

MARCELO TORRES BIANCHI

ANÁLISE DE CICLO AVANÇADO COM SEQÜESTRO DE CARBONO

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia mecânica.

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Perrella Balestieri

Guaratinguetá  
2011

Bianchi, Marcelo Torres  
B577a Análise de ciclo avançado com seqüestro de carbono / Marcelo Torres  
Bianchi – Guaratinguetá : [s.n], 2011.  
67 f : il.  
Bibliografia: f. 60-67

Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade  
Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011.  
Orientador: Prof. Dr. José Antônio Perrella Balestieri

1. Ciclo de carbono (Biogeoquímica) 2. Combustão I. Título

CDU 546.264

ANÁLISE DE CICLO AVANÇADO COM SEQÜESTRO DE CARBONO

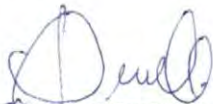
MARCELO TORRES BIANCHI

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO  
COMO PARTE DO REQUISIT PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE  
**GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA**

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO  
DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. Mauro Hugo Mathias  
Coordenador

**BANCA EXAMINADORA:**



Prof. Dr. ANTONIO PERRELLA BALESTIERI  
Orientador/UNESP-FEG

Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA  
UNESP-FEG



Prof. Dr. PETRONIO MASANOBU TANISHO  
UNESP-FEG

Dezembro de 2011

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em primeiro lugar a DEUS, por ter traçado toda a minha caminhada diante de uma luta que parecia infindável e por fornecer todas as respostas de antemão: *¡Gracias, Señor!*

ao meu orientador, *Prof. Dr. José Antônio Perrella Balestieri* que me incentivou, me orientou e ajudou a manter o foco.

aos meus pais que provieram o suporte necessário para minha formação e aos meus irmãos, que estiveram presentes nos meus momentos mais difíceis.

à Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, FEG!

“Se não estamos preparados  
para tudo, não estamos  
preparados para nada”

Paul Auster

BIANCHI, M. T. **Análise de ciclo avançado com sequestro de carbono**. 2011. 67 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

## RESUMO

A energia é um dos elementos mais importantes da natureza, pois provê ao homem sua condição de sobrevivência além de garantir conforto e facilidades adequadas às necessidades da sociedade atual. As tecnologias atualmente dispostas para a produção de energia envolvem a queima de combustíveis fósseis que emitem gases, dentre eles o dióxido de carbono, que corroboram com o fenômeno do aquecimento global. Diversos centros de pesquisa, universidades e empresas têm estudado novas concepções acerca da produção de energia com emissões reduzidas de CO<sub>2</sub>, sendo que uma possibilidade é a queima de combustíveis desprovidos de CO<sub>2</sub>. Focalizou-se neste texto o estudo dos ciclos avançados com emissões reduzidas de CO<sub>2</sub>; nesses ciclos, o CO<sub>2</sub> é separado (dos demais gases envolvidos no processo), comprimido, desidratado e armazenado em reservatórios adequados. Objetivou-se encontrar uma possível solução para produção de CO a partir de CO<sub>2</sub>, ativada por energia solar; através da reação de CO com vapor, pode-se gerar um gás composto por H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> (gás de síntese), que pode ser separado por processos químicos e/ou físicos. O texto ainda contempla um estudo acerca de armazenamento de energia sob a forma de ar comprimido, ciclo CAES, e propõe sua alteração para C[CO<sub>2</sub>]ES. Este ciclo armazena CO<sub>2</sub> e o submete a um processo de combustão reversa para gerar CO que é direcionado a um reator de síntese, produzindo-se CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Este é separado e encaminhado ao ciclo térmico para produzir energia com emissões reduzidas de CO<sub>2</sub>.

**PALAVRAS-CHAVE:** Tecnologias com emissão zero. Sequestro de CO<sub>2</sub>. Planta CAES. Combustão reversa de CO<sub>2</sub>.

BIANCHI, M. T. **Analysis of an advanced power plant with carbon capture**. 2011. 67 f. Monograph (Graduation in Mechanical Engineering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

### **ABSTRACT**

The energy is considered one of the most important elements in the human's life providing the survival as well as the well being. Nowadays, the technologies destined to generate power burn fossil fuels which pour gases (carbon dioxide among them) that contribute to the global warming phenomenon. Several research groups and universities have been studying different methods for generating power with low carbon dioxide emissions, including the possibility of burning zero-carbon fuels. In this text, it has been put attention to the Advanced Zero Emission Power Plants (AZEP) which separate the CO<sub>2</sub> (from the gases involved in the power generation), compress it, dehydrate it and store it in appropriate reservoirs. The goal of this study was to find a possible solution to produce CO from CO<sub>2</sub>, activated by solar energy; the reaction between CO and steam generates a syngas comprised of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, which can be separated by chemical and/or physical processes. The text also contains a study concerning the compressed air energy storage power plant (CAES) and come up with its modification to C[CO<sub>2</sub>]ES. This power plant stores CO<sub>2</sub> directing it to a reverse combustion process to produce CO which is headed to a syngas reactor to produce CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. Hydrogen is separated and carried to the thermal cycle to generate power with low carbon emissions.

**KEYWORDS:** Low carbon emissions. Carbon capture and storage. CAES plant. CO<sub>2</sub> reverse combustion.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>8</b>
<b>2 CICLOS AVANÇADOS COM EMISSÕES REDUZIDAS DE CO<sub>2</sub> .....</b>	<b>11</b>
2.1 Introdução .....	11
2.2 Tecnologias avançadas .....	11
2.3 Classificação das tecnologias avançadas .....	12
2.4 Alternativas tecnológicas .....	15
2.4.1 Família 1 .....	16
2.4.2 Família 2 .....	18
2.4.3 Família 3 .....	22
2.4.4 IGCC (ciclo combinado com gaseificação integrada) .....	24
2.4.5 Família 4 (Processo Hydrocarb) .....	29
2.4.6 Família 5 (Célula combustível e loop químico) .....	30
<b>3 PROPOSTA DE CICLO C[CO<sub>2</sub>]ES .....</b>	<b>34</b>
3.1 Introdução .....	34
3.2 Planta CAES .....	34
3.2.1 Princípio de funcionamento .....	35
3.2.2 Vantagens e desvantagens .....	37
3.3 Estoque de CO <sub>2</sub> .....	38
3.3.1 Jazidas de petróleo e gás esgotadas .....	39
3.3.2 Aquíferos salinos .....	40
3.3.3 Minas de carvão não exploradas .....	42
3.3.4 Riscos inerentes ao armazenamento de CO <sub>2</sub> .....	42
3.4 Técnicas de combustão reversa do dióxido de carbono .....	43
3.4.1 Ferritas .....	43
3.4.2 Céria e óxido de cério .....	45
3.4.3 Realização .....	47
3.4.4 Verificação do recurso solar .....	48
3.5 Proposta substituição “A” por “CO <sub>2</sub> ” .....	54
<b>4 CONCLUSÃO .....</b>	<b>58</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>



## 1 INTRODUÇÃO

A energia é um dos elementos da humanidade mais importantes; ela contempla a sobrevivência do homem, suas condições de conforto e provê facilidades adequadas às condições da sociedade atual. Entretanto, à produção de energia, estão associados problemas como as emissões decorrentes da queima de combustíveis fósseis – com destaque para as emissões de carbono, principal responsável pelo fenômeno do aquecimento global.

Os combustíveis fósseis (petróleo, carvão, etc.) constituem a forma de energia mais utilizada no mundo e são responsáveis por uma quantidade elevada de emissão de CO<sub>2</sub> na atmosfera. São considerados os combustíveis ideais no que diz respeito à capacidade de produção de energia, por apresentarem elevado poder calorífico e serem os mais adequados às tecnologias hoje existentes. Segundo o IEA (2003), a média global de emissões de CO<sub>2</sub> aumentou 1,4% ao ano, durante os anos de 1995 e 2002.

Apesar de possuírem grande capacidade de geração de energia, os combustíveis fósseis são considerados vilões no processo de aquecimento global; eles apresentam quantidade considerável de carbono e são deficientes em hidrogênio. Mais de cem países adotaram um limite de aquecimento global de 2°C ou menor nos esforços para reduzir os riscos relativos à mudança climática, impactos e danos ambientais relacionados às emissões de gases estufa (MEINSHAUSEN et. al., 2009).

Algumas formas de reduzir-se ou mesmo mitigar-se as emissões de CO<sub>2</sub> fazem referência ao uso de energias renováveis, tais como energia solar, energia eólica, energia hidráulica, dentre outras e também a energia nuclear, que é uma forma de energia limpa, porém não renovável. Entretanto as formas de energia renovável são intermitentes e/ou podem causar impactos ambientais, não sendo as mais adequadas para suprir a demanda de energia requerida pelo ser humano nas suas mais diversas atividades.

Com essas ideias em mente, tem-se enxergado que a concepção de novos métodos de geração de potência se faz necessária. Uma vez que os combustíveis fósseis (hidrocarbonetos) são os principais responsáveis por atenderem à demanda de energia da atualidade, eles são, até o momento, considerados indispensáveis nos

processos de demanda de energia referidos. Assim, eles devem ser vistos como uma forma de sequestro de carbono e acúmulo de energia solar; em outras palavras, os combustíveis fósseis acima mencionados nada mais são do que uma composição de organismos que ao longo do tempo utilizou de energia solar para prover reações químicas entre  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  de tal forma que os mesmos pudessem ser convertidos em hidrocarbonetos (através de um processo natural conhecido como fotossíntese). Poder-se-ia pensar, portanto, em métodos de obtenção de combustível a partir de  $\text{CO}_2$  e energia solar, tal qual é feito na natureza.

Outra concepção radical de emissões reduzidas de  $\text{CO}_2$  envolve a produção de energia a partir de combustíveis fósseis com subsequente captura e armazenagem de  $\text{CO}_2$  ao invés de lançá-los à atmosfera.

Objetiva-se neste texto, estudar quais são os ciclos de geração de potência com emissões reduzidas de  $\text{CO}_2$  existentes e que possuem a capacidade de atender à crescente demanda de produção de energia. Uma vez que o CO, monóxido de carbono, é considerado o elemento fundamental nos ciclos conhecidos como avançados (pode-se produzir  $\text{H}_2$  através da reação  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ), deseja-se efetuar um estudo referente à capacidade de geração de CO a partir de  $\text{CO}_2$  através de um processo de combustão reversa. Também é importante avaliar quais os reservatórios de armazenamento de  $\text{CO}_2$ . A partir das informações construídas no texto, tem-se o intuito de estudar-se um ciclo de geração de energia e propor modificações.

O desenvolvimento do texto contempla um estudo dos ciclos avançados de geração de potência com emissões reduzidas de  $\text{CO}_2$ , ciclos conceituados como tecnologias de emissão zero (ZET, *zero emission Technologies*). Esses ciclos são divididos entre Famílias tecnológicas de acordo à concepção de captura de  $\text{CO}_2$ . São também mencionados quais são os processos existentes de separação de  $\text{CO}_2$  dos gases de exaustão bem como os processos de separação de ar.

Faz-se um estudo das tecnologias já existentes destinadas à armazenagem de energia sob a forma de ar comprimido em reservatórios subterrâneos. Nessa tecnologia, obtém-se energia a partir da rede elétrica para estocar o ar nos reservatórios referidos liberando-o nos momentos de demanda elevada de energia para gerar-se

potência. Os possíveis reservatórios de armazenagem de ar são também tratados neste texto.

As formas de armazenagem de CO<sub>2</sub> em reservatórios subterrâneos são também contempladas por esse texto. Dá-se ênfase às jazidas de petróleo e gás já esgotadas, os aquíferos salinos e as minas de carvão não exploradas. Os riscos pertinentes ao estoque de CO<sub>2</sub> são também levados em conta.

Com o intuito de buscar possíveis formas de obtenção de CO a partir de CO<sub>2</sub>, são estudados os pares de reações termoquímicas que poderiam prover sua combustão reversa, (CO<sub>2</sub> → CO ½ + O<sub>2</sub>); os materiais envolvidos nesses pares de reações são as ferritas, o elemento químico cério bem como o óxido de cério. As tecnologias de combustão reversa ativadas diretamente por energia limpa que se encontram em teste também são pertinentes ao estudo.

A partir de toda informação construída no decorrer do texto, são propostas duas abordagens teóricas de geração de potência com emissões reduzidas de CO<sub>2</sub> que contemplam a obtenção de CO a partir de CO<sub>2</sub> ativadas por energia solar. Nestas, tomou-se como parâmetro a tecnologia de estoque de energia sob a forma de ar comprimido (CAES, *compressed air energy storage*) e readaptou-se o fluido de trabalho – neste caso o CO<sub>2</sub>. O foco de ambas as abordagens é a produção e subsequente queima de H<sub>2</sub>; essas propostas englobam ainda captura, separação e estoque de CO<sub>2</sub> em reservatório subterrâneo.

## 2 CICLOS AVANÇADOS COM EMISSÕES REDUZIDAS DE CO<sub>2</sub>

### 2.1 Introdução

Este capítulo foi introduzido com o intuito de expor quais são as tecnologias destinadas à geração de potência com baixa emissão de carbono bem como aquelas empregadas na separação e armazenamento de CO<sub>2</sub>. São mencionadas também algumas soluções disponíveis comercialmente e outras com futuro potencial de empregabilidade.

Deve-se ressaltar que as informações aqui contidas foram integralmente extraídas de Balestieri (2008).

### 2.2 Tecnologias avançadas

De acordo a Clark, Weyant e Edmonds (2008), tecnologia é definida como o conjunto de processos que engloba conhecimento, experiência, equipamentos e é utilizada para a produção de serviços, máquinas e transformação de recursos. Acrescentam os mesmos autores que tecnologia diz respeito ao que pode ser feito em oposição ao que está sendo feito no momento.

Segundo Lior (1997), as tecnologias são ditas avançadas se apresentam, em relação às tecnologias atuais, melhor eficiência energética e/ou exergética, menores emissões de espécies químicas e/ou energia, menores custos de investimento, menores custos operacionais e/ou especializações requeridas para sua operação, e maior confiabilidade.

O conceito de tecnologias avançadas abre espaço para as tecnologias com emissão zero (ZET, *zero emission Technologies*). Definidas de acordo às palavras de Otter (2004), as tecnologias são ditas de emissão zero se atuam na produção de potência com significativa redução de emissões (produtos da queima de combustíveis fósseis) ao meio ambiente. O mesmo autor resalta a importância de tais tecnologias, pois além de propiciarem diversidade e confiabilidade ao suprimento elétrico, elas

reduzem as emissões de CO<sub>2</sub> a níveis próximos de zero introduzindo os combustíveis que serão destinados à geração de potência em médio e longo prazo.

Conforme seu desenvolvimento histórico, as tecnologias são classificadas como maduras, radicais e incrementais (HENDERSON e CLARK, 1990). De acordo aos mesmos autores, as tecnologias maduras englobam os projetos já existentes enquanto que estes são explorados pelas tecnologias incrementais. Já as tecnologias radicais são aquelas que apresentam novos conceitos, destacando-se das práticas anteriores.

### 2.3 Classificação das tecnologias avançadas

Göttlicher e Pruscheck (1997) propuseram uma classificação para as tecnologias avançadas que as divide em cinco famílias. Para tratar dos conceitos inerentes a essas famílias tecnológicas, faz-se uma breve introdução (segundo os mesmos autores) de cada uma delas sendo que informações mais detalhadas são deixadas para seções subseqüentes.

Família 1: Também chamados de processos de pré-tratamento ou pré-combustão (EIDE et al., 2005), os processos da Família 1 correspondem às técnicas em que o CO<sub>2</sub> é seqüestrado do gás de síntese (composto predominantemente por H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> sob alta pressão) produzido através de reforma por vapor, oxidação parcial do gás natural ou gaseificação do carvão (DAMEN et al., 2006). Nesses processos ocorre a separação do H<sub>2</sub> e do CO<sub>2</sub> fazendo-se com que o combustível, rico em H<sub>2</sub>, seja queimado com ar.

Família 2: Nos processos referentes à Família 2, o ar passa por uma unidade de separação de ar (ASU, *air separation unit*) na qual N<sub>2</sub> é extraído e o combustível é queimado em atmosfera de O<sub>2</sub>; mistura-se a essa queima vapor e/ou CO<sub>2</sub> reciclado e gera-se como produto um fluxo concentrado de CO<sub>2</sub> e vapor (H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>), que pode ser separado por condensação.

De acordo a Lyngfelt e Leckner (1999), uma fração do CO<sub>2</sub> é re-injetada no ciclo térmico para que se obtenham gases de combustão com propriedades adequadas. Os mesmos autores se referem a essa tecnologia como processo de combustão O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>, enquanto Eide et al. (2005) tratam o processo como

*oxy-fuel technology* e, como  $N_2$  é removido do ar de combustão, Feron (2006) o classifica como “desnitrogenação”.

Família 3: Engloba todas as formas de geração de potência em que o  $CO_2$  é separado dos produtos da queima de combustível fóssil (carvão, gás natural e óleo) em presença de ar. São chamadas por Feron (2006), Lyngfelt e Leckner (1999) como processos de pós-combustão ou pós-tratamento. Acrescentam os mesmos autores que para efetuar-se a remoção do  $CO_2$  dos gases de exaustão, retira-se energia do próprio ciclo térmico de geração na forma de vapor de baixa pressão, contribuindo para uma queda em sua eficiência.

Família 4: Essa família diz respeito ao processo que recebe o nome de Hydrocarb e que foi desenvolvido pela Brookhaven National Laboratory. Segundo Steinberg (1997), o processo é composto por três reações: a hidrogaseificação do carvão, a decomposição do metano e a síntese do metanol. Nessa tecnologia, o carbono é separado do combustível antes da combustão.

Família 5: Essa família trata dos processos de separação do  $CO_2$  por células de combustível e loop químico (*chemical looping*). Eide et al. (2005) os relacionam com as tecnologias em que não ocorrem misturas (*un-mixed Technologies*).

Nota-se que os processos referentes às Famílias 1 e 3 tratam da separação de  $CO_2$  antes e após a produção dos gases de exaustão, respectivamente. Já os processos referentes à Família 2 fazem uso de uma unidade de separação de ar antes da entrada deste no ciclo térmico. Portanto, torna-se necessária a descrição dos processos disponíveis concernentes à separação de ar e de  $CO_2$ . De acordo a Smith e Klosek (2001) esses processos podem ser criogênicos e não criogênicos (que envolve adsorção, processos químicos, membranas poliméricas e membrana de transporte de íons); ambos são tratados na seqüência.

- Processo criogênico:

Descrito de acordo às palavras de Wimer et al. (2006), a criogenia é aplicada desde o início do século vinte e sua empregabilidade é justificada para processos que demandam cem toneladas por dia ou mais de oxigênio. Nesse

processo, o ar é separado em seus três componentes principais (oxigênio, argônio e nitrogênio) através de destilação de baixa temperatura.

São projetados para operarem com pressões entre 0,44 e 0,72 MPa com os produtos da separação deixando a unidade na pressão atmosférica. A pressão elevada torna o equipamento mais compacto, tornando-o preferível por apresentar menores custos de investimento.

- Processos não criogênicos:

Os processos não criogênicos não apresentam histórico bem definido. Todavia, os mesmos são citados por exibirem potencial de empregabilidade no futuro. São eles: adsorção, processos químicos, membranas poliméricas e membrana de transporte de íons.

A adsorção é o processo que, de acordo a Costa (1982), colocando-se um sólido em contato com uma mistura de fluidos, um dos fluidos é adsorvido pelo sólido resultando no enriquecimento do outro fluido. Ao passar-se ar pressurizado em um leito contendo material adsorvente, o nitrogênio é adsorvido e um fluxo rico em oxigênio é obtido. No momento em que o leito estiver saturado, ele é regenerado e o fluxo de ar é direcionado a outro leito.

Os processos químicos são aqueles nos quais se utiliza uma variedade de materiais que têm a capacidade de absorver e liberar oxigênio sob diferentes condições de pressão e temperatura. A empresa Air Products and Chemicals desenvolveu um processo em que um fluxo de ar é passado por um fluxo de sal fundido fazendo-se com que o oxigênio seja absorvido pelo sal. A liberação do oxigênio é obtida através de calor e redução de pressão do sal fundido.

O processo de membranas poliméricas é baseado na diferença de taxas de difusão entre o oxigênio e o nitrogênio através de uma membrana que separa fluxos de alta e baixa pressão. Esse processo proporciona ar enriquecido com 25 a 50% de oxigênio; como as moléculas de oxigênio apresentam menor dimensão que as de nitrogênio, muitas membranas são mais permeáveis àquele.

O processo que utiliza membrana de transporte de íons é aquele no qual oxigênio, proveniente de materiais cerâmicos de óxido sólido inorgânico, é produzido pela passagem de seus íons por uma estrutura de material cerâmico.

Existem dois processos principais que tratam a separação de CO<sub>2</sub> de gases de exaustão, a absorção química e absorção física (GAMBINI e VELLINI, 2003). Os mesmos autores mencionam ainda que após a separação do CO<sub>2</sub> dos gases de exaustão, torna-se necessária a sua compressão, liquefação e desidratação para que ele possa ser transportado, utilizado ou estocado sem futuro gasto energético. Leite, Bertoli e Barros (2005) citam que, dependendo do grau de solubilidade do soluto no solvente, a absorção pode ser feita por um processo puramente físico ou seguido de reações químicas.

A absorção física consiste na dissolução de CO<sub>2</sub> por meio de solvente. Esse processo é tanto melhor quanto maior for sua pressão e menor for sua temperatura; após a dissolução, o CO<sub>2</sub> é liberado do solvente gradativamente por um processo de redução de pressão.

O processo de absorção química é mais adequado quando a concentração de CO<sub>2</sub> nos gases de exaustão à pressão atmosférica é baixa (entre 5 a 15% em volume). É resumido nas seguintes etapas: O CO<sub>2</sub> é absorvido por solventes químicos em baixa temperatura (entre 40 e 65°C) para depois ser recuperado utilizando-se calor de baixa temperatura (entre 100 e 150°C), normalmente obtido do próprio ciclo térmico. São empregados como solventes químicos, dentre outros, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA) e trietanolamina (TEA).

## 2.4 Alternativas tecnológicas

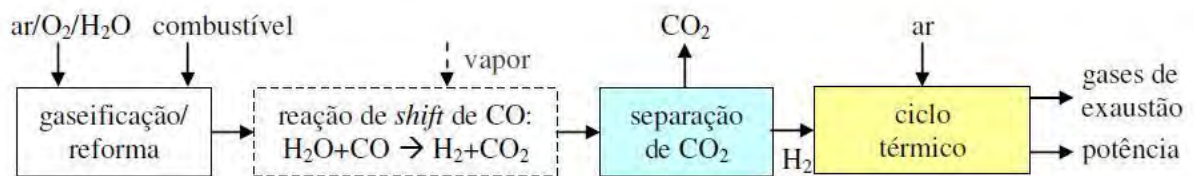
Pesquisas recentes propõem inovações aos ciclos térmicos de geração de energia que objetivam a melhora no aproveitamento de combustíveis, aumento da eficiência térmica e redução das emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera.

As próximas subseções tratam das diversas alternativas tecnológicas tomando-se como parâmetro a classificação proposta por Göttlicher e Pruschek (1997). Algumas alternativas são tratadas à parte, pois não são abordadas segundo a referida classificação.



### 2.4.1 Família 1

Ilustrada na Fig.2.1, a Família 1 contempla os processos nos quais um gás de síntese (*syngas*) rico em  $H_2$  e  $CO_2$  é produzido via reforma por vapor, oxidação parcial do gás natural ou gaseificação do carvão. A partir do gás de síntese, seqüestra-se o  $CO_2$  (DAMEN et al., 2006), tornando-o rico em  $H_2$ . Para facilitar a separação, pode-se aumentar a concentração de  $CO_2$  através da reação catalítica de *shift* ( $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ ), que antecede o processo de separação de  $CO_2$ .



Fonte: Lyngfelt e Leckner (1999)

Figura 2.1 – Pré-combustão (Família 1)

Pode-se obter a gaseificação do carvão através de injeção de ar ou oxigênio, sendo esta (com oxigênio proveniente do ASU) a técnica mais adotada comercialmente. Apesar de sistemas com injeção de ar não possuírem até então um histórico de desenvolvimento bem definido, eles apresentam uma potencial vantagem frente aos sistemas de injeção de oxigênio por não necessitarem de um separador de ar – que representa elevado custo de investimento – (GTW, 2007a); em contrapartida, o  $N_2$  inerte do ar requer um aumento da dimensão da unidade de limpeza de gases e inclusive do sistema de captura de  $CO_2$ .

O uso de gaseificadores com injeção de oxigênio favorece o processo de absorção de solvente, pois eles operam com elevadas pressão e concentração de  $CO_2$  em volume (cerca de um terço). Já nos processos de injeção de ar a concentração de  $CO_2$  é bem menor, tornando sua remoção mais difícil.

Dependendo do processo de gaseificação utilizado requerem-se características de operação específicas como, por exemplo, a necessidade de vapor demandado pelo processo; pode-se acrescentar que para cada um desses processos o gás de síntese apresenta características que lhe são inerentes.

Pode-se dizer que as alternativas referentes à Família 1 apresentam maiores vantagens do que as tecnologias referentes à Família 3. Por produzirem uma menor quantidade em volume de gases a serem tratados, as alternativas referentes à Família 1 demandam menores custos de investimento; ademais, possuem uma maior concentração de CO<sub>2</sub> que permite o uso de técnicas de separação menos seletivas, favorecendo um menor consumo de energia (OTTER, 2004).

Os conjuntos a gás têm seus processos de combustão adaptados à queima de gás natural e alguns combustíveis líquidos. Como as tecnologias avançadas se baseiam na queima de gás de síntese, torna-se necessária a análise da compatibilidade dos conjuntos a gás convencionais ao novo combustível (WIMER et al., 2006). De acordo aos mesmos autores, o gás natural apresenta um poder calorífico inferior de 35 MJ/m<sup>3</sup>, enquanto que o gás de síntese apresenta valores bem menores (entre 9,3 e 11,2 MJ/m<sup>3</sup>); os mesmos autores acrescentam também que se deve atentar para as possíveis diferenças na composição dos produtos da combustão. Devido a essas dessemelhanças, tem-se como desafios a acomodação das diferentes características de combustão bem como a acomodação de maiores vazões.

Com relação às características de combustão, sabe-se que os conjuntos a gás tradicionais fazem uso de combustores de baixo NO<sub>x</sub>; isso implica na necessidade de adaptação dos conjuntos a gás à combustão do gás de síntese. Para que se possa evitar pontos quentes e evitar a formação de NO<sub>x</sub>, deve-se fazer uso de câmaras de combustão de difusão de um estágio (WIMER et al., 2006). Segundo os mesmos autores, evitar pontos quentes se revela uma tarefa difícil em virtude da elevada temperatura de chama adiabática dos componentes do gás de síntese; logo, torna-se pertinente a introdução de diluentes (N<sub>2</sub> obtido do ASU ou vapor de baixa pressão da caldeira recuperação) diretamente na câmara de combustão ou em pré-mistura com o gás de síntese. Testes efetuados pela General Electric revelaram que essas diluições provocaram a diminuição no poder calorífico inferior do gás de síntese bem como redução nas emissões de NO<sub>x</sub>.

Tão importante quanto adequar os conjuntos a gás às características de combustão, deve-se prever a acomodação de maiores vazões de combustível e de gases de exaustão na câmara de combustão e nas turbinas, pois como o poder calorífico

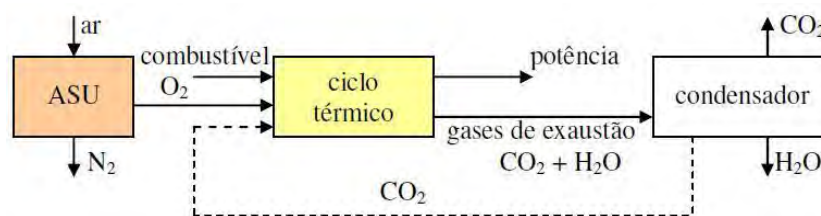
inferior do gás de síntese é bem menor que o dos combustíveis empregados nos conjuntos a gás tradicionais, uma quantidade significativamente maior daquele se faz necessária para prover a mesma quantidade energética. Isto acarreta, de acordo a Wimer et al. (2006), em um aumento da razão entre os gases de exaustão e a vazão de ar nos conjuntos a gás de aproximadamente 1,02 para 1,16.

#### 2.4.2 Família 2

Nos processos referentes à Família 2 (Fig. 2.2), uma unidade de separação de ar é empregada com o intuito de separar do ar o nitrogênio e o oxigênio; este é queimado com o combustível misturado a  $\text{CO}_2$  reciclado e/ou vapor. Geram-se, a partir dessa queima, gases predominantemente formados por  $\text{CO}_2$  e vapor ( $\text{H}_2\text{O}_{(v)}$ ), que podem ser separados por condensação.

O  $\text{N}_2$  extraído do ASU pode ser utilizado como diluente para evitar a formação de pontos quentes na câmara de combustão e reduzir as emissões de  $\text{NO}_x$ ; além disso, proporciona maior potência de saída, fruto do aumento da vazão mássica no ciclo térmico (GTW, 2007a/2007b).

Para conter o consumo de potência auxiliar e aumentar a eficiência global do ciclo recomenda-se a utilização do ASU em conjunto com extração de ar do compressor. Essa extração deve se situar entre 30 e 40% (GTW, 2007b); 30% referente a um valor ótimo para que haja balanceamento entre geração de potência e eficiência sem que a confiabilidade da instalação seja afetada (GTW, 2007c).



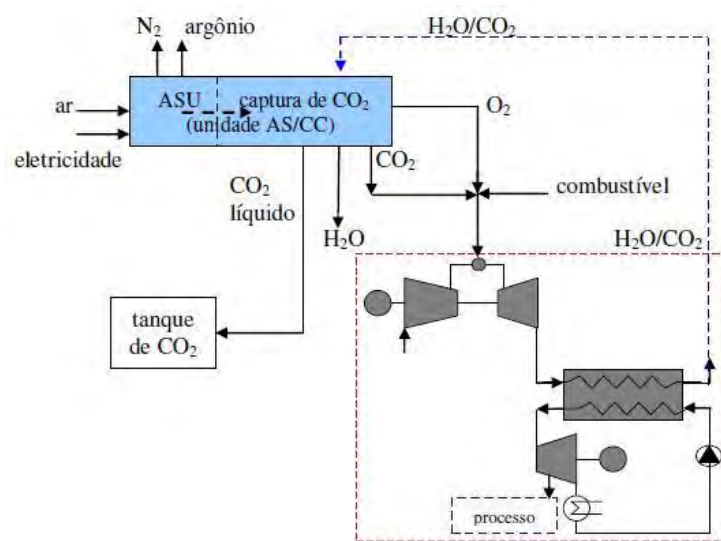
Fonte: Lyngfelt e Leckner (1999)

Figura 2.2 – Desnitrogenação (Família 2)

Expõe-se a seguir três propostas de ciclos térmicos de acordo aos propósitos tecnológicos da Família 2 e, como Damen et al. (2006) tratam as centrais térmicas de

emissão zero e o ciclo Graz como pertencentes ao mesmo grupo tecnológico, estes são também tratados nesta seção.

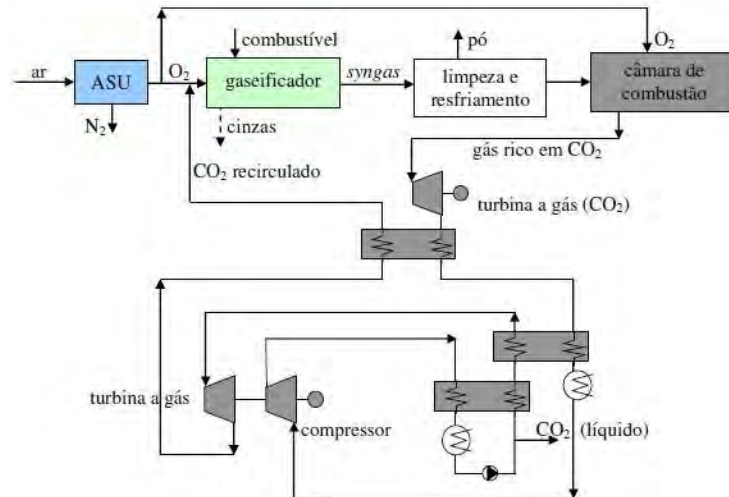
No primeiro ciclo, proposto por Shao et al. (1995) sob o nome de P2C2 (*Power plant with CO<sub>2</sub> capture*), um hidrocarboneto é queimado em atmosfera de O<sub>2</sub> (proveniente do ASU) misturado com CO<sub>2</sub> e/ou vapor reciclado. Gera-se um fluxo concentrado em CO<sub>2</sub> e vapor (H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub>), que é separado por condensação. A Fig. 2.3 ilustra tal proposta.



Fonte: Balestieri (2008)

Figura 2.3 – Ciclo P2C2, de acordo a Shao et. al (1995)

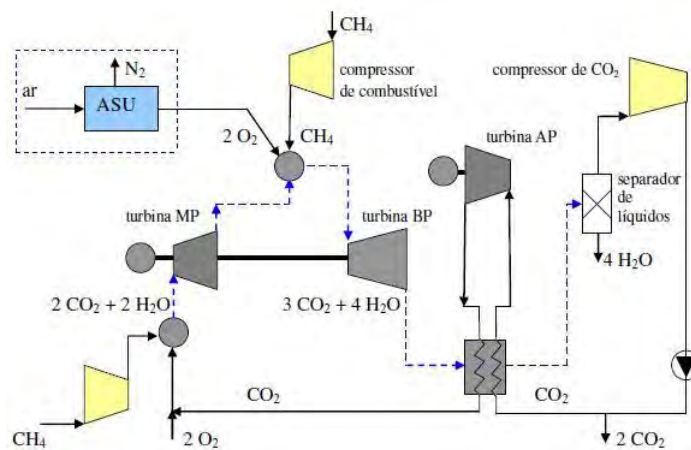
Concebida por Yantovski (1996), a segunda proposta adota gaseificação e limpeza de um combustível arbitrário antes de queimá-lo em atmosfera de O<sub>2</sub> com CO<sub>2</sub> reciclado (oriundo do sistema de geração). Gera-se dessa queima um fluxo concentrado em CO<sub>2</sub> que é expandido em turbinas a gás; em seguida esse fluxo passa por um conjunto de trocadores de calor propiciando o sequestro de CO<sub>2</sub> líquido. Os gases remanescentes são reaquecidos e destinados ao gaseificador, conforme ilustrado na Fig. 2.4.



Fonte: Balestieri (2008)

Figura 2.4 – Ciclo proposto por Yantovski (1996)

Com o nome de MATIANT, o ciclo proposto por Mathieu e Nihart (1999) trata do aprimoramento do ciclo COOPERATE (*CO<sub>2</sub> Prevented Emission Recuperative Advanced Turbine Energy*) concebido por Yantovski (1994). É composto por um ciclo Rankine e um ciclo Brayton regenerativo, ambos baseados em CO<sub>2</sub>. Esse ciclo é ilustrado na Fig. 2.5.



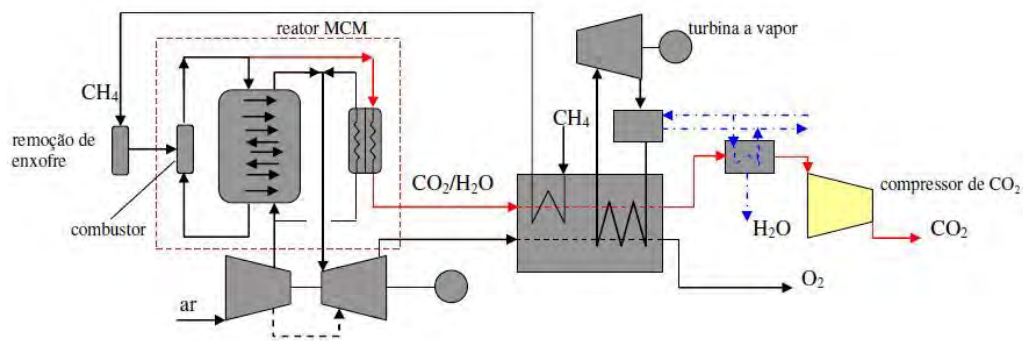
Fonte: Balestieri (2008)

Figura 2.5 – Ciclo MATIANT, de acordo com Mathieu e Nihart (1999)

### 2.4.2.1 Centrais térmicas de emissão zero

Eide et al. (2005) definem uma central térmica de emissão zero (AZEP, *advanced zero emission power plants*) como um ciclo combinado no qual a câmara de combustão é substituída por um reator de membrana. Segundo o mesmo autor, esse reator é composto por um trocador de calor de baixa temperatura que aquece ar (comprimido pelo conjunto a gás a 1,8 MPa) entre 800 e 900°C; compõe também o reator uma membrana (MCM, *mixed conducting membrane*) para a qual o ar proveniente do trocador de baixa temperatura é direcionado. Uma câmara de combustão e um trocador de calor de alta temperatura completam o reator de membrana.

No ciclo AZEP, o oxigênio produzido pela membrana é destinado à câmara de combustão onde ocorre a queima do combustível. O calor proveniente dessa queima é direcionado ao oxigênio retirado do ar para ser expandido em uma turbina tradicional; o calor contido nesse fluxo bem como o calor contido no fluxo de  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  gerado na câmara de combustão são transferidos em uma caldeira de recuperação onde se gera vapor para ser expandido em outra turbina. Este ciclo, ilustrado na Fig. 2.6, propicia 100% de seqüestro de  $\text{CO}_2$  (EIDE et al.,2005).



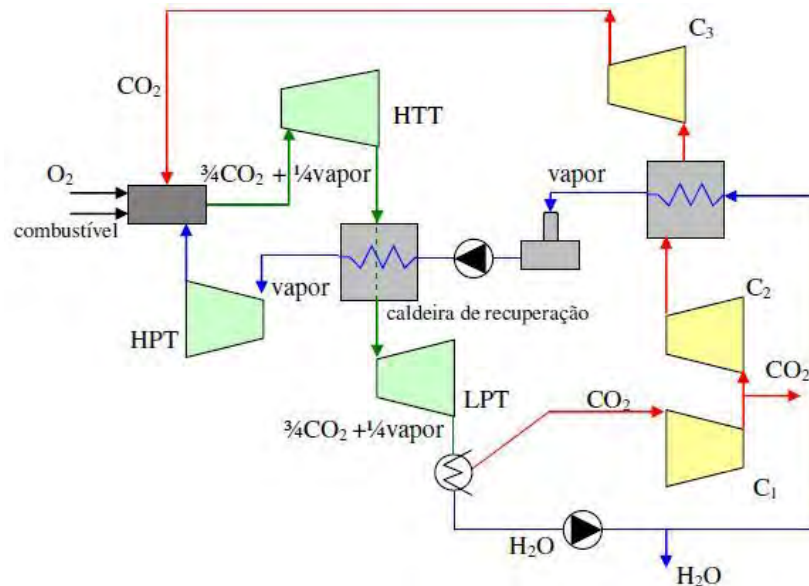
Fonte: Balestieri (2008)

Figura 2.6 – Ciclo AZEP, de acordo a Eide et al. (2005)

### 2.4.2.2 Ciclo Graz

O ciclo Graz ilustrado na Fig. 2.7, abrange dois ciclos combinados: um ciclo Brayton de alta temperatura e um ciclo Rankine de baixa temperatura. Nesse conjunto

de ciclos, apresentado de acordo à concepção de Jericha et al. (2003), combustível e oxigênio em proporções estequiométricas são enviados à câmara de combustão que opera a 4,0MPa. Uma mistura com 75% de CO<sub>2</sub> e 25% de vapor a alta temperatura deixa a câmara de combustão sendo expandido na turbina de alta temperatura (HTT, *high temperature turbine*). Em seguida essa mistura é enviada a uma caldeira de recuperação onde se gera vapor superaquecido que é expandido em uma turbina de alta pressão (HPT, *high pressure turbine*) outra de baixa pressão (LPT, *low pressure turbine*), respectivamente. Após essas etapas a mistura CO<sub>2</sub>/vapor se separa e o CO<sub>2</sub> é comprimido (uma parcela do CO<sub>2</sub> é enviada à câmara de combustão) e estocado. A água é vaporizada e superaquecida e continua no ciclo.



Fonte: Balestieri (2008)

Figura 2.7 – Ciclo Graz, por Jericha et al. (2003)

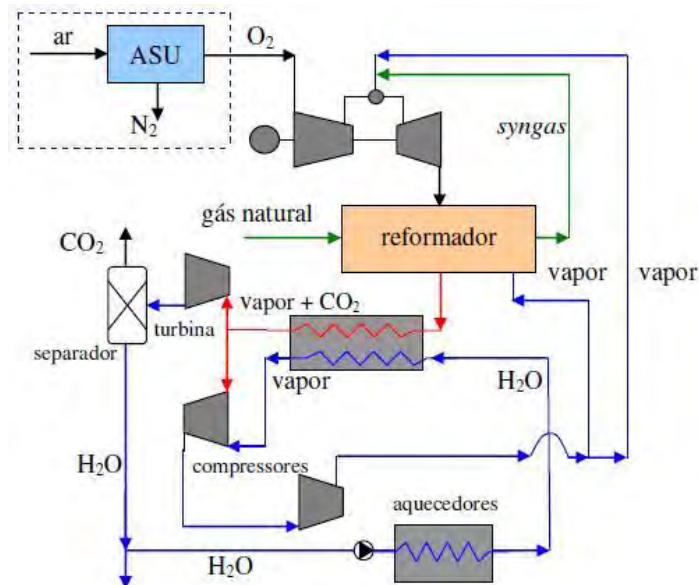
### 2.4.3 Família 3

Abrange os processos nos quais o combustível fóssil é queimado com ar e o CO<sub>2</sub> é capturado diretamente dos gases de exaustão.

Bolland e Mathieu (1988) fazem uma comparação entre as configurações referentes às Famílias tecnológicas 2 e 3 e chegam à conclusão que, apesar dos ciclos

referentes à Família 3 propiciarem captura integral de  $\text{CO}_2$ , eles apresentam redução na eficiência térmica e potência líquida em relação aos ciclos referentes à Família 2.

Gabrielli e Singh (2003) propõem três configurações nas quais a combustão ocorre com oxigênio puro e a mistura água/vapor atua como fluido de trabalho. Uma de suas propostas é exposta neste texto (Fig. 2.8) sendo que esta se distingue das demais por alterações em pressão e temperatura. Neste ciclo o gás de síntese (obtido via reforma por vapor do gás natural) é queimado em presença de oxigênio puro adicionado de vapor. O fluxo de exaustão, formado por  $\text{CO}_2$  e 90% de vapor (em volume), atua como fluido de trabalho que é expandido para após ceder calor ao reformador de vapor e à caldeira de recuperação, respectivamente. Uma parcela do fluido de trabalho é misturada ao vapor da caldeira de recuperação para ser recirculada; a parte não recirculada é enviada a um separador onde o  $\text{CO}_2$  é seqüestrado.

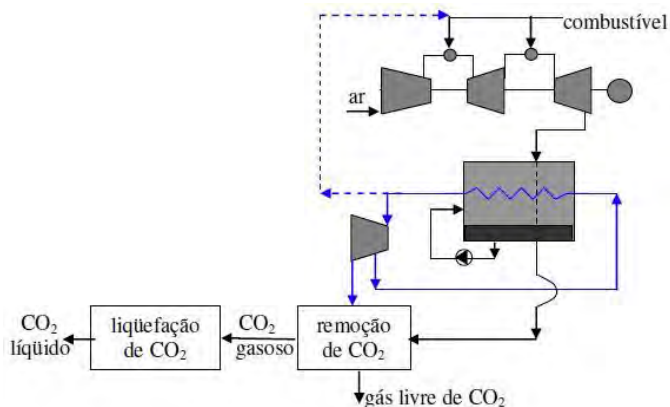


Fonte: Balestieri (2008)

Figura 2.8 – Ciclo proposto por Gabrielli e Singh (2003)

Gambini e Vellini (2003) propõem um ciclo combinado vapor/gás que se caracteriza como um ciclo misto avançado (AMC, *advanced mixed cycle*) em que a recuperação de  $\text{CO}_2$  é efetuada por absorção química após a combustão. Neste ciclo, ilustrado na Fig. 2.9, vapor inicialmente aquecido é enviado a um separador e misturado com gases de exaustão provenientes da queima de gás natural e ar.





Fonte: Balestieri (2008)

Figura 2.9 – Ciclo misto avançado, por Gambini e Vellini (2003)

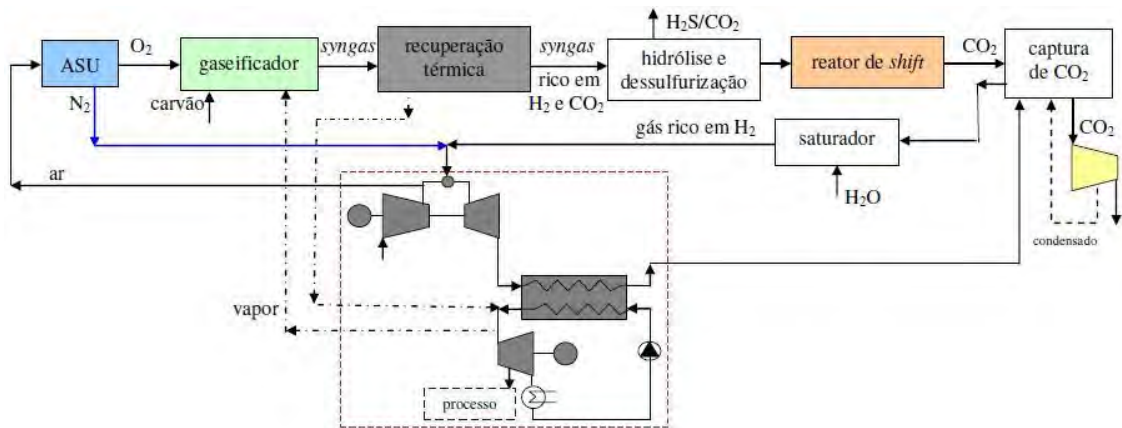
#### 2.4.4 IGCC (ciclo combinado com gaseificação integrada)

O ciclo IGCC é abordado nesta etapa por abranger características condizentes às três Famílias tecnológicas até então citadas. Já se dispõe de conhecimento referente a essa tecnologia obtido de uma unidade que opera desde 1972 em Lünen, na Alemanha; ainda assim, essa alternativa tecnológica é considerada radical e que se encontra em fase de desenvolvimento (GTW, 2007a). Embora se tenham alcançado custos entre 10 e 20% superiores às centrais térmicas a carvão pulverizado, reluta-se ainda em sua utilização devido à baixa confiabilidade que essa tecnologia oferece.

Kaniche e Bouallou (2007) propõem um ciclo clássico à gaseificação integrada condizente à Família 1 (pré-combustão). Este ciclo contempla um processo de limpeza de gases precedendo a reação de shift, como se pode ver na Fig. 2.10. Os mesmos autores propõem uma solução considerada avançada na qual o reator de shift é antecipado ao processo de limpeza de gases; o ASU recebe ar em proporções idênticas provenientes do conjunto a gás e de um compressor auxiliar. Deve-se ressaltar que em ambas as propostas o  $N_2$  extraído do ASU é direcionado à câmara de combustão da turbina a gás. A segunda proposta de Kaniche e Bouallou (2007) é representada pela Fig. 2.11.

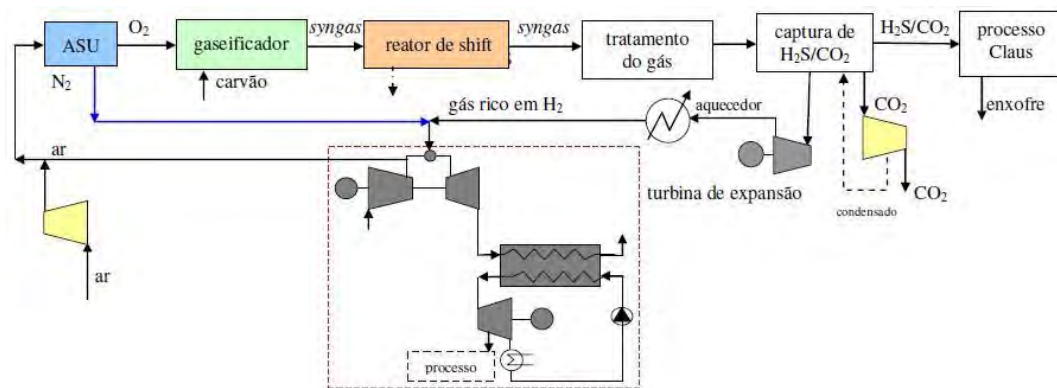
Smith e Klosek (2001) sugerem uma configuração na qual o reator de shift é substituído por um reator baseado na síntese de Fischer-Tropsch que, de acordo a Szklo (2005), consiste em uma reação catalítica de  $H_2$  e CO para formar cadeias de

hidrocarbonetos de várias extensões tendo água como principal subproduto da reação. Esta configuração conta com um gaseificador que recebe  $O_2$  proveniente do ASU e  $CO_2$  a partir de recuperação térmica e limpeza de gases bem como dos gases residuais do reator de Fischer-Tropsch; a câmara de combustão opera com gás natural e  $N_2$  diluído. Tal proposta é ilustrada na Fig. 2.12.



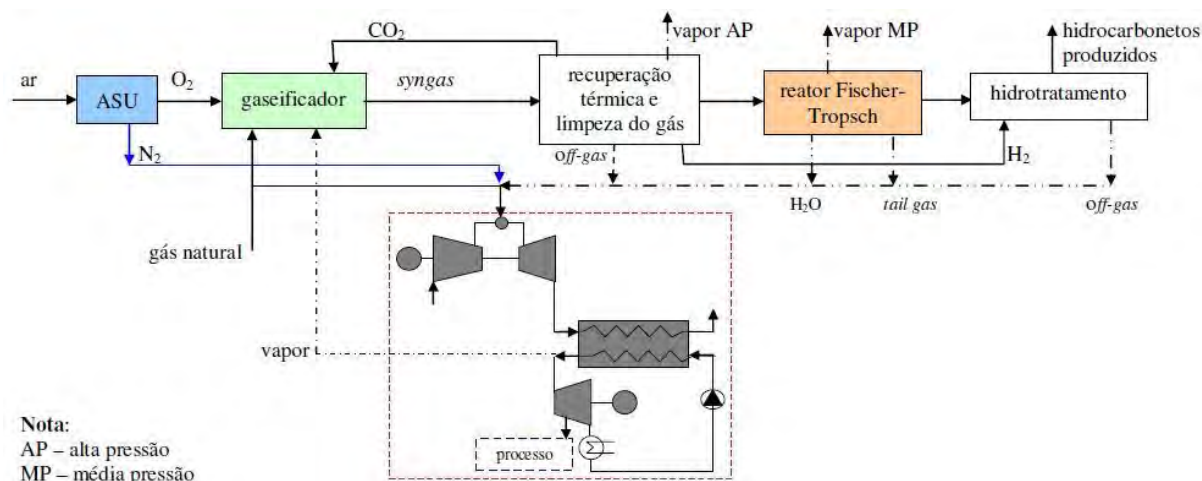
Fonte: Balestieri (2008)

Figura 2.10 – IGCC, segundo Kaniche e Bouallou (2007)



Fonte: Balestieri (2008)

Figura 2.11 – IGCC avançado, por Kaniche e Bouallou (2007)



Fonte: Balestieri (2008)

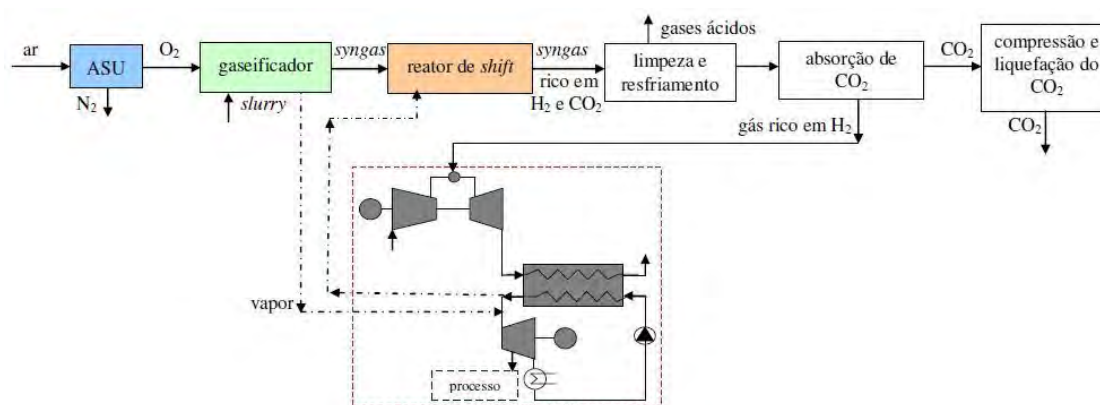
Figura 2.12 – IGCC com síntese de Fischer-Tropsch, por Kaniche e Bouallou (2007)

Wimer et al. (2006) fazem uma análise na turbina a gás dos conjuntos a gás que operam com gás de síntese na câmara de combustão. Para os casos em que somente o  $N_2$  (oriundo do processo de “desnitrogenação”) é injetado na câmara de combustão, nota-se no conjunto a gás um aumento da vida útil de seus componentes bem como a eliminação dos chamados pontos quentes (*hot spots*). Essa injeção pode ser tratada como benefício caso o ciclo esteja operando em ambientes com elevadas temperaturas; outro benefício reside no fato da temperatura de queima permanecer constante. Essas duas características permitem que um maior volume de gás possa ser queimado.

Amélio et. al (2007) fazem a proposta de um ciclo IGCC com sistema de absorção de  $CO_2$ , Fig. 2.13, que conta com ASU direcionando oxigênio ao gaseificador que é adicionado a uma pasta de carvão e água chamada *slurry*. Nesta proposta, o reator de shift precede o processo de limpeza de gases e este precede o processo de absorção de  $CO_2$ . Após a extração de  $CO_2$ , este é comprimido, liquefeito e armazenado enquanto que o gás remanescente do processo de absorção (rico em  $H_2$ ) é direcionado à câmara de combustão para posterior geração de potência.

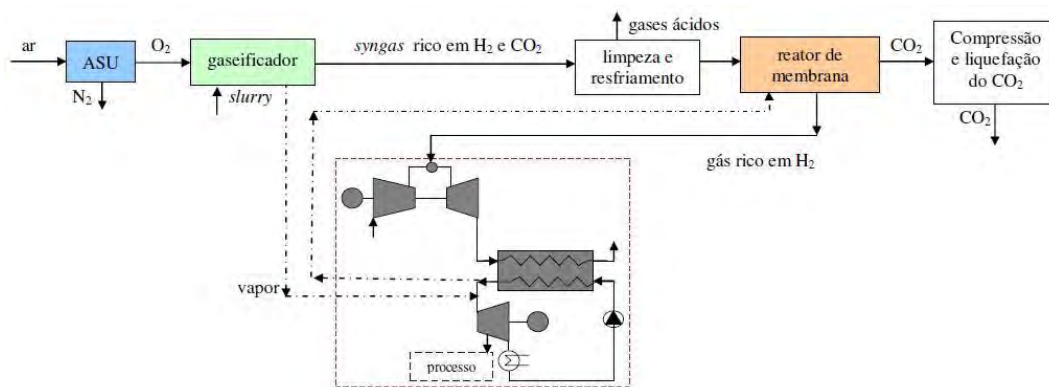
Amélio et. al (2007), propõem outra instalação na qual o reator de shift é substituído por um reator de membrana (ilustrado na Fig. 2.14). Observa-se do ponto de vista energético que o desempenho do IGCC com reator de shift é ligeiramente superior àquele com reator de membrana. Em contrapartida, devido ao aumento no consumo de potência elétrica para a compressão de  $CO_2$  e aumento no consumo de

vapor devido ao reator de membrana, o IGCC com reator de membrana está sujeito a reduções de 3,46 e 3,48% em suas eficiência e potência líquida, respectivamente; pode-se acrescentar ainda que esse reator, por não contar com sistema de absorção de  $\text{CO}_2$  e pelo menor custo do reator de membrana, é mais viável economicamente do que o IGCC com reator de shift.



Fonte: Balestieri (2008)

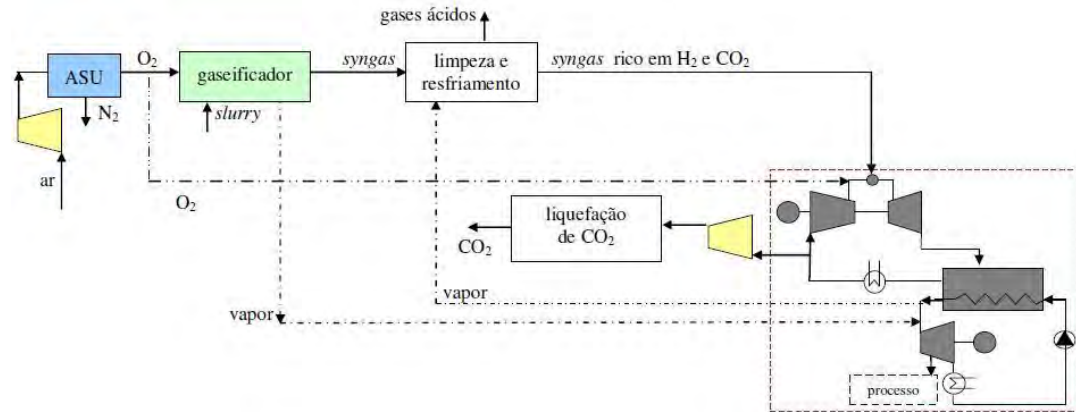
Figura 2.13 – IGCC com sistema de absorção, por Amélio et. al (2007)



Fonte: Balestieri (2008)

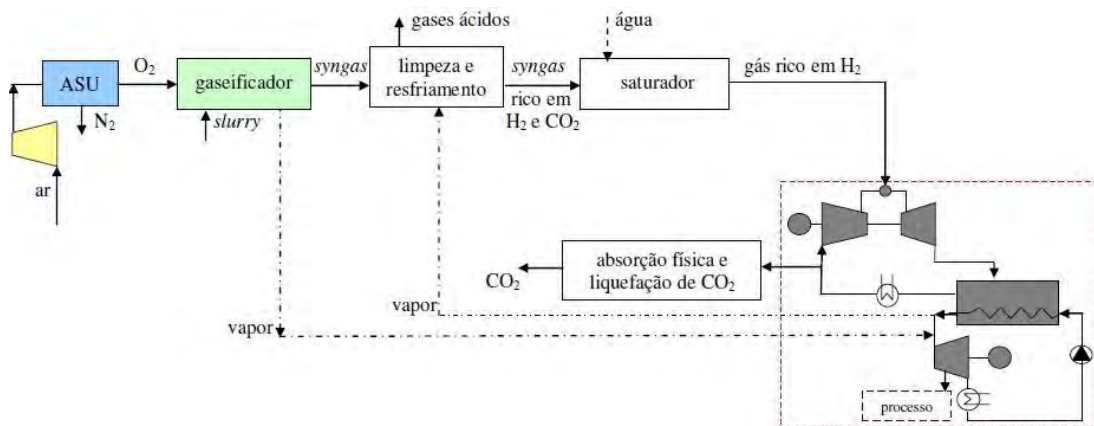
Figura 2.14 – IGCC com reator de membrana, por Amélio et. al (2007)

Chiesa e Lozza (1999a, 1999b) sugerem duas propostas de IGCC em que uma apresenta combustão em atmosfera de  $\text{O}_2$  e outra apresenta um processo de absorção física (Fig. 2.15 e Fig. 2.16, respectivamente). Nessas configurações o reator de shift é eliminado e substituído por um compressor que precede o ASU. Nas propostas em questão, a chaminé da caldeira de recuperação é substituída por processos de absorção e liquefação do  $\text{CO}_2$ .



Fonte: Balestieri (2008)

Figura 2.15 – IGCC com combustão em atmosfera de  $O_2$ , por Chieza e Lozza (1999a)



Fonte: Balestieri (2008)

Figura 2.16 – IGCC com absorção física, por Chieza e Lozza (1990b)

Gadde et al. (2007) sugerem que, para os ciclos térmicos IGCC à base de carvão, o aumento na taxa de captura de  $CO_2$  traz como conseqüências o aumento do custo de investimento, diminuição na potência líquida do ciclo térmico e redução na sua eficiência térmica.

Para um valor usual de captura de  $CO_2$  (90%), observa-se um aumento de 30% no custo de investimento; para o mesmo valor de captura, observa-se um aumento de 6% da potência líquida do ciclo térmico.

De acordo às palavras de Jaeger (2007c), pode-se dizer que o conceito de emissão próxima de zero é comercialmente impraticável senão desnecessário para níveis de emissão de  $CO_2$  aceitáveis (90%). Tomando-se como base as centrais térmicas movidas a gás natural, um valor de 499 kg/MWh de emissão de  $CO_2$

corresponderia a 40% de captura ao passo que um valor de 340 kg/MWh corresponderia a 60%. A partir desses dados, pode-se concluir que valores entre 40 e 60% de captura são tidos como meta, pois estão de acordo às tecnologias disponíveis no mercado e sugerem custos e perda de potência aceitáveis.

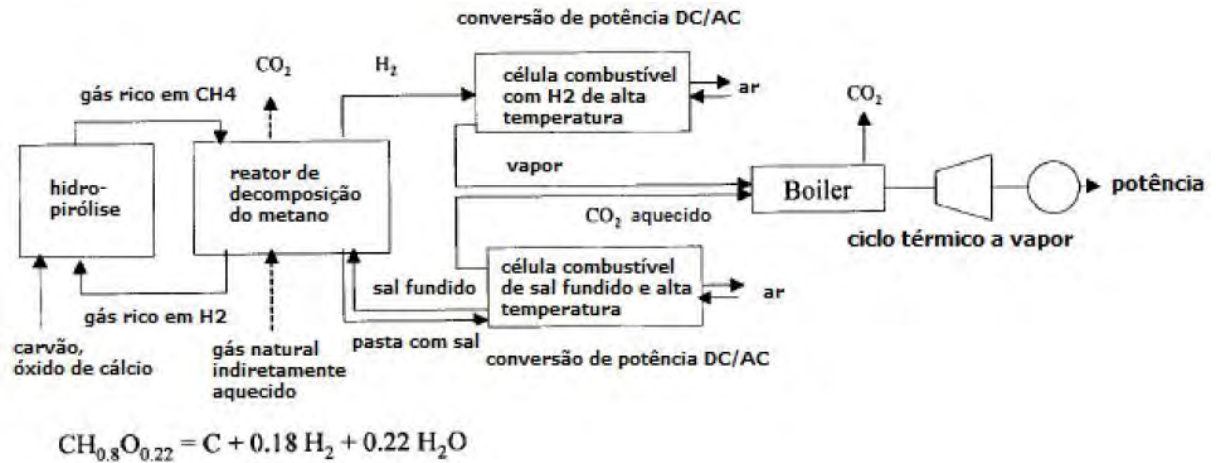
Jaeger (2007a) propõe algumas opções que apesar de propiciarem aumento no custo inicial da instalação, atenuam seu custo final. Duas destas são apresentadas neste texto, a saber: o superdimensionamento do ASU e do gaseificador para prover aumento da produção de H<sub>2</sub> favorecendo-se a operação à plena carga do conjunto a gás; e o aumento na pressão do gaseificador causando-se uma redução na necessidade de energia para a compressão de CO<sub>2</sub> e maior disponibilidade de gases de síntese para o mesmo equipamento.

#### 2.4.5 Família 4 (Processo Hydrocarb)

Mesmo que apresente uma característica essencial às pretensões ambientais, a tecnologia referente ao Processo Hydrocarb (ilustrado na Fig. 2.17) não se mostra viável em virtude de carência de informações acerca do mesmo. Consiste num processo específico desenvolvido pela Brookhaven National Laboratory no qual o carbono é separado do combustível antes da queima; é constituído de três etapas: a hidro-gaseificação do carvão, a decomposição do metano e a síntese do metanol.

A descrição das três etapas do processo Hydrocarb é baseada nas palavras de Steinberg (1997), a saber:

- A primeira etapa ocorre de maneira eficiente para valores de pressão entre 3 e 5 MPa e valores de temperatura que se situam entre 800 e 900°C. É dada pela reação exotérmica do carvão:  $a \text{CH}_{0,8}\text{O}_{0,1-0,2} + b \text{H}_2 \rightarrow c \text{CH}_4 + d \text{CO} + e \text{H}_2\text{O}$ ;
- A segunda etapa ocorre com eficiência para valores de temperatura menores que 800°C e para pressões não tão elevadas. É dada pela reação endotérmica  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2 \text{H}_2$ ;
- A terceira etapa trata da síntese do metanol. É dada pela reação  $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ , com o H<sub>2</sub> produzido na segunda etapa.



Fonte: Steinberg, Cooper e Cherepy (2002)

Figura 2.17 – Processo Hydrocarb com célula de combustível e ciclo a vapor

#### 2.4.6 Família 5 (Célula combustível e loop químico)

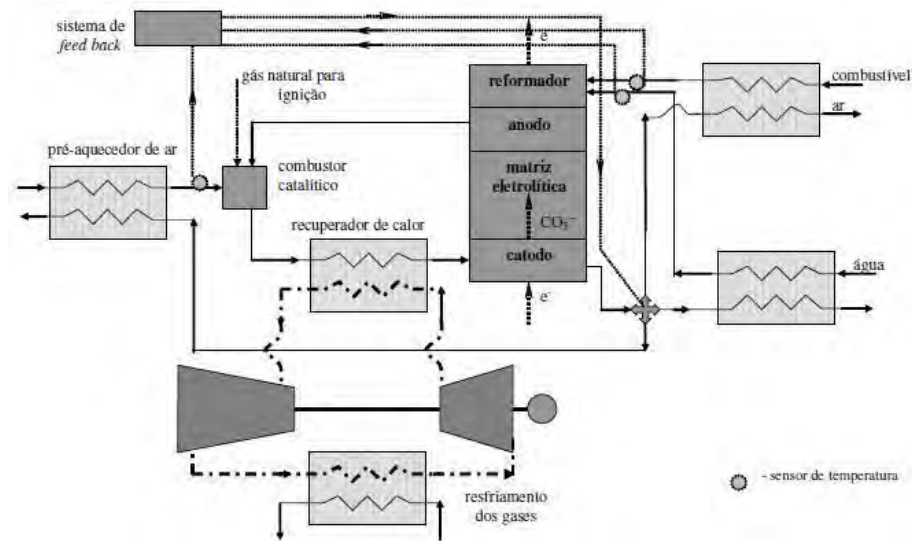
A tecnologia de células de combustível se encontra em fase de desenvolvimento; apresenta alta eficiência e emissões favoráveis. Já os processos de loop químico apresentam melhor aplicabilidade na geração de energia a partir de processos de transformação, tais como as indústrias químicas e petrolíferas.

##### 2.4.6.1 Células combustível

No ano de 1839, William Grove demonstrou a reação (mais tarde essa reação comporia a tecnologia das células de combustível) entre hidrogênio e oxigênio que fornece energia e água como produto (SJUNNESSON, 1998).

As tecnologias disponíveis para a possível aplicação das células de combustível são aquelas baseadas em eletrólitos poliméricos (PEM, *polymer electrolyte*), em óxido sólido (SOFC, *solid oxide fuel cells*), em carbonato fundido (MCFC, *molten carbonate fuel cells*) e em ácido fosfórico (PAFC, *phosphoric acid fuel cell*), sendo esta última a que se encontra mais próxima de comercialização. As demais, segundo Lunghi, Ubertini e Desideri (2001), se encontram em fase de teste em unidades piloto na Europa e nos Estados Unidos. Esses mesmos autores propõem uma unidade em ciclo combinado na qual a célula combustível é tomada como unidade superior e um conjunto a gás como unidade inferior (representada pela Fig 2.18). Nessa proposta,

como o  $\text{CO}_3^{2-}$  só reage com  $\text{H}_2$ , metano deve ser reformado no anodo através da reação  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2$ . O CO produzido nesta reação gera  $\text{H}_2$  adicional através da reação  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ . O catodo é responsável pela reação eletroquímica  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2 e^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ , sendo que os íons  $\text{CO}_3^{2-}$  formados são direcionados ao anodo onde reagem parcialmente com o  $\text{H}_2$  ( $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2 e^-$ ) e com o CO contido no gás reformado ( $\text{CO} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 e^-$ ).



Fonte: Lunghi, Ubertini e Desideri (2001)

Figura 2.18 – Ciclo combinado com célula combustível MCFC como unidade superior

De acordo a Jansen e Mazaffarian (1977) existem duas possibilidades para se efetuar a reforma do combustível: interna e externa. No processo em que a reforma é interna, todo o calor requerido é fornecido pela reação eletroquímica; na reforma externa, calor é proveniente do combustível e da transferência de calor sensível liberado para o catalisador por um trocador de calor de alta temperatura.

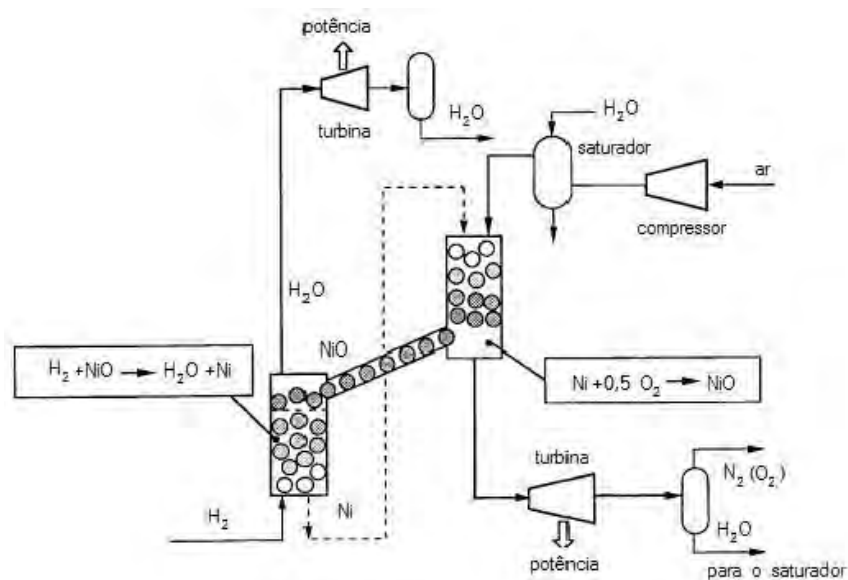
Um sistema de realimentação é requerido para garantir as temperaturas dos fluxos de entrada constantes de tal forma que as condições adequadas do processo estejam asseguradas. Por exemplo, uma redução na saída do combustor pode implicar na queda da eficiência do sistema. Jansen e Mazaffarian (1977) discorrem também acerca da utilização de ar,  $\text{CO}_2$  e argônio como fluidos de trabalho e chegam à conclusão que a despeito do  $\text{CO}_2$  demandar menor vazão volumétrica e,





redução, o óxido metálico é retornado ao reator de oxidação para reagir com oxigênio e completar o ciclo.

Dá-se em seguida um exemplo do emprego do loop químico baseado na queima de hidrogênio, de acordo a Jin e Ishida (2000). Neste, partículas de NiO são utilizadas como óxido metálico no reator de redução produzindo-se Ni sólido e vapor. O metal resultante (Ni sólido) é oxidado com ar saturado sob elevada pressão no reator contíguo, produzindo-se NiO e calor destinado à geração de potência. O processo em questão é ilustrado na Fig. 2.20.



Fonte: Balestieri (2008)

Figura 2.20 – Loop químico baseado na queima de hidrogênio, por Jin e Ishida (2000)

### 3 PROPOSTA DE CICLO C[CO<sub>2</sub>]ES

#### 3.1 Introdução

Neste capítulo, faz-se um estudo do ciclo CAES (*compressed air energy storage*), baseado no trabalho de Sousa (2001), para compreender os aspectos técnicos de sua implantação e avaliar as possibilidades de se propor uma mudança no mesmo de forma a integrar geração de energia com emissão zero.

O ciclo CAES armazena energia excedente e de baixo custo sob a forma de ar comprimido em reservatórios subterrâneos para utilizá-la nos horários de alta demanda. Serão avaliadas as possibilidades de modificação de tal ciclo com proposta de ciclo C[CO<sub>2</sub>]ES. Dessa forma, serão consideradas as técnicas de sequestro e armazenamento de CO<sub>2</sub> bem como as técnicas de conversão de CO<sub>2</sub> em CO, este último o elemento a ser considerado na conversão de energia.

#### 3.2 Planta CAES

Devido à variação de demanda de energia elétrica em certos horários, as empresas geradoras constataram a necessidade de reserva de potência instalada para atender aos horários de pico. A solução encontrada para essa variação foi a criação das plantas de armazenagem de energia que têm como princípio estocar energia excedente e de baixo custo (obtida fora do horário de demanda de pico) e utilizá-la nos horários de alta demanda. Segundo Baden e Stys (1980), as plantas CAES (*compressed air energy storage*) apresentam-se como uma das melhores alternativas para o armazenamento referido.

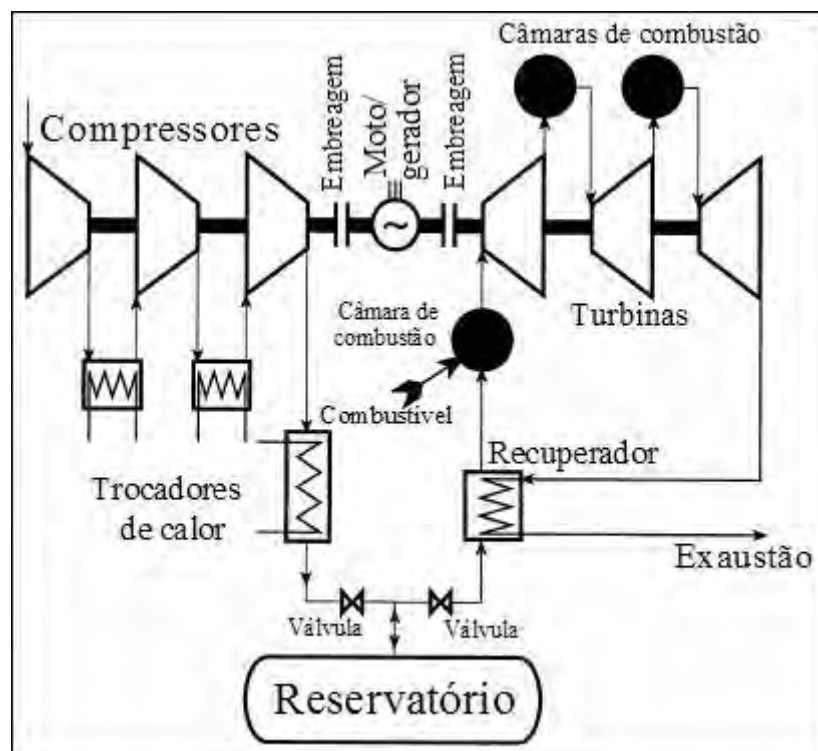
Derivada de uma planta de turbina a gás convencional, uma planta CAES não possui compressor e turbina conectados ao mesmo eixo. Possui um moto/gerador que atua como motor quando conectado ao compressor e como gerador quando conectado à turbina. Fora do horário de demanda de pico o motor aciona o conjunto de compressores que estocam ar em reservatório subterrâneo de forma que nos horários

de alta demanda o ar é liberado e expandido em turbinas a gás convencionas ligadas ao gerador, produzindo-se potência.

### 3.2.1 Princípio de funcionamento

De acordo a Sears (2005), as instalações de uma planta CAES (ilustrada na Fig. 3.1) são compostas por alguns elementos básicos, a saber:

- Moto/gerador que através de embreagens provê uma conexão alternada do compressor e da turbina;
- compressor de ar que, dependendo da aplicação, requer dois ou mais estágios de compressão. Podem-se demandar também trocadores de calor intermediários e de pós-compressão;
- recuperador de calor;
- câmaras de combustão;
- turbinas de baixa e alta pressão.



Fonte: Vadasz (1999)

Figura 3.1 – Esquema de uma planta CAES

Como já foi exposto, em uma planta CAES o compressor não é acionado pela turbina; faz-se uso de um moto/gerador que é conectado através de embreagens (separadamente) ao compressor e à turbina.

Fora do horário de demanda de pico, o compressor conecta-se ao moto/gerador que atuará como motor. Nesse estágio, energia de baixo custo proveniente da rede – obtida através de uma planta de base que pode ser hidráulica, a gás ou carvão – é requerida pelo motor para acionar o conjunto de compressores. Durante e/ou após o período de compressão o ar é resfriado e em seguida alocado em um reservatório subterrâneo.

A partir do momento em que o fornecimento de energia atinge valores de pico, ou até mesmo intermediários, o compressor é desconectado e o moto/gerador aciona a turbina. O ar do reservatório é liberado para ser, respectivamente, pré-aquecido em um recuperador, queimado em câmaras de combustão e expandido em turbinas para gerar-se potência.

O reservatório subterrâneo, de acordo a Allen (1985), é tratado como fator primordial na instalação de uma planta CAES. A eficiência e economia na operação da planta estão subordinadas à capacidade do reservatório de suportar variações de pressão e temperatura em seu interior. Utilizam-se três possibilidades geológicas básicas de reservatórios subterrâneos: Minas de sal, aquíferos e formações rochosas.

Os reservatórios em minas de sal por apresentarem volume constante, operam com variação de pressão de descarga. Para contê-la, utilizam-se válvulas reguladoras de pressão na entrada da turbina mesmo sabendo que isso implicará em maiores custos para o ciclo de compressão.

Os reservatórios em formação rochosa (formação geológica encontrada com maior facilidade) são utilizados somente se houver necessidade da construção de um novo depósito de ar. Caso essa necessidade se faça presente, deve-se construir um reservatório com o menor volume possível. Para atender às condições de pressão constante, dispõe-se de um reservatório de água de compensação construído na superfície e ligado ao fundo do reservatório de ar. Assim, à medida que o reservatório de ar se esvazia, este vai sendo preenchido com água. Dessa forma, extingue-se a necessidade do uso de válvulas reguladoras de pressão na entrada da turbina.

Os reservatórios em aquíferos apresentam diferenças de pressão tanto no ciclo de compressão como no ciclo de expansão. Para que sejam passíveis de utilização, devem apresentar as seguintes características: estrutura rochosa permeável que favoreça o fluxo de ar nos ciclos de compressão e expansão e, estrutura que previna a fuga de ar nas direções lateral, superior e inferior.

Essas três formações geológicas são tidas como básicas para utilização em reservatórios de ar de uma planta CAES. Além destas, campos de gás e petróleo abandonados bem como minas de carvão não exploradas também são passíveis de utilização.

Os intervalos de tempo de compressão e geração são distintos. Segundo Karalis e Sosnowicz (1985), o período necessário para o preenchimento completo do reservatório subterrâneo recebe o nome de ciclo de serviço. De acordo aos mesmos autores, o ciclo de serviço depende do sistema de carga da rede e da geologia do reservatório. Assim, trabalha-se com os ciclos diário e semanal.

No ciclo diário, em um intervalo de tempo de 24 horas, o período requerido para o completo preenchimento do reservatório é igual ao período utilizado para geração; ao passo que no ciclo semanal, o período requerido para tal preenchimento é menor que o período de geração. Neste último, o ciclo de serviço se completa no final de semana em virtude de maior disponibilidade de energia fornecida a baixo custo.

### 3.2.2 Vantagens e desvantagens

De acordo a Clarke et al. (2003), a utilização da planta CAES é justificável por possuir a vantagem de uma partida rápida comparada aos conjuntos a gás convencionais; possui uma partida de aproximadamente nove minutos em caso de emergência e cerca de doze minutos em condições normais. No caso dos conjuntos a gás convencionais a partida requer, em condições normais, entre vinte e trinta minutos. Os mesmos autores acrescentam que devido às pequenas perdas, seu período de estoque de energia – comparado com outras tecnologias de armazenamento – é o maior, podendo estocar energia por mais de um ano. Pode-se citar também que

nenhum método de estoque de energia tem tanta capacidade quanto à tecnologia CAES (entre 50 e 300 MW).

Tomando-se como base o fato de, na planta CAES, a turbina não acionar o compressor, Schainker e Nakhamkin (1985) sugerem outras vantagens favoráveis à utilização desse sistema. A primeira é que não há necessidade de combustível extra para acionar o compressor; emite-se, portanto cerca de um terço de poluentes em relação aos conjuntos a gás convencionais. Outra vantagem é que a planta CAES fornece três vezes mais potência/kWh do que as plantas convencionais. Pode-se citar também que, como os equipamentos de compressão e geração são independentes, os compressores podem ser utilizados de maneira otimizada em relação ao perfil de carga da rede.

Embora todas as vantagens até agora citadas favoreçam a aplicação da tecnologia CAES, segundo Connolly (2009), devido à existência de apenas duas dessas instalações operando no mundo (uma na Alemanha e outra nos Estados Unidos), essa tecnologia ainda carece de experiência. O mesmo autor cita que a maior desvantagem concernente ao uso dessa planta reside em sua dependência de localização geográfica, ou seja, deve-se identificar um reservatório subterrâneo que seja próximo à rede, hábil para reter ar comprimido e que seja suficientemente grande para atender a propósitos específicos.

### 3.3 Estoque de CO<sub>2</sub>

Segundo Balestieri (2008), uma das proposições a respeito da retirada de CO<sub>2</sub> da atmosfera consiste em sua separação dos gases provenientes de processos que o lançariam na atmosfera. Após a separação, o CO<sub>2</sub> é comprimido para em seguida ser transportado aos locais destinados à sua armazenagem ou utilização.

São estudadas as jazidas de petróleo e gás, os aquíferos salinos e as minas de carvão não exploradas, como possíveis reservatórios de CO<sub>2</sub> que se adaptariam à tecnologia CAES. Outra possibilidade de estoque de CO<sub>2</sub> consiste, segundo Metz et. al (2005), na deposição de CO<sub>2</sub> em oceanos sob profundidades acima de 3000 mil metros - condição na qual o dióxido de carbono se dispõe em forma de lagos; porém, essa

possibilidade não será aqui tratada por não se adequar às mudanças pretendidas (já mencionadas), com respeito à tecnologia CAES.

De acordo a Doolye et al (2006), além de apresentar grande capacidade de armazenamento, o reservatório estará disponível ao estoque de CO<sub>2</sub> se apresentar vazamentos ínfimos; estes se indetectáveis, são passíveis de preocupação não somente por ameaçarem as condições de saúde humana, mas também porque poderiam causar impactos climáticos prejudicando as gerações futuras. Deve-se assegurar também que os reservatórios não estejam localizados em regiões com incidência de abalos sísmicos. Garantem os mesmos autores que além de fornecerem subsídios às indústrias para reduzirem as emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera, os sistemas de estoque desse poluente devem estar de acordo às necessidades de bens e serviços demandas pelos consumidores; logo, a correta localização dos reservatórios é parte integrante do escopo de sua seleção.

O sucesso dos sistemas de captura e estoque de carbono ainda está sujeito aos seus respectivos custos de construção e de operação. Deve-se considerar se os sistemas de captura são tecnicamente e economicamente viáveis para as plantas destinadas à geração de potência; os custos de transporte do CO<sub>2</sub> até os reservatórios, os custos de injeção subterrânea e de manutenção são outras variáveis consideradas nos processos de captura e estoque.

Com todas essas informações em mente, são considerados como possíveis candidatos a reservatórios de CO<sub>2</sub> as jazidas de petróleo e gás, as formações salinas e as minas de carvão não exploradas (IPCC, 2005). Estas opções são tratadas nas subseções seguintes.

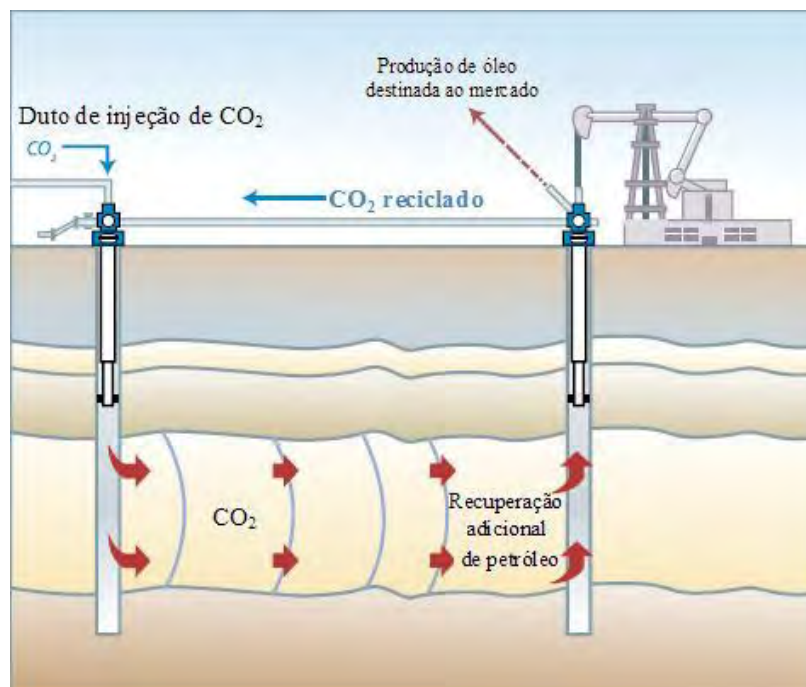
### 3.3.1 Jazidas de petróleo e gás esgotadas

Segundo os relatórios do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, IPCC (2005), algumas razões conduzem as jazidas de petróleo e gás à condição de principais candidatas a exercerem o papel de reservatórios de CO<sub>2</sub>. Uma delas é que essas jazidas apresentam segurança e integridade, pois durante muitos anos alocaram petróleo e gás sem que estes escapassem. Outra razão é que, como o petróleo e o gás



têm sido demasiadamente estudados, adquiriram-se ao longo do tempo bons conhecimentos acerca desses depósitos naturais.

São utilizados nos processos de armazenamento de  $\text{CO}_2$ , de acordo à literatura, tanto os reservatórios esgotados como aqueles na iminência de sê-lo. Em contrapartida, as jazidas de petróleo e gás ainda em operação não são adequadas aos propósitos deste texto (utilização de dióxido de carbono em ciclos térmicos). Para que o reservatório esteja completamente esgotado e apto à utilização cíclica, pode-se fazer uso de uma técnica de recuperação melhorada de óleo e gás (EOR, *enhanced oil recovery*) na qual, de acordo a Ducroux, Baptiste e Orr (2001), injeta-se  $\text{CO}_2$  nesses reservatórios como forma de extração do excedente em óleo e gás. Essa técnica é mostrada na Fig. 3.2.



Fonte: IPCC (2005)

Figura 3.2 – Tecnologia de injeção de  $\text{CO}_2$  para recuperação de óleo e gás

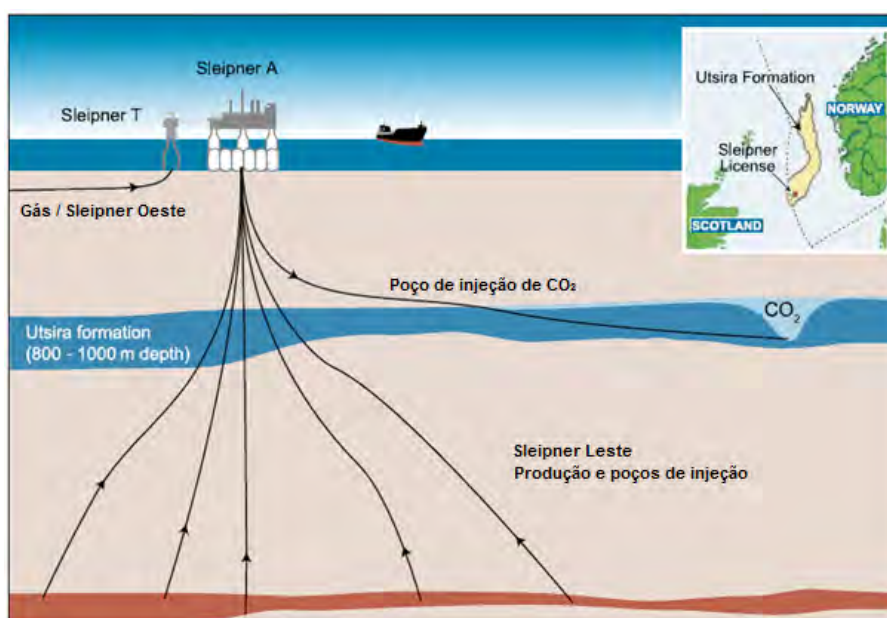
### 3.3.2 Aquíferos salinos

Segundo Le Thiez e Rojey (2007), as formações salinas são aquelas que apresentam maior potencial de estoque de  $\text{CO}_2$  distribuído no planeta; por apresentarem profundidades elevadas e alto teor de sal dissolvido, seu conteúdo é

impróprio tanto para ser utilizado como água potável como para irrigação. Ducroux, Baptiste e Orr (2001) acrescentam que esse tipo de reservatório geológico ainda carece de estudos acerca de geologia, hidrogeologia, geoquímica e sismologia.

Kaarstad (2004) cita que o projeto mais conhecido referente a esse tipo de tecnologia é a instalação de Sleipner, de acordo à Fig. 3.3, que consiste em uma plataforma marinha de extração de gás natural, localizada na Suécia.

Baseando-se em informações contidas no IPCC (2005), com o nome de SACS (*Saline aquifer CO<sub>2</sub> storage*), o projeto associado à plataforma Sleipner possui o intuito de pesquisar e monitorar o processo de estoque de CO<sub>2</sub> em formações salinas. O dióxido de carbono é separado do gás natural proveniente de extração em local apropriado (Sleipner West) para posteriormente ser injetado em uma formação salina situada a 800m abaixo do solo oceânico, no Mar do Norte. Com início em outubro de 1996, o processo de injeção de dióxido de carbono nesse reservatório completou 7 MtCO<sub>2</sub> em 2005 e possui potencial para estocar até 20 MtCO<sub>2</sub>, de acordo às expectativas.



Fonte: IPCC (2005)

Figura 3.3 – Projeto Sleipner

### 3.3.3 Minas de carvão não exploradas

Segundo Santaló (2009), as minas de carvão não exploradas são saturadas em metano e, como o CO<sub>2</sub> tem maior afinidade com o carvão do que com o metano, a injeção de dióxido de carbono permitiria que ele fosse adsorvido pelo carvão deslocando-se o metano. Poder-se-ia assim obter a recuperação de metano (*CBM, coal bed methane*) e utilizá-lo em um ciclo térmico. Herzog e Golomb (2004) explicitam que a capacidade mundial de recuperação de metano (CBM) proporcionaria um estoque de cerca de 7,1 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub>.

Permeabilidade, profundidade e estruturas são condições que devem ser avaliadas no momento da escolha das minas de carvão à prática de armazenamento de CO<sub>2</sub> (IEA-GHG, 1998).

### 3.3.4 Riscos inerentes ao armazenamento de CO<sub>2</sub>

O dióxido de carbono se encontra presente no ciclo da vida (é produzido através da respiração e atua como fonte de crescimento para as plantas; por isso não é considerado um gás tóxico. Porém, torna-se nocivo ao ser humano quando diluído no ar sob alta concentração (GUILLEBON e HA-DUONG, 2007). Segundo os mesmos autores, considerando-se que o CO<sub>2</sub> é menos denso que a água e mais denso que o ar à pressão atmosférica, possíveis vazamentos em um aquífero salino faria com que o gás subisse à superfície prejudicando suas cercanias. Cita-se como exemplo o fato ocorrido no ano de 1980 no lago Nyos, no chade; nesta ocasião uma bolha de CO<sub>2</sub> natural subiu à superfície deixando a atmosfera nos arredores do lago tão concentrada que culminou na morte de 1.300 pessoas. Pode-se acrescentar, segundo Balestieri (2008) que como o CO<sub>2</sub> tem natureza ácida, se diluído em oceanos poder-se-ia prejudicar a vida marinha.

No caso de possíveis vazamentos em jazidas de petróleo e gás bem como minas de carvão e, pelo fato do CO<sub>2</sub> não ser um gás inerte, este poderia reagir com a rocha causando impactos químicos, físicos e/ou biológicos (GUILLEBON e HA-DUONG, 2007).

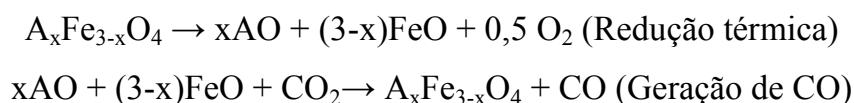
### 3.4 Técnicas de combustão reversa do dióxido de carbono

O elemento principal atuante nas tecnologias de emissão zero é o monóxido de carbono (CO). Segundo Evans (1997), o CO constitui-se em uma estrutura básica a partir da qual moléculas orgânicas mais complexas podem ser formadas. O mesmo autor ainda cita que o monóxido de carbono pode ser obtido a partir de gaseificação do carvão ( $C(s) + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + H_{2(g)}$ ) ou reforma por vapor do gás natural ( $CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$ ). Estas duas reações já foram mencionadas no capítulo. Evans (1997) também expõe a importância da combinação de CO com  $H_2$  para obtenção de hidrocarbonetos combustíveis. Se combinado com vapor, o CO poderia produzir  $CO_2$  e  $H_2$ .

Além das técnicas de obtenção de CO descritas acima, o monóxido de carbono poderia ser obtido através da redução do dióxido de carbono. Um estudo mais detalhado desse processo é contemplado neste texto e suportado integralmente pelo trabalho de Diver et al. (2009) do laboratório Sandia, nos Estados Unidos. Seu trabalho propõe que ciclos termoquímicos empregariam substâncias ou fluidos reativos em uma série de reações químicas que somadas proveriam a reação global de divisão do dióxido de carbono. São estudadas mais adiante duas técnicas de divisão do  $CO_2$  acionadas por recurso solar: os ciclos à base de ferrita<sup>1</sup> e os ciclos à base de céria<sup>2</sup>.

#### 3.4.1 Ferritas

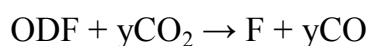
Diver et al. (2009) acreditam que as ferritas de metal misturado do tipo  $A_xFe_{3-x}O_4$ , com  $0 \leq x \leq 1$ , ('A' escolhido como um ou mais dos componentes: Mn, Co, Ni, Zn, Mg, Cu e possivelmente outros) poderiam prover a divisão do  $CO_2$  de acordo à forma global idealizada:



<sup>1</sup> Segundo o dicionário de termos técnicos "McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms, 2003" a ferrita é qualquer material ferromagnético que possui resistividade elétrica elevada cujo espinélio é do tipo  $XFe_2O_4$ , em que X representa qualquer íon metálico bivalente.

<sup>2</sup> Segundo o dicionário de termos técnicos "McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms, 2003", conhecido como céria, o dióxido de cério ( $CeO_2$ ) é um pó branco, solúvel em ácido sulfúrico, insolúvel em água.

Essa reação é considerada ideal porque a redução térmica não necessita ser processada até sua conclusão para que ela seja factível. Ferritas com déficit de oxigênio (ODF, *oxygen deficient ferrite*) ou outra fase seria suficiente. Com essas considerações em mente, um método mais usual seria:



Onde F = Ferrita ( $\text{A}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ,  $0 \leq x \leq 1$ )

Tamura e Tahata (1990) foram os primeiros a relatar o uso de ferrita parcialmente reduzida (reduzida quimicamente reagindo com  $\text{H}_2$ ) especificamente para reduzir dióxido de carbono. Neste caso, o  $\text{CO}_2$  reagia com magnetita “excedente em cátion” ( $\text{Fe}_{3+\delta}\text{O}_4$ ,  $\delta = 0,127$ ; nota-se que a magnetita poderia ser tratada como magnetita com déficit de oxigênio,  $\text{Fe}_3\text{O}_{3,84}$ ) a  $290^\circ\text{C}$  para produzir um depósito de carbono zero valente. Na seqüência, oxigênio era transferido à magnetita conduzindo-a ao estado de completa oxidação. Foi mostrado mais tarde que o elemento Rh (ródio) poderia catalisar a ativação da magnetita (AKANUMA et al., 1993).

Segundo Shin et al. (2004), um grupo na Coréia investigou o uso de ferritas de cobre reduzidas para a decomposição de  $\text{CO}_2$ . De acordo aos mesmos autores, há dois pontos interessantes neste trabalho. Primeiro, o  $\text{CO}_2$  é reduzido ao CO, porém não ao C. Segundo, demonstrou-se que o material ferrita de cobre pode ser reduzido com metano ao invés de  $\text{H}_2$ ; embora seja necessária uma temperatura elevada (acima de  $700^\circ\text{C}$ ), a redução com metano produz um gás de síntese muito útil como produto ( $\text{CO} + 2\text{H}_2$ ), juntamente com a ferrita reduzida. Dessa forma, um duplo sistema cíclico poderia converter gás natural em gás de síntese e  $\text{CO}_2$  em CO.

Segundo Akanuma et al. (1993), a reatividade das ferritas reduzidas por  $\text{H}_2$  apresenta aumento proporcional à quantidade de Ni e Co substituídos no espinélio<sup>3</sup>. Como foi observado para a magnetita, impregnando-se com metais catalíticos (Rh, Pt, Ce) as ferritas de níquel, as taxas de decomposição de  $\text{CO}_2$  e de redução com  $\text{H}_2$  são melhoradas; Ce não melhora a etapa de redução (TAMAURA et al., 1996).

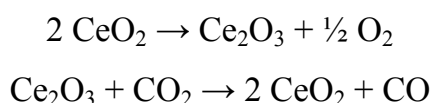
---

<sup>3</sup> O dicionário “McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms, 2003” define espinélio como um grupo de minerais de fórmula geral  $\text{AB}_2\text{O}_4$  em que A pode ser Magnésio, ferro, zinco ou manganês, ou uma combinação de ambos, B pode ser alumínio, ferro ou cromo.

Possíveis problemas que poderiam limitar o uso de ferritas e prejudicar o processo de redução de CO<sub>2</sub> são a possível formação de depósitos de carbono ou a formação de carbonetos e também a sinterização<sup>4</sup> de partículas. Já foi demonstrado que a adição de certos dopantes (zircônia, por exemplo) tende a limitar a processo de sinterização e evitar a desativação do processo após diversos ciclos.

### 3.4.2 Céria e óxido de cério

Assim como no caso das ferritas, Diver et al. (2009) acreditam que um par de reações termoquímicas (redução e oxidação) poderia prover a divisão do CO<sub>2</sub>. Sabe-se que um ciclo termoquímico baseado no par CeO<sub>2</sub> / Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> já foi relatado e demonstrado no contexto de divisão da água (ABANADES e MAMANT, 2006). Pelo que se tem conhecimento, um ciclo análogo ainda não foi descrito ou contemplado para a divisão do CO<sub>2</sub>:



Entretanto, a aplicação de céria a esse processo aparenta ter potenciais vantagens sobre a utilização das ferritas. Isto inclui um maior ponto de fusão para os óxidos, potencial menor temperatura de redução para os óxidos, e talvez o mais importante, não favorece a deposição de carbono. Além dessas vantagens, a reação química aparenta ser bastante favorável. Cada uma das etapas das reações é sustentada pela literatura. A capacidade da céria de armazenar e liberar oxigênio em resposta a seu meio é bastante conhecida.

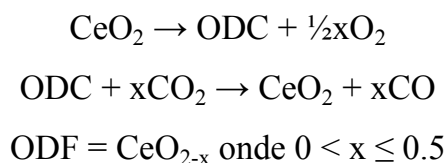
Já se sabe que a etapa de redução térmica para criar-se uma fase reduzida ativa foi demonstrada recentemente no contexto do ciclo de divisão da água (ABANADES et FLAMANT, 2006). Com relação à segunda reação do ciclo, Sharma et al. (2000) apresentaram evidência direta para a oxidação (por CO<sub>2</sub>) de céria reduzida e produção concomitante de CO, com um catalisador de paládio presente na superfície da céria. Em um relatório semelhante, Bernal et al. (2001) descreveram que o CO<sub>2</sub> poderia ser

---

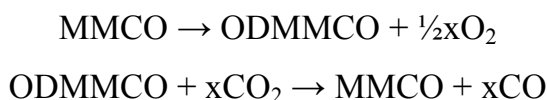
<sup>4</sup> Segundo o dicionário “McGraw-Hill Concise Encyclopedia of Engineering, 2002”, sinterização é a consolidação e crescimento da área de contato entre duas ou mais partículas inicialmente distintas a temperaturas menores que o ponto de fusão, porém acima da metade da temperatura do ponto de fusão, em Kelvin.

usado para reoxidar céria agregada de Pt (platina) a 200°C; neste caso, o CO resultante é quimissorvido<sup>5</sup> pela Pt.

De acordo a Trovarelli (2002), presume-se que redução térmica não necessita proceder à finalização, ou seja, uma fase de céria com déficit de oxigênio (ODC, *oxygen deficient ceria*) deveria ser suficiente. Assim, um par de reações mais simples seria:



Segundo Aneggi et al. (2006), a redução da céria é favorecida por elevadas superfícies de contato (partículas menores). Infelizmente, a céria está sujeita à sinterização, o que dificulta sua redução em grande quantidade. Dessa forma, uma abordagem para a utilização de céria para a divisão de CO<sub>2</sub> poderia ser através da formação de um material composto com um sólido não reativo (ou parcialmente reativo) para manter a elevada superfície de contato e a reatividade (TROVARELLI et al., 2000). Propriedades importantes incluindo-se facilidade de redução, redutibilidade em grande quantidade, e resistência à sinterização podem todas ser manipuladas e melhoradas através da adição de dopantes (a adição de dopantes tende a estabilizar o material contra a sinterização, porém podem aumentar o comportamento óxido-redutor subsequente) ou através da formação de soluções sólidas. Por esses motivos, óxidos de cério de metais misturados (MMCO, *mixed metal cerium oxide*) são considerados interessantes na divisão termoquímica do CO<sub>2</sub>, de acordo ao esquema de reação generalizado mostrado na seqüência:



Onde ODMMCO (*oxygen deficient mixed metal cerium oxide*) = Óxido de cério de metais misturados com déficit de oxigênio.

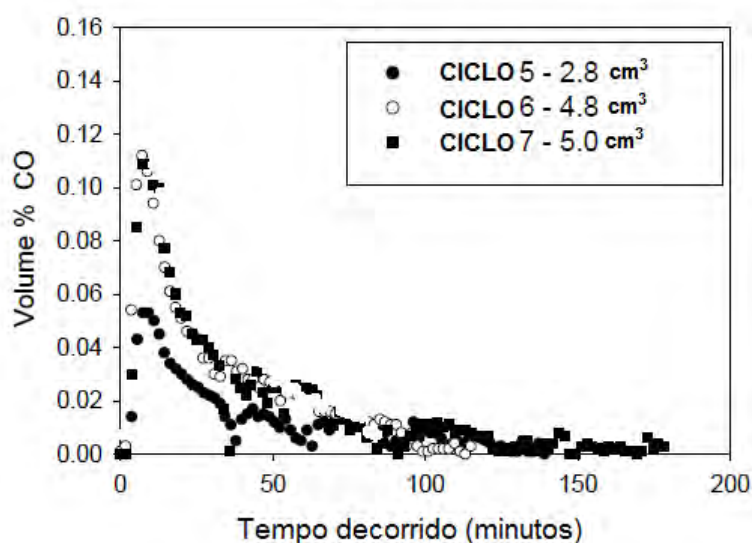
---

<sup>5</sup> Segundo o dicionário de termos técnicos “McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms, 2003”, a quimissorção é um processo de absorção química no qual há formação de ligações fracas entre moléculas gasosas ou líquidas com uma superfície sólida.

### 3.4.3 Realização

Com o intuito de comprovar a existência de possíveis meios de redução do CO<sub>2</sub> a Fig. 3.4 ilustra essa reação em um monólito de 1.6g *robocasted*<sup>6</sup> composto de ferrita de cobalto misturada com zircônia estabilizada com ítria (YSZ, *ytria-stabilized zirconia*). O material foi termicamente reduzido a 1400°C por uma corrente de gás inerte durante diversas horas. Após a redução a temperatura foi diminuída até 1100°C e então CO<sub>2</sub>, 5% em uma corrente de He a 55 centímetros cúbicos por minuto (scm, *standard cubic centimeters per minute*) alimentou o monólito para produzir CO; esta seqüência foi repetida por sete ciclos. A divisão do CO<sub>2</sub> através da ferrita é caracterizada por uma conversão rápida inicial seguida de um declínio lento.

Já a Fig. 3.5 ilustra o processo de divisão do dióxido de carbono através da composição de céria/zircônia. O experimento foi semelhante ao descrito anteriormente para a ferrita (Fig. 3.4); entretanto, um único ciclo de divisão de dióxido de carbono foi realizado através dessa composição. Outras duas composições foram testadas, Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> e Ce<sub>0.75</sub>Zr<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>. Em geral, observou-se que um alto teor de céria fornecia cargas elevadas de oxigênio e por isso mais promissoras, mas a vasta sinterização dessas amostras resultou em uma perda total de porosidade e reatividade subsequente.

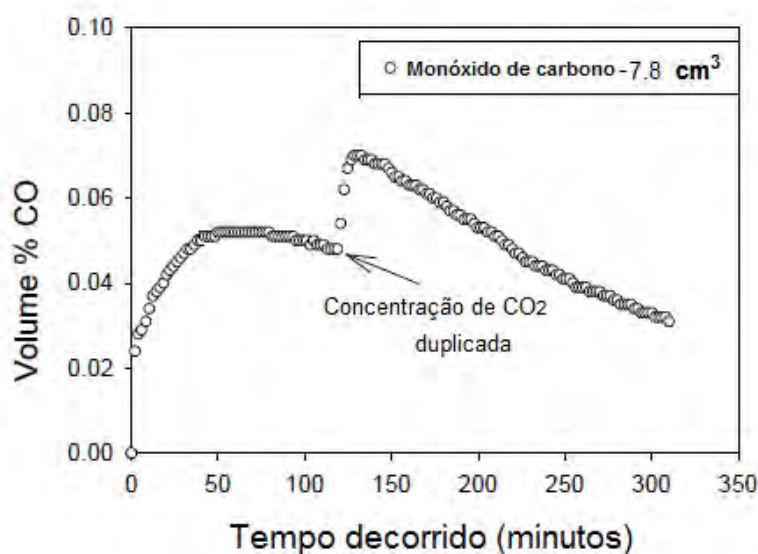


Fonte: Diver et. al (2009)

Figura 3.4 - Reações de divisão do CO<sub>2</sub> no monólito '*robocasted*' de composição 1:3 em massa de Co<sub>0.67</sub>Fe<sub>2.33</sub>O<sub>4</sub>:YSZ. As cargas de gás são normalizadas por grama de ferrita (não o monólito).

<sup>6</sup> Tecnologia desenvolvida pela empresa Robocasting Enterprises LLC, <http://www.robocasting.net>.





Fonte: Diver et. al (2009)

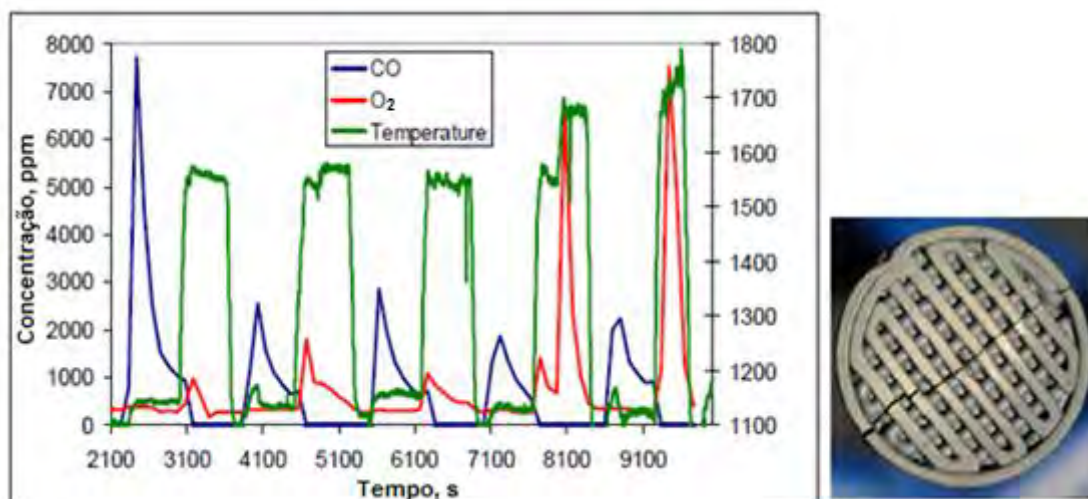
Figure 3.5 - Reação de divisão do  $\text{CO}_2$  no disco poroso de composição nominal  $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$ .

Uma comparação entre as Fig. 3.4 e Fig. 3.5 proporciona alguma compreensão acerca do processo de divisão do  $\text{CO}_2$ . As informações dispostas em ambas as figuras são condizentes com o cenário no qual as taxas de reação iniciais são limitadas pela superfície seguidas por um regime no qual as taxas de reação decaem rapidamente na medida em que a superfície é oxidada. A semelhança existente entre os perfis sugere que as reações tornam-se limitadas pelo transporte em volume. Pode-se notar também que a partir do momento em que a concentração de  $\text{CO}_2$  é duplicada, ocorre um aumento na produção de CO.

#### 3.4.4 Verificação do recurso solar

Para verificar que a redução do  $\text{CO}_2$  pode ser efetuada por energia solar, a divisão do dióxido de carbono foi realizada sob múltiplas amostras de monólitos de estruturas cilíndricas de  $\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{2.33}\text{O}_4$  misturadas com YSZ com acionamento solar, nos EUA. Durante operações típicas, as amostras foram reduzidas termicamente a  $1500^\circ\text{C}$  por dez minutos em uma atmosfera inerte de gás Hélio escoando a 120 sccm através da estrutura. Após a redução, as temperaturas foram reduzidas de  $1500^\circ\text{C}$  a  $1100^\circ\text{C}$  no intervalo de um a dois minutos. O fluxo de hélio foi interrompido e  $\text{CO}_2$

não diluído foi introduzido a uma taxa de 120 sccm. Este fluxo continuou por dez minutos, então He foi reintroduzido e o ciclo repetido. As quantidades de O<sub>2</sub> e CO foram tomadas no efluente do reator em intervalos de oitenta segundos. Resultados para um teste conduzido por uma amostra de 3g (0,5 g de ferrita) apresentam características peculiares e são mostrados na Fig. 3.6 junto com a foto do monólito típico antes do teste.

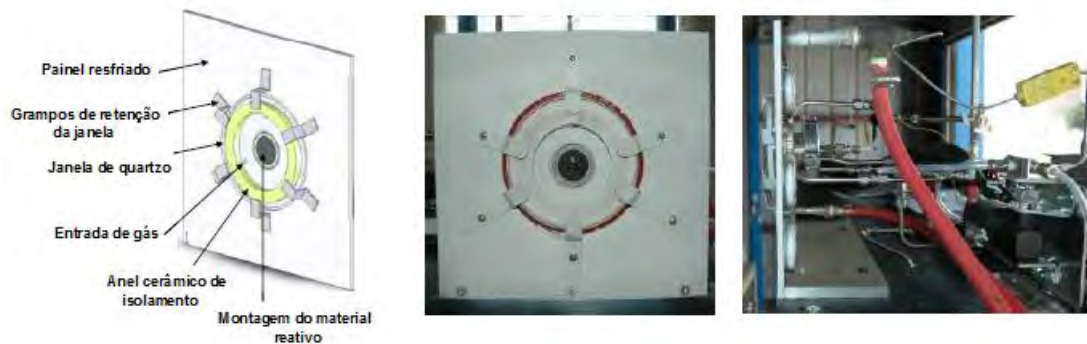


Fonte: Diver et. al (2009)

Figure 3.6 - Demonstração de produção cíclica de O<sub>2</sub> e CO a partir de CO<sub>2</sub> com acionamento solar em um monólito de Co<sub>0,67</sub>Fe<sub>2,33</sub>O<sub>4</sub>/YSZ. Também é mostrada uma amostra típica de 16 mm de diâmetro de um monólito de ferrita de cobalto e YSZ antes do teste.

Várias observações podem ser feitas através da análise da Fig. 3.6. Primeira, o pico de CO para o primeiro ciclo é consideravelmente maior que os picos sucessivos, provavelmente resultado do fato de que a amostra foi reduzida uniformemente e em alto teor antes do teste. Segunda, O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> são ambos produzidos durante cada ciclo sucessivo; embora comprimidas, as formas das curvas do produto são semelhantes às daquelas da Fig. 3.4, e são consistentes com uma reação de superfície inicialmente rápida seguida de processos volumétricos mais lentos. Estes fatos verificam que o sistema está de fato agindo como um ciclo térmico. Finalmente, nota-se que a temperatura da etapa de redução térmica tem um impacto significativo na porção de O<sub>2</sub> produzido. Isto está evidente no quarto e no quinto ciclos de redução (1700°C e 1800°C, respectivamente), nos quais se teve a intenção de forçar a amostra à falha. Embora não esteja evidente na Fig. 3.6, as temperaturas extremas dos quarto e quinto ciclos em última análise resultaram na falha da amostra.

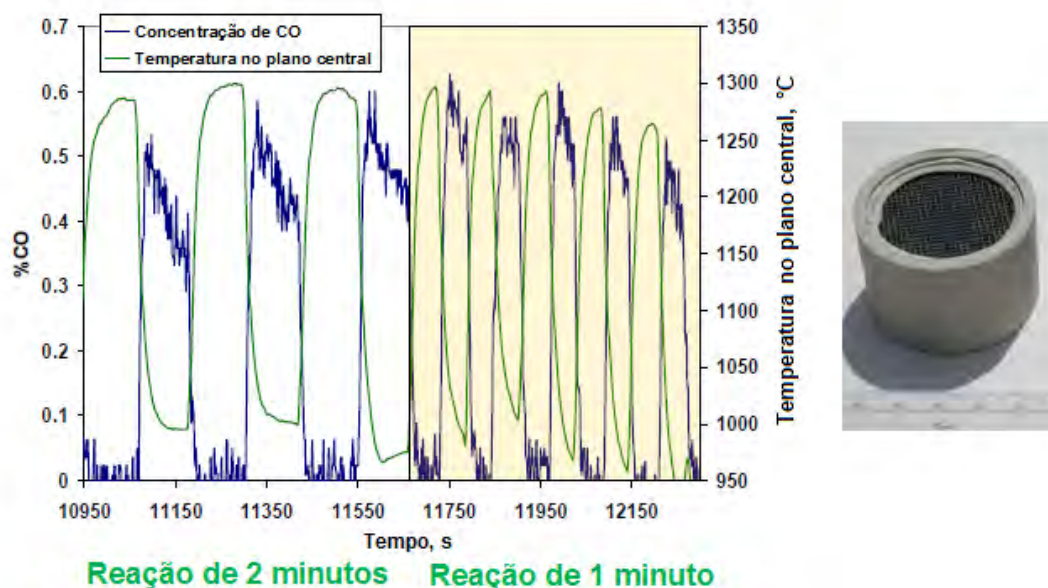
Segundo Diver et al. (2008), os reatores termoquímicos específicos para a divisão do dióxido de carbono requerem tempos de ciclo curtos (da ordem de minutos). Com isto em mente, foi projetado e construído na Sandia um reator solar de teste em que as amostras foram aquecidas diretamente com energia solar concentrada para permitir aquecimento muito rápido e também resfriamento. O reator é exposto na Fig. 3.7.



Fonte: Diver et. al (2009)

Figura 3.7 - Vistas frontal, lateral do reator avançado para avaliação das amostras monolíticas.

As informações coletadas para um monólito de ferrita de Cobalto de 30g com esse sistema são mostradas na Fig. 3.8. A vazão de gás hélio (durante a redução térmica) e a vazão de  $\text{CO}_2$  (durante a oxidação) foram mantidas constantes a 1 litro por minuto (slpm, *standard liters per minute*). A figura mostra informações sobre a produção de CO (em concentração) para várias reações variando em duração com um mínimo de um minuto e um máximo de dois minutos. A temperatura no plano central da amostra é plotada em um eixo secundário e foi medida com um termopar inserido em sua parte traseira (lado escuro). A temperatura da superfície iluminada foi pelo menos  $100^\circ\text{C}$  maior do que a temperatura obtida pelo termopar. A figura ainda mostra que o material ferrita de cobalto é capaz de decompor repetidamente o  $\text{CO}_2$  com um tempo de reação de um minuto ou mais.



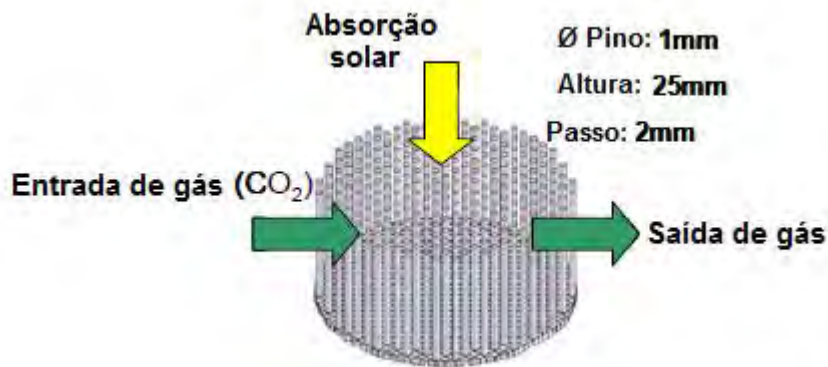
Fonte: Diver et. al (2009)

Figura 3.8 - Produção de monóxido de carbono e temperatura do ciclo para teste solar de um monólito de 30 g de ferrita de cobalto ‘robocasted’ com composição  $\text{Co}_{0,67}\text{Fe}_{2,33}\text{O}_4$ :YSZ, 1:4 em massa. A foto mostra um monólito típico montado para teste.

Uma das exigências para atingir-se uma utilização otimizada do recurso solar e do monólito reativo é maximizar o contato entre o fluxo solar e o material reativo. O acesso por linha de visada<sup>7</sup> é vantajoso porque o calor transferido diretamente por radiação térmica é muito mais rápido do que a condução e a convecção. Foram utilizadas primeiramente amostras ‘robocasted’ feitas de várias camadas de bastões extrudados<sup>8</sup> com diâmetro nominal de 1 mm, espaçados de 1 mm e com 8 mm de espessura. Verificou-se, porém que com esta geometria, o grau de luz direta penetrante estava limitado aos primeiros 2 mm da amostra, resultando-se em subutilização de parte do material. Após testes, verificou-se que amostras *robocasted* de 1,2 mm de espessura (Fig. 3.9) cortadas a partir das amostras de 8 mm de espessura apresentaram, após testes, um aumento considerável de desempenho em uma base de produção específica de CO.

<sup>7</sup> Segundo o dicionário de termos técnicos “McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms, 2003”, a linha de visada constitui um caminho ou uma linha entre dois pontos desobstruídos.

<sup>8</sup> Segundo o dicionário de termos técnicos “McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms, 2003”, a extrusão é o processo no qual um material sólido macio (quente ou frio), é forçado através do orifício de uma matriz para produzir uma peça contínua no formato do produto desejado.

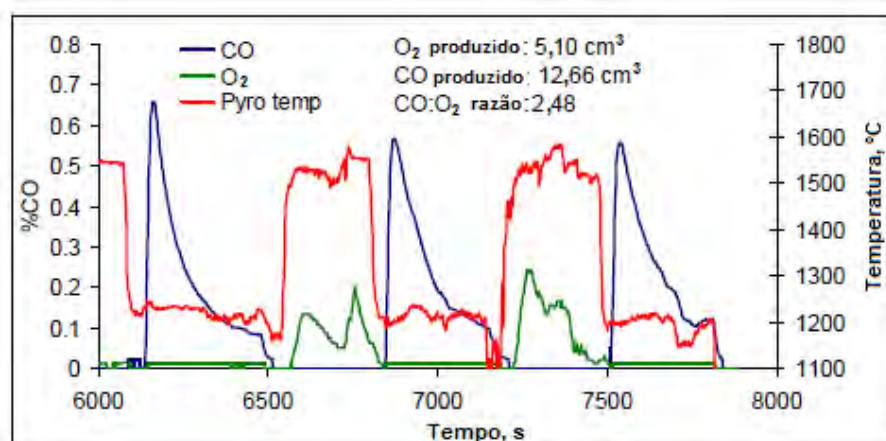


Fonte: Diver et. al (2009)

Figura 3.9 - Monólito reativo proposto com estrutura de pinos.

Os resultados obtidos para a amostra de 1,2mm são mostrados na Fig. 3.10. A temperatura da superfície frontal durante a redução térmica foi 1600°C e 1200°C para a oxidação do CO<sub>2</sub>. A razão entre CO e O<sub>2</sub> produzida através do experimento foi de 2,48.

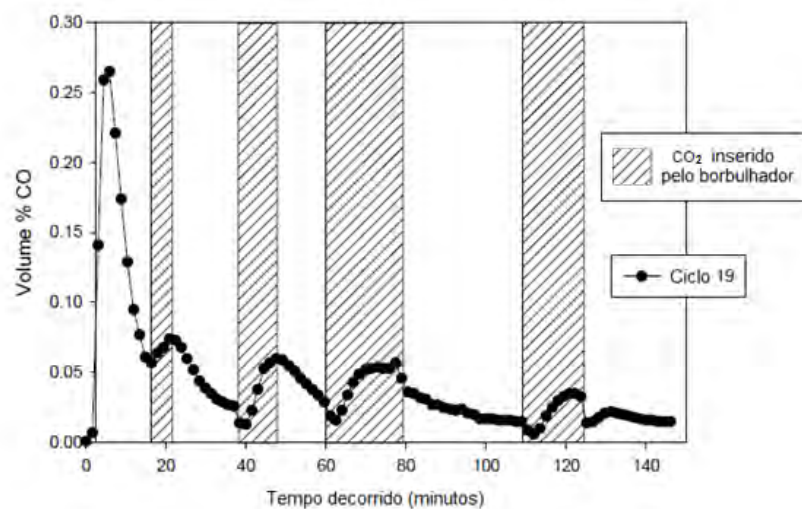
O impacto do carregamento de ferrita na utilização dos materiais foi discutido sistematicamente fazendo-se uma série de monólitos de Co<sub>0,67</sub>Fe<sub>2,33</sub>O<sub>4</sub>/YSZ ‘robocasted’ com proporção em massa de ferrita para zircônia variados. Após testes, nenhum padrão foi extraído da utilização da ferrita.



Fonte: Diver et. al (2009)

Figura 3.10 - Temperatura e produção de CO e O<sub>2</sub> (período de teste instantâneo e integrado) em monólito delgado (~1,2 mm) de ferrita de cobalto (Co<sub>0,67</sub>Fe<sub>2,33</sub>O<sub>4</sub>/YSZ, 1:2 em massa, 3,9 g no total).

E por fim, testes misturados para os quais houve alimentação de  $\text{CO}_2$  com  $\text{H}_2\text{O}$  sugerem a existência de um efeito sinérgico de origem desconhecida: os produtos são maiores neste sistema, conforme ilustrado na Fig. 3.11. Neste caso um ciclo padrão de divisão de  $\text{CO}_2$  foi realizado, porém, a partir do momento em que a evolução de CO se reduziu, a alimentação de  $\text{CO}_2$  para o reator foi desviada por um borbulhador de água. Como se pode ver nas porções hachuradas da figura, a produção de CO aumentou na medida em que tanto o  $\text{CO}_2$  quanto a  $\text{H}_2\text{O}$  estavam presentes.



Fonte: Diver et. al (2009)

Figura 3.11 - Efeito de alimentação concomitante de água com  $\text{CO}_2$  durante um ciclo simples em um monólito 'robocasted' com 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{YSZ}$ .

Infelizmente, a oxidação com  $\text{CO}_2$  de materiais reduzidos permanece um processo lento e dessa forma os produtos de CO tendem a serem menores do que os esperados baseados nos produtos de  $\text{O}_2$ . Uma vez que a reoxidação é incompleta, as cargas de  $\text{O}_2$  tendem a diminuir nos ciclos sucessivos. Entretanto, os níveis iniciais podem ser restaurados através da oxidação das amostras com  $\text{O}_2$ . Daí, a primeira questão não é a desativação, mas sim a cinética química lenta. A cinética química é tal que os produtos de CO são virtualmente zero a  $1100^\circ\text{C}$ , mas aumentam para valores maiores do que os esperados a  $1400^\circ\text{C}$ . A  $1400^\circ\text{C}$  a taxa de termólise<sup>9</sup> de  $\text{CO}_2$  é suficientemente elevada tal que a céria reduzida age evidentemente como um absorvente do  $\text{O}_2$  produzido por termólise. Assim, a mistura de produto saindo do

<sup>9</sup> Segundo o dicionário de termos técnicos "McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms, 2003", termólise é a dissipação e dispersão de calor de um corpo por processos de radiação ou evaporação.

reator nestes casos contém uma mistura de CO<sub>2</sub>, CO e em última análise a quantidade de O<sub>2</sub> que é produzida além da capacidade do material reduzido. Esforços para juntar metais catalíticos a esses materiais têm apresentado apenas sucesso superficial até o momento.

### 3.5 Proposta substituição “A” por “CO<sub>2</sub>”

A partir de toda teoria até aqui exposta, propõe-se a modificação da tecnologia CAES pela tecnologia C[CO<sub>2</sub>]ES (substituição de ar por CO<sub>2</sub>). São levantadas duas hipóteses que integram armazenamento de CO<sub>2</sub> e combustão reversa com as tecnologias de emissão zero (ZET, *zero emission technologies*).

A primeira hipótese, mostrada na Fig. 3.12, é uma adaptação da tecnologia referente à rota tecnológica da Família 1 (processos em que o CO<sub>2</sub> é capturado do gás de síntese) com armazenamento de CO<sub>2</sub> e combustão reversa. Esta configuração é composta basicamente por:

- Reservatório de CO<sub>2</sub> (aquífero salino, mina de carvão ou jazida de petróleo esgotada);
- Reator de combustão reversa ( $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO } \frac{1}{2} + \text{O}_2$ ) acionado por energia solar;
- Reator de shift de CO ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ );
- Unidade de separação de CO<sub>2</sub>;
- Ciclo térmico para geração de potência;
- Unidade de compressão, separação e liquefação de CO<sub>2</sub>.

O CO<sub>2</sub> liberado do reservatório é enviado ao reator de combustão reversa para obter-se CO e O<sub>2</sub>. CO é enviado a um reator de shift juntamente com vapor para gerar-se um gás de síntese composto por CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Na etapa seguinte, o CO<sub>2</sub> é separado e enviado a uma unidade de compressão, liquefação e desidratação para retornar ao reservatório. Obtém-se um combustível rico em H<sub>2</sub> que é direcionado ao ciclo térmico para ser queimado, gerando-se potência e gases de exaustão desprovidos de CO<sub>2</sub>. O O<sub>2</sub> proveniente da combustão reversa pode ser enviado diretamente ao ciclo térmico. Deve-se considerar o impacto da adição de O<sub>2</sub> juntamente com CO e H<sub>2</sub>O<sub>(v)</sub> no reator de shift para que a produção de H<sub>2</sub> não seja prejudicada.

A geração de potência fica condicionada à existência de H<sub>2</sub> no ciclo térmico que depende diretamente da capacidade do reator de combustão reversa. A capacidade de produção de CO no reator estudado neste texto (tecnologia Sandia) depende de energia solar bem como da alimentação de CO<sub>2</sub>. Dessa forma, os tempos dos ciclos de combustão reversa e de geração de potência ficam sujeitos a maiores estudos.

A concentração de CO<sub>2</sub>, por ser elevada, permite que sua separação seja feita por técnicas menos seletivas demandando menor quantidade de energia no processo de absorção de solventes. Sabe-se, porém que a absorção de CO<sub>2</sub> não é total (100%) (JAEGER, 2007a); poder-se-ia, portanto prevenir a diminuição de CO<sub>2</sub> no reservatório com a utilização do ciclo térmico da Família 1. E, uma vez contemplada pela tecnologia C[CO<sub>2</sub>]ES, a Família 1 poderia ser utilizada inicialmente para gerar-se energia e estocar CO<sub>2</sub> em reservatórios que se encontram vazios; na medida em que o reservatório estiver preenchido, o ciclo envolvendo combustão reversa poderia ser colocado em prática. Ademais, foi-se explicitado em seções anteriores que as minas de carvão não exploradas são saturadas em metano e, como o CO<sub>2</sub> tem maior afinidade com o carvão do que com o metano, a injeção de dióxido de carbono permitiria que ele fosse adsorvido pelo carvão deslocando-se o metano. Isso permitiria obter-se a recuperação de metano (*CBM, coal bed methane*) e utilizá-lo em um ciclo térmico como aquele mostrado na Fig. 3.12. Utilizando-se o mesmo raciocínio, as jazidas de petróleo e gás na iminência de esgotar poderiam ser preenchidas enquanto o processo de recuperação de petróleo (*EOR, enhanced oil recovery*) ocorre.

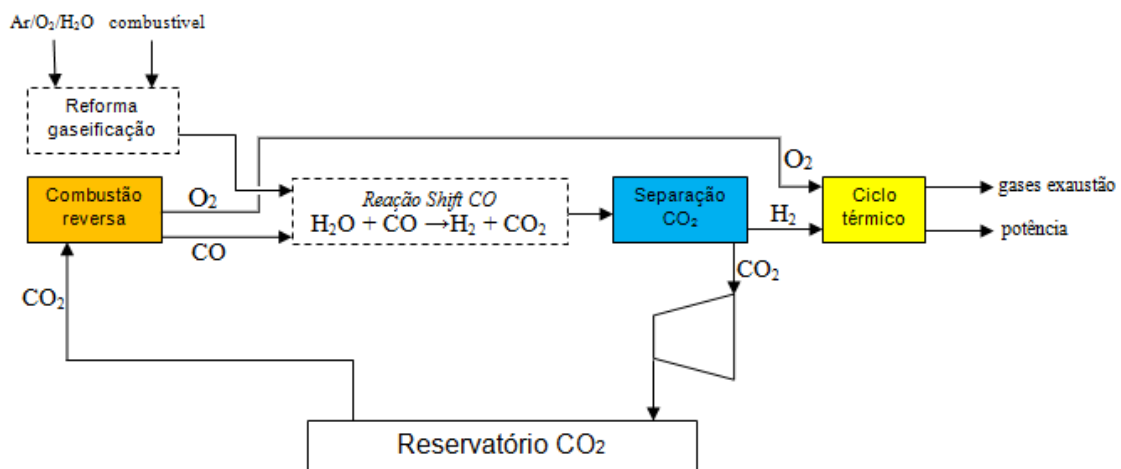


Figura 3.12 – Proposta de ciclo C[CO<sub>2</sub>]ES com integração de tecnologia da Família 1 (separação de CO<sub>2</sub> anterior ao ciclo térmico).



A segunda hipótese, mostrada na Fig. 3.13, é uma adaptação da tecnologia referente à rota tecnológica da Família 2 (processos em que o CO<sub>2</sub> é capturado dos gases de exaustão) com armazenamento de CO<sub>2</sub> e combustão reversa. Esta configuração é composta basicamente por:

- Reservatório de CO<sub>2</sub> (mina de carvão, jazida de petróleo e gás esgotada e aquífero salino);
- Reator de combustão reversa ( $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO } \frac{1}{2} + \text{O}_2$ );
- Unidade de separação de ar (ASU, *Air separation unit*);
- Reator de shift de CO ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(v)} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ );
- Ciclo térmico para geração de potência;
- Condensador;
- Unidade de liquefação, compressão e desidratação do CO<sub>2</sub>.

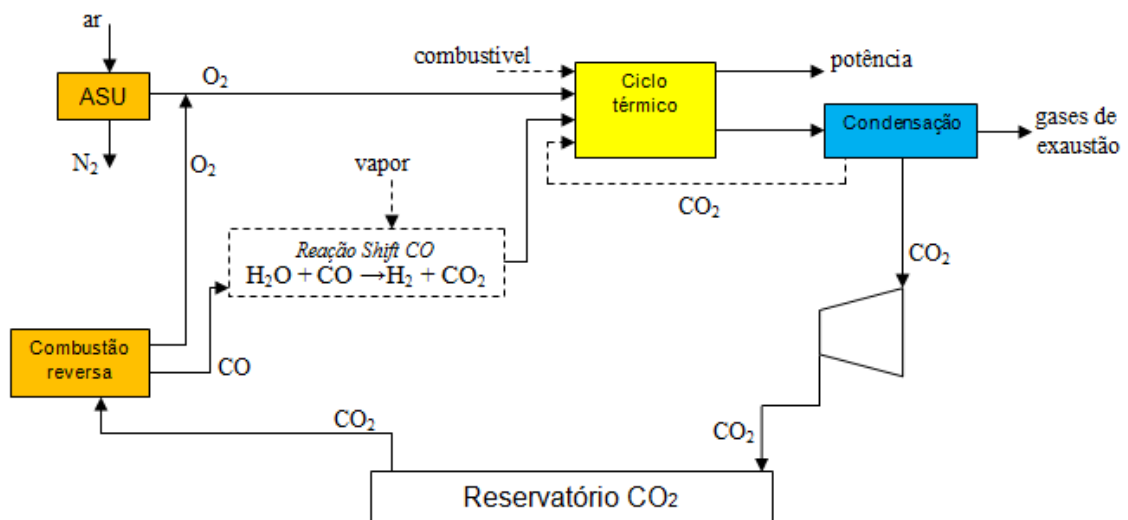


Figura 3.13 – Proposta de ciclo C[CO<sub>2</sub>]ES com integração de tecnologia da Família 2 (separação de CO<sub>2</sub> após o ciclo térmico).

Esta configuração conta com uma unidade de separação de ar na qual se separa oxigênio do ar e o envia diretamente ao ciclo térmico. O CO<sub>2</sub> contido no reservatório – que pode ser um aquífero salino, jazida de petróleo e gás esgotada ou mina de carvão – é liberado e encaminhado ao reator de combustão reversa que produz CO e O<sub>2</sub>. O CO é enviado ao reator de shift para produzir um gás de síntese composto predominantemente por H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> ao passo que o O<sub>2</sub> pode ser enviado diretamente ao ciclo térmico juntamente com o O<sub>2</sub> extraído do ar no ASU; a produção de O<sub>2</sub> através

da combustão reversa poderia reduzir as dimensões do ASU. O gás de síntese é queimado no ciclo térmico em atmosfera de  $O_2$  juntamente com  $CO_2$  e/ou vapor reciclado, provendo-se assim um fluxo de  $CO_2$  e  $H_2O_{(v)}$ , que pode ser removido por condensação na etapa posterior. O  $CO_2$  removido passa por uma unidade de liquefação, compressão e desidratação e é alocado novamente ao reservatório.

Assim como no caso apresentado na Fig.3.12, a integração da Família 2 poderia ser utilizada para gerar-se potência em reservatórios que se encontram vazios. As mesmas considerações acerca da recuperação de metano nas minas de carvão e da recuperação de petróleo nas jazidas não esgotadas são válidas para o caso apresentado na Fig.3.13, assim como os tempos dos ciclos de combustão reversa e geração de potência.

## 4 CONCLUSÃO

A concepção de novos métodos de geração de potência que contemplam emissões reduzidas de CO<sub>2</sub> já faz parte da realidade de universidades, centros de pesquisa bem como de empresas. A ideia principal difundida acerca desses processos trata da separação do dióxido de carbono dos gases de exaustão ou do gás de síntese - que antecede o processo de combustão - para posterior armazenagem. Os ciclos térmicos que trabalham com essa ideia são considerados tecnologias novas ou melhorias de ciclos já concebidos; estes recebem o nome de ciclos avançados.

A modificação do ciclo térmico CAES pelo ciclo térmico C[CO<sub>2</sub>]ES ainda necessita superar algumas adversidades para que o ciclo proposto possa ser colocado em prática de forma a atender às necessidades da sociedade quanto à geração de energia bem como às questões ambientais.

Um primeiro estudo deve levar em conta a diferença no poder calorífico inferior (PCI) entre os combustíveis fósseis empregados nos ciclos térmicos já consolidados pela prática e aqueles que se encontram na rota dos ciclos avançados. Dessa forma, o ciclo térmico deve prever diferentes níveis de vazão de gases nas suas respectivas aplicações. Outra questão relevante é a localização dos reservatórios de CO<sub>2</sub>; estudos acerca dos mesmos devem prever possíveis vazamentos, abalos sísmicos, custos de instalação assim como os custos de manutenção do processo. Já existem estudos acerca do estoque de CO<sub>2</sub> em aquíferos salinos, podendo-se citar o projeto associado à plataforma marinha Sleipner, na Suécia, que possui o intuito de monitorar o estoque de CO<sub>2</sub> nessas formações.

Apesar dos processos de combustão reversa do CO<sub>2</sub> já estarem sendo colocados em pauta por centros de pesquisa e de sua possibilidade de ocorrência já ter sido demonstrada, a energia solar é intermitente e, além disso, depende de área (os custos de área próxima à rede elétrica são elevados e podem tornar o processo inviável economicamente). Pode-se pensar que alguma forma de energia poderia ser utilizada para favorecer algum(s) método(s) de captação de energia solar. Torna-se necessário também um estudo para a determinação dos tempos de ciclo de combustão reversa e de geração de potência. Poder-se-ia prever tanques de acúmulo de combustível para que o

processo permaneça em operação nos momentos de indisponibilidade de produção do mesmo. É também relevante mencionar que os reatores de combustão reversa devem apresentar capacidade de geração de CO em quantidade suficiente para fornecer uma quantidade de combustível que atenda às necessidades de produção de potência. Apesar da técnica de produção de CO a partir de combustão reversa do CO<sub>2</sub> com ativação solar já ter sido comprovada, essa tecnologia ainda carece de estudos acerca da concepção de um projeto, custos de instalação, operação e eficiência. É relevante mencionar que para uma tecnologia considerada radical, os custos são elevados e difíceis de serem precisados. Deve-se explicitar ainda que, assim como na tecnologia CAES, a tecnologia C[CO<sub>2</sub>]ES necessita encontrar-se próxima à rede elétrica para direcionar a energia produzida.

Por outro lado, a tecnologia C[CO<sub>2</sub>]ES faria com que o CO<sub>2</sub> operasse em ciclo, mitigando-se assim a necessidade (ao menos em parte) de produção excedente de CO<sub>2</sub> e conseqüentemente, a necessidade de acomodação do CO<sub>2</sub> (inutilizado) em reservatórios subterrâneos. Além disso, o ciclo contemplaria a produção de energia limpa com consumo de combustível fóssil atenuado. Para os casos em que uma jazida de petróleo fosse definida como prioritária na tecnologia em questão, o armazenamento de CO<sub>2</sub> poderia favorecer a recuperação de petróleo em jazidas não esgotas e, para uma possível utilização de minas de carvão, a injeção de CO<sub>2</sub> no reservatório poderia prover a recuperação de metano. Quanto ao processo de separação de CO<sub>2</sub> que antecede o ciclo térmico, este se beneficiaria pela alta concentração de CO<sub>2</sub>, demandando-se a utilização de técnicas de separação menos seletivas. O processo de separação do CO<sub>2</sub> não representa problemas para os ciclos avançados visto que é sustentado pela literatura. Para o caso em que o combustível for queimado em presença de O<sub>2</sub>, a produção daquele no reator de combustão reversa reduziria as dimensões da unidade de separação de ar (ASU), implicando-se em maior eficiência global. Não se pode deixar de mencionar o fato de que a utilização da tecnologia C[CO<sub>2</sub>]ES aproveitaria todo o cabedal adquirido acerca dos conjuntos térmicos já conhecidos.

## REFERÊNCIAS

ABANADES, F., FLAMANT, G. Thermochemical hydrogen production from a two-step solar-driven water-splitting cycle based on cerium oxides. **Solar Energy**, v. 80, 2006. 1611 p.

AKANUMA, K. et al. Carbon dioxide decomposition into carbon with the rhodium-bearing magnetite activated by H<sub>2</sub>-reduction. **Journal of Materials Science**, v. 28, 1993. 860 p.

ALLEN, K. CAES: The Underground Portion. **IEEE Transactions on Power Apparatus Systems**, v. Pas-104, N°4, 1985. p. 809-812.

AMELIO, M., MORRONE, P., GALLUCCI, F., BASILE, A. Integrated gasification gas combined cycle plant with membrane reactors: technological and economical analysis. **Energy Conversion and Management**, v. 48, 2007. p. 2680-2693.

ANDERSON, J. et al. Underground Geological Storage. In: METZ, B. et al. (Eds.). **IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change: Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage**. 1st. ed. New York, 2005. Cap.5, p.195-276.

ANEGGI, E. et al. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408, 2006. 109 p.

BADEN, P. Z., STYS, Z. S. Air Storage Power Plants with Special Consideration of USA Conditions. **Brown Boveri Review**, v. 67, p. 723-733. dec. 1980.

BALESTIERI, J. A. P. **Análise de oportunidades de cogeração e uso racional de energia a partir de tecnologias avançadas e de novas fontes energéticas**. 2008. 164 f. Relatório de Pesquisa (Processo FAPESP 2005/03985-1) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

BAPTISTE, J., CIAIS, P., ORR, J. C., DURCROUX, R. Séquestration du CO<sub>2</sub>: Faisabilité et Coût. **CEA Report CEA-R-5989**, DSM, CEA Saclay, v. 70, 2001.

BERNAL, S. et al. Effect of mild re-oxidation treatments with CO<sub>2</sub> on the chemisorption capability of a Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst reduced at 500 °C. **Journal of Catalysis**. V. 200, 2001, 411 p.

BOLLAND, O., MATHIEU, P. Comparison of two CO<sub>2</sub> removal options in combined cycle power plants. **Energy Conversion and Management**, v. 39, p. 1653-1663, 1998.

CHIESA, P., LOZZA, G. CO<sub>2</sub> emission abatement in IGCC power plants by semi-closed cycles: Part A – with oxygen-blown combustion. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v.121, p. 635-641, 1999a.

CHIESA, P., LOZZA, G. CO<sub>2</sub> emission abatement in IGCC power plants by semi-closed cycles: Part B – with air-blown combustion and CO<sub>2</sub> physical absorption. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v.121, p. 635-641, 1999b.

CLARKE, L., WEYANT, J., EDMONDS, J. On the sources of technological change: What do the models assume? **Energy Economics**, v. 30, p. 409-424, 2008.

CLARKE, T.J.W. et al. **Large Scale Energy Storage**. Imperial College London, 2003.

CONNOLLY, D. **A review of energy storage technologies: For the integration of fluctuating renewable energy**. University of Limerick, 2009.

COSTA, E.C. **Refrigeração**. São Paulo, Edgard Blücher, 1982.

DAMEN, K., TROOST, M., FAAIJ, A., TURKENBURG, W. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO<sub>2</sub> capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies. **Progress in Energy and Combustion Science**, V. 32, p. 215-246, 2006.

DE GUILLEBON, B.; HA-DUONG, M. Captage et Stockage du CO<sub>2</sub>: Quels enjeux en France?. **Environnement & Technique**, Lyon, France, n.268, p.36-39, juil.-août. 2007.

DESIDERI, U., CORBELLI, R. CO<sub>2</sub> capture in small size cogeneration plants: technical and economical considerations. **Energy Conversion and Management**, v. 39, p. 857-867, 1998.

Dooley, J.J., R.T. Dahowski, C.L. Davidson, S. Bachu, N. Gupta and J. Gale, 2005: A CO<sub>2</sub> storage supply curve for North America and its implications for the deployment of carbon dioxide capture and storage systems. **Proceedings of the 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies (GHGT-7)**, Vancouver, Canada, September 5–9, 2004. p.593-602.

EIDE, L.I. et al. Novel capture processes. **Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP**, v.60, n.3, p. 497-508, 2005.

FERON, P.H.M. **CO<sub>2</sub> capture and storage: moving towards zero emissions**. Technical University of Delft, 29/06/2006, 64 p. Disponível em: <http://administration.ewi.tudelft.nl/live/binaries/57768d12-945e-4bd8-b543-256a71bd0269/doc/CCS%2029%202006.pdf>. Acesso em: 01/07/2007.

GABRIELLI, R., SINGH, R. Thermodynamic performance analysis of new gas turbine combined cycles with no emissions of carbon dioxide. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 125, p. 940-946, 2003.

GADDE, S., WHITHE, J., HERBANECK, R., SHAH, J. **CO<sub>2</sub> Capture: impacts on IGCC plant performance in a high elevation application using western sub-bituminous coal**. Gasification Technologies Conference, San Francisco, Oct. 15 – 17, 2007. Disponível em: [http://www.gasification.org/Docs/2007\\_Papers/27GADD.pdf](http://www.gasification.org/Docs/2007_Papers/27GADD.pdf). Acesso em: 01/02/2008.

GAMBINI, M., VELLINI, M. CO<sub>2</sub> emission abatement from fossil fuel power plants by exhaust gas treatment. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 125, p.365-373, 2003.

GÖTTLICHER, G., PRUSCHEK, R. Comparison of CO<sub>2</sub> removal systems for fossil-fueled power plant processes. **Energy Conversion and Management**, v.38 (suppl.), p. S173-S1178, 1997.

GTW. Outlook for coal-base IGCC power generation. **Gas Turbine World**, v. 37, n.1, p. 20-28, 2007a.

GTW. GE reference plant targeting COE parity with SCPC plants. **Gas Turbine World**, v. 37, n.1, p. 37-41, 2007b.

GTW. Siemens reference plant rated 630 MW net 38% HHV efficiency. **Gas Turbine World**, v. 37, n.1, p. 46-50, 2007c.

HENDERSON, R., CLARK, K.B. Architectural innovation: the reconfiguration of existing product technologies and failure of established firms. **Administrative Science Quarterly**, v. 35, p. 9-30, 1990. APUD: AWERBUCHS, S. et al., 1996, op. cit.

HERZOG, H.; GOLOMB, D. **Carbon capture and storage from fossil fuel use: A white paper**. Laboratory for Energy and Environment (Article Number: NRGY: 00422). Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, 2004.

IEA GHG, 2003a: Review of International Conventions having Implications for the Storage of Carbon Dioxide in the Ocean and Beneath the Seabed, **Report PH4/16, IEA GHG**, Cheltenham, UK, 1641 p.

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

JAEGER, H. What it takes to equip IGCC as the lowest cost coal-power alternative. **Gas Turbine World**, v. 37, n.2, p. 11-21, 2007a.

JAEGER, H. The 40% solution for natural gas equivalence to make IGCC viable. **Gas Turbine World**, v. 37, n.5, p. 13-15, 2007c.

JANSEN, D., MOZAFFARIAN, M. Advanced fuel cell energy conversion systems. **Energy Conversion and Management**, v. 38, n. 10-13, p. 957-967, 1997.

KAARSTAD, O., 2002: Geological storage including costs and risks, in saline aquifers. **Proceedings of workshop on Carbon Dioxide Capture and Storage**, Regina Canada, 2002.



JERICHA, H., GÖTTLICH, E., SANZ, W., HEITMER, F. **Design optimisation of the Graz cycle prototype plant**. Proceedings, ASME Turbo Expo 2003. P. 1-9. 2003. Disponível em: [http://www.graz-cycle.tugraz.at/pdfs/grazcycle\\_asme\\_2003.pdf](http://www.graz-cycle.tugraz.at/pdfs/grazcycle_asme_2003.pdf). Acesso em: 10/03/2008.

JIN, H., ISHIDA, M. A novel gas turbine cycle with hydrogen-fueled chemical-looping combustion. **Internacional Journal of hydrogen Energy**, v. 25, p. 1209-1215, 2000.

KANNICHE, M., BOUALLOU, C. CO<sub>2</sub> Capture study in advanced integrated gasification combined cycle. **Applied Thermal Engineering**, v. 27, p. 2693-2702, 2007.

LE THIEZ, P.; ROJEY, A. **Captage, transport et stockage géologique du CO<sub>2</sub>**. Institut Français du Pétrole, Paris, France, 2007.

LEITE, A. B., BERTOLI, S. L., BARROS, A. A. C. Absorção química de dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol. 10, no.1, p.49-57, 2005.

LIOR, N. **Advanced energy conversion to power**. Energy Conversion and Management, v.38, p. 941-955, 1997.

LUNGHI, P., UBERTINI, S., DESIDERI, U. Highly efficient electricity generation through a hybrid molten carbonate fuel cell-closed loop gas turbine plant. **Energy Conversion and Management**, v. 42, p. 1657-1672, 2001.

MATHIEU, P., NIHART, R. Zero-emission MATIANT cycle. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 121, p. 116-120, 1999.

LYNGFELT, A., LECKNER, B. **Technologies for CO<sub>2</sub> separation**. Minisymposium on Carbon Dioxide Capture and Storage, Götteborg, October 22, 1999, p. 25-35. Disponível em: <http://www.entek.chalmers.se/~anly/symp/symplyng.pdf>. Acesso em: 29/08/2007.

MEINSHAUSEN, M. et al. Greenhouse-gas emission targets for limiting global warming to 2°C. **Nature**, London, v. 458, p. 1158-1163, Apr. 30.

METZ B., DAVIDSON O., SWART, R., PAN, J. **Climate change 2001: Mitigation**. Cambridge: Cambridge University Press; 2001, p. 171-277.

OTTER, N. (Coord.) **A vision for clean fossil power generation (recommendations for a UK Carbon Abatement Programme for Fossil Fuel Power Generation 2004)**. Leicester, UK, May, 2004. Disponível em: [http://www.apgtf-uk.com/index.php?option=com\\_docman&task=cat\\_view&viewgid=&&Itemid=7](http://www.apgtf-uk.com/index.php?option=com_docman&task=cat_view&viewgid=&&Itemid=7). Acesso em: 01/07/2007.

SANDIA. Direct approaches for recycling carbon dioxide into synthetic fuel. Sandia National Laboratories. Livermore, CA, 2009.

SANTALÓ, J. M. G. La generación eléctrica a partir de combustibles fósiles, **Boletín IIE**, Cuernavaca, Morelos, México, oct-dic. 1999. Disponível em: <<http://www.iie.org.mx/boletin042009/divulga.pdf>>. Acesso em: 17 nov.2011.

SCHAIKNER, R. B., NAKHAMKIN, M. Compressed Air Energy Storage (CAES): Overview, Performance, and Cost Data for 25 MW to 220 MW Plants. **IEEE Transaction on Power Apparatus and System**, v.. PAS-104, N° 4, p. 791-795. 1985.

SEARS, J.R. **Thermal and Compressed-air Storage (TACAS): The next Generation of Energy Storage Technology**, Informal Report. 2005. 11 p.

SHAO, Y., GOLOMB, D., BROWN, G. Natural gas fired combined cycle power plant with CO<sub>2</sub> capture. **Energy Conversion and Management**, v. 36, p. 1115-1128, 1995.

SHARMA, S. et al. Evidence for oxidation of ceria by CO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**. v. 190, 2000. 1999 p.

SJUNNESON, L. **Utilities and their investments in fuel cells**. **Journal of Power Sources**, v. 71, p. 41-44, 1998.

SMITH, A.R., KLOSEK, J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. **Fuel Processing Technology**, v. 70, p. 115-134, 2001.

SOUSA, F. **Análise Tecnoeconômica de Sistema de Armazenamento de Ar Comprimido para Geração de Energia Elétrica em Horário de Demanda de Pico**. 2001. 106 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Escola Federal de Engenharia de Itajubá, Itajubá, 2001.

STEINBERG, M. **CO<sub>2</sub> mitigation and fuel production**. US Department of Energy, BNL 65454 Informal Report. 1997. 19 p. Disponível em [http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE\\_reports/65454/bnl\\_65454.pdf](http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/65454/bnl_65454.pdf). Acesso em: 30/09/2007.

SZKLO, A.S. **Fundamentos do refino do petróleo**. Rio de Janeiro, Ed. Interciência, 2005.

TAMAURA, Y., TAHATA, M. Complete reduction of carbon dioxide to carbon using cationexcess magnetite. **Nature** v. 346, 1990. 255 p.

TANAKA, K., WEN, C., YAMADA, K. Design and evaluation of combined cycle system with solid oxide fuel cell and gas turbine. **Fuel**, v. 79, p. 1493-1507, 2007.

TSUJI, M. et al. Catalytic acceleration for CO<sub>2</sub> decomposition into carbon by Rh, Pt or Ce impregnation onto Ni(II)-bearing ferrite. **Applied Catalysis A**, v. 142, 1996. 31 p.

TROVARELLI, A. Structural properties and nonstoichiometric behavior of CeO<sub>2</sub>. In: **Catalysis by Ceria and Related Materials**. Imperial College Press, London. 2002.

TROVARELLI, A. et al. Relationships between structural / Morphological Modifications and Oxygen Storage-Redox Behavior of Silica-Doped Ceria. **Journal of Catalysis**, v. 194, 2000. 461 p.

VADASZ, P. Compressed air energy storage: Optimal performance and techno-economical indices. **International Journal of Thermodynamics**, Westville, v.12, n.2, p. 69-80, jun. 1999.

WIMER, J.G., KEAIRNS, D., PARSONS, E.L., RUETHER, J.A. Integration of gas turbines adapted for syngas fuel with cryogenic and membrane-bases air separation units: issues to consider for system studies. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 128, p. 271-280, 2006.

YANTOVSKI, E.I. **Energy and exergy currents: an introduction to exergoeconomics**. New York, New Science Publ. 1994.