



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA E
TERRITÓRIO (ILATIT)**

ENGENHARIA DE ENERGIA

**ESTUDO TÉCNICO DO PROCESSO CHEMICAL LOOPING COMBUSTION (CLC)
EM CENTRAIS TERMOÉLETRICAS**

CARLOS JOSE RAMOS SOUZA JUNIOR

Foz do Iguaçu
2022

**ESTUDO TÉCNICO DO PROCESSO CHEMICAL LOOPING COMBUSTION (CLC) EM
CENTRAIS TERMOÉLETRICAS**

CARLOS JOSE RAMOS SOUZA JUNIOR

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Monteiro Eliott
Coorientador: Prof. Dr. Cesar Adolfo Rodrigues Sotomonte

Foz do Iguaçu
2022

CARLOS JOSE RAMOS SOUZA JUNIOR

**ESTUDO TÉCNICO DO USO DO CHEMICAL LOOPING COMBUSTION (CLC) EM
CENTRAIS TERMOÉLETRICAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Energia.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Monteiro Elliott
UNILA

Prof. DR. Ricardo Hartmann
UNILA

Prof. Ph.D. Walfrido Alonso Pippo
UNILA

Foz do Iguaçu, _____ de _____ de _____.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): _____

Curso: _____

Tipo de Documento	
(.....) graduação	(.....) artigo
(.....) especialização	(.....) trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....) _____

Título do trabalho acadêmico: _____

Nome do orientador(a): _____

Data da Defesa: ____/____/____

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons Licença 3.0 Unported*.

Foz do Iguaçu, ____ de _____ de _____.

Assinatura do Responsável

Dedico este trabalho a todos que me apoiaram nesses anos de luta e que venham anos glória.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus e aos meus pais, que mesmo na distância me ajudaram me deram incentivos para realização do meu sonho que se tornou deles também. Agradeço aos meus professores orientadores não só pela constante orientação e paciência neste trabalho, mas sobretudo pela sua amizade, onde me ajudaram a superar minha constante ansiedade e insônia.

Agradeço aos meus amigos e amigas, mais do que amigos, irmãos que me acompanharam nessa caminhada até aqui, posso citar alguns nomes em especial, tais como, Felipe, José Carlos Navas, Pedro, Felipe Ortolan, Delman, Maicon e entre outros que atulhariam mais de duas páginas, criamos uma família na UNILA. Fico grato pela convivência e pelas inúmeras experiências, as viagens a Ramilândia entres outras inesquecíveis e pela infinidade de histórias que teremos para contar pelo resto de nossas vidas.

Obrigado UNILA pela oportunidade de fazer o curso de Engenharia de Energia de Energia e ter a oportunidade de conhecer pessoas de toda a América-latina. Por último quero agradecer a todos meus familiares e amigos do escritório que fizeram parte dessa testemunharam todo o empenho para confecção deste trabalho.

*Os nossos pais amam-nos porque somos
seus filhos, é um fato inalterável. Nos momentos
de sucesso, isso pode parecer irrelevante,
mas nas ocasiões de fracasso,
oferecem um consolo e uma segurança
que não se encontram em qualquer outro lugar.*
Bertrand Russell

RESUMO

O presente trabalho consiste em um estudo de viabilidade através de simulação computacional desenvolvido com o software AspenPlus® de uma planta para geração de potência com processo de Chemical Looping Combustion (CLC), baseado na literatura, em pesquisas do mesmo escopo e plantas reais experimentais de pequena escala para comparação de resultados. Inicialmente foi realizada uma revisão bibliográfica para o levantamento de outros processos de captura de CO_2 e seus gargalos, posteriormente a justificativa da escolha do combustível e simulação do processo visando a obtenção de temperaturas de trabalho adequadas e uma eficiência energética semelhante a literatura. A usina foi proposta usando uma corrente de 1000 $kmol/hr$ de metano, onde a proporção foi de 1 mol de metano para 27.45 mol de ar. Os resultados mostram a eficiência energética, desconsiderando perdas térmicas, de 49,42% e a eficiência de captura de carbono de 99%. As eficiências termodinâmicas aumentam com o aumento das taxas de pressão de ar e das temperaturas de entrada da turbina.

Palavras-chave: Chemical Looping Combustion; eficiência; temperatura; AspenPlus®; combustível.

RESUMEN

El presente trabajo consiste en un estudio de factibilidad mediante una simulación computacional desarrollada con el software AspenPlus® de una planta para generación de potencia con el proceso de chemical looping combustion (CLC), basado en la literatura, en investigaciones del mismo alcance y plantas experimentales reales de pequeño tamaño para comparar resultados. Inicialmente se realizó una revisión bibliográfica para levantamiento de otros procesos de captura de CO_2 y dificultades, posteriormente la justificación de la elección del combustible y la simulación del proceso buscando obtener temperaturas de trabajo adecuadas y eficiencia energética similar a la literatura. La planta se propuso utilizando una corriente de 1000 kmol/h de metano, donde la relación era de 1 mol de metano para $27,45 \text{ mol}$ de aire. Los resultados muestran una eficiencia energética del $49,42\%$ y una eficiencia de captura de carbono del 99% . Las eficiencias termodinámicas aumentan con el aumento de las tasas de presión de aire y las temperaturas de entrada de la turbina.

Palabras clave: Chemical Looping Combustion; eficiencias; temperatura; AspenPlus®; combustible.

ABSTRACT

The present work consists of a feasibility study through computer simulation developed with AspenPlus® software of a plant for the generation of a Chemical Looping Combustion (CLC) process power, in fuel based on the literature, research of the same scope and on real experimental plants. Initially, a literature review was carried out to survey other CO_2 capture processes and their bottlenecks, later the justification for the choice of fuel and simulation of the process aimed at obtaining adequate working temperatures and energy efficiency similar to the literature. The plant was proposed using a stream of 1000 kmol/hr of methane, where the ratio was 1 mol of methane to 27.45 mol of air. The results show energy efficiency disregarding thermal losses of 49.42% and carbon capture efficiency of 99% . Thermodynamic efficiencies increase with increasing day pressure ratios and turbine inlet temperatures.

Key words: Chemical Looping Combustion; efficiencies; temperature; AspenPlus®; fuel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)	12
Figura 2 – Diagrama de bloco ilustrando o processo de Pré-combustão	20
Figura 3 – Diagrama do processo da Pós-combustão.....	21
Figura 4 – Diagrama do processo de oxí-combustão	22
Figura 5 – Esquema do processo CLC.....	24
Figura 6 – Componentes Usados na simulação do processo CLC	30
Figura 7 – Esboço do processo CLC.....	32
Figura 8 – Flowsheet processo CLC	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição do gás natural.....	31
Tabela 2 – Parâmetros importantes para o estudo	36
Tabela 3 – Potência dos equipamentos	37
Tabela 4 – Parâmetros de entrada.....	37
Tabela 5 – Fluxos de entrada.....	38
Tabela 6 – Principais equipamentos e funções	39
Tabela 7 – Corrente de gás rico em CO_2	40
Tabela 8 – Composição em fração molar da corrente CO2RE	41
Tabela 9 – Composição em fração molar da corrente WATER	41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GEE	Gases Efeito Estufa
ONU	Organização das Nações Unidas
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
UNFCCC	Convenção Quadro das Nações Unidas Sobre Mudança do Clima
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
PDE	Plano de Desenvolvimento Energético
GNL	Gás Natural Liquefeito
CLC	Chemical Looping Combustion
POA	Ponto de Orvalho de Água
POH	Ponto de Orvalho do Hidrocarboneto
ANP	Agência Nacional do Petróleo
CFC	Clorofluorcarboneto
IGCC	Integrated Gas Combine Cycle
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
CFB	Circulating Fluidized Bed
UNIFAC	Functional-group Activity Coefficients
SRK	Soave-Redlich-Kwong
RR	Reator de redução
RO	Reator de Redução
CY	Ciclone
GT1	Turbina 1
GT2	Turbina 2
B1	Nome genérico dado ao trocador de calor
B2	Nome genérico dado ao condensador
B4	Nome genérico dado ao trocador de calor
ME	Metal Reduzido
MEO	Metal Oxidado
$\eta_{processo}$	Eficiência energética do processo
PCI_{metano}	Poder Calorífico Inferior do Metano
$\dot{m}_{combustível}$	Fluxo de massa do combustível
$W_{líquida}$	Potência Líquida

$\Sigma W_{compressor}$	Somatório das potências necessárias para compressores
$\Sigma W_{turbina}$	Somatório das potências geradas nas turbinas
$\eta_{processo}$	Eficiência energética do processo
η_{CC}	Eficiência Captura de carbono

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.2. MOTIVAÇÃO DO TRABALHO	14
1.3. OBJETIVOS.....	14
2. ESCOLHA DO COMBUSTÍVEL	16
3. TECNOLOGIAS PARA CAPTURA DE POLUENTES EMITIDOS NA COMBUSTÃO	18
3.1 PRÉ-COMBUSTÃO COM AR ATMOSFÉRICO	18
3.2. PÓS-COMBUSTÃO COM AR ATMOSFÉRICO	19
3.3. OXI-COMBUSTÃO	20
4. CHEMICAL LOOPING COMBUSTION (CLC)	22
4.1. TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO	24
5. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO	26
5.1. ASPEN PLUS®.....	26
6. METODOLOGIA.....	29
6.1 COMPONENTES E MÉTODOS DE RESOLUÇÃO	29
6.2. SIMULAÇÃO.....	32
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
7.1 DESCRIÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPONENTES E FLUXOS DA PLANTA.....	36
7.2. EFICIÊNCIAS DO PROCESSO ($\eta_{processo}$) E DE CAPTURA DE CARBONO (η_{CC})	41
8 CONCLUSÕES	43
8.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	43
REFERÊNCIAS	44

1. INTRODUÇÃO

Em conjunto com os problemas sociais e econômicos vividos pela humanidade atualmente, as emissões gases de efeito estufa (GEE), em que CO_2 é um dos principais precursores de diversos problemas irreversíveis, tais como as mudanças climáticas e danos à saúde dos seres humanos. Tendo em vista estes problemas, nasce o interesse de proteger o planeta através de ações como: incentivar a redução de emissão de poluentes, oferecer educação de qualidade, promover sociedades pacíficas e inclusivas até 2030, os 193 Estados membros da Organização das Nações Unidas (ONU), incluindo o Brasil, comprometeram-se a adotar e trabalhar para cumprir os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Na figura 1 estão dispostos os 17 ODS propostos pela ONU (UNICEF, 2020).

Figura 1 – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS).



Fonte: (ONU, 2020).

É salientado nas ODS 7 e 13 a adoção de ações para combate as mudanças climáticas e seus impactos, para implementação dessas ODS os países desenvolvidos que fazem parte da Convenção-Quadro das Nações Unidas Sobre Mudança do Clima (UNFCCC) assumiram o compromisso de mobilizar em conjunto US\$ 100 bilhões por ano a partir do ano de 2020, de todas as fontes, para atender às necessidades no contexto de mitigação dos gases de efeito estufa (GEE), como por exemplo o CO_2 , emitido em processo de combustão. A operacionalização plena do Fundo Verde para o clima por meio de sua capitalização e arrecadação monetária, deve-se entrar em prática o mais breve possível (ONU, 2020). Embora as emissões dos GEE terem sofrido uma leve queda devida as proibições de viagens e desacelerações econômicas resultantes da pandemia do COVID-19, essa melhora é apenas temporária, pois quando a economia global se recuperar totalmente as emissões provavelmente irão retornar em níveis mais altos (ONU, 2020). A produção de energia é uma das grandes responsáveis pelas emissões de CO_2 através da

queima de combustíveis, portanto, é urgente pesquisas para que mitigar danos causados ao meio ambiente na produção desta. Uma vez que a curto prazo é impossível eliminar o uso da combustão de combustíveis para produção de energia, a captura e armazenamento de CO_2 é uma alternativa para reduzir o problema principalmente em usinas termelétricas e em outros setores da indústria. Com base nas necessidades atuais da sociedade em produzir energia com processo livres dos GEE e sabendo da inviabilidade de trocar totalmente a matriz energética atual por processo alternativos, a rota de produção de energia por combustão e captura de CO_2 torna-se uma importantíssima linha de estudo no futuro próximo.

De acordo com Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) o Brasil teve em 2021 um acréscimo total de potência no período de 2.449,69 MW (32,39%) em geração termoeétrica e a expectativa é que esse número cresça, pois, as usinas termelétricas tem um grande diferencial, sendo que o principal é a geração flexível, pois podem ser iniciadas ou interrompidas de acordo a necessidade de geração e disponibilidade de combustível (ANEEL, 2022).

Segundo o plano de desenvolvimento energético (PDE) o uso do gás natural no período de 2021 a 2031 para a queima em termelétrica terá um crescimento expressivo de taxas médias de 6% ao ano (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2022). O gás natural tem-se apresentado como principal combustível fóssil para expansão de geração nos últimos PDE. Além do GNL importado, combustível mais comumente utilizado em novas usinas sem geração compulsória (ou flexíveis), o desenvolvimento das reservas do pré-sal e as novas descobertas de bacias no pós-sal, como em Sergipe, vêm ampliando significativamente a oferta de gás natural nacional (MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2022). Esse recurso, com ofertas abundantes, poderá contribuir significativamente para a segurança operativa da matriz elétrica brasileira no horizonte decenal, cuja profundidade de contribuição irá depender do preço final do gás natural entregue na usina termelétrica.

Visando a tendência de crescimento do uso do GN em termelétricas, este trabalho busca identificar a viabilidade técnica da utilização do processo Chemical looping combustion (CLC) em termelétricas através da simulação em software Aspenplus®, com o objetivo de aumentar eficiência da combustão, além de oferecer uma opção menos danosa ao meio ambiente, uma vez que processo visa a utilização do oxigênio com no mínimo 95% de pureza afim de evitar a produção de NO_x e outros subprodutos, dado que o CLC evita

o contato direto entre o combustível e o ar. A tecnologia de combustão de em loop químico tem sido indicada entre as melhores opções para reduzir o custo econômico da captura de CO_2 utilizando gás combustível (ADÁNEZ et al., 2006). O sistema CLC é composto por dois reatores interligados, que são denominados reator de ar e reator de combustível. No reator de combustível o gás combustível é reagido formando CO_2 e H_2O por um óxido metálico (transportador de oxigênio) que por sua vez é reduzido. O óxido reduzido é transportado para o reator de ar onde é oxidado pelo ar, o material regenerado está pronto para iniciar um novo ciclo (ADÁNEZ et al., 2006). A quantidade total de calor liberada pelos dois reatores no processo CLC é a mesma que uma combustão convencional. O gás de saída do reator de combustível contém apenas CO_2 e H_2O . Após a condensação da água, CO_2 quase puro pode ser obtido com pouca perda de energia para a separação dos componentes (ADÁNEZ et al., 2006).

1.2. MOTIVAÇÃO DO TRABALHO

Afim de contribuir na redução de emissão de poluentes e na geração de energia com mínimo de efeitos nocivos ao meio ambiente e aos seres humanos, fazendo o uso do gás natural que terá muito em breve um grande aumento em sua utilização de acordo o plano decenal de expansão energética.

O processo CLC vem como uma alternativa tecnológica para implementação nas novas unidades como forma de atenuar a produção de NO_x e capturar o CO_2 produzido através da combustão para produção de energia.

Com o objetivo de viabilizar tecnicamente e otimizar este processo antes da aplicação em plantas reais, torna-se importante fazer o uso de ferramentas computacionais de simulação que existem na atualidade, permitindo prever e avaliar as diferentes etapas do processo sem que seja necessária de antemão a realização de experimentos em pequenas escalas antes que seja provada sua viabilidade por meio de simulação computacional, o que se traduz muitas vezes na resolução de problemas que causariam o fracasso do projeto, redução de custos e aumento de eficiência do processo através da otimização de equipamentos e do processo.

1.3. OBJETIVOS

O objetivo geral é realizar uma simulação computacional no software ASPENPLUS® do processo de Chemical Looping Combustion (CLC) e verificar sua viabilidade técnica na

geração de energia e recuperação de CO_2 .

Os objetivos específicos são:

- Estudo do CLC para obtenção dos parâmetros e dados entrada para serem utilizados na simulação.
- Utilização do software ASPENPLUS® para obtenção do valor numérico das principais variáveis do processo.
- Análise da viabilidade do processo em uma termelétrica com turbinas a gás (ciclo Brayton) e recuperação do CO_2 .

2. ESCOLHA DO COMBUSTÍVEL

Combustível é todo composto que em contato com um comburente auxiliado por uma fonte de ignição, sofre reações químicas liberando energia térmica. Essas reações exotérmicas ocorrem em altas velocidades e com grande conversão de energia química em energia térmica.

Para escolha do combustível tem-se a necessidade de análise de algumas propriedades que são comuns a todos os combustíveis e algumas propriedades inerentes ao gás natural. Dentre essas propriedades se destacam o poder calorífico, a composição química elementar e aproximada e algumas propriedades que são específicas aos combustíveis gasosos destacam-se, a densidade relativa ao ar, pontos de orvalho de água (POA) e hidrocarbonetos (POH), o índice de Wobbe, o número de metano e a velocidade de chama (LORA; NASCIMENTO, 2004). Além dessas características, a composição do gás também é monitorada para os teores de metano e etano, mínimo e máximo respectivamente. Entre os contaminantes, é fundamental que se controle os inertes, no caso nitrogênio (N_2) e gás carbônico (CO_2) assim como o comburente oxigênio (O_2). Há limites máximos para inertes ($N_2 + CO_2$), dióxido de carbono e oxigênio. No Brasil a qualidade do GN (gás natural) é estabelecida pela Resolução ANP nº 16/2008 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2020).

Empresas produtoras e distribuidoras de combustíveis devem fornecer as características dos seus produtos e garantir o desempenho correto na central termelétrica (normalmente esses parâmetros são determinados via contrato) e para isso é necessário primordialmente determinar a potencialidade do combustível e saber se a central está o utilizando dentro de sua plena capacidade.

Além de parâmetros intrínsecos ao combustível deve-se levar em consideração para escolha do combustível de uma dada termelétrica é a disponibilidade, esse fator tem forte influência do governo.

Obtidas tais informações, é de suma importância obter dados que darão suporte ao uso do gás natural com responsabilidade ambiental justificando pesquisas de captura de CO_2 em sua combustão. O GN tornou-se uma poderosa alternativa frente ao consumo de energia e as dificuldades sazonais enfrentadas por outros setores de geração de energia. Em sua combustão leva grande vantagem por possuir excelente estabilidade térmica, possui um elevado rendimento energético e tem baixa emissão de particulados.

Os hidrocarbonetos que compõem o gás natural permanecem em estado

gasoso nas condições atmosféricas normais, é essencialmente composto por metano (CH_4), com teores acima de 70%, seguido do etano (C_2H_6) e, em menores proporções, propano (C_3H_8), usualmente com teores abaixo de 2% (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2020). Sua classificação se dá em duas categorias: associado e não associado. O gás associado é aquele que, no reservatório geológico, se encontra dissolvido no petróleo ou sob a forma de uma capa de gás. Neste caso, normalmente privilegia-se a produção inicial do óleo, utilizando-se o gás para manter a pressão do reservatório. O gás não associado é aquele que está livre do óleo e da água no reservatório; sua concentração é predominante na camada rochosa, permitindo a produção basicamente de gás natural. O GN produzido no Brasil é predominantemente de origem associada ao petróleo e se destina a diversos mercados de consumo, sendo os principais, a geração de energia termelétrica e os segmentos industriais. Além disso, uma vez produzido, o gás natural se distribui entre diversos setores de consumo, com fins energéticos e não-energéticos: utilizado como matéria-prima nas indústrias petroquímica (plásticos, tintas, fibras sintéticas e borracha) e de fertilizantes (ureia, amônia e seus derivados), veicular, comércio, serviços, domicílios etc., nos mais variados usos (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2020).

O GN vem como uma recente alternativa para combustível em termelétricas, pois, tem sua distribuição por tubulações garantindo seu fornecimento constante, o que reduz o uso de áreas que implicariam em alagamentos ou desmatamento (o que acontece em hidrelétricas e produção de carvão vegetal) que podem ser utilizadas de inúmeras formas, acabando com a dependência de transporte via terrestre, onde pode ser influenciada por adversidades externas, como pode ser mencionada a greve dos caminhoneiros em maio de 2018 que afetou a cadeia de distribuição de insumos em âmbito nacional.

Tendo em mãos as justificativas para a escolha do GN para este trabalho, evidenciando-se suas vantagens socioeconômicas frente aos seus concorrentes e ressaltando que uso do biogás para produção de eletricidade, tem grandes vantagens na produção distribuída e próxima da fonte.

3. TECNOLOGIAS PARA CAPTURA DE POLUENTES EMITIDOS NA COMBUSTÃO

As termelétricas convencionais utilizam a combustão de combustíveis para conversão de energia química em energia térmica que é posteriormente convertida em energia mecânica na turbina que por sua vez é transformada em energia elétrica por um gerador elétrico, tal combustão libera gases prejudiciais ao meio ambiente, por exemplo, NO_x (óxidos de azoto), CO_2 (dióxido de carbono), SO_x (óxidos de enxofre), CFC (clorofluorcarbonetos) e ou outros gases residuais bem como particulados de cinzas em suspensão, esses gases são conhecidos como GEE (gases de efeito estufa). Dentre esses gases citados, CO_2 é o que mais contribui para a degradação do meio ambiente devido a dois fatores: i) CO_2 representa a maior parte de todas as emissões globais de GEE (cerca de 75%) e ii) CO_2 tem um tempo de residência muito elevado na atmosfera (NANDY et al., 2016).

Para se obter energia a partir do processo de combustão, com a captura de CO_2 no processo, existem três vias tecnológicas que são amplamente estudadas com o foco de aplicação em indústrias e termelétricas. Elas são pré-combustão, pós-combustão e oxi-combustão (SANTOS; GOMES; DERENZO, 2016).

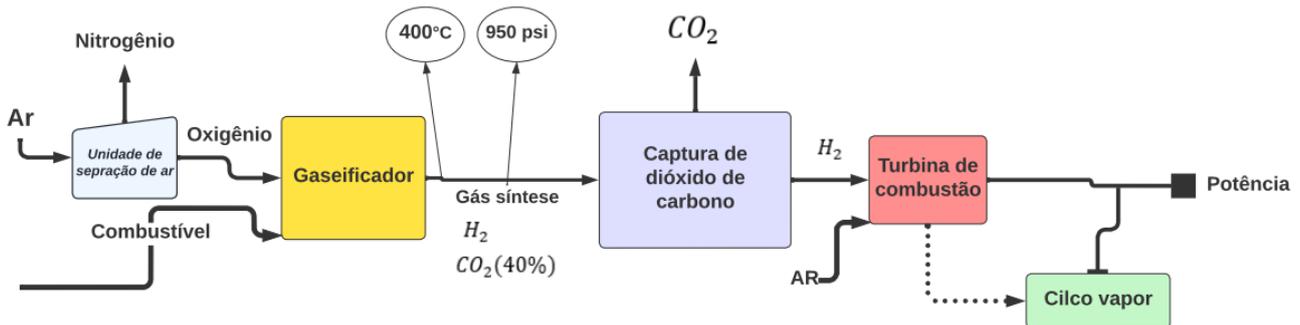
3.1 PRÉ-COMBUSTÃO COM AR ATMOSFÉRICO

A pré-combustão consiste em um pré tratamento do combustível, sendo ele transformado em um gás síntese antes que ocorra a combustão possibilitando a captura do CO_2 . O gás síntese é constituído principalmente de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2). O CO presente no gás síntese é convertido em CO_2 , após adicionado vapor, é enviado para um conversor de deslocamento onde ocorre a reação de deslocamento ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) para criar então uma corrente de gás composta por CO_2 e H_2 da qual o CO_2 é separado (FIGUEROA et al., 2008). O H_2 é então usado como fonte de combustível para produção de energia. As correntes do gás síntese desse processo tem média 15-40% de CO_2 a pressões elevadas (200-950 psi) (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013). Todo tipo de combustível pode ser gaseificado (carvão, gás natural, petróleo bruto, biomassa, etc.) com quantidades estequiométricas adequadas, oxigênio e elevadas pressões são necessárias, para obtenção da mistura de CO e H_2 .

Apesar do processo de pré-combustão ser mais complexo e caro que a separação no processo pós-combustão, o processo pode ser mais vantajoso por causa das elevadas concentrações de CO_2 após o processo de separação ainda em forma de gás

síntese, o que reduz consideravelmente os custos com a separação e captura (FRIDERICHS PEREIRA, 2011). A forma de captura do dióxido de carbono mais comum para processo é a absorção física com solventes do tipo Rectisol, Selexol entre outros, há também recentes estudos sobre a possibilidade de captura por membranas (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013). Na figura 2 é apresentado um diagrama do processo de pré-combustão para captura de CO_2 .

Figura 2 – Diagrama de bloco ilustrando o processo de Pré-combustão.



Fonte: o autor.

As duas principais vantagens desse processo em relação a outros processos de captura de carbono são: i) a tecnologia já foi comprovada em vários testes em escala industrial e ii) Pelo fato de o CO_2 ser gerado sob grandes pressões, menos compressão é necessária para seu armazenamento e transporte (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

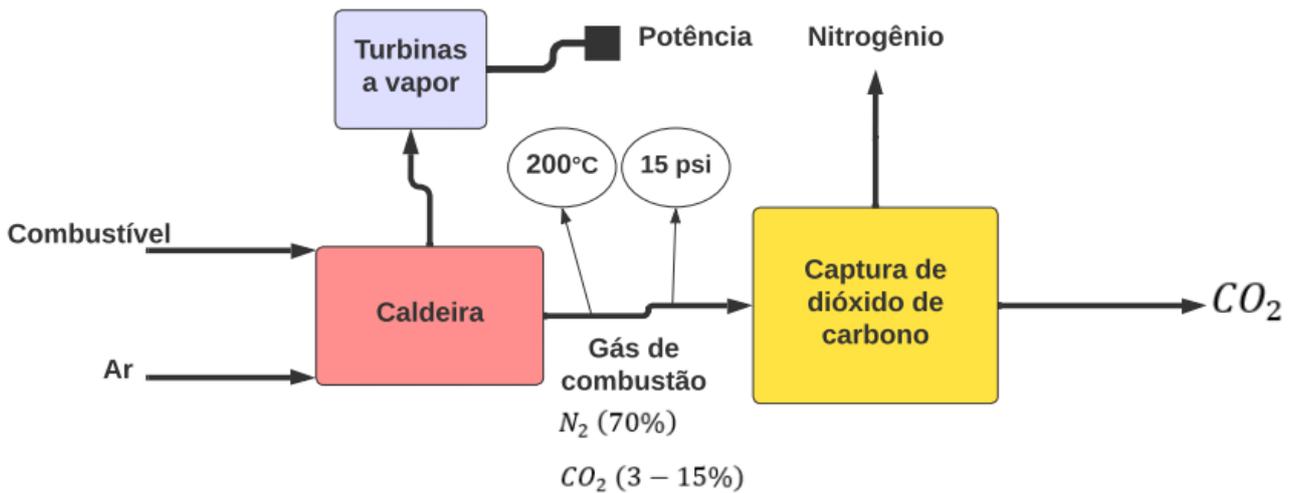
Algumas desvantagens gerais do processo incluem, motivo pelo qual esse processo não será utilizado nesse trabalho: i) o gás síntese deve ser seco antes da captura do CO_2 elevando os custos do processo, ii) para matérias primas não gasosas, o fluxo de gás síntese deve ser limpo devido as impurezas presentes no material, necessitando de novas instalações ou adaptações (caso de plantas já existentes) e iii) o sistema usado para o processo IGCC (Integrated Gas Combine Cycle), é muito caro e requer altos investimentos além do “Retrofit” de plantas ter grandes dificuldades tecnológicas e altos custos (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

3.2. PÓS-COMBUSTÃO COM AR ATMOSFÉRICO

O princípio básico do processo de pós-combustão é a captura do dióxido de CO_2 após a combustão do combustível com ar. A combustão que ocorre a pressão atmosférica onde gera um gás que normalmente tem uma concentração de CO_2 inferior a 15%, uma vez que o ar tem outros componentes além do oxigênio, o gás produto terá consequentemente a presença de NO_x , SO_x e outras impurezas. O processo é de fácil

aplicação em operações industriais (por exemplo, indústria de cimento e siderurgia) devido a concentrações semelhantes de CO_2 e pressões parciais na corrente de gás. Por essa tecnologia ser madura poder ser facilmente, sem grandes custos ser implantada em termelétricas já existentes (FIGUEROA et al., 2008). A figura 3 apresenta um diagrama de blocos do processo de pós-combustão.

Figura 3 – Diagrama do processo da Pós-combustão.

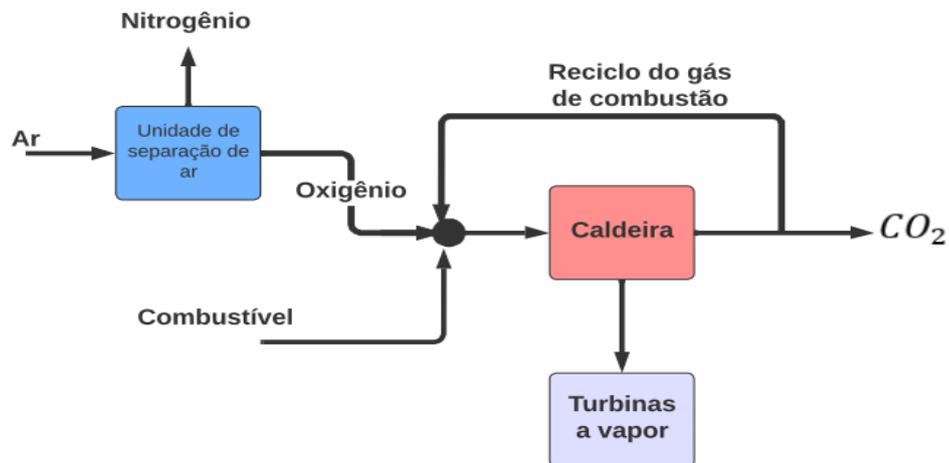


Fonte: o autor.

Apesar de ser um processo bem conhecido no mercado, devemos levar em consideração os altos custos (dependendo da quantidade impurezas) de separação e do CO_2 , uma vez que ele está diluído em uma mistura com inúmeras outras moléculas (devido o comburente ser ar atmosférico), existem perdas energéticas no processo de separação e compressão. Deve-se analisar qual a finalidade do CO_2 capturado, pois, para algumas finalidades é exigida alta pureza do gás (indústria de alimentos e bebidas), já para o armazenamento geológico não há grandes exigências com respeito a pureza (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

3.3. OXI-COMBUSTÃO

Na oxi-combustão, combustível é queimado em uma atmosfera de oxigênio com alto grau de pureza (aproximadamente 95%), o produto dessa combustão é um gás contendo em sua grande parte CO_2 e H_2O além de vestígios de outras impurezas, conforme a figura 4. O CO_2 é então capturado e armazenado (SPIGARELLI; KAWATRA, 2013).

Figura 4 – Diagrama do processo de oxi-combustão.

Fonte: o autor.

Essa rota tecnológica permite a obtenção de uma corrente de alta concentração de CO_2 e também pode ser implementada em termelétricas já existentes, em contrapartida é necessária uma planta criogênica com grande capacidade, acarretando em altos custos de manutenção da planta e geração do O_2 (SANTOS; GOMES; DERENZO, 2016).

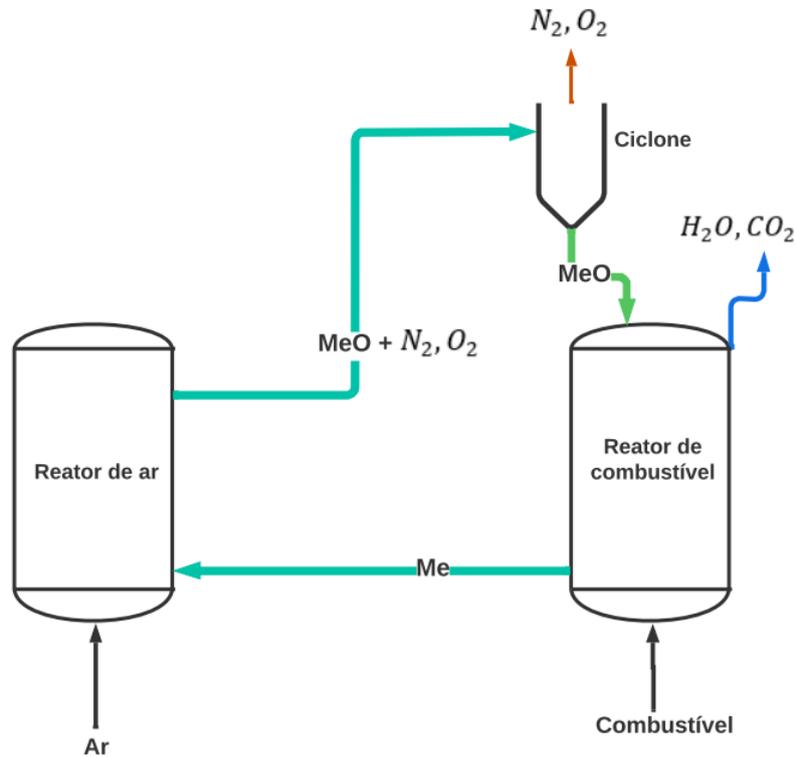
4. CHEMICAL LOOPING COMBUSTION (CLC)

Apesar das outras rotas citadas anteriormente serem mais antigas e algumas até testadas e aprovadas em escala industrial, cada umas delas possuem grandes desafios a serem superados, frente a esses gargalos, o processo Chemical looping combustion (CLC) tem uma visão nova e aprimorada para o processo de captura de CO_2 . Além de ser considerado de acordo com o painel intergovernamental de mudanças climáticas IPCC (sigla em inglês - *Intergovernmental Panel on Climate Change*) como uma das tecnologias mais baratas para captura de CO_2 (ADANEZ et al., 2012).

Os princípios do processo CLC foram patenteados em 1954 por Warren K. Lewis e Edwin R. Gilliland, onde inicialmente foi proposto para produção de CO_2 puro (LEWIS; GILLILAND, 1954) esse é um conceito semelhante ao processo conhecido atualmente, também nessa patente foi introduzido o conceito de “carregadores” ou “transportadores” de oxigênio. Mais tarde, Richter e Knoche, no início dos anos 80 propuseram o princípio do CLC para aumentar a eficiência térmica em turbinas termoelétricas a combustível fóssil (ADANEZ et al., 2012). Na mesma década, Ishida et al. (ISHIDA; ZHENG; AKEHATA, 1987) foram os primeiros a introduzir o nome de Chemical-Looping Combustion em seu estudo termodinâmico para reduzir a perda de exergia causada pela conversão de energia de combustível em energia térmica em usinas convencionais a gás natural. Alguns anos depois, Ishida e Jin (ISHIDA; JIN, 1994a), (ISHIDA; JIN, 1994b) propuseram o CLC como um processo para captura de CO_2 usando transportadores de oxigênio à base de Fe e Ni (ADANEZ et al., 2012).

A combustão usando o processo CLC pode ser vista no esquema mostrado na figura 5. O esquema mostra dois reatores de leito fluidizado interligados, um reator de ar (reator de oxidação) o outro é o reator de combustível (reator de redução) entres esses dois reatores circulam o metal responsável por levar o oxigênio de um reator para o outro. O processo ocorre quando o metal empobrecido de oxigênio entra em contato com o ar e sofre a oxidação, logo, é enviado ao reator de combustão onde libera o oxigênio para queimar o combustível e assim o processo é repetido por um grande número de ciclos dependendo da qualidade do transportador de oxigênio. Essas reações geralmente ocorrem de $800 - 1200^\circ C$, o que dificulta ainda mais a produção de NO_x que por sua vez tem um alto grau de dependência da temperatura para que sua produção aconteça.

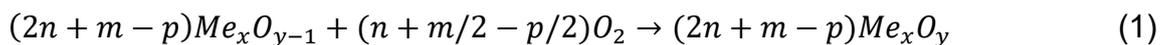
Figura 5 – Esquema do processo CLC.



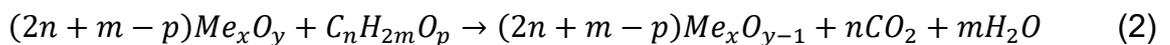
Fonte: o autor.

Como observado o N_2 e O_2 não reagidos são expelidos na saída do ciclone (como gás inerte) antes da mistura entrar em contato com combustível evitando a formação de NO_x . Como todos outros componentes do ar foram expelidos anteriormente, apenas metal enriquecido com O_2 entra em contato com combustível, logo, os gases na saída do reator de redução são apenas CO_2 e vapor de água. A água é condensada com o uso de condensadores e uma corrente praticamente pura de CO_2 é obtida com poucas perdas energéticas no processo, é nesta etapa que se encontra o principal ganho energético do processo.

As reações que ocorrem na primeira etapa quando o metal Me_xO_{y-1} é oxidado e se transforma em Me_xO_y , segue a reação 1:



A reação em que Me_xO_y é reduzido ao metal Me_xO_{y-1} na segunda etapa segue a seguinte forma da reação 2:



Após o metal ser reduzido, ele é posteriormente oxidado e o material regenerado está pronto para iniciar novamente o ciclo. Dependendo do óxido metálico utilizado, a reação de redução pode ser endotérmica ou exotérmica, enquanto a reação de

oxidação do metal é sempre exotérmica (SANTOS; GOMES; DERENZO, 2016). A entalpia de combustão líquida é a mesma nas duas etapas e iguais da combustão convencional (onde o combustível é queimado direto com o ar), logo, a quantidade total de calor liberada no processo CLC é igual que na combustão convencional de acordo com a lei de Hess, que afirma que a variação de entalpia durante o curso completo de uma reação química é a mesma se a reação é feita em etapas (ADANEZ et al., 2012). Atualmente a maioria das plantas pilotos do mundo utilizam configuração composta por dois leitos fluidizados circulantes interligados ou CFB (sigla em inglês – Circulating Fluidized Bed), essa configuração apresenta exímias propriedades de reação, tais como, a alta eficiência no contato de gases e sólidos, bem como, o fluxo de materiais sólidos entre os reatores de combustível e de ar visando o menor tempo de residência possível do metal nos reatores.

4.1. TRANSPORTADORES DE OXIGÊNIO

Os transportadores de oxigênio tem papel importante, tanto na velocidade do processo quanto na eficiência do ciclo, além de terem o papel de carregar o oxigênio de um reator para o outro e também carregam calor. As características do transportador escolhido influenciam diretamente na quantidade de matéria que reside em cada leito e na razão de recirculação de sólidos entre os reatores. As partículas que formam os transportadores são compostas basicamente por óxidos metálicos combinados com materiais inertes que tem função de aumentar a porosidade, área de troca, podem afetar cinética da reação e tem a responsabilidade de evitar aglomeração, logo, o valor efetivo da capacidade de transporte de oxigênio de um transportador depende da fração do composto ativo para carregar o oxigênio (ADANEZ et al., 2012).

O material selecionado como carregador de oxigênio deve, primeiramente, ter alta capacidade de carregar oxigênio. Quanto melhor essa capacidade, menor será a necessidade de inventário nos reatores e menor será a taxa de recirculação. Esta característica é determinada primariamente pelo grau de oxidação do metal e o material de suporte utilizado na preparação da partícula. Metais com diferentes estados de oxidação também podem afetar o desempenho do processo (SANTOS; GOMES; DERENZO, 2016).

O desempenho do transportador de oxigênio é um dos principais fatores que restringem todo o processo, portanto os carregadores de oxigênio adequados para o CLC devem atender alguns critérios (LIU; LIU; YANG, 2022):

- a) Capacidade suficiente de transporte de oxigênio e boa reatividade com combustíveis;

- b) Alta seletividade para produtos de gás direcionados;
- c) Resistência a contaminantes e degradação de carbono;
- d) Resistência mecânica contra atrito, fragmentação e aglomeração;
- e) Alta estabilidade redox sob ciclos repetidos;
- f) Baixo custo e acato ao meio ambiente.

Além da reatividade, outra característica importante de um transportador de oxigênio é o custo econômico, especialmente para materiais sintéticos. O custo de um transportador de oxigênio será a soma de vários fatores, incluindo o custo do óxido metálico, o inerte e o custo de fabricação. Quando métodos industriais são usados, os custos de fabricação do transportador de oxigênio são bastante baixos e o custo final é dado principalmente pelo preço das matérias-primas (ADANEZ et al., 2012).

Alguns transportadores são comuns na literatura em sua forma oxidada e reduzida comumente usados em simulações e plantas de teste: Fe_2O_3/Fe_3O_4 , CuO/Cu , Mn_2O_3/Mn_3O_4 e NiO/Ni (KAPPAGANTULA; INGRAM; VUTHALURU, 2022). Para o presente trabalho priorizou-se o custo e número de horas em plantas de teste real para escolha do transportador de oxigênio. O Fe_2O_3/Fe_3O_4 , por exemplo, apresenta baixo custo, mas com baixa escalabilidade de uso em testes reais. O NiO/Ni se apresentou como uma ótima alternativa devido as quase 2468h de testes além de apresentar um custo relativamente baixo quando comparado a outras opções de carregadores de oxigênio (NANDY et al., 2016).

5. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO

A simulação de processos é uma poderosa ferramenta que permite a elaboração de diversos cenários e situações, nas quais pode-se realizar análises e avaliações, prever resultados e desempenho para que se torne possível melhorias em processos sem grandes custos com testes de campo, isso tem chamado atenção do setor industrial, pois, com uso de simuladores que reproduzem processos reais podem se tornar mais competitivas, uma vez que visam atingir patamares mais elevados de produção e eficiência. No topo dos programas mais usados para tais aplicações sendo no setor acadêmico ou industrial são: Matlab®, ASPEN/HYSYS® PLUS®, UNISIM®, Scilab®, PROII®, EMSO®, gPROMS®, MathCad®, Maple® e CAPE-COCO®. O acesso rápido e eficiente a dados confiáveis e métodos adequados é uma de suas principais justificativas, esses instrumentos auxiliam engenheiros em tomadas de decisões importantes em um projeto de uma planta de refino de petróleo, por exemplo. A confiabilidade do processo reside nas informações introduzidas e na escolha correta dos métodos de cálculos e propriedades inerentes ao cálculo.

Com o desenvolvimento da computação gráfica e programação, os softwares de simulação já possuem uma interface mais simplificada de fácil utilização, de rápida aprendizagem, rotinas matemáticas testadas e consolidadas para uso acadêmico e comercial, não menos importante, são equipados com uma vasta biblioteca de pacotes termodinâmicos, elementos químicos, substâncias puras e misturas, além de diversos equipamentos para cálculos de otimização.

Contudo, as simulações possibilitam aos engenheiros uma previsão do processo real com testes preliminares através de modelos matemáticos estabelecidos que permitem previsão de custos, viabilidade do processo, otimizações de processo existentes e pesquisas por novos processos alternativos.

5.1. ASPEN PLUS®

Aspen Plus® é uma ferramenta de engenharia de processos que está em desenvolvimento ao longo dos anos. Seu objetivo principal é a simulação computacional de plantas químicas que operam em estado estacionário. O simulador contém uma coleção de modelos matemáticos para diferentes tipos de equipamentos para processos químicos, tais como, permutadores de calor, bombas, compressores, turbinas, colunas de destilação, absorvedores, decapantes e reatores químicos. Um modelo matemático é essencialmente

um conjunto de equações que descrevem as partes relevantes de um equipamento e seu funcionamento. Os usuários podem selecionar a partir de modelos padrão e introduzir informações chave para sua utilização, tais como, produtos químicos envolvidos, temperaturas, pressões, taxas de fluxo, dimensões e depois lograr o modelo para calcular peças desconhecidas do processo, por exemplo, taxas de conversão de reações, eficiências, desempenho critérios, condições de produção, gasto de energia, custos e etc (ADAMS II, 2018).

Embora alguns dos modelos possam ser suficientemente simples para utilizar "à mão" individualmente, o real poder do software é a capacidade de ligar centenas de modelos em um sistema de processo, construindo assim um modelo completo para um produto químico ou uma até mesmo uma planta inteira contendo potencialmente milhões de equações. Assim torna-se possível executar uma simulação utilizando um modelo pré-modelado, o que significa essencialmente resolver as equações a fim de encontrar as importantes incógnitas sobre o processo. Para que isso seja possível, AspenPlus® contém uma variedade de algoritmos testados ao longo do tempo que são úteis e muitas vezes muito eficazes na resolução do sistema de equações, rapidamente e com precisão. Os modelos em AspenPlus® são bastante genéricos. Isto significa que se pode trabalhar com diversos tipos de aplicações e com inúmeros produtos químicos (ADAMS II, 2018). Por exemplo, um modelo de trocador de calor pode ser utilizado para calcular a quantidade de calor necessária para aquecer um determinado produto químico de uma temperatura para outra que esse exemplo seja possível, os modelos necessitam informação sobre os produtos químicos envolvidos.

O modelo de trocador de calor, para o exemplo, precisa de saber não só o químico que está a ser aquecido, mas também outras informações, tais como o ponto de ebulição e calor de vaporização do produto químico se este passar por uma mudança de fase, se há uma mistura de químicos no interior do trocador de calor, depois é necessário conhecer esta informação para todos os produtos químicos individuais, bem como a forma como deve lidar com os efeitos da mistura. Encontrar esta informação na literatura pode ser bastante enfadonho, o tempo consumindo, e mesmo caro, especialmente para simulações com muitos produtos químicos. Felizmente, AspenPlus® contém uma base de dados maciça (conhecida como "Aspen Properties") contendo informação sobre propriedade física literalmente centenas de milhares de produtos químicos. Isto inclui correlações para a capacidade calorífica, condutividades térmicas, viscosidade, tensão superficial, moleculares pesos, densidades, e propriedades críticas. Contém parâmetros

para equações - modelos de estado que ligam temperatura, pressão, entalpia, entropia, volume molar e fugacidade, tais como Peng-Robinson, Soave Redlich-Kwong, Chao-Seader, PC-SAFT, Não Aleatório Dois-Líquidos (NRTL), UNIQUAC, e muitos outros. Tem mesmo a capacidade de utilizar certos métodos teóricos (tais como a UNIFAC) para prever parâmetros em que falta informação ou para produtos químicos que não se encontram todos parâmetros necessários em sua base de dados, apenas a partir da estrutura da própria molécula (ADAMS II, 2018).

No entanto, é muito importante reconhecer que estes são apenas modelos, e que podem ter diferentes graus de precisão em função da temperatura, pressão e mistura nas diversas condições em que são utilizadas. Felizmente, a base de dados também contém uma quantidade muito grande de medições experimentais de propriedades físicas, por isso pode determinar rapidamente o quão bem os modelos que se escolheu são suficientes para resolução do problema e com dados experimentais relevantes (ADAMS II, 2018).

De um modo geral, os modelos de propriedades físicas e dados incluídos no software é uma das suas características mais úteis. O AspenPlus® inclui agora uma ligação direta ao Aspen Capital Cost Estimator®, que pode ser utilizado para estimar os custos em capital de uma peça de equipamento com grande de precisão. Com base de dados realistas para plantas de construção e modelos de custos detalhados (por exemplo, incluindo literalmente um artigo de linha chamado porcas e parafusos, ou contando o número de camadas de tinta para o equipamento ou paredes do local), estas estimativas são atualizadas rotineiramente e fornecem uma estimativa rigorosa dos custos de capital da peça de equipamento, por exemplo (ADAMS II, 2018).

Em resumo o software é extremamente útil para a construção rápida de produtos químicos com rigorosos modelos para fins de simulação de processo, eficiência energética, análises de custos, prototipagem rápida ou solução de problemas de engenharia (ADAMS II, 2018).

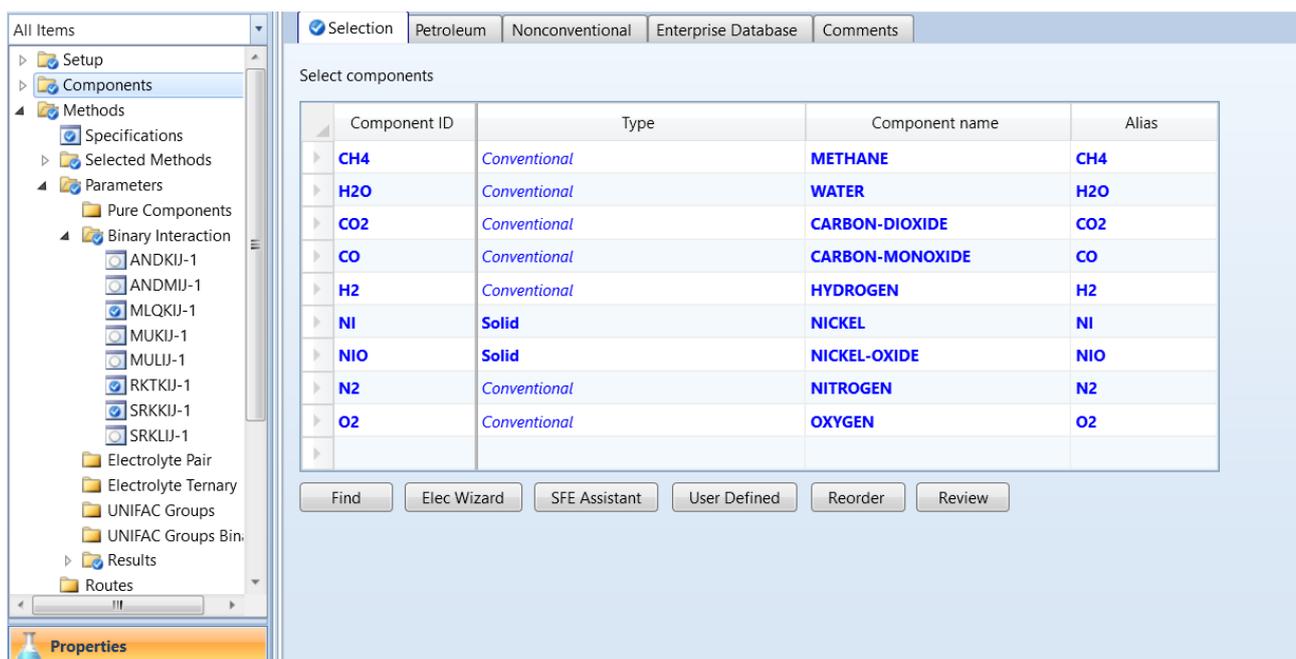
6. METODOLOGIA

Neste tópico é apresentado a metodologia usada para levar a cabo a modelagem computacional do processo de combustão chemical looping combustion (CLC) com o gás natural (GN) como combustível. Também se indica a forma como são inseridos os diversos componentes a serem utilizados no software AspenPlus®, onde se apresentam as reações e parâmetros encontrados na literatura que possibilitam a realização da presente simulação do processo de combustão cíclica. Logo é revelado o desenvolvimento da sequência caracterizando os componentes usados no programa.

6.1 COMPONENTES E MÉTODOS DE RESOLUÇÃO

Na literatura há inúmeros estudos sobre os componentes envolvidos no processo CLC. ISHIDA; JIN, 1994a, LINDERHOLM et al., 2008 e SURESH, 2016 citam diversos componentes necessários para a simulação do processo CLC, são compostos tanto na fase gasosa quanto na fase sólida. Metodologicamente nesta simulação serão abordados os componentes mais relevantes e uteis, propostos pelos autores, dada a finalidade do trabalho. A figura 6 mostra os componentes já inseridos no software com a respectiva identificação com o que constam no AspenPlus®.

Figura 6 – Componentes Usados na simulação do processo CLC.



Component ID	Type	Component name	Alias
CH4	Conventional	METHANE	CH4
H2O	Conventional	WATER	H2O
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2
CO	Conventional	CARBON-MONOXIDE	CO
H2	Conventional	HYDROGEN	H2
NI	Solid	NICKEL	NI
NIO	Solid	NICKEL-OXIDE	NIO
N2	Conventional	NITROGEN	N2
O2	Conventional	OXYGEN	O2

Fonte: Aspen plus®, 2022.

Sabe-se que a composição do combustível tem grande influência sobre os

rendimentos e sobre as composições das correntes da saída da planta. De acordo com LINDERHOLM et al., 2008, o principal constituinte do combustível é o metano, mas a composição exata pode variar ao longo do tempo, é mostrada na tabela 1 a composição do gás natural usada em seus experimentos. Para simplificação da simulação é comum usar somente o metano como combustível e ainda sim obter resultados satisfatórios devido a sua grande representatividade em relação aos outros constuintes do combustível.

Tabela 1 – Composição do gás natural.

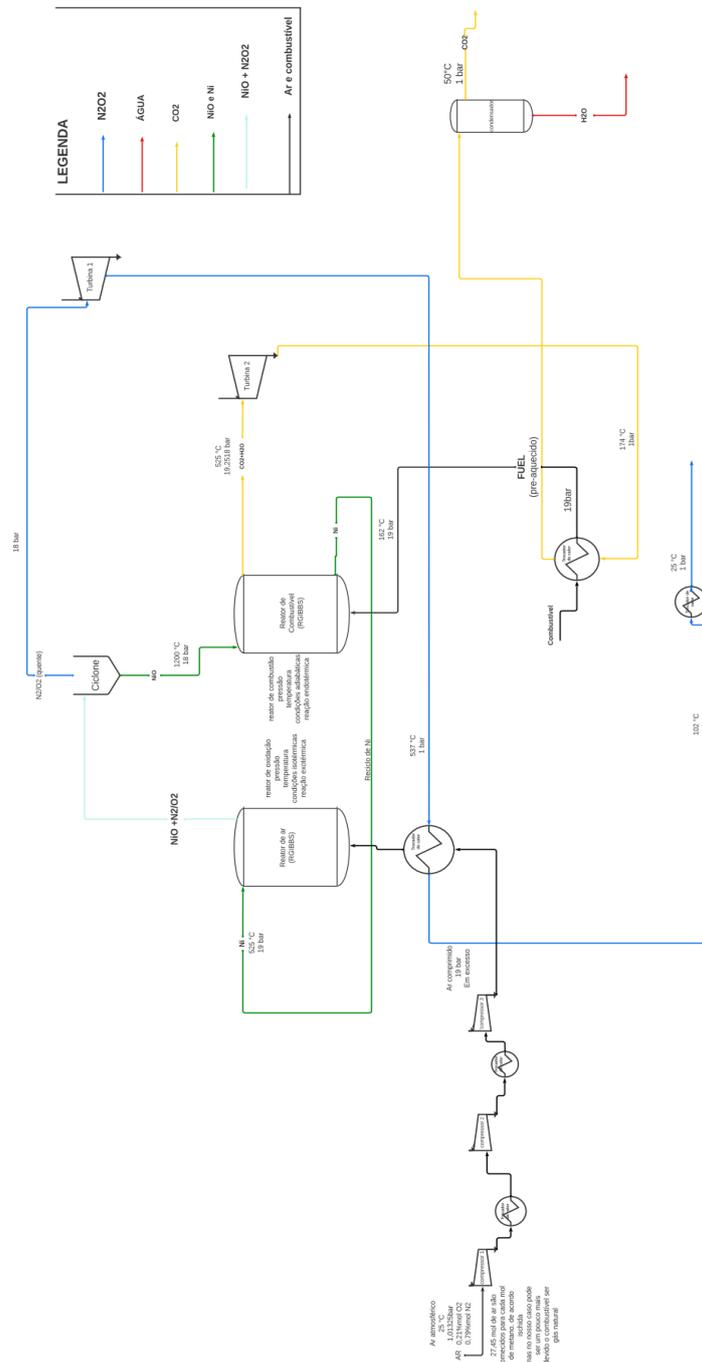
Componente	Fórmula	Mol (%)
Metano	CH_4	89,78
Etano	C_2H_6	5,82
Propano	C_3H_8	2,31
Isobutano	C_4H_{10}	0,39
n-Butano	C_4H_{10}	0,53
Isopentano	C_5H_{12}	0,12
n-Pentano	C_5H_{14}	0,08
Hexano+	C_6H_{14}	0,06
Nitrogênio	N_2	0,27
Dióxido de carbono	CO_2	0,62

Fonte: (LINDERHOLM et al., 2008).

Após a escolha correta dos componentes, uma das principais e mais importantes decisões é a seleção do método de cálculo e as propriedades que estão contidas nele. Um método no Aspenplus® é o conjunto de modelos usados para calcular propriedades cinéticas e termodinâmicas de transporte. Assim o presente o método já baseado no banco de dados do software, que são amplamente utilizados por outros pesquisadores em estudos do mesmo escopo (SANTOS; GOMES; DERENZO, 2016), (SURESH, 2016) e (WANG et al., 2013), o método termodinâmico de fases de multicomponentes Soave-Redlich-Kwong (SRK) além de MIXCISLD que é usado como a classe de STREAM, que contém MIXED e SOLIDS CONVENTIONAL. A classe de reatores para modelar a planta é do tipo RGIBBS, tal escolha se ocasionou devido a essa classe ser muito útil quando as reações não são conhecidas ou quando o processo ocorre com um grande número de reações devido a alta quantidade de componentes. O separador de gás-

sólido é modelado usando o modelo de separador de componentes em Aspen nomeado SPLITTER (CYCLONE). Todos esses modelos em Aspen mais os fluxogramas são resolvidos em uma abordagem modular sequencial, onde as equações de balanço de massa e energia para diferentes unidades são resolvidas sequencialmente através de blocos de equações. É mostrado na figura 7 um fluxograma usado como esboço para auxiliar a simulação e no processo entendimento do estudo de caso. Onde cada cor representa um fluxo.

Figura 7 – Esboço do processo CLC.



Fonte: O autor.

A partir do esboço da figura 8 tornou-se possível obter a melhor configuração para sistema e em seguida se deu o início do processo de simulação com o auxílio do software AspenPlus®.

6.2. SIMULAÇÃO

Segundo WANG et al., 2013 as eficiências termodinâmicas aumentam com o aumento das razões de pressão do ar e das temperaturas de entrada da turbina. ISHIDA; JIN, 1994; ADANEZ et al., 2012; WANG et al., 2013 e SURESH, 2016 propuseram plantas semelhantes com dados de temperaturas e pressões já testadas em outros experimentos, simulações e plantas reais. Através da simulação foi possível obter uma combinação que fosse semelhante aos trabalhos citados para obtenção eficiência energética que torne o projeto viável. No decorrer do texto as temperaturas e pressões do processo serão apresentadas. Na figura 8 é mostrado o fluxograma simulação através do FLOWSHEET do software Aspenplus®.

O reator de redução ou reator de combustível (RR), recebe a corrente de sólidos do ciclone (CY) e a corrente de combustível. Uma vez que a reação de combustão de metano com óxido de níquel é endotérmica, o equilíbrio térmico é obtido através do carregador de oxigênio. No reator de combustível (RR), o transportador de oxigênio tem dupla função, fornecer oxigênio para queima do combustível e calor para reação. Os gases de combustão são levados para uma turbina (GT2) para geração de potência e posteriormente é usado para pre-aquecer o combustível em (B1) após perder calor esse gás composto em sua maioria de CO_2 e H_2O são levados para um vaso (B2), onde a água é condensada e o CO_2 com alto grau de pureza pode ser comprimido através de um compressor. No reator ar ou reator de oxidação (RO), o níquel reduzido, ao entrar em contato com o ar é oxidado em uma reação exotérmica onde é levado ao ciclone (CY) assim reiniciando um novo ciclo. O separador de sólidos divide fluxo em duas correntes onde uma corrente é em sua maior concentração de nitrogênio e oxigênio não reagido e a outra de óxido de níquel que vai para o reator de combustão. A primeira corrente é levada para uma turbina (GT1) de geração de potência e posteriormente é usada para preaquecer em (B4) o ar pressurizado que chega de uma compressão em três estágios.

Para melhor descrever as temperaturas de trabalho vamos seguir as correntes. O gás combustível pressurizado a 25°C é pré-aquecido pelo gás de exaustão de GT2 para aumentar sua temperatura até aproximadamente 200°C é então introduzido no reator de combustão (RR). No RR as partículas de NiO que estão a 1200°C são introduzidas após a passagem no ciclone (CY), logo, NiO é reduzido a Ni pela reação (2) endotérmica e o Ni a 465°C é então alimentado no reator de oxidação (RO). O produto gasoso descarregado do reator de redução consiste principalmente em CO_2 e H_2O a 465 °C, este gás de escape pressurizado a 18 bar gera energia no GT2, após a expansão ele é resfriado pela liberação de calor para o gás combustível através do trocador de calor (B1). A água líquida é removida em vaso condensador (B2) e o CO_2 a 50°C e 1 bar é recuperado.

Seguindo o fluxo "AIR" (nome dado a STREAM) tem-se o ar entrando em uma configuração de compressão de três estágios a 25°C e pressão atmosférica, onde é comprimido até 19 bar, logo, o ar pressurizado é pré-aquecido em (B4) pelos gases de escape da GT1 que estão a 537°C, o ar pré-aquecido até aproximadamente 496°C é introduzido no reator de oxidação (RO). Aqui o Ni fornecido pelo reator de redução é oxidado pelo ar pré-aquecido e pressurizado, como a reação (1) é exotérmica, um produto a 1200°C é levado ao CY para separação de sólidos, após a separação, o gás de exaustão é introduzido na GT1 para geração de potência e posteriormente é usado para pré-aquecer o ar de entrada do RO. Após aproveitar toda a energia térmica do gás, que consiste em sua maior parte N_2 , é então descarregado na atmosfera (como gás inerte). Para reação foi utilizado 27,45 mol de ar para cada mol de combustível (ISHIDA; JIN, 1994a).

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os fluxos de combustível e ar usados nessa simulação para produzir 111 MW são de 27.450 kmol/hr de ar e 1000 kmol/hr de metano e mais alguns parâmetros considerados para o presente estudo de caso estão listados na tabela 2. Considerando que o PCI do metano é de 12.000 kcal/kg, 1 kg de CH₄ é equivalente a 50.400 kJ(kWs) ou 14 kWh (REGO; HERNÁNDEZ, 2006).

Tabela 2 – Parâmetros importantes para o estudo.

PARÂMETRO	VALOR
Condições atmosféricas	25°C, 1 bar
Reator de ar (RGIBBS) – RO	Condições adiabáticas
Reator de combustível (RGIBBS) - RR	Condições adiabáticas
Combustível	CH ₄
Composição do ar	21% O ₂ e 79%N ₂
Taxa de conversão de NiO em Ni	99%
Pureza do CO ₂ recuperado	89%
Eficiência do compressor	85%
Eficiência Isentropica das turbinas	88%
Vazão de combustível [kg/hr]	16042,80
PCI do metano [kWh/kg]	14,00

Fonte: O autor.

A eficiência energética do processo pode ser calculada através das equações propostas por WANG et al., 2013:

$$\eta_{processo} = \frac{W_{liquida}}{\dot{m}_{combustivel} \times PCI_{metano}} \times 100\% \quad (1)$$

A potência líquida da planta ($W_{liquida}$)[MW] é dada por:

$$W_{liquida} = \sum W_{turbina} + \sum W_{compressor} \quad (2)$$

Onde $W_{turbina}$ [MW] é a potência de saída da turbina a vapor e $W_{compressor}$ [MW] é o trabalho de consumo dos compressores. Na tabela 3 estão dispostos valores de potência e consumo calculados pelo Aspenplus®, por convenção os valores de consumo são dados como potência negativa:

Tabela 3 – Potência dos equipamentos.

Equipamento	Potência [MW]
COMPRES1	-66,67
COMPRES2	-24,49
COMPRES3	-13,35
GT1	206,27
GT2	9,44
$W_{líquida}$	111,2

Fonte: O autor.

7.1 DESCRIÇÃO DOS PRINCIPAIS COMPONENTES E FLUXOS DA PLANTA

A equação de estado e os componentes das correntes de entrada que usados na simulação são mostrados mostrados na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de entrada.

Objeto	Valores de parametros	Comentários
Método de propriedade	Equação de estado Redlich-Kwong-Soave (SRK)	Recomendado por KHAN; SHAMIM, 2016 e SANTOS; GOMES; DERENZO, 2016.
Espécies presentes	$CH_4, H_2O, CO_2, CO, H_2, Ni,$ NiO, N_2 e O_2	Ni e NiO são especificados como componentes sólidos convencionais.

Fonte: O autor.

Uma visão geral dos fluxos de entrada e suas respectivas composições são mostrados na tabela 5. Na tabela 5 tem os fluxos molares dos componentes das correntes citadas, bem como sua vazão mássica em kg/hr . O AspenPlus® disponibiliza tais valores na aba “RESULTS”.

Tabela 5 – Fluxos de entrada.

Fluxo de entrada	Valores de Parâmetro	Comentários
FUEL	$100\% \text{ mol } CH_4$ $1000 \text{ kmol/hr } CH_4$ $16042,8 \text{ kg/hr}$	Fluxo de alimentação de combustível. Esta vazão corresponde a $16042,8 \text{ kg/hr}$. Esse valor corresponde a proporção recomendada por ISHIDA; JIN, 1994 de 1 mol de combustível para 27,45 mol de ar.
AIR	$21\% \text{ mol } O_2 \text{ e}$ $79\% \text{ mol } N_2$ 27450 kmol/hr $1,01 \times 10^6 \text{ kg/hr}$	Processo de entrada de fluxo de ar em condições atmosféricas.
ME	$100\% \text{ mol } Ni$ 4000 kmol/hr $234,87 \times 10^3 \text{ kg/hr}$	Transportador de oxigênio. Na prática o transportador de oxigênio é reciclado, mas para simulação é considerado uma corrente de entrada. As informações de tamanho da partícula fornecidas não afetam a simulação.

Fonte: O autor.

Uma visão ampla dos equipamentos e suas respectivas funções desempenhadas no processo são mostrados na tabela 6. Acrescenta-se ainda que para reduzir o aquecimento do ar utiliza-se a compressão em três estágios, uma vez que o ar é resfriado após cada estágio antes de ser comprimido até a pressão desejada, a vantagem desse método reside no fato de que a compressão por estágios permite, por meio da refrigeração intermediária, a redução do trabalho de compressão, portanto, aproximando-se da compressão isotérmica, onde conseqüentemente há um aumento de eficiência energética.

Tabela 6 – Principais equipamentos e funções.

Operações Unitárias	Valor de Parâmetros	Comentários
COMPRES1 COMPRES2 COMPRES3	O primeiro estágio vai de 1 <i>bar</i> para 6 <i>bar</i> , o segundo de 6 <i>bar</i> para 13 <i>bar</i> e o terceiro de 13 <i>bar</i> para 19 <i>bar</i> .	O fluxo de ar de entra em condições de temperatura e pressão ambiente, onde é comprimido em três estágios.
B4 (HeatX)	Aquecedor/resfriador (bloco aquecedor)	Resfria corrente de Ar que sai da turbina GT1 de 537°C, 1 <i>bar</i> para 170°C, 1 <i>bar</i> pré-aquecendo a corrente de ar que entra para o RO até 496°C, 19 <i>bar</i> .
RO (RGbbis)	Reator de Oxidação $4Ni + x(O_2 + N_2) \rightarrow xN_2 + 4NiO$ 100% de conversão de <i>Ni</i> para <i>NiO</i> . O ar está em excesso.	O transportador de oxigênio é oxidado com ar atmosférico em uma reação exotérmica. A simulação calcula o ganho térmico necessários para suprir as necessidades de calor do processo de de reações posteriores.
CY (Splitter)	Divisor de subfluxo em que todas as espécies de gás se reportam à saída de gás e todas as saídas de sólidos se reportam a saída de sólidos.	Separador de Gás-sólido ideal.
GT1 (turbina a gás)	O gás que está a 1200 °C, 18 <i>bar</i> é expandido em GT1 até 537 °C, 1 <i>bar</i> . Eficiência isentropica de 88%.	Expande o gás para geração de potência.
RR (RGbbis)	Reator de Redução $4NiO + CH_4 \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 4Ni$ 99,8% de conversão de <i>NiO</i> para <i>Ni</i> , para o ciclo esse valor é normalizado pela simulação.	O transportador de oxigênio é reduzido em uma reação endotérmica. A simulação já calcula a perda térmica e o calor necessário é transportado também pelo metal.

Continua...

Operações Unitárias	Valor de Parâmetros	Comentários
GT2 (Turbina a gás)	O gás que deixa o RR a 465°C , 18 bar é expandido até 174°C , 1 bar . Eficiência isentropica de 88%.	O gás é expandido para geração de potência.
B1 (HeatX)	Aquecedor/resfriador (bloco aquecedor)	Resfria corrente de CO_2 e vapor de água quase puro que sai da turbina GT2 de 537°C , 1 bar para 174°C , 1 bar pré-aquecendo a corrente de combustível que entra para o RO até 162°C , 19 bar .
B2 (FLASH2)	Modelo de condensador, vapor/líquido.	O fluxo que sai do trocador de calor é resfriado até 50°C , 1 bar com o objetivo de recuperar o CO_2 produzido durante a combustão.

Conclusão.

Fonte: O autor

Seguindo as análises de resultados temos a corrente de saída para recuperação do CO_2 . É mostrado na tabela 7 a corrente de gás (rico em dióxido de carbono e água) proveniente da GT2.

Tabela 7 – Corrente de gás rico em CO_2 .

CO2COLD	
Componente	Fração molar
CH_4	$4,27 \times 10^{-7}$
H_2O	0,66
CO_2	0,33
CO	$1,60 \times 10^{-4}$
H_2	$2,13 \times 10^{-3}$
Ni	0
NiO	0
N_2	0
O_2	$2,62 \times 10^{-26}$

Fonte: O autor.

Após a passagem do fluxo no condensador tem-se os fluxos CO2RE (corrente gasosa) e WATER (corrente líquida), onde o CO_2 pode ser recuperado com 89% de pureza sem presença de outros gases poluentes tais como SO_x e NO_x , uma vez que a combustão acontece somente na presença de O_2 . Os resultados são mostrados na tabela 8 e 9. Tais resultados serão usados para o cálculo da eficiência de captura de carbono (η_{CC}), esse valor tem suma importância para verificação do desempenho da planta e corroborar que o processo é de fato um grande aliado para o combate a emissão de poluentes na produção de energia.

Tabela 8 – Composição em fração molar da corrente CO2RE.

CO2RE	
Componente	Fração molar
CH_4	$1,14 \times 10^{-6}$
H_2O	0,10
CO_2	0,89
CO	$4,29 \times 10^{-4}$
H_2	$5,73 \times 10^{-3}$
Ni	0
N_2	0
O_2	0

Fonte: O autor.

Tabela 9 – Composição em fração molar da corrente WATER.

WATER	
Componente	Fração molar
CH_4	$1,55 \times 10^{-12}$
H_2O	0,99
CO_2	$6,57 \times 10^{-5}$
CO	$8,05 \times 10^{-11}$
H_2	$3,78 \times 10^{-9}$
Ni	0
N_2	0
O_2	0

Fonte: O autor.

A eficiência de recuperação de carbono é calculada através da equação (4) baseada na pesquisa de MENDIARA et al., 2018:

$$\eta_{CC} = \frac{[F_{CH_4} + F_{CO_2} + F_{CO}]_{CO_2RE}}{[F_{CH_4} + F_{CO_2} + F_{CO}]_{CO_2RE} + [F_{CH_4} + F_{CO_2} + F_{CO}]_{WATER}} \times 100\% \quad (4)$$

Onde, F_{CH_4} é a fração molar do metano, F_{CO_2} é a fração molar do dióxido de carbono, F_{CO} é a fração molar do monóxido de carbono e os subscritos *CO2RE* e *WATER* referem-se ao fluxo de origem das frações molares. Todos os valores podem ser observados nas tabelas 8 e 9.

7.2. EFICIÊNCIAS DO PROCESSO ($\eta_{processo}$) E DE CAPTURA DE CARBONO (η_{CC})

Com os dados obtidos na simulação e as equações já descritas no decorrer do trabalho torna-se possível o cálculo das eficiências. Usando as equações (1) e (2) tem-se a eficiência energética do processo:

$$\eta_{processo} = \frac{111 \times 10^3}{16042,80 \times 14,00} \times 100\% = 49,42\% \quad (3)$$

Podemos tomar esse valor de eficiência energética como aceitável, uma vez que a simulação foi realizada desconsiderando perdas térmicas. As eficiências energéticas podem variar de forma considerável de pesquisa para pesquisa do mesmo escopo, com equipamentos, métodos e combustíveis diferentes, mas com configurações de plantas com semelhanças notáveis, além do processo base ser o Chemical Looping Combustion. O modelo de planta proposto por ISHIDA; JIN, 1996 obteve uma eficiência energética de 55,1% utilizando ar saturado em suas pesquisas, em um estudo do mesmo pesquisador publicado em 1987 a eficiência obtida no processo usando ar atmosférico foi de 50,2% (ISHIDA; ZHENG; AKEHATA, 1987). Já nas pesquisas de SURESH, 2016; SANTOS; GOMES; DERENZO, 2016, MARX et al., 2011 e WANG et al., 2013 a eficiência em seus estudos ficaram entre 31,2% e 42,7%. ISHIDA; JIN, 1996 relata em seus estudos que a eficiência energética do processo CLC pode ser maior em até 8 pontos percentuais em relação aos ciclos combinados convencionais.

Para obter o resultado da eficiência de captura de carbono substitui-se os valores na equação (4), temos que:

$$\eta_{CC} = \frac{[1,14 \times 10^{-6} + 0,89 + 4,29 \times 10^{-4}]_{CO_2RE}}{[1,14 \times 10^{-6} + 0,89 + 4,29 \times 10^{-4}]_{CO_2RE} + [1,55 \times 10^{-12} + 6,57 \times 10^{-5} + 8,05 \times 10^{-11}]_{WATER}} \times 100\% = 99\% \quad (5)$$

A eficiência de 99% para a captura de carbono é sustentada através da literatura. De acordo com estudos de MENDIARA et al., 2018 e ZHOU et al., 2020 tiveram suas eficiências calculadas entre 94% à aproximadamente 100%. O CO_2 recuperado pode ser utilizado, por exemplo, em fotossíntese biológica ou artificial ou pode ser comercializado para indústrias de refrigerante (dependendo grau de pureza).

8 CONCLUSÕES

Uma usina termelétrica utilizando o processo de Chemical looping combustion (CLC) com recuperação de CO_2 é proposta e avaliada. A eficiência energética da usina é de 49,42% e o CO_2 é recuperado com 89% de pureza e com 99% de recuperação de carbono é obtido. As funções gerais de cada equipamento da planta são descrevidas.

O desempenho da usina é satisfatório e o projeto se provou factível, caso haja a necessidade de compressão do fluxo recuperado de gás, a eficiência global da usina ainda seria de pelo menos 42%. O CLC quando comparado com usinas convencionais de ciclo combinado (IGCC) com captura de CO_2 por pré-combustão e pós-combustão leva grande vantagem econômica, uma vez que são necessários sistemas complexos de separação água/gás e unidades de remoção de gás ácido elevando assim o custo de investimento inicial. Alguns desafios permanecem nesta inovadora maneira de recuperar o CO_2 da combustão de usinas termelétricas e uma investigação mais aprofundada é necessária em trabalhos futuros.

8.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a intuito de dar continuidade ao trabalho realizado, alguns estudos podem ser feitos para obtenção de melhorias e aquisição de novos dados para aprimorar tal linha de pesquisa. As sugestões são:

- Estudos para otimização e inserção de fluxos de integração de calor para geração de vapor visando a recuperação do calor.
- Pesquisas especializadas em novos transportadores de oxigênio.
- Análise sucinta da sensibilidade a temperatura nos reatores RR e RO para determinar condições operacionais ideais.
- Desenvolver estudos de viabilidade econômica de uma UTE utilizando Chemical looping Combustion.

REFERÊNCIAS

- ADAMS II, T. A. **Learn Aspen Plus in 24 Hours**. 1. ed. United States: [s.n.].
- ADANEZ, J. et al. Progress in chemical-looping combustion and reforming technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, n. 2, p. 215–282, 2012.
- ADÁNEZ, J. et al. Chemical looping combustion in a 10 kWth prototype using a CuO/Al₂O₃ oxygen carrier: Effect of operating conditions on methane combustion. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 17, p. 6075–6080, 2006.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E B. **Processamento de Gás Natural — Português (Brasil)**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/processamento-de-gas-natural>>. Acesso em: 7 ago. 2022.
- ANEEL. **Brasil termina 2021 com maior acréscimo em potência instalada desde 2016**. Disponível em: <<https://www.gov.br/aneel/pt-br/assuntos/noticias/2022/brasil-termina-2021-com-maior-acrescimo-em-potencia-instalada-desde-2016>>.
- FIGUEROA, J. D. et al. Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 1, p. 9–20, 2008.
- FRIDERICHS PEREIRA, D. Carbon Capture and Storage (CCS) - técnicas aplicadas à produção de cimento. **Revista Liberato**, v. 12, n. 17, p. 39–54, 2011.
- ISHIDA, M.; JIN, H. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion. **Energy**, v. 19, n. 4, p. 415–422, 1994a.
- ISHIDA, M.; JIN, H. A novel combustor based on chemical-looping reactions and its reaction kinetics. **Journal of chemical engineering of Japan**, v. 27, n. 3, p. 296–301, 1994b.
- ISHIDA, M.; ZHENG, D.; AKEHATA, T. Evaluation of a chemical-looping-combustion

power-generation system by graphic exergy analysis. **Energy**, v. 12, n. 2, p. 147–154, 1987.

KAPPAGANTULA, R. V.; INGRAM, G. D.; VUTHALURU, H. B. Application of Aspen Plus fluidized bed reactor model for chemical Looping of synthesis gas. **Fuel**, v. 324, n. PC, p. 124698, 2022.

LEWIS, W. K.; GILLILAND, E. R. **Production of Pure CO₂**. UNITED STATES UNITED STATES PATENT OFFICE, , 1954. Disponível em:
<<https://patents.google.com/patent/US2665972A/en>>

LINDERHOLM, C. et al. 160 h of chemical-looping combustion in a 10 kW reactor system with a NiO-based oxygen carrier. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 2, n. 4, p. 520–530, 1 out. 2008.

LIU, F.; LIU, J.; YANG, Y. Review on the Theoretical Understanding of Oxygen Carrier Development for Chemical-Looping Technologies. **Energy & Fuels**, 2022.

LORA, E. E. S.; NASCIMENTO, M. A. R. **Geração Termelétrica: Planejamento, Projeto e Operação**. Rio de Janeiro: Editora Interciencia Ltda., 2004.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Plano Decenal de expansão de energia 2031/ Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **plano de desenvolvimento energético**, 2022.

NANDY, A. et al. Present status and overview of Chemical Looping Combustion technology. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 59, p. 597–619, 1 jun. 2016.

ONU. **Sustainable Development Goal 13: Ação contra a mudança global do clima | As Nações Unidas no Brasil**. Disponível em: <<https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/13>>. Acesso em: 24 jul. 2022.

ONU. **Os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil**. Disponível em:

<<https://brasil.un.org/>>.

REGO, E.; HERNÁNDEZ, F. Eletricidade por digestão anaeróbia da vinhaça de cana-de-açúcar. Contornos técnicos, econômicos e ambientais de uma opção. **Scielo Proceedings**, v. 6, p. 1–10, 2006.

Proceedings, v. 6, p. 1–10, 2006.

SANTOS, D.; GOMES, D.; DERENZO, S. Artigos técnicos Estudo da viabilidade técnica do processo chemical looping combustion como alternativa de redução das emissões de carbono. **Revista IPT Tecnologia e inovação**, v. 1, n. 1, p. 29–41, 2016.

SPIGARELLI, B. P.; KAWATRA, S. K. Opportunities and challenges in carbon dioxide capture. **Journal of CO2 Utilization**, v. 1, p. 69–87, 2013.

SURESH, P. V. Syngas Fueled Chemical Looping Combustion (CLC) Power Plant - Exergy Analysis. **Journal of Industrial Pollution Control**, n. June, 2016.

UNICEF. **Objetivos de desenvolvimento do milênio**. Disponível em:

<<https://www.unicef.org/brazil/objetivos-de-desenvolvimento-sustentavel>>. Acesso em: 24 jul. 2022.

WANG, D. et al. Energy and exergy analysis of a new hydrogen-fueled power plant based on calcium looping process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5389–5400, 2013.