feron, 2010). Para o caso de absorção com MEA, as etapas são:

- A hidratação do CO_2 na solução (aproximadamente 20 kJ/mol CO_2);
- A formação do carbamato (aproximadamente 10 kJ/mol CO_2);
- A protonação da amina (aproximadamente 50 kJ/mol CO_2);

O *loading* e a entalpia de reação regem o consumo de energia para a regeneração do solvente. Essa energia é o calor fornecido para o refervedor da coluna de recuperação de condensado (Oexmann e Kather, 2010).

2.3.2 Principais Variáveis do Projeto

Para a captura do CO_2, os principais parâmetros de projetos, segundo MOFARAHI et al, 2008, são: seleção adequada do solvente a ser utilizado, concentração do solvente,

taxa de circulação de solvente, carga térmica do refervedor e condensador e o número de estágios da coluna de absorção e regeneração.

- Concentração da solução de amina*:*

Os métodos de tratamento com aminas são usualmente projetados para operar na faixa de concentração de 15 a 25% peso de amina, isto considerando a MEA e DEA. Esse limite está relacionado à seleção de materiais aplicados em equipamentos e tubulações. Assim, a operação na faixa citada permite o uso de aço carbono para quase toda unidade, sendo exceção a região mais quente do sistema de regeneração, onde se emprega aço inox (ROSA, 2008).

A elevação da concentração da solução, por outro lado, traz benefícios importantes, pois permite diminuir a vazão de recirculação da solução, com redução no investimento e custos operacionais do sistema de tratamento (ROSA, 2008).

- Concentração de gases ácidos na solução rica:

Um aumento da concentração de gases ácidos na solução rica, para uma mesma quantidade de gases ácidos a ser removida, acarreta diminuição na vazão de recirculação da solução e isso está vinculado a um menor consumo de energia, uma vez que aumentar a concentração de gases ácidos na solução rica significa absorver um maior número de mols de CO_2. Entretanto, soluções ricas muito carregadas de gases ácidos tendem a ser mais corrosivas e precisam ser evitadas (ROSA, 2008)

Geralmente, limita-se a concentração de gases ácidos na solução rica – no caso de uso de DEA e em sistemas sem inibidores de corrosão – em 0,4 moles de gases ácidos/mol de DEA. A partir desse valor há um aumento indesejável na taxa de corrosão, (ROSA, 2008). Para outras aminas os valores máximos da concentração de gases ácidos na solução rica situam-se na mesma faixa dos valores usados para DEA exceto para MEA e MDEA. Para estas podem ser adotados os valores de 0,35 moles de gases ácidos/mol de MEA e 0,45 moles de gases ácidos/mol de MDEA (ROSA, 2008).

- Carga térmica cedida ao sistema de regeneração:

É o principal parâmetro para o ajuste do teor residual de gases ácidos na solução pobre e, portanto, da qualidade final dos produtos tratados.

A vazão de vapor para o refervedor deve ser controlada, porque vazões baixas regeneram a solução de forma não eficiente e podem arriscar a qualidade dos produtos tratados. No caso de concentrações elevadas de gases ácidos que chegam ao refervedor, este equipamento passa a remover uma quantidade apreciável dos componentes ácidos da solução de aminas, aumentando assim a sua taxa de corrosão.

Por outro lado, um excesso de vapor em relação àquela quantidade ótima, além de aumentar o custo operacional, promove uma redução acentuada do teor de gases ácidos na solução pobre, o que torna tal solução especialmente corrosiva. Um parâmetro de viabilidade para projetos de absorção com MEA em relação à carga térmica e a quantidade de CO_2 capturado é de 4,2 GJ/t CO_2 capturado (Svendsen et al, 2011). Um valor maior torna o projeto inviável.

- Temperatura de fundo da torre regeneradora:

A temperatura de fundo da torre regeneradora está diretamente associada à pressão de operação da coluna. Diminuir a temperatura de fundo da torre regeneradora é uma prática que deve sempre ser perseguida, uma vez que temperaturas baixas tendem a reduzir a degradação térmica da amina e as taxas de corrosão nessa região da torre. Como referência, pode-se dizer que temperaturas superiores a 124°C passam a ter um efeito significativo nas taxas de corrosão e de degradação térmica da amina. Portanto, deve-se evitar que o sistema opere por longos períodos nessas faixas de temperatura (ROSA, 2008).

As unidades que operaram com solução de MDEA tenderão a operar com temperaturas maiores de fundo da torre regeneradora. Entretanto, isso não deve causar problemas de degradação térmica, uma vez que a literatura mostra que as soluções de MDEA são mais estáveis termicamente (ROSA, 2008).

- Temperatura de solução pobre para tratamento:

Uma diminuição na temperatura da solução pobre que vai para o sistema de tratamento favorece o equilíbrio no sentido da remoção dos gases ácidos. Portanto, melhora a qualidade do produto tratado. No tratamento de correntes gasosas, entretanto, deve-se manter a temperatura da solução pobre que chega à torre sempre superior à do ponto de orvalho do gás tratado. Isso porque a condensação de componentes pesados que possam estar presentes no gás propicia a formação de

espuma na torre, causando arrastes de solução de aminas com a corrente gasosa que deixa a coluna. Como a solução apresenta-se com sólidos em suspensão, essa formação de espuma torna-se estável e o problema de arrastes se prolonga por muito tempo. Dessa forma, a manutenção da temperatura adequada da solução pobre é um fator importante para uma operação isenta de arrastes. Os mesmos cuidados devem ser tomados ao se operar com MDEA, uma vez que os problemas de condensação de hidrocarbonetos afetam de maneira idêntica a solução desta amina (ROSA, 2008).

2.4 Sequestro Químico de CO_2

Com propósito de minimizar a emissão de CO_2 no ambiente e oferecer processos inovadores de geração de produtos, sugere-se empregar este gás de efeito estufa como matéria-prima para a síntese de substâncias comercializáveis (sequestro químico), cooperando para transformar o custo do sequestro em benefícios econômicos – além do imensurável benefício ambiental.

Monteiro et al (2008) apresentam uma metodologia simples para indicar diferentes rotas em duas classificações, uma econômica e outra ambiental. Machado et al (2009) aplicam o procedimento apresentado por Monteiro et al (2008 e 2009) com o objetivo de comparar rotas de sequestro químico de CO_2 para:

(1) Síntese de metanol;

(2) Síntese de CO e H_2 (gás de síntese), matéria-prima de grande importância para indústria química;

(3) Síntese de dimetil éter (DME), obtido a partir de metanol ou gás de síntese. O DME pode ser utilizado como combustível em motores do ciclo diesel, em termoelétricas, células a combustível e como substituto do gás liquefeito de petróleo, destacando-se como uma nova fonte de energia. Além disso, a sua queima não libera compostos sulfurados.

O trabalho de NØRSTEBØ et al (2012) mostra modelos dinâmicos com variação de volume e concentração de CO_2 para o sequestro químico e conclui ser mais rentável capturar CO_2 em grandes concentrações. Para tanto, ele utiliza, para o sequestro químico

de CO_2, as reações de síntese de metanol e de carbonatos orgânicos com coprodução de etilenoglicol.

2.4.1 Produção de dimetil carbonato (DMC)

Dimetil carbonato (DMC) é um produto químico ambientalmente benigno e quimicamente biodegradável. Pode ser produzido por uma reação de transesterificação de metanol (MeOH) com carbonato de etileno (EC) e etilenoglicol (EG).

Monteiro et al (2009) avaliam rotas de produção de dimetil carbonato (DMC) – produto empregado como aditivo para combustíveis (gasolina e diesel) entre outras destinações. A produção industrial de DMC está em ritmo ascendente. Dentre suas aplicações, ressaltam-se a produção de policarbonatos aromáticos e isocianatos por rotas isentas de fosgênio (ONO,1996). O DMC é uma substância não tóxica, que pode ser utilizada como agente de metilação para substituir haletos de metila de dimetil sulfato, produtos químicos tóxicos e corrosivos, em aplicação de conceitos de química verde. O DMC é um combustível oxigenado e renovável, que pode substituir o MTBE (éter metil terciário nutílico), utilizado como aditivo para elevar a octanagem da gasolina, sendo mais tóxico e apresentando grande potencial de contaminação de lençóis freáticos (CUI, 2003). Outro benefício no uso de DMC é a sua adição ao diesel, por promover uma queima mais eficiente do combustível, resultando na redução das emissões de material particulado e fuligem. O dimetilcarbonato também é empregado em mistura com o carbonato de etileno para produzir soluções não-aquosas de eletrólitos utilizados em baterias de lítio.

O processo geralmente usado na produção de DMC envolve reação de metanol com fosgênio, um reagente bastante tóxico e explosivo. Uma alternativa ambientalmente benéfica é a reação de CO_2 com o óxido de etileno (OE), produzindo como intermediário carbonato de etileno (EC). Sua reação em conjunto com o metanol gera o DMC e, como subproduto, etilenoglicol (EG).

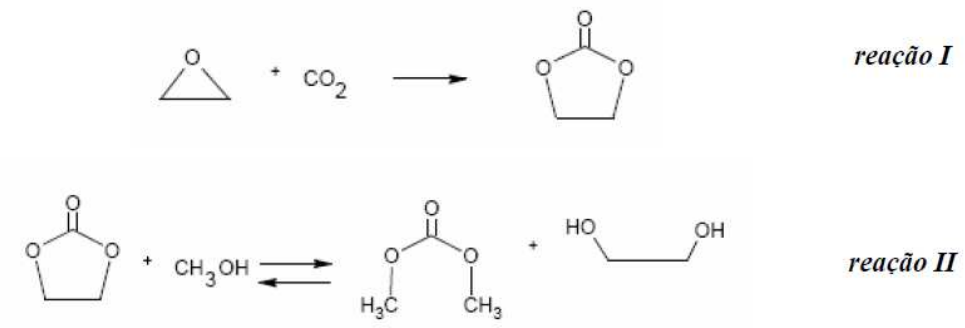
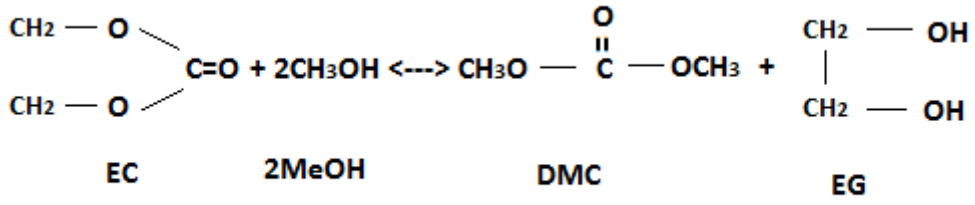


Figura 11 – Reação de formação de DMC e EG a partir do CO_2

Fonte: Oliveira, 2007

Oliveira Filho et al. (2007) sugeriram as reações I e II em um formato *one-pot*, ou seja, dentro de apenas um reator e alcançaram a conversão máxima de CO_2 em DMC de 96,5%. Esta mesma configuração é utilizada no presente trabalho. Os autores empregaram como fonte de CO_2 uma corrente de purga do gás de reciclo de unidade de produção de OE de 39t/h, da qual o gás é extraído por uma mistura de etanolaminas e encaminhado a uma seção de compressão, de onde sai uma corrente rica em CO_2 (92% molar), correspondente a uma vazão de 150,6 kgmol/h.

FANG e XIAO, 2004 propuseram equação cinética da reação II expressa pela equação 2.1, onde r_{EC} é a taxa de reação de EC em mols por litro por minuto e C_i é a concentração do componente i em mols por litro. As equações 2.2 e 2.3 são empregadas, no presente trabalho, na simulação de sequestro químico de CO_2 para a produção de DMC.



$$r_{EC} = k_{+}C_{EC}C_{MeOH} - k_{-}\frac{C_{EG}C_{DMC}}{C_{MeOH}} \quad \textbf{(2.1)}$$

$$k_{+} = 1.3246\exp\left(\frac{-13\,060}{RT}\right) \quad \textbf{(2.2)}$$

$$k_{-} = 15022\exp\left(\frac{-28\,600}{RT}\right) \quad \textbf{(2.3)}$$

2.4.2 Produção de Etilenoglicol (EG)

Segundo a Equação 2.2, há formação de etilenoglicol (EG) como coproduto da síntese de DMC via rota indireta (Equação 2.3). O EG tem aplicações em diversos setores da indústria química, destacando-se como líquido anticongelante e na composição de fluídos hidráulicos, já que é capaz de fazer pontes de hidrogênio com a água, resultando em redução da temperatura de congelamento. Pode-se dizer que a interação dos dois dificulta a "organização" para a formação de um sólido, o que resulta em um ponto de congelamento menor do que o das duas substâncias separadas.

Embora o EG seja mais lembrado como anticongelante, seu maior consumo ocorre na fabricação de resinas poliéster saturadas e insaturadas, além de poliuretanos. Dentre os poliésteres mais conhecidos, podem-se citar o polibutileno tereftalato (PBT), o policarbonato (PC) e o polietileno tereftalato (PET) (BERTAZZOLI, 2008).

2.4.3 Produção de Carbonato de Etileno (EC)

Na rota indireta de síntese de DMC, o EC é formado como intermediário, permanecendo na distribuição de produtos ao final da reação. O EC também pode ser usado como eletrólito na indústria da bateria de lítio. Trata-se de um solvente perfeito da poliacrilonitrila, poli (fluoreto de vinila). Adicionalmente, também pode ser usado como expansor de plásticos e estabilizador de óleo de lubrificação sintético (MADURO, 2011).

2.5 Produção de Metanol (MeOH)

O metanol é um solvente muito usado industrialmente, como, por exemplo, para a preparação de colesterol, vitaminas e hormônios na indústria farmacêutica. É também um dos mais importantes reagentes químicos em sínteses orgânicas de intermediários químicos, como formaldeído, cloreto de metila, ácido acético, mono- di- e trimetilamina,

metilaminas, metacrilatos de metila, dimetil ftalato, salicilatos de metila, fibras de poliéster e metil mercaptanos, e muito empregado na indústria de plásticos na extração de produtos animais e vegetais (OLAH et al, 2009).

Outra aplicação de destaque para MeOH é sua utilização no processo de transesterificação de triglicerídeos para a produção de biodiesel. O metanol é uma molécula muito simples, que pode ser facilmente sintetizada a partir de metano, principal componente do gás natural (GN). Com isto, o GN pode ser transformado em combustível líquido, o que facilita o seu transporte e armazenamento (uma tecnologia Gas to Liquids) (OLAH et al, 2009). Além disso, o metanol é considerado uma fonte de energia alternativa por estocar e transportar a energia do hidrogênio, que, por sua vez, pode ser obtido de fontes energéticas não-fósseis, como energia solar, hidrelétrica etc (SAITO, 1998). A vantagem desta energia sobre o hidrogênio propriamente dito é a sua aceitabilidade de uso em máquinas existentes, sem a necessidade de modificação estrutural.

O metanol, como combustível, é considerado melhor do que a gasolina para motores de combustão interna, além de ter baixas emissões e taxa de octanagem de 100. Uma máquina movimentada a metanol pode operar a uma razão de compressão maior e ser resfriada rapidamente a menor pressão de vapor do que a gasolina, o que torna os motores mais lentos na partida fria. O metanol também queima com uma chama invisível, o que é um risco, uma vez isto dificulta a identificação de sinistros. Para que não ocorram estes problemas, o metanol atualmente é misturado com 15% de gasolina para fazer o combustível conhecido como "M85" (OLAH e SHEKHAR, 2006).

Outros usos de metanol podem ser citados (INDALA, 2004):

- Extrator em diversos processos químicos, como no refino da gasolina;
- Extração de sais inorgânicos: iodeto de potássio e bário, halogenatos de estrôncio e remoção de impureza ácida e de óleos vegetais, purificação de hormônios e cristalização de esteroides;
- Agente de limpeza, entre elas a lavagem de superfícies metálicas, limpeza de chapas de resinas em formulações especiais para a lavagem a seco de couro de boa qualidade, agente clarificante de vidro e como fluido de lavagem de sistema hidráulico de freios.

- Anticongelante de sistemas combustíveis para motores de aviação, em gasodutos de gás natural, como inibidor de hidratos etc.

Cerca de 90% do metanol produzido é empregado em sínteses químicas ou como solvente e apenas 10 % acaba utilizado como fonte de energia (TOPSOE, 2012). A produção mundial excede aos 40MM t/a e cresce a taxa de 4% ao ano (Topsoe, 2012). O MeOH tem a vantagem de poligeração (METHANOL INSTITUTE, 2012), pois pode ser produzido a partir de qualquer matéria-prima que possa ser convertida em gás de síntese. Por exemplo, o gás natural pode ser convertido em gás de síntese a altas pressões e temperaturas. Este processo possui seção de dessulfurização de hidrocarbonetos via carvão ativado ou óxido de zinco a 400°C, misturado a vapor sob alta pressão e passado num reator tubular empacotado com catalisador de níquel (INDALA, 2004).

CO_2 e H_2 reagem na presença de catalisador. Neste trabalho, adotou-se a cinética descrita por Graaf et al (1988):

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \tag{2.4}$$

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \tag{2.5}$$

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \tag{2.6}$$

A cinética de Graaf et al (1998) foi rearranjada para atender à limitação de formato de reação de catálise heterogênea adotada pelo simulador de processos e é apresentada no APÊNDICE A.

CAPÍTULO 3 – Processo Integrado de Captura e Sequestro Químico de CO2

Para a mitigação do impacto ambiental de geração de energia elétrica em termoelétricas, apresenta-se a concepção de processo integrado de geração, captura e reuso de CO_2 em rotas de síntese química que conduz à produção de metanol (MeOH), carbonato de etileno (EC), dimetil carbonato (DMC) e etilenoglicol (EG). A concepção de processo tem como objetivo:

1. A captura de CO_2;
2. O reuso de CO_2 para agregar receita visando à redução da penalidade no kWh gerado imposta pela fase de captura;
3. A avaliação dos impactos energético, ambiental e econômico na geração de energia.

Sendo assim a proposta do trabalho é apresentada na Figura 12, onde primeiramente será constituída a termoelétrica para a geração de energia e também da corrente rica em CO2, após será feita a captura deste gás de efeito estufa por aminas. O CO_2 capturado seguirá para etapa de compreensão, já que é muito difícil reagir o dióxido de carbono a pressões baixas. Após esta corrente comprimida será divida para a formação de metanol, carbonatos orgânico e etileno glicol.

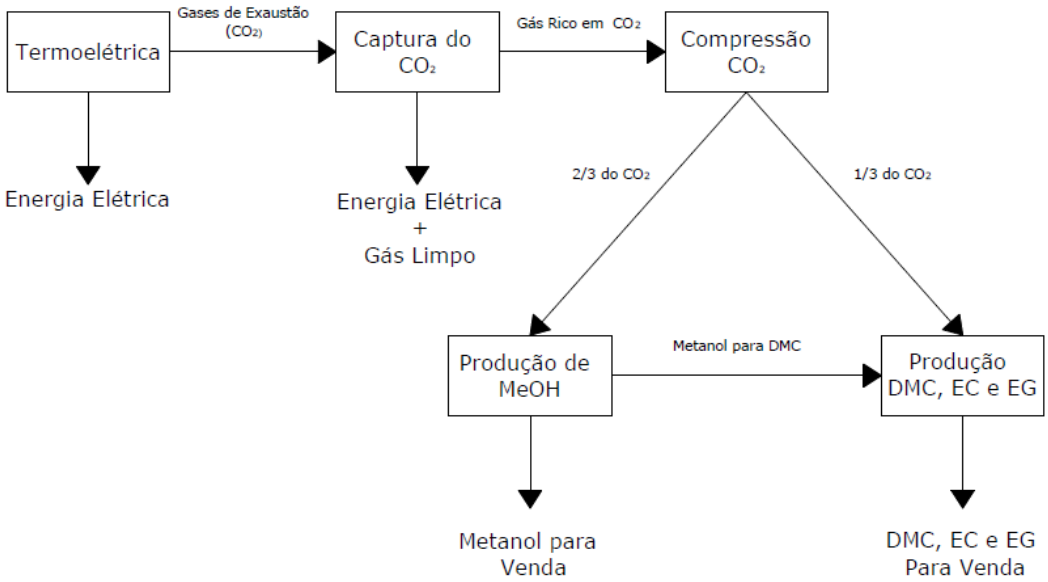


Figura 12– Diagrama de blocos da proposta do trabalho

Para a concepção e análise do processo integrado (polo industrial carbono sequestrante), adota-se a recuperação da corrente de gás rico em CO_2 gerada por simulação (ASPEN HYSYS) com base no trabalho de KLARA e WIMER (2007). A tecnologia de geração da termoelétrica simulada é de *Natural Gas Combined-Cycle Plant with Carbon Capture & Sequestration*, ilustrada na Figura 13, produzindo o gás de chaminé que alimenta a seção de captura e sequestro químico de CO_2. Localizada no Meio-Oeste dos Estados Unidos, a planta gera 482 MW (potência líquida). Essa planta captura dióxido de carbono (CO_2) e é projetada para atender aos limites de emissões – *Best Available Control Technology* (BACT). A combinação do processo e o diagrama do balanço de massa para a planta de NGCC com captura e sequestro de carbono (CCS) é mostrada na Figura 13. O combustível usado é o gás natural (GN) com um valor mais elevado de aquecimento (HHV) de 22.792 btu/lb.

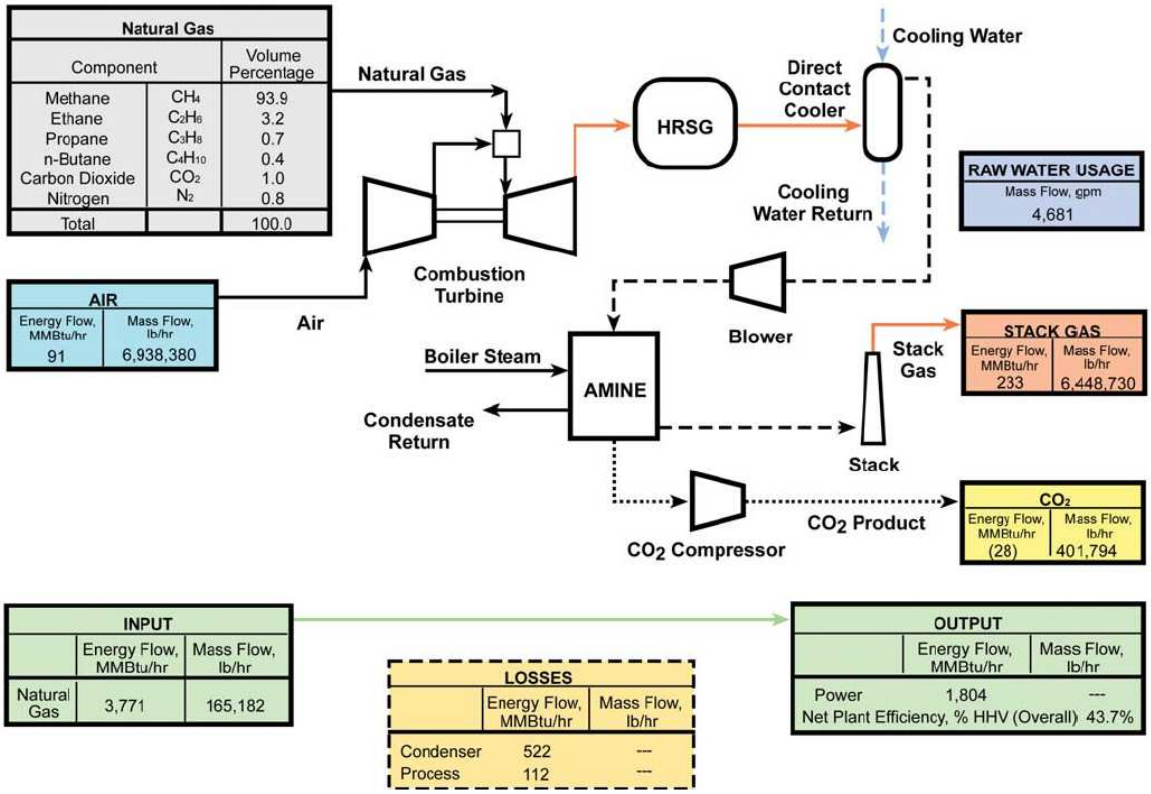


Figura 13– Processo NGCC – CCS (*Natural Gas Combined-Cycle Plant with Carbon Capture & Sequestration)*, gerador da corrente rica em CO_2 utilizada como base para o estudo

Fonte: KLARA e WIMER (2007)

Uma termoelétrica de ciclo combinado envolve um ciclo de uma turbina a gás sobreposto a um ciclo com turbina a vapor, constituindo assim o sistema mais moderno e eficiente, em que o combustível predominante é o gás natural. Os ciclos combinados a gás e a vapor podem ser utilizados para a geração de energia elétrica em uma ampla faixa de potência, desde alguns kW até milhões de kW (LORA,2004).

Com a aplicação em ciclo combinado, os gases de exaustão da turbina a gás do ciclo superior são usados como fonte de calor do ciclo inferior a vapor. Isso permite aumentar a eficiência da termoelétrica em comparação a outros tipos de termoelétricas, como centrais elétricas com ciclo a vapor ou turbinas a gás em ciclo simples. A eficiência do ciclo combinado fica dentro da faixa de 55%-62%.

A Tabela 8 apresenta a alimentação de gás natural usado no presente trabalho (KLARA e WIMER, 2007).

Tabela 8 – Composição da corrente de entrada para a termoelétrica em porcentagem de volume

Gás Natural		
Componentes		% Volume
Metano	CH4	93,90
Etano	C2H4	3,20
Propano	C3H8	0,70
n-Butano	C4H10	0,40
Dióxido de Carbono	CO2	1,00
Nitrogênio	N2	0,80
Total		100,00

Fonte: KLARA e WIMER, 2007

As premissas de processo para a termoelétrica são mostradas na Tabela 9. A vazão de gás natural adotada corresponde a 50% daquela adotada em KLARA e WIMER (2007). A termoelétrica simulada em ambiente ASPEN HYSYS gera 287,5 MW de energia, numa eficiência de 62%.

Tabela 9 – Premissas de processo para a termoelétrica

Gás Natural	
Vazão, kgmol/h	2200,00
Vazão, kg/h	37350,00
Temperatura, °C	30,00
Pressão, kPa	4000,00
Ar	
Excesso molar em relação à quantidade estequiométrica	171%
Temperatura, °C	30,00
Pressão, kPa	100

Neste trabalho, analisam-se três casos de captura, diferenciados exclusivamente pela porcentagem do gás de chaminé encaminhada para a seção de captura da planta. Assim, as porcentagens em massa de captura do gás de saída da Caldeira Recuperadora de Calor (HRSG-HP) que alimenta a coluna de absorção com MEA são de 30%, 50% e 80%, denominadas, respectivamente, de **Caso 1**, **Caso 2** e **Caso 3**. Esses casos são detalhados na Tabela 10.

Tabela 10 – Correntes de Entrada para as Simulações – Corrente de gás rica em CO_2

ABSORVEDORA (T-101)		CASO 1	CASO 2	CASO 3
		GN ÁCIDO	GN ÁCIDO	GN ÁCIDO
Composição (Fração Molar)	N2	0,8029	0,8029	0,8029
	CO2	0,0392	0,0392	0,0392
	H2O	0,0215	0,0215	0,0215
	O2	0,1363	0,1363	0,1363
Condições	**Vazão (kmol/h)**	17210	28680	45890
	Vazão (kg/h)	498500	830800	1329000
	T (oC)	45	45	45
	Pressão (kPa)	450	450	450
	Massa Molecular	28,97	28,97	28,97
	Densidade (kg/m3)	4,94	4,94	4,94

GN = gás natural

O fluxograma do processo integrado de GERAÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA, CAPTURA DE CO_2 e SEQUESTRO QUÍMICO DE CO_2 é apresentado em seções a seguir. Destaca-se que a simulação foi realizada de forma integrada e que a divisão por seções tem caráter meramente de explanação. Para referência, os fluxogramas completos estão disponíveis no Apêndice B.

3.1Termoelétrica

A Termoelétrica apresentada na Figura 14 é incluída no fluxograma do processo integrado para fornecer a corrente rica em CO_2 (gás de queima frio). A planta de geração de energia opera em ciclo combinado, com uma turbina a gás (K-104) e uma caldeira recuperadora de calor (HRSG-HP) que produz vapor de alta e alimenta uma turbina a vapor *(steam turbine)*. O ar é comprimido até a pressão do gás natural (4000 kPa) sendo juntos alimentados no combustor C-101, onde ocorrem as reações de queima descritas pelas Equações 3.1 a 3.4:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O \quad (3.1)$$

$$C_2H_6 + 7/2\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O \quad (3.2)$$

$$C_3H_8 + 5\ O_2 \rightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O \quad (3.3)$$

$$nC_4H_{10} + 13/2\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O \quad (3.4)$$

A corrente Gás Queima alimenta a turbina a gás K-104 para gerar energia elétrica, seguindo para a caldeira de recuperação de calor (HRSG-HP), cedendo calor ao ciclo de água, com geração de vapor de alta (corrente Vapor Saturado), que alimenta a turbina a vapor (Steam Turbine). A corrente Gás Queima Frio que sai da HRSG-HP, rica em CO_2, é resfriada seguindo para a Seção de Captura do CO_2. Destaca-se que o CAPEX (Capital Expenditure) e OPEX (Operation Expenditure) calculados no presente estudo evoluirão a partir desta corre (Gás Queima Frio) – Tabela 11, nos três casos considerados (Tabela 10). A simulação empregou o modelo Peng Robinson.

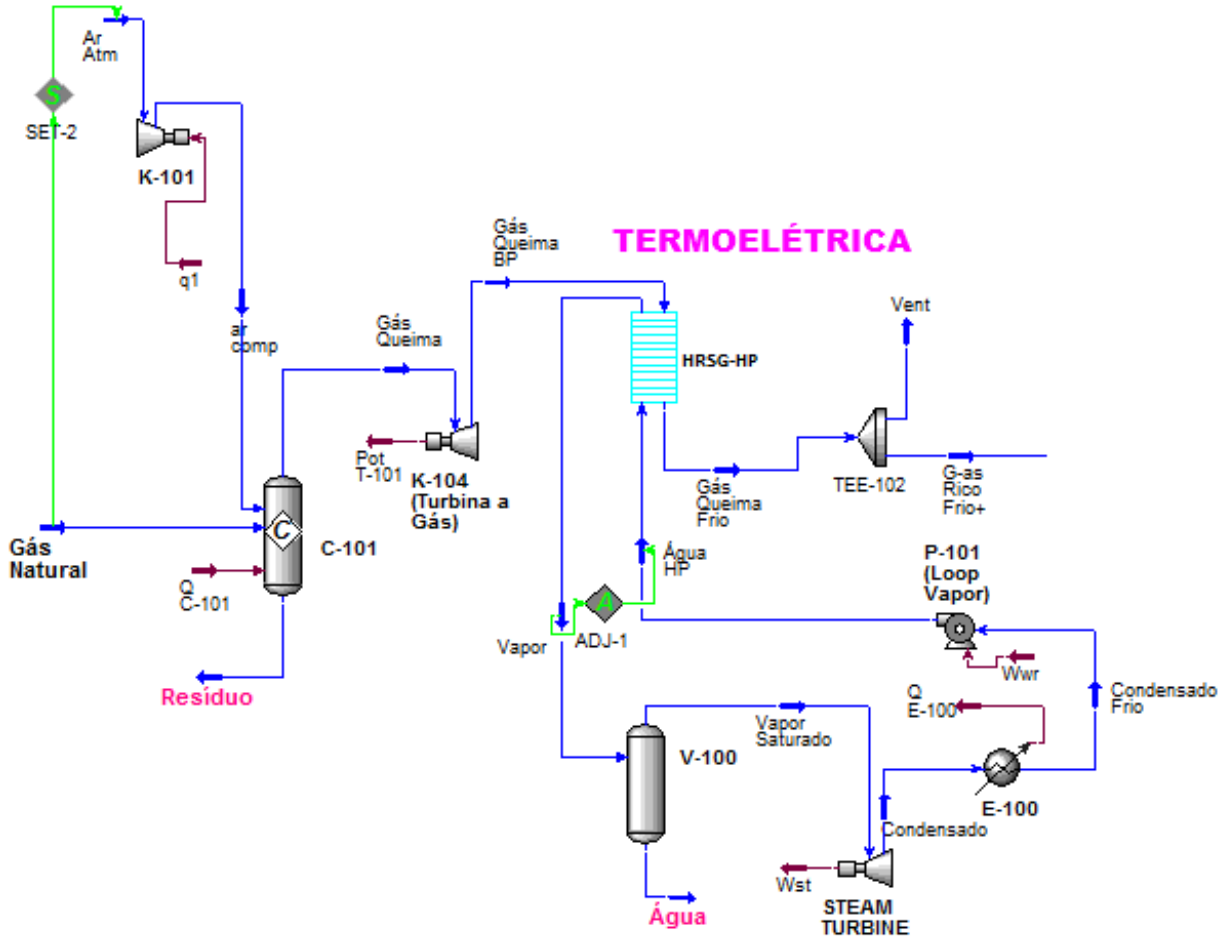


Figura 14 – Fluxograma da Termoelétrica NGCC

Tabela 11 – Condições de saída da HRSG-HP para os três casos

HRSG-HP		Gás queima frio
Composição (Fração Molar)	N2	0,7612
	CO2	0,0372
	H2O	0,0724
	O2	0,1292
Condições	**Vazão (kmol/h)**	60500
	Vazão (kg/h)	1718000
	T (°C)	61,35
	Pressão (kPa)	550
	Massa Molecular	28,4
	Densidade (kg/m^3)	5,826

3.2 Processo de Captura do CO_2

A captura de CO_2 da corrente *Gás Rico Frio* proveniente da Termoelétrica é conduzida à absorvedora T-101, onde é contactada com solução aquosa de MEA em concentração de 29% em massa. O fluxograma do processo de absorção de CO_2 é apresentado na Figura 15.

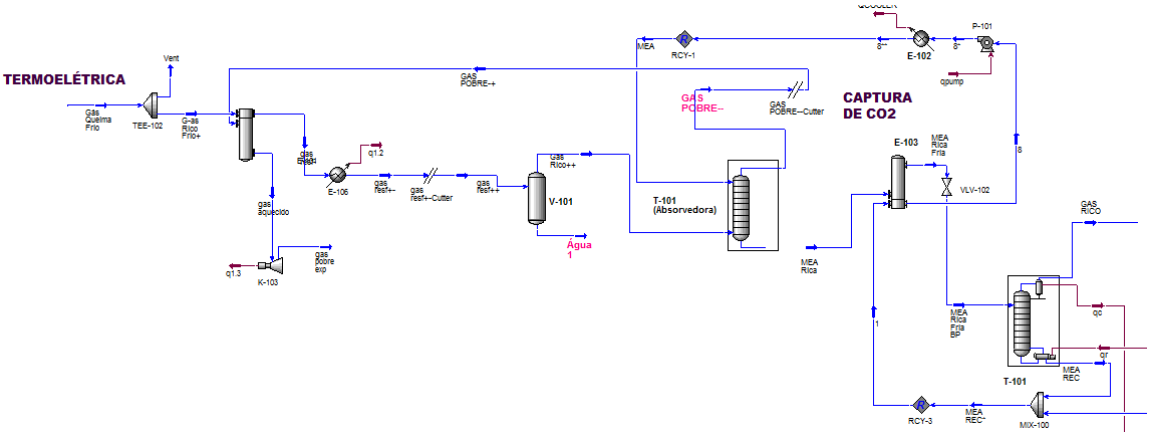


Figura 15 – Fluxograma da Captura de CO_2

3.1.1 Etapa de Absorção por MEA

Nesta etapa, as cargas do processo são a corrente gasosa rica em CO_2 (corrente *Gás Rico++*) proveniente da termoelétrica e a solução de MEA (corrente *MEA*). Essa corrente, rica em dióxido de carbono, vem da termoelétrica a pressão de 5,5 bar e temperatura de

61,35°C, e é resfriada no trocador de integração energética E-101 e no trocador E-106 até 45 °C. Para os três casos avaliados, duas correntes são alimentadas na torre absorvedora (T-101), produzindo corrente *MEA Rica* nas condições da Tabela 12.

As correntes de fundo são ricas em CO_2 e MEA (corrente *MEA Rica*) recuperada na etapa de regeneração. Além disso, a corrente pobre em CO_2, que sai no topo da Torre Absorvedora a 5 bar, é aproveitada para gerar energia na Turbina (K-103).

Na Tabela 12, pode-se observar a corrente de entrada tanto do gás ácido, rico em CO_2, como também a vazão da MEA para cada caso, o resultado desta absorção é a liberação do gás doce, pobre em dióxido de carbono, onde se encontram frações molares baixas deste gás de efeito estufa, em torno de 0,05 na corrente que será emitida a atmosfera.

Tabela 12 – Condições de entrada e saída da torre absorvedora

ABSORVEDORA		T-101 (CASO 1)				T-101 (CASO 2)				T-101 (CASO 3)			
		MEA POBRE	GN ÁCIDO	GN DOCE	MEA RICA	MEA POBRE	GN ÁCIDO	GN DOCE	MEA RICA	MEA POBRE	GN ÁCIDO	GN DOCE	MEA RICA
Composição (Fração Molar)	N2	0,0000	0,8029	0,8387	0,0000	0,0000	0,8029	0,8259	0,0000	0,0000	0,8029	0,8383	0,0000
	CO2	0,0384	0,0392	**0,0016**	0,0505	0,0374	0,0392	**0,0029**	0,0518	0,0292	0,0392	**0,0018**	0,0484
	H2O	0,8547	0,0215	0,0173	0,8440	0,8515	0,0215	0,0109	0,8390	0,8614	0,0215	0,0175	0,8447
	O2	0,0000	0,1363	0,1423	0,0000	0,0000	0,1363	0,1601	0,0000	0,0000	0,1363	0,1423	0,0000
	MEA	0,1069	0,0000	0,0000	0,1054	0,1110	0,0000	0,0000	0,1091	0.1093	0,0000	0,0000	0,1069
Condições	**Vazão (kmol/h)**	50220,00	17210,00	16470,00	50950,00	70040,00	17210,00	27460,00	71260,00	85000,00	45890,00	43940,00	86940,00
	Vazão (kg/h)	1186000,00	498500,00	468400,00	1216000,00	1166500,00	498500,00	781000,00	1715000,00	1996000,00	1329000,00	1250000,00	2076000,00
	T (oC)	45,00	45,00	45,00	55,21	45,00	45,00	45,00	57,26	45,00	45,00	45,35	61,92
	Pressão (kPa)	500,00	450,00	500,00	510,00	500,00	450,00	500,00	510,00	500,00	450,00	500,00	510,00
	Massa Molecular	23,62	28,97	28,44	23,87	23,77	28,97	28,44	24,06	23,49	28,97	28,44	23,88
	Densidade (kg/m3)	1041,00	4,97	5,38	1050,00	1039,00	4,94	5,38	1049,00	1031,00	4,94	5,37	1045,00

3.1.2 Regeneração da MEA

Na recuperação do solvente, a Corrente de *MEA Rica* primeiramente é aquecida no trocador de integração energética (E-103) com a solução de MEA já recuperada – Figura 15. Posteriormente, a corrente de MEA rica em CO_2 entra na torre regeneradora (T-101) a pressão atmosférica para separar MEA e CO_2. No fundo, sai a corrente de solução de MEA recuperada (MEA REC), reciclada para o processo. O produto de topo é o CO_2, que segue para a seção de compressão antes de ser enviado para a planta de metanol (MeOH) e dimetil carbonato (DMC) e seus coprodutos. Suas condições são mostradas na Tabela 13.

3.3 Seção de Compressão do CO_2

A etapa de Compressão do CO_2 (Figura 16) ocorre após a etapa de captura com MEA. Ela envolve um trem de compressores (K-100, K-104 e K-105) e trocadores de calor (resfriadores E-104, E-105, E-107 e E110), que mantém a temperatura de alimentação ao estágio de compressão seguinte em 40ºC. O CO_2 comprimido (50,5 bar) é utilizado na formação de metanol, dimetil carbonato, etilenoglicol e carbonato de etileno.

Ao final desta etapa, a vazão molar do dióxido de carbono pressurizado (corrente *5hp**) é divida em 70% para a planta de metanol e 30% para a planta de DMC.

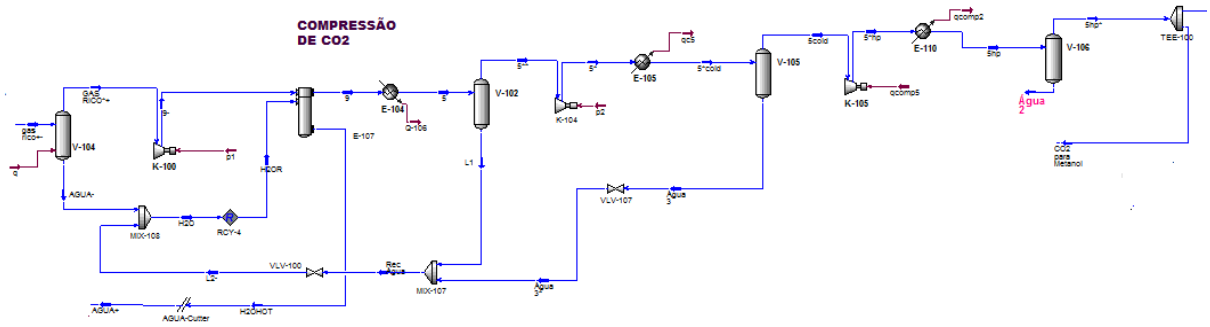


Figura 16 – Processo de Compressão de CO_2

Tabela 13 – Condições de entrada e saída da torre regeneradora

REGENERADORA		T-101 (CASO 1)			T-101 (CASO 2)			T-101 (CASO 3)		
		MEA RICA	GÁS RICO	MEA POBRE	MEA RICA	GÁS RICO	MEA POBRE	MEA RICA	GÁS RICO	MEA POBRE
Composição (Fração Molar)	N2	0,0000	0,0019	0,0000	0,0000	0,0016	0,0000	0,0000	0,0012	0,0000
	CO2	0,0505	0,7511	**0,0379**	0,0518	0,7561	**0,0371**	0,0484	0,7734	**0,0288**
	H2O	0,8440	0,2463	0,8547	0,8390	0,2418	0,8515	0,8447	0,2250	0,8614
	O2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0004	0,0000
	MEA	0,1054	0,0000	0,1073	0,1091	0,0000	0,1114	0,1069	0,0000	0,1098
Condições	**Vazão (kmol/h)**	50950,00	897,50	50060,00	71260,00	1462,0	69800,0	86940,00	2286,00	84650,00
	Vazão (kg/h)	1216000,00	33720,00	1182000,00	1715000,00	55120,0	1660000,0	2076000,00	87180,00	1989000,00
	T (oC)	85,18	64,55	99,02	85,38	64,1	100,5	86,68	62,54	103,40
	Pressão (kPa)	116,50	100,00	110,00	116,50	100,0	110,0	116,50	100,00	110,00
	Massa Molecular	23,87	37,57	23,62	24,06	37,7	23,8	23,88	38,14	23,49
	Densidade (kg/m3)	227,10	1,34	1013,00	249,30	1,3	999,0	614,30	1,37	999,70

3.4 Planta de Metanol

A planta de metanol tem como objetivo atender à demanda interna do produto (necessário na síntese de DMC) e à venda. Os reagentes desta etapa são o dióxido de carbono (corrente CO2 PARA METANOL) e o hidrogênio (corrente H2). O fluxograma da planta de metanol é mostrado na Figura 17.

As duas correntes de reagentes (contendo H_2 e CO_2) são aquecidas até 180°C antes de entrar no reator PFR-101, em trocador de integração energética (E-115) com a corrente efluente do próprio reator. O reator PFR-101 opera em modo adiabático.

Após a saída do reator, o MeOH é condensado via 4 trocadores de calor, sendo um deles com água de resfriamento (E-109) e três de integração energética (E-115, E-118 e E-111). O último (E-111) ultiliza ciclo de propano. Para a separação do MeOH e reagentes não convertidos, usa-se um vaso separador (V-108) a fim de que o higrogênio seja recirculado, e o MeOH, encaminhado para a purificação (Torre T-105) nas condições apresentadas na Tabela 14. Pode-se observar nesta tabela que, na corrente de saída, que o metanol atingiu um grau de pureza de 99%. A corrente de saída, que é o metanol, segue para a planta de DMC (corrente *MeOH to DMC*). Há reciclo do metanol, onde este volta à planta de produção de DMC e também é reunido a fração do MeOH produzido e enviado para comercialização, o que resulta em aumento da receita.

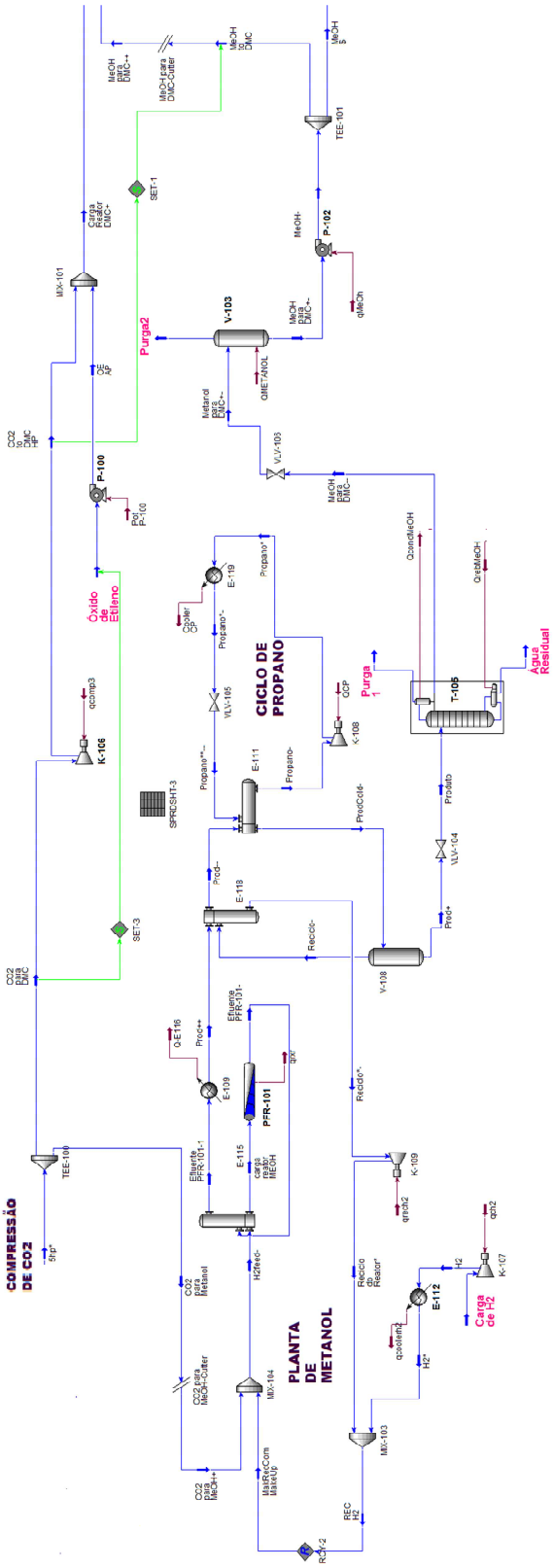


Figura 17 – Fluxograma de Produção de Metanol

Tabela 14 – Condições de entrada e saída da torre de separação do metanol

PLANTA DE MeOH - SEPARAÇÃO		T-105 (CASO 1)				T-105 (CASO 2)				T-105 (CASO 3)			
		ALIM	VENT	TOPO	FUNDO	ALIM	VENT	TOPO	FUNDO	ALIM	VENT	TOPO	FUNDO
Composição (Fração Molar)	CO	0,0001	0,0035	0,0000	0,0000	0,0000	0,0023	0,0000	0,0000	0,0000	0,0021	0,0000	0,0000
	CO2	0,0124	0,4447	0,0014	0,0000	0,0027	0,1408	0,0004	0,0000	0,0075	0,3187	0,0010	0,0000
	H2	0,0013	0,0489	0,0000	0,0000	0,0021	0,1149	0,0001	0,0000	0,0018	0,0779	0,0001	0,0000
	MeOH	0,4923	0,5010	**0,9917**	0,0001	0,4968	0,7384	**0,9901**	0,0001	0,4946	0,5990	**0,9910**	0,0001
	H2O	0,4939	0,0017	0,0069	0,9999	0,4982	0,0034	0,0093	0,9999	0,4960	0,0023	0,0791	0,9999
Condições	**Vazão (kgmol/h)**	935,40	24,67	451,90	459,00	1535,00	27,72	749,70	757,90	2447,00	54,23	1396,22	1205,00
	Vazão (kg/h)	23590,00	884,50	14440,00	8267,00	38420,00	837,80	23920,00	13660,00	61470,00	1816,00	44597,05	21700,00
	T (oC)	9,25	88,44	88,44	152,59	10,20	101,10	101,10	152,59	9,79	94,11	93,73	152,59
	Pressão (kPa)	500,00	500,00	500,00	510,00	500,00	500,00	500,00	510,00	500,00	500,00	500,00	510,00
	Massa Molecular	25,22	35,86	31,96	18,02	25,20	30,22	31,91	18,02	25,12	33,48	33,63	18,02
	Densidade (kg/m3)	337,90	6,21	716,40	901,20	573,60	5,10	700,80	901,20	438,50	5,73	5,76	901,20

3.5 Planta de Dimetil Carbonato, Etilenoglicol e Carbonato de Etileno

Esta é a parte do processo responsável pela maior geração de receita, com a produção de DMC, EG e EC. A Figura 18 apresenta o fluxograma de produção de carbonatos e etilenoglicol. Nesta, os reagentes são CO_2 (presente na corrente pressurizada *CO2 para DMC*), óxido de etileno (corrente *Óxido de Etileno*) e MeOH(corrente *MeOH para DMC++*) produzido na planta de metanol.

A pressão da corrente de CO_2 é diferente da que segue para a formação do metanol. Para DMC, há necessidade de mais uma etapa de compressão, na qual o CO_2 é pressurizado até 150 bar no compressor K-106.

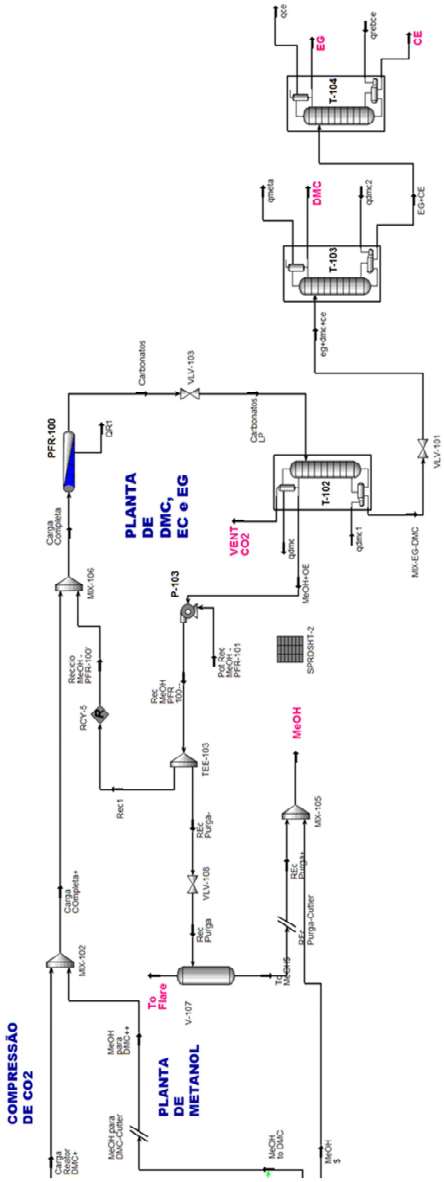


Figura 18 – Fluxograma da Produção de Carbonatos e Etilenoglicol

A reação ocorre no arranjo *one-pot* (em único reator forma-se EC, que é convertido na sequência em DMC no reator PRF-100). Posteriormente, a corrente de saída do reator (corrente *Carbonatos*) é enviada à torre T-102, em que ocorre a separação do metanol (produto de topo da coluna), que é, então, recirculado. Os demais componentes – DMC+EG+EC – são removidos pelo fundo da torre. Parte do reciclo do MeOH é enviado para vendas. A corrente de fundo da T-102 segue para a coluna T-103, que separa DMC pelo topo, obtendo-se no fundo os coprodutos EG e EC. Ambos são separados na torre T-104, sendo que o primeiro é a corrente de topo dessa torre, e o segundo, a corrente de fundo.

As principais condições das torres T-102, T-103 e T-104 estão representadas nas Tabelas 15 a 17, onde mostra nas correntes de saída a pureza do DMC em 90% e do EG e EC em 99% molar.

Tabela 15 – Condições de entrada e saída da torre de separação do metanol de outros carbonatos

PLANTA DE DMC - SEPARAÇÃO		T-102 (CASO 1)				T-102 (CASO 2)				T-102 (CASO 3)			
		ALIM	VENT	TOPO	FUNDO	ALIM	VENT	TOPO	FUNDO	ALIM	VENT	TOPO	FUNDO
Composição (Fração Molar)	CO2	0,0023	0,4201	0,0014	0,0000	0,0039	0,5610	0,0020	0,0000	0,0058	0,6397	0,0023	0,0000
	MeOH	0,7560	0,3721	**0,9786**	0,0278	0,7558	0,2741	**0,9639**	0,0293	0,7427	0,2337	**0,9572**	0,0264
	OE	0,0153	0,0545	0,0198	0,0000	0,0267	0,0761	0,0340	0,0000	0,0315	0,0812	0,0403	0,0000
	CE	0,0465	0,0000	0,0000	0,2004	0,0418	0,0000	0,0000	0,1900	0,0453	0,0000	0,0000	0,2009
	DMC	0,0885	0,0000	0,0000	0,3814	0,0844	0,0000	0,0000	0,3845	0,0859	0,0000	0,0000	0,3811
	EG	0,0885	0,0000	0,0000	0,3814	0,0844	0,0000	0,0000	0,3845	0,0859	0,0000	0,0000	0,3811
	CO	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000
	N2	0,0003	0,1160	0,0000	0,0000	0,0003	0,0656	0,0000	0,0000	0,0002	0,0340	0,0000	0,0000
	H2O	0,0022	0,0000	0,0001	0,0090	0,0027	0,0000	0,0001	0,0117	0,0024	0,0000	0,0001	0,0104
	MEA	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	O2	0,0001	0,0365	0,0000	0,0000	0,0000	0,0206	0,0000	0,0000	0,0000	0,0106	0,0000	0,0000
	H2	0,0000	0,0007	0,0000	0,0000	0,0000	0,0025	0,0000	0,0000	0,0000	0,0006	0,0000	0,0000
Condições	**Vazão (kmol/h)**	1483,00	4,42	1134,00	344,30	2577,00	10,78	2001,00	565,90	3916,00	24,80	3008,00	883,00
	Vazão (kg/h)	63220,00	164,70	36630,00	26420,00	108600,00	424,00	64960,00	43230,00	166700,00	1005,00	97910,00	67740,00
	T (oC)	84,24	81,34	81,34	191,20	83,43	73,28	73,28	190,10	82,62	69,22	69,22	191,50
	Pressão (kPa)	300,00	500,00	500,00	510,00	300,00	500,00	500,00	510,00	300,00	500,00	500,00	510,00
	Massa Molecular	42,62	37,23	32,29	76,73	42,14	39,33	32,47	76,39	42,56	40,52	32,55	76,72
	Densidade (kg/m3)	422,50	6,32	725,90	669,50	295,70	6,83	736,80	670,70	226,40	7,12	742,20	669,20

Tabela 16 – Condições de entrada e saída da torre de separação do DMC

PLANTA DE DMC - SEPARAÇÃO		T-103 (CASO 1)			T-103 (CASO 2)			T-103 (CASO 3)		
		ALIM	TOPO	FUNDO	ALIM	TOPO	FUNDO	ALIM	TOPO	FUNDO
Composição (Fração Molar)	CO2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	MeOH	0,0278	0,0655	0,0000	0,0293	0,0685	0,0000	0,0264	0,0624	0,0000
	OE	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	CE	0,2004	0,0000	0,3478	0,1900	0,0000	0,3318	0,2009	0,0000	0,3478
	DMC	0,3814	**0,9000**	0,0015	0,3845	**0,9000**	0,0000	0,3811	**0,9023**	0,0000
	EG	0,3814	0,0131	0,6522	0,3845	0,0040	0,6682	0,3811	0,0106	0,6521
	CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	N2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	H2O	0,0090	0,0214	0,0000	0,0117	0,0274	0,0000	0,0104	0,0246	0,0000
	MEA	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	O2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	H2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Condições	**Vazão (kmol/h)**	344,30	145,90	198,40	565,90	242,00	324,50	883,00	373,00	510,00
	Vazão (kg/h)	26420,00	12310,00	14110,00	43230,00	20330,00	22940,00	67740,00	31470,00	36270,00
	T (oC)	146,40	91,15	212,40	144,90	90,80	211,90	146,60	91,18	212,40
	Pressão (kPa)	105,00	110,00	120,00	105,00	110,00	120,00	105,00	110,00	120,00
	Massa Molecular	76,73	84,37	71,11	76,39	84,01	70,69	76,72	84,38	71,11
	Densidade (kg/m3)	7,82	661,80	773,90	7,80	661,20	779,50	7,81	661,50	773,80

Tabela 17 – Condições de entrada e saída da torre de separação do EC e EG

PLANTA DE DMC - SEPARAÇÃO		T-104 (CASO 1)			T-104 (CASO 2)			T-104 (CASO 3)		
		ALIM	TOPO	FUNDO	ALIM	TOPO	FUNDO	ALIM	TOPO	FUNDO
Composição (Fração Molar)	CO2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	MeOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	OE	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	CE	0,3478	0,0000	**0,9960**	0,3318	0,0000	**0,9960**	0,3478	0,0000	**0,9960**
	DMC	0,0015	0,0030	0,0000	0,0000	0,0030	0,0000	0,0000	0,0030	0,0000
	EG	0,6522	**1,0000**	0,0040	0,6682	**1,0000**	0,0040	0,6521	**1,0000**	0,0040
	CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	N2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	H2O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	MEA	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	O2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	H2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Condições	**Vazão (kmol/h)**	198,40	129,10	69,28	324,50	216,40	108,10	510,00	331,90	178,10
	Vazão (kg/h)	14110,00	8015,00	6094,00	22940,00	13430,00	9508,00	36270,00	20600,00	15670,00
	T (oC)	212,40	196,90	255,00	211,90	196,90	255,00	212,40	196,90	255,00
	Pressão (kPa)	120,00	100,00	120,00	120,00	100,00	120,00	120,00	100,00	120,00
	Massa Molecular	71,11	62,07	87,96	70,69	62,07	87,96	71,11	62,07	87,96
	Densidade (kg/m3)	773,90	3,17	640,00	779,50	3,17	640,00	773,80	3,22	640,00

CAPÍTULO 4 – Resultados das Simulações

A concepção do processo de captura e sequestro químico integrado à planta termoelétrica é apresentada neste capítulo, com resultados de simulação em ambiente ASPEN HYSYS realizada para os três cenários descritos na Tabela 18.

4.1 Processo de Captura do CO_2

4.1.1 Premissas de Projeto e Resultados de Simulação

A Tabela 18 apresenta as premissas de projeto para a etapa de captura de CO_2.

Tabela 18 – Premissas de projeto para Seção de Captura de CO2

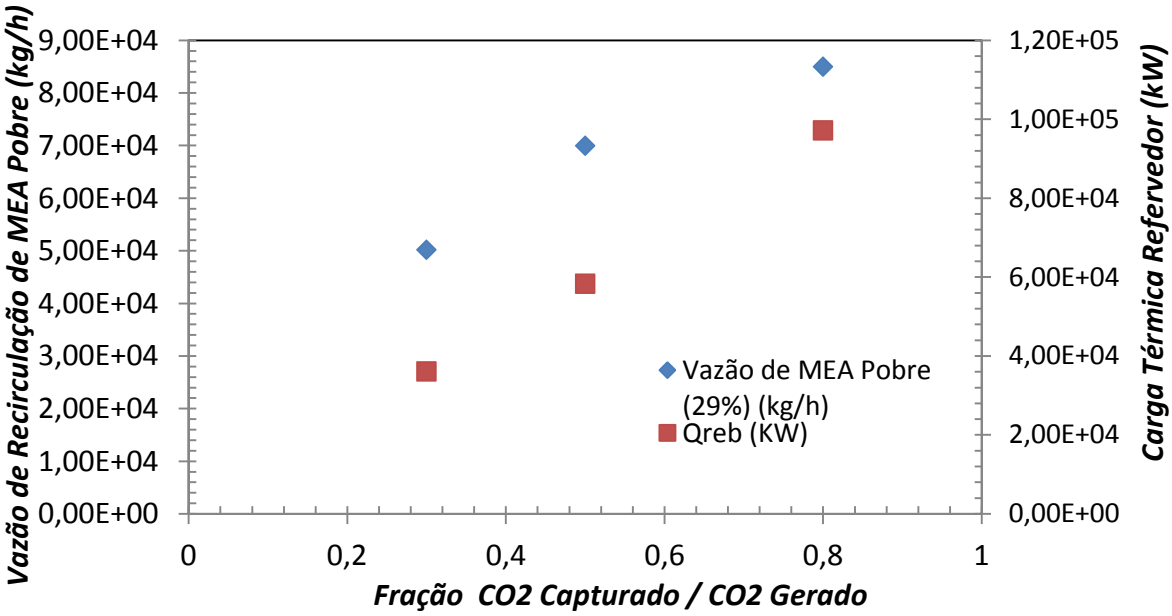
ABSORVEDORA (T-101)	
Vazão de Alimentação do Gás (Caso 1/ Caso2/ Caso 3) kmol/h	17.210 / 28.680 / 45.890
Concentração da solução aquosa de MEA (porcentagem mássica) %	29
Temperatura (°C)	45
Pressão de operação (bar)	5
Estágios de Equilíbrio	20
REGENERADORA (T-102)	
Temperatura de alimentação da regeneradora (°C)	89
Pressão de operação (bar)	1,1
Estágios de equilíbrio	20
GLOBAL	
Grau de separação de CO_2 (CO_2 no topo da regeneradora/CO_2 no Gás Rico Alimentado à absorvedora)	0,98

A seleção da vazão de recirculação e as condições de operação da regeneradora foram guiadas para minimizar a demanda de energia no refervedor da coluna T-102. SAKWATTANAPONG et al (2005) reportam consumo de energia na regeneradora entre 3,8 e 5,4 GJ/t de CO_2. Na definição do *loading de CO_2* e na configuração da regeneradora, buscou-se o limite inferior da faixa reportada pelos autores. Na Tabela 19, observa-se que a vazão de recirculação adotada para a amina (MEA a 29%) obteve sucesso na minimização da carga térmica.

Tabela 19 – Desempenho da Captura de CO2 nos Cenários de Simulação adotados

	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Fração Capturada	0,3	0,5	0,8
Vazão MEA Pobre (30%) (kg/h)	5,02E+04	7,00E+04	8,50E+04
Qreb (KW)	3,61E+04	5,83E+04	9,72E+04
Temperatura de fundo da regeneradora (°C)	99,2	100,5	103,4
CO2 Capturado (kg/h)	29671	48685	77812
Energia Térmica (GJ / t Capturada)	4,4	4,3	4,5

Nos gráficos da Figura 19, observa-se o impacto do aumento da eficiência de captura de CO_2 na vazão de MEA e na carga térmica do refervedor (da T-201) para a recuperação do solvente. O pacote termodinâmico de aminas foi empregado.



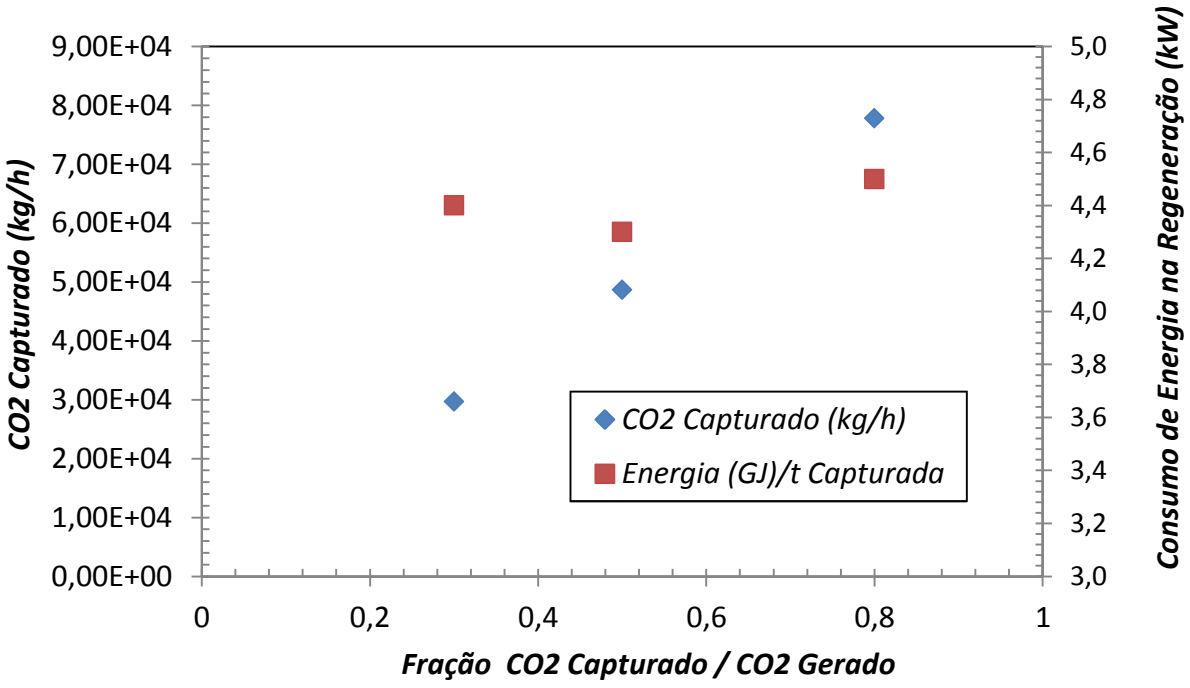


Figura 19 – Captura de CO_2: (a) vazão de recirculação de MEA e carga térmica do refervedor da regeneradora (T-102); (b) Quantidade de CO_2 capturado e demanda de energia por massa de CO_2 capturado

4.1.2 Dimensionamento dos Equipamentos e Consumo de Utilidades

Os principais equipamentos de processo foram dimensionados e encontram-se detalhados nas tabelas 20 a 24, agrupadas por tipo de equipamento. O consumo de utilidades na etapa de captura de CO_2 está detalhado na Tabela 25.

Tabela 20 – Dimensionamento dos Vasos da Seção de Captura de CO_2

Caso	NOME DO VASO	Volume (m^3)	Diâmetro (m)	Altura (m)	Pressão (bar)
Caso 1	V-101	1,7	0,90	2,70	4,5
Caso 2	V-101	2,4	1,00	3,00	4,5
Caso3	V-101	4,8	1,27	4,80	4,5

Tabela 21 – Dimensionamento dos Trocadores da Seção de Captura de CO_2

Caso	NOME DO TROCADOR	UTILIDADE	LMTD (°C)	P tubo (bar)	P casco (bar)	Área final (m²)
Caso 1	E-101	-	26,22	5,50	5,00	598,00
	E-102	Água	19,42	5,50	1,00	1940,00
	E-103	-	12,29	5,05	1,00	4540,00
	E-106	Água	27,31	5,00	1,00	2710,00
	C-101	Água	36,00	1,00	1,00	306,00
	R-101	Vapor de média	126,31	1,10	16,50	458,00
Caso 2	E-101	-	26,19	5,50	5,00	1010,00
	E-102	Água	20,99	5,50	1,00	2910,00
	E-103	-	12,74	5,05	1,00	5350,00
	E-106	Água	27,30	5,00	1,00	4510,00
	C-101	Água	35,64	1,00	1,00	504,00
	R-101	Vapor de média	112,09	1,10	16,50	753,00
Caso 3	E-101	-	26,04	5,50	5,00	1650,00
	E-102	Água	24,12	5,50	1,00	3970,00
	E-103	-	16,48	5,05	1,00	4590,00
	E-106	Água	27,30	5,00	1,00	7220,00
	C-101	Água	35,83	1,00	1,00	1050,00
	R-101	Vapor de média	120,21	1,10	16,50	1290,00

Tabela 22 – Dimensionamento das Colunas de Destilação da Seção de Captura de CO_2

Caso	NOME DA COLUNA	Nº de Pratos Reais	Altura (m)	Diâmetro (m)	Quantidade
Caso 1	T-101 Absorvedora	33	23,00	3,60	2
	T-101	33	23,00	4,00	2
Caso 2	T-101 Absorvedora	33	23,00	4,00	2
	T-101	33	23,00	5,00	2
Caso 3	T-101 Absorvedora	33	23,00	4,50	3
	T-101	33	23,00	4,50	4

Tabela 23 – Dimensionamento das Bombas da Seção de Captura de CO_2

Caso	NOME DA BOMBA	POTÊNCIA (kW)	TIPO
Caso 1	P-101	213,30	Centrífuga
Caso 2	P-101	300,70	Centrífuga
Caso 3	P-101	365,10	Centrífuga

Tabela 24 – Dimensionamento das Turbinas da Seção de Captura de CO_2

Caso	NOME DA TURBINA	POTÊNCIA (kW)
Caso 1	K-103	20430,00
Caso 2	K-103	34060,00
Caso 3	K-103	54530,00

Tabela 25 – Consumo Líquido de Utilidades da Seção de Captura de CO_2

UTILIDADE / SUPRIMENTO	CASO 1	CASO 2	CASO 3
VAPOR DE MÉDIA PRESSÃO(t/ano)	5,48E+05	8,85E+05	1,48E+06
ÁGUA DE RESFRIAMENTO (t/ano)	2,08E+07	3,38E+07	7,32E+07
ELETRICIDADE (GJ/h)	0,77	1,08	1,31

4.2 Processo de Compressão do CO_2

4.2.1 Premissas do Processo

Para o processo de Sequestro Químico de CO_2 em MeOH, eleva-se a pressão do CO_2 capturado até 50,5 bar. Para a geração de DMC, EG e EC, até 150,5 bar. Utilizam-se trocadores de calor para manter a temperatura em 40°C.

4.2.2 Dimensionamento dos Equipamentos e Consumo de Utilidades

Os resultados de dimensionamento dos equipamentos da seção de compressão encontram-se nas tabelas 26 a 28, classificados por tipo de equipamento.

Tabela 26 – Dimensionamento dos Compressores da Seção de Compressão

Caso	NOME DO COMPRESSOR	POTÊNCIA (kW)	TIPO
Caso 1	K-100	1135,00	Centrífugo
	K-104	1148,00	Centrífugo
	K-105	1073,00	Centrífugo
Caso 2	K-100	1861,00	Centrífugo
	K-104	1883,00	Centrífugo
	K-105	1759,00	Centrífugo
Caso 3	K-100	2973,00	Centrífugo
	K-104	3007,00	Centrífugo
	K-105	2809,00	Centrífugo

Tabela 27 – Dimensionamento dos Vasos da Seção de Compressão

Caso	NOME DO VASO	Volume (m^3)	Diâmetro (m)	Altura (m)	P proj. (bar)
Caso 1	V-102	2,36	1,10	3,30	3,50
	V-104	51,53	2,50	7,50	1,00
	V-105	0,11	0,40	1,60	12,50
	V-106	0,005	0,12	0,48	50,50

Caso 2	V-102	6,47	1,40	4,20	3,50
	V-104	80,88	3,25	9,75	1,00
	V-105	0,31	0,46	1,84	12,50
	V-106	0,01	0,16	0,48	50,50
Caso 3	V-102	11,58	1,70	5,10	3,50
	V-104	150,80	4,00	12,00	1,00
	V-105	0,68	0,60	2,40	12,50
	V-106	0,02	0,20	0,60	50,50

Tabela 28 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor para a Seção de Compressão

Caso	NOME DO TROCADOR	UTILIDADE	LMTD (°C)	P tubo (bar)	P casco (bar)	Área final (m²)
Caso 1	E-104	Água	23,27	3,50	1,00	149,00
	E-105	Água	49,60	13,00	1,00	109,00
	E-107	-	63,60	4,00	1,00	48,00
	E-110	Água	47,83	51,00	1,00	62,70
Caso 2	E-104	Água	23,27	3,50	1,00	244,00
	E-105	Água	49,58	13,00	1,00	178,00
	E-107	-	68,31	4,00	1,00	73,00
	E-110	Água	47,83	51,00	1,00	103,00
Caso 3	E-104	Água	23,27	3,50	1,00	390,00
	E-105	Água	49,58	13,00	1,00	284,00
	E-107	-	63,31	4,00	1,00	126,00
	E-110	Água	47,83	51,00	1,00	164,00

O consumo líquido de utilidades e suprimentos gastos na etapa de compressão de CO_2 está detalhado na Tabela 29.

Tabela 29 – Consumo Líquido de Utilidades na Seção de Compressão

UTILIDADE / SUPRIMENTO	CASO 1	CASO 2	CASO 3
ÁGUA DE RESFRIAMENTO (t/ano)	1,59E+06	2,65E+06	4,24E+06
ELETRICIDADE (GJ/h)	20,10	32,46	49,65

Na simulação apresentada da seção de compressão, empregou-se o modelo termodinâmico UNIQUAC.

4.3 Processo de Produção do Metanol

4.3.1 Premissas do Processo

Adotou-se 2/3 da corrente de CO_2 direcionada para a seção de MeOH para cada caso. Adicionalmente, o comprimento do reator foi definido para minimizar o CO_2 residual ao final do equipamento. Os resultados das simulações com o pacote termodinâmico Wilson e Peng Robinson estão mostrados nas figuras 20 a 22, onde é visto o hidrogênio em excesso, a diminuição do reagente CO_2 e a produção do metanol para cada caso, pelo comprimento do reator. As premissas como pressão, temperatura e a cinética adotada para a reação do metanol encontram-se na Tabela 30.

Tabela 30 – Premissas de Projeto do Processo de Produção de Metanol

Pressão de suprimento de H2 para a planta (bar)	20
Pressão de operaçãoo do Reator (bar)	50
Temperatura de alimentação do reator (oC)	180
Temperatura de separação de Metanol (V-108) (oC)	10
Alimentação de CO2 para o processo (30%/50%/80%) (kgmol/h)	474/777/1241
Alimentação de H2 para o processo (30%/50%/80%) (kgmol/h)	1400/2400/3700
Cinética adotada	Graaf et al (1988)

Destaca-se nas premissas a pressão de operação adotada para o reator (PFR-101). Graaf et al (1988) reportarem pressões entre 15-50 bar, ressalta-se que a prática industrial é de pressões superiores ao valor adotado (acima de 100bar). Contudo, para permanecer em região próxima à utilizada pelos autores para proposição da taxa cinética, para validade das expressões e parâmetros reportados (Graaf et al, 1988), optou-se por pressão de 50 bar.

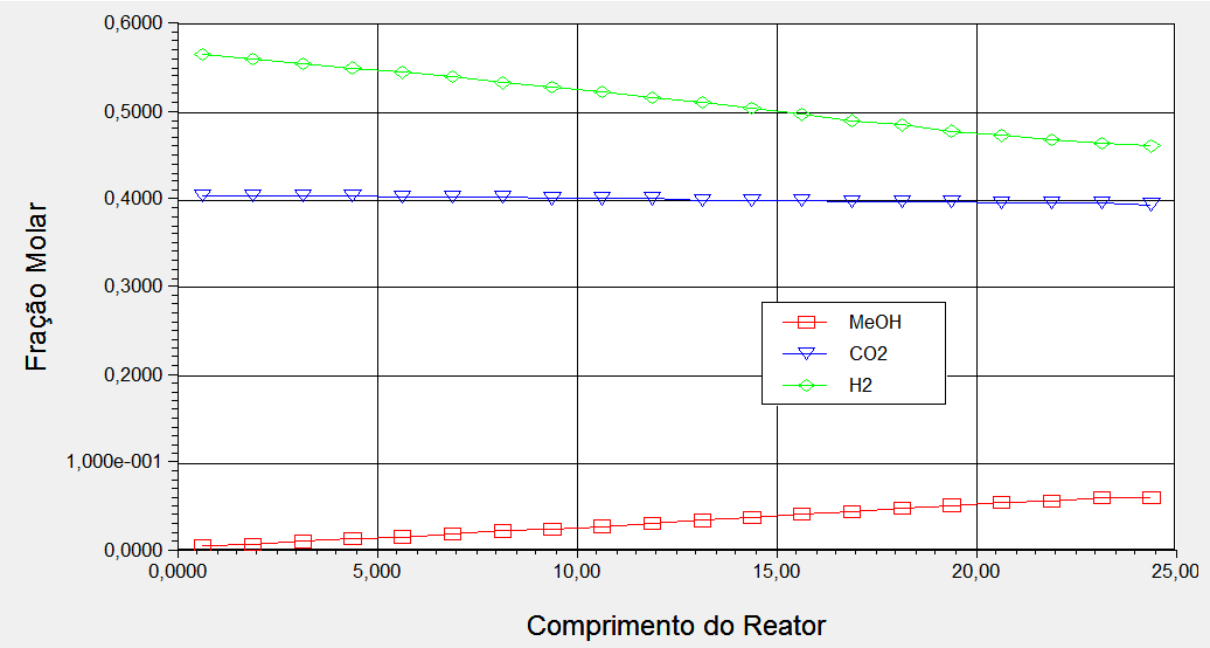


Figura 20 – Caso 1: Perfis de Composição de Reagentes e Produtos na Seção de Síntese de MeOH (Reator PFR-101)

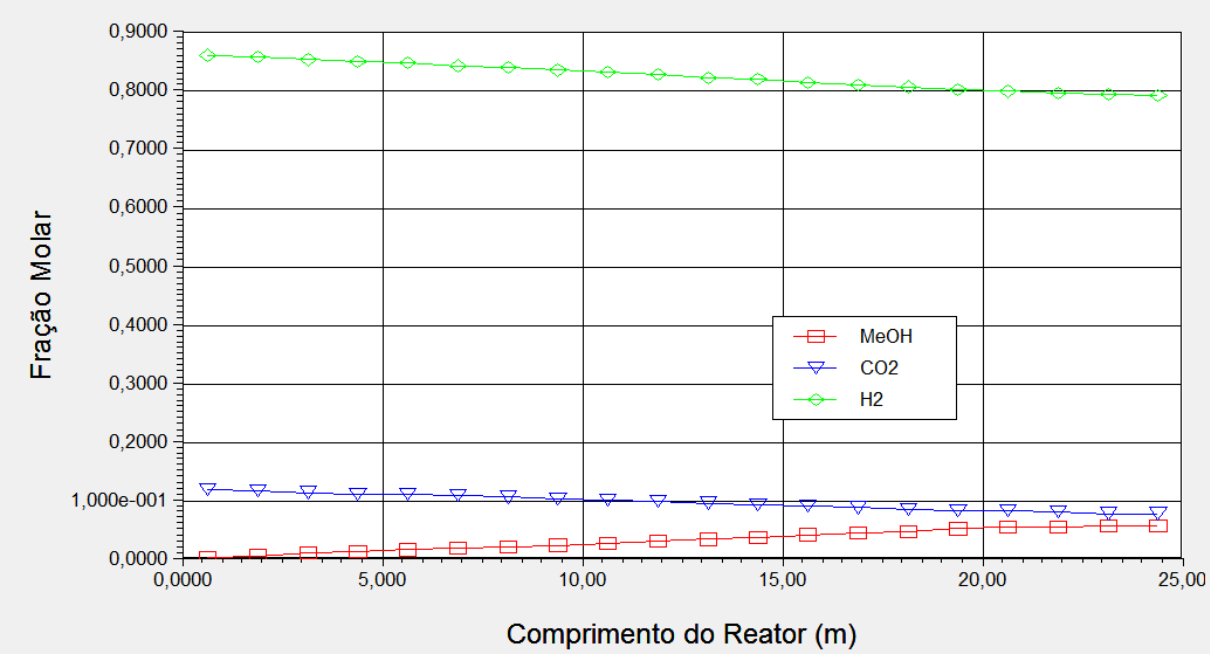


Figura 21 – Caso 2: Perfis de Composição de Reagentes e Produtos na Seção de Síntese de MeOH (Reator PFR-101)

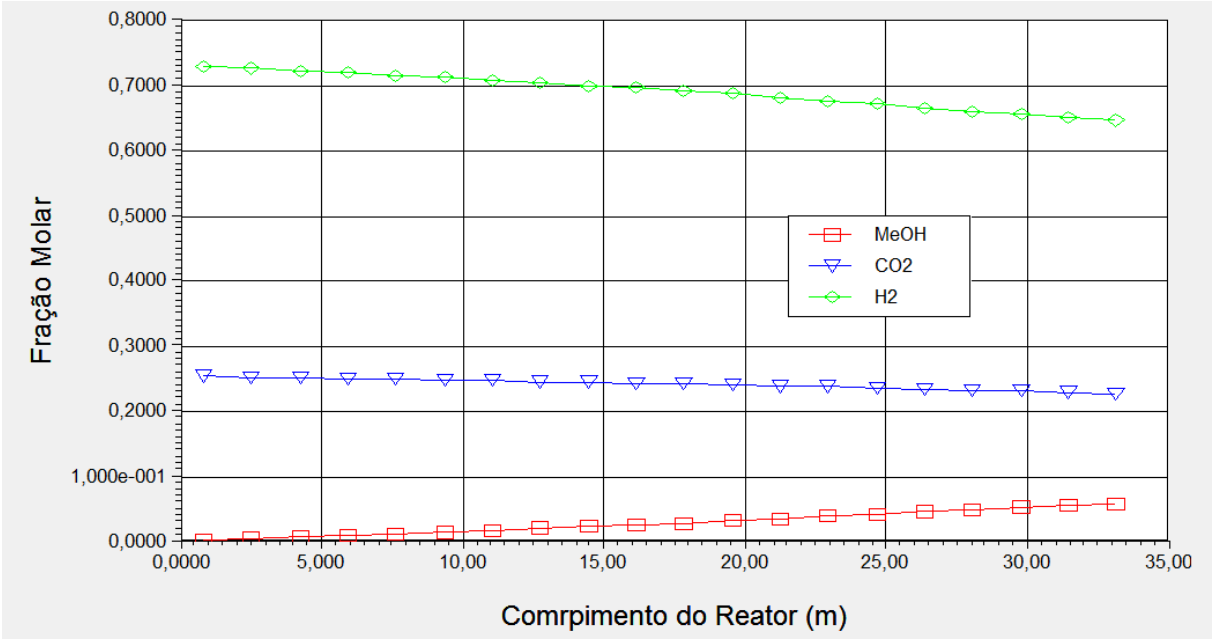


Figura 22 – Caso 3 - Perfis de Composição de Reagentes e Produtos na Seção de Síntese de MeOH (Reator PFR-101)

São necessários 3 mols de H_2 (ver capítulo 2) para converter 1 mol de CO_2 em MeOH, o H_2 não reagido é recirculado para o reator, a vazão desta recirculação pode ser vista na Figura 23 que também mostra a vazão de recirculação do metanol em função do CO_2 capturado (Casos 1, 2 e 3).

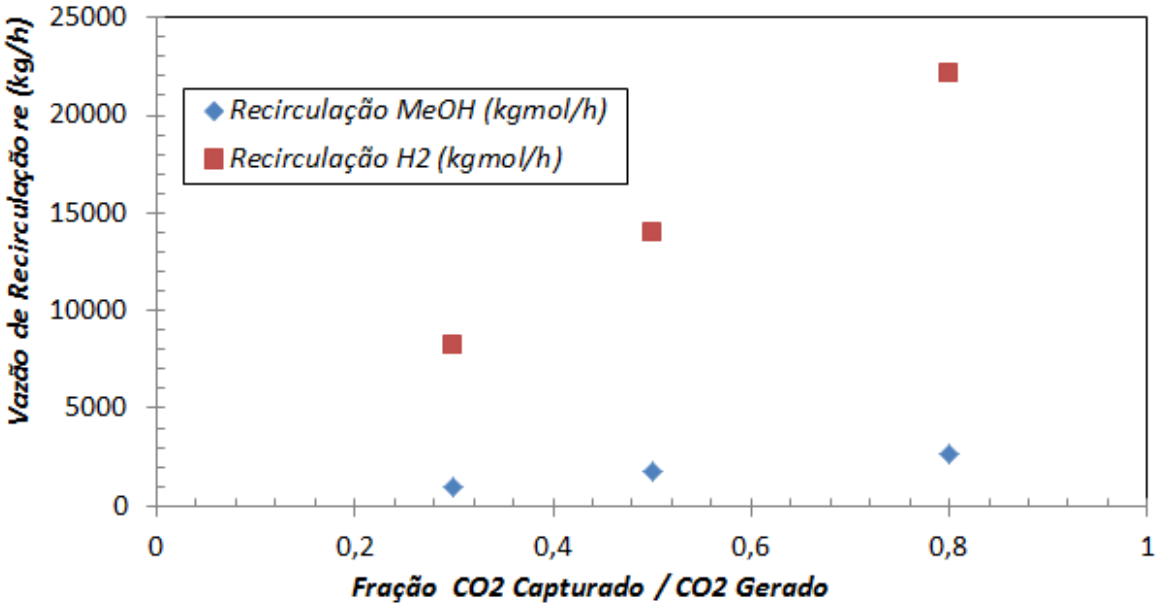


Figura 23 – Vazão de Recirculação do MeOH e H_2 na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH

A Figura 24 mostra a seção de separação do metanol, em que uma parte será usada na produção de DMC e a outra será vendida e acrescentada na receita.

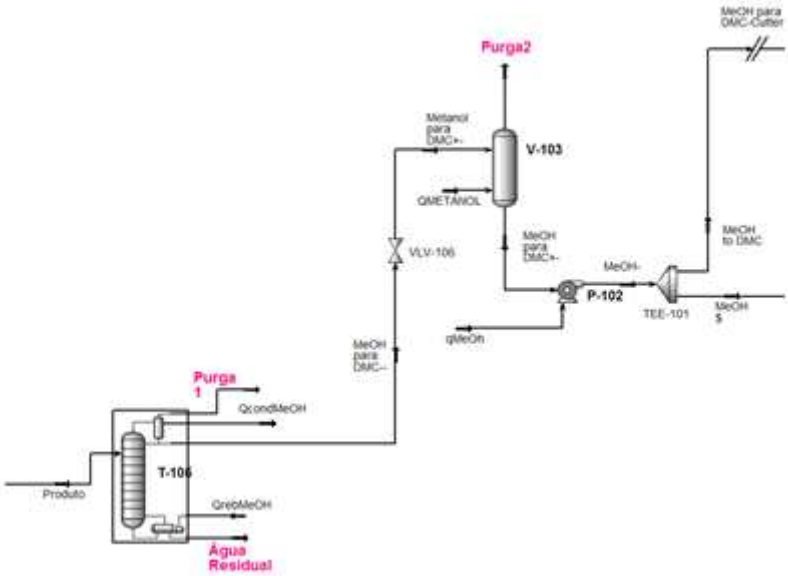


Figura 24 – Seção de Separação do MeOH

As condições de saída do produto, como vazão, pressão e temperatura, encontram-se na Tabela 31. Observa-se também que grau de pureza do MeOH é de 0,99 molar.

Tabela 31 – Condições do Metanol (Topo) na seção de separação

PLANTA DE MeOH - SEPARAÇÃO		T-105 (CASO 1)				T-105 (CASO 2)				T-105 (CASO 3)			
		ALIM	VENT	TOPO	FUNDO	ALIM	VENT	TOPO	FUNDO	ALIM	VENT	TOPO	FUNDO
Composição (Fração Molar)	CO	0,0001	0,0035	0,0000	0,0000	0,0000	0,0023	0,0000	0,0000	0,0000	0,0021	0,0000	0,0000
	CO2	0,0124	0,4447	0,0014	0,0000	0,0027	0,1408	0,0004	0,0000	0,0075	0,3187	0,0010	0,0000
	H2	0,0013	0,0489	0,0000	0,0000	0,0021	0,1149	0,0001	0,0000	0,0018	0,0779	0,0001	0,0000
	MeOH	0,4923	0,5010	**0,9917**	0,0001	0,4968	0,7384	**0,9901**	0,0001	0,4946	0,5990	**0,9910**	0,0001
	H2O	0,4939	0,0017	0,0069	0,9999	0,4982	0,0034	0,0093	0,9999	0,4960	0,0023	0,0791	0,9999
Condições	**Vazão (kgmol/h)**	935,40	24,67	451,90	459,00	1535,00	27,72	749,70	757,90	2447,00	54,23	1396,22	1205,00
	Vazão (kg/h)	23590,00	884,50	14440,00	8267,00	38420,00	837,80	23920,00	13660,00	61470,00	1816,00	44597,05	21700,00
	T (oC)	9,25	88,44	88,44	152,59	10,20	101,10	101,10	152,59	9,79	94,11	93,73	152,59
	Pressão (kPa)	500,00	500,00	500,00	510,00	500,00	500,00	500,00	510,00	500,00	500,00	500,00	510,00
	Massa Molecular	25,22	35,86	31,96	18,02	25,20	30,22	31,91	18,02	25,12	33,48	33,63	18,02
	Densidade (kg/m3)	337,90	6,21	716,40	901,20	573,60	5,10	700,80	901,20	438,50	5,73	5,76	901,20

Para a coluna de separação do metanol (T-105), os parâmetros adotados são mostrados na Tabela 32.

Tabela 32 – Parâmetros da Torre de Separação do Metanol (T-105)

	Caso 1				Caso 1				Caso 3			
	Qc (kW)	Qr (kW)	NE	P(bar)	Qc (kW)	Qr (kW)	NE	P(bar)	Qc (kW)	Qr (kW)	NE	P(bar)
T-105	10110	12850	32	5	15870	20660	32	5	25930	33300	32	5

4.3.2 Dimensionamento dos Equipamentos e Consumo de Utilidades

Os resultados de dimensionamento dos equipamentos na seção de produção de MeOH são mostrados nas Tabelas 33 a 38, classificados por tipo de equipamento.

Tabela 33 – Dimensionamento de Vasos na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH

Caso	NOME DO VASO	Volume (m^3)	Diâmetro (m)	Altura (m)	P proj. (bar)
Caso 1	V-103	1,72	0,90	2,70	1,00
	V-107	0,39	0,50	2,00	1,00
	V-108	2,29	0,90	3,60	44,00
Caso 2	V-103	2,36	1,00	3,00	1,00
	V-107	0,68	0,60	2,40	1,00
	V-108	3,14	1,00	4,00	44,00
Caso 3	V-103	4,07	1,20	3,60	1,00
	V-107	1,17	0,72	2,88	1,00
	V-108	5,82	1,23	4,90	44,00

Tabela 34 – Dimensionamento de Trocadores de Calor na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH

Caso	NOME DO TROCADOR	UTILIDADE	LMTD (°C)	P tubo (bar)	P casco (bar)	Área final (m²)
Caso 1	E-109	Água	29,59	45,50	1,00	1070,00
	E-111	Propano	21,47	44,50	4,00	220,00
	E-112	Água	51,87	50,50	1,00	139,00
	E-115	-	54,25	50,00	46,00	602,00
	E-118	-	15,21	45,00	44,00	240,00
	E-119	Água	17,34	16,00	1,00	372,00
	C-105	Água	62,24	5,00	1,00	191,00
	R-105	Vapor de média	69,49	5,10	16,50	148,00
Caso 2	E-109	Água	30,54	45,50	1,00	1700,00
	E-111	Propano	21,74	44,50	4,00	333,00
	E-112	Água	51,87	50,50	1,00	238,00
	E-115	-	55,26	50,00	46,00	862,00
	E-118	-	15,49	45,00	44,00	332,00
	E-119	Água	17,34	16,00	1,00	570,00
	C-105	Água	68,77	5,00	1,00	271,00
	R-105	Vapor de média	69,49	5,10	16,50	238,00
Caso 3	E-109	Água	30,00	45,50	1,00	2770,00
	E-111	Propano	21,62	44,50	4,00	556,00
	E-112	Água	51,87	50,50	1,00	367,00
	E-115	-	54,48	50,00	46,00	1480,00
	E-118	-	15,37	45,00	44,00	580,00
	E-119	Água	17,34	16,00	1,00	949,00
	C-105	Água	65,20	5,00	1,00	468,00
	R-105	Vapor de média	69,49	5,10	16,50	383,00

Tabela 35 – Dimensionamento de Torres de Destilação na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH

Caso	NOME DA COLUNA	Nº de Pratos Reais	Altura (m)	Diâmetro (m)	Quantidade
Caso 1	T-105	53	36,00	1,40	1
Caso 2	T-105	53	36,00	2,10	1
Caso 3	T-105	53	36,00	2,60	1

Tabela 36 – Dimensionamento de Bombas na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH

Caso	NOME DA BOMBA	POTÊNCIA (kW)	TIPO
Caso 1	P-102	103,20	Centrífuga
Caso 2	P-102	171,20	Centrífuga
Caso 3	P-102	271,30	Centrífuga

Tabela 37 – Dimensionamento dos Reatores na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH

Caso	NOME DO REATOR	Quantidade	Diâmetro (m)	Comprimento (m)	P proj. (bar)
Caso 1	PFR-101	8	5,00	25,00	49,50
Caso 2	PFR-101	8	5,00	25,00	49,50
Caso 3	PFR-101	8	5,00	34,00	49,50

Tabela 38 – Dimensionamento de Compressores na Seção de Sequestro de CO_2 para MeOH

Caso	NOME DO COMPRESSOR	POTÊNCIA (kW)	TIPO
Caso 1	K-107	1749,00	Centrífugo
	K-108	733,40	Centrífugo
	K-109	852,60	Centrífugo
Caso 2	K-107	2998,00	Centrífugo
	K-108	1121,00	Centrífugo
	K-109	1559,00	Centrífugo
Caso 3	K-107	4621,00	Centrífugo
	K-108	1865,00	Centrífugo
	K-109	2419,00	Centrífugo

O consumo líquido de utilidades e suprimentos gastos no processo de produção de MeOH está detalhado na Tabela 39.

Tabela 39 – Consumo Líquido de Utilidades na Seção de Sequestro de CO_1 para MeOH

UTILIDADE / SUPRIMENTO	CASO 1	CASO 2	CASO 3
VAPOR DE MÉDIA PRESSÃO(t/ano)	2,00E+05	3,21E+05	5,17E+05
ÁGUA DE RESFRIAMENTO (t/ano)	1,31E+07	2,10E+07	3,40E+07
ELETRICIDADE (GJ/h)	30,29	50,29	81,67

4.4 Produção do DMC, EG e EC

4.4.1 Premissas do Processo

Adotou-se 1/3 da corrente de CO_2 direcionada para a seção de carbonatos.

Para a definição do comprimento do reator, a premissa adotada foi a de garantir a redução da concentração de EO a valores entre 0,02 a 0,04 de fração molar conforme figuras 25 a 27, que mostrará o consumo dos reagentes EO,CO_2, sendo que o metanol foi retirado, pois como este em está em grande excesso, na entrada do reator, quase não se nota modificação em fração molar conforme mostra Figura 28a. Pode-se observar também a produção de DMC e EC, já o Etileno Glicol obteve a mesma fração molar do DMC conforme a reação apresentada no capítulo 2 .

As premissas de processo para a planta de DMC, EG e EC estão descritas na Tabela 40.

Tabela 40 – Premissas de Projeto do Processo de Produção de DMC

Pressão de operação do reator (PFR-100)	150
Temperatura de operação do reator (ºC)	85
Alimentação de CO_2 para o processo (30%/50%/80%) (kgmol/h)	203/333/532
Alimentação de OE para o processo (30%/50%/80%) (kgmol/h)	203/333/532
Cinética Adotada	FANG e XIAO, 2004

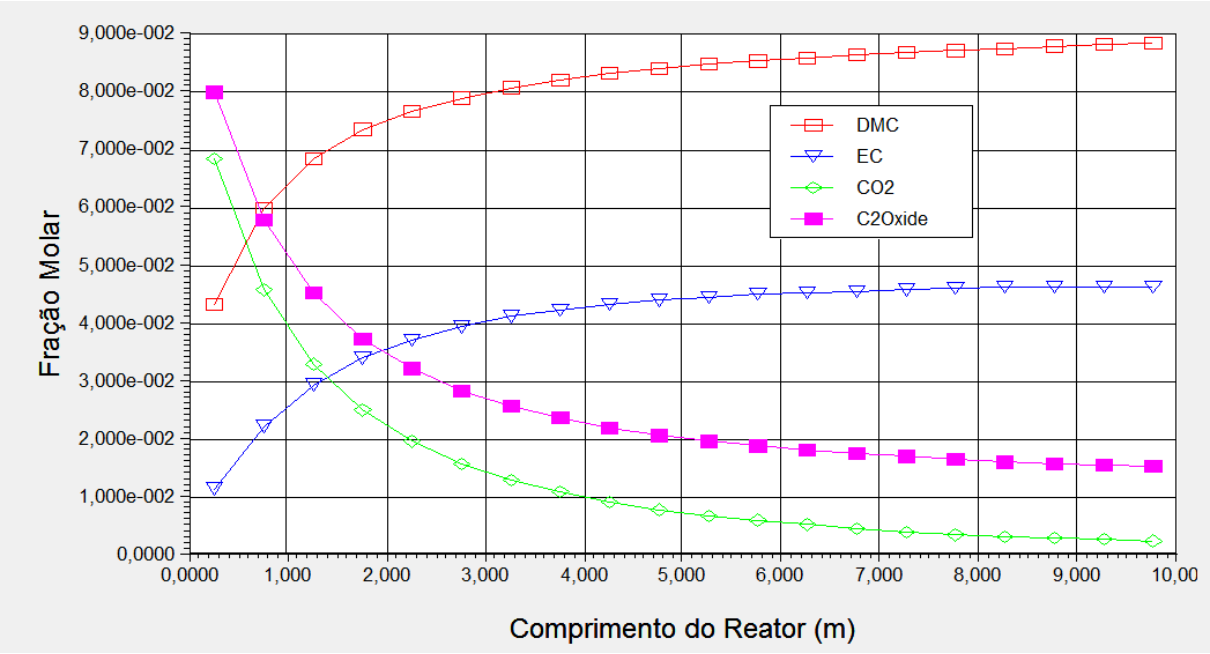


Figura 25 – Caso 1: Perfis de Composição de Reagentes e Produtos na Produção de DMC e EC (Reator PFR-100)

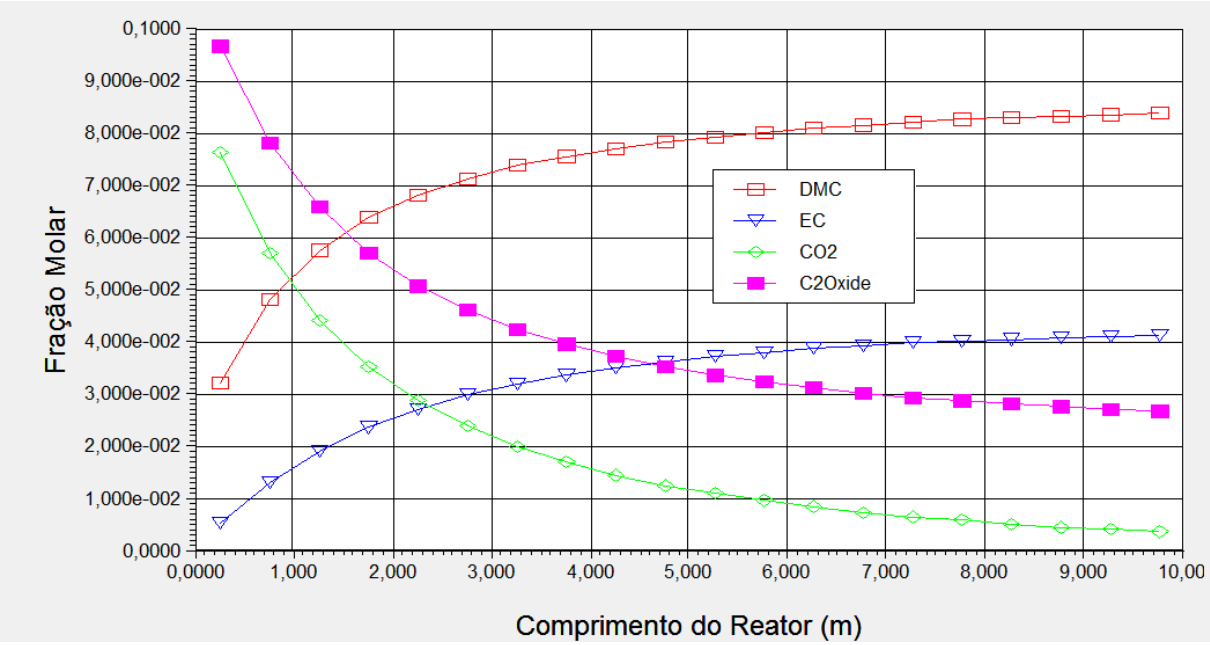


Figura 26 - Caso 2: Perfis de Composição de Reagentes e Produtos na Produção de DMC e EC (Reator PFR-100)

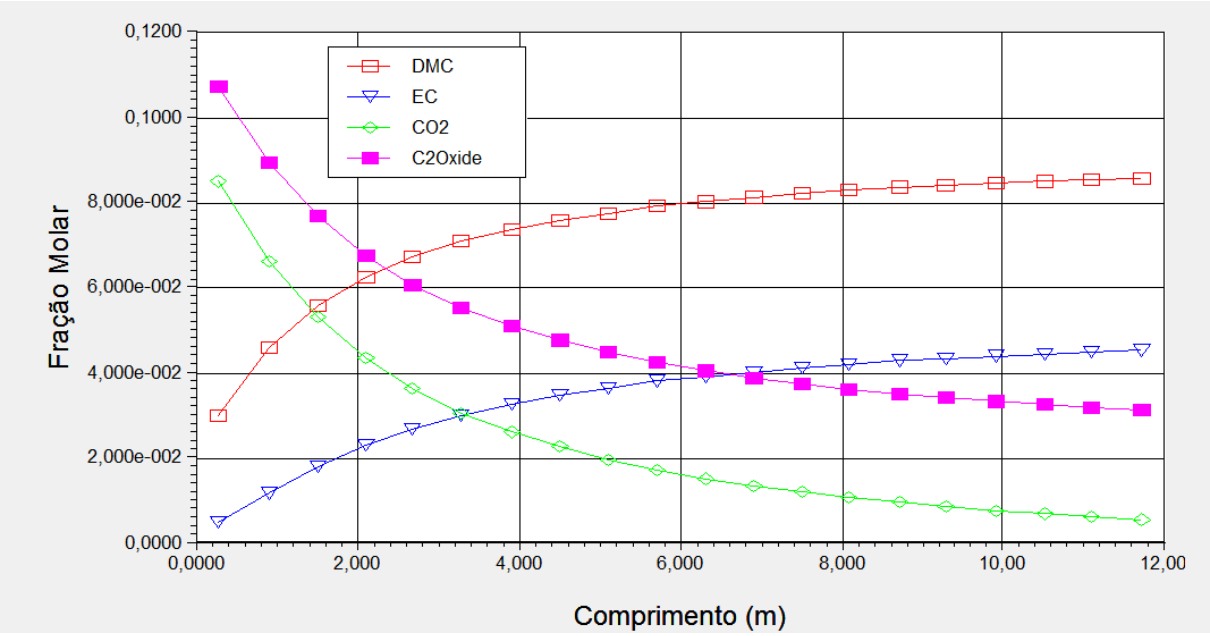
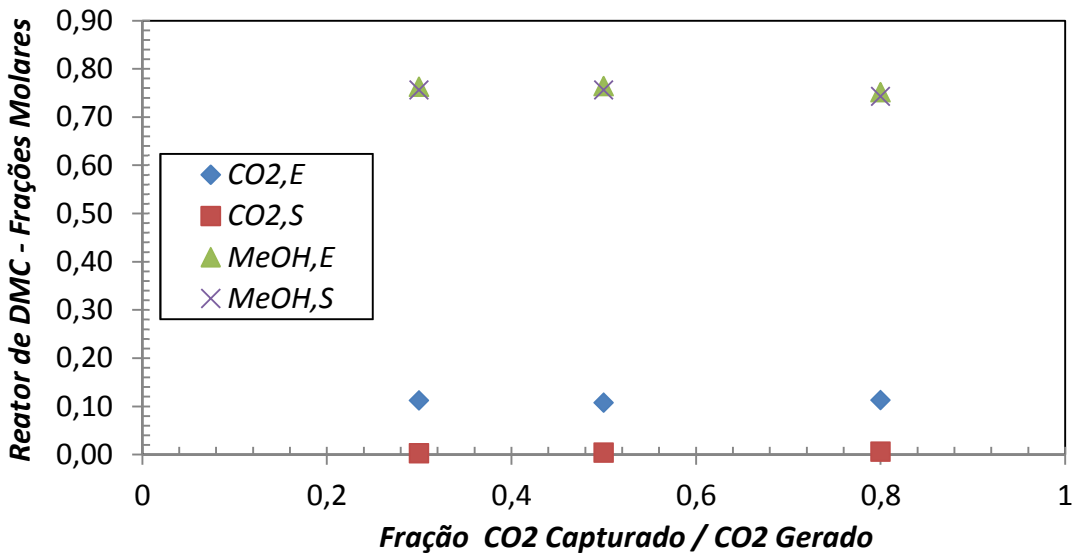


Figura 27 - Caso 3: Perfis de Composição de Reagentes e Produtos na Produção de DMC e EC (Reator PFR-100)



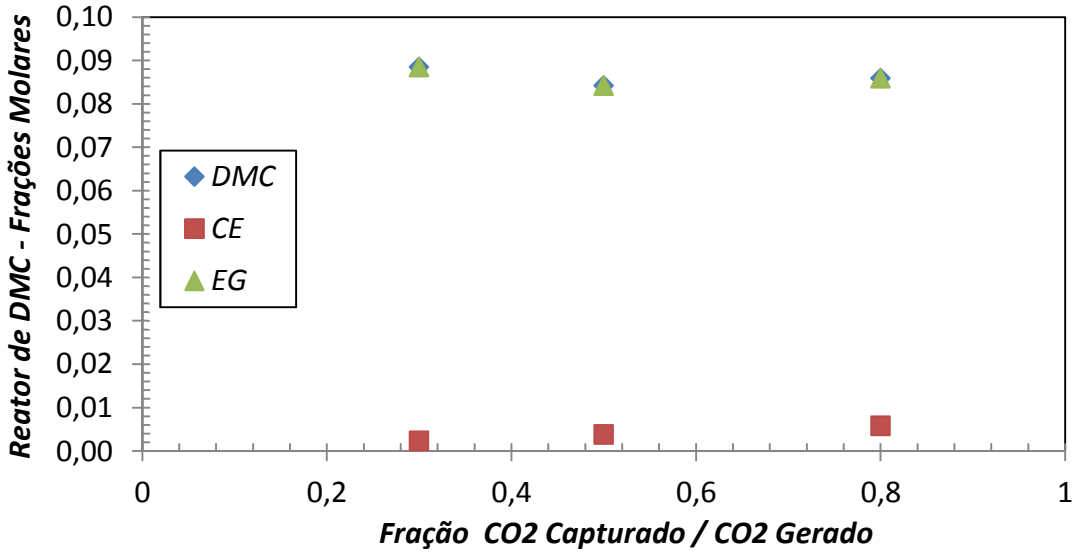


Figura 28 - Reator de DMC + EC: (a) Entrada e Saída de Reagentes (CO_2 + MeOH) do Reator PFR-100; (b) Saída dos Produtos (DMC; EC e EG) do Reator PFR-100

A Figura 29 mostra a seção de separação dos carbonatos orgânicos (DMC, EC e EG), que geram a receita deste trabalho, onde sua produção em fração molar é apresentada na Figura 28b.

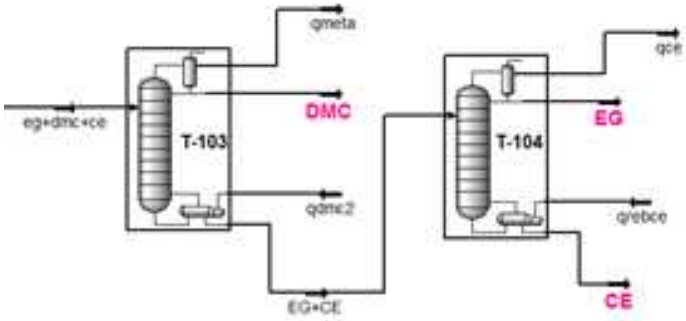


Figura 29 – Torres de Separação dos Carbonatos Orgânicos

As condições de saída de carbonatos orgânicos e Etilenoglicol, como vazão, pressão e temperatura, encontram-se nas Tabelas 40 e 41. A Tabela 41 mostra as condições de saída do dimetil carbonato, com pureza em torno de 0,90 molar. E a Tabela 42 apresenta as condições de etilenoglicol e carbonato de etileno com pureza de 0,99 molar.

Tabela 41 – Seção de Separação do DMC

PLANTA DE DMC - SEPARAÇÃO		T-103 (CASO 1)			T-103 (CASO 2)			T-103 (CASO 3)		
		ALIM	TOPO	FUNDO	ALIM	TOPO	FUNDO	ALIM	TOPO	FUNDO
Composição (Fração Molar)	CO2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	MeOH	0,0278	0,0655	0,0000	0,0293	0,0685	0,0000	0,0264	0,0624	0,0000
	OE	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	CE	0,2004	0,0000	0,3478	0,1900	0,0000	0,3318	0,2009	0,0000	0,3478
	DMC	0,3814	**0,9000**	0,0015	0,3845	**0,9000**	0,0000	0,3811	**0,9023**	0,0000
	EG	0,3814	0,0131	0,6522	0,3845	0,0040	0,6682	0,3811	0,0106	0,6521
	CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	N2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	H2O	0,0090	0,0214	0,0000	0,0117	0,0274	0,0000	0,0104	0,0246	0,0000
	MEA	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	O2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	H2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Condições	**Vazão (kmol/h)**	344,30	145,90	198,40	565,90	242,00	324,50	883,00	373,00	510,00
	Vazão (kg/h)	26420,00	12310,00	14110,00	43230,00	20330,00	22940,00	67740,00	31470,00	36270,00
	T (oC)	146,40	91,15	212,40	144,90	90,80	211,90	146,60	91,18	212,40
	Pressão (kPa)	105,00	110,00	120,00	105,00	110,00	120,00	105,00	110,00	120,00
	Massa Molecular	76,73	84,37	71,11	76,39	84,01	70,69	76,72	84,38	71,11
	Densidade (kg/m3)	7,82	661,80	773,90	7,80	661,20	779,50	7,81	661,50	773,80

Tabela 42 – Seção de Separação do EC e RG

PLANTA DE DMC - SEPARAÇÃO		T-104 (CASO 1)			T-104 (CASO 2)			T-104 (CASO 3)		
		ALIM	TOPO	FUNDO	ALIM	TOPO	FUNDO	ALIM	TOPO	FUNDO
Composição (Fração Molar)	CO2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	MeOH	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	OE	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	CE	0,3478	0,0000	**0,9960**	0,3318	0,0000	**0,9960**	0,3478	0,0000	**0,9960**
	DMC	0,0015	0,0030	0,0000	0,0000	0,0030	0,0000	0,0000	0,0030	0,0000
	EG	0,6522	**1,0000**	0,0040	0,6682	**1,0000**	0,0040	0,6521	**1,0000**	0,0040
	CO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	N2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	H2O	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	MEA	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	O2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	H2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Condições	**Vazão (kmol/h)**	198,40	129,10	69,28	324,50	216,40	108,10	510,00	331,90	178,10
	Vazão (kg/h)	14110,00	8015,00	6094,00	22940,00	13430,00	9508,00	36270,00	20600,00	15670,00
	T (oC)	212,40	196,90	255,00	211,90	196,90	255,00	212,40	196,90	255,00
	Pressão (kPa)	120,00	100,00	120,00	120,00	100,00	120,00	120,00	100,00	120,00
	Massa Molecular	71,11	62,07	87,96	70,69	62,07	87,96	71,11	62,07	87,96
	Densidade (kg/m3)	773,90	3,17	640,00	779,50	3,17	640,00	773,80	3,22	640,00

Para as colunas de separação T-103 e T-104, os parâmetros adotados são mostrados na Tabela 43.

Tabela 43 – Parâmetros das Torres de Separação do DMC (T-103), EC e EG (T-104)

	Caso 1				Caso 1				Caso 3			
	Qc (kW)	Qr (kW)	NE	P(bar)	Qc (kW)	Qr (kW)	NE	P(bar)	Qc (kW)	Qr (kW)	NE	P(bar)
T-103	2638,0	2166,0	35	1,1	4199,0	3442,0	35	1,1	6680,0	13300,0	35	1,1
T-104	5175,0	5209,0	40	1,0	8674,0	8721,0	40	1,0	5467,0	13390,0	40	1,0

4.4.2 Dimensionamento dos Equipamentos e Consumo de Utilidade

Os resultados de dimensionamento dos equipamentos na seção de produção de carbonatos e EG são mostrados nas tabelas 44 a 48, classificados por tipo de equipamentos. A Tabela 49 apresenta o consumo de utilidades.

Tabela 44 – Dimensionamento de Trocadores de Calor para a Seção de Síntese de Carbonatos

Caso	NOME DO TROCADOR	UTILIDADE	LMTD (°C)	P tubo (bar)	P casco (bar)	Área final (m²)
Caso 1	C-102	Água	51,30	5,00	1,00	510,00
	R-102	Vapor de média	54,38	5,10	16,50	558,00
	C-103	Água	63,15	1,10	1,00	49,10
	R-103	Vapor de média	21,32	1,20	16,50	135,00
	C-104	Água	159,28	1,00	1,00	38,20
	R-104	Vapor de alta	34,67	1,20	110,00	200,00
Caso 2	C-102	Água	53,56	5,00	1,00	885,00
	R-102	Vapor de média	55,27	5,10	16,50	1030,00
	C-103	Água	57,79	1,10	1,00	85,50
	R-103	Vapor de média	21,76	1,20	16,50	311,00
	C-104	Água	158,28	1,00	1,00	64,10
	R-104	Vapor de alta	34,82	1,20	110,00	334,00
Caso 3	C-102	Água	51,07	5,00	1,00	1410,00
	R-102	Vapor de média	54,03	5,10	16,50	1590,00
	C-103	Água	62,08	1,10	1,00	127,00
	R-103	Vapor de média	21,24	1,20	16,50	343,00
	C-104	Água	159,28	1,00	1,00	98,20
	R-104	Vapor de alta	34,83	1,20	110,00	513,00

Tabela 45 – Dimensionamento de Torres de Destilação para a Seção de Síntese de Carbonatos

Caso	NOME DA COLUNA	Nº de Pratos Reais	Altura (m)	Diâmetro (m)	Quantidade
Caso 1	T-102	58	39,00	3,65	1
	T-103	58	39,00	1,50	1
	T-104	67	45,00	2,20	1
Caso 2	T-102	58	39,00	4,50	1
	T-103	58	39,00	1,90	1
	T-104	67	45,00	3,00	1
Caso 3	T-102	58	39,00	3,95	2
	T-103	58	39,00	2,40	1
	T-104	67	45,00	3,50	1

Tabela 46 – Dimensionamento de Bombas para a Seção de Síntese de Carbonatos

Caso	NOME DA BOMBA	POTÊNCIA (kW)	TIPO
Caso 1	P-100	43,86	Centrífuga
	P-103	271,00	Centrífuga
Caso 2	P-100	71,93	Centrífuga
	P-103	475,40	Centrífuga
Caso 3	P-100	114,90	Centrífuga
	P-103	708,50	Centrífuga

Tabela 47 – Dimensionamento de Reatores para a Seção de Síntese de Carbonatos

Caso	NOME DO REATOR	Quantidade	Diâmetro (m)	Comprimento (m)	P proj. (bar)
Caso 1	PFR-100	4	5,00	10,00	150,00
Caso 2	PFR-100	4	5,00	10,00	150,00
Caso 3	PFR-100	4	5,00	12,00	150,00

Tabela 48 – Dimensionamento de Compressores para a Seção de Síntese de Carbonatos

Caso	NOME DO COMPRESSOR	POTÊNCIA (kW)	TIPO
Caso 1	K-106	240,50	Centrífugo
Caso 2	K-106	396,40	Centrífugo
Caso 3	K-106	630,00	Centrífugo

Tabela 49 – Consumo Líquido de Utilidades na Seção de Síntese de Carbonatos

UTILIDADE / SUPRIMENTO	CASO 1	CASO 2	CASO 3
VAPOR DE MÉDIA PRESSÃO(t/h)	1,25E+06	2,06E+06	3,22E+06
VAPOR DE ALTA PRESSÃO(t/h)	6,26E+05	1,05E+06	1,61E+06
ÁGUA DE RESFRIAMENTO (t/ano)	1,50E+07	2,65E+07	4,04E+07
ELETRICIDADE (GJ/h)	15,75	24,35	36,68

4.5 Discussão dos Resultados

A Tabela 50 compara as vazões das correntes de entrada dos três casos avaliados, enquanto a Figura 28 apresenta o volume de produção de metanol, carbonatos e EG. Como se pode observar, os três casos apresentam vazões mássicas variadas conforme a porcentagem de captura de CO_2. Ainda na Tabela 50, tem-se a comparação do consumo de reagentes e a vazão de produtos nos cenários avaliados. O consumo de utilidades e suprimentos para os três casos está na Tabela 51. Observa-se que quanto maior a Captura do CO_2, maior o consumo de utilidades, embora um maior volume de produtos seja obtido. Depreende-se dos resultados de dimensionamento apresentados que os gastos de capital (CAPEX) são maiores em função do aumento de escala para atingir a captura pretendida, tornando-se necessário avaliar se o crescimento da receita viabiliza a elevação dos níveis de sequestro de CO_2 do gás de chaminé da termoelétrica, o que é apresentado no Capítulo 5.

Tabela 50 – Vazões das Correntes de Entrada (Gás de Chaminé Rico em CO2, Reagentes) e Produtos dos Três Casos

VAZÃO MÁSSICA (kg/h)	CASO 1	CASO 2	CASO 3
GÁS RICO EM CO2	498.500	830.800	1.329.000
REAGENTES			
HIDROGÊNIO	2.822,00	4.838,00	7.459,00
ÓXIDO DE ETILENO	8.950,00	14.680,00	23.440,00
PRODUTOS			
MeOH	5.212,00	9.010,00	14.150,00
DMC	12.310,00	20.330,00	31.470,00
EC	6.094,00	9.508,00	15.670,00
EG	8.015,00	13.430,00	20.600,00

As utilidades apresentadas na Tabela 51 referem-se a todos os processos integrados, excluindo-se a termoelétrica.

Tabela 51 – Comparação do Consumo de Utilidades dos Três Casos

UTILIDADE / SUPRIMENTO	CASO 1	CASO 2	CASO 3
VAPOR DE MÉDIA PRESSÃO(t/h)	2,00E+06	3,26E+06	5,22E+06
VAPOR DE ALTA PRESSÃO(t/h)	6,26E+05	1,05E+06	1,61E+06
ÁGUA DE RESFRIAMENTO (t/ano)	5,04E+07	8,39E+07	1,52E+08
ELETRICIDADE (GJ/h)	66,91	108,18	169,31

Para o processo de captura de CO_2, pode-se observar na Tabela 19 que a vazão da MEA pobre utilizada na torre de absorção (T-101) aumentou praticamente na proporção da quantidade de CO_2 capturada. A partir dessa mesma tabela, conclui-se que o projeto da torre regeneradora (T-102), para os três casos, segue a faixa de carga térmica da torre pela quantidade de CO_2 capturada, permanecendo na faixa reportada por SAKWATTANAPONG et al (2005).

Na planta de compressão do CO_2, bem como para os demais processos constituintes do polo carbono sequestrante, observa-se que os equipamentos têm dimensões maiores com o aumento da captura do dióxido de carbono, resultando em aumento do custo de capital (CAPEX). Nesta mesma unidade, verifica-se um maior consumo de água de resfriamento por causa da maior quantidade de resfriadores entre os compressores.

Por outro lado, na produção de metanol, a Tabela 37 mostra que os reatores dos casos 1 e 2 exibem os mesmos volumes, enquanto o reator do caso 3 apresenta maior

volume por causa de uma quantidade muito maior de CO_2 a ser transformada em MeOH. O hidrogênio utilizado nesta etapa aumentou proporcionalmente em casa caso, porque cada mol de metanol produzido demanda três mols de hidrogênio. Em comparação às outras seções do processo integrado, a seção de metanol registra o maior número de equipamentos, além requerer ciclo de refrigeração de propano como utilidade de resfriamento.

Para a unidade de produção de carbonatos, pode-se observar também que os reatores dos casos 1 e 2 exibem os mesmos volumes, enquanto o reator do caso 3 apresenta maior volume por causa de uma quantidade muito maior de CO_2 a ser transformada em DMC, conforme a Tabela 47. Essa seção exibe o maior número de torres de destilação, já que se trata da parte do processo com maior gama de produtos demandando separação por destilação. Como resultado, é a seção com maior uso de vapor de média pressão, uma vez que se encontram mais refervedores, e a única que utiliza vapor de alta pressão (refervedor R-104 da Torre T-104).

A Tabela 52 mostra os resultados de toda a simulação para cada caso, como a quantidade de produtos, insumos e também os resíduos gerados na Planta de Captura e Sequestro Químico do CO_2. Nesta mesma tabela se faz um comparativo dos resíduos produzidos por MWh gerado, onde conclui-se que estas quantidades são bem pequenas, provando ser capaz se fazer uma Planta de geração de energia sem muitos descartes e poluentes.

Tabela 52 – Resumo dos Resultados de Simulações (ASPEN HYSYS)

		Caso 1	Caso 2	Caso 3
PRODUTOS (kg/h)	MeOH	5.212	9.010	14.150
	DMC	12.310	20.330	31.470
	CE	6.094	9.508	15.670
	EG	8.015	13.430	20.060
INSUMOS (kg/h)	OE	8.950	14.680	23.440
	H2	2.822	4.838	7.459
	Amina	-	-	-
	CO2 CAPTURADO	29.671	48.685,00	77.812
RESÍDUOS (kg/h) (Geração de Energia + Reuso CO2)	CO2	84.298	72.275	60.041
	MeOH (Flare+Purga+Vent)	817	1190	1818
	AGUA	24315	42067	67158
	OE	65	117	309

t CO2 emitido/MWh gerado	0,2932	0,2514	0,2088
t MeOH emitido/MWh gerado	0,0028	0,0041	0,0063
t H2O/MWh gerado	0,0846	0,1463	0,2336
t OE emitido/MWh gerado	0,0002	0,0004	0,0011
t DMC produzido/MWh gerado	0,0181	0,0313	0,0492
t MeOH produzido/MWh gerado	0,0428	0,0707	0,1095
t EG produzido/MWh gerado	0,0279	0,0467	0,0698
t CE produzido/MWh gerado	0,0212	0,0331	0,0545
t CO2 capturado/MWh gerado	0,1032	0,1693	0,2707
MWh Refervedor/MWh gerado	0,1256	0,2029	0,3383

Os procedimentos de dimensionamento adotados no presente trabalho seguem as fórmulas e critérios detalhados no APÊNDICE C – Dimensionamento dos Equipamentos. A viabilidade econômica dos três casos considerados para a captura e o sequestro de CO_2 é avaliada no CAPÍTULO 5 – Análise Econômica.

CAPÍTULO 5 – Análise Econômica

Na análise econômica, levam-se em conta apenas os principais equipamentos presentes nas seções do polo carbono sequestrante (processo integrado de captura e sequestro de CO_2), considerados críticos e que apresentam custo mais elevado, a saber: compressores, vasos, reatores, bombas, trocadores de calor e torres. Os demais equipamentos, por não apresentarem impacto significativo no resultado final do custo, não foram dimensionados. Os resultados são apresentados agrupados por cada seção do fluxograma de processos integrados. Destaca-se que a seção de geração de energia (termoelétrica) não é considerada na avaliação econômica por não ser submetida a modificações de processo ou operacionais em função do processamento *downstream* do gás de chaminé adotado no presente estudo.

A metodologia adotada para a avaliação econômica do processo integrado de captura e sequestro de CO_2 deste trabalho foi desenvolvida para processos químicos, permitindo uma avaliação preliminar dada uma configuração de fluxograma de processo. É, portanto, adequada para avaliações em estágios preliminares de desenvolvimento de uma tecnologia, quando não há ainda documento de projeto mais detalhado. A precisão da estimativa, segundo TURTON et al (2009), varia de 75% a 140% do valor real.

Neste capítulo são apresentados o custo de capital (CAPEX) e o custo operacional (OPEX) para os três cenários de captura em estudo, os casos 1, 2 e 3 descritos nos capítulos anteriores, bem como as suas respectivas estimativas de fluxo de caixa para 12 anos de operação do processo. Outros indicadores econômicos também foram calculados: a taxa interna de retorno e o valor presente líquido.

Por fim, a análise permite comparar o desempenho da captura e sequestro de CO_2 nos três cenários avaliados.

5.1 Metodologia

Na sequência do desenvolvimento (P&D) de um novo produto ou de uma nova planta, sugere-se um levantamento de custos para a análise de viabilidade econômica do projeto. As primeiras estimativas podem ser usadas para direcionar os esforços a oportunidades promissoras ou à redução de custos ou ainda permitir que as empresas aloquem os recursos da melhor maneira. Neste trabalho, busca-se, por meio da metodologia empregada (TURTON et al, 2009), apresentar uma estimativa preliminar do desempenho econômico do processo integrado para os três casos dimensionados. Apesar da reconhecida imprecisão de uma avaliação preliminar, a metodologia é válida como métrica de desempenho de processos visando selecionar ou classificar alternativas tecnológicas.

Há duas formas de levantamento preliminar do custo de uma planta, que pode ser similar a uma já existente ou um novo projeto (denominado de *Grass Roots*). Para uma planta sobre a qual existe informação de custo em empreendimento similar, é necessário adaptar o custo da planta conhecida à capacidade da nova unidade e à sua data de construção, de acordo com as equações 5.1 e 5.2.

$$\frac{C}{C_{base}} = \left(\frac{A}{A_{base}}\right)^n \qquad \textbf{(5.1)}$$

$$CM = CM_{base}\left(\frac{I_{atual}}{I_{base}}\right) \qquad \textbf{(5.2)}$$

onde:

- C = custo
- A = variável que indica a capacidade
- n = expoente de custo (0,30 a 0,84)
- I = índice econômico (divulgado na literatura)

Índices Econômicos presentes na literatura, como o CEPCI (*Chemical Engineering Plant Cost Index*) ou o M&S (*Marshall & Swift Equipment Cost Index*), são usados na

atualização de data (TURTON et al, 2009). Na Figura 30, são apresentados os desempenhos de alguns desses índices ao longo do tempo.

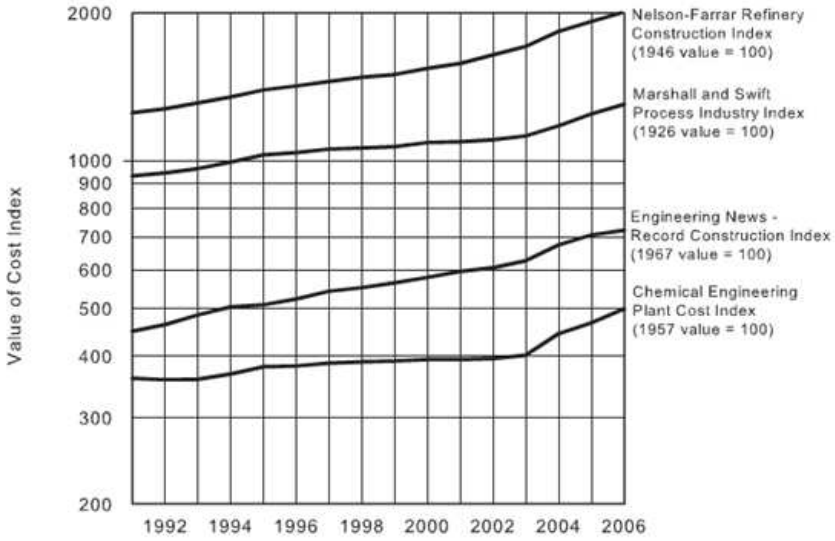


Figura 30 – Evolução índices econômicos

Fonte: TURTON et al, 2009

Para um novo investimento, o custo capital total *Grass Roots* é calculado associado aos custos dos seus principais equipamentos. Na Tabela 53, apresenta-se o peso médio dos componentes no custo total de uma planta química.

Tabela 53 – Detalhamento dos componentes do custo total de uma planta química

COMPONENTES DO CUSTO	PESO MÉDIO (%)
EQUIPAMENTOS	61
Equipamentos e máquinas	31,1
Tubulação, válvulas e conexões	12,2
Instrumentação e controle	4,3
Bombas e compressores	4,3
Equipamento elétrico	3,1
Estruturas, isolamentos e tintas	6,1
MÃO-DE-OBRA DE CONSTRUÇÃO E INSTALAÇÃO	22
PRÉDIOS, MATERIAIS E MÃO-DE-OBRA	7
ENGENHARIA E SUPERVISÃO	10

Fonte: TURTON et al, 2009

Há várias maneiras de se obter o custo de um equipamento. A forma mais precisa é feita via consulta a fornecedores, o que permite calcular o custo mais atual e real. A

segunda melhor opção é empregar o preço de um equipamento similar que tenha sido comprado anteriormente. Por fim, para caso de uma estimativa preliminar do custo, uma vez que as opções citadas anteriormente são para projetos mais detalhados, podem-se utilizar custos-base, que são encontrados em gráficos ou equações na literatura de acordo com o tipo de equipamento. Esta última abordagem, conhecida como Técnica de Guthrie e introduzida no final da década de 1960, é adotada na avaliação econômica do polo carbono sequestrante (TURTON et al, 2009).

Na metodologia, calcula-se o custo em uma condição-base de referência. Empregamos fatores de correção (adaptando o material de construção, a pressão etc.) e encontramos o custo nas condições do problema em questão, ou seja, o custo instalado ou do módulo (CM). O procedimento consiste em calcular o custo do equipamento em questão nas condições-base (Custo Base, CB), de acordo com a equação 5.3.

$$\log_{10} CB = K_1 + K_2 \log_{10} A + K_3 (\log_{10} A)^2 \qquad \textbf{(5.3)}$$

onde:

- CB = custo-base
- K_1, K_2 e K_3 = parâmetros tabelados (Turton et al, 2009)
- A = parâmetro de capacidade

O custo instalado ou do módulo (CM) é obtido com a correção do CB levando-se em conta a pressão de operação e o material de construção, de acordo com a equação 5.4, válida para trocadores de calor, vasos e bombas:

$$CM = CB(B_1 + B_2 F_P F_m) \qquad \textbf{(5.4)}$$

onde:

- CM = custo do módulo
- B_1 e B_2 = parâmetros tabelados (Turton et al, 2009)
- F_m = fator de material tabelado (Turton et al, 2009)
- F_p = fator de pressão

- para vasos: $$F_P = \frac{\frac{(P+1)D}{2(850-0{,}6(P+1))} + 0{,}00315}{0{,}0063} \quad \textbf{(5.5)}$$

- demais equipamentos: $$\log_{10} F_p = C_1 + C_2 \log_{10} P + C_3 (\log_{10} P)^2 \quad \textbf{(5.6)}$$

com

P = pressão (em bar g)

D = diâmetro (em m)

C_1, C_2 e C_3 = parâmetros tabelados (Turton et al, 2009)

Para os demais equipamentos, são utilizadas as equações da Tabela 54.

Tabela 54 – Equações para cálculo dos Custos do Módulo para os demais Equipamentos

TIPO DE EQUIPAMENTO	EQUAÇÃO PARA O CM
Compressores e Sopradores (sem o motor)	CM = Cp° * FBM
Motores para Compressores e Sopradores	CM = Cp° * FBM
Evaporadores e Vaporizadores	CM = Cp° * FBM*Fp
Ventiladores com motor elétrico	CM = Cp° * FBM*Fp
Torres de Pratos	CM = Cp° * FBM

Fonte: TURTON et al, 2009 – adaptado pelo autor

onde:

- CM = custo do módulo
- C_p^0 = parâmetro tabelado (Turton et al, 2009)
- F_{BM} = fator de módulo tabelado (Turton et al, 2009)
- F_p = fator de pressão (apresentado anteriormente)

Por último, o valor do custo dos módulos é atualizado para a data atual através do CEPCI, de acordo com a equação já apresentada anteriormente. O custo total *Grass Roots* dos módulos de uma planta é, então, calculado através da equação 5.7, que inclui 15% do CM para contingências e 3% para taxas:

$$CAPEX = 1{,}18 \sum_{i=1}^{n} CM_i + 0{,}5 \sum_{i=1}^{n} CB_i \quad \textbf{(5.7)}$$

Com o CAPEX estimado, a metodologia permite o cálculo do OPEX, que corresponde ao somatório dos custos diretos e fixos de produção e gastos gerais. Na Tabela 55, a descrição dos itens que compõem as três classes de custos é apresentada.

Tabela 55 – Detalhamento dos componentes do custo operacional de uma planta química

COMPONENTES DO CUSTO	VARIÁVEL	FATORES
CUSTO DIRETO DE PRODUÇÃO (CDP)		
Matérias-primas	CRM	
Tratamento de efluentes	CWT	
Utilidades	CUT	
Mão-de-obra	COL	
Supervisão direta	a*COL	0,1 to 0,25
Manutenção e reparos	b*CAPEX	0,02 to 0,1
Suprimentos operacionais	c*CAPEX	0,002 to 0,02
Taxas de laboratório	d*COL	0,1 to 0,2
Patentes e Royalties	e*OPEX	0 to 0,06
CUSTO FIXO DE PRODUÇÃO (CFP)		
Depreciação	0,1*CAPEX	0,1
Impostos locais e seguros	0,032*CAPEX **	0,014 to 0,05
Custos indiretos da planta	f*(COL+a*COL+b*CAPEX)	0,5 to 0,7
GASTOS GERAIS		
Custos administrativos	0,15*(COL+a*COL+b*CAPEX)	
Custos de distribuição e vendas	0,11*OPEX	0,02 to 0.2
P&D	0,05*OPEX	0,05

Fonte: TURTON et al, 2009

**** Os impostos adotados por esta metodologia tomam como base valores de mercado para os EUA**

A equação 5.8 permite cálculo do OPEX:

$$OPEX = F1 * CAPEX + F2 * COL + F3 * (CRM + CUT + CWT) \quad \textbf{(5.8)}$$

Aplicando-se os fatores da Tabela 55, obtém-se:

$$OPEX = 0{,}18 * CAPEX + 2{,}73 * COL + 1{,}23 * (CRM + CUT + CWT) \quad \textbf{(5.9)}$$

Na equação 5.9, os custos com matéria-prima (CRM), utilidades (CUT) e tratamento de efluentes (CWT) são calculados com as vazões das correntes envolvidas e os seus respectivos preços. Por fim, para o cálculo do custo com mão de obra (COL), é necessária uma estimativa do número de operadores necessário para a planta. Essa estimativa pode ser feita com a equação 5.10, que se aplica a processos químicos em geral:

$$N_{op} = 4{,}5\left(6{,}29 + 31{,}7P^2 + 0{,}23N_{eq}\right)^{0{,}5} \qquad \textbf{(5.10)}$$

onde:

- Nop = número de operadores;
- P = número de operações envolvendo sólidos;
- Neq = número de equipamentos principais

Para uma análise econômica completa, a montagem de um fluxo de caixa é a última etapa necessária para a verificação de viabilidade do projeto. O método utilizado neste trabalho foi o de fluxo de caixa descontado (FCD), um dos mais utilizados para a avaliação econômica de empresas. A abordagem utilizada determina o valor do empreendimento através de um fluxo de caixa projetado, descontado por uma taxa que reflita o risco associado ao investimento.

Em linhas gerais, o valor de uma empresa ou planta calculado pelo método FCD é obtido a partir dos seguintes elementos relevantes, apresentados na Tabela 56:

Tabela 56 – Detalhamento dos componentes do Fluxo de Caixa

COMPONENTES	DESCRIÇÃO	FÓRMULA
Custos	OPEX + depreciação	OPEX + d
Impostos	(Receita – Custos – depreciação)*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

5.2 Resultados Obtidos

Para os três casos considerados, o cálculo do custo de capital e do custo operacional utilizou a planilha CAPCOST (TOURTON et al, 2009) alimentada com os dados de dimensionamento obtidos no capítulo 4.

5.2.1 CAPEX

Os resultados para cada equipamento – custo total *Grass Roots* – e o custo total de cada planta encontram-se nas Tabelas 57 a 60, para os três casos analisados.

Tabela 57 – Resultados do CAPEX (US$) por tipo de equipamento da Planta de Captura de CO_2

EQUIPAMENTO	CAPEX		
	CASO 1	CASO 2	CASO 3
Vaso	28.421,70	33.427,26	50.095,68
Trocadores	6.997.360,62	18.880.313,20	14.429.231,02
Torres	9.562.414,64	18.880.313,20	29.231.489,08
Bombas	127.240,80	195.995,84	226.095,28
Turbina	4.669.235,80	17.638.540,60	20.384.223,20
Total CAPEX	**21.384.673,56**	**55.628.590,10**	**64.321.134,26**

Tabela 58 – Resultados do CAPEX (US$) por tipo de equipamento da Planta de Compressão do CO_2

EQUIPAMENTO	CAPEX		
	CASO 1	CASO 2	CASO 3
Vasos	278.975,92	499.105,62	814.750,74
Trocadores	529.882,22	633.123,90	781.565,52
Compressores	5.657.153,44	7.727.197,36	12.010.064,32
Total CAPEX	**6.466.011,58**	**8.859.426,88**	**13.606.380,58**

Tabela 59 – Resultados do CAPEX (US$) por tipo de equipamento da planta de produção do metanol

EQUIPAMENTO	CAPEX		
	CASO 1	CASO 2	CASO 3
Vasos	122.230,22	150.327,20	231.955,70
Trocadores	2.077.065,62	2.661.690,60	3.954.836,68
Torres	996.994,44	1.650.660,38	1.935.812,44
Bombas	231.145,52	330.567,38	471.506,82
Compressores	5.502.862,88	8.024.043,42	11.567.911,62
Reatores	63.706.932,00	63.706.932,00	86.739.438,00
Total CAPEX	**72.637.230,70**	**76.524.221,00**	**104.901.461,30**

Tabela 60 – Resultados do CAPEX (US$) por tipo de equipamento da planta de produção dos carbonatos

EQUIPAMENTO	CAPEX		
	CASO 1	CASO 2	CASO 3
Trocadores	1.198.631,54	1.575.090,72	2.353.274,58
Torres	4.099.425,06	5.328.671,72	8.962.864,12
Bombas	607.554,32	1.031.992,06	1.515.892,36
Compressores	936.196,06	1.011.398,30	1.283.022,88
Reatores	12.741.386,00	12.741.386,00	15.436.680,00
Total CAPEX	**19.583.192,98**	**21.688.538,80**	**29.551.733,94**

5.2.2 OPEX

No cálculo do OPEX, algumas premissas foram adotadas. Primeiramente, a matéria-prima principal (CO_2) da planta em questão tem custo zero, ou seja, é subproduto da produção de energia da termoelétrica e seria descartada se não fosse aproveitada. Para a produção de metanol, foi considerado o custo do hidrogênio a US$1.100/t (Departamento de Energia do Governo dos EUA, 2012) para cada caso. Da mesma maneira, para a formação de carbonatos, foi ponderado o custo de óxido de etileno a US$1.300/t com base nos dados do site de informações de preços de produtos químicos *icispricing*. Para a MEA usada na captura do CO_2, os resultados de simulação apresentaram perdas desprezíveis de forma que o custo de reposição de solvente foi desprezado, assim como o custo de catalisador.

Em relação aos custos com utilidades, foi considerado o custo do vapor de média e de alta pressão e água de resfriamento. Já o inventário de propano não foi calculado, assumindo-se que não há perdas nem, portanto, reposição.

O custo de energia elétrica necessária para a operação da Captura e Sequestro Químico de CO_2 não foi considerada no OPEX, destes processos, mas sim como penalidade energética da termoelétrica. Ao se decidir mitigar emissões de CO_2 a termoelétrica reduz a capacidade de venda de energia elétrica. Este estudo não inclui a venda de energia na Análise Econômica, mas neste estudo reporta-se a potencia líquida (MW) da termoelétrica para cada caso avaliado, num cenário de penalização das emissões atmosféricas.

Segundo o site Instituto Carbono Brasil,2012, mais de 100 multinacionais assinaram uma carta redigida pelo Grupo de Líderes Corporativos sobre Mudanças Climáticas do Príncipe de Gales admitindo a necessidade da criação de um preço para emissão de carbono. Este apoio é uma petição aos legisladores que direcionem esforços para elaborar um preço justo para o carbono, que seja transparente para dar sustentação aos investimentos necessários aos cortes significativos nas emissões de gases do efeito estufa. E este cenário de taxação a este gás nos leva a considerar rotas alternativas de uso deste, no presente trabalho será gerado *commodities* químicas agregando valor na receita.

Por fim, considerou-se que os rejeitos são enviados para unidade de tratamento disponível na planta termoelétrica, sendo, portanto, desprezado esse custo. A equação 5.11 é empregada para estimativa de OPEX.

$$\mathrm{OPEX} = 0{,}18 * \mathrm{CAPEX} + 2{,}73 * \mathrm{COL} + 1{,}23 * \mathrm{CUT} \qquad \textbf{(5.11)}$$

Os custos com mão de obra são calculados com base no número de operadores calculado de acordo com a Equação 5.10 e um salário médio anual de US$ 30.000 por ano. Na Tabela 61, é apresentado o resultado obtido para o OPEX de cada caso. O custo com utilidades está detalhado na Tabela 62 e os preços unitários para as utilidades encontram-se na Tabela 63.

Tabela 61 – OPEX (US$) para o Processo Integrado de Captura e Sequestro de CO_2

CORRENTES	CASO 1	CASO 2	CASO 3
CAPEX "GRASS ROOTS" (US$)	117.979.430,28	150.499.105,88	207.471.994,74
COL (US$/ano)	630.000,00	630.000,00	690.000,00
UTILIDADES (US$/ano)	74.840.224	122.774.922	193.950.614
MATÉRIA PRIMA (US$/ano)	129.115.392	213.794.808	338.809.644
OPEX (US$/ano)	273.821.605	442.790.505	694.737.494

Tabela 62 – Resultados dos custos de utilidades Processo Integrado de Captura e Sequestro de CO_2

UTILIDADES	CASO 1	CASO 2	CASO 3
ÁGUA DE RESFRIAMENTO			
Trocadores de Calor e Condensadores	50.413.152 t/ano	84.023.080 t/ano	151.834.400 t/ano
CUSTO	504.131 US$/ano	840.023 US$/ano	1.518.344 US$/ano
VAPOR DE MÉDIA PRESSÃO			
Refervedores	2.000.784 t/ano	3.263.976 t/ano	5.220.960 t/ano
CUSTO	55.567.308 US$/ano	90.509.196 US$/ano	144.377.940 US$/ano
VAPOR DE ALTA PRESSÃO			
Refervedores	626.340 t/ano	1.051.200 t/ano	1.611.840 t/ano
CUSTO	18.768.784 US$/ano	31.425.702 US$/ano	48.288.084 US$/ano
CUSTO TOTAL COM UTILIDADES			
CUSTO (US$/ano)	74.840.223	122.774.921	194.184.368

Tabela 63 – Custos Unitários das Utilidades

CUSTOS	PREÇO
Água de Resfriamento (US$/t)*	0,01
Vapor de Média (US$/t)*	27,7
Vapor de Alta (US$/t)*	29,97

Fonte: *Turton et al, 2009, **CCEE,2012

5.2.3 Fluxo de Caixa

O período utilizado para a análise do comportamento dos processos foi de 20 anos. Foram consideradas como receitas a venda das correntes de metanol, dimetil carbonato, etilenoglicol e carbonato de etileno, conforme detalhado na Tabela 64, com os preços dos produtos expostos na Tabela 65:

Tabela 64 – Resultados das receitas

CORRENTES	CASO 1	CASO 2	CASO 3
CORRENTES LÍQUIDAS			
MeOH (t/ano)	45.657	78.928	123.954
DMC (t/ano)	107.835	178.091	275.677
EG (t/ano)	70.211	117.647	216.547
EC (t/ano)	53.383	83.290	137.269
RECEITA TOTAL			
RECEITA (US$/ano)	300.545.088	494.297.016	774.059.880

Tabela 65 – Custos dos Produtos

	CUSTOS
MeOH (US$/ton)*	500
DMC (US$/ton)**	1.300
EG (US$/ton)**	1.200
EC (US$/ton)**	1.200

Fonte: *RIDGE, 2012 **Alibaba, 2012

As premissas utilizadas no cálculo do fluxo de caixa foram:

- O Investimento foi dividido em duas parcelas, 60% no primeiro ano e 40% no segundo;
- A depreciação foi calculada pelo método MACRS (*Modified Accelerated Cost Recovery System*) (TOURTON et al, 2009) a partir do terceiro ano, após o término do investimento e a entrada em operação da planta;
- Para o lucro líquido e o fluxo de caixa foi utilizada uma taxa de impostos total de 45%;
- No fluxo de caixa descontado foi considerada uma taxa de risco de 10%.

Os resultados estão apresentados de forma gráfica nas figuras 31 a 33 para os casos 1, 2 e 3, respectivamente. Sabe-se que a taxa interna de retorno (TIR) é a taxa de desconto que torna o valor presente líquido (VPL), ou fluxo de caixa descontado, do projeto zero.

De acordo com a Figura 31, o caso 1 apresentou retorno do investimento em 11 anos, o VPL torna-se positivo ao final dos primeiros 20 anos de operação, com valor em torno de US$ 30 milhões.

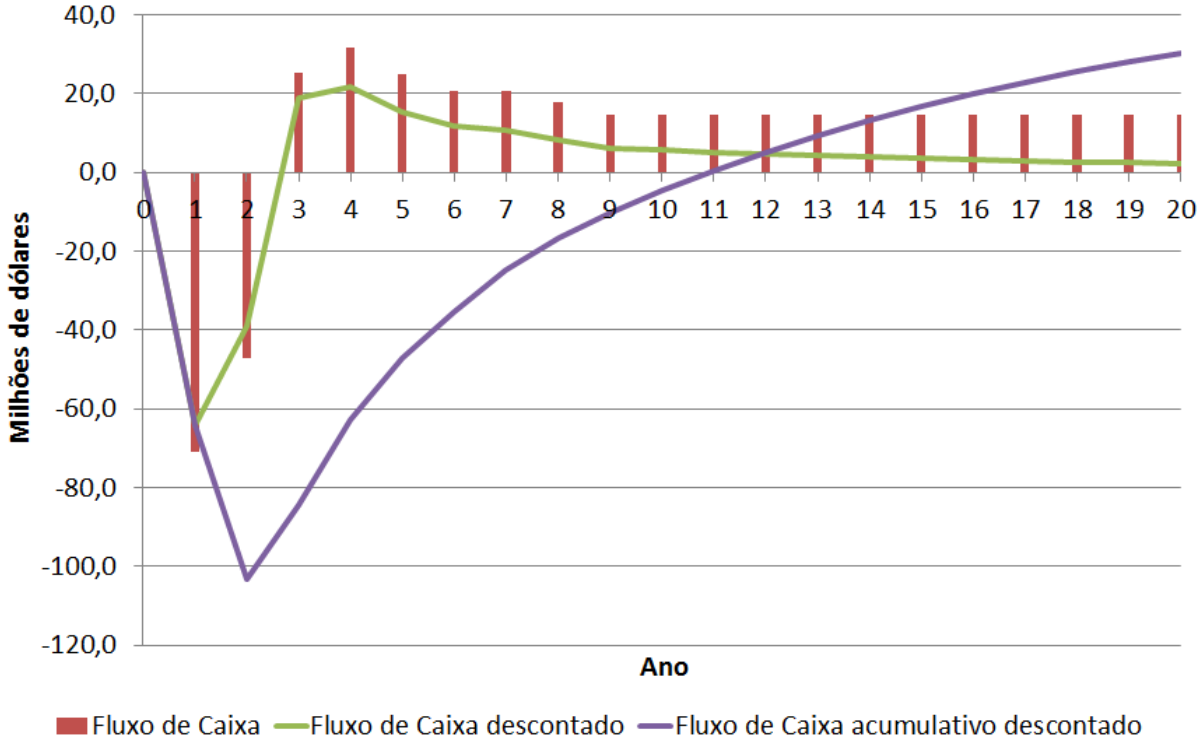


Figura 31 – Fluxo de Caixa - Caso 1

Para o Caso 2, o fluxo de caixa é apresentado na Figura 32. Note-se que este apresentou retorno do investimento em 7 anos tendo o VPL positivo ao final dos primeiros 20 anos e em torno de US$ 103 milhões.

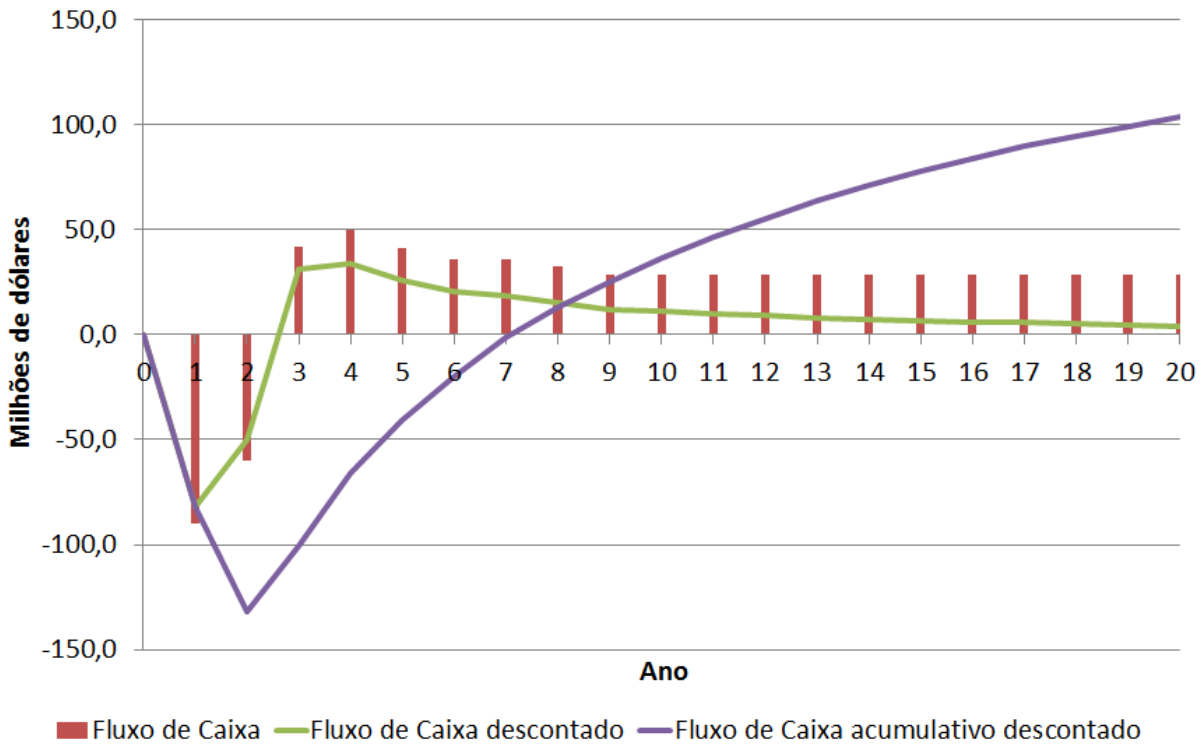


Figura 32 – Fluxo de Caixa do Processo - Caso 2

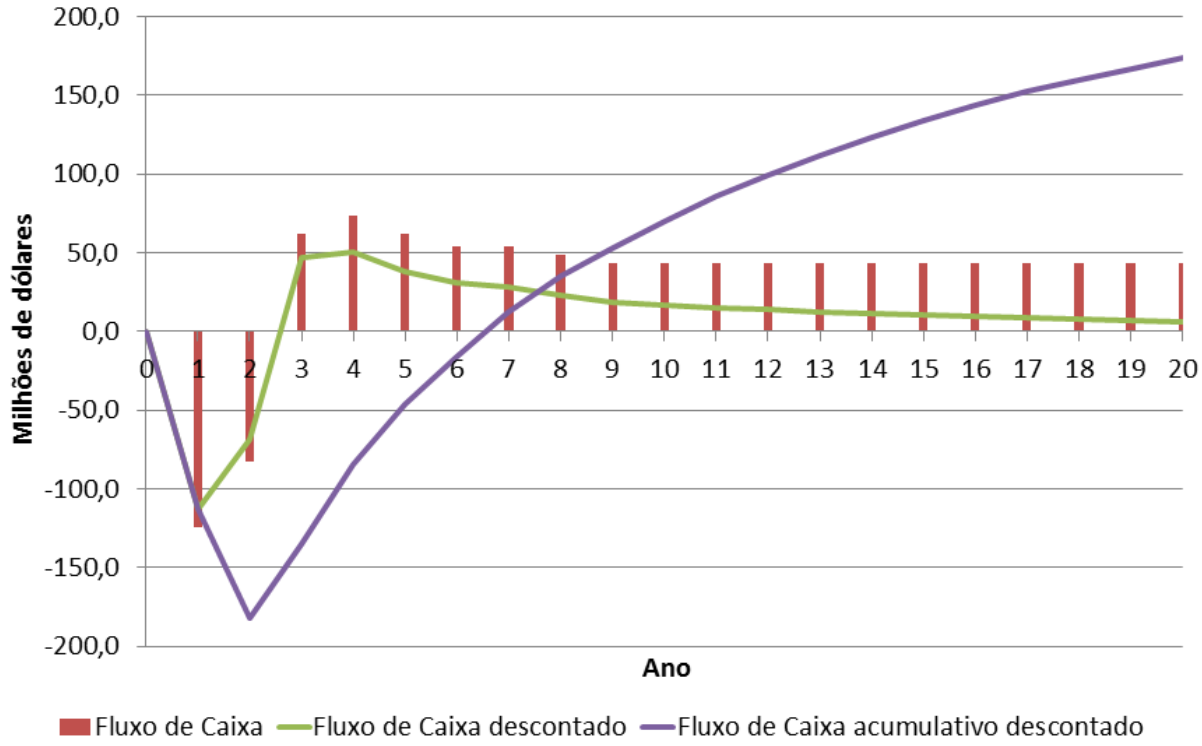


Figura 33 – Fluxo de Caixa - Caso 3

De acordo com a Figura 33, o caso 3 mostrou retorno de investimento em 6 anos e meio. O VPL ao final dos primeiros 20 anos estará positivo em torno de US$ 174 milhões. A Tabela 66 resume os resultados de VPL e TRI para os três casos analisados.

Tabela 66 – VPL e TRI

	CASO 1	CASO 2	CASO 3
VPL (US$)	30.000.000,00	103.000.000,00	174.000.000,00
TRI (anos)	11	7	6,5

5.3 Discussão dos Resultados

Em relação ao CAPEX, a seção do processo integrado que apresentou o menor custo, para os três casos, foi a compressão do CO_2, conforme observado na Figura 34. Por ser a unidade de produção do metanol a que possui o maior número de equipamentos esta apresenta o maior CAPEX. Os outros processos apresentaram custos bem menos elevados se comparados aos da planta de metanol.

No OPEX onde se considerou a energia elétrica vinda da própria termoelétrica, a penalidade energética para o caso 1, 2 e 3 foi de 3,9%; 6,4% e 16,4% respectivamente, do total de energia elétrica gerada, isto é considerando também a geração elétrica na turbina da área de Captura do CO_2.

Por fim, observa-se no gráfico comparativo da Figura 35 que, considerando apenas a venda de metanol, dimetil carbonato, etilenoglicol e carbonato de etileno como receita, todos os três casos são economicamente viáveis.

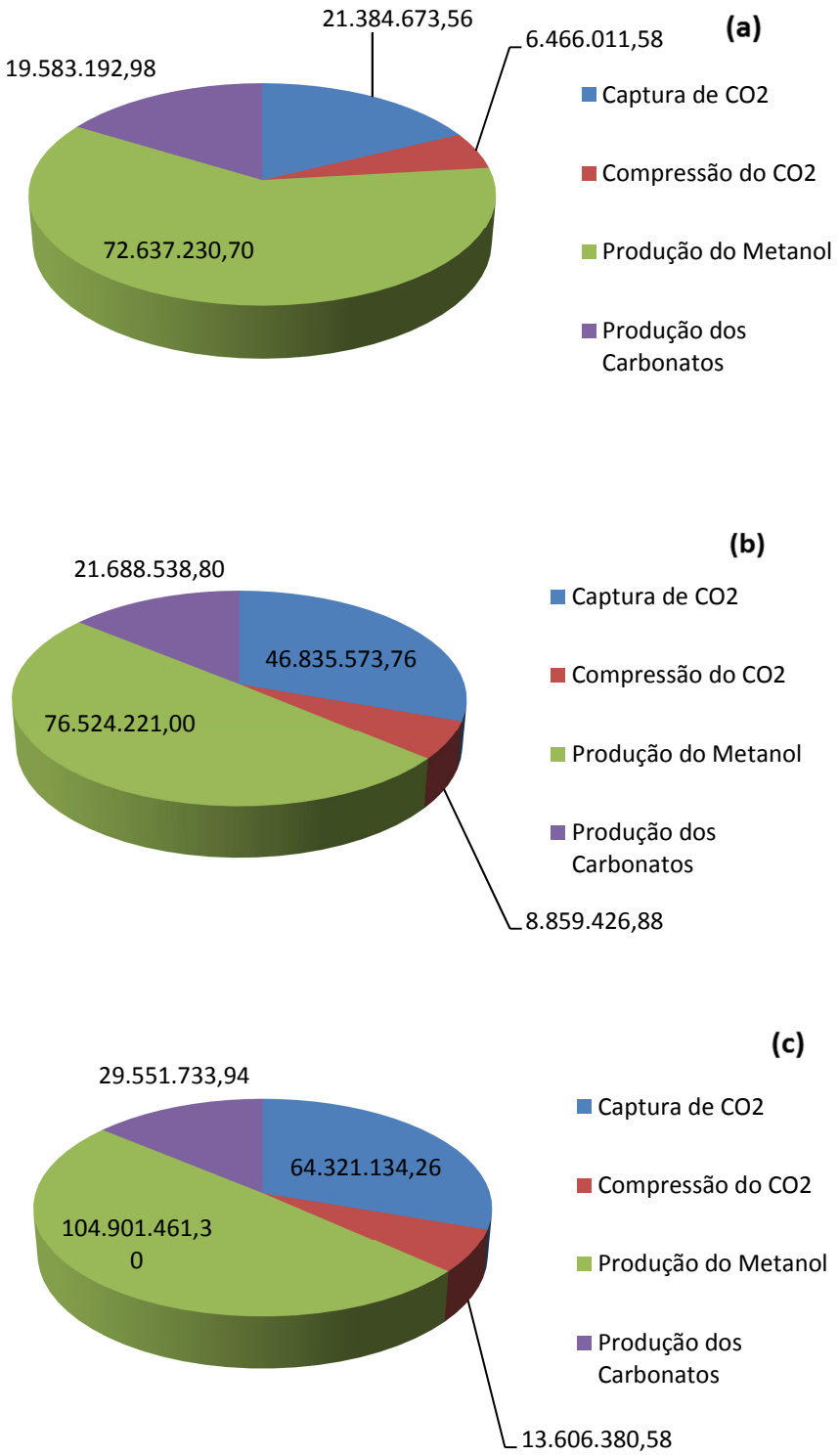


Figura 34 – Distribuição do CAPEX nas Seções do Processo Integrado de Captura e Sequestro de CO_2: (a) Caso 1; (b) Caso 2; (c) Caso 3

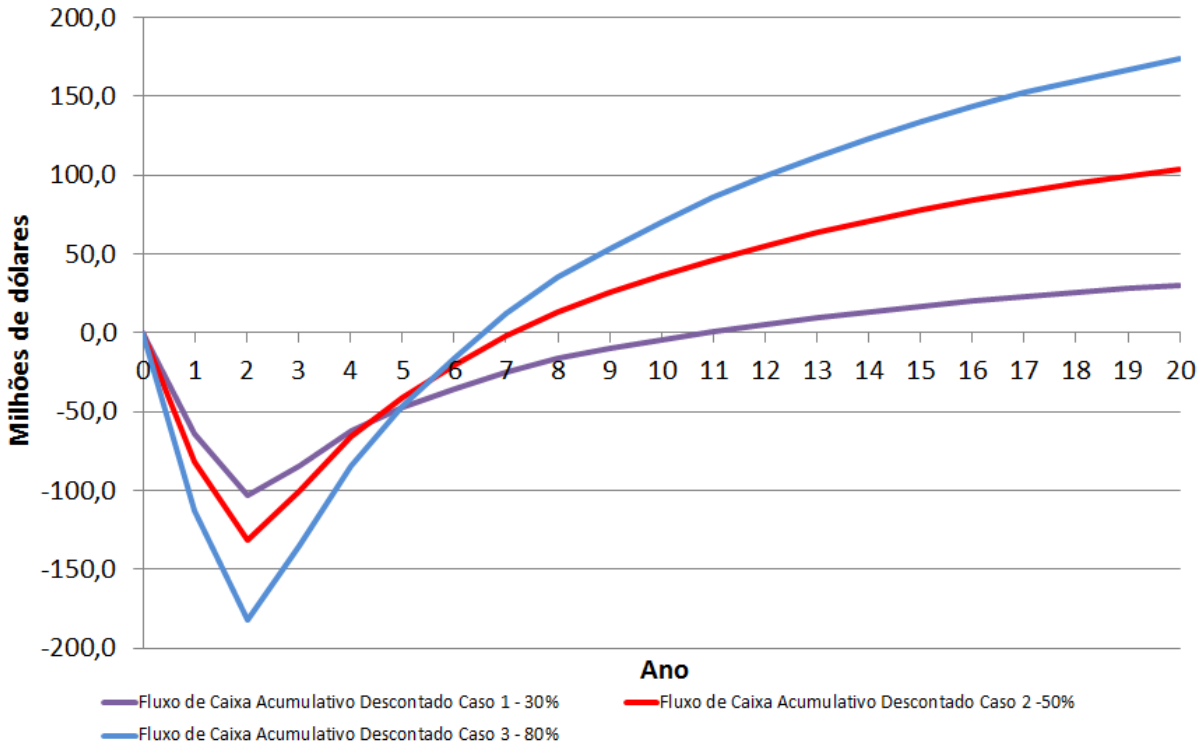


Figura 35 – Comparação dos Fluxos de Caixa dos três Casos

CAPÍTULO 6 – Análise de Créditos de Carbono

Os créditos de carbono foram criados para que os países desenvolvidos reduzissem a emissão de gases de efeito estufa. É uma moeda que pode ser trocada em diversos mercados por meio da adoção de medidas alternativas, como reflorestamento, troca de energias fósseis por energias renováveis, controle de poluição e projetos de produção sustentável, entre outros. Esses mercados podem fazer parte do comércio de emissões, previsto no Protocolo de Quioto, ou dos mercados voluntários, que são formados, em sua grande maioria, em países desenvolvidos que não assinaram o protocolo, como é o caso dos Estados Unidos (CÂMARA et al, 2009).

Os créditos de carbono são certificações que empresas e indústrias recebem por mitigar a emissão de gases poluentes na atmosfera. Cada tonelada de CO_2 evitada (i.e., que não é lançada na atmosfera) ou a quantidade de gases poluentes que deixam de ser gerados pela empresa classificada como poluidora são convertidas em uma unidade de crédito de carbono, que é negociada em dólar no mercado global.

Neste trabalho, adotam-se custos com créditos de carbono inseridos referentes ao CO_2 emitido pela queima de combustíveis fósseis para suprir a demanda energética no processo. Adicionalmente, esse processo apresenta receita relativa à venda dos créditos associados à quantidade de CO_2 absorvida (i.e., evitada) e transformada em metanol e carbonatos.

Com esses novos valores para custos e receitas, torna-se possível ampliar a análise econômica apresentada no CAPÍTULO 5 – Análise Econômica por meio da comparação e da reavaliação dos resultados de viabilidade dos processos.

6.1 Custo Ambiental

O Custo Ambiental é decorrente de criação, detecção, correção e prevenção da degradação ambiental. Neste trabalho, é avaliado o custo adicional associado à compra de créditos de carbono para abater o CO_2 emitido pela queima de combustíveis fósseis.

No processo integrado, os créditos de carbono estão associados à demanda térmica das unidades, uma vez que a queima de combustíveis fósseis é necessária na geração de energia elétrica e vapor (alta e média pressão).

Com a demanda energética da planta calculada para cada processo no CAPÍTULO 5 – Análise Econômica, e dada a capacidade calorífica do gás – o mesmo usado na termoelétrica na turbina a gás, é possível determinar a quantidade de gás combustível necessária e a quantidade correspondente de CO_2 a ser gerada através de simulação no ambiente ASPEN HYSYS. O valor utilizado para o custo de cada tonelada de CO_2 (equivalente em créditos de carbono) é de € 14,75 (ECX, 2010). Assim, os custos ambientais, calculados para cada um dos três processos do estudo comparativo, são apresentados na Tabela 67.

Tabela 67 – Custo Ambiental da Planta Inteira

	CASO 1	CASO 2	CASO 3
CUSTO AMBIENTAL (US$/ano)	13.617.027,00	11.997.919,00	9.698.816,00

A comparação dos gastos com utilidades (englobam custos com água de resfriamento e vapor de média e alta pressão) calculados no Capítulo 5 com os gastos corrigidos (gastos iniciais acrescidos dos custos ambientais) é mostrada no gráfico da Figura 36:

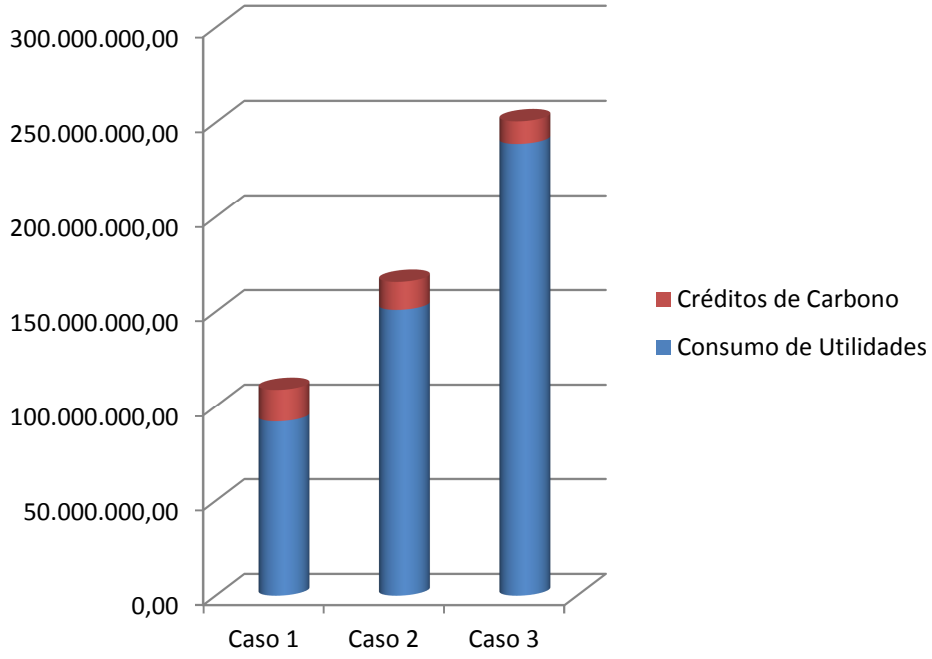


Figura 36 – Gráfico de Comparação do Custo com Utilidades

Por fim, com os novos valores para o custo com utilidades, é possível recalcular o OPEX para cada caso. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 68:

Tabela 68 – Comparação do OPEX inicial e do corrigido para cada caso

	CASO 1	CASO 2	CASO 3
OPEX ORIGINAL (US$/ano)	273.821.605,00	442.790.506,00	694.737.494,00
OPEX COM CRÉDITOS DE CARBONO (US$/ano)	290.570.548,00	457.547.947,00	706.453.320,00

6.2 Receitas associadas aos créditos de carbono

O processo de geração de energia em termoelétrica produz correntes ricas em CO_2. Neste trabalho, essa corrente é absorvida em três casos (30%, 50% e 80% de captura da corrente rica em dióxido de carbono), e a absorção do CO_2 dela para a transformação em metanol e carbonatos gera receita da venda dos créditos de carbono relativos ao CO_2 que

deixa de ser emitido à atmosfera. O cálculo e os resultados para cada um desses casos estão descritos nos tópicos a seguir.

6.2.1 Venda de Créditos de Carbono

A partir da vazão de CO_2 para a unidade de compressão de CO_2, que é a porção respectiva do componente CO_2 da corrente Gás Rico, apresentada no CAPÍTULO 3 – Processo Integrado de Captura e Sequestro Químico , e do valor apresentado anteriormente para o custo de cada tonelada de CO_2 (equivalente em créditos de carbono) de € 14,75 (ECX, 2010), é possível calcular a receita associada à venda de créditos de carbono.

Os valores das vazões de CO_2 para cada caso, que serão convertidas em créditos de carbono, são apresentados na Tabela 69:

Tabela 69 – Vazões de CO_2 Absorvida

	CASO 1	CASO 2	CASO 3
Vazão de CO_2 (Kg/h)	29.671	48.685	77.812

O gráfico da Figura 37 apresenta a comparação da receita inicial, considerando-se apenas a venda das correntes de MeOH, DMC, EG e EC, com a nova receita, que adiciona a venda de créditos de carbono.

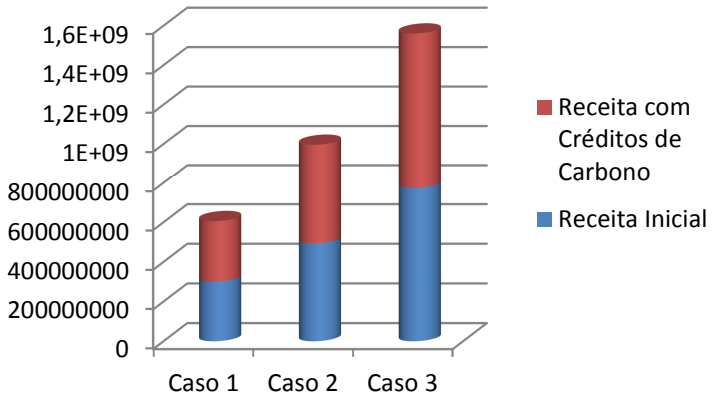


Figura 37 – Comparação da Receita Original (Capítulo 5) com a receita adicional da venda de créditos de carbono para cada caso

6.3 Fluxo de Caixa com Créditos de Carbono

Uma análise econômica expandida para incorporar créditos de carbono resultou no fluxo de caixa para os três casos de estudo, considerando o custo ambiental e as novas receitas, conforme mostra a Figura 38.

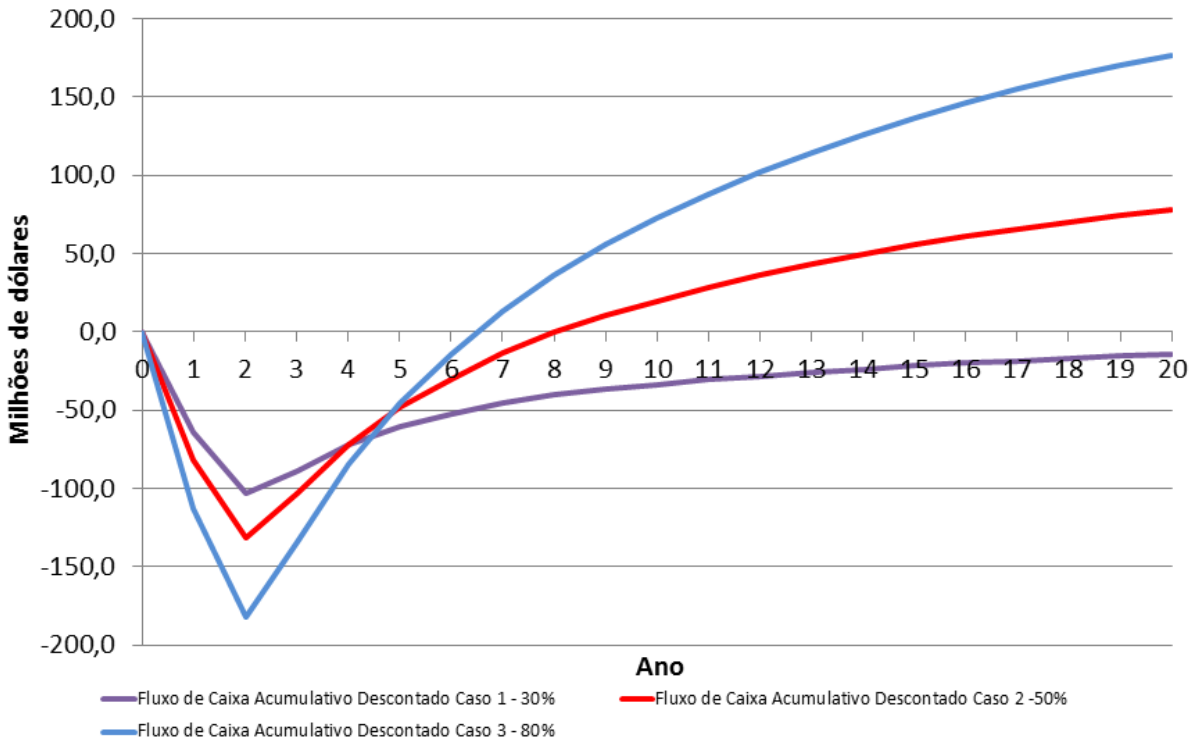


Figura 38 – Novo Fluxo de Caixa para os casos

Com este novo fluxo de caixa, conclui-se que os casos 2 e 3 continuam viáveis economicamente, com previsão de retorno de investimento entre 9 e 6 anos e meio, além de VPL positivo (ver Tabela 70), já o caso 1 não se apresenta financeiramente viável pois não há retorno de investimento e seu VPL ficou negativo.

Tabela 70 – Resultados das receitas

	CASO 1	CASO 2	CASO 3
VPL (US$)	-15.000.000,00	78.000.000,00	177.000.000,00
TRI (anos)	-	8	5

CAPÍTULO 7 – Conclusões e Sugestões

O crescimento econômico e a melhoria na qualidade de vida promovem o aumento do consumo de energia. Para um desenvolvimento sustentável, fazem-se necessários desenvolvimento tecnológico e planejamento para a geração de energia. Como as termoelétricas a gás natural exigem investimentos menores do que as hidroelétricas e não são todos os lugares que se consegue abastecer com uma hidrelétrica, o caminho mais rápido e econômico para o atendimento desta crescente demanda é a implantação de termoelétricas. Alia-se a isto a grande quantidade de gás natural no pré-sal, que elevará o uso deste combustível.

Contudo, as termoelétricas possuem elevadas taxas de emissões de CO_2, um dos principais causadores do efeito estufa, tornando imprescindíveis tecnologias para a destinação das correntes de gás ácido geradas nas plantas industriais.

Visando contribuir para a redução de dióxido de carbono na atmosfera, e também uma possível taxação no preço do carbono emitido, avaliou-se neste trabalho a captura do CO_2 para a transformação em metanol, dimetil carbonato, etilenoglicol e carbonato de etileno, aumentando a receita da planta e, portanto, reduzindo a penalidade energética representada pela captura de CO_2.

A consolidação dos resultados obtidos na simulação é apresentada Tabela 52 com a receita, a quantidade de insumos e, principalmente, os impactos ambientais associados ao processo integrado.

A título de comparação, Chinn, 2004 também calculou o custo de toneladas de CO_2 evitado (captura do CO_2). Para uma termoelétrica de ciclo combinado (NGCC) operando a gás natural, ele chegou a US$ 60/t CO_2 evitado. No projeto deste trabalho, avaliando apenas a seção de captura do caso-base (50%) chegou-se a US$ 110/t CO_2 evitado, um valor admissível corrigido para a atualidade.

Os resultados da simulação de cada seção do processo integrado para os três casos abordados mostram que para os três casos há retorno do investimento.

O valor presente líquido ao final de 20 anos foi positivo de US$ 30 milhões, US$ 103 milhões e US$ 174 milhões para os casos 1, 2 e 3, respectivamente. Na área industrial,

um investimento é visto como atrativo se apresentar um retorno do investimento por volta do quarto ou quinto ano de operação, considerando o lado ambiental este resultado é satisfatório. Na situação em questão, em que é necessário dar uma destinação ao CO_2 e, ao mesmo tempo chegar a um TRI para tornar o projeto plenamente viável, a consideração de créditos de carbono aumenta a receita, mas também aumenta o OPEX, diminuindo o VPL nos casos 1 e 2 e aumento no caso 3, no caso 1 ainda deixa o VPL negativo que é o caso com maior emissão de CO_2.

Por fim, com os resultados de processo e o dimensionamento dos principais equipamentos da Avaliação Técnica e Econômica de Processo de Produção de Metanol e Carbonatos Orgânicos para Sequestro Químico de CO_2 de Termoelétricas, conclui-se que o processo integrado é viável nos três cenários investigados. Para o fluxo de caixa percebe-se a sensibilidade deste a variação do preço do hidrogênio que é interligado ao preço do gás natural, sendo assim dependendo do preço do hidrogênio pode tornar o projeto inviável. No entanto, esse não é um resultado definitivo por conta da incerteza em torno dos dados reais do processo, requerendo maior detalhamento da análise para uma posterior tomada de decisão.

Sugere-se, para trabalhos futuros, a otimização do processo, em que se utilizem como variáveis de decisão, além da fração capturada, a fração de CO_2 para a planta de DMC (aqui definida em 1/3). Na esfera experimental, sugere-se investigar a etapa de reação (cinética), principalmente no que tange à reação de síntese de DMC. Outro aspecto a ser investigado é a separação deste produto do metanol. Segundo WANG et al (2009), ela leva à formação de azeótropo (DMC/MEOH) e também estudar a variação de pressão na entrada do reator de Metanol.

Outra recomendação nesta mesma unidade é a adoção de parâmetros binários no pacote termodinâmico UNIQUAC usado também na planta de produção de carbonatos orgânicos. Por último, sugere-se investigar o desempenho de outros solventes na captura de CO_2 e esquemas que otimizem o desempenho da regeneração do solvente, avaliando-se o seu impacto no desempenho econômico do polo carbono sequestrante proposto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALIBABA. Acessado em Abril 2012. Disponível em: http://portuguese.alibaba.com/product-gs/dimethyl-carbonate-dmc-541305268.html ; http://portuguese.alibaba.com/product-gs/monoethanolamine-282655739.html http://portuguese.alibaba.com/product-gs/ethyl-methyl-carbonate-268384339.html http://price.alibaba.com/price/priceLeafCategory.htm?spuId=100069141&categoryId=100001630

2. ANEEL, 2001. **Banco de Informação de Geração**. Agência Nacional de Energia Elétrica, Acessado em setembro de 2010. Disponível em: http://www.aneel.gov.br.

3. ANEEL, 2009. **Atlas de Energia Elétrica do Brasil**. Agência Nacional de energia Elétrica. Acessado em fevereiro de 2012. Disponível em: http://www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par1_cap2.pdf

4. AUBÉ, F. 2001. **Guide for Computing CO_2 Emissions Related to Energy Use**. CANMET Energy Diversification Research Laboratory.

5. BARBOSA, L. C.. 2010. **Captura de CO_2 e H_2S com Soluções Aquosas de Alcanolaminas Via Destilação Reativa**. 2010. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos), – Programa de Pós-Graduação da Escola de Química da – TPQB, UFRJ, Rio de Janeiro.

6. BARBOSA, L. C. ; de MEDEIROS, J.L. ; ARAUJO, O.Q.F.. 2011. **Equilíbrio de Absorção de CO2 e H2S em Soluções Aquosas de Etanolaminas**. Boletim Técnico da Petrobrás (Online), v. 52, p. 21-37.

7. BARBOSA, M.C.. 2010 **Produção de LGN a partir de Correntes de CO2 para Recuperação Avançada de Petróleo.** 124 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Programa de Pós-Graduação da Escola de Química da UFRJ – TPQB, Rio de Janeiro.

8. BERTAZZOLI, R. 2008. Ele **Eletrossíntese do Óxido de Etileno/Etileno Glicol usando Eletrodos de Difusão de Etileno.**Ciências Extas e da Terra. 06/03493-4.

9. BP. Beyond Petrolium.2012. Acessado em fevereiro 2012. Disponível em: http://www.bp.com/sectiongenericarticle800.do?categoryId=9025116&contentId=7071688

10. BP. Beyond Petrolium. 2012. **BP Statistical Review of World Energy June 2012.** Acessado em julho de 2012. Disponível em: http://www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2012.pdf

11. Biodiesel Notícias.2006. **A Diferença entre H-Bio e o Biodiesel**. Acessado em Abril de 2012. Disponível em: http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/diferenca-hbio-biodiesel-04-07-06.htm

12. CUI, H.; WANG, T.; WANG, F.; GU, C.; WANG, P.; DAÍ, Y. **Kinect Study on the One-Pot Syntesis of Dimetil Carbonate in Supercritical CO_2 Conditions.** 2004. Ind. Eng. Chem. Res. 43 (24), p. 7732-7739.

13. CCEE. Câmera de Comercialização de Energia Elétrica. Acessado em abril de 2012. Disponível em: http://www.ccee.org.br/cceeinterdsm/v/index.jsp?vgnextoid=29d9a5c1de88a010VgnVCM100000aa01a8c0RCRD

14. CÂMARA, G. A. B. **Aspectos Importantes do Armazenamento Geológico de CO_2 e uma proposta para o seu Modelo Regulatório no Brasil.** 2009. 141 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Regulação da Indústria de Energia) – UNIFACS, Salvador.

15. CÂMARA, G. A. B.; ROCHA, P. S. de M. V.; FERREIRA, L. E. A.; PERREIRA, O. L. S. 2009.**Mercado de Créditos de Carbono para o Armazenamento de CO_2 em Reservatórios Geológicos – Futuro Eminente e Ações Brasileiras Estruturais e Regulatórias Necessárias**. VI Congresso Brasileiro de Regulação – ABAR, Rio de Janeiro.

16. CAMPBELL, J. M. 1992. **Gas Conditioning and Processing**. USA: Campbell Petroleum Series, 7th Edition.

17. CHINN, D.; CHOI G. N.; CHU R.; DEGEN B. 2004. **Cost Efficient Amine Plant Design for Combustion CO2 Capture from Power Plant Flue Gas.** Acessado em agosto 2012. Disponível em: http://uregina.ca/ghgt7/PDF/papers/nonpeer/379.pdf

18. COSTA, D. 2006. **A Energia do Desenvolvimento: A Contribuição do Setor Energético para o Desenvolvimento Econômico no Brasil e no Mundo.** Administradores.com. Acessado em fevereiro de 2012. Disponível em: http://www.administradores.com.br/informe-se/artigos/a-energia-do-desenvolvimento-a-contribuicao-do-setor-energetico-para-o-desenvolvimento-economico-no-brasil-e-no-mundo/12248/

19. COSTA, I. V. L. da. **Análise do Potencial Técnico do Seqüestro Geológico de CO_2 no Setor de Petróleo do Brasil**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado em Planejamento Energético) – COPPE: Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Rio de Janeiro.

20. DOE. 2012 **Basic Research Needs for Carbon Capture: Beyond 2020. Report of the Basic Energy Sciences Workshop for Carbon Capture: Beyond 2020.** Disponível em http://www.sc.doe.gov/bes/reports/files/ CB2020_rpt.pdf. Consultado em julho de 2012.

21. DOLEZAL, R. **Kombinierte Gas-und Dampfkrafwerk**. 2001, 1 ª Edição, Berlim Hidelberg, Springerverlag.

22. ECX – EUROPEAN CLIMATE EXCHANGE. Acessado em: 04 de Dezembro de 2010. Disponível em: http://www.ecx.eu.

23. ELNASHAIE, S.S.E; ADRIS A.M; AL-UBAID, A.S; SOLIMAN, M.A. 1990. **On Non-Monotonic Behaviour of Methane-Steam Reforming Kinects**. Volume 45 (2).

24. EPE. 2010. Empresa de Pesquisa Energética. **Linha de Frente da Engenharia - Entrevista com Maurício Tolmasquim.** Acessado em outubro 2011.Disponível em : http://www.epe.gov.br/imprensa/Clipping/Entrevista%20M%20Tolmasquim%20-%20rev%20Engenharia%20n%20596%20de%202009%20(2).pdf

25. EPE. 2012. Empresa de Pesquisa Energética. **Cartilha Brasil: Renováveis para o Desenvolvimento.** Acessado em agosto 2012. Disponível em http://www.epe.gov.br/MeioAmbiente/Documents/Cartilha%20EPE%20-%20Riomais20.pdf

26. EPE. 2007. Empresa de Pesquisa Energética. Plano Nacional Energia 2030. Acessado em março de 2012. Disponível em: http://www.epe.gov.br/PNE/20080512_10.pdf

27. FANG, Y. J.; XIAO, W. D. 2004. **Experimental and Modeling Studies pn a Homogeneous Reactive Distillation System for Dimethyl Carbonate Syntesis by Transesterification. Separation and Purification Technology**, 34, 255.

28. FANTINE, J.; ALVIM, C.F. 2011. Os Caminhos para o Petróleo e o Gás no Brasil. Economia & Energia. Acessado em março 2012. Disponível em: http://ecen.com/eee72/eee72p/caminhos_petroleo_gas_brasil.htm

29. FERON, P.H., 2010, "Exploring the potential for improvement of the energy performance of coal fired power plants with post-combustion capture of carbon dioxide", International Journal of Greenhouse Gas Control, 4(2), 152-160.

30. FILHO, F. N. 2008. **Experiências da Petrobras no Caminho do Pré-Sal**. Congresso Rio Oil & Gas, Rio de Janeiro.

31. FORMIGLI, J. 2007. **Pre-Salt Reservoirs Offshore Brazil: Perspectives and Challenges**. Energy Conference.

32. FRANÇA, R. 2007.**O desafio a vencer em Tupi**. Revista VEJA - Edição 2041, 29 de 12. Acessado em: 01 de Agosto de 2010. Disponível em: http://veja.abril.com.br/291207/p_146.shtml.

33. GRAAF, G. H. ; Sijtsema, P. J. J. M.; Stamhuis E. J.; Joosten, G. F. H. 1986. **Chemical Equilibria in Methanol Synthesis. Chemical Engeneering Science**, vol. 41, (11).

34. GRAAF, G. H. ; Sijtsema, P. J. J. M.; Stamhuis E. J.; Joosten, G. F. H. 1988. **Kinects of Low-Pressure Methanol Synthesis. Chemical Engeneering Science**, vol. 43, (12).

35. GIOVANINI, D.A; CORSATO, A.C; MONASSA, C.C.S., 2010. Análise **do Mercado de Crédito de Carbono: Aplicação de Projetos MDL no Brasil**. V Encontro Nacional da Anppas, 4 a 7 de Outubro. Florianópolis - SC

36. IEA, 2011. **Key World Energy Statistics da International Energy Agency** . www.iea.org/publications/free_new_desc.asp?pubs_ID=1199 , Acessado em maio de 2012.

37. INDALA, Sudheer. 2004.**Development na Integration of New Processes Consuming Carbon Dioxide in Multi-Pant Chemical Production Complexes.** 2004. Dissertação de Mestrado – Louisiana State University and Agricultural and Mechanical College.

38. INSTITUDO CARBONO NO BRASIL, 2012. Disponível em: http://www.institutocarbonobrasil.org.br/noticias/noticia=732400 , Acessado em outubro 2012.

39. IPCC, 2005. **IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Metz, B., O. Davidson, H. C. de Coninck, M. Loos, and L. A. Meyer (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 442 pp.

40. ICISPRICING. Acessado em setembro 2012. Disponível em: http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage151.asp

41. HSU, Kai-Yi. HSIAO, Yuan-Chang. CHIEN, I-Lung. 2010. **Design and Control of Dimethyl Carbonate – Methanol Separation via Extractive Distillation in the Carbonate Reactive-Distillation Process.**. Ind. Eng. Chem. Res., 49, 735-749.

42. JANSEN, R., 2012. **Corrida para tentar um future melhor.** Oglobo.com, 13 de junho de 2012. Acessado 14 de junho 2012. Disponível em: http://oglobo.globo.com/rio20/comeca-corrida-para-tentar-um-futuro-melhor-5187144

43. KLARA, Julianne M. WIMER, John G. 2007. **Natural Gas Combined-Cycle Palnt with Carbon Capture & Sequestrion**. Acessado em: setembro 2011. Disponível em: http://www.netl.doe.gov/energy-analyses /pubs/deskreference/B_NGCC_FClass_CCS_051607.pdf

44. KOHL, A. & NIELSEN, R., 1997. Gas purification, Houston, Tex. :: Gulf Pub.

45. LORA, E.E.S; NASCIMENTO, M.A.R; Coordenadores. 2004. **Geração Termelétrica Planejamento, Projeto e Operação**. Volume 1 e 2. Interciência, 2 Volumes (1296 p.)

46. MACHADO, P. B. ; MONTEIRO, J.G.M. ; MEDEIROS, J. L. ; ARAUJO, O.Q.F.. 2009. **Síntese de Processos Sustentaveis para Sequestro Quimico de CO2**. Petro & Química, v. XXXI, p. 53-57.

47. MADURO, L. 2011. **Carregador de Baterias de Iões de Lítio (Li-Ion/Polímeros de Lítio (Li-Po) de uma Célula**. Clube de Robótica. Acessado em janeiro de 2012. Disponível em: http://robotica.estg.ipleiria.pt/clube/index.php/projetos-tutoriais/61-carregador-de-baterias-de-ioes-de-litio-li-ion-polimeros-de-litio-li-po-de-uma-celula#h2-1-introducao

48. MANNING, F.S.; THOMPSON, R.E. 1991.**Oilfield Processing of Petroleum, Volume 1, Natural Gas**, Pennwell Pub.

49. MC CANN, N., 2010, "**Simulation of enthalpy and capacity of CO2 absorption by aqueous amine systems", Industrial and Engineering Chemistry Research** 47, p. 2002–2009.

50. MATHIAS, M. C. P. P. 2008. **A Formação da Indústria Global de Gás Natural: Definição, Condicionantes e Desafios.** 2008. 253 p. Tese (Doutorado em Planejamento Energético) - COPPE: Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, Rio de Janeiro.

51. METHANOL INSTITUTE. Disponível em http://www.methanol.org/Methanol-Basics/Overview/How-is-Methanol-Made-.aspx. Consultado em julho de 2012.

52. MOFARAHI, M.; KHOJASTEH, Y., KHALEDI, H., FARAHNAK, A., 2008. **Design of CO_2 absorption plant for recovery of CO_2 from flue gases of gas turbine**. Energy, V.33 (8), 1311-1319.

53. MME, 2011. **Ministério de Minas e Energia.** Acessado em janeiro de 2012. Disponível em: http://www.mme.gov.br/see/galerias/arquivos/Publicacoes/Boletim_mensalDMSE/Boletim_de_Monitoramento_do_Sistema_Elxtrico_-_DEZEMBRO-2011.pdf

54. MME, 2011. **Ministério de Minas e Energia.** Acessado Janeiro 2012. Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2011/Plano_Nacional_de_Eficixncia_Energxtica_-_PNEf_-_final.pdf

55. MME, 2011. **Ministério de Minas e Energia.** Acessado Julho 2012. Disponível em: http://www.mme.gov.br/mme/galerias/arquivos/noticias/2011/SUMARIO-PDE2020.pdf

56. MONTEIRO, J. G. M. 2009. **Um Estudo sobre Alternativas de Seqüestro de Carbono: Modelos, Métricas e Otimalidade**. 138 f. Dissertação (Mestrado em

Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – TPQB/Escola de Química , UFRJ, Rio de Janeiro.

57. MONTEIRO, J. G. M.; ARAUJO, O.Q.F. ; de MEDEIROS, J.L. 2009. **Sustainability metrics for eco-technologies assessment, part I: preliminary screening. Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 11, 209-214.

58. MONTEIRO, J. G. M.; ARAUJO, O.Q.F. ; de MEDEIROS, J.L. 2009. **Sustainability metrics for eco-technologies assessment, Part II. Life cycle analysis.** Clean Technologies and Environmental Policy, v. 11, p. 459-472.

59. MONTEIRO, J. G. M.; SILVA, P. A. C. ; ARAUJO, O.Q.F. ; de MEDEIROS, J.L. 2010 . **Pareto Optimization of an Industrial Ecosystem: Sustainability Maximization.** Brazilian Journal of Chemical Engineering , v. 27, 429-440.

60. MOREIRA, L. B. De C. 2005. **Avaliação dos Aspectos Ambientais da Geração de Energia Através de Termoelétricas a Gás Natural**. 190 f. Dissertação (Mestrado Profissional em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais no Processo Produtivo) – Universidade Federal da Bahia, Salvador.

61. MOREIRA, T. R., SZKLO, A. S., MACHADO, G. V. 2008. **Uma OPEP para Gás Natura?**. 2008, IBP2359_08 Rio Oil & Gas Expo and Conference , Rio de Janeiro.

62. NETTO, A. **Emissões de CO_2 nunca foram tão grandes, alerta AIE.** 2011. Ministério das Relações Públicas. Acessado em novembro de 2011. Disponível em: http://www.itamaraty.gov.br/sala-de-imprensa/selecao-diaria-de-noticias/midias-nacionais/brasil/o-estado-de-sao-paulo/2011/05/31/emissoes-de-co2-nunca-foram-tao-grandes-alerta-aie

63. NETL. Acessado em: Setembro de 2012. Disponível em: http://www.netl.doe.gov/technologies/hydrogen_clean_fuels/systems_studies.html

64. NØRSTEBØ, V. S., MIDTHUN , K., BJØRKVOLL, T. 2012. **Analysis of carbon capture in an industrial park—A case**. Study Original Research Article International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol.9, 52-61.

65. ØI, Lars Erik. 2007. **Aspen HYSYS Simulation of CO_2 Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant**. SIMS2007 Conference, Gøteborg.

66. OLIVEIRA FILHO, A. R. de ; MEDEIROS, J. L.; ARAUJO, Ofelia Q. F . 2007. **Otimização de Rota Tecnológica para Sequestro de CO2**. Petro & Química, v. 297, 86-91.

67. OLAH, G.A., SHEKHAR, C. 2006. **Methanol, the New Hydrogen Technology Review**.

68. OLAH, G.A.; GOEPPERT, A.; SURYA PRAKASH, G. K. 2009. **Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy**, 2a. Edição, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA.

69. PEIXOTO, F. 2009. **BBC Brasil**. Site de Notícias. Publicada em 1 de abril. Acessado em fevereiro 2012. Disponível em: http://www.bbc.co.uk/portuguese/noticias/2009/04/090401_brasil_termeletricas_risco.shtml

70. POLASEK, J.C..DONELLY, S.T.. BULLIN, J.A.1990. **The use of MDEA and Mixtures of Amines for Bulk CO_2 Removal.** Bryan Research & Engineering Inc and Propak Systems Inc.

71. OEXMANN, J., KATHER, A., 2010. **"Minimising the regeneration heat duty of post-combustion CO_2 capture by wet chemical absorption: The misguided focus on low heat of absorption solvents."** International Journal of Greenhouse Gas Control 4 (January), 36-43.

72. PENG, Y.; ZHAO, B.; LI, L. 2012. **Advance in Post-Combustion CO_2 Capture with Alkaline Solution: A Brief Review**. Energy Procedia. Volume 14, 1515–1522.

73. RIDGE T.; PETERS M. E. 2012. **The Methanol Alternative to Gasoline**. The New York Times. 2012. Acessado em julho 2012. Disponível em: http://www.nytimes.com/2012/02/24/opinion/methanol-as-an-alternative-to-gasoline.html?_r=1

74. ROCHEDO, P. R. R. 2011 **O Futuro Incerto da Captura de Carbono em Termoelétricas: Retrofitting e Capture-Ready.** Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Planejamento Energético. Rio de Janeiro, Dezembro.

75. ROCHELLE, G. 2009. **Amine Scrubbing for CO2 Capture**. Science, 25, v. 325, setembro , www.sciencemag.org

76. ROSA, C. A. R. 2008. **Curso de Tratamento com Aminas**. Rio de Janeiro: Ed. PETROBRAS.

77. SAITO, M. 1998. **R&d Activities in Japa on Methanol Systesis from CO_2 and H_2.** Catalysis Surveys from Japan, 2, p. 175-184.

78. SAKWATTANAPONG, R., AROONWILAS, A., VEAWAB, A. 2005. **Behavior of Reboiler Heat Duty for CO2 Capture Plants Using Regenerable Single and Blended Alkanolamines**. Ind. Eng. Chem. Res., 44, 4465-4473.

79. SANT'ANNA, A. A. 2005. **Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural**. 126 f. Monografia (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Química da UFRJ, Rio de Janeiro.

80. SCHÜFFNER, C. 2009. **Petrobras testa tecnologias para "seqüestrar" CO_2**. Artigo de Jornal – Valor Econômico.

81. SEED, Energia e Mudança do Clima Global 2010. **Captura e Armazenamento de Dióxido de Carbono**. Schlumberger, 12 de Setembro. Acessado em: 02 de Outubro de 2010. Disponível em: http://www.seed.slb.com/subcontent.aspx?id=4148&LangType=1046

82. SHEN, D. M. 2006. **Estudo da viabilidade técnica de um ciclo de liquefação de gás natural de pequena escala**. 85 f. Monografia (Graduação em Engenharia – Departamento de Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

83. SOARES, P. 2009 **Petrobras estuda "sumir" com CO_2 da camada pré-sal**. Folha.com, 31 de Maio. Acessado em: 02 de Outubro de 2010. Disponível em: http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u574388.shtml

84. TOCK, L.; MARÉCHAL, F. 2012. **Process design optimization strategy to develop energy and cost correlations of CO_2 capture processes.** Computer Aided Chemical Engineering, 30, 562-566.

85. TOPSOE. **Large Scale Methanol Production from Natural Gas.** Disponível em http://www.topsoe.com/business_areas/methanol/~/media/PDF%20files/ Methanol/Topsoe_large_scale_methanol_prod_paper.ashx, Consultado em julho de 2012.

86. TURTON, R.; BAILIE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. 2009. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. Prentice Hall, Third Edition.

87. VARGAS, K. J. 2010. **Refrigeration provides economic process for recovering NGL from CO2-EOR recycle gas**. Oil & Gas Journal. Canada: Falcon EDF Limited.

88. WANG, S J. YU C. C. HUANG H. P. 2009. **Plant-wide design and control of DMC synthesis process via reactive distillation and thermally coupled extractive distillation**. Computer and Chemical Engineering. Elsevier 0098-1354

89. WILLIAMS, E. e CHANDEL, M. 2009. **Synthetic Natural Gas (SNG): Technology, Environmental Implications, and Economics**. Climate Change Policy Partnership, Duke University.

APÊNDICE A – Cinética do Metanol

$$Taxa = \frac{Numerador}{Denominador}$$

$$Numerador = K * f(Bases) - K' * f'(Bases)$$

$$Denominador = (1 + K1 * f1(Bases) + K2 * f2(Bases) + \cdots)^n$$

$$K = A * \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\} * T^b \qquad K' = A' * \exp\left\{-\frac{E'}{RT}\right\} * T^{b'}$$

Colocando o denominador no formato do simulador:

$$1+[4{,}13\times10^{-11}\,\ell^{(\frac{104500}{RT})}\,f_{H_2O}\,f^{-\frac{1}{2}}{}_{H_2}]+[7{,}99\times10^{-7}\,\ell^{(\frac{58100}{RT})}\,f_{CO}]+[3{,}2999\times10^{-17}\,\ell^{(\frac{162600}{RT})}\,f_{CO}\,f_{H_2O}\,f^{-\frac{1}{2}}{}_{H_2}]$$
$$+[1{,}02\times10^{-7}\,\ell^{(\frac{67400}{RT})}\,f_{CO_2}]+[4{,}2126\times10^{-18}\times\ell^{(\frac{171900}{RT})}\,f_{CO_2}\,f_{H_2O}\,f^{-\frac{1}{2}}{}_{H_2}]$$

cujos parâmetros são apresentados na Tabela 71.

Tabela 71 – Parâmetros Cinéticos do numerador da taxa de Reação (1)

Reação direta		**Reação inversa**	
A	2.33E+01	**A'**	1.02E+14
E	51800	**E'**	1.50E+05
β	-	**β'**	-
Ordem direta		**Ordem reversa**	
CO	1	**CO**	0
H2	1	**H2**	-1
MeOH	0	**MeOH**	1
CO2	0	**CO2**	0
H2O	0	**H2O**	0

Tabela 72 – Parâmetros Cinéticos do denominador da taxa de Reação (1)

A	**E (KJ/Kgmol)**	**CO**	**H2**	**MeOH**	**CO2**	**H2O**
4.13E-01	-1.05E+05	0	-0.5	0	0	1
7.99E-07	-58100	1	0	0	0	0
3.30E-17	-1.63E+05	1	-0.5	0	0	1
1.02E-07	-67400	0	0	0	1	0
4.21E-18	-1.72E+05	0	-0.5	0	1	1

Tabela 73 – Parâmetros Cinéticos do numerador da taxa de Reação (2)

Reação direta		**Reação inversa**	
A	8.07E+01	A'	1.89E-01
E	5.50E+05	E'	5.90E+05
β	-	β'	-
Ordem direta		**Ordem reversa**	
CO2	1	CO2	0
H2	1	H2	-0.5
CO	0	CO	1
H2O	0	H2O	1

Tabela 74 – Parâmetros Cinéticos do denominador da taxa de Reação (2)

A	**E (KJ/Kgmol)**	**CO2**	**H2**	**CO**	**H2O**
4.13E-11	-1.05E+05	0	-0.5	0	1
7.99E-07	-58100	0	0	1	0
3.30E-17	-1.63E+05	0	-0.5	1	1
1.02E-07	-67400	1	0	0	0
4.21E-18	-1.72E+05	1	-0.5	0	1

Tabela 75 – Parâmetros Cinéticos do numerador da taxa de Reação (3)

Reação direta		**Reação inversa**	
A	4.82E-05	**A'**	1.98E+06
E	-2.20E+03	**E'**	5.64E+04
β	-	**β'**	-
Ordem direta		**Ordem reversa**	
CO2	1	**CO2**	0
H2	1	**H2**	-2
MeOH	0	**MeOH**	1
H2O	0	**H2O**	1
CO	0	**CO**	0

Tabela 76 – Parâmetros Cinéticos do denominador da taxa de Reação (3)

A	**E (KJ/Kgmol)**	**CO2**	**H2**	**MeOH**	**H2O**	**CO**
4.13E-11	-1.05E+05	0	-0.5	0	1	0
7.99E-07	-58100	0	0	0	0	1
3.30E-17	-1.63E+05	0	-0.5	0	1	1
1.02E-07	-67400	1	0	0	0	0
4.24E-18	-1.72E+05	1	-0.5	0	1	0

Para todas as reações o expoente do denominador foi 1.

O pacote termodinâmico utilizado na simulação para cálculo de propriedades foi :

- Fase Líquida : Wilson
- Fase Vapor : EOS Peng-Robinson.

APÊNDICE B – Fluxogramas de Processo

Neste Apêndice serão apresentados os fluxogramas completos tanto da planta inteira como também das Seções, na seguinte sequência:

B.1 – Fluxograma de toda a planta.

B.2 – Fluxogramas em partes

B.1 Integração dos Processos de Emissão e Sequestro

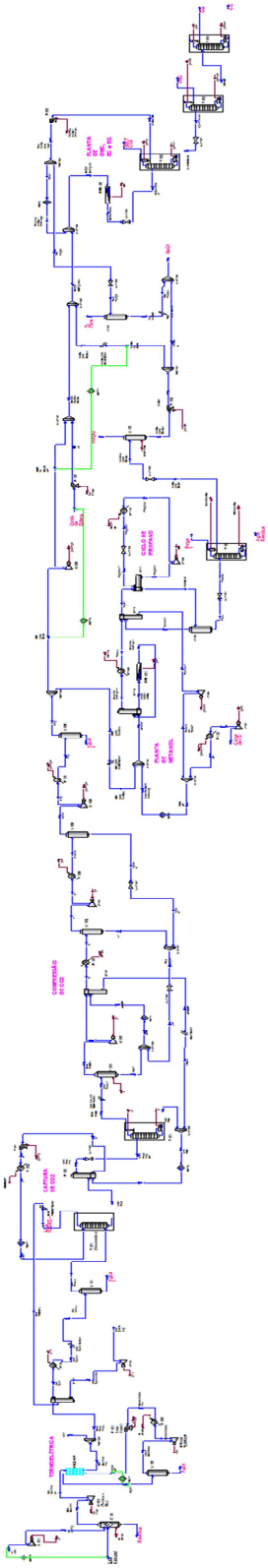


Figura 39 – Fluxograma dos Processos Integrados de Emissão, Captura e Sequestro Químico

B.2 Seções do Fluxograma do Processo Integrado

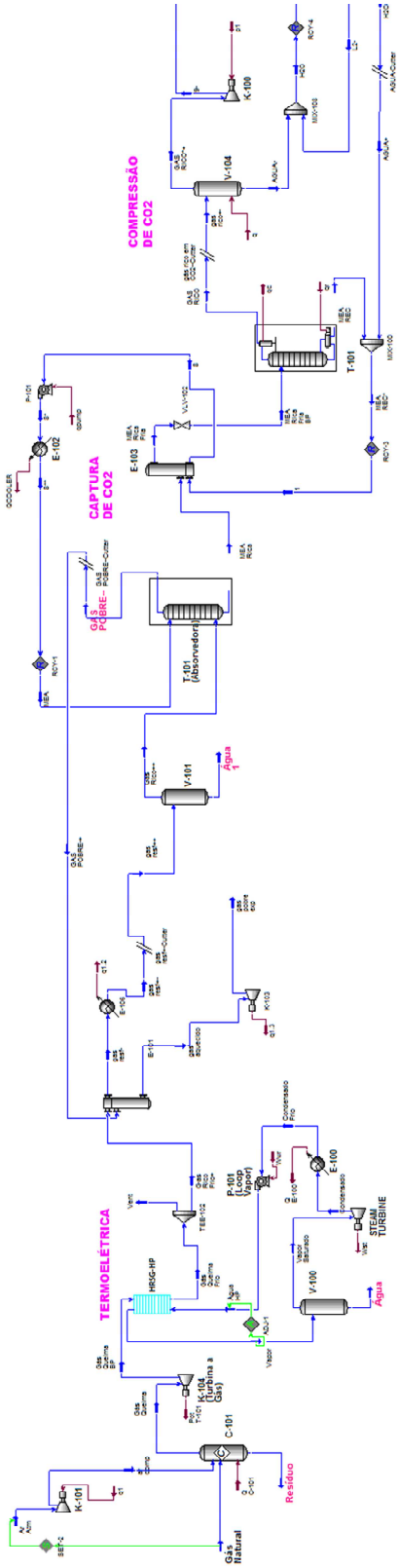


Figura 40 – Fluxograma da Seção de Geração de Energia e Captura de CO_2

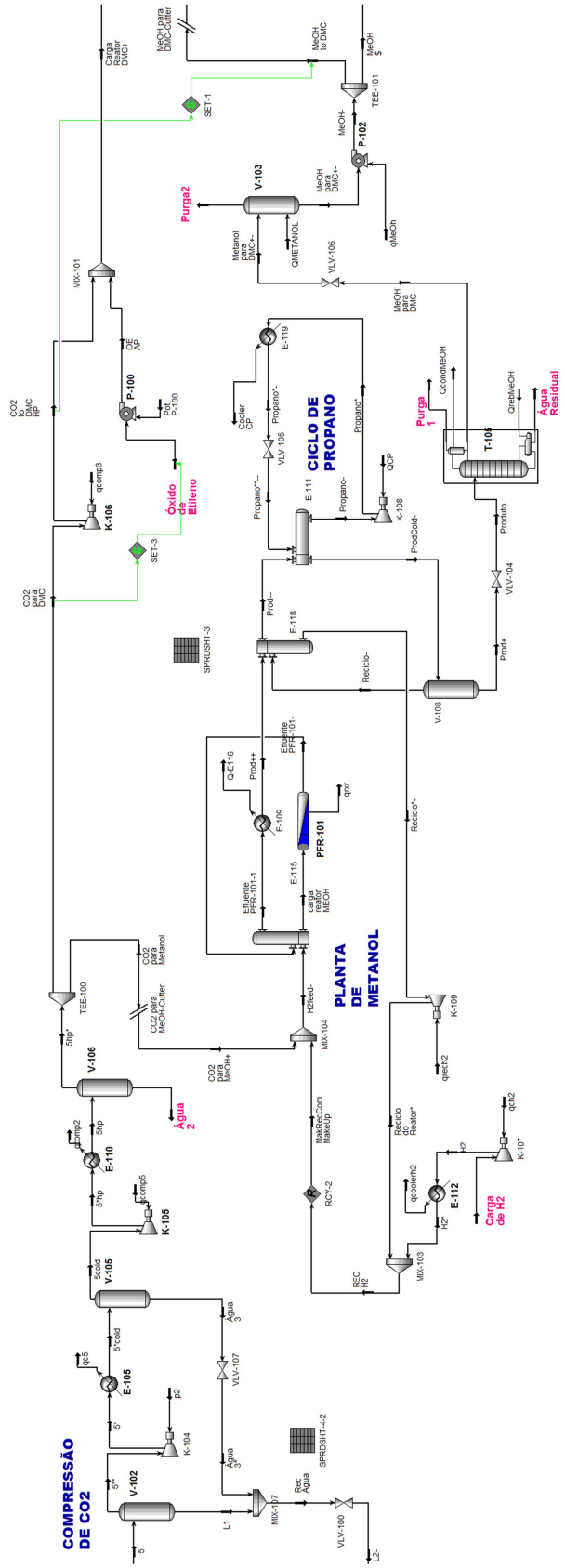


Figura 41 – Fluxograma da Seção de Compressão de CO_2 e Planta de Metanol

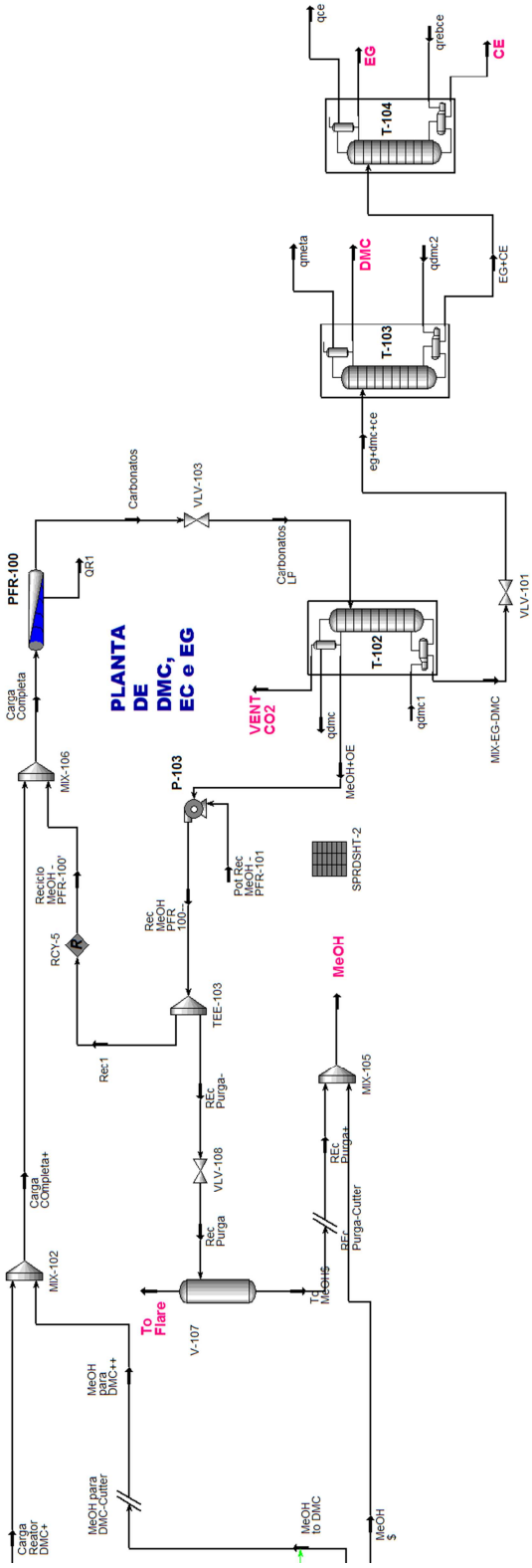


Figura 42 – Fluxograma da Seção da Planta de Carbonatos Orgânicos e Etilenoglicol

APÊNDICE C – Dimensionamento dos Equipamentos

Neste apêndice serão apresentadas as metodologias de cálculo e dimensionamento dos equipamentos, dispostas por tipo de equipamento.

A maioria dos procedimentos foi obtida a partir de um livro específico para dimensionamento de módulos de equipamentos presentes em processos de Condicionamento e Processamento de Gás Natural (Campbell, 1992).

C.1 Compressores

A partir da simulação no ambiente HYSYS, é possível obter a potência do compressor. Para complementar as informações a respeito deste equipamento, é possível determinar o seu tipo, de acordo com o gráfico a seguir:

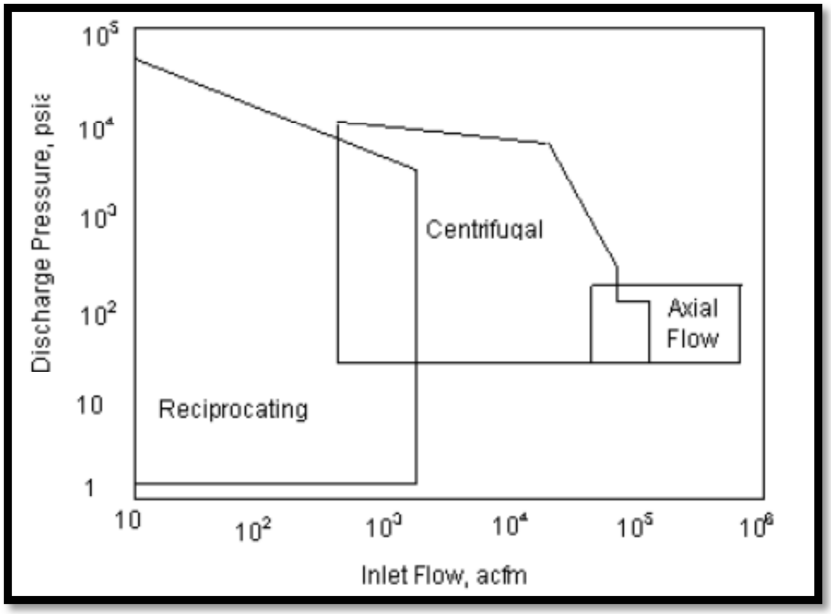


Figura 43 – Gráfico para determinação do tipo de compressor

FONTE: Branan, 2005

C.2 Vasos

Para o dimensionamento de casos de *knock-out*, podem ser utilizados dois critérios:

- **<u>VELOCIDADE DO VAPOR</u>:**

1º) Cálculo da velocidade do vapor a partir da Equação de *Souders-Brown*:

$$v = k\sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}}$$

Onde:

v = velocidade do vapor (m/s)

ρ_L = densidade do líquido (kg/m^3)

ρ_V = densidade do vapor(kg/m^3)

k = parâmetro para reduzir "v" (perda de carga)

OBS: <u>Valor de k para vasos verticais</u>

$\rightarrow$ k = 0.048 ;

Velocidade de projeto Vp = m/s

$$Vp = v\ x\ (\frac{vp}{v})$$

Valores para vp/v

vp/v= 0,8 para vaso vertical sem demister na sucção do compressor

vp/v= 1,7para vaso vertical ou horizontal sem demister

2º) Cálculo do diâmetro através da seguinte equação:

$$D = \frac{\sqrt{4Qv}}{\pi FgVp}$$

Onde:

$\mathbf{Q_v}$ = vazão de vapor (m^3/s)

$\mathbf{F_g}$ = fator geométrico (Fg = 1)

D = diâmetro do vaso (m)

3º) Cálculo da altura através de razões típicas de H/D presentes na literatura (variam de acordo com o tipo de vaso e do serviço).

OBS: Razão típica de H/D: de 2,5 a 5

Neste trabalho foi utilizada a razão **H/D =3,0 e 4,0.**

- **<u>TEMPO DE RETENÇÃO DO LÍQUIDO</u>:**

1º) Cálculo do volume do vaso, de acordo com a equação a seguir (considerando que o vaso está 50% cheio):

$$V = 2Q_L t$$

Onde:

V = volume do vaso (m^3)

$\mathbf{Q_L}$ = vazão do líquido (m^3/s)

t = tempo de retenção (s)

OBS: <u>Tempo típicos de retenção</u>

→ 5 **min**

2º) A partir do volume e da razão H/D são calculadas a altura (H) e o diâmetro (D).

C.3 Trocadores de Calor

A partir da simulação no ambiente HYSYS, é possível obter o **Q** em watts e as temperaturas para cada trocador de calor, onde:

$$Q = UxAx\Delta Tln$$

- **U** = coeficiente global de transferência de calor (W/m^2.K)
- **A** = área do trocador de calor (m^2)
- **ΔTln=** logaritmo neperiano das diferenças de temperatura (K)

Sendo assim, calculou-se o **U*A** a partir de valores da literatura para **U**, de onde é possível calcular a área. Na tabela a seguir, valores típicos para U utilizados neste trabalho:

Tabela 77 – Valores Típicos para o Coeficiente Global de Transferência de Calor

U (W/m2.K)	min	max	avg
Water Coolers			
Gas (to 3.5 Mpa)	200	285	242,5
Gas (3.5-7MPa)	285	455	370
Gas (>7 Mpa)	455	570	512,5
Natural Gasoline	395	510	452,5
MEA	740	850	795
Air	85	140	112,5
Water	965	1135	1050
Water Condensers			
Amine Regenerator	570	625	597,5
Fractionator Overhead	395	455	425
Light Hydrocarbons	480	765	622,5
Reboilers			
Steam	795	910	852,5
Hot Oil	510	680	595
Glycol	55	115	85
Amine	570	680	625
General			
Oil-oil	455	570	512,5
Propane-propane	570	740	655
Rich MEA - Lean MEA	680	740	710
Gas-Gas (to 3.5 MPa)	285	395	340
Gas-Gas (about 7 MPa)	310	425	367,5
Gas-Propane Chiller	340	510	425
Indirect Fired Heaters	250	300	275

FONTE: Campbell, 1992 – adaptado

C.4 Torres de Destilação

Neste estudo foram utilizadas apenas colunas de pratos. Logo, só serão explicados os cálculos utilizados para o dimensionamento deste tipo de coluna.

A partir da simulação no ambiente HYSYS, é possível se obter o número de pratos teóricos da coluna, além dos valores para densidade e viscosidade do líquido e do vapor no primeiro e no último pratos.

1º) De posse dessas densidades e vazões obtidas do HYSYS, é possível calcular o diâmetro do topo e do fundo da coluna. O maior valor encontrado entre os dois é o **diâmetro (D)** selecionado.

2º) A altura é obtida a partir do número de pratos teóricos obtido do HYSYS, que varia de acordo com o tipo de coluna, e de um valor típico para o espaçamento entre os pratos de 0,65m. Ou seja, calcula-se o número de pratos reais que, multiplicados pelo espaçamento mais uma folga de 2 vezes 0,65 m a mais, revelam o valor da **altura (H)** da coluna.

C.5 Reatores

Seus comprimentos foram definidos em ambiente HYSYS devido ao consumo dos reagentes da reação.

Para os diâmetros, viu-se no HYSYS a quantidade de tubos, considerando os diâmetros dos tubos de 50 mm, diferente dos 150mm do HYSYS, usou-se o site http://www.red-bag.com/engintools/calctubes.php para quantificar os tubos em certa área transversal, assim foi calculado o diâmetro.

APÊNDICE D – Principais Correntes do Processo – Caso 2 (Base)

1 – Saída do gás rico em CO_2 da caldeira recuperadora de calor (HRSG – HP) – Corrente: *Gás Queima Frio*.

HRSG-HP		Gás queima frio
Composição (Fração Molar)	N2	0,7612
	CO2	0,0372
	H2O	0,0724
	O2	0,1292
Condições	**Vazão (kmol/h)**	60500
	Vazão (kg/h)	1718000
	T (oC)	61,35
	Pressão (kPa)	550
	Massa Molecular	28,4
	Densidade (kg/m3)	5,826

2 – Corrente de entrada de Gás Rico em CO_2 na Torre Absorvedora (T-101 – Absorvedora) – Corrente: *Gás Rico++*. Corrente de saída da Torre Absorvedora de Gás Pobre em CO_2 – Corrente: *GÁS POBRE*. Corrente de entrada de Amina na T-101 Abs. Corrente: *MEA.* Corrente de saída de Amina Rica em CO_2 – Corrente: *MEA RICA*.

ABSORVEDORA		T-101 (CASO 2)			
		MEA POBRE	GN ÁCIDO	GN DOCE	MEA RICA
Composição (Fração Molar)	N2	0,0000	0,8029	0,8259	0,0000
	CO2	0,0374	0,0392	**0,0029**	0,0518
	H2O	0,8515	0,0215	0,0109	0,8390
	O2	0,0000	0,1363	0,1601	0,0000
	MEA	0,1110	0,0000	0,0000	0,1091
Condições	**Vazão (kmol/h)**	70040,00	17210,00	27460,00	71260,00
	Vazão (kg/h)	1166500,00	498500,00	781000,00	1715000,00
	T (oC)	45,00	45,00	45,00	57,26
	Pressão (kPa)	500,00	450,00	500,00	510,00
	Massa Molecular	23,77	28,97	28,44	24,06
	Densidade (kg/m3)	1039,00	4,94	5,38	1049,00

3 – Corrente de entrada de MEA Rica em CO_2 na torre regeneradora (T-101) – Corrente: *MEA Rica Fria BP*. Corrente de saída da T-101 de Gás Rico em CO_2 – Corrente: *GÁS RICO*. Corrente de saída de Amina Pobre em CO_2 para a recirculação – Corrente: *MEA REC*.

REGENERADORA		**T-101 (CASO 2)**		
		MEA RICA	**GÁS RICO**	**MEA POBRE**
Composição (Fração Molar)	N2	0,0000	0,0016	0,0000
	CO2	0,0518	0,7561	**0,0371**
	H2O	0,8390	0,2418	0,8515
	O2	0,0000	0,0000	0,0000
	MEA	0,1091	0,0000	0,1114
Condições	**Vazão (kmol/h)**	71260,00	1462,0	69800,0
	Vazão (kg/h)	1715000,00	55120,0	1660000,0
	T (oC)	85,38	64,1	100,5
	Pressão (kPa)	116,50	100,0	110,0
	Massa Molecular	24,06	37,7	23,8
	Densidade (kg/m3)	249,30	1,3	999,0

4 – A corrente de *GÁS RICO* vai para a seção de compressão do CO_2. Com a mudança que ocorre nas condições de pressão e temperatura, essa corrente fica com 5050 kPa de pressão e uma temperatura de 40°C, devido à batelada de compressores e trocadores de calor. Sendo assim, ela se divide entre a seção de produção do metanol (2/3) e a seção de produção de carbonatos e etilenoglicol (1/3).

5 – A corrente de entrada no reator de metanol (PFR-101) – Corrente: *Carga Reator MEOH*. Corrente de saída deste mesmo reator – Corrente: *Efluente PFR-101*.

PLANTA DE MeOH - REAÇÃO		PFR-101 (CASO 2)	
		ALIM	PROD
Composição (Fração Molar)	CO	0,0036	0,0041
	CO2	0,1220	0,0784
	H2	0,8673	0,7943
	Me OH	0,0011	**0,0588**
	H2O	0,0002	0,0579
	N2	0,0057	0,0063
Condições	**Vazão (kgmol/h)**	14770,00	13250,00
	Vazão (kg/h)	109600,00	109600,00
	T (oC)	180,00	220,00
	Pressão (kPa)	4950,00	4600,00
	Massa Molecular	7,42	8,27
	Densidade (kg/m3)	9,62	9,23

6 - Corrente de entrada de metanol rico na torre de separação (T-105) – Corrente: *Produto*. Corrente de saída da T-105 – Corrente: *MeOH para DMC*. As outras duas correntes são apenas purga e corrente de água residual.

PLANTA DE MeOH - SEPARAÇÃO		T-105 (CASO 2)			
		ALIM	VENT	TOPO	FUNDO
Composição (Fração Molar)	CO	0,0000	0,0023	0,0000	0,0000
	CO2	0,0027	0,1408	0,0004	0,0000
	H2	0,0021	0,1149	0,0001	0,0000
	Me OH	0,4968	0,7384	**0,9901**	0,0001
	H2O	0,4982	0,0034	0,0093	0,9999
Condições	**Vazão (kgmol/h)**	1535,00	27,72	749,70	757,90
	Vazão (kg/h)	38420,00	837,80	23920,00	13660,00
	T (oC)	10,20	101,10	101,10	152,59
	Pressão (kPa)	500,00	500,00	500,00	510,00
	Massa Molecular	25,20	30,22	31,91	18,02
	Densidade (kg/m3)	573,60	5,10	700,80	901,20

7 - Corrente metanol que gera receita e não é consumida para formação de carbonatos e etilenoglicol – Corrente: *MEOH*.

Metanol para a venda		MeOH
Composição (Fração Molar)	MeOH	0,9970
	H2O	0,0028
	CO2	0,0002
Condições	**Vazão (kmol/h)**	281,5
	Vazão (kg/h)	9010
	T (oC)	55,61
	Pressão (kPa)	100
	Massa Molecular	32
	Densidade (kg/m3)	753,4

8 – A corrente de entrada no Reator de DMC (PFR-100) – Corrente: *Carga Completa*. Corrente de saída deste mesmo reator – Corrente: *Carbonatos*.

PLANTA DE DMC - REAÇÃO		PFR-100 (CASO 2)	
		ALIM	PROD
Composição (Fração Molar)	CO2	0,1072	0,0038
	MeOH	0,7640	0,7560
	OE	0,1262	0,0269
	CE	0,0000	**0,0416**
	DMC	0,0000	**0,0842**
	EG	0,0000	**0,0842**
	CO	0,0000	0,0000
	N2	0,0001	0,0002
	H2O	0,0022	0,0027
Condições	**Vazão (kgmol/h)**	3129,00	2586,00
	Vazão (kg/h)	108900,00	108900,00
	T (oC)	87	85
	Pressão (kPa)	15000,00	15000,00
	Massa Molecular	34,81	42,12
	Densidade (kg/m3)	763,20	771,20

9 – A corrente de entrada na torre de separação (T-102) – Corrente: *Carbonatos LP*. As correntes de saída dessa torre são duas – Correntes: *MEOH+OE* e *MIX-EG-DMC*. A outra corrente é o *vent* de CO_2. Nessa torre é feita a separação do metanol e do óxido de etileno, que voltam para recircular, e os produtos que irão para a próxima torre (T-103).

PLANTA DE DMC - SEPARAÇÃO		T-102 (CASO 2)			
		ALIM	VENT	TOPO	FUNDO
Composição (Fração Molar)	CO2	0,0039	0,5610	0,0020	0,0000
	MeOH	0,7558	0,2741	**0,9639**	0,0293
	OE	0,0267	0,0761	0,0340	0,0000
	CE	0,0418	0,0000	0,0000	0,1900
	DMC	0,0844	0,0000	0,0000	0,3845
	EG	0,0844	0,0000	0,0000	0,3845
	CO	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000
	N2	0,0003	0,0656	0,0000	0,0000
	H2O	0,0027	0,0000	0,0001	0,0117
	MEA	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	O2	0,0000	0,0206	0,0000	0,0000
	H2	0,0000	0,0025	0,0000	0,0000
Condições	**Vazão (kmol/h)**	2577,00	10,78	2001,00	565,90
	Vazão (kg/h)	108600,00	424,00	64960,00	43230,00
	T (oC)	83,43	73,28	73,28	190,10
	Pressão (kPa)	300,00	500,00	500,00	510,00
	Massa Molecular	42,14	39,33	32,47	76,39
	Densidade (kg/m3)	295,70	6,83	736,80	670,70

9 – A corrente de entrada na torre de separação (T-103) – Corrente: *eg+dmc+ce*. As Correntes de saída dessa mesma torre são duas – Correntes: *DMC* e *EG+EC*. Nela é feita a separação do dimetil carbonato e dos dois outros produtos (EG e EC), que irão para a próxima torre (T-104).

PLANTA DE DMC - SEPARAÇÃO			T-103 (CASO 2)	
		ALIM	TOPO	FUNDO
Composição (Fração Molar)	CO2	0,0000	0,0000	0,0000
	MeOH	0,0293	0,0685	0,0000
	OE	0,0000	0,0000	0,0000
	CE	0,1900	0,0000	0,3318
	DMC	0,3845	**0,9000**	0,0000
	EG	0,3845	0,0040	0,6682
	CO	0,0000	0,0000	0,0000
	N2	0,0000	0,0000	0,0000
	H2O	0,0117	0,0274	0,0000
	MEA	0,0000	0,0000	0,0000
	O2	0,0000	0,0000	0,0000

	H2	0,0000	0,0000	0,0000
Condições	**Vazão (kmol/h)**	565,90	242,00	324,50
	Vazão (kg/h)	43230,00	20330,00	22940,00
	T (oC)	144,90	90,80	211,90
	Pressão (kPa)	105,00	110,00	120,00
	Massa Molecular	76,39	84,01	70,69
	Densidade (kg/m3)	7,80	661,20	779,50

10 – A corrente de entrada na torre de separação (T-104) – Corrente: *EG+CE*. As correntes de saída desta mesma torre são duas – Correntes: *EG e CE*. Nela é feita a separação dos dois produtos etilenoglicol e carbonato de etileno, que irão gerar receita neste projeto.

PLANTA DE DMC - SEPARAÇÃO			**T-104 (CASO 2)**	
		ALIM	**TOPO**	**FUNDO**
Composição (Fração Molar)	CO2	0,0000	0,0000	0,0000
	MeOH	0,0000	0,0000	0,0000
	OE	0,0000	0,0000	0,0000
	CE	0,3318	0,0000	**0,9960**
	DMC	0,0000	0,0030	0,0000
	EG	0,6682	**1,0000**	0,0040
	CO	0,0000	0,0000	0,0000
	N2	0,0000	0,0000	0,0000
	H2O	0,0000	0,0000	0,0000
	MEA	0,0000	0,0000	0,0000
	O2	0,0000	0,0000	0,0000
	H2	0,0000	0,0000	0,0000
Condições	**Vazão (kmol/h)**	324,50	216,40	108,10
	Vazão (kg/h)	22940,00	13430,00	9508,00
	T (oC)	211,90	196,90	255,00
	Pressão (kPa)	120,00	100,00	120,00
	Massa Molecular	70,69	62,07	87,96
	Densidade (kg/m3)	779,50	3,17	640,00