

UMA ALTERNATIVA PARA UM FUTURO MAIS LIMPO: ANÁLISE DA UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES TIPOS DE REATORES DE MEMBRANA NO IGCC

Osman Augusto de Oliveira Ribas, osman@alunos.eel.usp.br¹

Diovana Aparecida dos Santos Napoleão, diovana@debas.eel.usp.br²

^{1,2} Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de Lorena/Departamento de Ciências Básicas e Ambientais (LOB), Estrada Municipal do Campinho, s/nº, CP 116 CEP:12.602-810 Lorena - SP

Resumo: Na produção de energia em centrais termelétricas existem três opções para reduzir a emissão de CO₂ para a atmosfera. A primeira opção seria reduzir a quantidade de energia consumida nos setores industriais e residenciais, requerendo melhorias na eficiência energética. A segunda seria diminuir diretamente as emissões de CO₂ pela substituição de combustíveis fósseis por fontes de energias limpas. A terceira estaria associada a implementação das tecnologias de sequestro de CO₂. A captura e o armazenamento do CO₂, atualmente são considerados tecnologias promissoras para o futuro, porém, em alguns processos requerem estudos para a sua consolidação e aplicação comercial. Esse trabalho tem por objetivo sinalizar as tecnologias de captura, especificamente no IGCC com a utilização de reatores de membrana. Dois tipos de membranas que são empregadas para esse processo, podem ser destacadas: as poliméricas e as inorgânicas. Nesse trabalho será apresentado as vantagens econômicas de aplicação das membranas poliméricas no IGCC, abordando os custos envolvidos neste processo.

Palavras-chave: CO₂, Combustível, IGCC, Energia limpa, Membranas poliméricas

1. INTRODUÇÃO

A estabilização das emissões dos níveis de CO₂ a uma concentração atmosférica que não ofereça perigo aos sistemas naturais apresenta um desafio a sociedade industrial. As tecnologias de captura e armazenamento de carbono oferecem uma alternativa para que as indústrias termelétricas possam continuar com a utilização de combustíveis fósseis como matéria-prima sem que haja a emissão de CO₂ a atmosfera. Esses processos trabalham com a utilização da captura e separação do CO₂. Para essas capturas existem inúmeros tipos de tecnologia. A classificação das estratégias de captura de CO₂ gerado a partir de combustíveis fósseis primários (carvão, gás natural ou óleo), biomassa ou mistura de combustíveis, pode ser classificada da seguinte forma: Processo de pós-combustão ou pós-tratamento, processo de pré-combustão ou pré-tratamento ou oxy-fuel (Napoleão, 2008).

A separação de CO₂ é feita com a utilização de solventes físicos químicos ou com reatores de membrana. Neste trabalho foi avaliado o custo para a cogeração energética a partir dos ciclos combinados de gaseificação integrada (IGCC) com diferentes membranas de separação e captura de CO₂. Teoricamente, entre essas três tecnologias de captura, a que apresenta maior rendimento energético em plantas de IGCC é a de pós combustão. Por outro lado, a pré-combustão apresenta-se um custo mais atrativo em plantas que utilizam carvão. Diferentemente dessas duas tecnologias, na captura de CO₂ por oxy-fuel o processo principal consiste na separação do oxigênio, produzindo um gás, após a queima, formado por CO₂ e vapor de água condensável (Gibbins e Chalmers, 2008). Para o emprego destas tecnologias os reatores de membrana apresentam-se como uma opção mais barata e produtiva para a separação desses gases tanto de exaustão quanto de alimentação como N₂, O₂ e CO₂, pois eles possuem uma vida útil mais prolongada que certos solventes que precisam ser recuperados ao término de cada processo.

2. SEPARAÇÃO DO CO₂: ANÁLISE DAS TECNOLOGIAS NA GERAÇÃO DE ENERGIA

2.1. Processo de pós-combustão

É a recuperação das emissões de gases de combustão oriundos de equipamentos térmicos, tais como fornos, caldeiras, turbinas, entre outros. O processo de pós-combustão possibilita a captura de CO₂ emitido para a atmosfera, oriundo da queima de um combustível (gás natural, carvão, óleo diesel, etc) ou mesmo da biomassa. A emissão da mistura gasosa (produtos da combustão) ocorre à baixa pressão (atmosférica), alta temperatura (acima de 100°C) e com baixa concentração de CO₂ (3 a 20% vol.). O objetivo deste processo é recuperar o CO₂ existente na mistura gasosa através de processos químicos ou físicos.

Um exemplo de processo de absorção química se dá com a utilização de monoetanolamida (MEA). A utilização dessa técnica foi amplamente difundida na indústria de gás natural por mais de 60 anos. Outra vantagem a ser destacada nesta técnica é que durante o processo de pós combustão ocorre a produção de CO_2 puro. De acordo com os dados National Energy Laboratory (NETL) estimou-se que em 2000 a implementação deste processo aumentou o custo da produção de eletricidade em torno de 70% (Elwell e Grant, 2006). Uma alternativa para contornar o aumento do custo de eletricidade através do processo de pós combustão seria o emprego da tecnologia da membrana para a etapa inicial do processo de separação do gás. Na tecnologia de pós combustão o CO_2 é separado do gás proveniente da mistura de NO_x e SO_2 . A figura 1 ilustra esse processo (Feron e Hendriks, 2005).

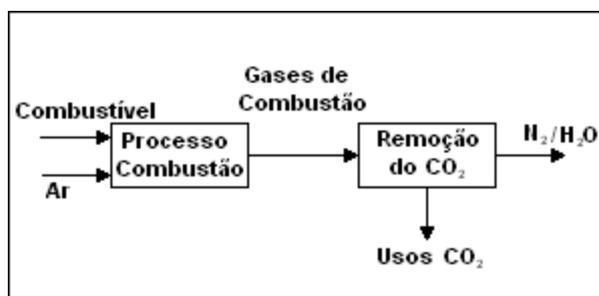


Figura 1. Processo de pós-combustão

2.2. Processo de pré-combustão

É a separação do CO_2 a partir de uma mistura gasosa, que tem como predominância o hidrogênio (H_2), a alta pressão (1500 a 2000 kPa) e com teor de CO_2 na faixa entre 5 a 40% vol. Da mesma forma que o processo de pós combustão, a separação do CO_2 pode ser realizada por processos físicos ou químicos. O hidrogênio é consumido na turbina, proporcionando como gás de combustão o vapor de água. No processo de pré-combustão, os combustíveis são inicialmente convertidos a partir da mistura de CO_2 e H_2 chamado de gás de síntese (*syngas*) que é produzida via reforma por vapor, oxidação parcial do gás natural ou gaseificação do carvão e subsequentemente a reação catalítica de *shift*; o combustível fica rico em hidrogênio sendo queimado com ar depois da separação do H_2 e CO_2 (Yang et al., 2008). A mistura resultante de hidrogênio e CO_2 pode ser separada em duas linhas antes da combustão: uma de CO_2 e outra de hidrogênio. Enquanto o CO_2 pode ser estocado, o hidrogênio pode ser usado em um processo de combustão para gerar energia e/ou calor. Embora os passos iniciais sejam mais complicados e mais caros do que o processo de pós-combustão, a alta concentração de CO_2 produzida no reator de *shift* e a alta pressão encontrada nestas aplicações são mais favoráveis para a separação do CO_2 . A figura 2 identifica a tecnologia do processo de pré-combustão.

Diversos métodos podem ser usados na captura de CO_2 (pré-combustão), sendo uma das opções correspondentes ao processo de absorção, no qual o solvente por ser químico (MEA) ou físico. A técnica da absorção física corresponde a uma tecnologia consolidada que foi implantada na Plant Great Plains Synfuels no norte de Dakota por aproximadamente 20 anos (Elwell e Grant, 2006).

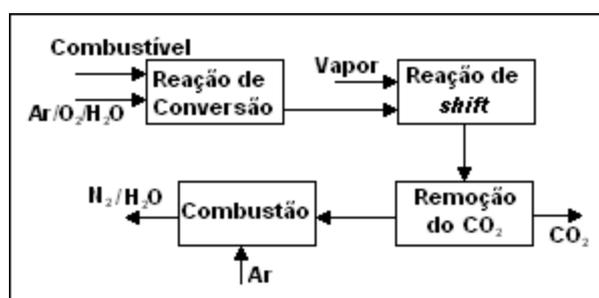


Figura 2. Processo de pré-combustão

2.3. Processo de oxy-fuel

No processo da combustão por oxy-fuel o gás natural é queimado em atmosfera de oxigênio misturado com CO_2 reciclado e/ou vapor, resultando num fluxo concentrado de CO_2 e vapor ($\text{H}_2\text{O}_{(v)}$), que pode ser separado por condensação. Ao invés de separar o CO_2 dos gases de exaustão, tornando-o composto basicamente por nitrogênio, o N_2 é removido do ar de combustão por uma unidade de separação de ar (ASU, air separation unit), fato pelo qual Feron (2006) a ele se refere como desnitrógenação no processo de geração de energia.

Embora existam sistemas comerciais disponíveis para a separação do oxigênio em grande escala, o processo oxy-fuel está atualmente em fase de demonstração. Pesquisas estão sendo realizadas com base nesta tecnologia de

captura objetivando aumentar a eficiência do processo e reduzir os custos envolvidos nas etapas do processo (Yang et al., 2008). A figura 3 ilustra o processo de combustão oxy-fuel.

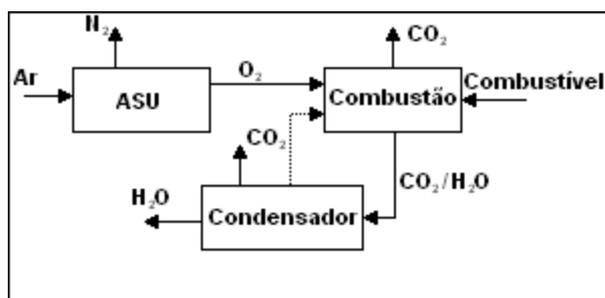


Figura 3. Processo de oxy-fuel

3. REATORES DE MEMBRANA

Os reatores de membrana são utilizados em uma grande variedade de processos que incluem sistemas químicos, bioquímicos e petroquímicos. A variedade de processos com membranas, as novas características de estrutura de membrana e as vantagens geométricas oferecidas têm sido empregadas para melhorar sistemas reacionais a fim de obter altos níveis de desempenho, comparados aos obtidos por configurações convencionais. As membranas podem ser empregadas para introduzir, separar e purificar reagentes e produtos, membranas também podem ser utilizadas para providenciar superfícies para as reações, entre outras finalidades (Tomazella, 2008). O mecanismo de um reator de membrana é basicamente simples. É injetado no reator uma mistura do combustível com vapor de água a alta temperatura. No interior do tubo ocorrem as seguintes reações:



A primeira reação é denominada reação de reforma e a segunda reação de *shift*. Na reação global um dos lados do reator é preenchido com a membrana seletiva de hidrogênio. Conforme a reação de reforma ocorre, o hidrogênio percorre ao longo da membrana por diferença de pressão. Dependendo da pressão, temperatura e comprimento do reator, o metano pode ser completamente convertido, sendo produzido hidrogênio. Após a remoção do hidrogênio, a temperatura de operação pode ser reduzida o que contribui para a diminuição dos custos dos materiais envolvidos no processo (Tomazella, 2008). Um esquema ilustrativo do processo é apresentado na figura 4.

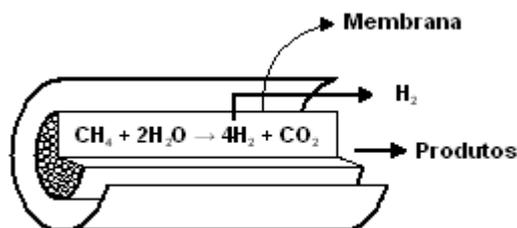


Figura 4. Representação esquemática do reator de membrana

As membranas foram largamente utilizadas em vários tipos de separações industriais nas últimas duas décadas. Estudos recentes mostraram que o desenvolvimento e aplicação de membranas inorgânicas está avançando rapidamente em função da demanda da utilização dessas membranas em novos campos de pesquisa, como células de combustível, reatores de membrana ou ainda outras separações à temperaturas elevadas. Porém, a aplicação industrial dos reatores de membrana, é atualmente dominada por membranas poliméricas. Nas indústrias a utilização dos dois tipos de membranas, poliméricas e inorgânicas, apresentam perspectivas de um trabalho mais eficiente em relação ao método atual de separação do CO₂ (Damle et al., 2001 e Xu et al., 2001).

4. RESULTADOS

4.1. ANÁLISE DO CUSTO E DE DESEMPENHO DAS MEMBRANAS

Neste trabalho, inicialmente foi realizado uma análise do desempenho das membranas e posteriormente os estudos sobre os custos envolvidos no processo. As membranas analisadas foram as de polianilina (PANI) e as de Poli (éter de arileno) (*Poly (arylene ether) – PAE*), de acordo com os trabalhos desenvolvidos por Illing et al. (2001) e Xu et al. (2002). Para a análise do desempenho foram realizados testes para medir a permeabilidade dos gases através das membranas, sendo calculada a seletividade ideal de uma membrana polimérica. A permeabilidade de um gás é função da sua solubilidade e difusividade, o que pode variar com a temperatura, pressão, espessura da membrana e tamanho dos poros. Se a permeabilidade de um gás A for dada por P_A e a de um gás B por P_B , a seletividade ideal α da membrana será expressa por:

$$\alpha_{A/B} = P_A/P_B \quad (3)$$

O potencial de aplicação de uma membrana polimérica para utilização em processos de separação de gases, depende principalmente da pureza do produto, pois nas plantas do IGCC o objetivo é fazer com grande parte do CO_2 seja separado do H_2 ou outros gases de exaustão para posterior armazenamento ou utilização. Os testes com as membranas de PAE foram realizados na pressão de 1 atm em diferentes temperaturas com membranas de espessura de 80 μm a 110 μm . Dentre os quatro tipos de membranas analisadas por Xu et al. (2002) a que obteve a seletividade mais significativa foi a 6FPP-6FBPA, conforme estrutura é apresentada na figura 5.

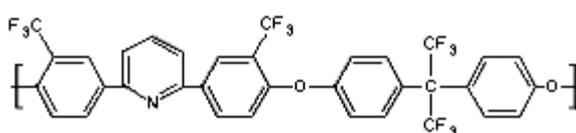


Figura 5. Estrutura do monômero PAE- 6FPP – 6FBPA

Através dos resultados de permeabilidade apresentados por Xu et al. (2002), foi possível efetuar o cálculo da seletividade para o hidrogênio em relação ao dióxido de carbono (α_{H_2/CO_2}). Os valores correspondentes da permeabilidade do gás em função da temperatura são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Resultados dos valores de permeabilidade e seletividade ideal determinados por Xu et al. (2002)

Temperatura aproximada (°C)	70	55	45	35
Permeabilidade H_2 (Barrer) ^a	58	51,5	48	41,5
Permeabilidade CO_2 (Barrer) ^a	25	24	23	22,5
Seletividade (α_{H_2/CO_2})	2,320	2,146	2,087	1,84

^a Barrer = $[10^{10}(\text{cm}^3 \text{ (STP) cm})/(\text{cm}^2 \text{ s cmHg})]$

Os resultados mostraram-se como o esperado pois a permeabilidade decresce com a temperatura segundo a equação de Arrhenius.

$$P = P_0 e^{\frac{-E_p}{RT}} \quad (4)$$

Onde P_0 é um fator pré-exponencial, E_p é a energia de ativação aparente, R é a constante dos gases e T a temperatura.

O trabalho de Illing et al. (2001) com as membranas de PANI, estrutura apresentada na figura 6 foi realizado com a tecnologia de dopagem e redopagem química. O processo de dopagem consiste na imersão da membrana em uma solução ácida. Esse processo é geralmente utilizado no estudo com condutores, pois altera as características magnéticas e estruturais do material. Para a redopagem é necessário inicialmente uma desdopagem com uma solução básica. No trabalho de Illing et al. (2001) a dopagem foi feita com uma solução de ácido clorídrico (4M), a desdopagem com uma solução de hidróxido de amônio (1M) e a redopagem com ácido clorídrico ($1,75 \cdot 10^{-2}$ M).

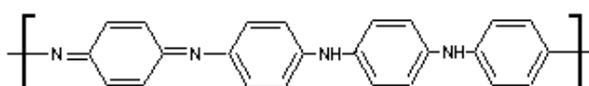


Figura 6. Estrutura do monômero PANI.

Os testes foram realizados a 21°C tanto para as membranas desdopadas quanto as redopadas. Entretanto, nos testes com as membranas desdopadas a pressão foi de 0,98 atm (1 bar) e nas redopadas foi de 2,65 atm (2,7 bar). O estudo foi feito variando-se a espessura das membranas desdopadas entre 10µm e 70µm e das redopadas entre 10µm e 30µm. Para membranas desdopadas não há grande variação da permeabilidade em função da espessura até 50µm. Para valores de espessura maiores que 50µm foi detectado uma variação na permeabilidade dos gases, porém, a seletividade ideal se manteve constante. Entre as membranas redopadas não foi possível perceber nenhuma variação da permeabilidade em função da espessura e os resultados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Resultados de seletividade ideal encontrados por Illing et al. (2001).

	Seletividade Média (α H ₂ /CO ₂)
Membranas Desdopadas ^a	5,23
Membranas Redopadas ^b	9,02

^a Testes realizados a 0,98 atm.

^b Testes realizados a 2.65 atm.

A análise do custo apresentada neste trabalho está associada aos estudos realizados por Amélio et al. (2007), através de uma estimativa da planta clássica de IGCC e de uma com reator de membrana, de acordo com dados apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Comparação entre os custos de investimento para os principais componentes da planta do IGCC com captura e com reator de reator de membrana

Componentes (M \$)	IGCC ^a	IGCC ^b
Turbina a Gas	53,30	59,10
Ciclo a vapor	72,90	63,90
Aparelhos elétricos e potência	43,90	43,80
Unidade de Separação de Ar	41,20	41,20
Tratamento do carvão	20,10	20,10
Gaseificação e resfriamento do syngas	169,00	169,00
Unidade de limpeza do syngas	18,30	18,30
Reatores de shift e trocadores de calor	19,10	-
Unidade de remoção de CO ₂ (selexol)	19,80	-
Reatores de Membrana	-	1,56
Compressão do CO ₂	8,50	15,62
Total dos Componentes da Planta	466,00	432,60
Componentes auxiliares	12% do custo dos componentes 18% do custo dos componentes 20% do custo dos componentes	Componentes auxiliares
Custo de engenharia		Custo de engenharia
Eventualidades		Eventualidades
Custos totais de investimento	699,00	648,90
Custo específico do investimento (\$/kW)	1910,00	1836,86

^a Planta do IGCC com reator de troca e captura de CO₂.

^b Planta do IGCC com reator de membrana com uma espessura de membrana de 50 µm.

5. CONCLUSÃO

Dentre os dois tipos de polímeros apresentados para a captura e separação do dióxido de carbono do hidrogênio em plantas de IGCC, a membrana de polianilina redopada foi a que obteve melhor desempenho, porém, é necessário que a separação seja conduzida a uma pressão equivalente a 2,65 atm.

Como se observa na tabela 3, o preço dos reatores de membrana em uma estrutura de IGCC é inferior aproximadamente 0,085% de todo o custo da planta. Por esse motivo, independentemente do preço da membrana polimérica utilizada para esses fins, seu custo agregado não representará grande parte dos gastos de toda a planta, e por isso, não foi feita uma análise de custo comparando-se as membranas. De qualquer forma, os custos para dopagem da membrana de polianilina também não são elevados, pois as soluções utilizadas são de ácido clorídrico e hidróxido de amônio. Com base nos dados apresentados na tabela 3, pode-se verificar que a análise do custo de uma planta de IGCC favorece a sua construção com a utilização de reatores de membranas quando relacionados com plantas de reatores de *shift* e unidades de remoção do CO₂ com a utilização de solventes, pois apresenta-se como uma solução mais barata de captura de CO₂.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo-FAPESP (Proc. 2007/08283-0), ao banco Santander pela bolsa concedida e ao Departamento de Ciências Básicas e Ambientais (LOB) que possibilitaram a execução deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMÉLIO, 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, p. 2680-2693, 2007.
- AYAD, M. M.; ZAKI, E. A. Quartz crystal microbalance and spectroscopy measurements for acid doping in polyaniline films. *Science and Technology of Advanced Materials*. 9 (2008) 015007 (10pp).
- CARAPPELLUCCI, R. MILAZZO, A. 2003. Membrane systems for CO₂ capture and their integration with gas turbine plants. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part A: Journal of Power and Energy*, 217: 505-517.
- DAMLE, A. S.; DORCHAK, T. P. 2001. Recovery of carbon dioxide in advanced fossil energy conversion process using a membrane reactor. *Journal of Energy and Environment Research*, 1(1): 77-89.
- ELWELL, L. C.; GRANT W. S. Technology options for capturing CO₂ – Special Reports. *Power* 150(8), 2006.
- FERON, P. H. M.; HENDRIKS, C. A. CO₂ capture process principles and costs. *Oil and Gas Science and Technology Rev, IPF* 60(3), p. 451-459, 2005.
- GIBBINS, J.; CHALMERS, H. Carbon Capture and Storage. *Energy Policy* 36 (2008) 4317-4322.
- ILLING, G.; HELLGARDT, K.; WAKEMAN, R. J.; JUNGBAUER, A. 2001 Preparation and characterisation of polyaniline based membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 184: 69-78.
- NAPOLEÃO, D. A. S.; BALESTIERI, J. A. P. Análises das tecnologias aplicadas à redução das emissões de CO₂. V Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM 2008, 18 a 21 de agosto, Salvador – Bahia, 2008.
- STEENEVELDT, R.; BERGER, B.; TORP, T. A. CO₂ capture and storage. Closing the Knowing – Doing Gap. *Trans IchemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 84(A9), p.739-763, 2006.
- TOMAZELLA, M. O. Estudo de Reatores de Membrana para a produção de Hidrogênio. Monografia para a matéria de Pesquisa e Desenvolvimento de Processamento de Materiais. UNESP, Guaratinguetá, 2008.
- XU, Z.; WANG J.; CHEN, W.; XU, Y. 2001. Separation and fixation of carbon dioxide using polymeric membrane. In *Proceedings of 1st National Conference on Carbon Sequestration*. Washington, DC, 2001.
- XU, Z. K.; DANNENBERG, C.; SPRINGER, J.; BANERJEE, S.; MAIER, G. 2002. Novel poly(arylene ether) as membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 205: 23-31.
- YANG, H.; XU, Z.; FAN, M.; GUPTA, R.; SLIMANE, R. B.; BLAND, A. E.; WRIGHT, I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences*, v.20, p.14-27, 2008.

8. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

AN ALTERNATIVE FOR A CLEANER FUTURE: ANALYSIS OF THE UTILIZATION OF DIFFERENT KINDS OF MEMBRANE REACTORS IN THE IGCC

Osman Augusto de Oliveira Ribas¹, Diovana Aparecida dos Santos Napoleão²
^{1,2}Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP Campus I
CP 116 CEP 12602810 Lorena – SP Tel.: (12) 3159-5089

Abstract – In the energy production in electric plants central offices there are three options to reduce the CO₂ emission for the atmosphere. The first option would be to reduce the quantity of energy consumed in the industrial and residential sectors, claiming for improvements in the energetic efficiency. The second one would be to reduce, directly, the CO₂

emissions through the substitution of fossil combustibles for clean energy resources. The third one would be associated with the implementation of the technologies of CO₂ isolation. The CO₂ capture and storage, nowadays are being considered promising technologies for the future, but, in some processes studies are required for its consolidation and commercial application. This paper proposes to signalize the capture technologies, specifically in the IGCC with the utilization of membrane reactors. Two kinds of membranes that are applied for this process, can be highlighted: the polymeric and the inorganic. In this paper the economic advantages of the polymeric membranes application in the IGCC will be introduced, broaching the involved costs in this process.

Key-words: CO₂, Combustible, IGCC, Clean Energy, Polymeric membranes.