

# Estudo da viabilidade técnica do processo *chemical looping combustion* como alternativa de redução das emissões de carbono

Daniel Santos Delfino Gomes<sup>ac</sup> e Silas Derenzo<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup> Mestrado Tecnológico, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

<sup>b</sup> Laboratório de Processos Químicos e Tecnologia de Partículas, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. São Paulo-SP, Brasil.

<sup>c</sup> Pöyry Tecnologia Ltda. São Paulo – SP, Brasil

\* E-mail: [derenzo@ipt.br](mailto:derenzo@ipt.br)

## Resumo

O controle das emissões de gás carbônico são uma das metas mundiais para a redução do efeito estufa, onde o gás carbônico (CO<sub>2</sub>) desempenha um papel importante. Assim, novas alternativas tecnológicas para este fim estão sendo propostas. Uma delas é a combustão controlada com captura de CO<sub>2</sub>, conhecida como *Chemical Looping Combustion* ou CLC. Neste processo um metal é oxidado pelo ar em um reator de leito fluidizado e o nitrogênio separado mecanicamente na saída do reator. O metal oxida então o gás comburente em outro reator, num processo de redução do metal que retorna ao primeiro reator, de forma que as emissões gasosas deste último consistem apenas de CO<sub>2</sub> e água, permitindo a captura das emissões. Este trabalho simula uma termoelétrica baseada na tecnologia *chemical looping combustion* com capacidade de gerar 100 MWt. O processo foi simulado e validado com dados publicados na literatura; os resultados entre a simulação e dados coletados de uma planta piloto diferiram em no máximo 0,09%. Com base nisso, foi possível avaliar geração de vapor, consumo de água de resfriamento, combustível, geração de eletricidade, e compressão de CO<sub>2</sub>. Também foi possível observar a dupla função dos carreadores de oxigênio, transporte de oxigênio e transporte de calor, além de traçar perfil de temperatura de operação dos reatores versus taxa de recirculação dos carreadores. É possível confirmar que o processo *chemical looping combustion* é tecnicamente viável e que a simulação de processo pode ser uma ferramenta que pode agilizar o desenvolvimento desta tecnologia.

Palavras-chave:

simulação de processo, *chemical looping combustion*, captura de CO<sub>2</sub>

# 1. Introdução

Estima-se que a produção de energia seja responsável por um terço de todo  $\text{CO}_2$  liberado através da queima de combustíveis fósseis (LYNGFELT; LECKNER; MATTISSON, 2001). Com base nessas informações, existe muito interesse no desenvolvimento de processos livres de  $\text{CO}_2$  para geração de energia. Entende-se que não é viável atualmente a substituição completa da queima de combustíveis fósseis por processos alternativos, portanto a produção de energia por combustão e captura de  $\text{CO}_2$  será componente importantíssimo na geração de energia para o futuro próximo.

Existem três vias tecnológicas que permitem a geração de energia, a partir de combustíveis fósseis, com redução nas emissões de  $\text{CO}_2$ . Elas são pós-combustão, pré-combustão e a oxi-combustão (WANG et al., 2011).

No processo de pós-combustão, o  $\text{CO}_2$  é removido dos gases de exaustão após a queima do combustível. Esta tecnologia já é madura e pode ser incorporada em termoeletricas existentes (WANG et al., 2011). Entretanto o  $\text{CO}_2$  está diluído no  $\text{N}_2$  presente no ar utilizado para queima, assim existem perdas energéticas na separação e compressão do  $\text{CO}_2$ .

Já na pré-combustão, o combustível é transformado em gás de síntese ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ). O  $\text{CO}_2$  é separado do gás de síntese antes de queima do  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ . O  $\text{CO}_2$  separado já está concentrado e pressurizado, mas este processo requer novas instalações e mudanças em equipamentos existentes em termoeletricas (FIGUEROA et al., 2008).

Na oxi-combustão, o combustível é queimado em uma atmosfera com no mínimo de 95 % de oxigênio puro (FIGUEROA et al., 2008). Essa rota tecnológica permite a obtenção de uma corrente de alta concentração de  $\text{CO}_2$  e também pode ser incorporada a termoeletricas existentes, em contrapartida, é necessária uma planta criogênica de grande capacidade e alto custo para geração do  $\text{O}_2$  (FIGUEROA et al., 2008).

Em face do desafio que cada uma das três rotas tecnológicas oferece, o processo conhecido como *chemical looping combustion* traz uma nova visão para o processo de captura de  $\text{CO}_2$ .

Uma vez que o processo CLC ainda não está maduro o suficiente para ser comercializado industrialmente (MARX et al., 2011), a simulação de processos pode ajudar a identificar oportunidade de melhoria e controle do processo.

## 1.1. *Chemical Looping Combustion* (CLC)

*Chemical looping combustion* (CLC) ou combustão química cíclica foi proposta originalmente para obterem-se melhorias na eficiência térmica em turbinas para geração de eletricidade, mais tarde, observaram-se as vantagens inerentes ao processo com relação à separação de dióxido de carbono

(ISHIDA; ZHENG; AKEHATA, 1987). Os princípios do processo são conhecidos há mais de meio século, inclusive com uma patente para a produção de CO<sub>2</sub> puro, registrada no *United States Patent Office* no ano de 1954 por Warren K. Lewis e Edwin R. Gilliland (LEWIS; GILLILAND, 1954). Uma combustão no processo CLC é mostrada na Figura 1. Tem-se dois reatores de leito fluidizado interconectados, um reator com ar ou reator de oxidação e um reator com combustível ou reator de redução, por onde circula um metal e seu óxido. O processo consiste na oxidação do metal, no reator de oxidação, que é enviado para o reator de redução, onde cede o oxigênio para a queima do combustível. O CLC pode ser visto como um processo de oxi-combustão.

Com isso, o nitrogênio do ar é expelido no reator de oxidação, não entrando em contato com o combustível. O gás que deixa o reator de redução consiste apenas de gases resultantes de uma combustão, ou seja, gás carbônico e vapor d'água. A água é condensada e uma corrente pura de dióxido de carbono é obtida com poucas perdas energéticas (LYNGFELT; LECKNER; MATTISSON, 2001).

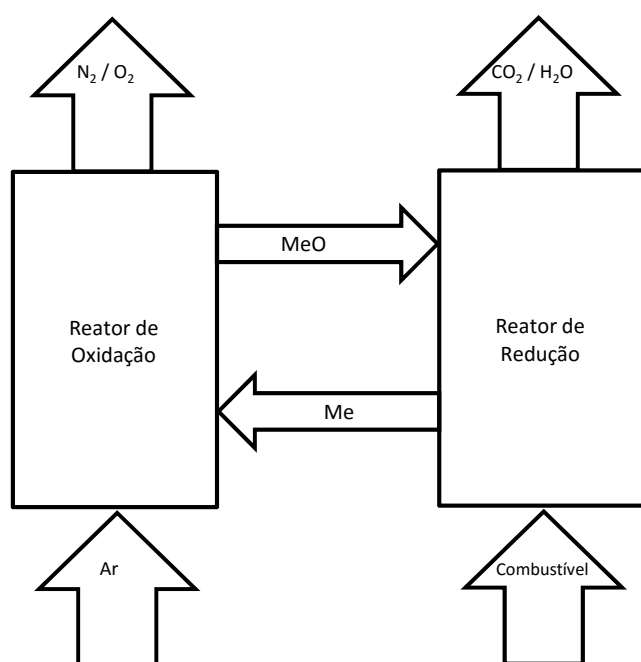
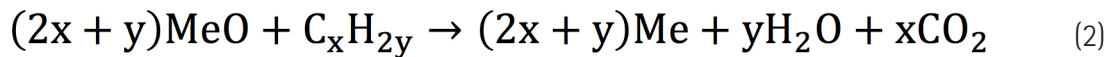


Figura 1. Esquema do processo CLC.

A reação que ocorre no reator com ar é:



A reação que ocorre no reator com combustível é:



Dependendo do óxido metálico utilizado, a reação de redução pode ser endotérmica ou exotérmica, enquanto a reação de oxidação do metal é sempre exotérmica. O calor total liberado pelo sistema é o mesmo que em uma combustão comum; o ganho energético desse processo reside no fato de que a corrente com  $\text{CO}_2$  já se encontra concentrada, necessitando apenas da condensação da água em forma de vapor. Utilizando-se o processo de CLC como alternativa para queima de combustíveis, também se reduz a formação de  $\text{NO}_x$ , porque o ambiente em que se processa a reação de combustão está livre de ar atmosférico. A formação de  $\text{NO}_x$  aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura de reação ( $\pm 1200^\circ\text{C}$ ). O processo CLC não ultrapassa este limite. (ISHIDA; JIN, 1996).

Propõe-se a utilização de reatores de leito fluidizado circulantes ou *Circulating Fluidized Bed* (CFB), pois esse tipo de equipamento apresenta excelentes propriedades de transporte e é amplamente utilizado pela indústria em reações catalíticas e não catalíticas (FAN, 2010).

A maioria dos projetos de reatores apresentados operou muito bem com combustíveis gasosos. Especificamente, o uso de gás natural como combustível demonstrou resultados encorajadores como conversão de 99 % do combustível alimentado (ABAD et al., 2007; MATTISSON et al., 2011). Para a utilização de combustíveis sólidos, projetos alternativos e carreadores de oxigênio com diferentes características são necessários. Por exemplo, a presença de cinzas em combustíveis sólidos reduz significativamente a vida útil dos carreadores de oxigênio (LYNGFELT, 2011).

## 1.2. Carreadores de oxigênio

Os carreadores de oxigênio têm um papel fundamental no desempenho do processo de combustão química cíclica. Por exemplo, a quantidade de material em cada leito e a razão de recirculação de sólidos entre os reatores são primariamente dependentes das características do carreador escolhido. As partículas que formam os carreadores de oxigênio são compostas, de um modo geral, por um óxido metálico, um material de suporte inerte para aumentar a porosidade e área de troca, e agentes dopantes (ABAD et al., 2007).

Além de transportar o oxigênio do reator de oxidação para o reator de redução, os carreadores também serão responsáveis por transportar o calor entre os dois reatores.

O material selecionado como carreador de oxigênio deve, primeiramente, ter alta capacidade de carregar oxigênio (ADANEZ et al., 2004; HOSSAIN; DELASA, 2008; MATTISSON; LYNGFELT, 2001). Quanto melhor essa capacidade, menor será a necessidade de inventário nos reatores e menor será a taxa de recirculação. Esta característica é determinada primariamente pelo grau de oxidação do metal e o material de suporte utilizado na preparação da partícula. Metais com diferentes estados de oxidação também podem afetar o desempenho do processo.

Um bom carreador de oxigênio deve, também, atender aos seguintes requisitos (HOSSAIN; DELASA, 2008):

- Serem estáveis após repetidos ciclos de redução/oxidação quando expostos a altas temperaturas;
- Serem fluidizáveis;
- Serem resistentes a aglomeração;
- Serem resistentes mecanicamente quando expostos a fricção envolvida em altas taxas de recirculação;
- Serem economicamente viáveis;
- Não agredirem o meio ambiente.

## 2. Procedimento metodológico

Modelos de simulação e simuladores de processo são ferramentas essenciais e amplamente utilizadas durante o desenvolvimento de novas tecnologias. Simuladores permitem variações de vazões, pressão, temperatura e composições que podem ser rapidamente avaliadas, sem a necessidade de instalações industriais ou plantas pilotos para testes. Assim, o processo CLC foi modelado através do *software* ASPEN Plus, obtendo-se os balanços de massa e energia.

Para a simulação do processo CLC, foi selecionado o modelo termodinâmico de fases multicomponentes *Soave-Redlich-Kwong* (SRK). Para validar o modelo termodinâmico adotado, os dados e condições utilizadas para a simulação com óxido de níquel foram os mesmos citados no trabalho utilizado como referência (LINDERHOLM et al., 2008), assim como um modelo simplificado do reator de redução. A Figura 2 mostra este modelo e a Tabela 1 os valores obtidos.

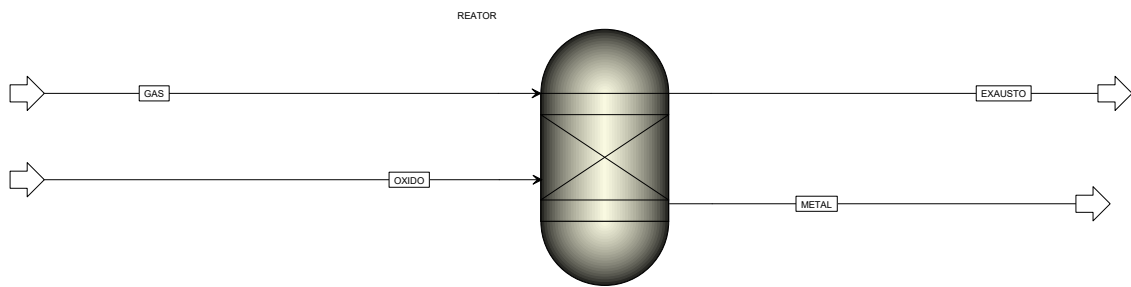


Figura 2 – Modelo proposto para simulação do processo.

Tabela 1 – Valores de obtidos da simulação e valores de referência.

Fração Molar Base Seca	Simulação 850 °C	Referência 850 °C
CH <sub>4</sub>	0,00 %	<0,1 % até 1,0 %
N <sub>2</sub>	0,23 %	-
H <sub>2</sub>	1,16 %	1,15 %
CO	0,70 %	0,64 %
CO <sub>2</sub>	97,91 %	98,0 % até 99,5%
Total	100,00 %	

Em seguida, uma simulação mais complexa com diversos equipamentos simulando uma termelétrica foi desenvolvida para obtenção dos balanços globais. A Figura 3 mostra este modelo.

O sistema proposto é composto por dois reatores, sendo um reator de redução (RR) e outro de oxidação (RO), um ciclone (B1) para separação de finos, um soprador de ar, um aquecedor de ar atmosférico (B8), um condensador de vapor d'água, dois trocadores de calor para geração de vapor d'água, dois trocadores de calor para recuperação de calor, um trocador para resfriamento da corrente de gases da combustão, um vaso separador gás/líquido (B9), um compressor de dióxido de carbono com três estágios de compressão (B14/B15/B16), um turbo gerador (B5), um condensador de vapor (B6). Como carreador de oxigênio, foi selecionado o óxido de níquel. O óxido será alimentado no reator de redução para a queima do combustível, neste caso, metano puro.

O reator de redução (RR) recebe a corrente de sólidos do ciclone (B1) e a corrente de combustível. Uma vez que a reação de combustão de metano com óxido de níquel é endotérmica, o equilíbrio térmico é obtido através do carreador de oxigênio. No reator de redução, o carreador de oxigênio tem dupla função, fornecer oxigênio para queima do combustível e calor para a reação. Os gases de combustão são encaminhados para um gerador de vapor (B2) aumentando a geração de vapor de alta pressão. Essa corrente de gás também é utilizada para pré-aquecer ar atmosférico (B8) e o condensado do sistema de geração de vapor, através do trocador de calor (B13), antes de serem resfriados. A água gerada na reação de combustão é condensada e separada da corrente gasosa. Após a condensação e separação da água, a corrente gasosa composta principalmente por dióxido de car-

bono é enviada para o compressor. O produto, CO<sub>2</sub> pressurizado, estará pronto para destinação final.

No reator de oxidação (RO) o carreador de oxigênio será oxidado e transportado pneumaticamente até o ciclone. Como o processo de oxidação é exotérmico, gera-se uma corrente de gás rica em nitrogênio, com temperatura elevada. A quantidade de energia liberada requer um sistema secundário de resfriamento. Para isso, é utilizado o conceito *wet wall* na retirada de calor, aumentando a geração de vapor. No ciclone, o óxido é separado da corrente de gás quente e devolvido para o reator de redução (RR). A corrente de gás quente é encaminhada para o trocador de calor (B3), gerando vapor. O gerador de vapor (B3) utiliza o gás quente para gerar vapor d'água de alta pressão para acionamento de um turbo gerador (B5) para geração de energia elétrica.

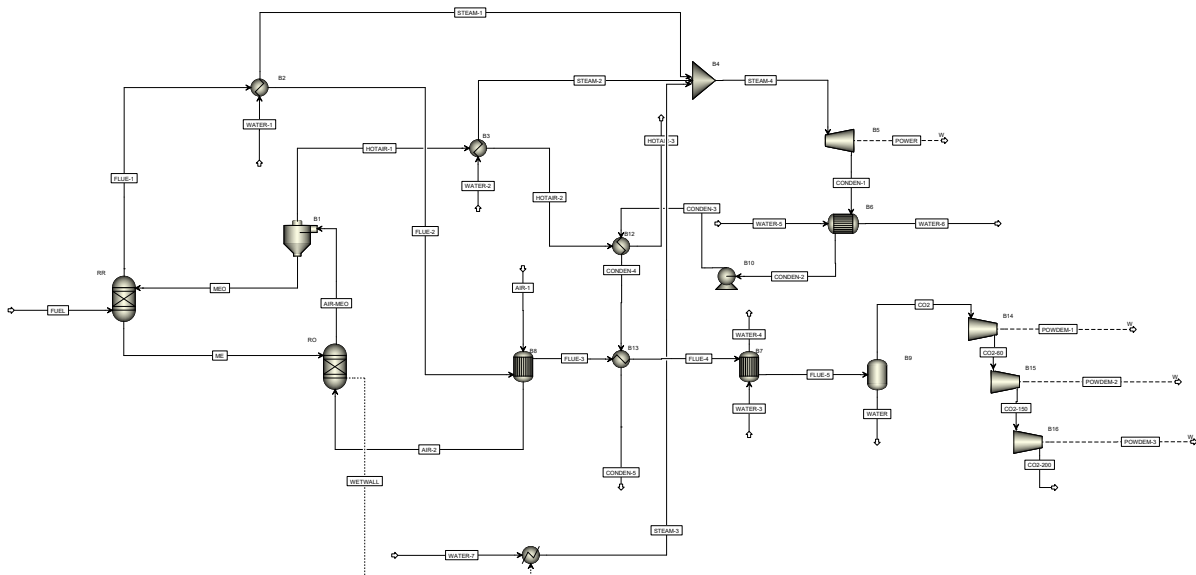


Figura 3 – Modelo proposto para simulação do processo.

As condições de contorno para a simulação da termoeletrica com captura e compressão de CO<sub>2</sub> foram as seguintes:

- Combustível CH<sub>4</sub> puro;
- Vapor superaquecido com 490 °C de temperatura e 92 bar g de sobrepressão;
- Vazão de combustível equivalente a 100 MWt;
- Poder de combustão inferior (PCI) do combustível de 50 MJ/kg;
- O sistema de reatores operando a pressão atmosférica;
- Carreador de oxigênio é óxido de níquel (NiO);
- A densidade do carreador é 3.250 kg/m<sup>3</sup>

### 3. Discussões e resultados

O modelo termodinâmico proposto foi capaz de representar os resultados da literatura. A Figura 4 mostra a comparação entre os dados simulados e os dados de uma planta piloto. Os resultados na Figura 4 apresentam as concentrações em base seca, ou seja, a fração de água foi retirada e as concentrações ajustadas para nova base (LINDERHOLM et al., 2008).

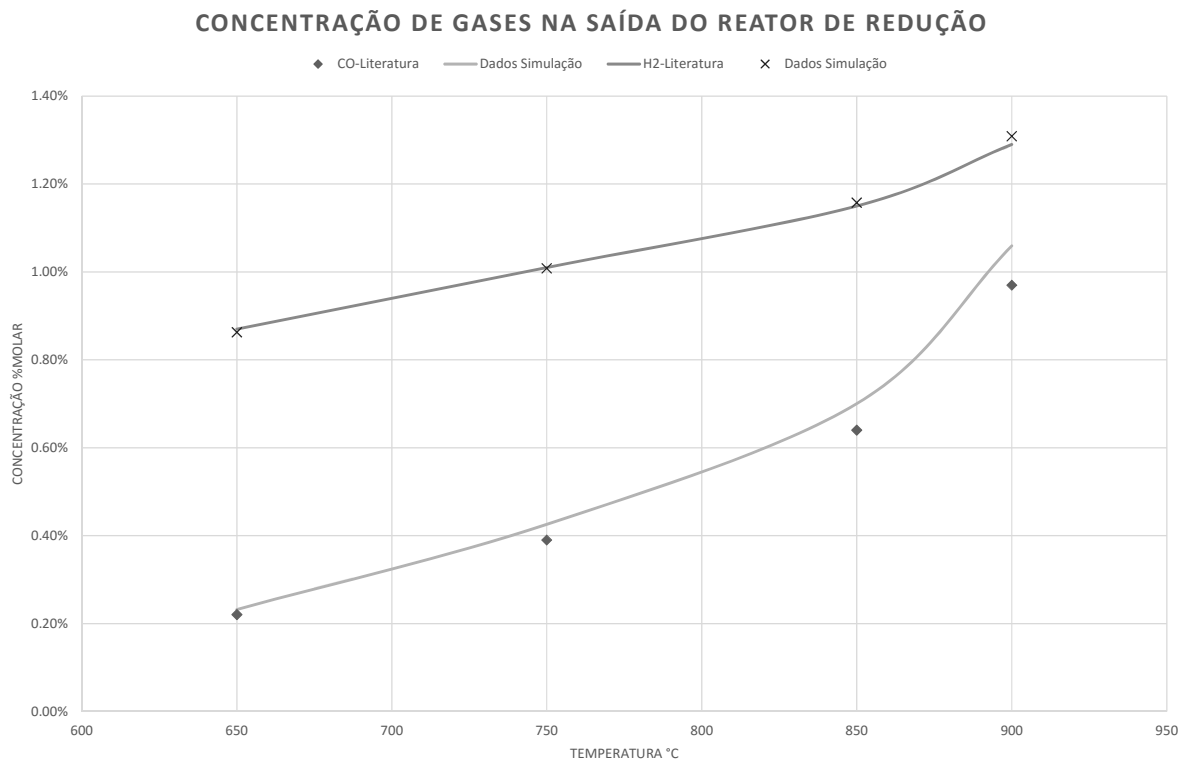


Figura 4 – Concentração dos gases na saída do reator de redução.

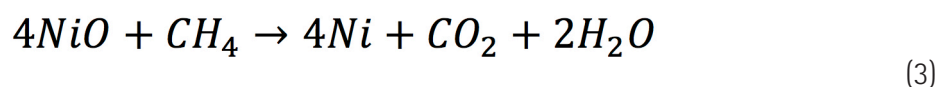
Do modelo simplificado apresentado na Figura 2 o resultado obtido é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Composição das correntes do reator teste.

Componente	Gás	Óxido	Exausto	Metal
CH <sub>4</sub>	0,8978	-	0,0000	-
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0582	-	0,0000	-
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,0231	-	0,0000	-
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,0092	-	0,0000	-
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,0021	-	0,0000	-
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,0006	-	0,0000	-
N <sub>2</sub>	0,0027	-	0,0008	-
H <sub>2</sub>	-	-	0,0046	-
H <sub>2</sub> O	-	-	0,6456	-
CO	-	-	0,0038	-
CO <sub>2</sub>	-	-	0,3452	-
NiO	-	1,0000	-	0,9743
Ni	-	-	-	0,0256

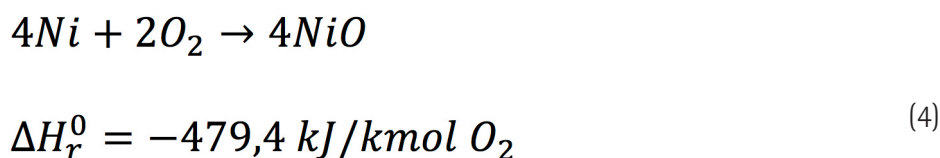
Como característica inerente ao processo foi possível separar uma corrente de CO<sub>2</sub> com um alto grau de pureza, com uma fração mássica igual a 0,992, representando aproximadamente 19.615 kg/h de CO<sub>2</sub> capturado, podendo evitar que 171.827 t/ano de CO<sub>2</sub> sejam enviadas para a atmosfera.

Através da simulação foi possível observar a dupla função do carreador de oxigênio. O óxido de níquel além de fornecer o oxigênio para combustão, também transferiu o calor do reator de oxidação para o reator de redução. Apesar de o óxido de níquel ser o carreador mais indicado para trabalhar com gás natural (JERNDAL; MATTISSON; LYNGBELT, 2009), a reação de combustão entre metano e óxido de níquel é endotérmica, conforme:



$$\Delta H_r^0 = 156,5 \text{ kJ/kmol } CH_4$$

Enquanto a reação de oxidação é exotérmica, conforme:



Portanto, o carreador de oxigênio é também responsável pelo equilíbrio termodinâmico dos dois reatores. Variando-se a taxa de recirculação, foi possível traçar um perfil de temperaturas de operação do sistema, conforme Figura 5.

A temperatura de operação do reator de redução é controlada pela taxa de recirculação de sólidos, já a temperatura de operação do reator de oxidação e do sistema de reatores como um todo é controlada pelo sistema de resfriamento (*wet wall*) do reator de oxidação.

As temperaturas de operação adotadas para o reator de redução (900 °C) e para o reator de oxidação (930 °C) apresentaram um melhor equilíbrio entre conversão do combustível no reator de redução, capacidade de geração de vapor, e materiais de construção dos equipamentos.

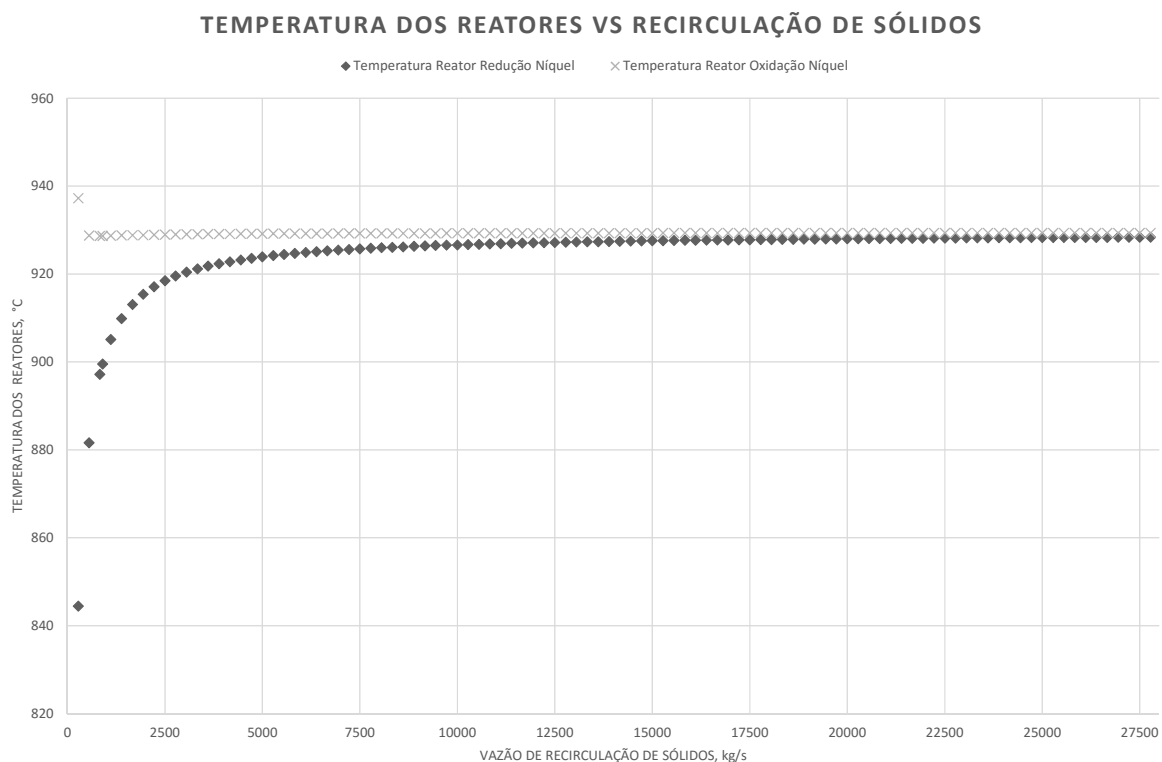


Figura 5 – Concentração dos gases na saída do reator de redução.

O vapor é gerado através de três fontes de calor, gases provenientes da combustão do reator de redução, produzem 14.250 kg/h de vapor através do gerador de vapor B2, gases do reator de oxidação produzem 33.250 kg/h através do gerador de vapor B3, e, finalmente, o sistema de resfriamento das paredes (*wet wall*) do mesmo reator produzem 68.850 kg/h adicionais, perfazendo um total de 116.350 kg/h de vapor.

Para um melhor aproveitamento energético, outros trocadores de calor têm a função de pré-aquecer a corrente de ar atmosférico que alimenta o reator de oxidação (B8) e pré-aquecer o condensado (B12 e B13).

Um dimensionamento preliminar das áreas de troca térmica a partir do balanço de massa e energia permitiu gerar a Tabela 3.

**Tabela 3 – Dimensionamento preliminar dos trocadores de calor do processo.**

Trocador	Carga Térmica (MW)	LMTD (°C)	U (W/(m <sup>2</sup> °C))	Área (m <sup>2</sup> )
B2	11,7	177,4	1.000	66,4
B3	27,5	189,1	1.000	145,5
B6	64,4	4,7	3.000	4533,8
B7	6,3	28,5	1.000	222,1
B8	64,1	3,28	1.000	51,2
B11	57,0	189,1	1.000	301,4
B12	3,5	62,4	1.000	56,9
B13	3,3	24,8	1.000	135,9

O maior destes equipamentos é o condensador B6 localizado após a turbina, ele será responsável por condensar todo o vapor gerado. Este equipamento deve ser capaz de condensar 116.350 kg/h de vapor e para tanto irá consumir 11.952 m<sup>3</sup>/h de água de resfriamento considerando um  $\Delta T$  de 5 °C.

Para compressão do CO<sub>2</sub>, optou-se por utilizar um sistema de compressão de três estágios, sendo que no estágio final o CO<sub>2</sub> estará com 200 bar g de pressão, pronto para ser enviado ao destino final.

Ao final da simulação, o modelo foi capaz de converter 7.200 kg/h de combustível em 116.350 kg/h de vapor d'água sob uma pressão de 92 bar g e uma temperatura de 490 °C, toda essa massa de vapor está disponível para acionamento da turbina, gerando assim 39.171 kW. A potência líquida gerada após deduzirmos os consumos dos equipamentos secundários (sopradores de ar e compressores de CO<sub>2</sub>) foi igual a 35.617 kW, ou seja, uma eficiência energética de 35,6 % sobre a quantidade de combustível fornecida, que foi de 100 MW. Esta eficiência concorda com os valores encontrados por Marx et al. (2011).

## 4. Conclusões

Um processo capaz de gerar energia elétrica a partir de gás natural e com o benefício de captura de gás carbônico baseado na tecnologia *chemical looping combustion* foi apresentado. Com base em resultados similares apresentados na literatura para o processo de combustão utilizando a oxidação do níquel, o modelo proposto foi validado com sucesso.

A validação do modelo permitiu obter os balanços de massa e energia que podem servir de ponto de partida para o dimensionamento de equipamentos de processo e posteriormente uma estimativa de investimento e viabilidade econômica.

O modelo também permitiu analisar a dupla função do carreador de oxigênio, transferência de oxigênio para combustão e transferência de energia para o equilíbrio termodinâmico, servindo como base para o sistema de controle do processo.

Observando os resultados da simulação de processos apresentada é possível concluir que o processo *chemical looping combustion* para geração de energia elétrica a partir de combustíveis fósseis é uma tecnologia viável tecnicamente.

## 5. Referências

ABAD, A et al. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 1-2, p. 533-549, Jan. 2007.

ADANEZ, J. et al. Selection of oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy & Fuels*, v. 18, n. 2, p. 371-377, Mar. 2004.

FAN, L.-S. *Chemical looping systems for fossil energy conversions*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2010.

FIGUEROA, J. D. et al. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 2, n. 1, p. 9-20, Jan. 2008.

HOSSAIN, M.; DELASA, H. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO<sub>2</sub> separations—a review. *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 18, p. 4433-4451, Sept. 2008.

ISHIDA, M.; JIN, H. A novel chemical-looping combustor without NO<sub>x</sub> formation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, n. 7, p. 2469-2472, Jan. 1996.

ISHIDA, M.; ZHENG, D.; AKEHATA, T. Evaluation of a chemical-looping-combustion power-generation system by graphic exergy analysis. *Energy*, v. 12, n. 2, p. 147–154, Feb. 1987.

JERNDAL, E.; MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. Investigation of different NiO / NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles as oxygen carriers for chemical-looping combustion. *Energy*, v. 94, n. 10, p. 665–676, 2009.

LEWIS, W. K.; GILLILAND, E. R. Production of pure carbon dioxide. US Patent 2,665,972, 1954.

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

LYNGFELT, A. Oxygen carriers for chemical looping combustion - 4 000 h of operational experience. *Oil & Gas Science and Technology – Revue d'IFP Energies nouvelles*, v. 66, n. 2, p. 161–172, 4 Apr. 2011.

LYNGFELT, A.; LECKNER, B.; MATTISSON, T. A fluidized-bed combustion process with inherent CO<sub>2</sub> separation; application of chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, v. 56, n. 10, p. 3101–3113, May 2001.

MARX, K. et al. Chemical looping combustion for power generation—Concept study for a 10MWth demonstration plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 5, n. 5, p. 1199–1205, Sept. 2011.

MATTISSON, T. et al. Reactivity of a spray-dried NiO/NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> oxygen carrier for chemical-looping combustion. *Chemical Engineering Science*, v. 66, n. 20, p. 4636–4644, Oct. 2011.

MATTISSON, T.; LYNGFELT, A. Capture of CO<sub>2</sub> using chemical-looping combustion. *Fuel*, n. 2, 2001.

WANG, M. et al. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, n. 9, p. 1609–1624, Sept. 2011.