PEDRO PISTER RODRIGUES DELGADO SILVA

ANÁLISE EXERGÉTICA DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO PARA CAPTURA DE CO_2 DE GÁS EXAUSTO

Escola de Química - TPQBq

UFRJ

2014

ANÁLISE EXERGÉTICA DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO PARA CAPTURA DE CO_2 DE GÁS EXAUSTO

PEDRO PISTER RODRIGUES DELGADO SILVA

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

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

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

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Fevereiro de 2014

ANÁLISE EXERGÉTICA DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO PARA CAPTURA DE CO_2 DE GÁS EXAUSTO

PEDRO PISTER RODRIGUES DELGADO SILVA

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

Aprovada por:

_____

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

_____

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

_____

Prof. Márcio José Estillac de Mello Cardoso, Ph.D.

_____

Prof. Papa Matar Ndiaye, Ph.D.

_____

Prof. Carlos Augusto Guimaraes Perlingeiro, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Fevereiro de 2014

Silva, Pedro Pister Rodrigues Delgado

Análise Exergética de Processos de Separação para Captura de CO_2 de Gás Exausto / Pedro Pister Rodrigues Delgado Silva – 2014.

VI, 98p.: il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2014.

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

1. CO_2. 2. Gás exausto. 3. Análise energética . 4. Exergia. – Teses. I. Araújo, Ofélia Queiroz Fernandes (orient.). II. Medeiros, José Luiz (orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. IV. Título.

"A mente que se abre a uma nova ideia jamais volta ao seu tamanho original."

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Aos professores José Luiz e Ofélia, pela excelente orientação. Em especial ao apoio e compreensão do José Luiz que depositou confiança em mim até o final, mesmo com todas as adversidades.

À minha família e amigos, por me apoiarem na decisão de iniciar o mestrado e acompanharem todo o desenvolvimento. Em especial à minha mãe por tantas velas acesas.

À Chemtech, pela oportunidade de realizar o mestrado *in-company*, e aos antigos colegas de trabalho e do mestrado, para sempre amigos, com quem compartilhei conhecimento, risos e lágrimas.

Aos professores do mestrado, pela formação indispensável que me foi dada.

RESUMO

SILVA, Pedro Pister Rodrigues Delgado. **Análise Exergética de Processos de Separação para Captura de CO_2 de Gás Exausto**. Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Q. F. Araújo. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQBq, 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)

A emissão de CO_2 vem crescendo a cada ano no mundo e a queima de combustíveis fósseis possui um papel de destaque nesta tendência, pois a matriz energética mundial ainda é predominantemente não renovável. Este gás ácido é um dos principais causadores do efeito estufa, devendo então ter sua liberação na atmosfera minimizada. As tecnologias de captura e armazenamento de CO_2 (CCS – *Carbon Capture and Storage*) se enquadram nesse contexto, pois visam capturar o CO_2 na fonte emissora e destiná-lo para alguma aplicação pertinente. Dentre os tipos de CCS destaca-se a Pós-Combustão que tem como objetivo remover o CO_2 de gás exausto da queima de combustível fóssil. Existem opções estabelecidas de tecnologias de Pós-Combustão, mas uma das mais sedimentadas atualmente é a absorção do CO_2 por soluções aquosas de etanolaminas. Neste trabalho foi desenvolvida a simulação de uma unidade convencional de absorção de CO_2 de gás exausto de queima de um óleo combustível, utilizando solução aquosa de monoetanolamina (MEA). Este processo foi tomado como Caso Base para comparação com três variantes propostas: Recompressão de Vapor de Topo (RVT), Integração Térmica Regenerativa (ITR) e Turbo-Absorção (TA). As três variantes são concebidas a partir do Caso Base como alternativas para reduzir o consumo energético da captura. O Caso Base apresentou o maior consumo energético por unidade de CO_2 removido dentre as quatro alternativas, com um valor de 4,11 GJ/tCO_2. A alternativa energeticamente mais eficiente foi o processo ITR com 3,20 GJ/tCO_2. Na segunda parte deste trabalho, foi desenvolvida uma metodologia de análise exergética baseada na Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica, visando a avaliar a eficiência termodinâmica de cada processo através da respectiva percentagem de destruição de exergia. Pela análise exergética, o processo menos eficiente percentualmente é o de Turbo-Absorção (TA), enquanto o que apresenta a menor perda percentual de trabalho útil é o próprio Caso Base. A variante ITR apresentou desempenho exergético percentual muito próximo ao do Caso Base, mostrando-se então como a opção mais adequada para captura de Pós-Combustão com absorção em MEA.

ABSTRACT

SILVA, Pedro Pister Rodrigues Delgado. **Exergy Analysis of Separation Processes to Capture CO_2 from Exhaust Gas**. Advisers: José Luiz de Medeiros and Ofélia de Q. F. Araújo. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQBq, 2014. Dissertation (M.Sc. in Technology of Chemical and Biochemical Processes)

The emission rate of CO_2 continuously grows year by year in the world. The expansion of fossil fuel burning is the main responsible for this, as the world economy is expanding and its energy matrix is still predominantly nonrenewable. The accumulation of atmospheric CO_2 is one of the main causes of the planetary greenhouse effect, so its liberation in the atmosphere must be minimized. The technologies of Carbon Capture and Storage (CCS) are an adaptive temporary response to this scenario because they aim to capture the CO_2 from the emitting source and send it to a relevant application. Among the types of CCS there is the Post-Combustion which has the objective of removing CO_2 of exhaust gases from the burning of fossil fuels. There are some well-established Post-Combustion technologies, but one of the most used nowadays is the absorption of CO_2 with aqueous solutions of ethanolamines. In this work it was developed a simulation of a conventional aqueous monoethanolamine (MEA) CO_2 absorption working with exhaust gas from fuel oil combustion. This conventional process was taken as a Base Case for comparison with three other variants: Recompression of Top Vapor (RTV), Thermally Integrated Regeneration (TIR) and Turbo-Absorption (TA). These three alternatives configure variants from the Base Case in order to reduce the energy consumption of the capture. The Base Case exhibited the highest energy consumption per unit of removed CO_2 among all alternatives, reaching a value of 4,11 GJ/tCO_2. The most energetically efficient alternative was the TIR with 3,20 GJ/tCO_2. In the second part of this work, it was developed a methodology of exergy analysis based on the First and Second Laws of Thermodynamics. This exergy analysis intends to evaluate the thermodynamic efficiency of processes by estimating the associated percentage of destroyed exergy. The exergy analysis indicated the Turbo-Absorption (TA) as the least percent efficient option, while the Base Case was chosen as the alternative with the lowest percent loss of useful work. The TIR alternative exhibited a percent exergy performance very close to the Base Case, entailing that the TIR should be recommended as the most suitable configuration for Post-Combustion capture with MEA absorption.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 11

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 13

2.1 Matriz Energética Brasileira 13

2.2 Captura e Armazenamento de CO_2 19

2.3 Tecnologias de Captura de CO_2 23

2.4 Processo de Absorção com Aminas 28

2.4.1 Tipos de Aminas 28

2.4.2 Química do Processo 31

2.4.3 Descrição do Processo 33

2.5 Exergia 35

CAPÍTULO 3 – ANÁLISE ENERGÉTICA DE ALTERNATIVAS DE CAPTURA DE CO_2 COM MEA 43

3.1 Consumo energético 43

3.2 Alternativas do Processo 44

3.3 Metodologia de comparação dos fluxogramas 53

3.3.1 Conversão de trabalho em calor 54

3.3.2 Equivalente de calor 55

3.4 Avaliação energética das alternativas 57

3.4.1 Absorção convencional (Caso Base) 58

3.4.2 Absorção com recompressão de vapor de topo (RVT) 60

3.4.3 Absorção com integração térmica na regeneradora (ITR) 63

3.4.4 Turbo-absorção (TA) 67

CAPÍTULO 4 – ANÁLISE EXERGÉTICA DAS ALTERNATIVAS 71

4.1 Definição de exergia 71

4.2 Potenciais químicos no RAR 78

4.3 Avaliação exergética das alternativas 81

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES 89

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Oferta Interna de Energia no Brasil – OIE (%) 14
Figura 2 – Comparação dos índices de emissão de CO_2 15
Figura 3 – Emissões de CO_2 por combustíveis no Brasil entre os anos de 1971 e 2010 15
Figura 4 – Emissões de CO_2 por combustíveis no mundo entre os anos de 1971 e 2010 16
Figura 5 – Emissão de CO_2 no Brasil e no mundo por setores econômicos – ano 2010 17
Figura 6 – Relação da concentração de CO_2 na atmosfera com a temperatura média terrestre 18
Figura 7 – Desenho esquemático da cadeia de CCS 19
Figura 8 – Diagrama de blocos da tecnologia CCS 20
Figura 9 – Esquema da tecnologia de pré-combustão 21
Figura 10 – Fluxograma do processo SELEXOL™ para remoção de CO_2 de gás natural 24
Figura 11 – Diagrama de blocos do processo CryoCell® para baixas concentrações de CO_2 25
Figura 12 – Escoamento no processo de separação por membranas 26
Figura 13 – Diagrama de blocos do CLC 27
Figura 14 – Classificação do tipo de aminas 28
Figura 15 – Fluxograma do processo de captura de CO_2 de gás exausto – Siemens 33
Figura 16 – Diagrama de Sankey para um Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada 42
Figura 17 – Fluxograma do Processo de Absorção Convencional (Caso Base) 45
Figura 18 – Fluxograma do Processo de Absorção com Regeneração RVT 47
Figura 19 – Fluxograma do Processo de Absorção com Integração Térmica Regenerativa (ITR) 49
Figura 20 – Fluxograma do Processo com Turbo-Absorção (TA) 51
Figura 21 – Máquina de Carnot 54

Figura 22 – Esquema do equivalente de calor 56
Figura 23 – Otimização do prato de carga da coluna regeneradora – Caso Base 58
Figura 24 – Otimização do *Loading de Amina Pobre* – Caso Base 59
Figura 25 – Otimização do *Loading de Amina Pobre* – Processo RVT 61
Figura 26 – Otimização do prato de carga da coluna regeneradora – Processo RVT .. 62
Figura 27 – Otimização do *Loading Pobre* – Processo Integração Térmica Regenerativa (ITR) 64
Figura 28 - Otimização do *Loading Pobre* – Processo Turbo-Absorção (TA) 67
Figura 29 – Otimização do Prato de Carga da Regeneradora – Processo Turbo-Absorção (TA) 68
Figura 30 – Representação do Sistema Aberto Geral para Análise Exergética com Trocas de Calor, Trabalho Volumétrico, Trabalho de Eixo, e Massa (trocas do ponto de vista do sistema) 72
Figura 31 – Diagrama de Sankey – Caso Base 86
Figura 32 – Diagrama de Sankey – Processo RVT 87
Figura 33 – Diagrama de Sankey – Processo ITR 87
Figura 34 – Diagrama de Sankey – Processo TA 88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Oferta Interna de Energia no Brasil 13
Tabela 2 – Potencial de aquecimento global de gases do efeito estufa 17
Tabela 3 – Comparação das tecnologias de CCS 23
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens das tecnologias de separação de CO_2 27
Tabela 5 – Comparação de propriedades das aminas 31
Tabela 6 – Composição da carga de gás exausto de todos os processos 52
Tabela 7 – Propriedades da carga de gás exausto de todos os processos 52
Tabela 8 – Lista de premissas comuns a todos os processos 53
Tabela 9 – Propriedades das Correntes – Caso Base 60
Tabela 10 – Propriedades das Correntes - Processo RVT 63
Tabela 11 – Propriedades das Correntes - Processo Integração Térmica Regenerativa (ITR) 66
Tabela 12 – Propriedades das Correntes - Processo Turbo-Absorção (TA) 69
Tabela 13 – Comparação energética dos processos 70
Tabela 14 – Composição da atmosfera (RAR) 71
Tabela 15 – Potenciais químicos das espécies da atmosfera nas condições do RAR 79
Tabela 16 – Análise exergética de correntes materiais – Caso Base 82
Tabela 17 – Análise exergética de correntes de energia mecânica – Caso Base 82
Tabela 18 – Análise exergética de correntes materiais – Processo RVT 83
Tabela 19 – Análise exergética de correntes de energia mecânica – Processo RVT 83
Tabela 20 – Análise exergética de correntes materiais – Processo ITR 84
Tabela 21 – Análise exergética de correntes de energia mecânica – Processo ITR 84
Tabela 22 – Análise exergética de correntes materiais – Processo TA 85
Tabela 23 – Análise exergética de correntes de energia mecânica – Processo TA 85
Tabela 24 – Análise exergética – resumo dos resultados e eficiência 86

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E TERMINOLOGIA

CCS	Captura e Armazenamento de CO_2 (*Carbon Capture and Storage*)
CLC	*Chemical-Looping Combustion*
DEA	Dietanolamina
DIPA	Diisopropanolamina
DGA	Diglicolamina
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
EOS	Equação de Estado (*Equation of State*)
IEA	*International Energy Agency*
ITR	Integração Térmica Regenerativa
MDEA	Metildietanolamina
MEA	Monoetanolamina
OECD	*Organisation for Economic Co-Operation and Development*
OIE	Oferta Interna de Energia
PR	Peng-Robinson
PIB	Produto Interno Bruto
PSA/VSA	*Pressure/Vacuum Swing Adsorption*
RAR	Reservatório Ambiental de Referência
RVT	Recompressão de Vapor de Topo
TA	Turbo-Absorção
TSA/ESA	*Thermal/Eletric Swing Adsorption*
WGS	*Water-Gas Shift*

NOMENCLATURA

NOTAÇÃO	UNIDADE	DESCRIÇÃO
$\bar{E}_{Ph}$	kJ/h	Exergia física molar
$\bar{E}_{Tot}$	kJ/kmol	Exergia molar total
$\bar{E}_{Ch}$	kJ/kmol	Exergia química molar
$\dot{E}_{K}$	kJ/h	Taxa de exergia cinética
$\dot{E}_{Entrada}$	kJ/h	Taxa de exergia de entrada no sistema
$\dot{E}^{W}_{Entrada}$	kJ/h	Taxa de exergia de entrada no sistema a partir de correntes de energia mecânica pura
$\dot{E}_{Saída}$	kJ/h	Taxa de exergia de saída do sistema
$\dot{E}^{W}_{Saída}$	kJ/h	Taxa de exergia de saída do sistema a partir de correntes de energia mecânica pura
$\dot{E}_{Destruída}$	kJ/h	Taxa de exergia destruída no sistema
$\dot{E}_{Ph}$	kJ/h	Taxa de exergia física
$\dot{E}_{P}$	kJ/h	Taxa de exergia potencial
$\dot{E}_{Ch}$	kJ/h	Taxa de exergia química
$\dot{E}_{Tot}$	kJ/h	Taxa de exergia total
F	kmol/h	Vazão molar da corrente
F_j	kmol/h	Vazão molar da corrente de entrada *j*
$\bar{H}$	kJ/kmol	Entalpia molar
$\bar{H}_{F_j}$	kJ/kmol	Entalpia molar da corrente de entrada *j*
$\bar{H}_{K_j}$	kJ/kmol	Entalpia molar da corrente de saída *j*
K_j	kmol/h	Vazão molar da corrente de saída *j*
nc	-	Número de componentes
nfs	-	Número de correntes de entrada
nps	-	Número de correntes de saída
$\dot{N}_k^{(R_k)}$	kmol/h	Taxa de variação molar de espécie *k* no seu reservatório
$\dot{N}_k^{Sys}$	kmol/h	Taxa de variação molar de espécie *k* no sistema
P_0	kPa	Pressão do RAR
Q	kJ	Calor
$Q_{ref,proc\ i}$	kJ/h	Calor do refervedor do processo *i*
$Q_{Equiv,CasoBase}$	kJ/h	Calor do refervedor equivalente ao do processo convencional
$Q_{Equivalente}$	kJ/h	Calor equivalente a dado trabalho

$\dot{Q}_0$	kJ/h	Taxa de calor trocado entre o reservatório de calor ambiental e o RAR
R	kJ/kmol K	Constante do gás ideal
R_H	-	Reservatório de calor ambiental
R_V	-	Reservatório de volume
R_k	-	Reservatório do componente k
$\bar{S}$	kJ/kmol K	Entropia molar
$\bar{S}_{F_j}$	kJ/kmol K	Entropia molar da corrente de entrada k
$\bar{S}_{K_j}$	kJ/kmol K	Entropia molar da corrente de saída k
$\dot{S}^{(R_H)}$	kJ/h K	Taxa de variação de entropia do reservatório de calor ambiental
$\dot{S}^{(R_V)}$	kJ/h K	Taxa de variação de entropia do reservatório de volume
$\dot{S}^{(R_k)}$	kJ/h K	Taxa de variação de entropia do reservatório do componente k
$\dot{S}^{sys}$	kJ/h K	Taxa de variação de entropia do sistema
$\dot{S}_{Gerada}$	kJ/h K	Taxa de entropia gerada no sistema
T	K	Temperatura
T_0	K	Temperatura do RAR
$T_{referfedor}$	°C	Temperatura do refervedor
$T_{ref,proc\ i}$	°C	Temperatura do refervedor do processo i
$T_{ref,CasoBase}$	°C	Temperatura do refervedor do Caso Base
$\dot{U}^{(R_H)}$	kJ/h	Taxa de variação de energia interna do reservatório de calor ambiental
$\dot{U}^{(R_V)}$	kJ/h	Taxa de variação de energia interna do reservatório de volume
$\dot{U}^{(R_k)}$	kJ/h	Taxa de variação de energia interna do reservatório do componente k
$\dot{V}^{(R_H)}$	m^3/h	Taxa de variação de volume do reservatório de calor ambiental
$\dot{V}^{(R_V)}$	m^3/h	Taxa de variação de volume do reservatório de volume
$\dot{V}^{(R_k)}$	m^3/h	Taxa de variação de volume do reservatório do componente k
$\dot{V}^{sys}$	m^3/h	Taxa de variação de volume do sistema
$\dot{V}^{(R_H)}$	m^3	Taxa de variação de volume do reservatório de calor ambiental
$\dot{V}^{(R_V)}$	m^3	Taxa de variação de volume do reservatório de volume

$\bar{V}_{F_k}$	$m^3/kmol$	Volume molar da corrente de entrada *k*
$\bar{V}_{K_k}$	$m^3/kmol$	Volume molar da corrente de saída *k*
W	kJ	Trabalho
$\dot{W}$	kJ/h	Taxa de trabalho produzido pelo sistema
$\dot{W}^{Lost}$	kJ/h	Taxa de trabalho perdido pelo sistema
$\dot{W}^{MAX}$	kJ/h	Taxa de trabalho máximo produzido pelo sistema
$\dot{W}_{Produzido}$	kJ/h	Taxa de trabalho produzido pelo sistema
$\dot{W}_{Recebido}$	kJ/h	Taxa de trabalho recebido pelo sistema
$\dot{W}_V$	kJ/h	Taxa de trabalho trocado entre o sistema e o reservatório de volume
Y_i	-	Fração molar da espécie *i* em dada corrente
Y_i^0	-	Fração molar da espécie *i* no RAR
Y_{kF_j}	-	Fração molar do componente *k* na corrente de entrada *j*
Y_{kK_j}	-	Fração molar do componente *k* na corrente de saída *j*

SÍMBOLOS GREGOS	UNIDADE	DESCRIÇÃO
η	-	Eficiência exergética
$\dot{\Xi}_k$	kJ/h	Taxa de troca de energia entre sistema e reservatório de espécie *k* associada a uma troca de massa
$\mu_i^{f,0}(T_0, P_0)$	kJ/kmol	Potencial químico da espécie *i* como gás ideal puro a T_0, P_0
μ_i^0	kJ/kmol	Potencial químico da espécie *i* em equilíbrio com o RAR
$\dot{\Omega}_k$	kmol/h	Taxa de criação da espécie *k* no universo
$\dot{\Omega}_S$	kJ/h K	Taxa de criação de entropia no universo
$\dot{\Omega}_V$	m^3/h	Taxa de criação de volume no universo
ΔU	kJ	Variação da energia interna
$\Delta \dot{E}$	kJ/h	Variação da taxa de exergia do sistema

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

As emissões de CO_2 originárias da queima de combustíveis fósseis foram identificadas como as principais causadoras do assim chamado fenômeno de aquecimento global e das mudanças climáticas recentes. Contudo, devido à crescente demanda mundial de energia, o mundo ainda deverá continuar majoritariamente energeticamente dependente da queima de carbono fóssil pelos próximos 30 ou 50 anos. O desafio para a indústria de combustíveis não renováveis reside em encontrar soluções viáveis técnica e economicamente para mitigar a liberação de CO_2 na atmosfera.

As tecnologias de captura e armazenamento de CO_2, conhecidas como CCS (*Carbon Capture and Storage*), se encaixam nessas soluções potencialmente viáveis. Elas consistem basicamente em capturar o gás carbônico diretamente das fontes emissoras e destiná-lo para alguma aplicação adequada, preferencialmente com interesse financeiro. A captura do CO_2 de correntes de gás exausto provenientes da queima de combustíveis de origem fóssil é uma tecnologia de Pós-Combustão abrangida pelo conjunto CCS. Dentro desses processos tem-se como destaque as unidades de absorção de gases ácidos utilizando soluções aquosas de alcanolaminas.

O presente trabalho visa estudar o processo de absorção de CO_2 de gás exausto de queima de óleo combustível pela utilização de soluções aquosas de MEA (monoetanolamina) como solvente. Como Caso Base foi utilizado um fluxograma convencional de absorção com MEA, composto basicamente de uma coluna de absorção e uma coluna de regeneração de solvente que é a configuração usualmente empregada. Em seguida foram criadas variantes do Caso Base visando a reduzir o gasto energético da planta, mantendo a mesma capacidade de absorção de CO_2.

Além da comparação das alternativas em base energética, também foi feita uma análise exergética, de forma a quantificar a percentagem de exergia destruída (perda de trabalho útil) no processo devido às suas irreversibilidades inerentes.

Este trabalho está estruturado em cinco capítulos. O Capítulo 2 apresenta uma contextualização da situação da matriz energética do Brasil e do mundo, focando como ela afeta as emissões atmosféricas de CO_2. É realizada também uma revisão bibliográfica

das diversas tecnologias de CCS, com um aprofundamento na descrição do processo de absorção de gases ácidos por alcanolaminas, além de apresentar uma revisão da literatura acerca de análises de exergia.

O Capítulo 3 mostra o cenário atual de consumo energético em uma planta convencional de captura de CO_2 de gás exausto, com dados da literatura. É apresentado o processo utilizado Caso Base, bem como as três variantes derivadas deste com intuito de reduzir o consumo de energia por unidade de CO_2 removido. Neste capítulo também são descritas as premissas de simulação de cada alternativa e a metodologia desenvolvida para compará-las, bem como os resultados obtidos em cada caso.

No Capítulo 4 encontra-se a definição de exergia e todo o desenvolvimento teórico utilizado no trabalho, baseado na Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica e nos princípios de conservação. Além disso, este capítulo apresenta os resultados obtidos ao aplicar-se a análise exergética para estimar a eficiência percentual de conservação de exergia de cada um dos processos deste trabalho.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões do estudo desenvolvido e sugestões para trabalhos futuros.

2.1 Matriz Energética Brasileira

O Brasil apresenta uma grande diversidade de fontes de energia não renováveis (petróleo, gás natural, carvão mineral, etc.) e renováveis (hidráulica, eólica, cana-de-açúcar, etc.). A energia fornecida por cada uma dessas fontes não é aproveitada completamente devido às perdas nos processos de transformação, distribuição e armazenagem até chegar ao consumidor. A soma de todas essas perdas com o consumo real nos diversos setores econômicos gera a Oferta Interna de Energia (OIE) do país.

Em 2012, a OIE do Brasil cresceu 4,1% em relação ao ano de 2011, chegando a um valor de 283,607 milhões de toneladas equivalentes de petróleo (tep), como pode ser visto pela Tabela 1.

Tabela 1 – Oferta Interna de Energia no Brasil

ESPECIFICAÇÃO	Mil tep		Aumento (%) 2012/2011	Estrutura (%)	
	2011	2012		2011	2012
NÃO RENOVÁVEL	**152.529**	**163.365**	**7,1**	**56,0**	**57,6**
Petróleo e Derivados	105.172	111.193	5,7	38,6	39,2
Gás Natural	27.721	32.598	17,6	10,2	11,5
Carvão Mineral e Derivados	15.449	15.287	-1,0	5,7	5,4
Urânio e Derivados	4.187	4.286	2,4	1,5	1,5
RENOVÁVEL	**119.809**	**120.242**	**0,4**	**44,0**	**42,4**
Hidráulica e Eletricidade	39.923	39.181	-1,9	14,7	13,8
Lenha e Carvão Vegetal	25.997	25.735	-1,0	9,5	9,1
Derivados da Cana-de-Açúcar	42.777	43.572	1,9	15,7	15,4
Outras Renováveis	11.113	11.754	5,8	4,1	4,1
TOTAL	**272.338**	**283.607**	**4,1**	**100,0**	**100,0**

Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2013

Em comparação com o crescimento do PIB de aproximadamente 0,9%, a OIE apresentou um aumento muito significativo, explicado principalmente pelo maior consumo de energia em alguns setores como o de transportes, serviços, indústria de

alimentos e cimento, e por maiores perdas associadas à geração de energia termelétrica (devido à compensação da redução da oferta de energia hidráulica).

Apesar do razoável aumento da geração de energia eólica (87%), nota-se uma pequena queda da participação das fontes renováveis na matriz energética, ocasionada principalmente pela redução da geração hidráulica e do consumo de lenha e derivados da cana. Porém, como pode ser visto na Figura 1, o valor de 42,4% de participação na OIE brasileira ainda se encontra muito superior em comparação com os países da OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*) e do resto do mundo, tornando o Brasil o país com a matriz energética mais renovável do mundo industrializado.

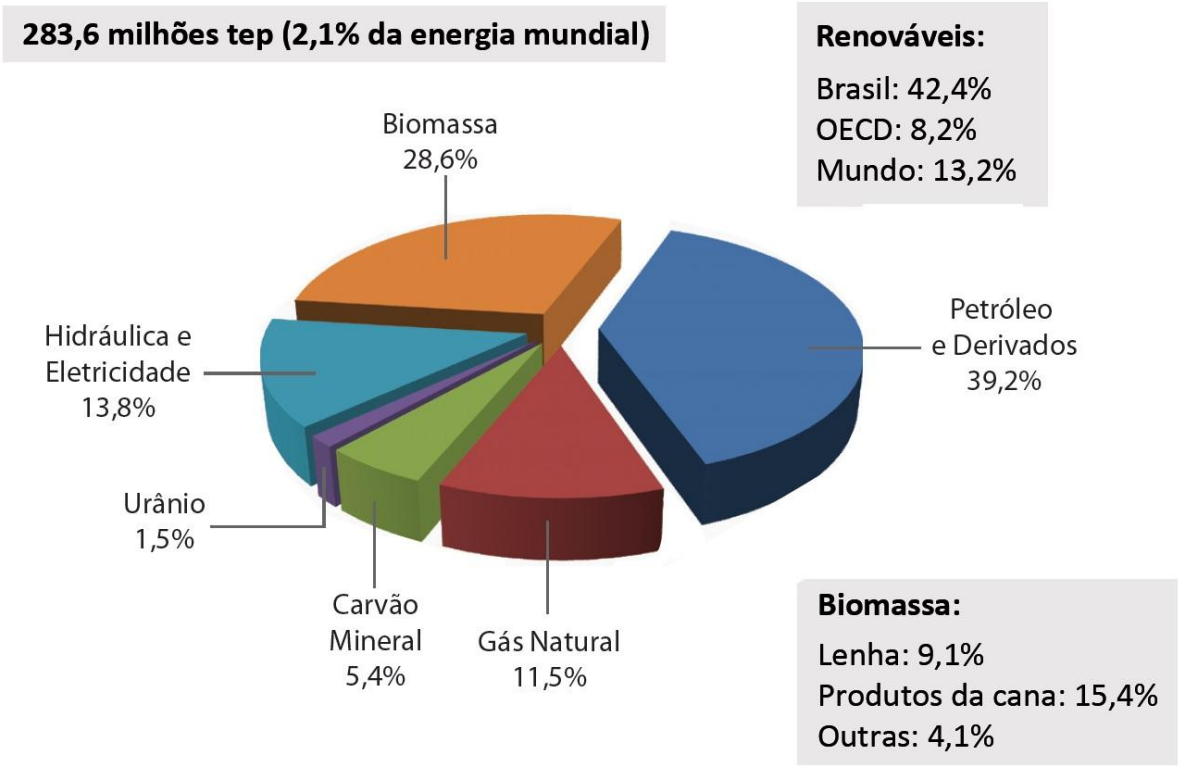

Figura 1 – Oferta Interna de Energia no Brasil – OIE (%)

Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2013

A forte utilização de biomassa e de energia hidráulica, que sozinha contribuiu com 70,1% da Oferta Interna de Energia Elétrica brasileira em 2012, proporciona uma menor emissão de CO_2 em comparação com a OECD e o resto do mundo (vide Figura 2).

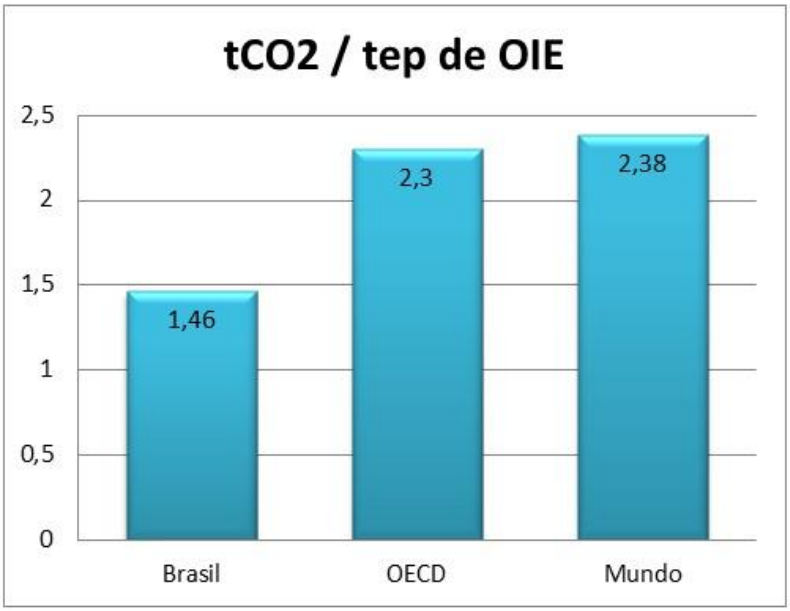

Figura 2 – Comparação dos índices de emissão de CO_2

Fonte: Ministério de Minas e Energia, 2013

Apesar do índice de emissão de CO_2 brasileiro ser baixo, a quantidade desse gás liberada na atmosfera está crescendo a cada ano, como pode ser visto na Figura 3.

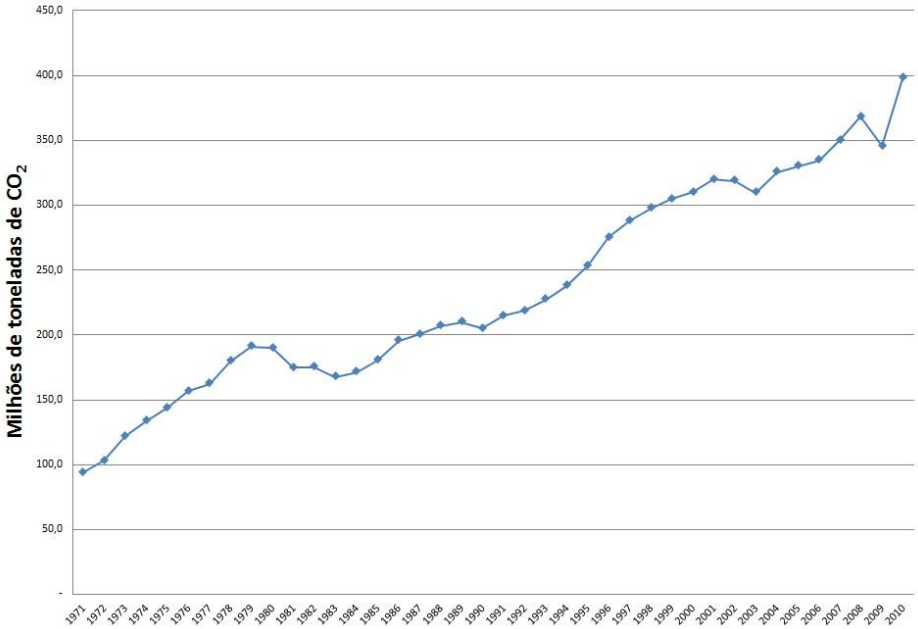

Figura 3 – Emissões de CO_2 por combustíveis no Brasil entre os anos de 1971 e 2010

Fonte: *International Energy Agency* – IEA, 2013

A Figura 4 mostra que no âmbito mundial a tendência das emissões de dióxido de carbono também é de crescimento, com exceção de algumas regiões como a Europa, Ásia e Oceania que têm sido bem sucedidas em manter seus valores aproximadamente constantes.

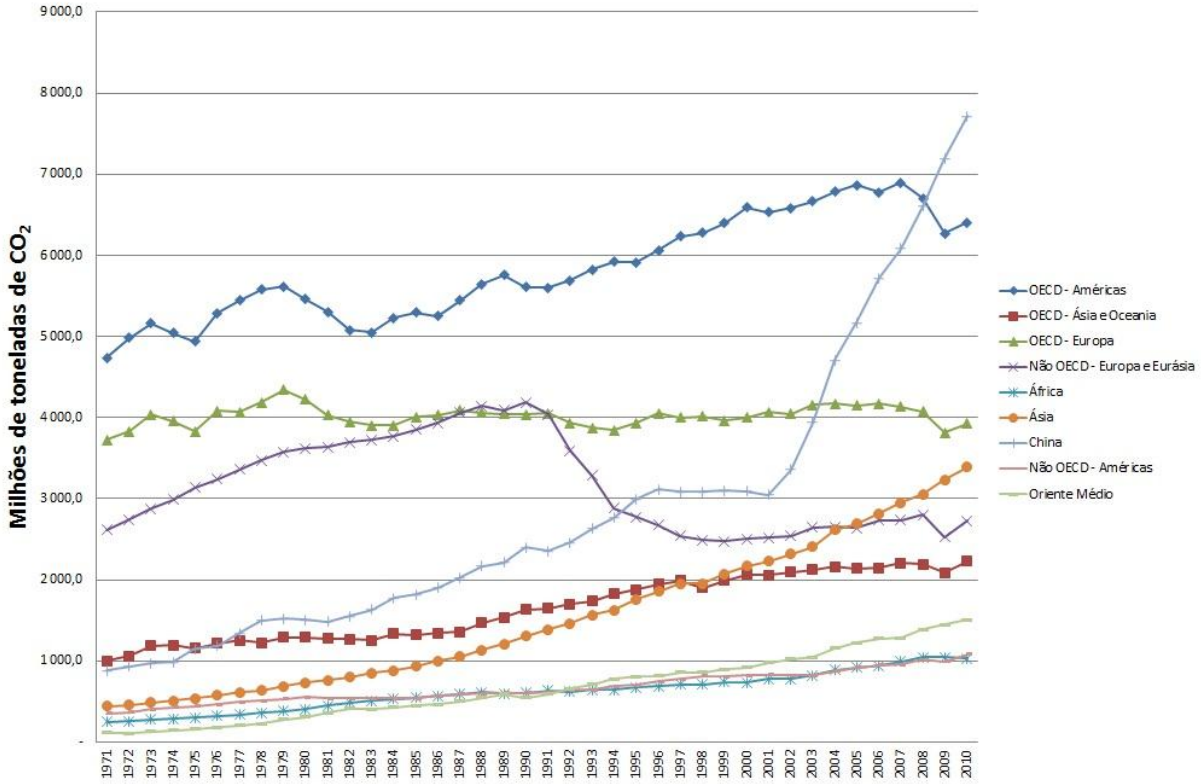

Figura 4 – Emissões de CO_2 por combustíveis no mundo entre os anos de 1971 e 2010

Fonte: *International Energy Agency* – IEA, 2013

Os gráficos anteriores apresentam os dados de emissões geradas apenas a partir da queima de combustíveis (carvão, petróleo e gás), que no Brasil e no mundo representa 50% das fontes totais. Além disso, contribuem significativamente a geração de energia elétrica e os setores industriais e de transporte, como apresentado na Figura 5.

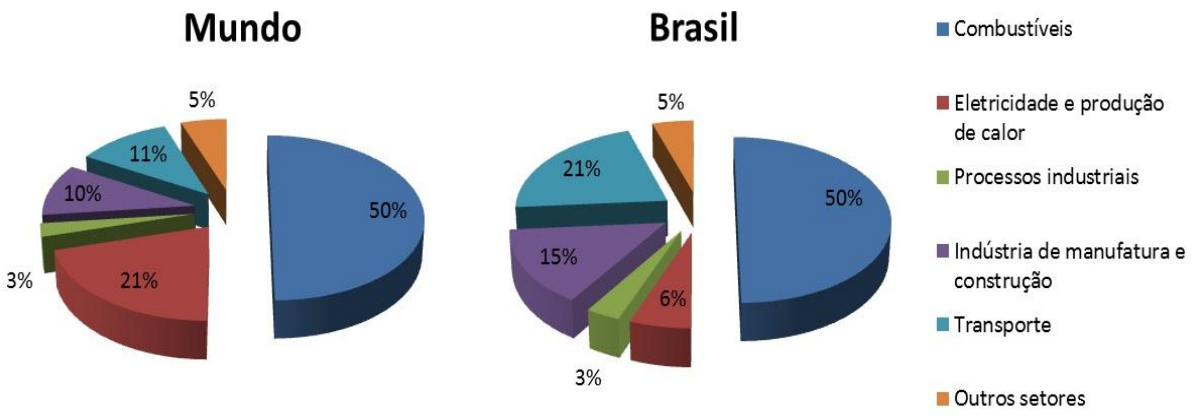

Figura 5 – Emissão de CO_2 no Brasil e no mundo por setores econômicos – ano 2010

Fonte: *International Energy Agency* – IEA, 2013

As emissões de CO_2 devem ser reduzidas, como proposto no Protocolo de Kyoto, de forma a minimizar o efeito estufa que impacta diretamente na temperatura média da Terra. Apesar de existirem outros gases com potencial de aquecimento global muito maior que o do dióxido de carbono, como apresentado na Tabela 2, praticamente todos os estudos atuais são voltados para esse gás devido a sua maior quantidade liberada na atmosfera em comparação aos outros gases.

Tabela 2 – Potencial de aquecimento global de gases do efeito estufa

Gás	Meia-vida na atmosfera (anos)	Potencial de Aquecimento Global		
		20 anos	50 anos	100 anos
CO_2	30 - 95	1	1	1
CH_4	12	72	25	7,6
N_2O	114	289	298	153
CFC-12 (CCl_2F_2)	100	11.000	10.900	5.200
CF4	50.000	5.210	7.390	11.200
SF6	3.200	16.300	22.800	32.600

Fonte: *Intergovernmental Panel on Climate Change* – IPCC – *Fourth Assessment Report*, 2007

A Figura 6 mostra que o crescente aumento da concentração de CO_2 na atmosfera nos últimos anos, indicado pela linha azul, acarretou no aumento da temperatura terrestre, indicada pela linha vermelha.

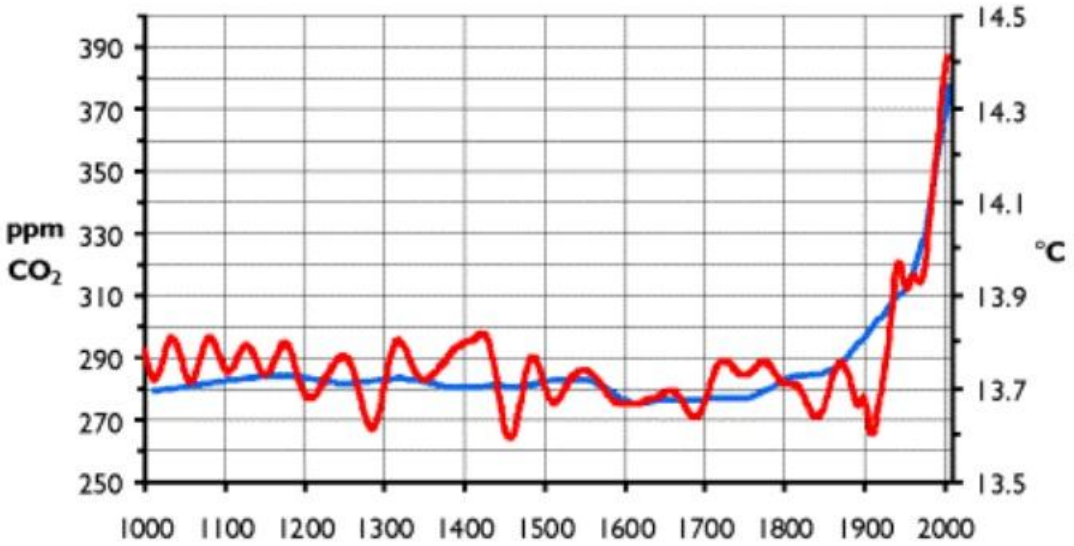

Figura 6 – Relação da concentração de CO_2 na atmosfera com a temperatura média terrestre

Fonte: http://crv.educacao.mg.gov.br

Caso a concentração de CO_2 na atmosfera ultrapasse 450 ppm é possível que a temperatura média global tenha um aumento de mais de 2°C, o que traz consequências potencialmente catastróficas a nível global.

Com esse problema em pauta, os países do G8 concordaram no ano de 2009 em reduzir 80% de suas emissões dos gases causadores do efeito estufa até o ano de 2050 e apoiaram os países emergentes a obter uma redução de 50% no mesmo período. Na ausência de novas políticas mitigadoras, é previsto que a emissão de CO_2 pelo setor de energia aumente 130% em 2050 como resultado do crescente consumo de combustíveis fósseis (Oh, 2010).

Essa necessidade de redução substancial da emissão de dióxido de carbono implica na urgência de aplicação de novos conceitos de eficiência energética, fontes renováveis de energia e de sistemas de Captura e Armazenamento de CO_2 – CCS (*Carbon Capture and Storage*).

2.2 Captura e Armazenamento de CO_2

As tecnologias de Captura e Armazenamento de CO_2 (CCS) são apontadas, a curto e médio prazo, como os principais recursos de mitigação dos gases do efeito estufa. Elas consistem em capturar o dióxido de carbono nas maiores fontes emissoras (termoelétricas, refinarias e indústrias em geral), comprimi-lo e transportá-lo por meio de gasodutos ou navios até o seu local de estocagem. Os destinos mais atrativos para esse gás são formações geológicas de grande profundidade e tamanho que possuam a capacidade de reter grandes quantidades do gás por um longo período de tempo de modo que ele não contribua mais para o efeito estufa no curto prazo.

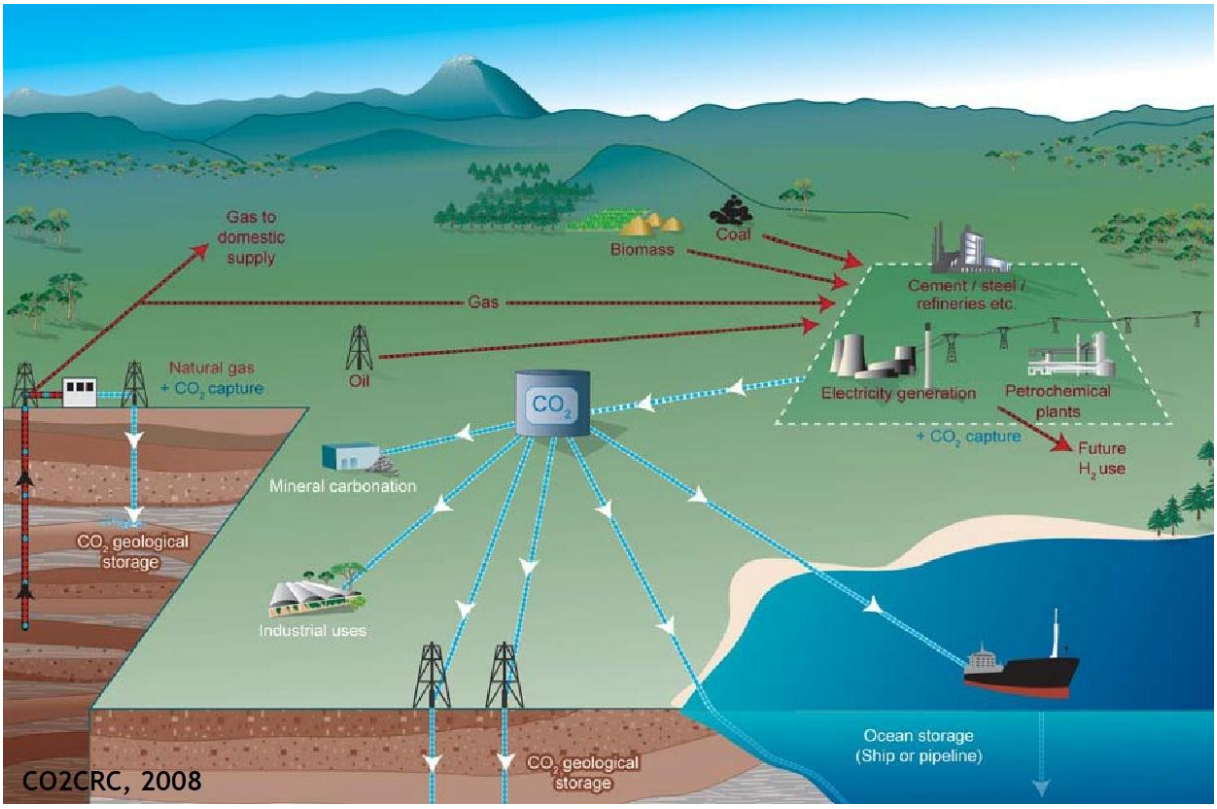

Figura 7 – Desenho esquemático da cadeia de CCS

Fonte: http://www.ktejo.cge.uevora.pt/wp-content/uploads/2009/10/Brochura-KTEJO.pdf

A cadeia de CCS é um conceito relativamente novo, mas extremamente importante para que os países possam manter sua matriz energética sem prejudicar o meio ambiente, já que é capaz de reduzir em até 90% as emissões de CO_2. Com isso, diversos

estudos vêm sendo realizados de forma a obter processos CCS viáveis tecnologicamente e economicamente.

Olajire (2010) discute as principais tecnologias de CCS existentes, apresentando suas principais barreiras técnicas e econômicas. Koornneef et al. (2012) estudaram seis diferentes rotas de CCS a partir de biomassa e obtiveram um potencial técnico de redução de 10,4 Gt CO_2 equivalente por ano, enquanto que o potencial econômico foi de 1/3 deste valor. Yoo et al. (2011) mostraram que integrando um processo de liquefação eficiente com um novo tipo de navio, torna-se mais atrativo economicamente o transporte marítimo de CO_2 ao invés do terrestre por gasodutos que é a forma mais difundida atualmente. Quintella et al. (2011) apresentaram dados apontando que as bacias sedimentares brasileiras são capazes de receber todo o CO_2 proveniente da produção de bioetanol.

Existem 3 abordagens tecnológicas conceitualmente diferentes para a CCS: Pré-Combustão, Pós-Combustão e Oxi-Combustão. Elas diferem basicamente pela metodologia do processo de captura, como pode ser visto na Figura 8.

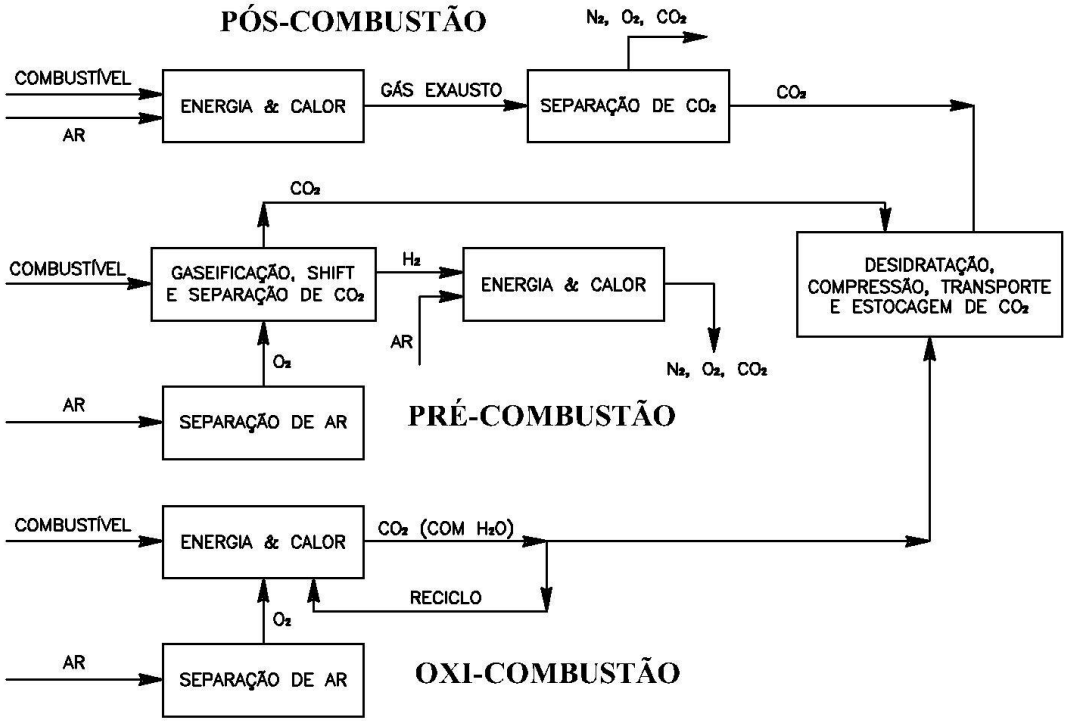

Figura 8 – Diagrama de blocos da tecnologia CCS

Fonte: Adaptado de Gibbins e Chalmers, 2008

No processo de Pós-Combustão, o dióxido de carbono é capturado após o combustível ser queimado, ou seja, é separado do gás exausto que normalmente é constituído de CO_2, N_2, O_2, H_2O, SO_x e NO_x. Devido a essa mistura em grandes volumes, o CO_2 normalmente encontra-se em baixas concentrações (4 – 14% v/v), o que é uma limitação importante do processo. Os processos de separação de CO_2 possíveis de serem aplicados são: adsorção, separação por membranas, destilação criogênica e absorção. Este último é o mais utilizado e consiste na aplicação de um forte solvente químico com posterior regeneração por aquecimento. A tecnologia de Pós-Combustão com utilização da absorção química tem a vantagem de ser um processo já bem difundido para tratar o gás natural e bem adaptável para plantas de geração de energia já existentes, além de proporcionar a remoção de NO_x e SO_x. Porém, é necessário processar grandes volumes de gás, levando a altos custos de equipamentos e de energia na etapa de regeneração (Olajire, 2010). Husebye et al. (2011) apresentaram um conceito de regeneração e estocagem flexíveis de solvente e mostraram os potenciais ganhos econômicos ao aplicá-lo em uma planta de geração elétrica a partir de carvão.

Já o processo de Pré-Combustão visa a capturar o CO_2 antes da queima do combustível, levando a maiores concentrações por não estar mais diluído em outros gases de combustão. A Figura 9 apresenta um desenho esquemático possível da pré-combustão.

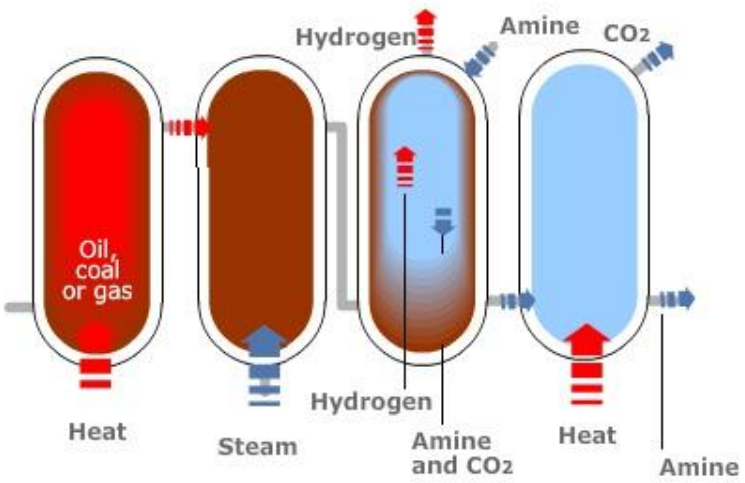

Figura 9 – Esquema da tecnologia de pré-combustão

Fonte: http://www.guardian.co.uk/environment/interactive/2008/jun/12/carbon.capture

Na primeira etapa o combustível reage com oxigênio puro, em quantidade sub-estequiométrica, e normalmente com vapor d'água de forma a gerar gás de síntese (CO e H_2). Em seguida, esse gás passa por um conversor catalítico que também recebe vapor d'água onde é realizada a reação *Water-Gas Shift* (WGS), convertendo CO em CO_2 e gerando mais hidrogênio. A mistura final é separada e o H_2 é enviado para a geração de energia que agora utilizará um combustível não mais a base de carbono.

A separação do CO_2 pode ser feita por um solvente físico já que sua pressão parcial na mistura é elevada. A absorção física não necessita de aquecimento para regeneração do solvente e o CO_2 é separado em pressões acima da atmosférica, o que reduz os custos de compressão do gás. Dessa forma, é possível obter uma demanda de energia total de quase metade da necessária em um processo de Pós-Combustão (Gibbins e Chalmers, 2008). Contudo, as principais desvantagens da Pré-Combustão residem nos altos custos de investimento e nas perdas de eficiência no reator WGS (Olajire, 2010).

O processo de Oxi-Combustão (OXIFUEL) consiste em separar o oxigênio do ar em uma corrente quase pura para queimar o combustível, o que gera um gás de combustão constituído praticamente de CO_2 e H_2O que são facilmente separáveis pela condensação da água. A ausência de nitrogênio na queima reduz o volume de gás, o que diminui o tamanho dos equipamentos, e não proporciona a formação de NO_x. Porém a temperatura da chama é muito maior do que em uma queima com ar, pois o N_2 em grande quantidade "rouba" calor da combustão. Dessa forma, é necessário realizar um reciclo da corrente de gás de combustão rica em CO_2 que pode chegar a concentrações acima de 80% v/v (Olajire, 2010).

A separação do O_2 do ar é normalmente realizada por destilação criogênica que é um processo extremamente caro, o que normalmente torna o processo de Oxi-Combustão inviável economicamente. Burdyny e Struchtrup (2010) propuseram um sistema híbrido de separação de oxigênio do ar de forma a reduzir os custos energéticos desse processo. Esse sistema consiste em utilizar uma membrana permeável para obter uma corrente de ar enriquecida de O_2 com posterior destilação criogênica.

A Tabela 3 apresenta um comparativo econômico das três abordagens discutidas para uma mesma planta.

Tabela 3 – Comparação das tecnologias de CCS

Tecnologia	Eficiência térmica (%PCI)	Custo capital ($/kW)	Custo de eletricidade (c/kWh)	Custo de CO_2 evitado ($/t$CO_2$)
Plantas a base de gás				
Sem captura	55,6	500	6,2	-
Pós-combustão	47,4	870	8,0	58
Pré-combustão	41,5	1180	9,7	112
Oxi-combustão	44,7	1530	10,0	102
Plantas a base de carvão				
Sem captura	44,0	1410	5,4	-
Pós-combustão	34,8	1980	7,5	34
Pré-combustão	31,5	1820	6,9	23
Oxi-combustão	35,4	2210	7,8	36

Fonte: Gibbins e Chalmers (2008)

2.3 Tecnologias de Captura de CO_2

A seção de separação do CO_2 da corrente de gás exausto consiste em aproximadamente 75% do custo total da tecnologia CCS, que por sua vez aumenta os custos da geração de energia elétrica em 50% (Olajire, 2010). Portanto, é necessário um grande desenvolvimento nessa área de forma a tornar a CCS viável economicamente.

Os processos de separação existentes são: absorção química, absorção física, adsorção física, destilação criogênica, membranas e combustão química em circuito fechado. Olajire (2010) e Pires et al. (2011) reúnem as tecnologias mais recentes em cada uma dessas áreas.

A absorção química é utilizada apenas em baixas concentrações de CO_2 e se baseia em reações de neutralização ácido-base pelo uso de solventes alcalinos. O gás ácido reage com o solvente básico formando uma ligação que é facilmente quebrada por aquecimento, proporcionando a regeneração do solvente. Apesar da vantagem de reutilização, esse aquecimento demanda muita energia além de existirem problemas de corrosão e perda de solvente por evaporação. Os solventes mais utilizados atualmente são as soluções de etanolaminas (MEA, DEA, MDEA ou misturas), porém novas frentes de trabalho vêm estudando novos processos de absorção química a base de soluções

aquosas de amônia, soluções salinas de aminoácidos e ciclos de carbonatação/calcinação (Pires et al., 2011).

A absorção física do CO_2 se baseia na sua solubilidade em algum solvente, que é dependente da temperatura e pressão do processo. Altas pressões parciais de dióxido de carbono e baixas temperaturas aumentam a solubilidade, tornando o processo aplicável. Neste caso, o solvente também é regenerado por aquecimento ou ainda pela redução da pressão, já que ambos desfavorecem a solubilidade. Os processos mais utilizados de absorção física são o SELEXOL™, RECTISOL™ e FLUOR™, cada um com seu solvente e condições operacionais específicos. O fluxograma do processo SELEXOL™ é apresentado na Figura 10.

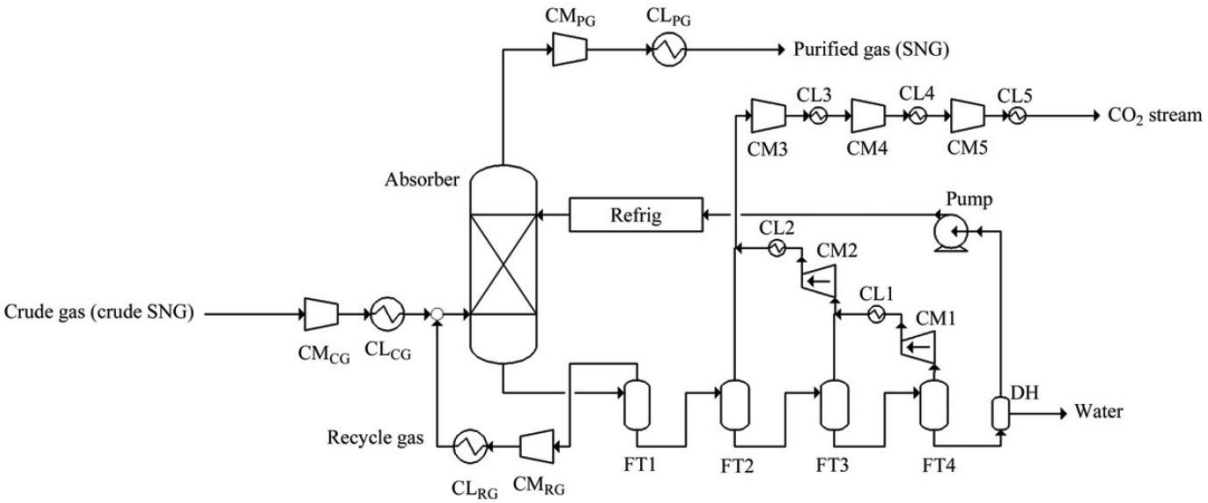

Figura 10 – Fluxograma do processo SELEXOL™ para remoção de CO_2 de gás natural

Fonte: Guo et al., 2012

O processo de adsorção física consiste em utilizar um material sólido para adsorver seletivamente o CO_2 na sua superfície. A regeneração do adsorvente consiste na dessorção do gás por meio da redução da pressão ou aumento da temperatura. No primeiro caso tem-se o processo PSA/VSA – *Pressure/Vacuum Swing Adsorption*, e no segundo o TSA/ESA – *Thermal/Eletric Swing Adsorption*. Os adsorventes mais utilizados atualmente são as peneiras moleculares, carbono ativado e compostos a base de Lítio (Olajire, 2010).

A destilação criogênica é um processo de separação em que o CO_2 é removido por condensação a temperaturas criogênicas, que são obtidas por um sistema de refrigeração. A obtenção do CO_2 na fase líquida apresenta a vantagem do transporte por bombeamento até os campos de recuperação avançada de petróleo. Hart e Gnanendran (2009) aplicaram o processo CryoCell® na captura de CO_2 de gás natural e obtiveram resultados satisfatórios em testes de campo. Esse processo consiste na compressão do gás, resfriamento até condensação, expansão em uma válvula Joule-Thomson e separação trifásica. Uma versão simplificada do CryoCell® é apresentada na Figura 11.

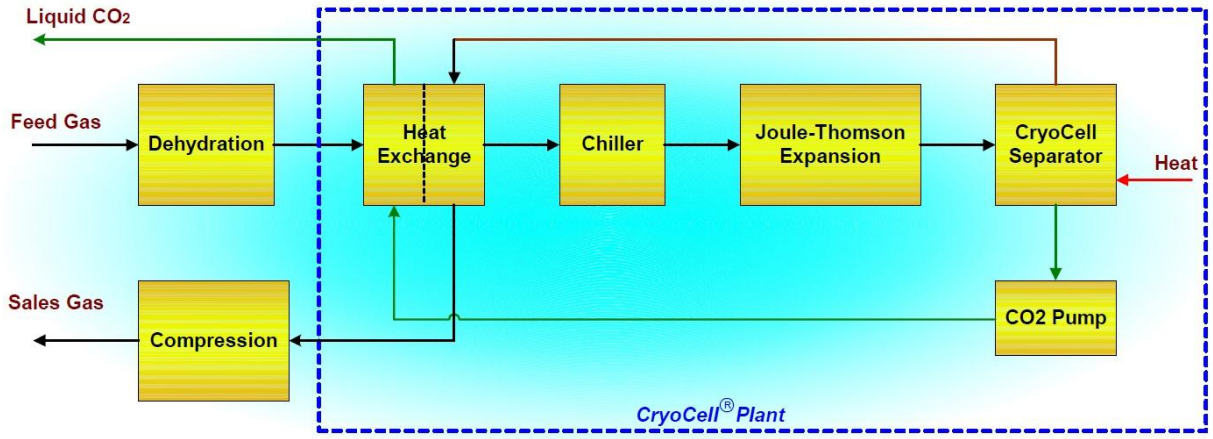

Figura 11 – Diagrama de blocos do processo CryoCell® para baixas concentrações de CO_2

Fonte: Hart e Gnanendran, 2009

As membranas são barreiras físicas constituídas de materiais semipermeáveis que permitem a passagem de substâncias específicas de uma mistura. Nesse tipo de processo o gás é escoado paralelamente à membrana enquanto o permeado escoa transversalmente (Figura 12). O mecanismo de separação é bem diversificado, podendo ser do tipo solução/difusão, adsorção/difusão, peneira molecular e transporte iônico (Olajire, 2010). As membranas podem ser biológicas ou sintéticas, sendo que neste último caso elas podem ser produzidas a partir de materiais orgânicos (polímeros) ou inorgânicos (cerâmica, carbono, sílica e zeólita).

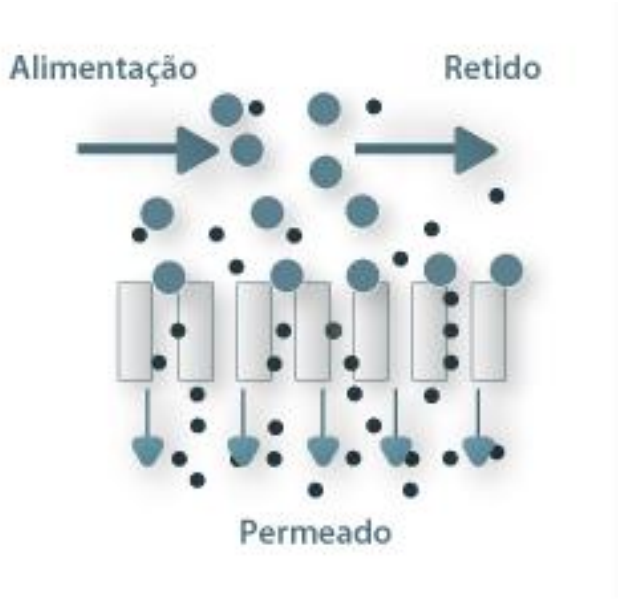

Figura 12 – Escoamento no processo de separação por membranas

Fonte: http://labvirtual.eq.uc.pt

A combustão química em circuito fechado (CLC – *Chemical-Looping Combustion*) é um processo constituído de 2 reatores, como exemplificado na Figura 13, e que se baseia em um transportador de oxigênio (óxido metálico) que circula no sistema sofrendo reações de redução e oxidação. No reator de ar o metal é oxidado de acordo com a seguinte reação:

$$O_2 + 2Me \rightarrow 2MeO$$

O gás de saída é constituído praticamente de N_2 e o óxido metálico é enviado para o segundo reator, onde é reduzido pelo combustível que oxida a CO_2 e H_2O pela reação:

$$C_nH_m + \left(2n + \frac{m}{2}\right) MeO \rightarrow n\, CO_2 + \frac{m}{2}\, H_2O + \left(2n + \frac{m}{2}\right) Me$$

O metal é enviado de volta ao primeiro reator e o gás de combustão constituído de CO_2 e H_2O pode ser separado por condensação.

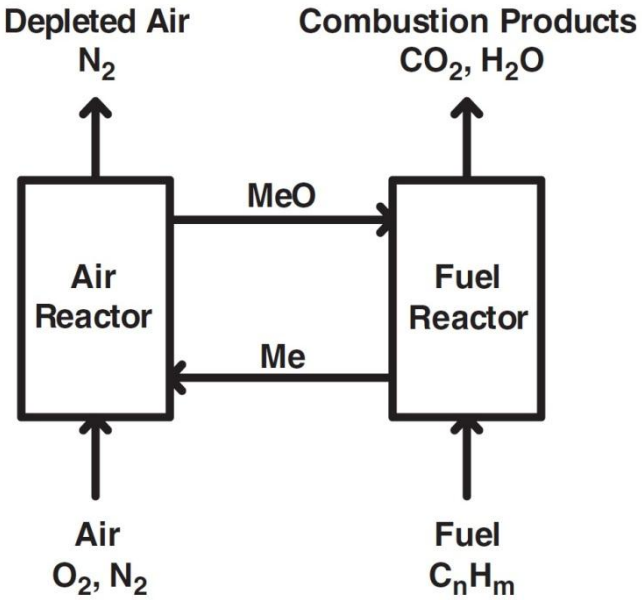

Figura 13 – Diagrama de blocos do CLC

Fonte: Rydén e Lyngfelt, 2006

A Tabela 4 apresenta as principais vantagens e desvantagens dos processos de separação de CO_2 discutidos anteriormente.

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens das tecnologias de separação de CO_2

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Absorção com aminas	• Aplicável para baixas pressões parciais • Taxas de recuperação de até 95% e pureza de produto maior que 99%	• Processo consome energia considerável • Degradação do solvente e corrosão dos equipamentos na presença de O_2 • Concentrações de SO_x e NO_x na corrente de gás combinam com a amina para formar sais estáveis termicamente e não regeneráveis
Absorção com amônia	• Calor de regeneração menor do que MEA • Maior capacidade de transferência de CO_2 do que MEA • Não é necessário vapor para retificação • Oferece controle multipoluente	• Temperatura de decomposição bicarbonato de amônio (140 °F) • Volatilidade da amônia maior do que a da MEA, levando a maiores perdas • Amônia é consumida pela formação irreversível de sulfatos e nitratos de amônio, além da remoção de HCl e HF
Absorção física	• Baixo consumo de utilidades • Rectisol utiliza metanol que é barato • Selexol possui uma capacidade de absorver gases maior do que aminas • Selexol pode remover H_2S e compostos orgânicos sulfurados • Ambos proporcionam desidratação simultânea da corrente gasosa	• Altos custos de refrigeração no RECTISOL™ • Hidrocarbonetos também são absorvidos no SELEXOL™ • Refrigeração da solução pobre de SELEXOL™ • Mais econômico a altas pressões

Membrana	• Não é necessária energia para regeneração • Sistema modular simples • Sem correntes de rejeitos	• Membranas podem entupir devido a impurezas • Desafios de prevenir encharcamento das membranas • Tecnologia ainda não estabelecida industrialmente
CLC	• Gás de exaustão do reator de ar não é nocivo • Não há formação térmica de NOx • Menor custo operacional	• Não existe demonstração para larga escala

Fonte: Olajire, 2010

O presente trabalho aborda o processo de absorção química utilizando solução aquosa de etanolamina como solvente.

2.4 Processo de Absorção com Aminas

2.4.1 Tipos de Aminas

As aminas pertencem a uma classe de compostos orgânicos nitrogenados derivados da amônia, onde os hidrogênios ligados ao nitrogênio são substituídos parcialmente ou totalmente por radicais orgânicos. De acordo com essa substituição as aminas são divididas em primária, secundária e terciária, como visto na Figura 14.

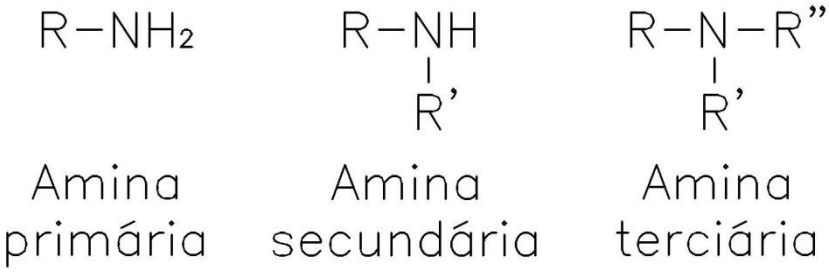

Figura 14 – Classificação do tipo de aminas

Muitas são as aminas passíveis de utilização em processos de tratamento de gás, como descrito por Manning e Thompson (1991) e Rosa (2008).

a) **MEA – Monoetanolamina, $(OHCH_2CH_2)NH_2$:**

A MEA foi a primeira alcanolamina a ser utilizada no tratamento de gases ácidos, com poucas mudanças no seu processo nos últimos 50 anos, estando o seu uso em queda. É uma amina primária de baixo peso molecular e, portanto, é a mais reativa, volátil e corrosiva dentre as aminas normalmente utilizadas. Por esses motivos sua concentração deve ser baixa, sendo da ordem de 15% a 20% p/p.

A sua alta volatilidade promove maiores perdas por vaporização, o que demanda uma maior reposição de solvente fresco. No entanto, a MEA possui a menor taxa de sequestro de hidrocarbonetos. As aminas primárias tendem a formar ligações mais fortes com os gases ácidos do que as outras aminas e, portanto, necessitam de mais energia para decompor os sais formados e regenerar o solvente.

b) **DEA – Dietanolamina, $(OHCH_2CH_2)_2NH$:**

Atualmente, a DEA é a amina mais usada em plantas de absorção de gases ácidos. Possui uma boa reatividade, corrosividade moderada, menor energia necessária para regeneração quando comparada com MEA e pode ser utilizada em maiores concentrações, trabalhando-se com uma maior razão molar de gás ácido e amina na corrente de fundo da coluna absorvedora. Esse último fator possibilita uma menor circulação de solução e, portanto, um menor custo operacional.

c) **MDEA – Metildietanolamina, $(OHCH_2CH_2)_2NCH_3$:**

A MDEA ganhou grande parte do mercado de tratamento de gases nos últimos anos. A razão desse crescimento é que a MDEA é seletiva em relação ao H_2S, pois sua absorção do CO_2 é cineticamente mais lenta em relação às aminas primárias e secundárias. O fato de suas ligações com o H_2S e CO_2 serem mais fracas que as outras aminas faz com que a MDEA necessite de menor calor para regeneração. Maiores concentrações de solução (40 – 50% p/p) e maior concentração de gases ácidos na corrente de fundo da absorvedora são utilizadas, o que permite uma menor circulação de solvente em relação à DEA.

A MDEA é muitas vezes utilizada com outras aminas ou aditivos como a piperazina que promove uma maior absorção de CO_2, conseguindo assim especificar produtos com menores concentrações de CO_2. Aliabadi et al. (2009) mostraram que é possível melhorar o desempenho da absorção de CO_2 com MDEA pela adição de MEA no processo.

d) **DGA – Diglicolamina, $OHCH_2OCH_2NH_2$:**

A DGA é, assim como a MEA, uma amina primária. A DGA foi muito empregada entre as décadas de 60 e 90 devido à possibilidade de se operar com soluções muito concentradas (50 – 70% p/p) e com uma tolerância alta para a razão molar de gás ácido e amina na corrente de fundo da absorvedora. Outra vantagem da solução de DGA é seu ponto de congelamento. Uma solução contendo 65% p/p de DGA congela a -40°C, o que a torna muito atrativa para regiões de clima frio. As grandes desvantagens do seu uso são a alta taxa de sequestro de hidrocarbonetos e seu alto custo em relação às etanolaminas.

e) **DIPA – Diisopropanolamina $(CH_3CHOHCH_2)_2NH$:**

A DIPA é a amina mais utilizada no processo Sulfinol™, Adip® e Scott™, todos licenciados pela Shell. A DIPA é reconhecida como uma amina menos corrosiva, mais seletiva em relação ao H_2S e capaz de absorver COS sem degradar excessivamente a solução. Ela é muito utilizada em *blends* de aminas (mistura de diferentes tipos de aminas) de forma a promover uma melhor especificação do produto. As grandes desvantagens são os gastos envolvidos com o licenciamento e a degradação causada pelo CO_2.

Na Tabela 5 encontra-se um resumo de propriedades das aminas apresentadas.

Tabela 5 – Comparação de propriedades das aminas

Característica		MEA	DEA	DGA	DIPA	MDEA
Tipo de amina		Primária	Secundária	Primária	Secundária	Terciária
Reatividade		Alta	Moderada	Moderada	Moderada	Moderada
Estabilidade		Regular	Boa	Regular	Boa	Boa
Absortividade de HCs		Baixa	Moderada	Alta	Moderada	Alta
Perdas por vaporização		Alta	Moderada	Alta	Moderada	Baixa
Seletividade a H_2S		Não	Não	Não	Não	Sim
Remoção de enxofre orgânico		Baixa	Baixa	Moderada	Baixa	Baixa
Corrosividade		Alta	Moderada	Moderada	Baixa	Baixa
Tendência à formação de espuma		Baixa	Baixa	Baixa	Moderada	Alta
Custo		Baixo	Baixo	Moderado	Baixo	Moderado
Degradabilidade	H_2S	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma	Nenhuma
	CO_2	Alguma	Baixa	Alguma	Alguma	Baixa
	COS	Sim	Pequena	Alguma	Severa	Pequena
Concentração de solvente (% p/p)		15 – 20	20 – 35	45 – 65	30 – 40	40 – 55
Mol de gás ácido / mol de amina		0,3 – 0,4	0,5 – 0,6	0,3 – 0,4	0,3 – 0,4	0,3 – 0,45
Circulação de amina (m^3/mol de gás ácido)		0,38 – 0,62	0,23 – 0,47	0,19 – 0,28	-	0,25 – 0,42
Consumo de vapor – utilidades (kg/m^3)		120 – 144	108 – 132	132 – 156	-	108 – 132
Temperatura do refervedor (°C)		115,6	118,3	126,7	123,9	121,1
Ponto de congelamento (°C)		-9,4	-6,7	-40,0	-8,9	-31,7
Calor de reação (kJ/kg de gás ácido)	H_2S	1.442	1.279	1.570	-	1.163
	CO_2	1.535	1.465	1.977	-	1.396

Fonte: Adaptado de Manning e Thompson, 1991

2.4.2 Química do Processo

A absorção de gases ácidos (CO_2 e H_2S) por soluções de aminas é baseada na reação ácido-base entre o gás e um solvente químico a base de amina. As reações ocorridas para uma amina genérica são as seguintes:

I. $$2R_xNH_{(3-x)} + H_2S \leftrightarrow (R_xNH_{(4-x)})_2S + calor$$

$$(R_xNH_{(4-x)})_2S + H_2S \leftrightarrow 2R_xNH_{(4-x)}HS + calor$$

II. $2R_xNH_{(3-x)} + CO_2 + H_2O \leftrightarrow (R_xNH_{(4-x)})_2CO_3 + calor$

$(R_xNH_{(4-x)})_2CO_3 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 2R_xNH_{(4-x)}HCO_3 + calor$

III. $2R_xNH_{(3-x)} + CO_2 \leftrightarrow R_xNH_{(2-x)}COONH_{(4-x)}R_x + calor$

Onde:

$x = 1\ (amina\ primária)$

$x = 2\ (amina\ secundária)$

$x = 3\ (amina\ terciária)$

Em termos da cinética das reações químicas, as do tipo I são consideradas como instantâneas, as do tipo II como lentas e a do tipo III moderada (Rosa, 2008). De acordo com a reação III, a amina reage diretamente com o CO_2, gerando um composto chamado carbamato, o que já não ocorre na reação II onde o gás ácido necessita primeiro dissolver na água para que a reação ocorra.

As aminas terciárias não possuem um hidrogênio ligado ao nitrogênio da amina e, portanto, não realizam a reação III. Esse fato explica porque elas são capazes de absorver seletivamente o H_2S, já que passam a reagir com o CO_2 pela reação lenta apenas.

Em fase aquosa há uma série de espécies iônicas fracas em equilíbrio na solução, sendo que o gás ácido na fase vapor está em equilíbrio com a espécie livre correspondente na fase líquida. Como a reação das aminas com o CO_2 é lenta e com o H_2S é rápida, a absorção de H_2S é limitada pela fase gás e a absorção de CO_2 é limitada pela fase líquida (Polasek et al., 1990).

A etapa de absorção é favorecida pelo deslocamento das reações de equilíbrio para a direita, pois assim as espécies livres, H_2S e CO_2, permanecerão em baixas concentrações, o que ocasiona a migração dos gases ácidos da fase vapor para a fase líquida. Pressões elevadas tendem a favorecer o processo de absorção. Já na etapa de regeneração, as reações devem ser deslocadas para a esquerda (pela elevação de temperatura via injeção de calor, por exemplo) para que a concentração das espécies

livres na fase aquosa seja alta, o que favorece o *stripping,* ou seja, a migração de gases ácidos para a fase vapor (Rosa, 2008).

2.4.3 Descrição do Processo

O processo de absorção de CO_2 por aminas é amplamente aplicado na indústria, principalmente na área de gás natural, recebendo o nome de adoçamento. De uma forma geral, esse tipo de planta consiste basicamente de duas seções: a de absorção e a de regeneração. Um fluxograma típico do processo pode ser visto na Figura 15.

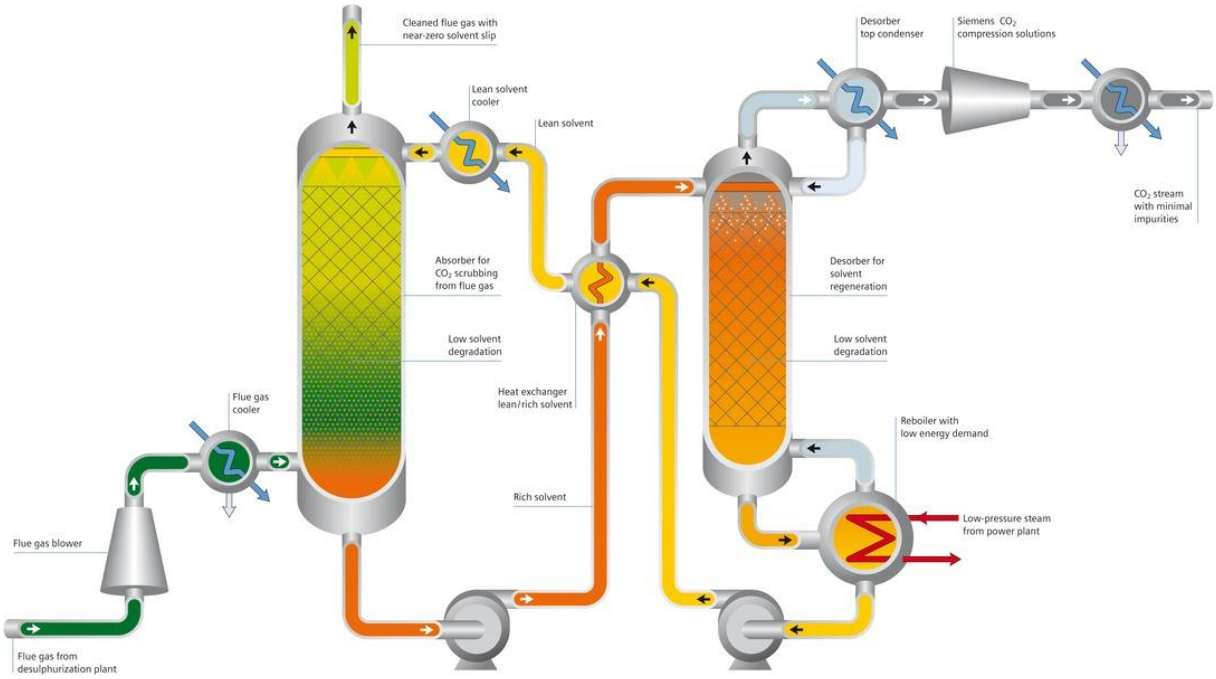

Figura 15 – Fluxograma do processo de captura de CO_2 de gás exausto – Siemens

Fonte: http://www.energy.siemens.com

A seção de absorção tem como objetivo reduzir a concentração de gases ácidos do gás a ser tratado, enquanto a seção de regeneração recupera a solução de amina. A seção regeneradora é uma das grandes vantagens do processo, pois ela possibilita o reciclo da solução de amina, reduzindo a necessidade de reposição (*make-up*) e o descarte do solvente convertido.

A unidade de absorção possui uma coluna absorvedora (pratos ou recheio) que promove o contato entre a solução de amina praticamente isenta de contaminantes, conhecida como solução de amina pobre, e a corrente do gás contendo os gases ácidos, conhecida como gás rico. Nessa etapa, temperaturas baixas e pressões altas favorecem as reações de absorção.

O efluente gasoso, conhecido como gás pobre devido às baixas concentrações dos gases ácidos, carrega água e amina. Desta forma, dependendo da finalidade deste gás, ele poderá passar por uma coluna desumidifadora ou um *scrubber* (lavador de gás) que retiram as substâncias indesejadas. Essa recuperação de água e amina reduz a necessidade de *make-up* do sistema e, portanto, é uma etapa que auxilia na redução do custo operacional em relação ao consumo de solvente.

Do fundo da coluna absorvedora sai a corrente líquida contendo a solução aquosa de amina e os gases ácidos absorvidos, conhecida como solução de amina rica. Antes de passar pela unidade de regeneração é recomendada a utilização de um vaso de separação para retirar hidrocarbonetos absorvidos que podem prejudicar a etapa seguinte. Isso se faz mais necessário quando se utiliza uma amina com absortividade de hidrocarboneto alta, como a DGA e a MDEA.

Na coluna de regeneração as ligações químicas entre a amina e os gases ácidos são rompidas pelas altas temperaturas (~120°C) e baixa pressão (~ 1 – 2 bar). É importante ressaltar que a temperatura do refervedor não deve ultrapassar a temperatura de degradação da amina (~124°C).

O produto de fundo desta coluna é a solução de amina com baixas concentrações de gases ácidos – amina pobre – que irá recircular pela planta. No entanto, para esta corrente voltar para a coluna absorvedora, é necessário o bombeio e o resfriamento da mesma e o *make-up* da água e amina perdida por evaporação. A corrente de topo da coluna regeneradora é constituída praticamente de CO_2 e pode ser utilizada em algumas aplicações como pressurização de poços de petróleo e produção de uréia e metanol.

Nesse tipo de planta, o monitoramento e controle de variáveis chaves são indispensáveis para manter baixas taxas de corrosão e altos rendimentos na seção de absorção e regeneração. As características operacionais mais sensíveis podem variar dependendo da composição, temperatura e pressão do gás a ser tratado, juntamente com as especificações para o gás livre de gases ácidos. São elas: concentração da solução

de amina, taxa de circulação do solvente, concentração de gases ácidos na solução rica (*loading*), carga térmica cedida ao sistema de regeneração, temperatura de fundo da coluna regeneradora, temperatura do vapor de aquecimento para o refervedor, temperatura da solução pobre para tratamento e o tempo de residência do líquido na coluna (Aliabadi et al., 2009 e Rosa, 2008).

2.5 Exergia

É muito comum no campo da Engenharia Química utilizar-se a Primeira Lei da Termodinâmica para sistemas fechados, dada pela equação (2.1), nos problemas que envolvem sistemas térmicos.

$$\Delta U = Q - W \tag{2.1}$$

Essa Lei mostra que a energia interna em sistemas fechados é conservada, somente sendo alterada pela transformação em calor ou em trabalho. Com ela é possível quantificar as transformações de energia de um sistema fechado (produção de trabalho, rejeição/absorção de calor, etc.). Mas não há preocupações acerca da variação da qualidade dessa energia. Assim, pode-se dizer que, apesar de verdadeira, a Primeira Lei não é completa, pois ela permite a conversão total de calor em trabalho ao longo de uma transformação cíclica, o que não é observado na natureza para sistemas operando em ciclos.

Deve-se então fazer uso também da Segunda Lei da Termodinâmica que restringe a direção factível dos processos, tendo como um dos seus enunciados clássicos: Nenhum processo pode operar ciclicamente tal que o seu único efeito sobre o Universo seja a conversão completa do calor absorvido em trabalho realizado. Além de impor restrições, a Segunda Lei leva em consideração a qualidade da energia, pois segundo ela o Universo caminha na direção da maximização da entropia, com a qualidade da energia se degradando a cada etapa já que não é possível retornar ao estado inicial, posto que todos os processos naturais são irreversíveis (Dincer e Rosen, 2007). A Segunda Lei também

traz a noção de que entropia é indestrutível. Uma vez criada, ela passa a existir para sempre no Universo. Portanto, este sempre se altera e se degrada irreversivelmente, sendo o valor desta entropia do Universo uma métrica do grau de degradação atingido.

Como exemplo de transformação irreversível versus qualidade de energia, tem-se a passagem de um gás em uma válvula adiabática. Este é um processo isentálpico clássico. Porém, deve-se também analisá-lo por uma ótica diferente, além da mera contabilização de energia. Tomando como exemplo a expansão em uma válvula de uma corrente de metano puro a 30°C e 10 bar, saindo a 5 bar, tem-se um aumento de 3,5% da entropia do gás, sem nenhum outra variação de entropia nas vizinhanças. Há, portanto, criação de entropia no Universo. Para reverter o gás ao seu estado inicial, esta entropia criada terá de ser "varrida" para as vizinhanças. Desta forma, um processo mecânico atuará comprimindo o gás e calor será exportado para as vizinhanças levando a entropia criada na expansão.

Ao mesmo tempo em que entropia é essencialmente uma grandeza positiva (Terceira Lei da Termodinâmica) indestrutível e que só pode ser criada ou mantida constante, há o conceito de exergia que opera de forma oposta. Exergia é uma grandeza essencialmente positiva, que não pode ser criada e somente pode ser destruída ou mantida constante. A exergia inicial do Universo teria sido criada juntamente com ele, e desde então, sempre se reduz, sendo as quedas de exergia associadas às irreversibilidades que as causaram. Assim no estado de entropia máxima do Universo teríamos exergia nula. Quanto maior o valor de exergia de um sistema ou corrente, mais trabalho útil poderá ser produzido com ele ou ela. No exemplo anterior, a corrente de metano em uma pressão menor tende a ser menos útil do que em uma em maior pressão, embora ambas tenham a mesma entalpia. Em outras palavras, pode-se esperar que a exergia molar da corrente de gás despressurizado isentalpicamente seja menor que a do metano pressurizado inicial.

A exergia é uma propriedade termodinâmica extensiva, assim como entalpia ou entropia, ou seja, é proporcional à massa do sistema e é perfeitamente aditiva quando materiais são unidos em equilíbrio. Porém, a exergia somente pode ser conservada ao longo de transformações reversíveis. Sob irreversibilidade, exergia é destruída, enquanto entropia é criada e entalpia pode ser conservada. Ou seja, ao contrário da entropia, exergia é perecível frente às irreversibilidades do processo. Estas

irreversibilidades facilmente a destroem, e quanto mais irreversível for um processo, maior será essa destruição. Como exemplo de processos muito irreversíveis, que consequentemente levam à grande destruição de exergia, pode-se citar combustores e gaseificadores a altas temperaturas. Um ciclo de Rankine e um ciclo combinado integrado à gaseificação, ambos utilizados para geração de energia elétrica a partir de carvão mineral, apresentam coeficiente de destruição da exergia inicial da ordem de 50 a 65% (Almeida, 2011).

A exergia de um sistema pode ser entendida como o máximo trabalho útil que pode ser realizado levando-se o sistema até uma condição de equilíbrio com o ambiente, através de trocas térmicas e de espécies químicas com o ambiente.

O ambiente e suas condições reinantes é conceitualmente um sistema infinito em permanente equilíbrio interno, portanto, sem forças motrizes em seu interior, incluindo a atmosfera, recursos aquáticos ou o solo rochoso, no qual existe equilíbrio entre as espécies químicas presentes. Este ambiente obviamente idealizado, em permanente imutabilidade – onde não há noite ou dia, nem eventos climáticos, atmosféricos, marinhos ou geológicos – é denominado Reservatório Ambiental de Referência (RAR).

A definição do RAR é de extrema importância, pois suas propriedades afetam diretamente o resultado da análise exergética. Ele pode ser visto como um corpo gigante em perfeito estado de equilíbrio termodinâmico e químico, não possuindo então forças motrizes (gradientes de pressão, de temperatura, de potencial químico, etc.) no seu interior que possam realizar trabalho. Com isso, só há possibilidade de geração de trabalho quando um sistema possui um ou mais parâmetros em desequilíbrio com os definidos no RAR (Cruz, 2010).

De acordo com a Segunda Lei, conforme um processo irreversível ocorre, há geração de entropia e o potencial para realizar trabalho útil diminui, o que leva à destruição da exergia. Portanto, quanto menor a exergia de um sistema, menor é a quantidade de trabalho útil que pode ser extraído dele com respeito às condições do RAR.

Pelo fato da exergia ser uma propriedade de correntes, para quantificar o seu grau de destruição em um processo complexo contendo muitas e diferentes operações unitárias, embora todas em regime estacionário, bastará:

- Primeiramente enclausurar o processo em um contorno fechado, ficando definidas correntes de entrada e de saída, bem como efeitos mecânicos com o exterior.
- Cargas térmicas não são relacionadas no contorno, excetuando-se aquelas com o RAR, posto que na indústria química, calor, ao contrário de potência mecânica (que pode ser adquirida como eletricidade, etc), não existe como entidade por si; i.e. o calor é sempre um fenômeno associado à interação de duas ou mais correntes em trocadores de calor. Este ponto será explicado mais adiante.
- Em seguida deve-se contabilizar as taxas de exergia associadas a todas as correntes materiais e de energia mecânica que atravessam essa delimitação e realizar um balanço entre elas.
- No caso das correntes de energia mecânica pura (alimentação de potência de bombas e compressores, e produção de potência de turbinas, etc.), elas equivalem a correntes de exergia pura de mesma intensidade e direção.

A taxa de exergia total de uma corrente de determinado processo é definida como a soma das contribuições de cada tipo de exergia: física, química, cinética e potencial como na Eq. (2.2) (Abdollahi-Demneh et al., 2011).

$$\dot{E}_{Tot} = \dot{E}_{Ph} + \dot{E}_{Ch} + \dot{E}_{K} + \dot{E}_{P} \tag{2.2}$$

Normalmente não se consideram as parcelas da taxa de exergia cinética *($\dot{E}_K$)* e potencial ($\dot{E}_P$) nas análises exergéticas, pois elas são relativamente baixas quando comparadas às outras taxas de exergia (física e química) nos processos típicos de engenharia.

A exergia física está relacionada ao máximo de trabalho que pode ser obtido por uma corrente do processo quando ela passa de seu estado inicial para um estado de referência, através de trocas térmicas apenas com o RAR. Como a análise exergética somente tem sentido para o estado estacionário, há sempre pelo menos uma corrente de entrada e uma de saída do processo, fazendo então com que o estado de referência

sempre se cancele (dado que o estado de referência é o mesmo para todas as correntes). Portanto, a exergia física molar pode ser escrita como:

$$\bar{E}_{Ph} = \bar{H} - T_0\bar{S} \tag{2.3}$$

Na equação (2.3), o subscrito "0" da temperatura corresponde à coordenada temperatura do RAR, considerado como a atmosfera ao nível do mar. Como neste caso, costuma-se adotar para o RAR as coordenadas T_0=298,15K, P_0=1atm, Y^0_{N2}=0,765, Y^0_{O2}=0,205, Y^0_{Ar}=0,009, Y^0_{H2O}=0,0199, Y^0_{CO2}=0,000389, etc, onde Y_i^0 é a fração molar da espécie química *i* em equilíbrio como existente no RAR.

A exergia química também está relacionada com a quantidade máxima de trabalho realizável, mas agora devido às diferenças de potenciais químicos das espécies presentes no sistema e os respectivos potenciais químicos em equilíbrio com o RAR. Como o RAR inclui atmosfera gasosa em baixa pressão (1 atm), todas as espécies de interesse do sistema ou processo encontram-se no RAR em equilíbrio com a atmosfera RAR. Seus potenciais químicos podem então ser calculados pela parte gasosa do RAR (mesmo que existam no RAR majoritariamente como líquidos ou sólidos). Na parte gasosa do RAR a 1 atm e 25°C, estas espécies podem ser consideradas em mistura e como gás ideal, condição esta em que potenciais químicos são dados analiticamente por:

$$\mu_i^0 = \mu_i^{f,0}(T_0, P_0) + RT_0 \ln Y_i^0 \tag{2.4}$$

Na equação (2.4) o sobrescrito "*f,0*" corresponde à condição de gás ideal formado puro a T_0 e P_0. Na prática, os potenciais químicos das espécies presentes na corrente já estão contabilizados na parcela da exergia física (equação 2.3). Portanto, para se obter a exergia química propriamente dita, deve-se subtrair os termos de potenciais químicos em equilíbrio com o RAR proporcionais às frações molares das espécies na corrente. Tem-se então:

$$\bar{E}_{Ch} = -\left[\sum Y_i\, \mu_i^{f,0}(T_0, P_0) + RT_0 \sum Y_i \ln Y_i^0\right] \tag{2.5}$$

Onde Y_i é a fração molar da espécie i na corrente. Com as equações (2.4) e (2.5), é possível escrever a exergia química molar da seguinte forma:

$$\bar{E}_{Ch} = -(\sum Y_i \, \mu_i^0) \tag{2.6}$$

Adicionando-se valores de exergias físicas e químicas, têm-se os valores de exergia molar de todas as correntes que atravessam a delimitação do processo, expressas em números positivos em kJ/mol. Multiplicando-se as vazões molares destas correntes pelas respectivas exergias molares, encontram-se as taxas de exergia respectivas com unidade de potência (kW). Agrupando-se as correntes do processo em entradas e saídas, pode-se escrever:

$$\dot{E}_{Entrada} = \sum (F\bar{E}_{Tot})_{Cargas} \tag{2.7}$$

$$\dot{E}_{Saída} = \sum (F\bar{E}_{Tot})_{Produtos} \tag{2.8}$$

Onde F expressa a vazão molar de uma corrente. Como dito anteriormente, as correntes de energia mecânica pura (potências importadas ou exportadas associadas a máquinas de processo) que atravessam a delimitação do processo são contabilizadas como correntes não materiais de exergia pura, com valores positivos como visto nas Eqs. (2.9) e (2.10):

$$\dot{E}^{W}_{Entrada} = \sum \left| \dot{W}_{Recebido} \right| \tag{2.9}$$

$$\dot{E}^{W}_{Saída} = \sum \left| \dot{W}_{Produzido} \right| \tag{2.10}$$

A taxa de exergia destruída no processo é a taxa de trabalho perdido, que pode ser demonstrado como sendo igual à taxa de criação total de entropia multiplicada pela temperatura do RAR sendo, portanto, um termo sempre positivo mostrado na Eq. (2.11).

$$\dot{E}_{Destruída} = T_0 \dot{S}_{Gerada} \tag{2.11}$$

É comum encontrar na literatura balanços de exergia que contabilizam termos relacionados a cargas térmicas trocadas com reservatórios de calor à temperatura constante, ou seja, grandes sistemas isotérmicos (Saidur et al., 2010 e Cruz, 2010). Porém, esses termos são conceituais, dado que em processos químicos nunca ocorre troca térmica envolvendo gigantescos reservatórios de calor, excetuando-se o RAR. Na realidade, os processos que envolvem produção de calor como fornalhas e combustores de caldeiras podem ser vistos como reatores químicos que trocam calor com correntes e o RAR. Com isso, todas as trocas térmicas envolvidas no processo podem ser reduzidas a trocas entre equipamentos, correntes e o RAR ou entre correntes (condensadores, refervedores, integrações energéticas, etc.). Como na análise exergética apresentada já se consideram todas as correntes e a influência do RAR, os termos de troca térmica com grandes reservatórios de calor não serão considerados nessa Dissertação.

O balanço geral de exergia é dado pela equação (2.12) e será justificado analiticamente no Capítulo 4.

$$\dot{E}_{Entrada} + \dot{E}^{W}_{Entrada} = \dot{E}_{Saída} + \dot{E}^{W}_{Saída} + \dot{E}_{Destruída} \tag{2.12}$$

A eficiência exergética de um dado processo, ou de certa seção do mesmo delimitada por um contorno fechado, refere-se à fração da exergia de entrada que é conservada como resultado da atuação do processo, sendo dada por:

$$\eta = \frac{\dot{E}_{Saída} + \dot{E}^{W}_{Saída}}{\dot{E}_{Entrada} + \dot{E}^{W}_{Entrada}} \tag{2.13}$$

Uma forma didática de analisar resultados de processos que envolvam perdas, como a destruição da exergia, por exemplo, é utilizar o conceito de Diagrama de Sankey. Este é um tipo específico de diagrama onde a largura de cada seta é proporcional à quantidade de fluxo da variável em questão e setas que saem do fluxo principal indicam perdas ou reciclos de exergia no processo. A Figura 16 apresenta um exemplo de Diagrama de Sankey aplicado a uma planta de produção de energia por ciclo combinado de gaseificação integrada, indicando todas as perdas existentes no processo (Giuffrida et al., 2011).

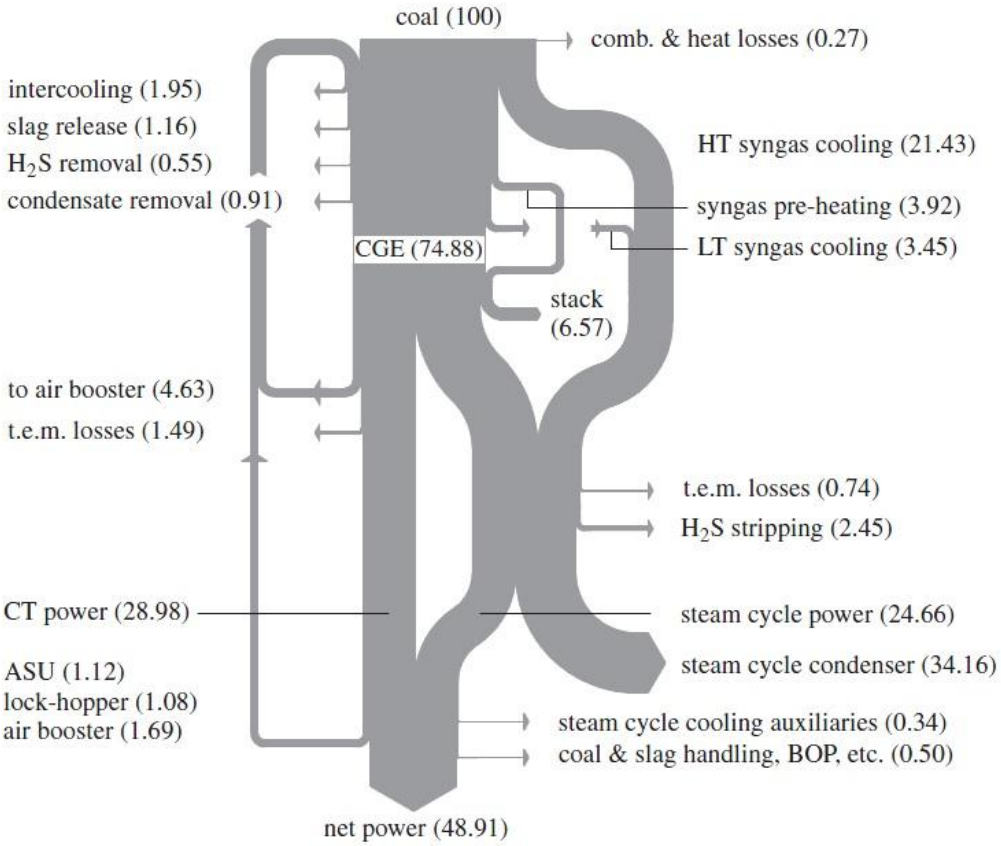

Figura 16 – Diagrama de Sankey para um Ciclo Combinado de Gaseificação Integrada

Fonte: Giuffrida et al. (2011)

CAPÍTULO 3 – ANÁLISE ENERGÉTICA DE ALTERNATIVAS DE CAPTURA DE CO_2 COM MEA

3.1 Consumo energético

Diversos estudos vêm sendo realizados sobre a questão econômica-energética do processo de absorção com MEA aplicado como tecnologia de Pós-Combustão na CCS (Versteeg e Rubin, 2011; Singh et al., 2003; Alie et al., 2005; Chapel et al., 1999; Abu-Zahra et al., 2007; Chang e Shih, 2005). A maioria dos trabalhos focou na redução da energia térmica requerida para reduzir os custos gerais do processo.

A literatura mostra diferentes estimativas para a demanda de energia na etapa de regeneração do processo de absorção utilizando MEA. Chapel et al. (1999) estimaram um valor de 4,2 GJ/tCO_2 absorvido, o que representa aproximadamente 36% do custo operacional total. Singh et al. (2003) obtiveram uma demanda de energia de 3,8 GJ/tCO_2 para uma planta de MEA que trata um gás exausto de uma termoelétrica de 400 MW utilizando carvão como combustível. Alie et al. (2005) obtiveram um valor mínimo de 176 kJ/mol CO_2 (4 GJ/tCO_2) para uma razão molar de CO_2 e MEA na solução rica entre 0,25 e 0,30. Fluor alega ter desenvolvido um processo baseado na tecnologia com MEA que leva a significativas reduções na demanda de energia para até 2,9 GJ/tCO_2. Essa expressiva redução é baseada em integração de processo e melhorias do solvente (Reddy, 2008).

Esse alto custo de energia na coluna regeneradora faz com que o processo de absorção com MEA cause uma penalidade energética significativa na planta de geração de energia, pois normalmente o fluido de aquecimento do refervedor é uma parte do gás que seria utilizado para gerar energia elétrica. É necessário então desenvolver novas alternativas que reduzam o consumo energético.

As frentes de estudo já citadas visam a reduzir o gasto energético pela otimização das variáveis operacionais para o fluxograma mais consolidado atualmente, que possui uma coluna regeneradora convencional (Figura 15).

Outra maneira de abordar o problema é realizar modificações inovadoras nas duas colunas, principalmente na regeneradora na qual ocorre o principal consumo de energia. Jassim e Rochelle (2006) e Van Wagener e Rochelle (2011) propuseram diferentes configurações não usuais para a seção de regeneração e obtiveram reduções significativas no consumo energético da planta. Dentre as sugestões apresentadas pode-se citar o uso de recompressão de vapor de topo, coluna com seções de pressões diferentes e coluna com aquecimento intermediário.

3.2 Alternativas do Processo

Este trabalho tem como foco a última abordagem citada, ou seja, sugerir novas configurações para o processo convencional de absorção de CO_2 com MEA de forma tentar obter valores de consumo energético abaixo dos tradicionais (4 – 4,2 GJ/tCO_2 removido).

As configurações do processo estudadas são:

- Absorção convencional (Caso Base)
- Absorção com recompressão de vapor de topo (RVT)
- Absorção com integração térmica na regeneradora (ITR)
- Turbo-absorção (TA)

A absorção convencional ou Caso Base deve ser estudada para se estabelecer um padrão de referência, o qual será utilizado como base de comparação visando a revelar se a modificação proposta foi eficaz do ponto de vista energético. O fluxograma do Caso Base é apresentado na Figura 17.

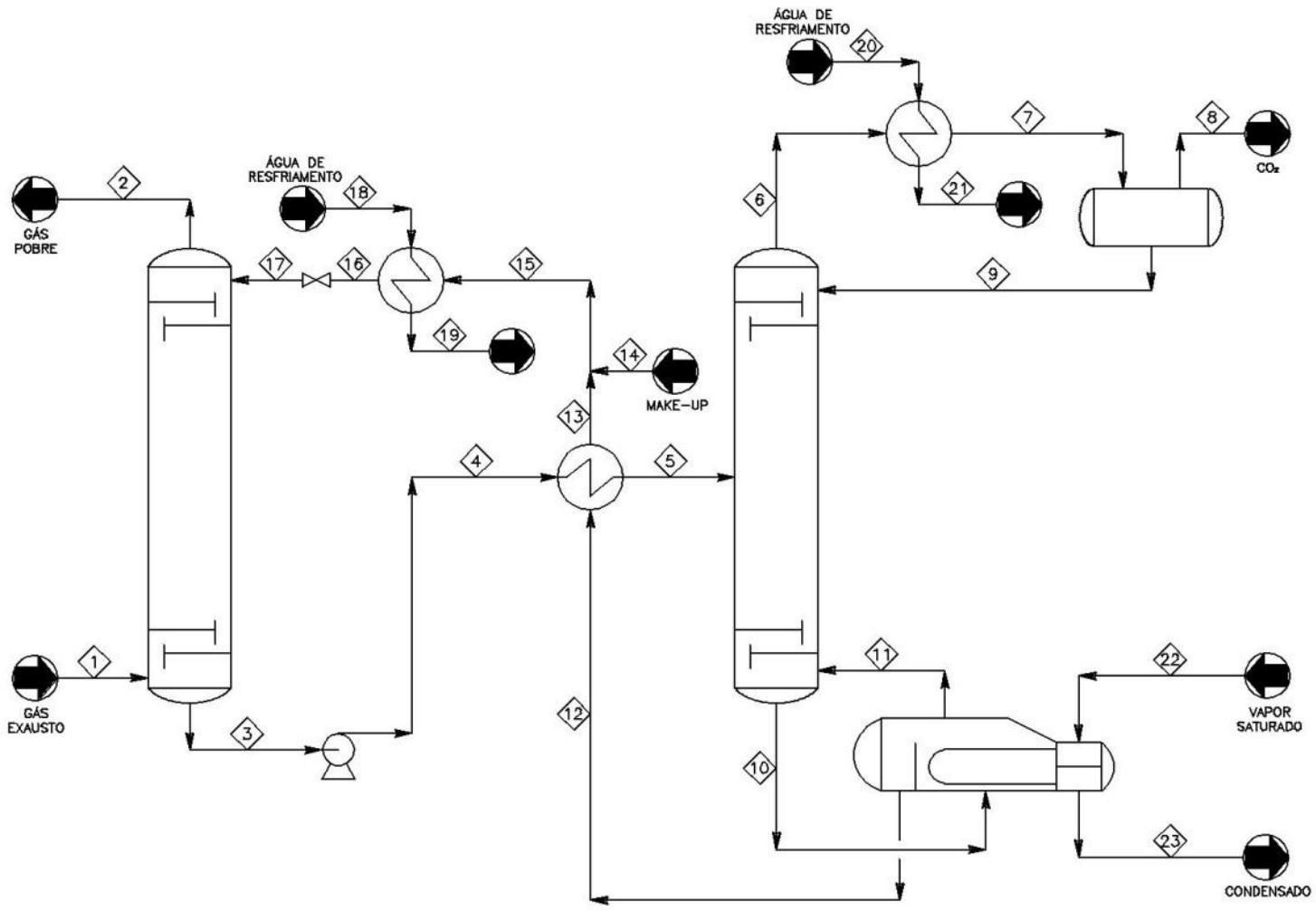

Figura 17 – Fluxograma do Processo de Absorção Convencional (Caso Base)

O processo RVT, apresentado na Figura 18, não utiliza um condensador de topo na coluna regeneradora. Ao invés, o vapor de topo é comprimido, aumentando sua temperatura e consequentemente sua entalpia, e utilizado como fluido quente do refervedor, o que implica diretamente em uma economia de vapor d'água. Em consequência, parte deste vapor de topo sob pressão é condensado, retornando ao topo da coluna após despressurização, de forma a proporcionar refluxo interno de água necessário à integridade do solvente. Neste ponto é necessário um resfriador adicional para ajustar a temperatura de refluxo.

A possível vantagem desta configuração reside na hipótese que, apesar de adicionar um compressor no sistema que irá exigir certa potência e investimento, a carga térmica fornecida no aquecedor adicional é muito menor do que a carga térmica consumida no refervedor do Caso Base. Portanto, em equivalente de calor, ocorre uma redução do consumo energético da planta. Outra vantagem da RVT é que o CO_2 de exportação já sai parcialmente comprimido do processo, o que reduz o consumo de potência para destiná-lo em dutos de alta pressão.

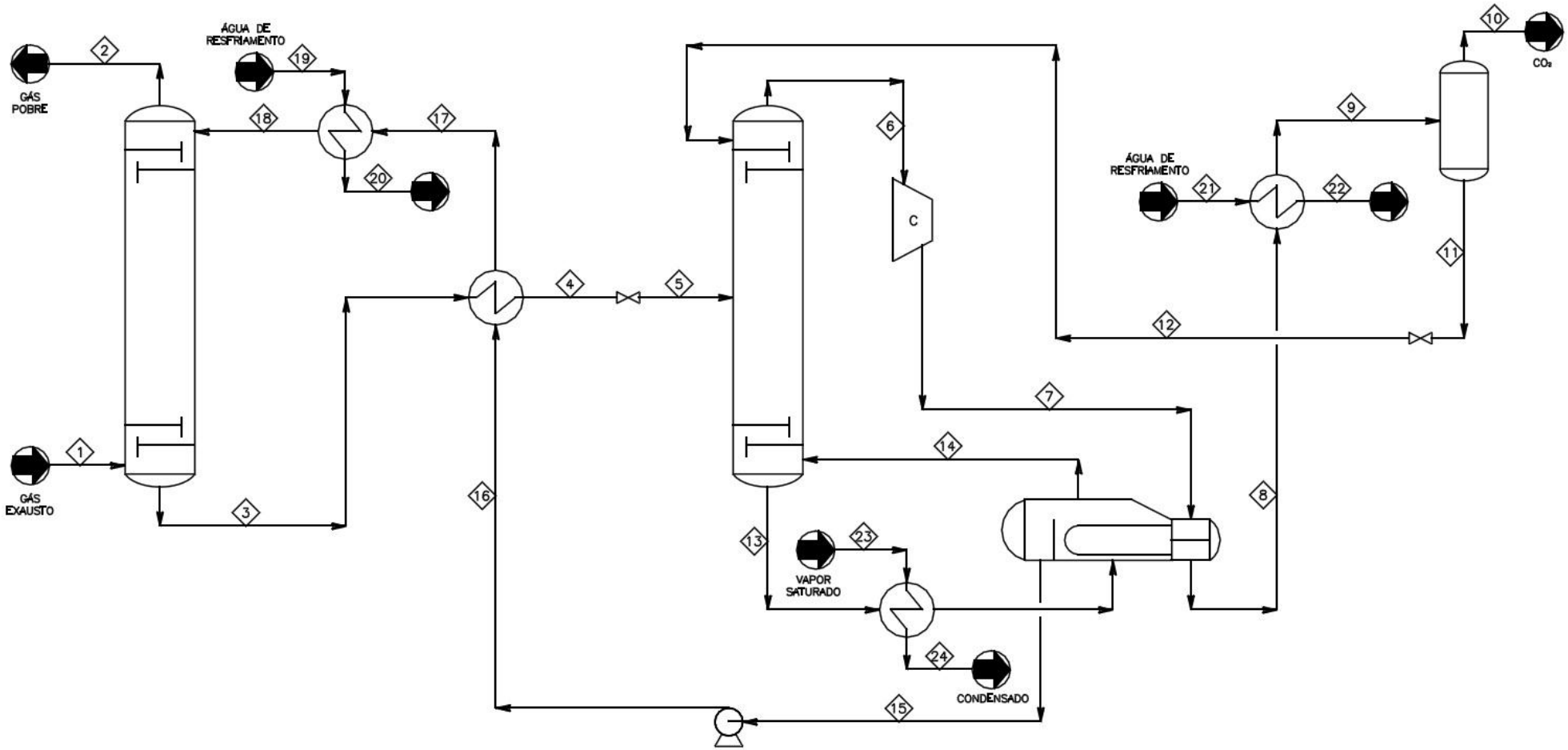

Figura 18 – Fluxograma do Processo de Absorção com Regeneração RVT

O fluxograma do processo com integração térmica regenerativa (ITR) é apresentado na Figura 19. A ITR também utiliza a estratégia de recompressão de vapor de topo, mas o seu conceito principal reside em "quebrar" a carga térmica total do sistema via duas colunas regenerativas que permitem que o mesmo calor alimentado seja usado duas vezes. A ITR utiliza uma coluna regeneradora especial dividida em duas seções que operam em pressões diferentes e estão em contato térmico apenas no dispositivo metálico que as separa, ou seja, um trocador de calor de integração energética que é ao mesmo tempo condensador de vapor de topo da seção inferior e refervedor de fundo da seção superior. Desta forma o fundo da seção superior de baixa pressão é aquecido pelo vapor de topo da coluna inferior de alta pressão.

A carga de solvente rico a regenerar é dividida entre as duas seções de regeneração com mostrado na Figura 19. Desta forma, o calor alimentado no fundo da seção inferior é praticamente transferido ao fundo da seção superior, reduzindo-se a carga térmica de aquecimento total aproximadamente à metade, o que reduz o capital do refervedor da ITR e leva a um consumo energético aproximadamente 50% inferior. Todavia para evitar-se temperatura demasiado elevada que causaria decomposição de MEA no fundo da seção inferior de alta pressão, é necessário que a seção superior opere em pressão razoavelmente abaixo da atmosférica, ficando a seção inferior na faixa habitual de pressão da regeneração do Caso Base.

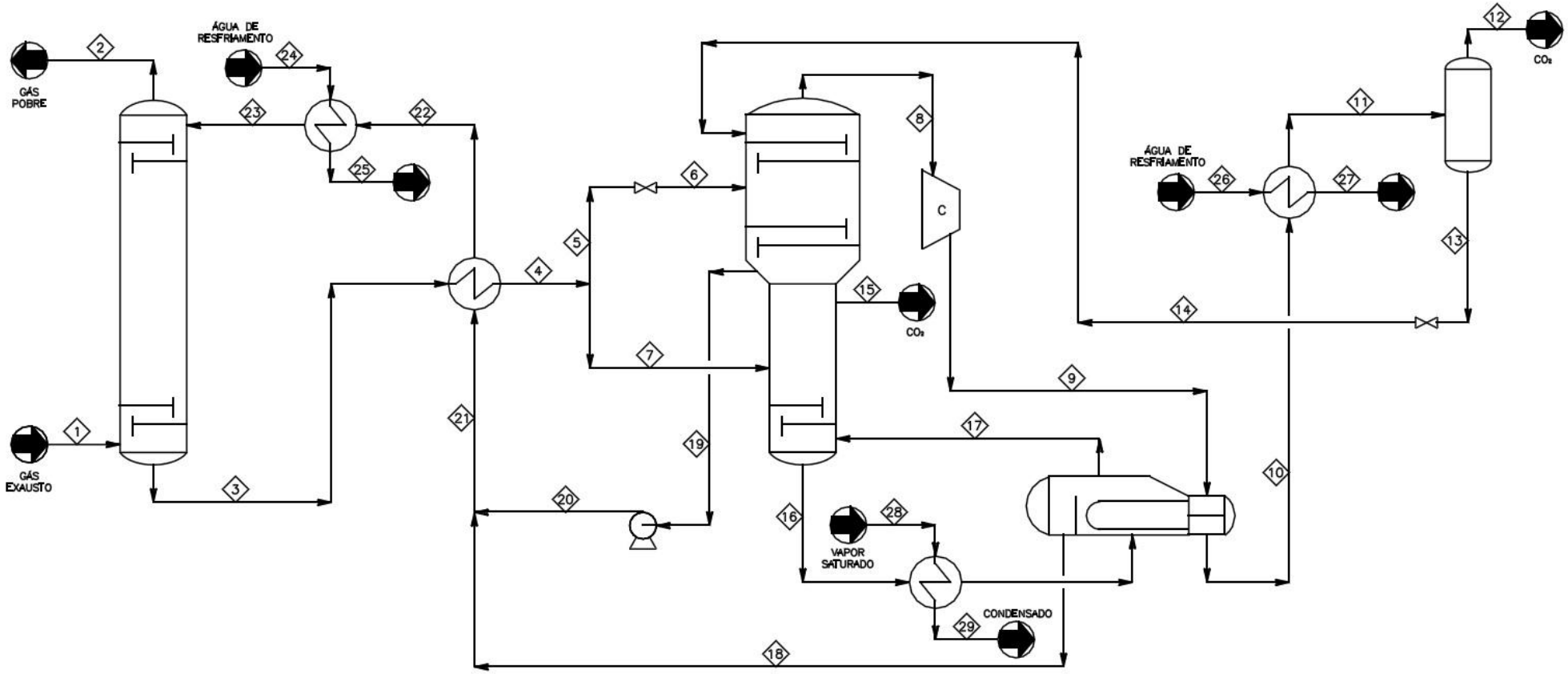

Figura 19 – Fluxograma do Processo de Absorção com Integração Térmica Regenerativa (ITR)

A última configuração sugerida não apresenta modificações na seção de regeneração, utilizando a mesma coluna convencional do Caso Base. A principal diferença do processo de Turbo-absorção (TA) é que a seção de absorção opera em uma pressão maior do que nos outros cenários. Pressões maiores favorecem o processo de absorção, o que para uma mesma porcentagem de remoção de CO_2, necessita de menor taxa de circulação de solvente com consequente redução da energia necessária para regeneração.

O gás exausto deve ser comprimido até à pressão de trabalho da absorvedora e, para não haver gastos externos de energia nessa máquina, ela é acionada por uma turbina que utiliza uma mistura de gás pobre e vapor d'água como fluido motriz. A compressão do gás exausto eleva sua temperatura, o que é desfavorável no processo de absorção. Portanto, ele é resfriado pelo gás pobre e este, em seguida, entra em contato com uma corrente de vapor saturado de modo que essa mistura forneça uma variação de entalpia suficiente na sua expansão até à pressão atmosférica.

Esse processo é exemplificado na Figura 20.

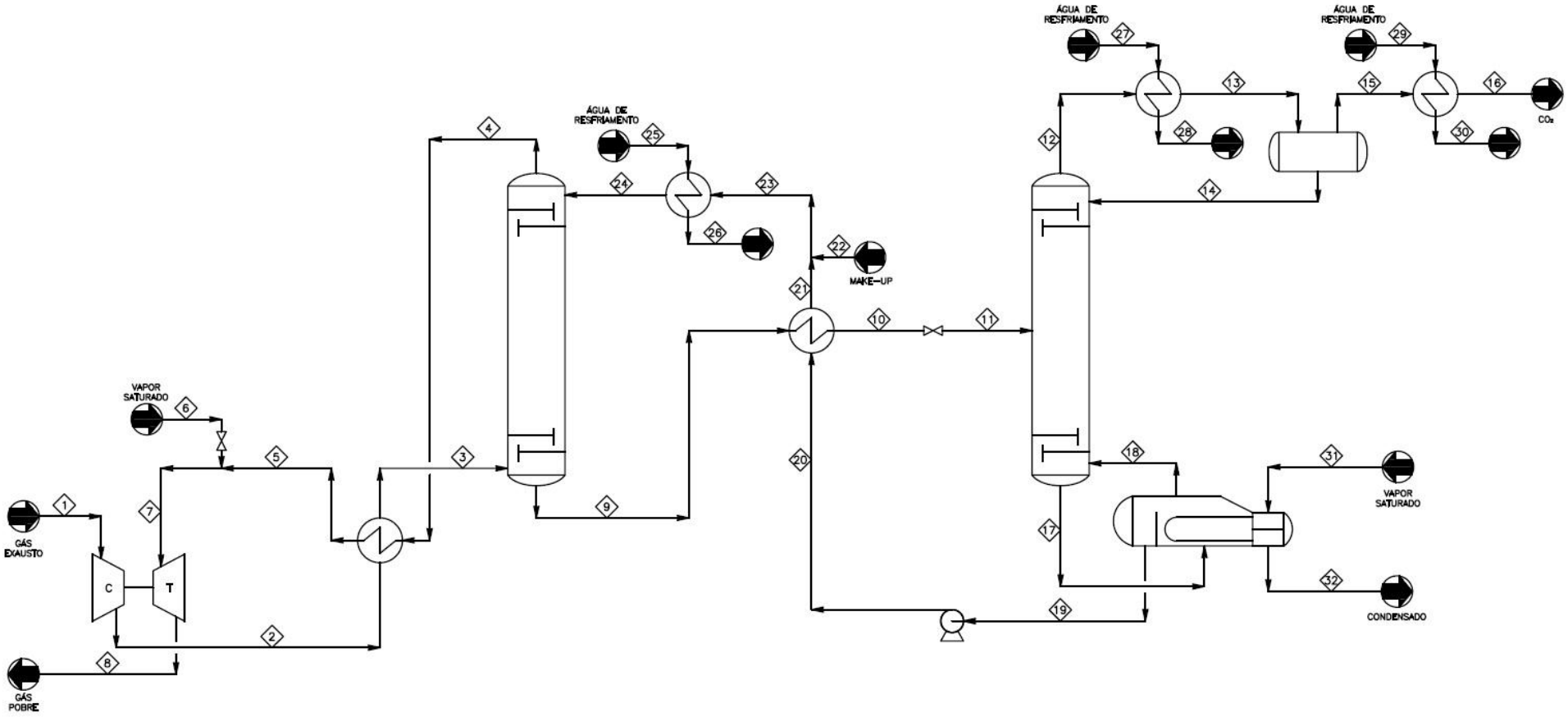

Figura 20 – Fluxograma do Processo com Turbo-Absorção (TA)

Os 4 diferentes processos trabalham com a mesma carga de gás exausto, que foi definida como sendo o gás de combustão da queima de um diesel pesado ou óleo combustível. A razão atômica H/C em tais combustíveis é próxima de 1 e, portanto, sua reação de combustão pode ser representada por:

$$C_nH_n + 1{,}25n\ O_2 \rightarrow n\ CO_2 + 0{,}5n\ H_2O$$

A composição do gás exausto é dada pela Tabela 6, onde se considera queima completa com 100% de excesso de ar com umidade relativa de 50% (equivalente a 1,59% em mol de H_2O no ar).

Tabela 6 – Composição da carga de gás exausto de todos os processos

Componente	Fração molar
CO_2	0,0810
H_2O	0,0561
N_2	0,7616
O_2	0,1013

Neste trabalho já se considera que os gases de combustão foram resfriados de alguma forma, devido a possíveis integrações energéticas nas plantas de energia, chegando à unidade de remoção de CO_2 na temperatura de 50°C. Além disso, considera-se que este gás exausto já tenha passado por algum tratamento prévio para remoção de SOx e NOx formados na queima. Outras características da carga de gás exausto são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Propriedades da carga de gás exausto de todos os processos

Propriedade	Valor
Temperatura (°C)	50
Pressão (bar)	1
Vazão (Nm^3/h)	1.000.000

Outras definições comuns a todos os fluxogramas se fazem necessárias para tornar possível uma comparação dos gastos energéticos. Essas premissas restantes são mostradas na Tabela 8.

Tabela 8 – Lista de premissas comuns a todos os processos

Premissa	**Valor**
Número de pratos teóricos na coluna regeneradora	25
Concentração de MEA na solução pobre (% p/p)	20
Quantidade removida de CO_2 da carga (%)	95
Temperatura de saída do gás rico em CO_2 (°C)	35
Approach mínimo de temperatura nos trocadores de calor (°C)	10
Make-up de MEA em estado estacionário	≈ 0
Eficiência politrópica de compressores (%)	75
Eficiência politrópica de turbinas (%)	75
Modelo termodinâmico no *Loop* de Captura de CO_2	*HYSYS* *Amine Package*
Modelo termodinâmico para correntes fora do *Loop* de Captura de CO_2	PR-EOS
Modelo termodinâmico para correntes despressurizadas no Reservatório Ambiental de Referência (RAR)	PR-EOS ≈ Gás Ideal
Água de resfriamento	
Pressão (bar)	4
Temperatura de entrada (°C)	25
Temperatura de saída (°C)	40
Vapor para aquecimento – vapor d'água saturado	
Pressão (bar)	10
Temperatura de entrada (°C)	180

3.3 Metodologia de comparação dos fluxogramas

Para tornar possível a comparação do consumo energético dos processos sugeridos, é preciso que todos os dados estejam na mesma base. No caso dos processos que utilizam compressores e bombas é necessário converter as potências em equivalente de taxa de calor, para poder contabilizar o total térmico equivalente requerido pelo processo em questão.

Além disso, é importante notar que devido às diferenças nas configurações, cada processo trabalhará com uma temperatura do refervedor diferente. Dessa forma, deve-se tomar como base a temperatura do refervedor do Caso Base e, através dela, e da Segunda Lei da Termodinâmica, encontrar equivalentes de calor para todos os outros processos. As metodologias são descritas a seguir.

3.3.1 Conversão de trabalho em calor

A energia total exigida nos processos deve levar em consideração não somente a carga térmica do refervedor, mas também os gastos com energia mecânica (potência de bombas e compressores). Com isso, é preciso trazer todas as informações para uma mesma base de comparação, que neste caso será na forma de equivalente de calor pela Segunda Lei da Termodinâmica. Para realizar essa conversão admite-se uma máquina de Carnot operando entre 2 reservatórios, um quente na temperatura T_1 e outro frio na temperatura T_2, como apresentado na Figura 21.

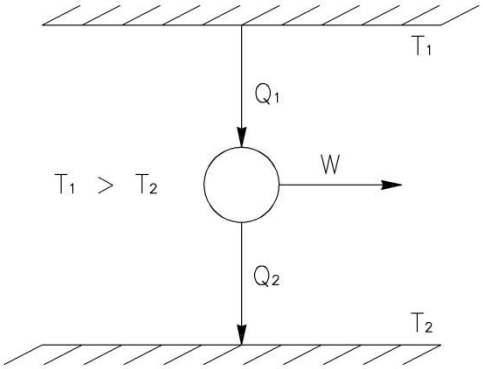

Figura 21 – Máquina de Carnot

Admitindo-se um Ciclo de Carnot composto de 4 etapas (compressão adiabática, expansão isotérmica, expansão adiabática e compressão isotérmica), pode-se demonstrar a seguinte relação:

$$\frac{|Q_1|}{T_1} = \frac{|Q_2|}{T_2} \tag{3.1}$$

Além disso, no ciclo o fluido de trabalho da máquina de Carnot absorve calor $|Q_1|$, de um reservatório quente, produz uma quantidade líquida de trabalho $|W|$, descarta calor $|Q_2|$ e retorna ao seu estado inicial. Com isso, a Primeira Lei da termodinâmica diz que:

$$|W| = |Q_1| - |Q_2| \tag{3.2}$$

Substituindo-se a equação (3.2) na (3.1), chega-se a seguinte expressão:

$$Q_1 = \frac{W}{1-\frac{T_2}{T_1}} \tag{3.3}$$

Neste estudo, a conversão de trabalho em calor é baseada em um Ciclo de Carnot onde calor é entregue em uma temperatura 10°C acima da temperatura do refervedor da coluna regeneradora e o reservatório frio está a uma temperatura de 40°C compatível com o uso de água de resfriamento. Esta abordagem pode ser encontrada na literatura (Jassim e Rochelle, 2006 e Van Wagener e Rochelle, 2011). Com isso, adaptando-se a equação (3.3) e lembrando que as temperaturas devem estar em uma escala termodinâmica, tem-se:

$$Q_{Equivalente} = \frac{W}{1-\frac{313,15}{T_{refervedor}(^{\circ}C)+283,15}} \tag{3.4}$$

A equação (3.4) será utilizada em todos os quatro processos apresentados para transformar as trocas de energia mecânica em equivalentes de cargas térmicas.

3.3.2 Equivalente de calor

As modificações propostas nos fluxogramas, em conjunto com as especificações desejadas, fazem com que inevitavelmente a temperatura do refervedor da coluna regeneradora seja diferente em cada caso. Este fato é importante, pois para que se possa fazer uma comparação energética entre os processos, todos os cenários devem estar na mesma base, que será definida como sendo a temperatura do refervedor do Caso Base.

É neste âmbito que se deve aplicar o conceito de equivalente de calor para transformar o calor necessário no refervedor da coluna regeneradora, a uma dada temperatura, em calor para um refervedor que opera na temperatura respectiva do Caso Base. Isto pode ser feito imaginando-se duas Máquinas de Carnot diferentes, que operam com reservatórios quentes a temperaturas diferentes, mas que produzem a mesma

quantidade de trabalho e possuem reservatórios frios iguais. Esse cenário é apresentado na Figura 22.

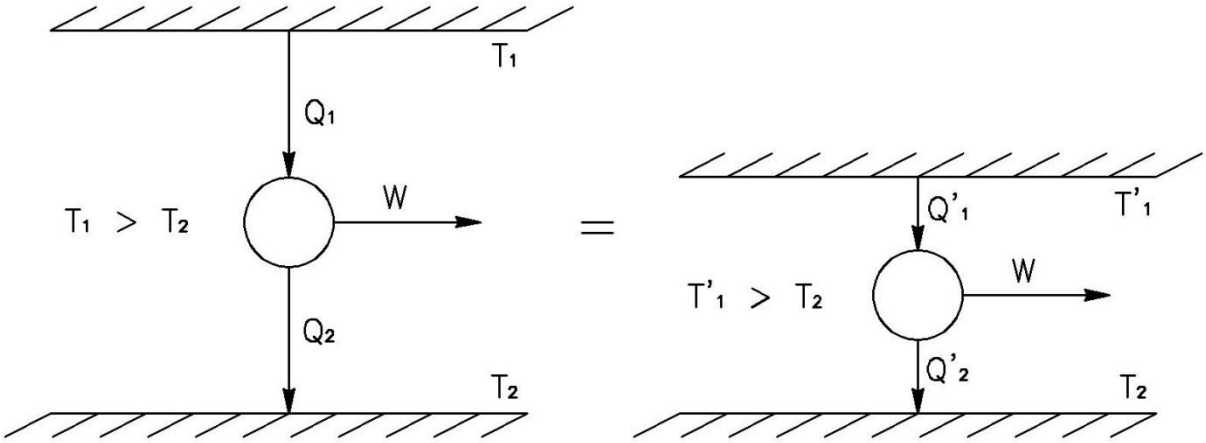

Figura 22 – Esquema do equivalente de calor

A equação do primeiro Ciclo de Carnot já foi apresentada pela equação (3.3). Analogamente, pode-se escrever uma equação para o segundo ciclo.

$$Q_1' = \frac{W}{1-\frac{T_2}{T_1'}} \tag{3.4}$$

Para que ambas as máquinas sejam equivalentes, elas devem produzir a mesma quantidade líquida de trabalho (W). Substituindo-se a equação (3.4) na (3.3), pode-se chegar a seguinte expressão:

$$Q_1 = Q_1' \left(\frac{T_1'-T_2}{T_1-T_2}\right)\left(\frac{T_1}{T_1'}\right) \tag{3.5}$$

Para aplicar este conceito no trabalho, novamente faz-se uso das considerações apresentadas no item 3.3.1. São elas: temperatura do reservatório frio de 40°C e temperatura do reservatório quente 10°C acima da temperatura do refervedor. Com isso, a partir da equação (3.5), tem-se:

$$Q_{Equiv,CasoBase} = Q_{ref,proc\ i}\left[\frac{T_{ref,proc\ i}(°C)-30}{T_{ref,CasoBase}(°C)-30}\right]\left[\frac{T_{ref,CasoBase}(°C)+283,15}{T_{ref,proc\ i}(°C)+283,15}\right] \quad (3.6)$$

A equação (3.6) será utilizada para converter o calor necessário no refervedor da coluna regeneradora dos cenários RVT, ITR e TA em calor equivalente na temperatura do refervedor do Caso Base.

3.4 Avaliação energética das alternativas

As simulações de cada fluxograma foram realizadas no software Aspen HYSYS (Aspentech) seguindo as premissas adotadas no item 3.2 e utilizando-se o pacote de aminas do simulador como modelo termodinâmico. Existem variáveis de projeto dos processos que são muito importantes e que devem ser definidas criteriosamente, pois causam um impacto direto no consumo energético da planta e podem afetar injustamente as comparações. Por este motivo, elas devem, se possível, ser definidas de forma similar para todas as alternativas de processo em comparação.

Neste estudo foram identificadas duas variáveis de projeto com maior influência no desempenho energético dos processos.; são elas o número do prato de entrada do solvente rico na coluna regeneradora e o *Loading* (razão mol CO_2/ mol MEA) da corrente de solução pobre que é gerada no fundo da mesma regeneradora e retorna à absorção. O valor do *Loading* pobre é importante no desempenho de consumo energético de processos de absorção com aminas. À primeira vista, poder-se-ia pensar que a operação com zero *Loading* no solvente regenerado seria vantajosa, pois diminuiria a taxa de circulação de solvente. Mas ocorre exatamente o contrário: É recomendado que não se exija zero *Loading* na solução regenerada já que isto força aumentos desnecessários no consumo térmico do processo e acelera a degradação química do solvente. Ou seja, é recomendado que o solvente pobre recircule com *Loading* acima de zero e abaixo de 0,3 mol/mol, enquanto o solvente rico que deixa a absorção o faça com *Loading* próximo ou acima de 0,5 mol/mol.

3.4.1 Absorção convencional (Caso Base)

Tomando-se primeiramente o processo do Caso Base, foi realizado um estudo da variação do prato de carga da regeneradora, para um *Loading* da solução pobre constante e igual a 0,2 mol/mol, sendo observado o impacto na quantidade de energia necessária para atingir a especificação de remoção de CO_2. A Figura 23 apresenta o resultado desta busca para o Caso Base.

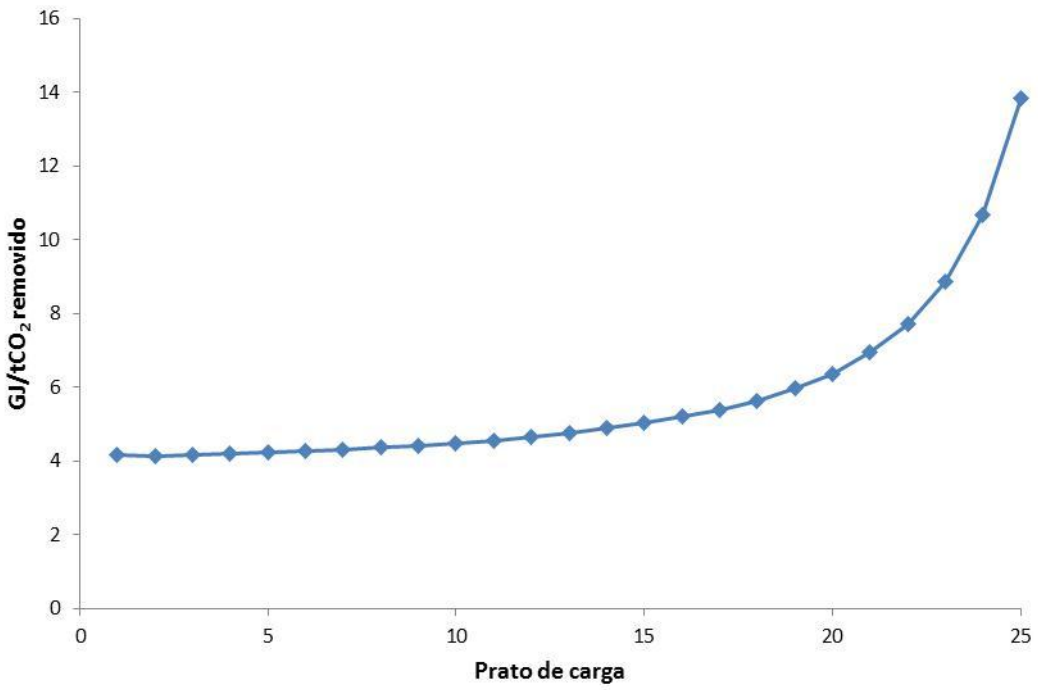

Figura 23 – Otimização do prato de carga da coluna regeneradora – Caso Base

Como pode ser visto na Figura 23, o prato de carga que proporciona o menor consumo energético é o prato 2. Portanto, este foi tomado como definição para todas as simulações subsequentes.

Em seguida, foi realizada a busca do valor ótimo do *Loading* da solução pobre também no processo do Caso Base, conforme visto pela Figura 24.

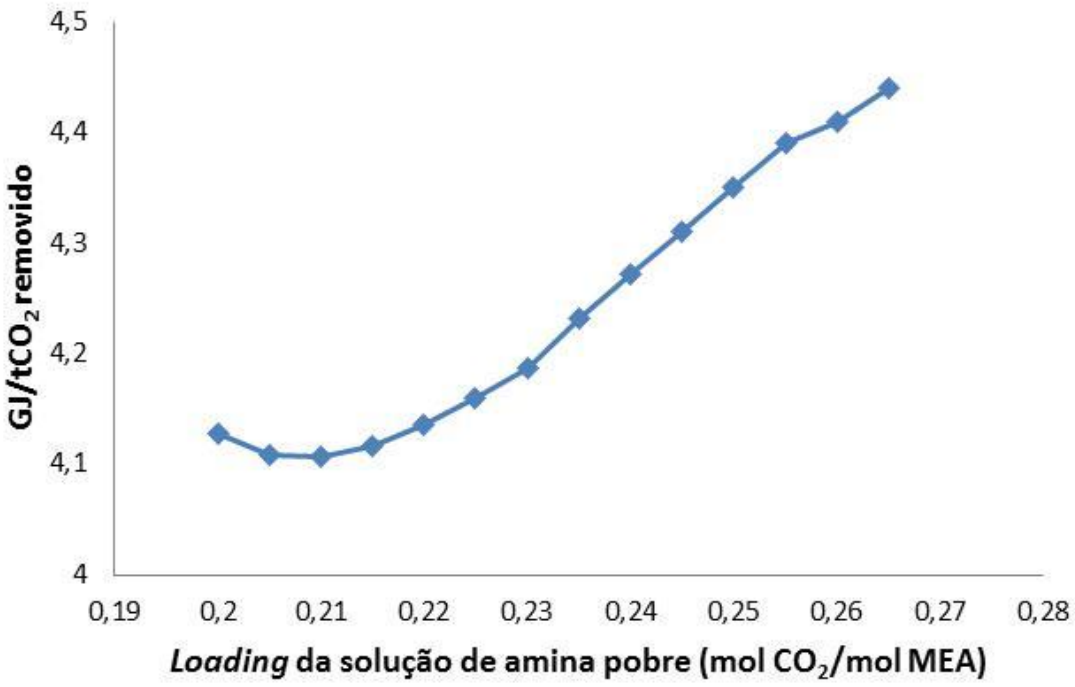

Figura 24 – Otimização do *Loading de Amina Pobre* – Caso Base

É possível observar-se claramente na busca do *Loading* pobre ótimo um ponto de mínimo no gasto energético da regeneração para *Loading* da solução pobre igual a 0,21 mol/mol. Esta especificação leva a um consumo de 4,11 GJ por tonelada de CO_2 removido, valor este que está dentro da faixa comumente apresentada na literatura, como já discutido no item 3.1.

Após os ajustes de prato de carga de regeneração e *Loading* de solvente pobre, a Tabela 9 apresenta as principais propriedades das correntes do Caso Base, com numeração baseada na Figura 17. O Leitor deve dedicar especial atenção aos valores de pressão e temperatura das correntes, não apenas deste, mas de todos os fluxogramas, pois revelam aspectos chaves das várias alternativas de processamento.

Tabela 9 – Propriedades das Correntes – Caso Base

Corrente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Vazão mássica (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)	Fração molar CO_2	Fração molar N_2	Fração molar O_2	Fração molar H_2O	Fração molar MEA	Fração molar Argônio
1	50,0	1	54411	1859	0,0810	0,7521	0,1012	0,0561	0	0,0096
2	49,5	1	49924	1817	0,0042	0,7697	0,1036	0,1127	0	0,0098
3	44,4	1	160332	7328	0,0341	0	0	0,8967	0,0692	0
4	44,4	2	160332	7328	0,0341	0	0	0,8967	0,0692	0
5	105,2	2	160332	7328	0,0341	0	0	0,8967	0,0692	0
6	103,9	2	9986	347	0,4123	0,0001	0	0,5873	0,0002	0
7	35,0	2	160332	7328	0,0341	0	0	0,8967	0,0692	0
8	35,0	2	6373	147	0,9710	0,0003	0,0001	0,0286	0	0
9	35,0	2	3612	200	0,0009	0	0	0,9987	0,0004	0
10	119,7	2	165907	7789	0,0178	0	0	0,9167	0,0656	0
11	120,2	2	11947	608	0,0525	0	0	0,9414	0,0061	0
12	120,2	2	153959	7180	0,0148	0	0	0,9146	0,0706	0
13	54,6	2	153959	7180	0,0148	0	0	0,9146	0,0706	0
14	25,0	2	1911	106	0	0	0	1	0	0
15	54,2	2	155871	7286	0,0146	0	0	0,9158	0,0696	0
16	35,0	2	155871	7286	0,0146	0	0	0,9158	0,0696	0
17	35,0	1	155871	7286	0,0146	0	0	0,9158	0,0696	0
18	25,0	4	185124	10276	0	0	0	1	0	0
19	40,0	4	185124	10276	0	0	0	1	0	0
20	25,0	4	153241	8506	0	0	0	1	0	0
21	40,0	4	153241	8506	0	0	0	1	0	0
22	180,0	10	12814	711	0	0	0	1	0	0
23	180,0	10	12814	711	0	0	0	1	0	0

3.4.2 Absorção com recompressão de vapor de topo (RVT)

O ajuste do processo RVT também considerou a carga da coluna regeneradora (corrente que vem da coluna absorvedora – corrente 5) entrando no segundo estágio, devido ao bom resultado que trouxe para a coluna regeneradora do Caso Base. Com isto, partiu-se para a execução da busca do *Loading* pobre ótimo como apresentado na Figura 25. Novamente, como ocorreu no Caso Base, percebe-se um mínimo de consumo energético de regeneração para um valor de *Loading* da solução pobre de 0,325 mol/mol que acarreta em um gasto de 3,54 GJ/tCO_2 removido. Este valor de consumo energético

já se encontra bem abaixo da faixa usualmente praticada, mostrando que o processo RVT é promissor no quesito energético.

Fixado o valor do *Loading* pobre buscou-se o estágio de carga da coluna regeneradora de forma a verificar se realmente o estágio 2 é o melhor para o cenário RVT. A Figura 26 apresenta a busca e confirma a escolha do estágio 2 como o mais indicado.

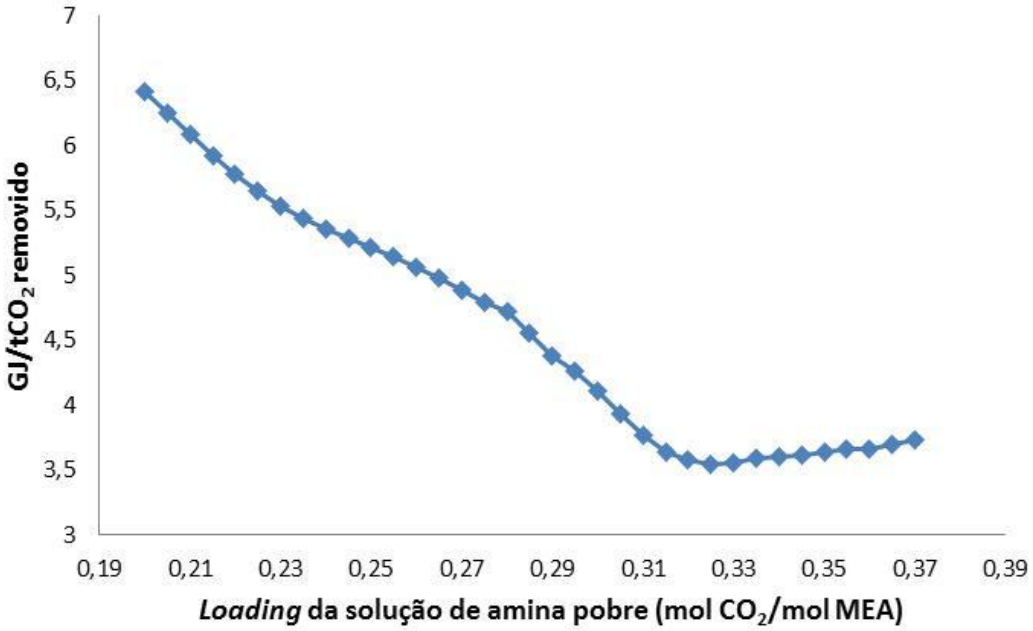

Figura 25 – Otimização do *Loading de Amina Pobre* – Processo RVT

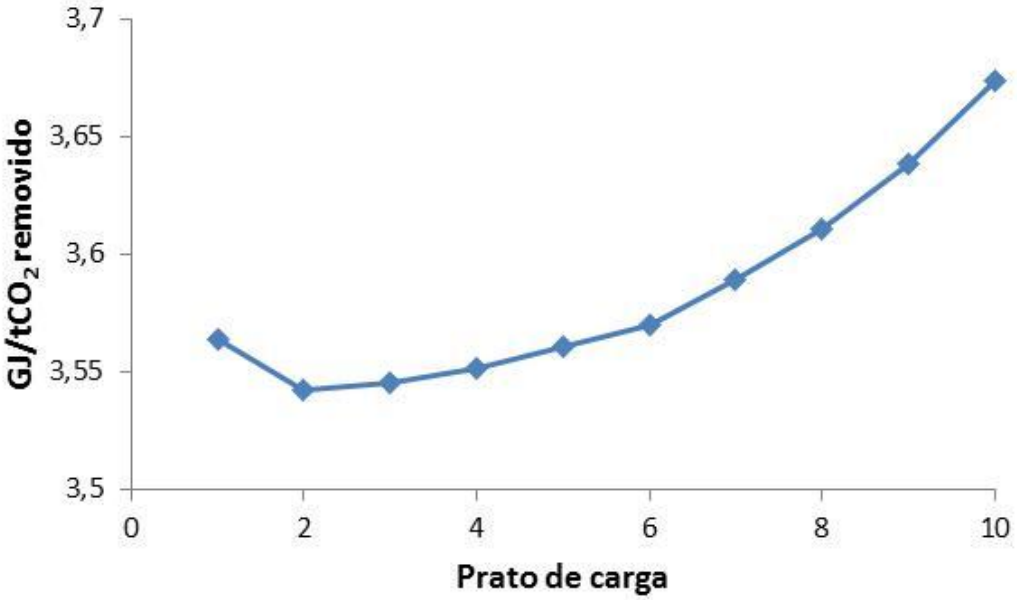

Figura 26 – Otimização do prato de carga da coluna regeneradora – Processo RVT

A Tabela 10 apresenta as principais propriedades das correntes do processo RVT, com numeração baseada na Figura 18. Esta tabela revela que a coluna regeneradora RVT opera em pressão subatmosférica (0,5 bar abs) com razão de compressão do vapor de topo igual a 2 que o coloca a 147,5°C, portanto em condição de aquecer o fundo da regeneradora subatmosférica que ferve a 81,7°C. A viabilidade deste aquecimento é confirmada pela temperatura de 91,7°C do condensado do vapor de topo (corrente 8).

Tabela 10 – Propriedades das Correntes - Processo RVT

Corrente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Vazão mássica (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)	Fração molar CO_2	Fração molar N_2	Fração molar O_2	Fração molar H_2O	Fração molar MEA	Fração molar Argônio
1	50,0	1	54411	1859	0,0810	0,7521	0,1012	0,0561	0	0,0096
2	35,2	1	47869	1702	0,0046	0,8215	0,1105	0,0528	0	0,0105
3	45,5	1	270732	12362	0,0342	0	0	0,8962	0,0696	0
4	71,8	1	270732	12362	0,0342	0	0	0,8962	0,0696	0
5	70,1	0,5	270732	12362	0,0342	0	0	0,8962	0,0696	0
6	68,5	0,5	9919	344	0,4162	0,0002	0,0001	0,5835	0,0001	0
7	147,5	1	9919	344	0,4162	0,0002	0,0001	0,5835	0,0001	0
8	91,7	1	9919	344	0,4162	0,0002	0,0001	0,5835	0,0001	0
9	35,0	1	9919	344	0,4162	0,0002	0,0001	0,5835	0,0001	0
10	35,0	1	6452	152	0,9431	0,0005	0,0001	0,0562	0	0
11	35,0	1	3467	192	0,0004	0	0	0,9994	0,0001	0
12	35,0	0,5	3467	192	0,0004	0	0	0,9994	0,0001	0
13	81,4	0,5	277065	12868	0,0242	0	0	0,9087	0,0670	0
14	81,7	0,5	12786	658	0,0489	0	0	0,9474	0,0037	0
15	81,7	0,5	264279	12210	0,0229	0	0	0,9067	0,0705	0
16	81,8	1	264279	12210	0,0229	0	0	0,9067	0,0705	0
17	55,7	1	264279	12210	0,0229	0	0	0,9067	0,0705	0
18	35,0	1	264279	12210	0,0229	0	0	0,9067	0,0705	0
19	25,0	4	334685	18578	0	0	0	1	0	0
20	40,0	4	334685	18578	0	0	0	1	0	0
21	25,0	4	145212	8061	0	0	0	1	0	0
22	40,0	4	145212	8061	0	0	0	1	0	0
23	180,0	10	13871	770	0	0	0	1	0	0
24	180,0	10	13871	770	0	0	0	1	0	0

3.4.3 Absorção com integração térmica na regeneradora (ITR)

Passando-se ao processo com Integração Térmica Regenerativa (ITR), também foi feita uma otimização do *Loading* pobre, mas não foi seguido o mesmo critério de prato de carga dos casos anteriores, já que a coluna regeneradora é aqui bem diferente.

Comparativamente aos demais, o processo ITR apresenta maiores dificuldades de convergência, devido à sua maior complexidade associada ao laço de integração térmica das duas seções de regeneração. Por esta razão, os pratos de carga de cada seção de

regeneração foram definidos a partir dos respectivos topos como aqueles para os quais foi obtida convergência mais facilmente. Para a seção superior de baixa pressão a carga de solvente rico deve entrar no estágio 4, enquanto que na seção inferior de alta pressão a carga de solvente rico deve entrar no estágio 6. A Figura 27 apresenta a busca realizada para o *Loading* pobre, valor este que é comum às duas seções de regeneração.

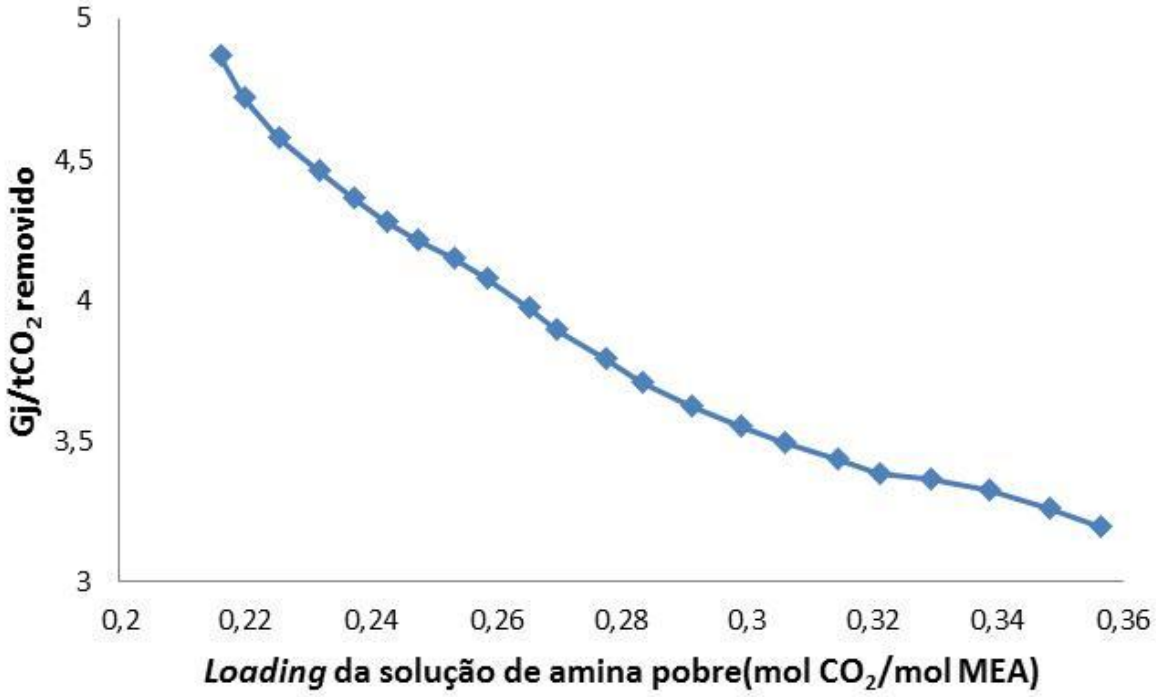

Figura 27 – Otimização do *Loading Pobre* – Processo Integração Térmica Regenerativa (ITR)

Não foi possível aumentar-se o valor do *Loading* pobre acima do apresentado na Figura 27 devido à perda de convergência. Portanto, o último ponto da busca foi adotado como ótimo, correspondendo a um *Loading* de 0,356 mol/mol com consumo energético de 3,20 GJ/tCO_2. O processo ITR apresenta, então, consumo energético inferior ao do processo RVT, que já havia apresentado um resultado satisfatório.

A Tabela 11 apresenta propriedades das correntes ITR com numeração na Figura 19. Alguns fatos da Tabela 11:

- Pressão de 0,5 bar abs na seção superior de regeneração, cujo fundo ferve a 77,5°C e cujo topo sai na sucção da RVT a 73,2°C com 28,53% de CO_2;

- Topo da seção superior da ITR sendo comprimido com razão de RVT 2 até 155°C, quente o bastante para acionar o aquecimento no refervedor de fundo da seção inferior da ITR cujo conteúdo ferve a 99,5°C;
- Condensado de alta pressão do refervedor RVT da seção de fundo, com 109,5°C, garantindo viabilidade na troca térmica deste refervedor, cuja ebulição interna ocorre a 99,5°C;
- Pressão de 1 bar na seção inferior de regeneração, cujo fundo ferve a 99,5°C e cujo vapor do primeiro estágio que cede calor ao fundo da seção superior, está a 83,8°C (não representado na Figura 19), garantindo viabilidade na troca térmica. O vapor de topo da seção inferior da ITR sai da coluna a 35,1°C.

Tabela 11 – Propriedades das Correntes - Processo Integração Térmica Regenerativa (ITR)

Corrente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Vazão mássica (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)	Fração molar CO_2	Fração molar N_2	Fração molar O_2	Fração molar H_2O	Fração molar MEA	Fração molar Argônio
1	50,0	1	54411	1859	0,0810	0,7521	0,1012	0,0561	0	0,0096
2	35,1	1	48009	1705	0,0065	0,8199	0,1103	0,0528	0	0,0105
3	43,4	1	325502	14872	0,0344	0	0	0,8965	0,0691	0
4	78,3	1	325502	14872	0,0344	0	0	0,8965	0,0691	0
5	78,3	1	162751	7436	0,0344	0	0	0,8965	0,0691	0
6	73,6	0,5	162751	7436	0,0344	0	0	0,8965	0,0691	0
7	78,3	1	162751	7436	0,0344	0	0	0,8965	0,0691	0
8	73,2	0,5	3438	135	0,2853	0,0004	0,0001	0,7142	0	0
9	155,0	1	3438	135	0,2853	0,0004	0,0001	0,7142	0	0
10	109,5	1	3438	135	0,2853	0,0004	0,0001	0,7142	0	0
11	35,0	1	3438	135	0,2853	0,0004	0,0001	0,7142	0	0
12	35,0	1	1738	41	0,9422	0,0012	0,0003	0,0562	0	0
13	35,0	1	1699	94	0,0004	0	0	0,9996	0	0
14	35,0	0,5	1699	94	0,0004	0	0	0,9996	0	0
15	35,1	1	4715	111	0,9427	0,0005	0,0001	0,0568	0	0
16	98,9	1	169976	7927	0,0239	0	0	0,9109	0,0652	0
17	99,5	1	11940	602	0,0627	0	0	0,9326	0,0047	0
18	99,5	1	158036	7325	0,0207	0	0	0,9092	0,0701	0
19	77,5	0,5	161013	7395	0,0294	0	0	0,9011	0,0695	0
20	77,5	1	161013	7395	0,0294	0	0	0,9011	0,0695	0
21	88,7	1	319048	14721	0,0251	0	0	0,9051	0,0698	0
22	53,6	1	319048	14721	0,0251	0	0	0,9051	0,0698	0
23	35,0	1	319048	14721	0,0251	0	0	0,9051	0,0698	0
24	25,0	4	360822	20029	0	0	0	1	0	0
25	40,0	4	360822	20029	0	0	0	1	0	0
26	25,0	4	71373	3962	0	0	0	1	0	0
27	40,0	4	71373	3962	0	0	0	1	0	0
28	180,0	10	12852	713	0	0	0	1	0	0
29	180,0	10	12852	713	0	0	0	1	0	0

3.4.4 Turbo-absorção (TA)

O processo de Turbo-Absorção (TA) trabalha com uma pressão na coluna absorvedora mais alta do que nos outros processos. A absorção do gás é favorecida a altas pressões e, portanto, a mesma coluna especifica facilmente o gás tratado. De forma a obter a mesma fração de remoção de CO_2 de 95% como nos outros cenários, o número de estágios da coluna absorvedora TA foi reduzido para 10.

De forma a facilitar a otimização do *Loading* pobre do processo TA, primeiramente definiu-se a entrada da carga de solvente rico na coluna regeneradora como sendo no estágio 4. Isto ocorreu porque inicialmente a entrada desta carga no prato 2, como feito nas regeneradoras do Caso Base e RVT, apresentava problemas de convergência. A Figura 28 apresenta o comportamento da busca de *Loading* pobre ótimo para TA.

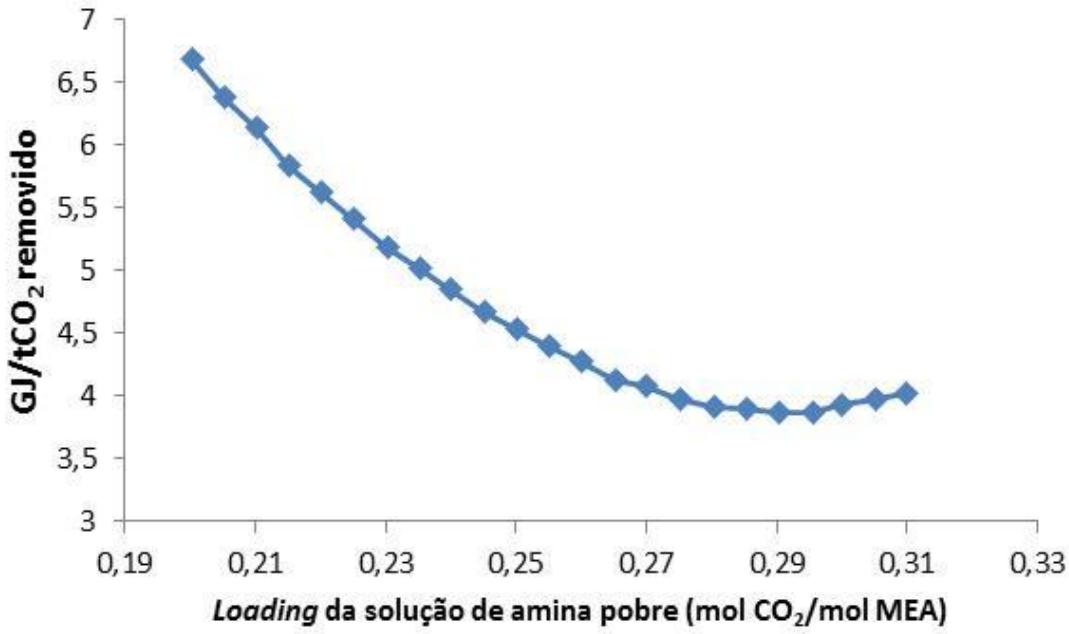

Figura 28 - Otimização do *Loading Pobre* – Processo Turbo-Absorção (TA)

Como mostrado na Figura 28, o valor ótimo do *Loading* pobre é de 0,29 mol/mol resultando em consumo energético de 3,9 GJ/tCO_2. Implementa-se em seguida a busca de um possível prato ótimo de carga de solvente rico de modo a tentar reduzir ainda mais o consumo energético. Essa análise é apresentada na Figura 29.

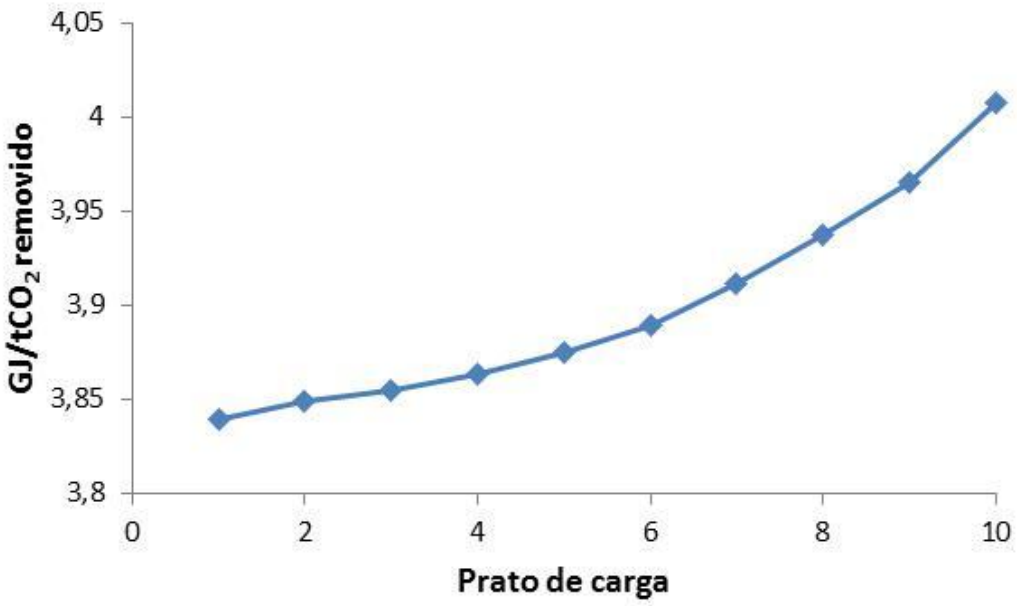

Figura 29 – Otimização do Prato de Carga da Regeneradora – Processo Turbo-Absorção (TA)

De acordo com esta última busca, o estágio mais adequado para a carga da coluna regeneradora, no processo TA, seria o primeiro, resultando um valor de consumo energético de 3,84 GJ/tCO_2 removido. Este consumo de energia é maior do que nos processos RVT e de ITR, mas se encontra abaixo do correspondente valor do Caso Base.

A Tabela 12 apresenta as principais propriedades das correntes do processo TA com numeração baseada na Figura 20. Alguns fatos da Tabela 12:

- O turbo-compressor alimenta gás rico a 4 bar abs na coluna de absorção. Este gás aquece com a razão de compressão 4 até 256,5°C sendo resfriado pelo gás pobre de topo da absorção a 35,2°C, que é, por sua vez, aquecido a 246,5°C. Este gás pobre, pressurizado e quente, recebe injeção de vapor saturado a 10 bar para reforço no acionamento da turbo-compressão.
- O gás rico sob pressão a 4 bar entra no fundo da absorvedora a 78,9°C sendo resfriado por contato direto com a solução de MEA que deixa a absorção a 51,6°C;

Tabela 12 – Propriedades das Correntes - Processo Turbo-Absorção (TA)

Corrente	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Vazão mássica (kg/h)	Vazão molar (kmol/h)	Fração molar CO_2	Fração molar N_2	Fração molar O_2	Fração molar H_2O	Fração molar MEA	Fração molar Argônio
1	50,0	1	54411	1859	0,0810	0,7521	0,1012	0,0561	0	0,0096
2	256,5	4	54201	1859	0,0810	0,7616	0,1013	0,0561	0	0
3	78,9	4	54201	1859	0,0810	0,7616	0,1013	0,0561	0	0
4	35,2	4	46418	1634	0,0047	0,8667	0,1152	0,0134	0	0
5	246,5	4	46418	1634	0,0047	0,8667	0,1152	0,0134	0	0
6	180,0	10	32194	1787	0	0	0	1	0	0
7	197,9	4	78611	3421	0,0022	0,4139	0,0550	0,5288	0	0
8	88,2	1	78815	3420	0,0022	0,4087	0,0550	0,5288	0	0,0052
9	51,6	4	248152	11399	0,0322	0	0	0,9001	0,0677	0
10	89,6	4	248152	11399	0,0322	0	0	0,9001	0,0677	0
11	87,5	1	248152	11399	0,0322	0	0	0,9001	0,0677	0
12	88,2	1	10525	375	0,3813	0,0008	0,0002	0,6152	0,0025	0
13	75,0	1	248152	11399	0,0322	0	0	0,9001	0,0677	0
14	75,0	1	2591	142	0,0002	0	0	0,9933	0,0065	0
15	75,0	1	7934	234	0,6122	0,0013	0,0003	0,3860	0,0001	0
16	35,0	1	7934	234	0,6122	0,0013	0,0003	0,3860	0,0001	0
17	99,2	1	253521	11839	0,0223	0	0	0,9123	0,0655	0
18	99,6	1	13303	674	0,0590	0	0	0,9364	0,0046	0
19	99,6	1	240218	11166	0,0200	0	0	0,9108	0,0691	0
20	99,7	4	240218	11166	0,0200	0	0	0,9108	0,0691	0
21	61,7	4	240218	11166	0,0200	0	0	0,9108	0,0691	0
22	25,0	4	150	8	0	0	0	1	0	0
23	61,7	4	240369	11174	0,0200	0	0	0,9109	0,0691	0
24	35,0	4	240369	11174	0,0200	0	0	0,9109	0,0691	0
25	25,0	4	395864	21974	0	0	0	1	0	0
26	40,0	4	395864	21974	0	0	0	1	0	0
27	25,0	4	97861	5432	0	0	0	1	0	0
28	40,0	4	97861	5432	0	0	0	1	0	0
29	25,0	4	62501	3469	0	0	0	1	0	0
30	40,0	4	62501	3469	0	0	0	1	0	0
31	180,0	10	14474	803	0	0	0	1	0	0
32	180,0	10	14474	803	0	0	0	1	0	0

A Tabela 13 apresenta um resumo dos resultados das otimizações realizadas.

Tabela 13 – Comparação energética dos processos

Processo	***Loading* da solução pobre (mol CO_2/mol MEA)**	**Consumo energético (GJ/tCO_2 removido)**
Caso Base	0,210	4,11
RVT	0,325	3,54
ITR	0,356	3,20
TA	0,290	3,84

Este capítulo apresenta uma análise exergética das alternativas de processo discutidas de forma a observar as perdas de exergia em cada uma delas. O desenvolvimento da metodologia é baseado em princípios da Termodinâmica, como a Primeira e Segunda Leis, e princípios de conservação, como balanço de volume, entropia e de massa das espécies químicas.

4.1 Definição de exergia

A exergia pode ser definida como o máximo trabalho realizável a partir de uma fonte com relação a um Reservatório Ambiental de Referência (RAR). O RAR corresponde à atmosfera ao nível do mar, em equilíbrio interno, possuindo coordenadas P_0 *(1 atm)*, T_0 *(25°C)* e Y_i^0 (fração molar das espécies químicas em equilíbrio presentes no RAR). A composição desta atmosfera idealizada foi considerada com 2% em mol de água (atmosfera não totalmente saturada em água a *25°C*, pois no planeta Terra a umidade do ar varia de 0% a 5% em mol ao nível do mar, sendo mais comuns os níveis de menor umidade), sendo apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 – Composição da atmosfera (RAR)

Componente	Fração molar
N_2	0,765195
O_2	0,205264
H_2O	0,02
CO_2	0,000389
Argônio	0,009153

O RAR é um sistema de baixa exergia específica que permite que trabalho seja extraído de uma fonte considerada caso esta não esteja em equilíbrio com ele. Nestas interações o RAR atua como um reservatório térmico, mecânico e químico para a fonte. A quantidade de trabalho máxima é extraída quando a fonte em questão e o RAR entram

em equilíbrio via transformação reversível. Exergia é, então, uma noção associada à conjunção de uma fonte e o RAR (Simpson e Edward, 2011).

De forma a realizar a análise exergética dos processos de captura de CO_2 de gás exausto, será abordada a definição formal de exergia para um sistema aberto (i.e. com correntes de entrada e de saída e em regime estacionário, representado pelo esquema da Figura 30. Nessa figura, todas as trocas de energia que ocorrem são entendidas do ponto de vista do sistema (trabalho positivo se produzido e calor positivo se recebido).

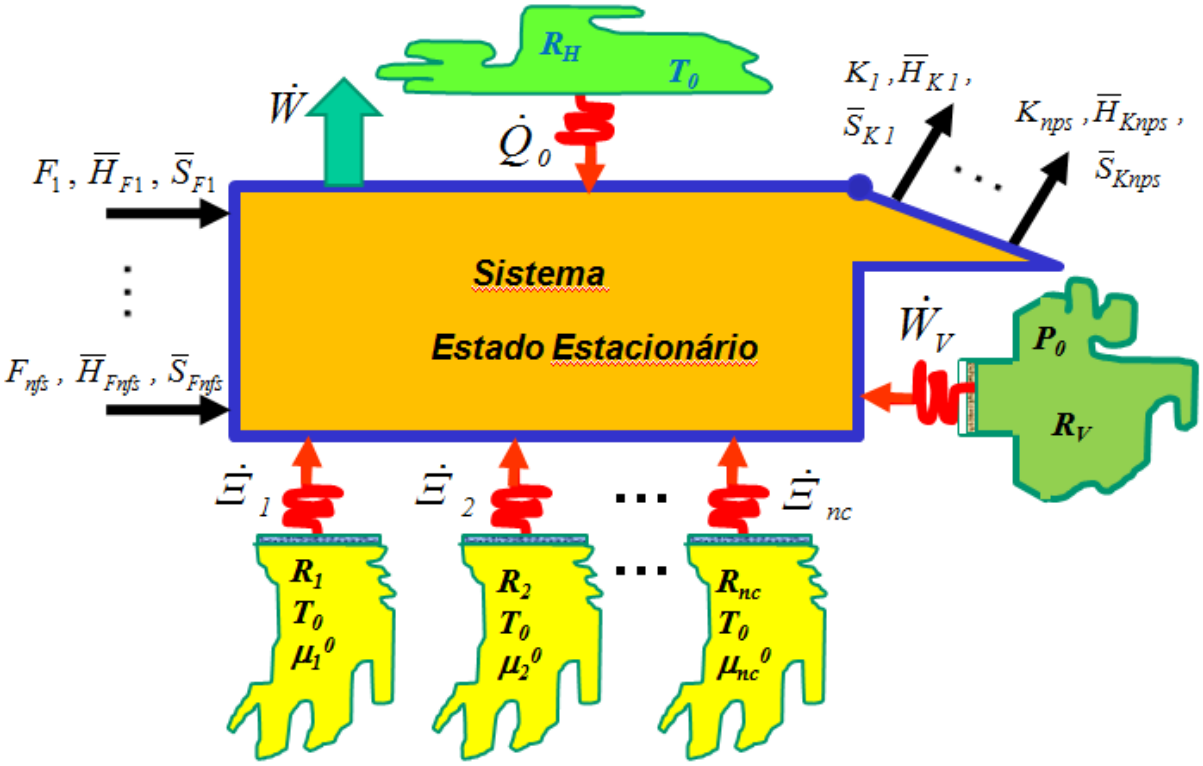

Figura 30 – Representação do Sistema Aberto Geral para Análise Exergética com Trocas de Calor, Trabalho Volumétrico, Trabalho de Eixo, e Massa (trocas do ponto de vista do sistema)

O sistema admite múltiplas correntes materiais de entrada ($F_1, F_2, ..., F_{nfs}$) e de saída ($K_1, K_2, ..., K_{nps}$). O sistema interage com "*nc*" reservatórios de componentes ($R_1, R_2, ..., R_{nc}$), onde cada um desses, R_k, tem volume constante e coordenadas T_0 e μ_k^0. Na interação do sistema com o reservatório de componente R_k, apenas o componente "*k*" é trocado em certa taxa, havendo simultaneamente um fluxo de energia $\dot{\Xi}_k$ entre o sistema e reservatório em associação à troca de massa. O sistema também interage com um reservatório de volume, R_V, de entropia constante na pressão P_0 (1 atm), com o qual

efetua apenas trocas adiabáticas de volume envolvendo taxa de trabalho $\dot{W}_V$. Por fim, o sistema interage termicamente com um reservatório de calor ambiental, R_H, de volume constante na temperatura T_0 (25°C) através da troca de calor $\dot{Q}_0$.

O RAR deve ser entendido como a união de todos esses reservatórios apresentados no exterior do sistema, já que todos estes reservatórios podem ser unidos sem ocorrer conflitos de desequilíbrio nos seus parâmetros (i.e. podem ser unidos em equilíbrio, porque temperaturas e pressões não conflitam e porque os potenciais químicos "*k*" nos reservatórios de componentes são exatamente iguais aos preconizados para o RAR nas composições da Tabela 14, por exemplo):

$$RAR = R_H \cup R_V \cup (\cup_k^{nc} R_k) \tag{4.1}$$

Sendo assim, o sistema interage com o RAR apenas, recebendo suas correntes de entrada, gerando as de saída e produzindo ou consumindo trabalho mecânico.

A Primeira Lei da Termodinâmica escrita em taxas para o sistema apresentado mostra que:

$$\sum_j^{nps} K_j \overline{H}_{K_j} = \sum_j^{nfs} F_j \overline{H}_{F_j} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{\Xi}_k + \dot{Q}_0 - \dot{W} - \dot{W}_V \tag{4.2}$$

Utilizando-se a forma diferencial da energia interna (conhecida como Relação Fundamental), as equações de operação dos reservatórios são:

$$\dot{U}^{(R_H)} = T_0 \dot{S}^{(R_H)} = -\dot{Q}_0 \ , \ \dot{V}^{(R_H)} = 0 \tag{4.3}$$

$$\dot{U}^{(R_V)} = -P_0 \dot{V}^{(R_V)} = \dot{W}_V \ , \ \dot{S}^{(R_V)} = 0 \tag{4.4}$$

$$\dot{U}^{(R_k)} = T_0 \dot{S}^{(R_k)} + \mu_k^0 \dot{N}_k^{(R_k)} = -\dot{\Xi}_k \quad (k=1...nc) \tag{4.5}$$

Substituindo-se as equações (4.3), (4.4) e (4.5) na (4.2), obtém-se:

$$\sum_j^{nps} K_j \overline{H}_{K_j} - \sum_j^{nfs} F_j \overline{H}_{F_j} + T_0\left(\dot{S}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{S}^{(R_k)}\right) + \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 \dot{N}_k^{(R_k)} - P_0 \dot{V}^{(R_V)} = -\dot{W} \tag{4.6}$$

A equação (4.6) expressa a Primeira Lei para o sistema aberto em termos de taxas de variação de propriedades de reservatórios. Como o volume total do Universo é constante, a taxa de criação de volume é nula:

$$\dot{\Omega}_V = \dot{V}^{sys} + \dot{V}^{(R_V)} + \dot{V}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{V}^{(R_k)} - \sum_{k}^{nfs} F_k \bar{V}_{F_k} + \sum_{k}^{nps} K_k \bar{V}_{K_k} = 0 \qquad (4.7)$$

Onde $\dot{V}^{sys}$, $\dot{V}^{(R_H)}$ e $\dot{V}^{(R_k)}$ são iguais a zero por estes serem rígidos. Portanto, tem-se:

$$\dot{V}^{(R_V)} = \sum_{k}^{nfs} F_k \bar{V}_{F_k} - \sum_{k}^{nps} K_k \bar{V}_{K_k} \qquad (4.8)$$

Substituindo-se a equação (4.8) na (4.6) chega-se a:

$$\sum_{j}^{nps} K_j \left(\bar{H}_{K_j} + P_0 \bar{V}_{K_j}\right) - \sum_{j}^{nfs} F_j \left(\bar{H}_{F_j} + P_0 \bar{V}_{F_j}\right) + T_0\left(\dot{S}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{S}^{(R_k)}\right) + \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 \dot{N}_k^{(R_k)} = -\dot{W} \qquad (4.9)$$

Analogamente à Eq. (4.7), é possível escrever-se a taxa de criação de entropia no Universo associada à configuração da Figura 30, através de um balanço:

$$\dot{\Omega}_S = \dot{S}^{sys} + \dot{S}^{(R_V)} + \dot{S}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{S}^{(R_k)} - \sum_{j}^{nfs} F_j \bar{S}_{F_j} + \sum_{j}^{nps} K_j \bar{S}_{K_j} \qquad (4.10)$$

Onde $\dot{S}^{(R_H)} = -\dot{Q}_0/T_0$ enquanto $\dot{S}^{(R_V)}$ e $\dot{S}^{Sys}$ são iguais a zero, o primeiro por estar associado a reservatório adiabático, uniformizado, limitado a interações volumétricas e o segundo pelo estado estacionário. Então, tem-se:

$$\dot{\Omega}_S = \dot{S}^{(R_H)} + \sum_{k=1}^{nc} \dot{S}^{(R_k)} - \sum_{j}^{nfs} F_j \bar{S}_{F_j} + \sum_{j}^{nps} K_j \bar{S}_{K_j} \qquad (4.11)$$

Analogamente, a taxa de criação da espécie "*k*" no Universo é dada por:

$$\dot{\Omega}_k = \dot{N}_k^{Sys} + \dot{N}_k^{(R_k)} - \sum_{j}^{nfs} F_j Y_{kF_j} + \sum_{j}^{nps} K_j Y_{kK_j} \qquad (4.12)$$

Ora, $\dot{N}_k^{Sys}$ é identicamente nulo pelo estado estacionário do sistema. Resta concluir sobre $\dot{\Omega}_k$. Neste sentido, mesmo que ocorram reações químicas no sistema, o que leva à alteração das quantidades da espécie "*k*" no Universo, será admitido que a taxa de criação no Universo de todas as espécies "*k*", $\dot{\Omega}_k$, são iguais a zero. Pode-se mostrar que isso não afetará o resultado final da definição da exergia desde que os reservatórios de componentes estejam em equilíbrio químico entre si, não sendo possível então obter potência mecânica apenas com eles. O RAR é a união de todos os reservatórios e absolutamente tudo dentro do RAR encontra-se em equilíbrio. Portanto os reservatórios $\{R_1, R_2,....,R_{nc}\}$ estão quimicamente equilibrados de forma a serem unidos pacificamente na criação do RAR. Isto faz com que ao ocorrer uma reação química no sistema (que destrói ou cria espécies no Universo), nos reservatórios das espécies envolvidas nesta reação específica, as moléculas respectivas sejam criadas ou destruídas reversamente sob equilíbrio químico (i.e. sem criar entropia ou destruir exergia) de modo a compensar as variações químicas observadas no sistema. Isto fará com que não haja variações nos respectivos inventários no Universo, tornando válido zerar a taxa de criação das espécies. Repete-se, tudo isto é possível porque há a importante noção de que os reservatórios de espécies $\{R_1, R_2,....,R_{nc}\}$ estão quimicamente equilibrados entre si (pois afinal são partições do RAR), não sendo possível obter potência mecânica apenas com eles. Desta forma, fazendo-se $\dot{\Omega}_k$ igual a zero na equação (4.12), tem-se:

$$\dot{N}_k^{(R_k)} = \sum_j^{nfs} F_j Y_{kF_j} - \sum_j^{nps} K_j Y_{kK_j} \tag{4.13}$$

Substituindo-se as equações (4.11) e (4.13) na equação (4.9), obtém-se a expressão da potência mecânica exportada pelo sistema aberto:

$$-\dot{W} = \sum_j^{nps} K_j \left(\bar{H}_{K_j} + P_0\bar{V}_{K_j} - T_0\bar{S}_{K_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kK_j}\right) - \sum_j^{nfs} F_j \left(\bar{H}_{F_j} + P_0\bar{V}_{F_j} - T_0\bar{S}_{F_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}\right) + T_0\dot{\Omega}_S \tag{4.14}$$

O máximo trabalho é realizado pelo sistema quando as interações entre o sistema e o RAR ocorrem reversivelmente, ou seja, não há criação de entropia no Universo. Fazendo $\dot{\Omega}_S$ igual a zero na equação (4.14), chega-se à expressão da máxima taxa de produção de trabalho possível pelo sistema em regime estacionário.

$$-\dot{W}^{MAX} = \sum_j^{nps} K_j \left(\bar{H}_{K_j} + P_0\bar{V}_{K_j} - T_0\bar{S}_{K_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kK_j}\right) - \sum_j^{nfs} F_j \left(\bar{H}_{F_j} + P_0\bar{V}_{F_j} - T_0\bar{S}_{F_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}\right) \quad (4.15)$$

A diferença entre as taxas de exergia de entrada e saída do sistema foi definida no Capítulo 2 como a máxima taxa de trabalho realizável. Portanto, a equação (4.15) sugere automaticamente a definição de taxas de exergia de entrada e saída:

$$\dot{E}_{Entrada} = \sum_j^{nfs} F_j \left(\bar{H}_{F_j} + P_0\bar{V}_{F_j} - T_0\bar{S}_{F_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}\right) \quad (4.16)$$

$$\dot{E}_{Saída} = \sum_j^{nps} K_j \left(\bar{H}_{K_j} + P_0\bar{V}_{K_j} - T_0\bar{S}_{K_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kK_j}\right) \quad (4.17)$$

$$\Delta\dot{E} = \dot{E}_{Saída} - \dot{E}_{Entrada} \quad (4.18)$$

$$\Delta\dot{E} = -\dot{W}^{MAX} \quad (4.19)$$

A definição de trabalho perdido é dada por:

$$\dot{W}^{Lost} = \dot{W}^{MAX} - \dot{W} \quad (4.20)$$

Utilizando-se as equações (4.14) e (4.15) na equação (4.20) chega-se a:

$$\dot{W}^{Lost} = T_0\dot{\Omega}_S \quad (4.21)$$

É possível ver então que a taxa de trabalho perdido é igual à taxa total de criação de entropia no Universo multiplicada pela temperatura do RAR. A entropia criada, apesar de ser indestrutível, é a taxa de trabalho perdido e corresponde justamente à taxa de calor absorvido pelo RAR. Essa entropia criada pelas irreversibilidades inerentes ao sistema não se acumula dentro dele, pois este opera em regime permanente, e nem nas correntes envolvidas que têm transições especificadas pela Figura 30. Portanto, toda e qualquer entropia criada é então acumulada no RAR, seja no reservatório de calor R_H, seja nos reservatórios de espécies R_k. Esta taxa de trabalho perdido serve apenas para aquecer o RAR, sendo também a taxa de perda de exergia do universo que não é

convertida em trabalho, denominada exergia destruída. Portanto, quanto maior o grau de irreversibilidade do sistema, maior é o grau de aquecimento do RAR e maior será a taxa de exergia destruída.

A definição de eficiência exergética para processos que não são de geração de energia, como colunas de destilação, reatores, compressores, bombas, trocadores de calor, entre outros, é baseada no fato de que a destruição de exergia é equivalente à perda de trabalho útil (ou aumento da quantidade de trabalho consumido). Neste contexto, a eficiência exergética do sistema aberto e geral da Figura 30 é dada pela equação (2.13).

$$\eta = \frac{\dot{E}_{Saída} + \dot{E}^{W}_{Saída}}{\dot{E}_{Entrada} + \dot{E}^{W}_{Entrada}} \tag{2.13}$$

Os termos da equação (2.13), como apresentados neste Capítulo, são:

$$\dot{E}_{Entrada} + \dot{E}^{W}_{Entrada} = \sum_{j}^{nfs} F_j \left(\bar{H}_{F_j} + P_0 \bar{V}_{F_j} - T_0 \bar{S}_{F_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 \, Y_{kF_j} \right) + \sum_{j=1}^{nwi} \left| \dot{W}_j^{Recebido} \right| \tag{4.22}$$

$$\dot{E}_{Saída} + \dot{E}^{W}_{Saída} = \sum_{j}^{nps} K_j \left(\bar{H}_{K_j} + P_0 \bar{V}_{K_j} - T_0 \bar{S}_{K_j} - \sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 \, Y_{kK_j} \right) + \sum_{k=1}^{nwe} \left| \dot{W}_k^{Produzido} \right| \tag{4.23}$$

Onde "*nwi*" e "*nwe*" são os números de correntes de energia mecânica pura importadas e exportadas pelo sistema. É possível ver que os termos das equações (4.16) e (4.17) correspondem à definição de exergia utilizada na literatura nas equações (2.2), (2.3) e (2.6), quando se generaliza para várias correntes de entrada e de saída do processo. Além disso, o termo de trabalho perdido dado pela equação (4.21) é equivalente à equação (2.11), que é a forma habitual da literatura.

4.2 Potenciais químicos no RAR

As equações (4.22) e (4.23) mostram que para realizar a análise exergética dos processos deve-se, primeiro, obter os potenciais químicos das espécies nas condições do RAR ou em equilíbrio com o mesmo; a saber (μ_k^0). Contudo, só é necessário calcular tal propriedade para as espécies que estão presentes nas correntes de entrada e saída dos processos, ou seja, CO_2, O_2, N_2, H_2O e Argônio. Não é necessário, por exemplo, obter o potencial químico RAR de MEA, pois ela reside apenas no circuito interno de solvente dos processos, já que não há *make-up* ou perda significativa de MEA nas opções estudadas conforme colocado nas premissas da Tabela 8.

O cálculo do potencial químico das espécies em equilíbrio com o RAR é dado pela equação (2.4), onde as frações molares dos componentes são obtidas a partir da Tabela 14.

$$\mu_i^0 = \mu_i^{f,0}(T_0, P_0) + RT_0 \ln Y_i^0 \tag{2.4}$$

A equação (2.4) acima, apesar de simples, exige que o termo $\mu_i^{f,0}(T_0, P_0)$ seja calculado pelo simulador HYSYS de forma que todos os cálculos de propriedades sejam consistentes com respeito aos estados de referência termodinâmicos utilizados, já que HYSYS também está calculando termos de entalpia e entropia das correntes de processo como visto nas Eqs. (4.22) e (4.23), e obviamente, todos os estados de referência usados têm de ser os mesmos. O cálculo de $\mu_i^{f,0}(T_0, P_0)$ pode ser feito definindo-se correntes puras de cada espécie a T_0 e P_0, condição esta que é praticamente de gás ideal, embora tenha sido deixado que HYSYS utilize o modelo termodinâmico PR-EOS para cálculo de propriedades do RAR, já que PR-EOS ≈ Gás Ideal nas condições da atmosfera RAR. Entretanto, HYSYS não calcula ou exporta potenciais químicos. Assim é necessário utilizar-se valores de entalpia e entropia de tais correntes puras, obtendo-se o termo $\mu_i^{f,0}(T_0, P_0)$ da seguinte forma:

$$\mu_i^{f,0}(T_0, P_0) = \bar{H}(i\ Puro, T_0, P_0) - T_0\bar{S}(i\ Puro, T_0, P_0) \quad (i = N_2, O_2, CO_2, Ar) \tag{4.24}$$

A exceção deste cálculo é a água, pois nas condições T_0 e P_0 e pura, ela não estará na forma de gás ideal, e sim como líquido, como visto pelo HYSYS. Portanto, neste caso deve-se criar uma corrente de água pura despressurizada o suficiente para ser enquadrada como vapor, digamos a T_0 e P=0,01 atm. Neste estado HYSYS a considerará como gás ideal e será possível estimar o potencial respectivo no RAR. O potencial químico da água pura nas condições T_0 e P=0,01 atm é dado por:

$$\mu_i^{f,0}(T_0, 0{,}01\ atm) = \bar{H}(i\ Puro, T_0, 0{,}01\ atm) - T_0\bar{S}(i\ Puro, T_0, 0{,}01\ atm) \quad (i = H_2O) \tag{4.25}$$

Em seguida, pode-se chegar ao valor de $\mu_i^{f,0}(T_0, P_0)$ para a água a partir de uma transformação isotérmica de gás ideal puro:

$$\mu_i^{f,0}(T_0, P_0) = \mu_i^{f,0}(T_0, 0{,}01\ atm) + RT_0 \ln\left(\frac{1\ atm}{0{,}01\ atm}\right) \tag{4.26}$$

A Tabela 15 apresenta os resultados do cálculo desses potenciais químicos, utilizando-se HYSYS com o modelo termodinâmico PR-EOS.

Tabela 15 – Potenciais químicos das espécies da atmosfera nas condições do RAR

Componente	**Fração molar no RAR**	$\boldsymbol{\mu_i^{f,0}(T_0, P_0)}$ **(kJ/mol)**	$\boldsymbol{\mu_i^0}$ **(kJ/mol)**
N_2	0,765195	-44,1528	-44,8162
O_2	0,205264	-43,2394	-47,1647
H_2O	0,02	-293,5979	-303,2956
CO_2	0,000389	-445,2294	-464,6940
Argônio	0,009153	-35,7703	-47,4057

Os processos aqui estudados envolvem apenas espécies que também estão presentes na atmosfera planetária que foi utilizada para construir o RAR idealizado, o que torna a análise mais simples. Todavia, caso houvesse nas correntes que atravessam o contorno do processo, alguma espécie que não existe na atmosfera habitual (por exemplo, CH_4, H_2, H_2S ou NH_3), seu potencial químico RAR de referência, μ_i^0, deveria ser calculado em termos de valores obtidos pelo equilíbrio químico com os potenciais das espécies que frequentam a atmosfera. Isto seria obtido através de reações químicas

capazes de formar a espécie não presente na atmosfera, partindo-se somente de espécies presentes nesta. Tomando-se como exemplo o CH_4, poderia ser considerada a seguinte reação química para calcular μ_{CH4}^0 :

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

Com isso, pode-se obter μ_{CH4}^0 através de equilíbrio químico a T_0 e P_0, obtendo-se:

$$\mu_{CH_4}^0 = \mu_{CO_2}^0 + 2\ \mu_{H_2O}^0 - 2\ \mu_{O_2}^0 \tag{4.27}$$

Desta forma, o metano originalmente não presente na atmosfera passa a existir no RAR com este potencial químico que será extremamente negativo, a propósito, mas que obedece equilíbrio com as demais espécies do RAR. Além disso, por essa metodologia de cálculo, a partir de agora CH_4 pode participar da síntese de outras espécies também originalmente não presentes na atmosfera, mas que devem ser incluídas no RAR em equilíbrio com as demais.

Nota-se que a análise exergética apresentada faz uso dos potenciais químicos no reservatório ambiental de referência (RAR), sendo este o ponto mais nebuloso associado ao uso do conceito de exergia. É importante ressaltar que ao utilizar-se um simulador de processos, todos os Estados de Referência utilizadas nos cálculos das propriedades (entalpia, entropia e potencial químico) devem ser consistentemente mantidos. No caso do HYSYS, quando é utilizado um modelo termodinâmico convencional como PR-EOS, o estado de referência para entalpia é definido pelos elementos formadores com entalpia nula a 25°C e 1 atm em determinados estados como o de gás ideal puro, enquanto que o zero de entropia é dado pela Terceira Lei da Termodinâmica, i.e. espécies têm entropia nula (0 kJ/mol.K) a 0K em determinados estados cristalinos. Esses dois referenciais distintos devem ser tratados com cuidado, devendo então os potenciais químicos RAR serem calculados na mesma base mista. Essa coerência de referencial foi garantida neste trabalho ao calcular-se μ_i^0 a partir da simulação HYSYS de correntes das espécies puras nas condições RAR.

Uma forma de verificar a consistência dos resultados é observar que todas as taxas de exergia de correntes devem possuir valores positivos, como já descrito anteriormente. Além disto, essas taxas tendem a ser maiores para correntes de alta vazão e com recurso exergético capaz de ser liberado como trabalho, como a corrente de gás exausto e as de vapor d'água de aquecimento. Em contrapartida, as correntes de CO_2 e de gás tratado devem possuir baixa taxa de exergia. Outra maneira de testar a coerência está relacionada ao fato de que o fluxo de exergia deve esvair-se a jusante de determinado ponto do processo, pois como já descrito anteriormente, a exergia é inevitavelmente destruída ao longo de qualquer processo real devido às suas irreversibilidades.

4.3 Avaliação exergética das alternativas

O cálculo da exergia das correntes de cada processo foi realizado com base nas equações (4.16) e (4.17). Essas equações necessitam de algumas propriedades termodinâmicas como entalpia, entropia, volume molar e potenciais químicos RAR. Estes últimos são dados pela Tabela 15, enquanto que as outras propriedades são fornecidas pela simulação nas correntes apropriadas.

O modelo termodinâmico utilizado em todas as simulações foi o pacote de aminas do HYSYS, pois ele é o mais indicado quando se tem correntes de soluções de aminas e gases ácidos. Este modelo utiliza correlações baseadas em dados experimentais para cálculo de equilíbrio e propriedades termodinâmicas, possuindo então uma acurácia maior do que equações de estado ou modelos de atividade usuais. Porém, para cálculo de exergia este modelo de aminas não se mostra adequado, visto que resulta em valores de exergia incoerentes (valores negativos, por exemplo). A razão é que este modelo não compartilha estados de referência consistentes com os informados anteriormente utilizados por PR-EOS. De forma a contornar este problema, como a análise exergética somente demanda propriedades das correntes de entrada e de saída do processo, as correntes que atravessam as envoltórias dos processos (i.e. correntes de entrada e saída) foram recalculadas pelo modelo termodinâmico PR-EOS, mantendo inalteradas

suas vazões, temperaturas, pressões e composições. Esta abordagem é aceitável visto que não há presença de MEA nessas correntes, pois a amina se encontra apenas no circuito interno dos processos (perda desprezível admitida na Tabela 8).

Nas tabelas a seguir, de dados das análises exergéticas, a numeração das correntes seguem aquelas usadas nas figuras: Figura 17, Figura 18, Figura 19 e Figura 20, de acordo com cada processo. De forma a facilitar a visualização dos dados, as correntes foram identificadas de forma abreviada. Desta forma, A.R. é uma abreviatura para água de resfriamento; Vapor e Condensado referem-se às correntes de água pura dos refervedores; *Make-up*, quando existir, é uma corrente de baixa vazão contendo apenas água de reposição devido às perdas de evaporação; e a corrente denominada "CO_2" é aquela rica nesse gás que sai dos processos pelos topos das regeneradoras.

As Tabela 16 e Tabela 17 apresentam os resultados da análise exergética para o Caso Base.

Tabela 16 – Análise exergética de correntes materiais – Caso Base

Corrente		**Descrição**	**Vazão molar (kmol/h)**	**Entalpia molar (kJ/kmol)**	**Entropia molar (kJ/kmol K)**	**Volume molar (m^3/kmol)**	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ **(kJ/kmol)**	**Taxa Exergia (kJ/h)**
Entradas	1	Gás exausto	1859	-44721	160,54	26,840	-93590	6921038
	10	A.R. 1	8506	-286216	53,73	0,018	-303296	9026026
	12	Vapor saturado	711	-237066	168,19	3,575	-303296	11697659
	18	*Make-up*	106	-286219	53,74	0,018	-303296	112138
	22	A.R. 2	10276	-286216	53,73	0,018	-303296	10903911
Saídas	2	Gás tratado	1817	-28179	159,14	26,793	-75964	5544478
	8	CO_2	147	-388976	169,05	12,678	-459900	3212651
	11	A.R. 1	8506	-285050	57,55	0,018	-303296	9267608
	13	Condensado	711	-273802	87,12	0,021	-303296	2504152
	23	A.R. 2	10276	-285050	57,55	0,018	-303296	11195754

Tabela 17 – Análise exergética de correntes de energia mecânica – Caso Base

Equipamento	**Taxa de Exergia (kJ/h)**
Bomba de fundo da absorvedora	20309

Os dados de exergia para o processo RVT podem ser vistos nas Tabela 18 e Tabela 19.

Tabela 18 – Análise exergética de correntes materiais – Processo RVT

Corrente		Descrição	Vazão molar (kmol/h)	Entalpia molar (kJ/kmol)	Entropia molar (kJ/kmol K)	Volume molar (m^3/kmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kmol)	Taxa Exergia (kJ/h)
Entradas	1	Gás exausto	1859	-44721	160,54	26,840	-93590	6921038
	19	A.R. 1	18578	-286216	53,70	0,018	-303296	19902223
	21	A.R. 2	8061	-286216	53,70	0,018	-303296	8635091
	23	Vapor saturado	770	-237067	168,15	3,575	-303296	12670784
Saídas	2	Gás tratado	1702	-14313	155,25	25,608	-60704	4593612
	10	CO_2	152	-384641	175,66	25,481	-455338	3171022
	20	A.R. 1	18578	-285050	57,51	0,018	-303296	20429810
	22	A.R. 2	8061	-285050	57,51	0,018	-303296	8863999
	24	Condensado	770	-273802	87,09	0,021	-303296	2718528

Tabela 19 – Análise exergética de correntes de energia mecânica – Processo RVT

Equipamento	Taxa de Exergia (kJ/h)
Bomba de fundo da regeneradora	17338
Compressor de topo da regeneradora	1000173

Os resultados da análise exergética para o processo Integração Térmica Regenerativa (ITR) são apresentados nas Tabela 20 e Tabela 21.

Tabela 20 – Análise exergética de correntes materiais – Processo ITR

Corrente		Descrição	Vazão molar (kmol/h)	Entalpia molar (kJ/kmol)	Entropia molar (kJ/kmol K)	Volume molar (m^3/kmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kmol)	Taxa Exergia (kJ/h)
Entradas	1	Gás exausto	1859	-44721	160,54	26,840	-93590	6921038
	24	A.R. 1	20029	-286216	53,73	0,018	-303296	21252663
	26	A.R. 2	3962	-286216	53,73	0,018	-303296	4203922
	28	Vapor saturado	713	-237066	168,19	3,575	-303296	11732514
Saídas	2	Gás tratado	1705	-14969	155,35	25,603	-61402	4619129
	12	CO_2	41	-384301	175,69	25,481	-454975	853348
	15	CO_2	111	-384603	175,67	25,489	-455296	2317561
	25	A.R. 1	20029	-285050	57,55	0,018	-303296	21821491
	27	A.R. 2	3962	-285050	57,55	0,018	-303296	4316441
	29	Condensado	713	-273802	87,12	0,021	-303296	2511613

Tabela 21 – Análise exergética de correntes de energia mecânica – Processo ITR

Equipamento	Taxa de Exergia (kJ/h)
Bomba de fundo da regeneradora	10427
Compressor de topo da regeneradora	399034

Finalmente, para o processo de Turbo-Absorção (TA), os resultados aparecem nas Tabela 22 e Tabela 23. Apesar do processo TA dispor de compressor e turbina acoplados no Turbo-Compressor, não há entradas ou saídas de energia mecânica do processo associadas a estas máquinas. Isto é, o Turbo-Compressor é acionado apenas por uma das correntes materiais de entrada (o Turbo-Compressor age como um trocador de energia mecânica entre as duas correntes materiais que o alimentam).

Tabela 22 – Análise exergética de correntes materiais – Processo TA

Corrente		Descrição	Vazão molar (kmol/h)	Entalpia molar (kJ/kmol)	Entropia molar (kJ/kmol K)	Volume molar (m^3/kmol)	$\sum_{k=1}^{nc} \mu_k^0 Y_{kF_j}$ (kJ/kmol)	Taxa Exergia (kJ/h)
Entradas	1	Gás exausto	1859	-44721	160,54	26,840	-93590	6921038
	6	Vapor saturado (*)	1787	-237066	168,19	3,575	-303296	29386973
	22	*Make-up*	9	-286216	53,73	0,018	-303296	9689
	25	A.R. 1	22030	-286216	53,73	0,018	-303296	23375875
	27	A.R. 2	5614	-286216	53,73	0,018	-303296	5957205
	29	A.R. 3	3505	-286216	53,73	0,018	-303296	3719004
	31	Vapor saturado	809	-237066	168,19	3,575	-303296	13305051
Saídas	8	Gás tratado	3420	-126794	175,02	29,944	-182591	22739050
	16	CO_2	235	-349226	133,66	16,509	-401278	3255193
	26	A.R. 1	22030	-285050	57,55	0,018	-303296	24001531
	28	A.R. 2	5614	-285050	57,55	0,018	-303296	6116650
	30	A.R. 3	3505	-285050	57,55	0,018	-303296	3818543
	32	Condensado	809	-273802	87,12	0,021	-303296	2848251

(*) Corrente de vapor saturado para mistura a montante da turbina.

Tabela 23 – Análise exergética de correntes de energia mecânica – Processo TA

Equipamento	Taxa de Exergia (kJ/h)
Bomba de fundo da regeneradora	96036

De posse de todos esses dados, é possível calcular-se a taxa de exergia destruída em cada processo pela diferença entre as taxas de exergia de entrada e de saída. Pode-se também obter a eficiência exergética de cada cenário através da equação (2.13).

A Tabela 24 apresenta um resumo dos resultados e a eficiência exergética de cada processo.

Tabela 24 – Análise exergética – resumo dos resultados e eficiência

Processo	Taxa Exergia Entrada (kJ/h)	Taxa Exergia Saída (kJ/h)	Taxa Exergia Perdida (kJ/h)	Eficiência (%)
Caso Base	38681080	31724641	6956438	82,02
RVT	49146648	39776971	9369677	80,94
Integração Térmica	44519599	36439583	8080016	81,85
Turbo Absorção	82770870	62779216	19991654	75,85

Com base nos resultados da análise exergética, foi elaborado um Diagrama de Sankey para cada processo, de forma a facilitar a visualização da "fatia" perdida de exergia. Tais diagramas são apresentados nas Figura 31, Figura 32, Figura 33 e Figura 34.

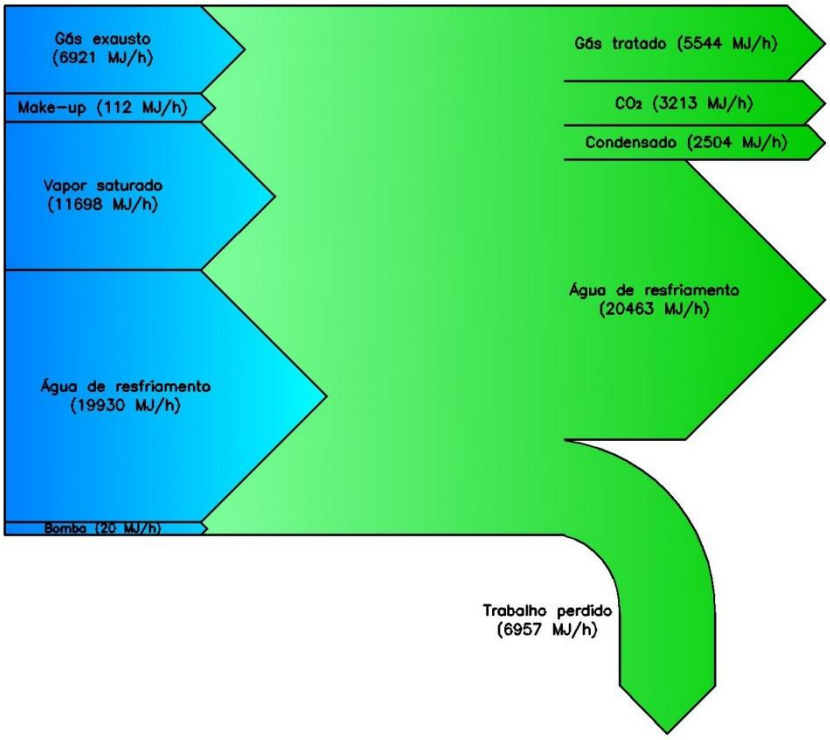

Figura 31 – Diagrama de Sankey – Caso Base

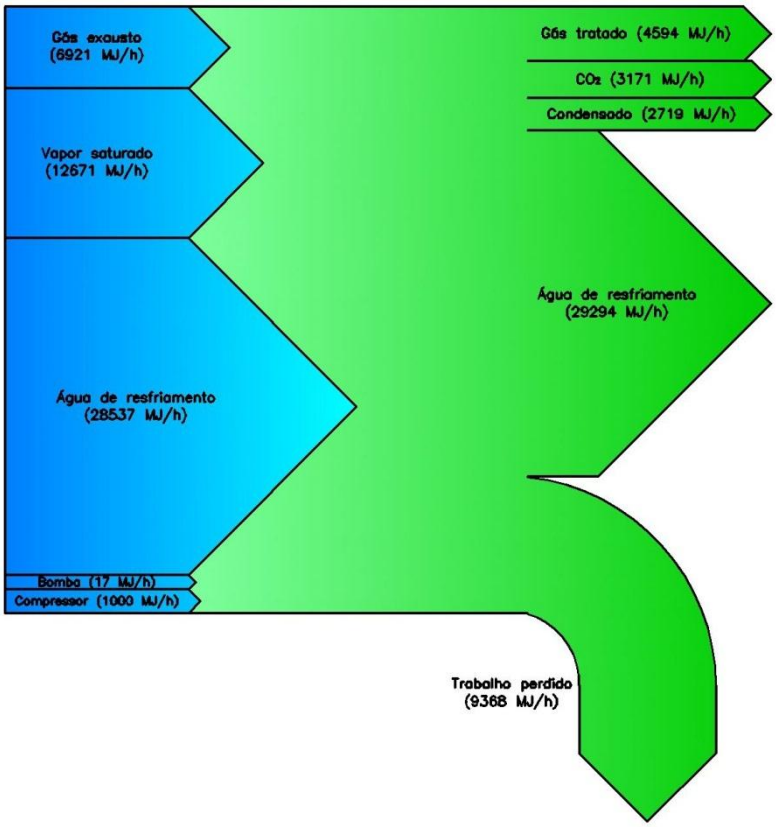

Figura 32 – Diagrama de Sankey – Processo RVT

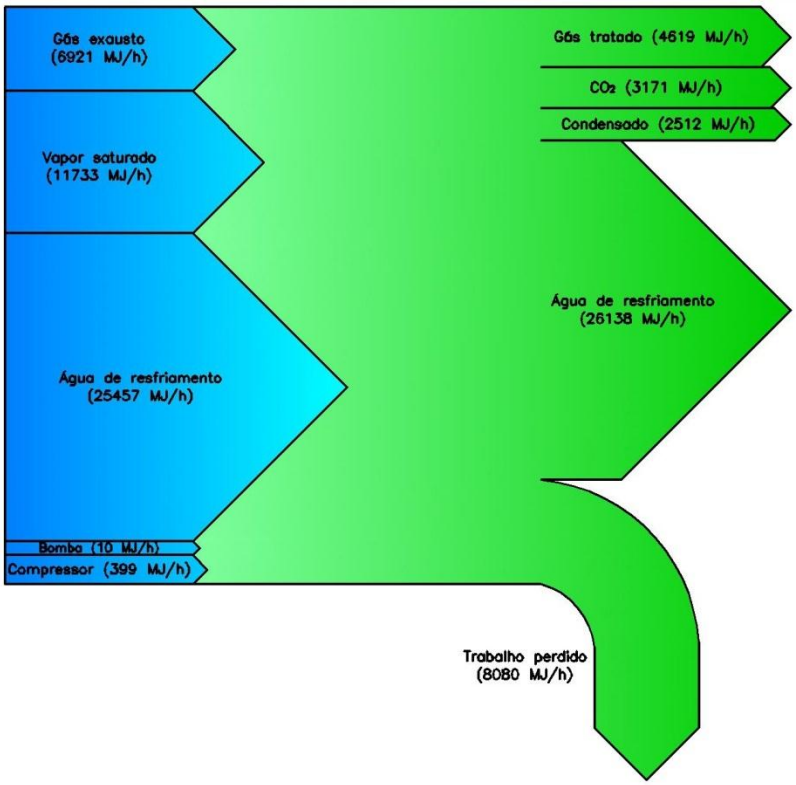

Figura 33 – Diagrama de Sankey – Processo ITR

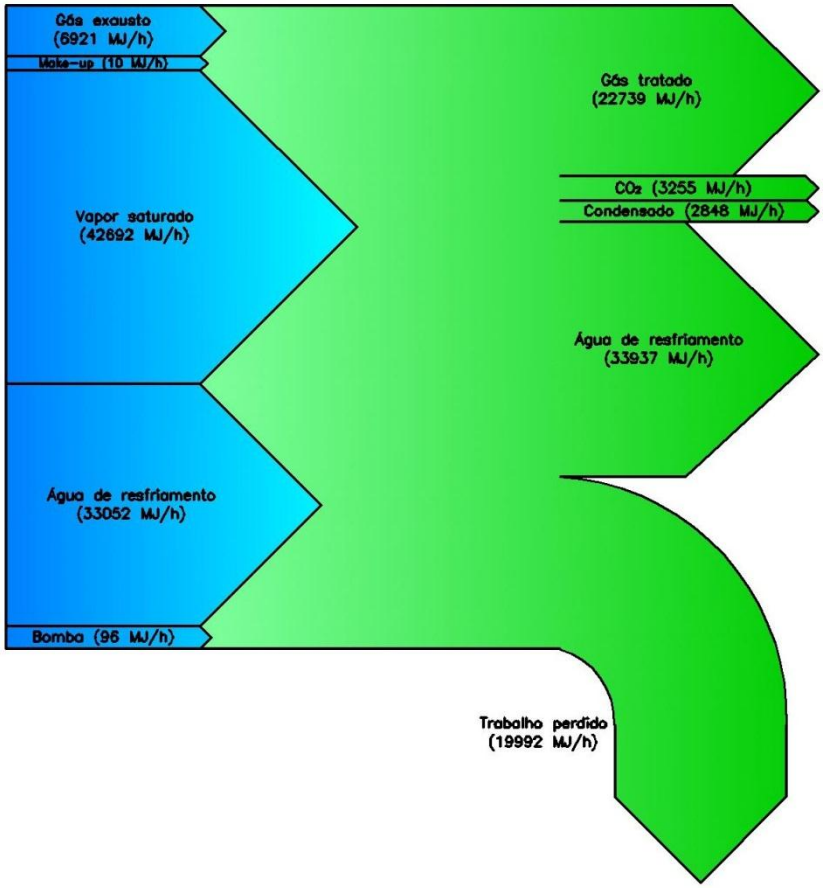

Figura 34 – Diagrama de Sankey – Processo TA

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

A emissão de CO_2 está crescendo a cada ano na esfera mundial, devido em grande parte à queima de combustíveis fósseis, pois a matriz energética predominante ainda é não renovável. A liberação desse gás ácido na atmosfera é o principal causador do aquecimento global e, como a previsão da duração do uso desses combustíveis ainda é de muitos anos, é imprescindível que se trabalhe com o foco de minimizar os danos que podem ser causados.

Nesse contexto se encaixam as tecnologias de captura e armazenamento de CO_2 (CCS), que visam capturar o gás na sua fonte emissora e destiná-lo para alguma aplicabilidade, preferencialmente com algum retorno financeiro. Dentre essas tecnologias podem-se destacar as de Pós-Combustão que tem como objetivo remover o CO_2 da corrente de gás exausto da queima do combustível fóssil. Um processo bastante comum na indústria e que se encaixa nessa classificação é a absorção do gás ácido por uma solução de alcanolamina.

Foi desenvolvida a simulação de uma planta de absorção de CO_2 de gás exausto da queima de óleo combustível, utilizando uma solução de MEA em água como solvente. Primeiramente foi definido um Caso Base, que corresponde ao processo convencional de absorção com MEA, dotado de uma coluna absorvedora e uma regeneradora usuais. Para o Caso Base analisou-se o consumo energético necessário para remover 95% do gás carbônico e, assim, especificar o gás de queima para emissão na atmosfera. Foi obtido um valor de 4,11 GJ/tCO_2 removido, valor este que está dentro da faixa praticada (4 a 4,2 GJ/tCO_2), segundo a literatura.

Com o objetivo de reduzir o gasto energético da planta, que contribui como a maior parcela para o custo total da tecnologia CCS, foram propostas diferentes alterações no processo usualmente praticado com MEA em água. O processo de Turbo-Absorção (TA) sugerido foi capaz de reduzir em 6,6% o gasto energético, quando comparado com o Caso Base. Já a configuração de regeneração usando Recompressão de Vapor de Topo (RVT), visando a reduzir a carga térmica do refervedor da coluna regeneradora, apresentou um consumo de energia menor ainda, no valor de 3,54 GJ/tCO_2 removido. Esse resultado é bem satisfatório, pois se encontra bem abaixo do que é usualmente

encontrado. Porém, como apresentado neste trabalho, é possível reduzir ainda mais esse valor ao combinar as vantagens do processo RVT com uma coluna regeneradora separada em duas seções de pressões diferentes integradas termicamente. Este é o processo de Integração Térmica Regenerativa (ITR). Com essa configuração obteve-se um consumo de 3,20 GJ/tCO_2 absorvido, o que representa uma redução de 22% do gasto necessário ao processo convencional do Caso Base. Portanto, do ponto de vista energético, o processo ITR seria o mais indicado para o problema proposto.

Além da análise energética, foi realizado um estudo com base em exergia de forma a quantificar a perda de energia útil nos processos. A metodologia desse estudo foi baseada na Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica. O processo do Caso Base possui uma eficiência exergética de 82,02% e foi o que apresentou a menor perda percentual de exergia (trabalho perdido percentual). No caso da Turbo-Absorção (TA), apesar desta apresentar melhor índice de consumo energético, no âmbito da exergia o resultado foi pior, visto pela sua menor eficiência (75,85%). Os processos RVT e ITR possuem eficiência exergética de 80,94% e 81,85%, respectivamente. Esses valores encontram-se pouco abaixo do valor da configuração do Caso Base, principalmente devido à irreversibilidade das máquinas de compressão existentes nestes processos. Porém, no caso da ITR, o esquema proposto na coluna regeneradora foi capaz de aproveitar melhor a energia admitida no sistema e, com isto, aumentar a eficiência do ponto de vista exergético.

Portanto, pode-se concluir que para o cenário proposto de remoção de CO_2 de gás exausto, o processo mais indicado é o de Integração Térmica Regenerativa (ITR), pois ele apresenta o menor consumo energético necessário para atingir a especificação de remoção, sem aumentar consideravelmente a quantidade de trabalho perdido quando comparado ao processo convencional do Caso Base.

Como sugestão para trabalhos futuros, recomenda-se a utilização de um perfil de pressão mais detalhado nos processos de forma a observar o impacto nas potências das bombas e compressores. É interessante também realizar uma análise econômica para descobrir se as soluções propostas que são capazes de reduzir o consumo energético são viáveis economicamente. Por fim, pode-se realizar novas otimizações de cada processo, variando-se outros parâmetros além do *Loading* da solução pobre, de forma a buscar o ótimo não só do ponto de vista energético, mas também exergético.

ABDOLLAHI-DEMNEH, F., MOOSAVIAN, M. A., OMIDKHAH, M. R., BAHMANYAR, H. Calculating exergy in flowsheeting simulators: A HYSYS implementation, Energy, Volume 36, 2011, pp. 5320-5327.

ABU-ZAHRA, M. R. M.; SCHNEIDERS, L. H. J.; NIEDERER, J. P. M.; FERON, P. H. M.; VERSTEEG, G. F. CO2 capture from power plants: Part I. A parametric study of the technical performance based on monoethanolamine. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. I, p. 37-46, 2007.

AHN, H.; LUBERTI, M.; LIU, Z.; BRANDANI, S. Process simulation of aqueous MEA plant for post-combustion capture from coal-fired power plants. Energy Procedia, v. 37, p. 1523-1531, 2013.

ALIABADI, Z.; HASSAN; MIRZAEI; SOMAYE. Using Mixed Amine Solution for Gas Sweetening. World Academy of Science, Engineering and Technology, v. 34, 2009.

ALIE, C.; BACKHAM, L.; CROISET, E.; DOUGLAS, P. L. Simulation of CO2 capture using MEA scrubbing: a flowsheet decomposition method. Energy Conversion & Management, v. 46, p. 475-487, 2005.

ALMEIDA, A. F. Análise Exergética de Ciclos de Rankine e Combinado com Gaseificação Integrada Operados a Carvão Mineral. 2011. 117 f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – COPPE: Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, São Paulo, 2011.

AMROLAHHI, Z.; ERTESVAG, I. S.; BOLLAND, O. Optimized process configurations of post-combustion CO2 capture for natural-gas-fired power plant – Exergy analysis. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 5, p. 1393-1405, 2011.

AMROLAHHI, Z.; YSTAD, P. A. M.; ERTESVAG, I. S.; BOLLAND, O. Optimized process configurations of post-combustion CO2 capture for natural-gas-fired power plant – Power plant efficiency analysys. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 8, p. 1-11, 2012.

BURDYNY, T.; STRUCHTRUP, H. Hybrid membrane/cryogenic separation of oxygen from air for use in the oxy-fuel process. Energy, v. 35, p. 1884-1897, 2010.

CHANG, H.; SHIH, C. Simulation and optimization for power plant flue gas CO2 absorption-stripping systems. Separation Science and Technology, v. 40, p. 877-909, 2005.

CHAPEL, D.; ERNEST, J.; MARIZ, C. Recovery of CO2 from Flue Gases: Commercial Trends. Canadian Society of Chemical Engineers annual meeting, 1999.

CHEN, B.; LIAO, Z.; WANG, J.; YU, H.; YANG, Y. Exergy analysis and CO2 emission evaluation for steam methane reforming. International Journal of Hydrogen Energy, v. 37, p. 3191-3200, 2012.

COUSINS, A.; WARDHAUGH, L. T.; FERON, P. H. M. Preliminary analysis of process flow sheet modifications for energy efficient CO2 capture from flue gases using chemical absorption. Chemical Engineering Research and Design, v. 89, p. 1237-1251, 2011.

CRUZ, F. E. Produção de Hidrogênio em Refinarias de Petróleo: Avaliação Exergética e Custo de Produção. 2010. 184 f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

DINCER, I.; ROSEN, M. Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development. Oxford: Elsevier, 2007.

ERTESVAG, I. S.; KVAMSDAL, H. M.; BOLLAND, O. Exergy analysis of a gas-turbine combined-cycle power plant with precombustion CO2 capture. Energy, v. 30, p. 5-39, 2005.

FADEYI, S.; ARAFAT, H. A.; ABU-ZAHRA, M. R. M. Life cycle assessment of natural gas combined cycle integrated with CO2 post combustion capture using chemical solvent. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 19, p. 441-452, 2013.

FERON, P. H. M. 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, v. 4, p. 152-160, 2010.

FU, C.; GUNDERSEN, T. Using exergy analysis to reduce power consumption in air separation units for oxy-combustion processes. Energy, v. 44, p. 60-68, 2012.

GIBBINS, J.; CHALMERS, H. Carbon capture and storage. Energy Policy, v. 36, p. 4317-4322, 2008

GIUFFRIDA, A.; ROMANO, M. C.; LOZZA, G. Thermodynamic analysis of air-blown gasification for IGCC applications. Applied Energy, v. 88, p. 3949-3958, 2011.

GUO, W.; FENG, F.; SONG, G.; XIAO, J.; SHEN, L. Simulation and energy performance assessment of CO2 removal from crude synthetic natural gas via physical absorption process. Journal of Natural Gas Chemistry, v. 21, p. 633-638, 2012.

HANSSON, A.; BRYNGELSSON, M. Expert opinions on carbon dioxide capture and storage – A framing of uncertainties and possibilities. Energy Policy, v. 37, p. 2273-2282, 2009.

HART, A.; GNANENDRAN N. Cryogenic CO2 Capture in Natural Gas. Energy Procedia, v. 1, p. 697-706, 2009.

HARUN, N.; NITTAYA, T.; DOUGLAS, P. L.; CROISET, E.; RICARDEZ-SANDOVAL, L. A. Dynamic simulation of MEA absorption processo for CO2 capture from power plants. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 10, p. 295-309, 2012.

HUSEBYE, J.; ANANTHARAMAN, R.; FLETEN, S. Techno-economic Assessment of Flexible Solvent Regeneration & Storage for Base Load Coal-Fired Power Generation with Post Combustion CO2 Capture. Energy Procedia, v. 4, p. 2612-2619, 2011.

International Energy Agency – CO2 Emissions from Fuel Combustion: Highlights, 2012.

JASSIM, M. S.; ROCHELLE, G. T. Innovative Absorber/Stripper Configurations for CO2 Capture by Aqueous Monoethanolamine. Ind. Eng. Chem. Res., v. 45, p. 2465-2472, 2006.

KANNICHE, M.; GROS-BONNIVARD, R.; JAUD, P.; VALLE-MARCOS, J.; AMANN, J.; BOUALLOU, C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO2 capture. Applied Thermal Engineering, v. 30, p. 53-62, 2010.

KARIMI, M.; HILLESTAD, M.; SVENDSEN, H. F. Capital costs and energy considerations of different alternative stripper configurations for post combustion CO2 capture. Chemical Engineering and Research Design, v. 89, p. 1229-1236, 2011.

KAWABATA, M.; KURATA, O.; IKI, N.; TSUTSUMI, A.; FURUTANI, H. System modeling of exergy recuperated IGCC system with pre- and post-combustion CO2 capture. Applied Thermal Engineering, v. 54, p. 310-318, 2013.

KOORNNEEF, J.; VAN BREEVOORT, P.; HAMELINCK, C.; HENDRIKS, C.; HOOGWIJK, M.; KOOP, K.; KOPER, M.; DIXON, T.; CAMPS, A. Global potential for biomass and carbon dioxide capture, transport and storage up to 2050. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 11, p. 117-132, 2012.

LILLIESTAM, J.; BIELICKI, J. M.; PATT, A. G. Comparing carbon capture and storage (CCS) with concentrating solar power (CSP): Potentials, costs, risks and barriers. Energy Policy, v. 47, p. 447-455, 2012.

LISZKA, M.; MALIK, T.; MANFRIDA, G. Energy and exergy analysis of hydrogen-oriented coal gasification with CO2 capture. Energy, v. 45, p. 142-150, 2012.

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

Ministério de Minas e Energia – Resenha Energética Brasileira, Exercício de 2012.

MOFARAHI, M.; KHOJASTEH, Y.; KHALEDI, H.; FARAHNAK, A. Design of CO2 absorption plant for recovery of CO2 from flue gases of gas turbine. Energy, v. 33, p. 1311-1319, 2008.

MORES, P.; RODRÍGUEZ, N.; SCENNA, N.; MUSSATI, S. CO2 capture in power plants: Minimization of the investment and operating cos of the post-combustion process using MEA aqueous solution. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 10, p. 148-163, 2012.

OH, T. H. Carbon capture and storage potential in coal-fired plant in Malaysia – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 14, p. 2697-2709, 2010.

OLAJIRE, A. A. CO2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications – A review. Energy, v. 35, p. 2610-2628, 2010.

OYENEKAN, B.; ROCHELLE, G. T. Alternative Stripper Configurations for CO2 Capture by Aqueous Amines. Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin.

PARK, S. R.; PANDEY, A. K.; TYAGI, V. V.; TYAGI, S. K. Energy and exergy analysis of typical renewable energy systems. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 30, p. 105-123, 2014.

PETTINAU, A.; FERRARA, F.; AMORINO, C. Combustion vs. gasification for a demonstration CCS (carbono capture and storage) project in Italy: A techno-economic analysis. Energy, v. 50, p. 160-169, 2013.

PIRES, J. C. M.; MARTINS, F. G.; ALVIM-FERRAZ, M. C. M.; SIMÕES, M. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. Chemical Engineering Research and Design, v. 89, p. 1446-1460, 2011.

PLAZA, J. M.; WAGENER, D. V.; ROCHELLE, G. T. Modeling CO2 capture with aqueous monoethanolamine. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 4, p. 161-166, 2010.

POLASEK, J. C.; DONNELLY, S. T.; BULLIN, J. A. The Use of MDEA and Mixtures of Amines for Bulk CO2 Removal. Bryan Research & Engineering Inc and Propak Systems Inc, 1990.

QUINTELLA, C.; MEIRA, M.; MIYAZAKI, S. F.; NETO, P. R. da C.; SOUZA, G. G. B. de; HATIMONDI, S. A.; MUSSE, A. P. S.; MOREIRA, A. de A., DINO, R. Brazilian potential for CCS for negative balance emission of CO2 from biomass energy. Energy Procedia, v. 4, p. 2926-2932, 2011.

RAI, V.; VICTOR, D. G.; THURBER, M. C. Carbon capture and storage at scale: Lessons from the growth of analogous energy technologies. Energy Policy, v. 38, p. 4089-4098, 2010.

REDDY, S. Fluor's Econamine FG PlusSM Technoloy for Post-Combustion CO2 Capture. Presentation at GPA Gas Treatment Conference, 2008. Amsterdam, The Netherlands.

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

RYDÉN, M.; LYNGFELT, A. Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion. International Journal of Hydrogen Energy, v. 31, p. 1271-1283, 2006.

SAIDUR, R.; AHAMED, J. U.; MASJUKI, H. H. Energy, exergy and economic analysis of industrial boilers. Energy Policy, v. 38, p. 2188-2197, 2010.

SATO, N. Chemical Energy and Exergy: An Introduction to Chemical Thermodynamics for Engineers. Ed. Elsevier Science & Technology Books, 2004.

SILVA, J. A. M.; OLIVEIRA JR., S. Na exergy-based approach to determine production cost and CO2 allocation in refineries. Energy, 2014.

SIMPSON, A. P.; EDWARDS, C. F. An exergy-based framework for evaluating environmental impact. Energy, v. 36, p. 1442-1459, 2011.

SINGH, D.; CROISET, E.; DOUGLAS, P. L.; DOUGLAS, M. A. Techno-economic study of CO2 capture from an existing coal-fired power plant: MEA scrubbing vs. O2/CO2 recycle combustion. Energy Conversion & Management, v. 44, p. 3073-3091, 2003.

SVENDSEN, H. F.; HESSEN, E. T.; MEJDELL, T. Carbon dioxide capture by absorption, challenges and possibilities. Chemical Engineering Journal, v. 171, p. 718-724, 2011.

VAN WAGENER, D. H.; ROCHELLE, G. T. Stripper configurations for CO2 capture by aqueous monoetanolamine. Chemical Engineering Research and Design, v. 89, p. 1639-1646, 2011.

VERGRAGT, P. J.; MARKUSSON, N.; KARLSSON, H. Carbon capture and storage, bio-energy with carbon capture and storage, and the escape from the fossil-fuel lock-in. Global Environmental Change, v. 21, p. 282-292, 2011.

VERSTEEG, P; RUBIN, E. S. A technical and economic assessment of ammonia-based post combustion CO2 capture at coal-fired power plants. International Journal of Greenhouse Gas Control, v. 5, p. 1596-1605, 2011.

WATSON, J.; KERN, F.; MARKUSSON, N. Resolving or managing uncertainties for carbon capture and storage: Lessons from a historical analogues. Technological Forecasting & Social Change, 2013.

YOO, B.; LEE, S.; RHEE, K.; NA, H.; PARK, J. New CCS system integration with CO2 carrier and liquefaction process. Energy Procedia, v. 4, p. 2308-2314, 2011.