

Resumo

Existe cada vez mais o interesse e a procura de reduzir a pegada ecológica que os humanos deixam no planeta Terra. Apesar de, nos dias de hoje, ainda serem consumidas grandes quantidades de combustíveis fósseis existe uma preocupação crescente em usar esses combustíveis de forma eficiente assim como em usar combustíveis alternativos que promovam uma queima mais limpa. A legislação é cada vez mais restritiva nesta área. Em consequência, cresce a tecnologia que visa reduzir as emissões poluentes e aumentar a eficiência energética dos sistemas. Existem várias alternativas capazes de reduzir as emissões poluentes consoante o tipo de emissão e o poluente em questão.

Assim, este trabalho tem como objectivo fazer uma breve descrição das técnicas de captura e sequestro de CO₂ que se consideraram mais importantes, seleccionar uma para efectuar uma simulação e aplicar a uma situação real, neste caso específico, à Central Termoeléctrica do Ribatejo.

Foi ainda realizado um estudo estatístico com o objectivo de caracterizar e analisar, de forma muito sucinta, a preocupação e opinião geral dos inquiridos para com o meio ambiente que os rodeia; assim como saber se conheciam as técnicas descritas neste trabalho, e se estariam dispostos a cobrir a utilização destas técnicas, contribuindo com uma percentagem na factura de electricidade.

Palavras-chave: Técnicas de Captura e sequestro de CO₂, Absorção Gasosa

Abstract

There is an increasing interest and demand to reduce the environmental footprint that human beings leave on Earth. Despite the large amounts of fossil fuels still consumed, these days, there is a growing concern in using these fuels efficiently and also to use alternative fuels in order to promote a cleaner burning. Legislation is becoming increasingly restricted in this area, thus promoting the evolution and growth of adequate technology in order to reduce emissions and also increase efficiency of energy systems. . Depending on the type of emission and the type of pollutants, there are several alternatives that can reduce emissions.

This work aims at describing briefly the major CO₂ carbon capture and sequestration (CCS) techniques, select and apply one of them to a real situation, in this case, the Power Station of Ribatejo.

A statistical study was also carried out, aimed at the characterization and brief analysis of the awareness and general opinion of respondents towards environmental issues; whether they knew about the techniques described therein, and if they would be willing to support the use of these techniques by contributing with a percentage of the electricity bill.

Keywords: CCS Carbon Dioxide Techniques, Gas Absorption

Agradecimentos

Ao Professor Jorge Mendonça e Costa por acreditar até ao fim, pela sua disponibilidade e por manter sempre um entusiasmo contagiante.

Ao Professor João Gomes e Professor Valério por terem aparecido na hora h.

Ao Engenheiro Vítor Cordeiro e à equipa de engenheiros da central do Ribatejo pela boa recepção e abertura para resolver e esclarecer dúvidas.

À Dra. Helena, ao Engenheiro Marques dos Santos e à A.J. Costa pela compreensão e pela ajuda quando esta era mais necessária.

À Teresa, pela motivação, apoio e sobretudo pelo amor.

À minha família, pelo exemplo e força transmitidos.

Aos meus pais, por deixarem o meu horizonte tornar-se tão vasto quanto a própria Terra.

Índice

1. Introdução	1
1.1 Contextualização do problema	1
2. Técnicas de Captura de CO ₂	5
2.1 Técnicas de Captura de CO ₂ - Absorção	8
2.2 Técnicas de Captura de CO ₂ – Adsorção	11
2.3 Técnicas de Captura de CO ₂ – Membranas	12
2.4 Outras técnicas de captura	15
2.5 Transporte e Armazenamento de CO ₂	15
2.5.1 Questões ambientais e de segurança	16
2.5.2 Sequestro Geológico	16
2.5.3 Sequestro Terrestre	18
2.5.4 Sequestro no fundo do oceano	19
3. Centrais de Ciclo Combinado	20
4. Caracterização da Central Tipo	22
5. Descrição do Processo	27
5.1 Princípios de absorção com solução de aminas	27
5.2 Princípios de absorção com solução de aminas	27
5.3 Descrição Geral do Processo e Equipamentos	28
6. Simulação do Processo	32
6.1 Simulação	33
6.1.1 Definição de Correntes	34
7. Optimização do Modelo	37
8. Resultados	40
8.1.1 Vapor para caldeira de recuperação do <i>stripper</i>	41
8.1.2 Configurações alternativas	41
8.2 Ensaio em Laboratório	42
9. Estudo de Opinião	44
9.1 Objectivos do Estudo	44
9.2 População alvo e amostra do estudo	45
9.3 Apresentação dos resultados	45
9.4 Tratamento estatístico e análise dos dados	48
9.5 Discussão e análise dos resultados	51
10. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	52
Bibliografia	54
A - Factores de Conversão	58
B – Questionário	59

C–Ensaio	60
----------	----

Índice de ilustrações

Figura 1 - Esquema de funcionamento captura pós-combustão	5
Figura 2 - Esquema de funcionamento captura pré-combustão	6
Figura 3 - Esquema de funcionamento captura oxí-fuel	6
Figura 4 - Esquema de instalação de captura de CO ₂ usando aminas (Metso, 2011)	10
Figura 5 - Esquema alternativo para captura de CO ₂ (LeMoulllec, 2010)	11
Figura 6 - Diagrama de instalação baseado no sistema <i>Pressure Swing Adsorption (PSA)</i>	12
Figura 7 - Processo de separação por membranas (um nível e dois níveis, respectivamente) (Göttlicher, 2004)	14
Figura 8 - Resumo das Técnicas de Captura de CO ₂ existentes (Rostam-Abadi, 2005)	15
Figura 9 - Captura e armazenamento de CO ₂ (NETL, 2007b)	17
Figura 10 – Sequestro Terrestre na agricultura e florestas (EPA, 2008)	19
Figura 11 - Cinco métodos de injeção de CO ₂ no oceano (Herzog, 1997)	20
Figura 12- Esquema de Ciclo Combinado (EDP, 2010)	21
Figura 13 - Localização da Termoelétrica do Ribatejo	24
Figura 14 – Exemplo de aminas (Chang, 2010)	27
Figura 15 - Esquema base de instalação de captura de CO ₂ usando aminas (Alie, 2004)	28
Figura 16- Esquema explicativo de uma coluna de absorção	29
Figura 17 - Esquema representativo de um ebulidor existente na coluna de regeneração	30
Figura 18 - Esquema representativo de um arrefecedor (<i>cooler</i>) existente na coluna de regeneração	31
Figura 19 - Esquema exemplificativo de um permutador de calor usado neste tipo de instalação	31
Figura 20 - Menu usado para inserir componentes químicos	33
Figura 21 - Seleção do Fluid Package usado	33
Figura 22 - Esquema do sistema que irá ser simulado	34
Figura 23 - Definição de correntes	34
Figura 24 - Definição de <i>inputs</i> para a coluna de absorção	36
Figura 25 - Definição de <i>inputs</i> para <i>stripper</i>	36
Figura 26 - Modelo para estudar Absorção de CO ₂ - Instituto Superior Técnico (Cortesia Andreia Estrela e Prof. João Gomes)	42
Figura 27 - Pormenor do Modelo para estudar Absorção de CO ₂ - Instituto Superior Técnico (Cortesia Andreia Estrela e Prof. João Gomes)	43

Índice de Tabelas

Tabela 1 -Emissões padrão, em g/km, para veículos de passageiros	4
Tabela 2 - Valores típicos de utilização para aminas (Polasek, 2006)	9
Tabela 3 - Taxa de permeabilidade de gases através de diferentes tipos de membranas (Kohl, 1997)	13
Tabela 4 - Comparação de emissões entre alguns combustíveis (Braga, 2007)	23
Tabela 5 – Factores de Emissão de gases com efeito de estufa (GEE) (Braga, 2007):	24
Tabela 6 - Gases de Exaustão (EDP, 2010):	26
Tabela 7 - Composição da corrente Gases de Escape Arrefecidos em Fracção Mássica:	35
Tabela 9 - Habilitações literárias vs conhecimento de técnicas de captura de CO ₂	49
Tabela 10 - Habilitações literárias vs pagamento de percentagem para compensar utilização de sistema de captura	50

Índice de Gráficos

Gráfico 1 - Energia primária consumida de 1985 a 2010 (BP, 2011)	1
Gráfico 2 - Energia primária consumida por região e por combustível em 2010 (BP, 2011).....	2
Gráfico 3 - Emissões Mundiais de CO ₂ relacionadas com produção de Energia eléctrica 2007- 2035 (EIA, 2010)	3
Gráfico 4 - Curva de saturação do solvente físico e químico dependendo da pressão parcial do componente gasoso dissolvido	8
Gráfico 5 - Consumo de energia para absorção química de CO ₂ em termos de redução na produção de energia (Göttlicher, 2004)	9
Gráfico 6 - Consumo de gás natural por sector (EIA, 2009b)	23
Gráfico 7 - Percentagem de CO ₂ removido vs MJ/kg CO ₂ para 75 pratos	37
Gráfico 8 - Percentagem de CO ₂ removido vs MJ/kg CO ₂ para 65 pratos	38
Gráfico 9 - Prato de entrada vs MJ/kg CO ₂	39
Gráfico 10 - N ^o de Pratos vs MJ/kg CO ₂	40
Gráfico 11 - Habilitações Literárias	45
Gráfico 12 - Preocupação da humanidade para com o meio ambiente	46
Gráfico 13 - Conhecimento sobre técnicas de captura de CO ₂	46
Gráfico 14 - Responsável pelo pagamento da factura de electricidade	47
Gráfico 15 - Disposição para aceitar um aumento na factura da electricidade para compensar a utilização desta tecnologia	47
Gráfico 16 - Percentagem de aumento consentida	48
Gráfico 17 - Faixa Etária	48

Lista de Acrónimos

BP –*British Petroleum*

C₂H₆- Etano

CH₄ - Metano

CO -Monóxido de Carbono

CO₂ -Dióxido de Carbono

DEA - Dietanolamina

DGA - Diglicolamina

ECBM –*Enhanced Coal Bed Methane*

EDP - Energias de Portugal

EIA - *Energy Information Administration*

EPA - *Environmental Protection Agency*

GEE - Gases com efeito de estufa = GHG

GHG - *Green House Gases*

H₂ - Hidrogénio

H₂O - Água

H₂S - Sulfureto de hidrogénio

HC - Hidrocarbonetos

He - Hélio

IGCC - *Integrated coal gasification combined cycles*

IPCC - *Intergovernmental Panel on Climate Change*

MDEA - Metildietanolamina

MEA - Monoetanolamina (NH₂C₂H₄OH)

N₂ - Azoto

N₂O – Protóxido de azoto

NETL - *National Energy Technology Laboratory*

NGCC - Natural Gas-Fired Combined Cycles

NMHC - Non-Methane-HydroCarbons

NO₂ - Óxido Nitroso

NO_x- Óxidos de Azoto

O₂ - Oxigénio

PC - Pulverized Coal-fired simple cycles

PDMS - PolyDiMethylSiloxane

PM - Particulate Matter

PR - Peng Robinson

PSA - Pressure Swing Adsorption

RTO - Recovery Time Objective

SF₆ - Hexafluoreto de enxofre

SO₂ - Dióxido de Enxofre

SO_x- Óxidos de Enxofre

SRK - Soave Redlich-Kwong

TSA – Temperature Swing Adsorption

UE - União Europeia

1. Introdução

1.1 Contextualização do problema

Pode dizer-se que a civilização humana começou quando o Homem aprendeu a servir-se do fogo e de outros instrumentos para modificar o seu ambiente (Odum, 2004).

A partir desse momento, a civilização cresceu, e evoluiu. Sempre com o pensamento do melhor para si, ao longo de centenas de anos, o Homem vê-se hoje frente a um desafio titânico: amenizar os danos feitos ao meio ambiente, ao mesmo tempo que melhora as condições de vida de toda a humanidade.

No início do século XXI, continuam ainda a ser utilizados combustíveis de um passado distante, os combustíveis fósseis. A queima de petróleo, gás natural e carvão fornece 85% da energia primária do mundo e produz 80% das emissões de dióxido de carbono geradas pela humanidade (Ramage, 2003). Os valores referidos anteriormente sofreram poucas alterações até aos dias de hoje. Recorrendo a valores do total de energia primária consumida por combustível obtidos no *Statistical Review of World Energy 2011* (BP, 2011) obtém-se os valores de 88 % para o consumo de petróleo, gás natural e carvão em 2010; tendo, provavelmente, sofrido alteração a percentagem individual de cada um.

No gráfico seguinte pode observar-se a evolução do consumo de energia primária desde 1985 até 2010:

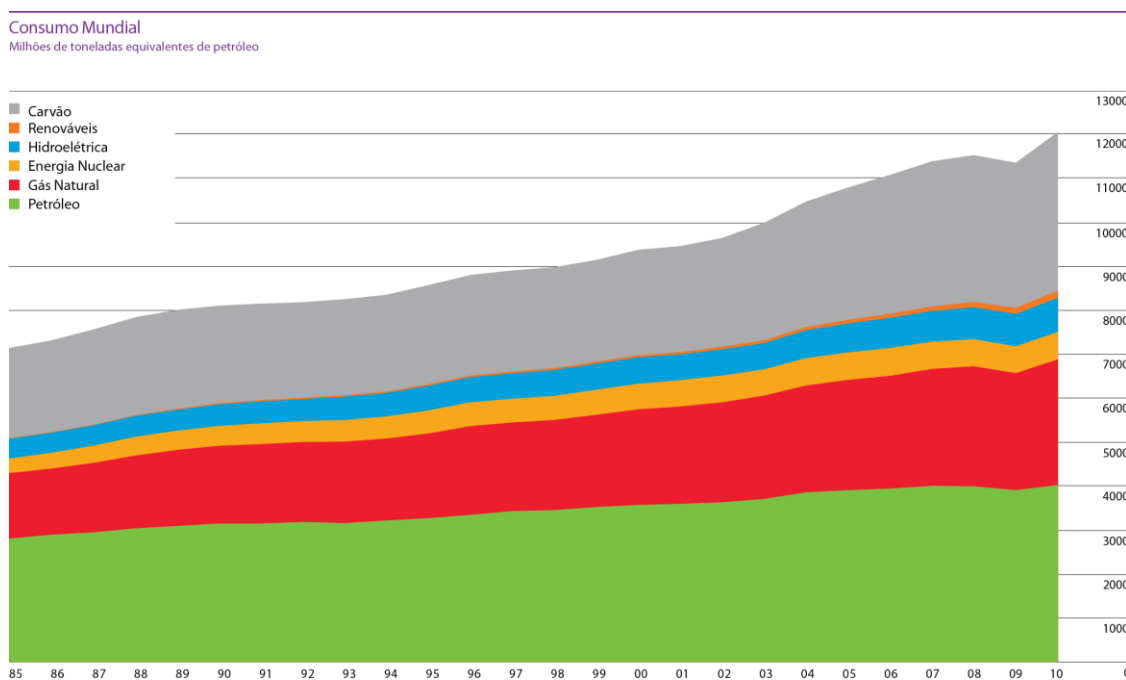


Gráfico 1 - Energia primária consumida de 1985 a 2010 (BP, 2011)

E no gráfico seguinte, apresentam-se os valores de energia primária consumida por região e por combustível em 2010:

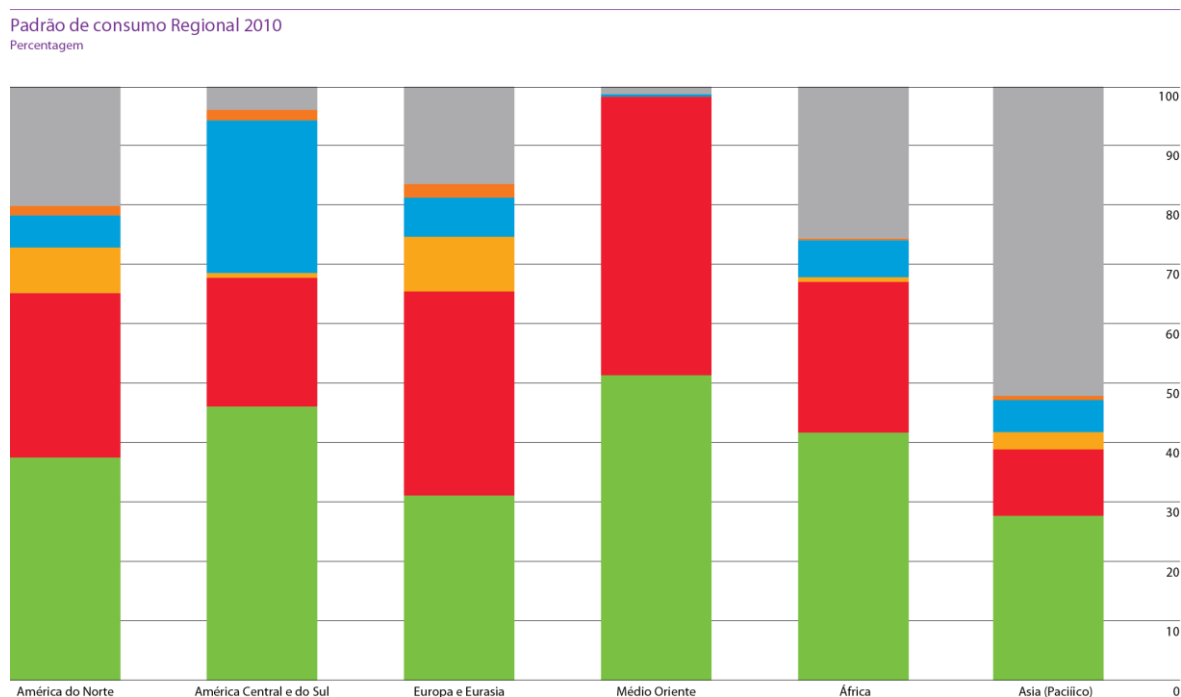


Gráfico 2 - Energia primária consumida por região e por combustível em 2010 (BP, 2011)

Analisando o Gráfico 1 pode concluir-se que existiu um aumento no consumo de energia primária, em todos os combustíveis. O aumento existente foi de cerca de 5,6%. Aliado a este aumento de consumo está o implícito aumento das emissões de CO₂, visto que o consumo de combustíveis fósseis aumentou igualmente.

O petróleo continua a ser o combustível mais consumido no mundo, com uma percentagem de cerca de 34%, seguindo-se o carvão com 30% e o gás natural com 24%.

Através da análise dos gráficos anteriores, constata-se a forte dependência que a Humanidade apresenta dos combustíveis fósseis. Esta forte dependência tem algumas consequências, tais como a emissão de poluentes gasosos para a atmosfera. As emissões poluentes podem ter duas origens: origem natural, ou como já foi referido, antropogénica (emissões poluentes causadas pelo Homem).

Da queima dos combustíveis fósseis resultam efluentes gasosos que são prejudiciais para o meio ambiente, como o CO₂ (Dióxido de Carbono), CO (Monóxido de Carbono), NO_x (Óxidos de Azoto), SO_x (Óxidos de Enxofre), partículas e outros hidrocarbonetos. As emissões destes poluentes provocam as chuvas ácidas (causadas por SO₂ e NO), *smog* (NO₂ e hidrocarbonetos) e aquecimento global, entre outros efeitos. Este último é porventura um dos fenómenos ambientais que mais atenção tem sofrido nos últimos anos. O aquecimento global baseia-se no efeito de estufa: a Terra absorve e reflecte, naturalmente, radiação solar e emite num comprimento de onda maior, radiação para o espaço. Parte da radiação absorvida é emitida, e outra parte é absorvida por gases existentes na atmosfera. Estes gases, conhecidos

por GHG (*greenhouse gases*), incluem vapor de água (H₂O), Dióxido de Carbono (CO₂), Óxido Nitroso (N₂O), Metano (CH₄), e, menos importantes, hidrocloretos e Hexafluoreto de Enxofre (SF₆).

Dado que a substituição, de imediato, de todos os combustíveis fósseis é uma tarefa impossível, a única forma de continuar a utilizar estes combustíveis é amenizando os seus efeitos recorrendo a tecnologias que eliminem ou reduzam parte das emissões. Existem já vários exemplos em utilização como os filtros de mangas (usados na indústria cimenteira), precipitadores electrostáticos (utilizados em centrais a carvão), catalisadores (usados nos automóveis) e lavadores de gases (*scrubbers*).

Um dos poluentes gasosos que tem despertado maior interesse por parte das empresas responsáveis por centrais eléctricas, é o CO₂, considerado um dos maiores contribuintes para o aquecimento global. Não por ser o mais nocivo, mas sim, por ser emitido em maiores quantidades. Das técnicas usadas para controlar estas emissões, destaca-se a captura e o sequestro (geológico ou terrestre).

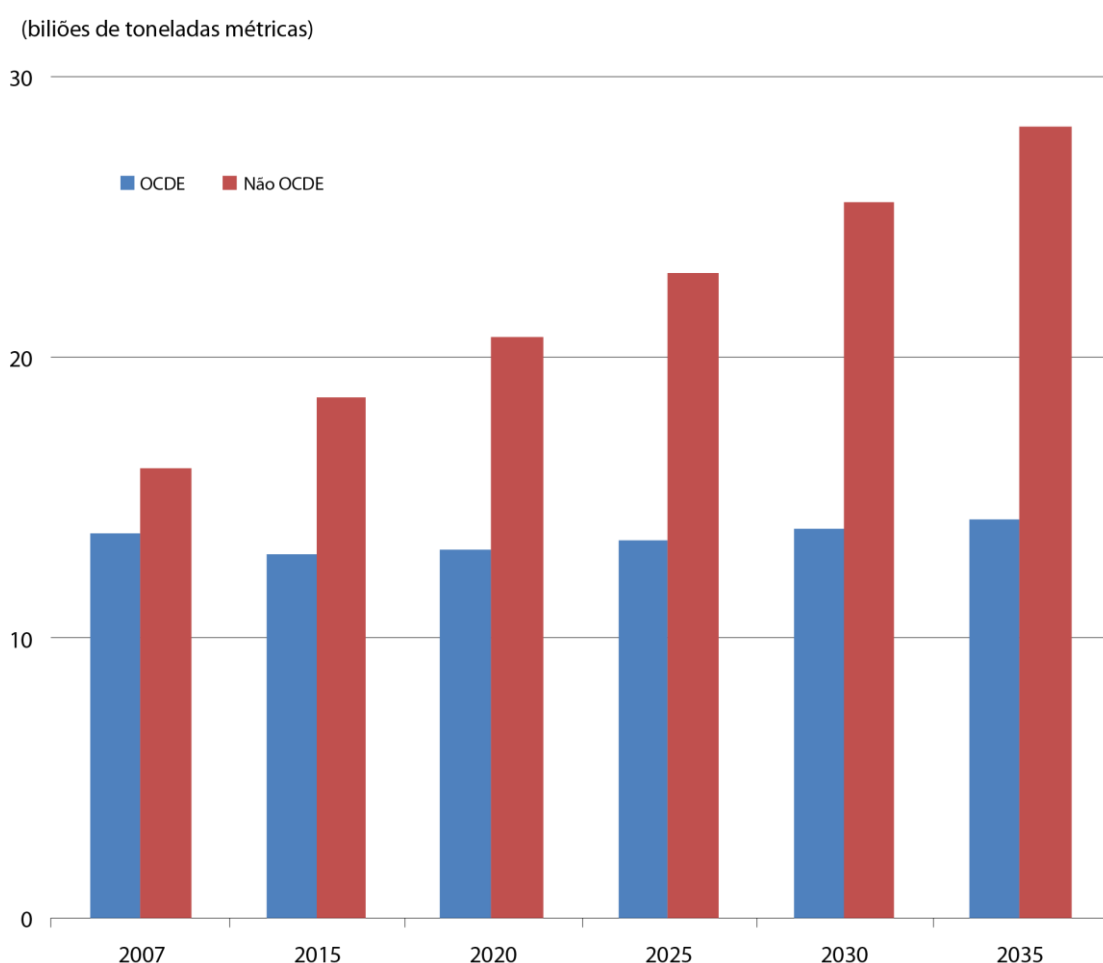


Gráfico 3 - Emissões Mundiais de CO₂ relacionadas com produção de Energia eléctrica 2007- 2035 (EIA, 2010)

Segundo a EIA, quase 30 mil milhões de toneladas de CO₂ são emitidas anualmente no mundo no âmbito da produção de energia, não tendo em conta outras indústrias e meios de transporte.

Observando e reflectindo sobre estes números, chega-se à conclusão que a tarefa de reduzir emissões não se adivinha fácil. Para ser bem-sucedido, para além de utilização de tecnologia de ponta torna-se muito importante, legislação que se adequa a esse desiderato.

Neste ponto, a União Europeia, propôs em Março de 2007 uma meta bastante ambiciosa com o objectivo de reduzir emissões de gases com efeito do estufa, aumentar a eficiência energética, entre outros, conhecida por 20-20-20 que corresponde aos seguintes objectivos:

- Atingir um contributo de 20% de energias renováveis na energia primária consumida na UE;
- Redução de 20% nas emissões de gases com efeito de estufa para níveis inferiores aos de 1990;
- Redução de 20% no consumo de energia primária quando comparado com os níveis de projecto, aumentando a eficiência energética.

Existe ainda legislação adicional que visa limitar as emissões de efluentes tóxicos no sector rodoviário. Dividindo os transportes de passageiros em categorias de acordo com as emissões: Euro 1 (entrou em vigor em 1992) até Euro 6 que entrará em vigor em 2014.

De seguida resumem-se as emissões padrão, em g/km, para veículos de passageiros (gasóleo e gasolina) da Euro 1 e Euro 6:

Tabela 1 -Emissões padrão, em g/km, para veículos de passageiros

Norma		Data	CO	NMHC	NO _x	HC+ NO _x	PM
Euro 1	Diesel	Julho 1992	3,16	-	-	1,13	0,18
	Gasolina						-
Euro 6	Diesel	Setembro 2014	0,5	-	0,08	0,17	0,005
	Gasolina		1,0	0,068	0,06	-	

2. Técnicas de Captura de CO₂

Presentemente, este tipo de tecnologia tem sofrido um grande desenvolvimento, com uma grande variedade de técnicas e materiais utilizados.

Neste capítulo vai ser abordado o “estado da arte” relativamente a este assunto. Irão ser realçadas algumas técnicas consideradas mais importantes fazendo-se uma explicação sucinta sobre as mesmas, remetendo depois o leitor para as referências consultadas, no caso de se pretender aprofundar o assunto. Serão igualmente alvo de uma breve explicação as técnicas de sequestro, remetendo-se, igualmente, para as referências para um maior aprofundamento.

Como já foi referido no Capítulo 1, o facto deste efluente, CO₂, ser um dos mais importantes no efeito de estufa, torna o seu controlo imperativo. O CO₂ proveniente de fontes concentradas de CO₂ pode ser separado e purificado usando técnicas de captura que irão ser abordadas neste capítulo. É possível produzir CO₂ puro a partir de efluentes gasosos derivados da produção de electricidade, mas adicionam um custo considerável ao sistema de conversão ou sequestro. Os custos deste sistema, assim como previsões e metas podem ser consultados com mais pormenor em (IEA, 2009b).

Os sistemas de captura de CO₂ podem ser divididos em pós-combustão, pré-combustão e oxi-fuel. O primeiro caso é o que vai ser tratado nesta Tese, dado que é a tecnologia que mais se aplica ao propósito pretendido de otimizar uma central termoeléctrica já existente. Como o nome indica, a captura de dióxido de carbono é efectuada depois da combustão, sendo todo o processo até à combustão idêntico ao existente em centrais convencionais. Esta tecnologia pode ser designada, igualmente, por fim-de-linha (“*end of the pipe*”). Este sistema pode não ter o maior potencial para reduzir os custos de separação e captura, mas é o que tem o maior potencial para redução das emissões a curto prazo. Isto deve-se ao facto de estes sistemas poderem ser adaptados a instalações já existentes.

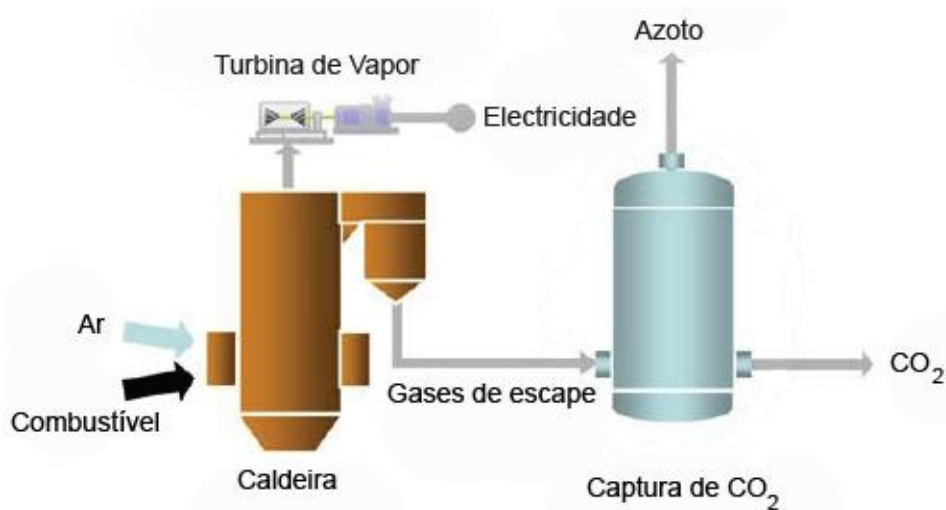


Figura 1 - Esquema de funcionamento captura pós-combustão

As centrais com sistemas de captura que se baseiam no princípio da pré-combustão envolvem a oxidação parcial do combustível sólido num gaseificador para produzir uma mistura de hidrogénio e monóxido de

carbono. A mistura é depois tratada numa unidade designada por *shift converter* ou gaseificador para produzir CO_2 e H_2 , sendo posteriormente usado um sistema de adsorção física para separar o CO_2 da mistura, enquanto o H_2 é usado como combustível na turbina.

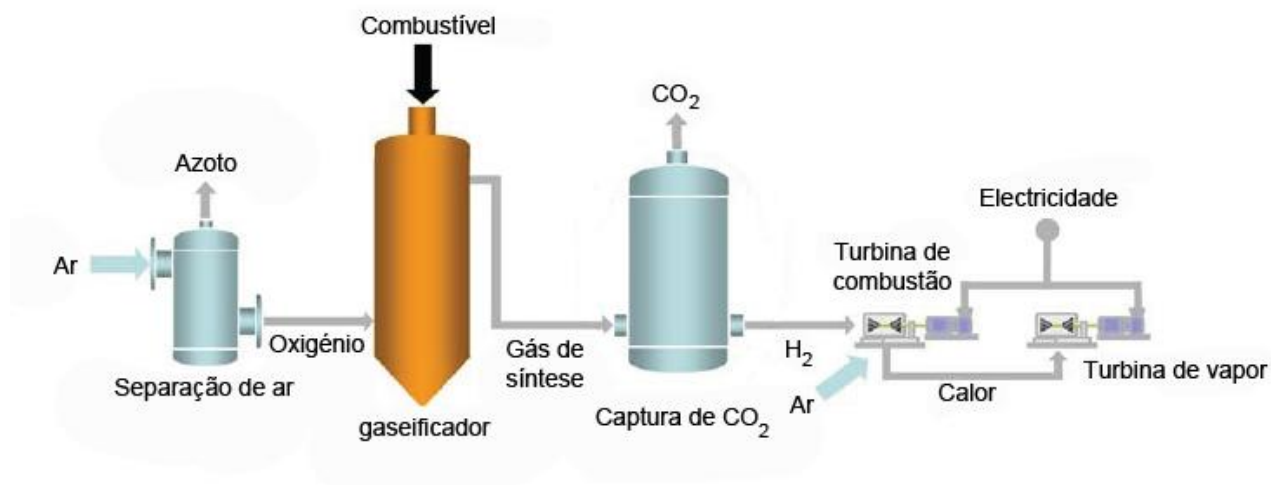


Figura 2 - Esquema de funcionamento captura pré-combustão

Os sistemas oxi-fuel baseiam-se na combustão de combustíveis fósseis com produtos de combustão reciclados e enriquecidos com oxigénio, permitindo obter produtos com elevada concentração de CO_2 e vapor.

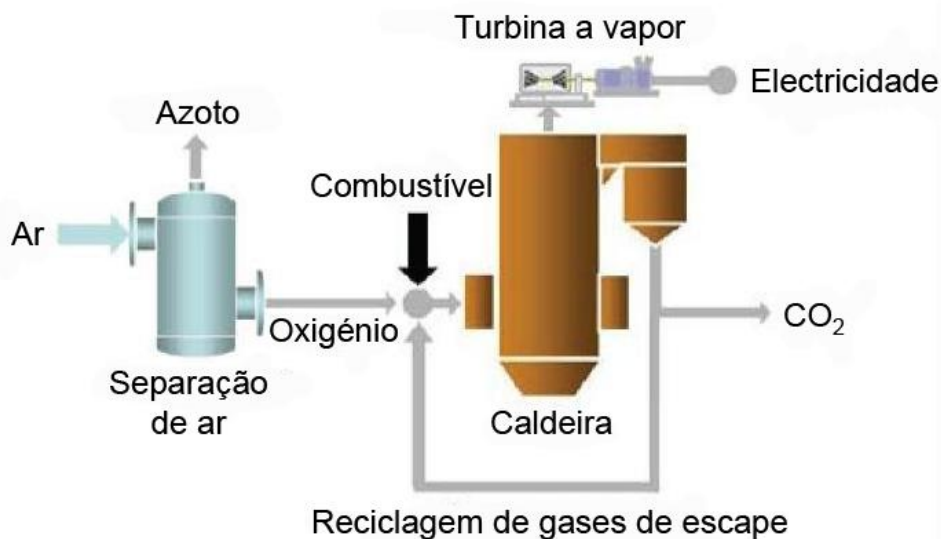


Figura 3 - Esquema de funcionamento captura oxi-fuel

Apresentam-se de seguida, entre outros, alguns projectos de captura e sequestro de carbono a decorrer (Grasser, 2009):

- *TXE Carbon Management and Gasification Project* (Beaumont, Texas, EUA) - o objectivo deste projecto é comercializar uma central de gaseificação que irá capturar vários milhões de toneladas por ano de CO₂. Irá ser produzido um gás de síntese (uma mistura de CO e H₂) que será usado na produção de hidrogénio, metanol e amónia. A maioria do dióxido de carbono produzido neste processo será capturado e sequestrado.
- *Zero Gen Project* (Emerald, Queensland, Austrália) - este projecto consiste em desenvolver uma central de ciclo combinado com captura e sequestro de CO₂. A central será localizada perto de uma mina em Queensland e as emissões de CO₂ serão armazenadas em aquíferos salinos.
- *Demonstration of Oxyfuel Combustion Systems* (Renfrew, Escócia, Reino Unido) - O objectivo deste projecto é demonstrar a tecnologia oxi-fuel numa caldeira de 40MW, tornando-a na maior demonstração de um sistema de oxi-fuel existente.
- *CO₂ Storage in the Limburg Coal and Sandstone Layers* (Geleen, Limburg, Holanda) - o objectivo deste projecto consiste em armazenar CO₂ proveniente de duas centrais produtoras de amónia em rochas porosas e camadas de carvão.

Os projectos anteriormente referidos são efectuados em grande escala. Havendo muitos outros, que mostram ser opções interessantes, mas são elaborados em pequena escala.

Outro processo, que se revela interessante, é a conversão química em grande escala do CO₂, proveniente de uma central termoeléctrica em combustíveis como, por exemplo, metanol. Porém isto requeria uma grande quantidade de energia que iria tornar as suas vantagens completamente marginais. As micro-algas oferecem um potencial para converter o CO₂ em biomassa (Herzog, 1997), porém é necessária ainda mais investigação de forma a alcançar melhoramentos na produção de maneira a reduzir os custos e os requisitos de terreno. Outro estudo que merece destaque é o armazenamento em carbonatos, contudo o tratamento dos materiais e o desperdício que daí advém torna esta técnica uma incerteza sem que seja realizada uma investigação mais aprofundada.

O maior desafio que a tecnologia de captura de CO₂ enfrenta é o de redução do custo global de utilização, reduzindo os custos relacionados com o consumo de energia, capital de utilização e riscos associados, assim como uma maior divulgação e um esforço para perceber esta tecnologia conhecendo, da melhor maneira, o seu potencial, não esquecendo que um aumento da eficiência energética das centrais eléctricas é igualmente importante.

2.1 Técnicas de Captura de CO₂ - Absorção

Esta é, actualmente, a opção mais viável para um processo de captura pós-combustão.

Esta técnica pode ser definida como o processo em que átomos, moléculas ou iões são transferidos para uma outra fase, fixando-se nela. O processo pode dar-se pela fixação de um gás por um sólido ou líquido, ou a fixação de um líquido por um sólido.

A absorção química é favorável para separação a baixa pressão, como por exemplo em *PC* (*Pulverized Coal-fired steam cycles*) e *NGCC* (*Natural Gas-Fired Combined Cycles*), necessitando de grandes quantidades de energia; enquanto a absorção física é indicada para separação a alta pressão *ICGCC* (*Integrated Coal Gasification Combined Cycles*) e requer baixas quantidades de energia (Rostam-Abadi, 2005).

No caso de um solvente físico, a solubilidade é aproximadamente proporcional à pressão parcial dos componentes gasosos. No caso de solventes químicos, a saturação do solvente ocorre com o aumento da carga, tendendo para um limite, como pode ser observado no Gráfico 4.

No caso da absorção química, depois do efluente gasoso ser tratado no *scrubber*, o solvente deve ser aquecido de forma a recuperar o CO₂ puro, processo este que é conhecido como regeneração de solvente. Na absorção física, o CO₂ deve ser expandido. Numa primeira aproximação, a energia despendida para regenerar o solvente no processo de absorção química é proporcional à quantidade de gás admitido. Num processo físico, é inversamente proporcional à pressão parcial dos componentes gasosos a ser removidos. É comum usar-se absorção química quando a pressão parcial do CO₂ é inferior a 10 bar, e absorção física quando a pressão parcial excede este valor. Como a temperatura para a absorção química não deve exceder os 60°C (sendo inferior para a absorção física), o gás deve ser arrefecido até à temperatura requerida (Göttlicher, 2004).

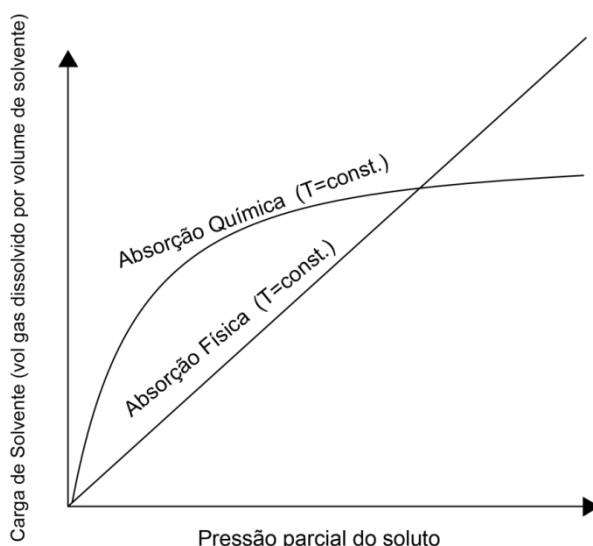


Gráfico 4 - Curva de saturação do solvente físico e químico dependendo da pressão parcial do componente gasoso dissolvido

Uma das técnicas de captura por absorção mais convencionais consiste em utilizar aminas como solvente químico, em solução aquosa, em contacto com o efluente gasoso. O CO₂ e as aminas reagem formando

um composto rico em CO₂ solúvel em água. Este composto é posteriormente bombeado para um regenerador onde é aquecido. Este processo inverte a reacção química e é libertado CO₂ praticamente puro. As aminas, após serem regeneradas, são reutilizadas novamente. Repõem-se novas aminas (para compensar as perdas) e a mistura é arrefecida. De seguida, esta é bombeada para a coluna de absorção onde se repete o ciclo. A tecnologia de acordo com o actual “estado-da-arte” utiliza a monoetanolamina (MEA), que permite uma rápida taxa de absorção, e características favoráveis de equilíbrio. Aminas secundárias, como por exemplo, a dietanolamina (DEA), exibem, igualmente, características favoráveis de absorção (NETL, 2004).

Algumas das características operacionais para as aminas mais comuns podem ser observadas na tabela seguinte:

Tabela 2 - Valores típicos de utilização para aminas (Polasek, 2006)

	MEA	DEA	DGA	MDEA
Concentração da Solução %	15-20	25-35	50-70	20-50
Carga de gás ácido, mole/mole (aço carbono)	0,3-0,35	0,3-0,35	0,3-0,35	Sem limite
Capacidade para absorver selectivamente H₂S	Não	Número limitado de condições	Não	Na maioria das condições

Durante o processo de selecção de aminas devem-se ter em conta alguns parâmetros, tais como:

- Tipos de impurezas (compostos) existentes no gás a tratar;
- Concentração de gases ácidos e percentagem de remoção requerida;
- Temperatura e pressão a que deve ser processado o gás;
- Volume de gás a ser tratado;
- Custo das aminas e da utilização da central.

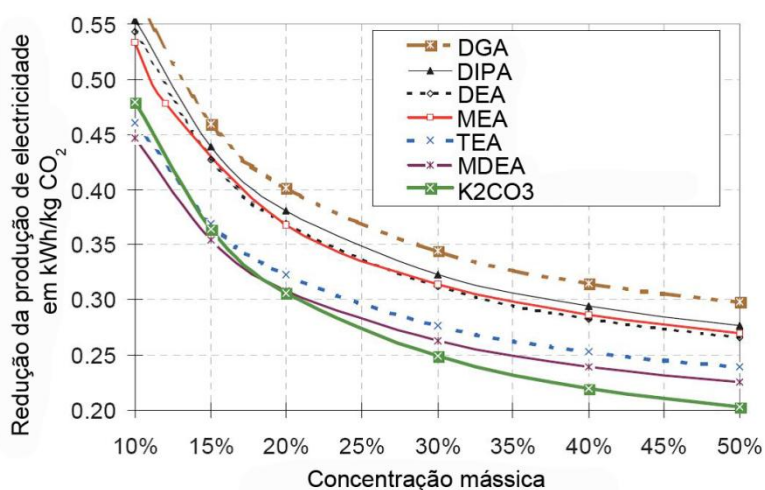


Gráfico 5 - Consumo de energia para absorção química de CO₂ em termos de redução na produção de energia (Göttlicher, 2004)

Um dos maiores problemas associados a esta técnica é a degradação do solvente devido a reacções irreversíveis com SO_2 e outros compostos existentes nos efluentes gasosos, resultando numa perda de solvente. As aminas degradam-se igualmente quando a temperatura excede os 40°C na coluna de absorção e os 120°C no regenerador (Göttlicher, 2004), sendo necessária especial atenção a este parâmetro, de forma a evitar uma rápida degradação do solvente.

Outro problema existente é que, quando as MEA se encontram em concentrações elevadas são muito corrosivas o que pode ser um problema para os sistemas de tubagens que fazem parte deste processo. Dado que se encontram normalmente diluídas em água nestes sistemas de absorção, a solução de aminas necessita de uma quantidade significativa de energia para se efectuar a regeneração.

O consumo de energia das bombas de solventes encontra-se entre 0,02 e 0,4 kWh por kg de CO_2 removido. Além deste valor, deve ser adicionado aos requisitos de energia, calor para a regeneração das aminas, com um valor situado entre 0,5-1,7 kWh por kg de CO_2 removido, valores comuns nas referências consultadas. Estes valores variam consoante a concentração da solução de aminas. É possível, igualmente, encontrar em várias referências um custo por tonelada de CO_2 capturado, sendo comum o intervalo entre 20-45 €/t CO_2 não tendo em conta o transporte. Com o transporte e armazenamento tem de se adicionar 7-14 €/t CO_2 (NETL, 2007a).

É necessário investir, ainda, em pesquisa e desenvolvimento para otimizar o processo de absorção, desenvolver e melhorar o processo de transferência de massa gás-líquido, desenvolver soluções de aminas que necessitem de menos energia térmica para regeneração e aumentar a quantidade de absorvente existente na solução aquosa de aminas, o que, implicitamente, é o mesmo que diminuir a quantidade de água existente na solução pelos factores anteriormente referidos (NETL, 2007a).

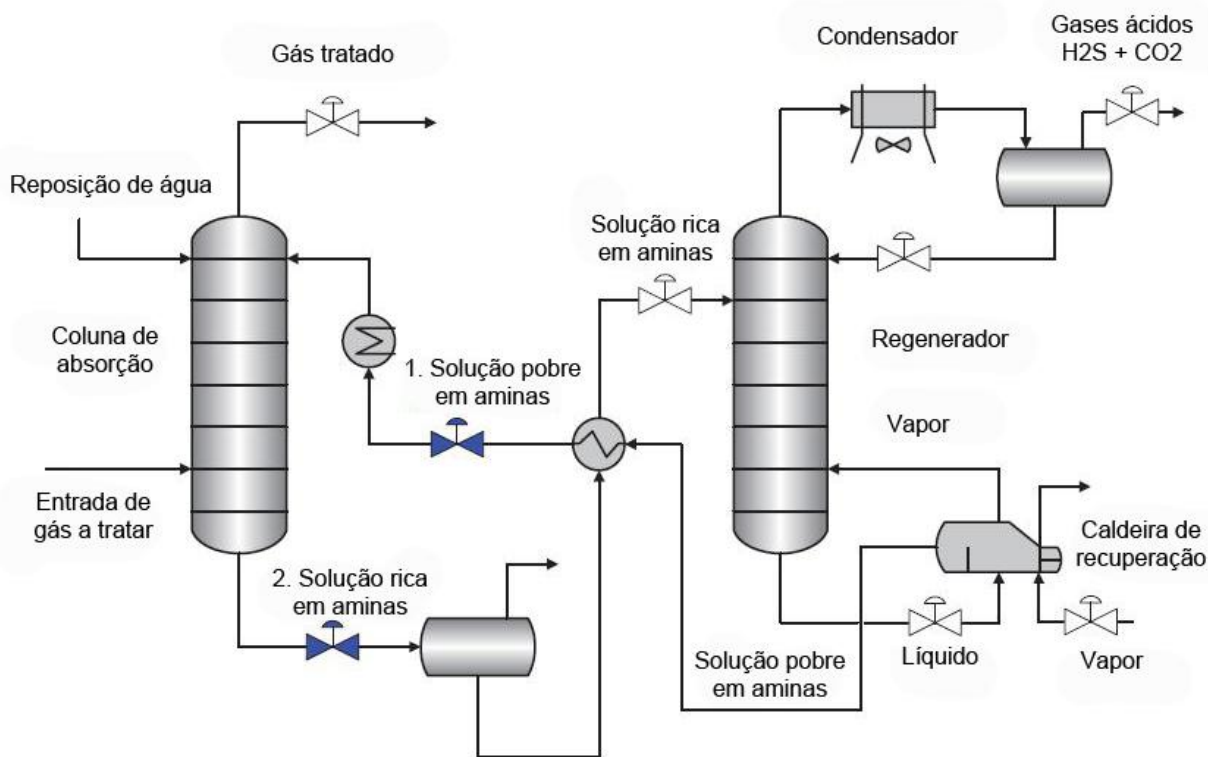


Figura 4 - Esquema de instalação de captura de CO_2 usando aminas (Metso, 2011)

Este sistema pode igualmente ser usado, com algumas modificações, para tratar o gás natural quando este tem uma percentagem elevada de H₂S (gás sulfídrico).

Como já foi referido, existem alternativas ao esquema de instalação mostrado anteriormente. Uma dessas alternativas (LeMoullec, 2010) pode ser observada na Figura 5. Desta configuração ressalta à vista uma turbina auxiliar que expande o vapor proveniente da turbina de média pressão para a pressão do funcionamento do *stripper* que é, aproximadamente, a pressão atmosférica. Esta alternativa permite produzir trabalho ao mesmo tempo que se adequa o vapor às condições ideais de funcionamento do *stripper*.

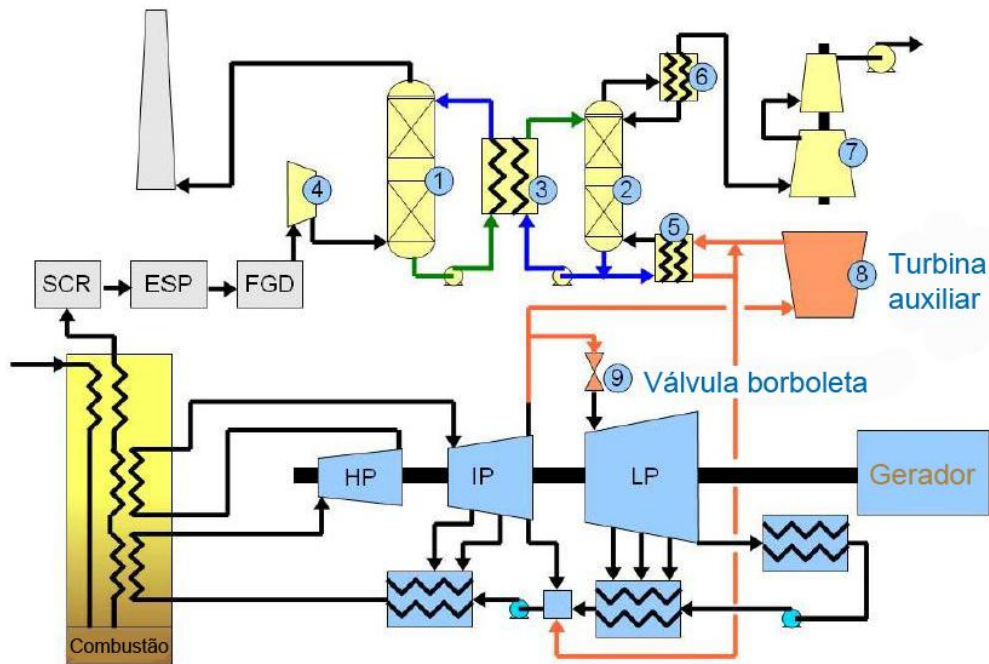


Figura 5 - Esquema alternativo para captura de CO₂ (LeMoullec, 2010)

2.2 Técnicas de Captura de CO₂ – Adsorção

A adsorção é o processo que consiste em remover compostos químicos de uma solução acumulando-os numa superfície sólida. Num solvente sólido é necessário uma grande quantidade de energia para se dar a regeneração, quer seja através da pressão, ou através do aumento da temperatura. Em termos industriais, por enquanto, este tipo de solução é apenas aplicado em instalações com um baixo caudal de gases de exaustão, baseando-se nas diferentes solubilidades que os componentes gasosos apresentam num sólido.

Este processo pode ser dividido em físico ou químico. A adsorção física com regeneração através da redução de pressão é definida como *Pressure Swing Adsorption (PSA)* e um esquema exemplificativo

pode ser observado na Figura 6. Para este processo é usual usar-se carbono activado ou coque, zeólitos, alumínio activado, compostos de sílica, entre outros. Usando estas substâncias garante-se que a adsorção do CO₂ é maior que outros gases existentes na exaustão, como N₂ ou O₂.

O processo químico baseia-se na regeneração térmica e é conhecido como *Temperature Swing Adsorption (TSA)*. Existem ainda outros processos onde a regeneração consiste numa combinação de redução de pressão e aumento da temperatura (PTSA).

Segundo (NETL, 2007a) numa adsorção de gases de exaustão com uma pressão compreendida entre 13 a 21 bar, consegue-se factores de separação de CO₂ de 60% a 90% com níveis de pureza acima de 99% em fracção de volume.

As necessidades energéticas desta tecnologia são de, aproximadamente, 0,16 a 0,2 kWh/kg CO₂ removido (Göttlicher, 2004).

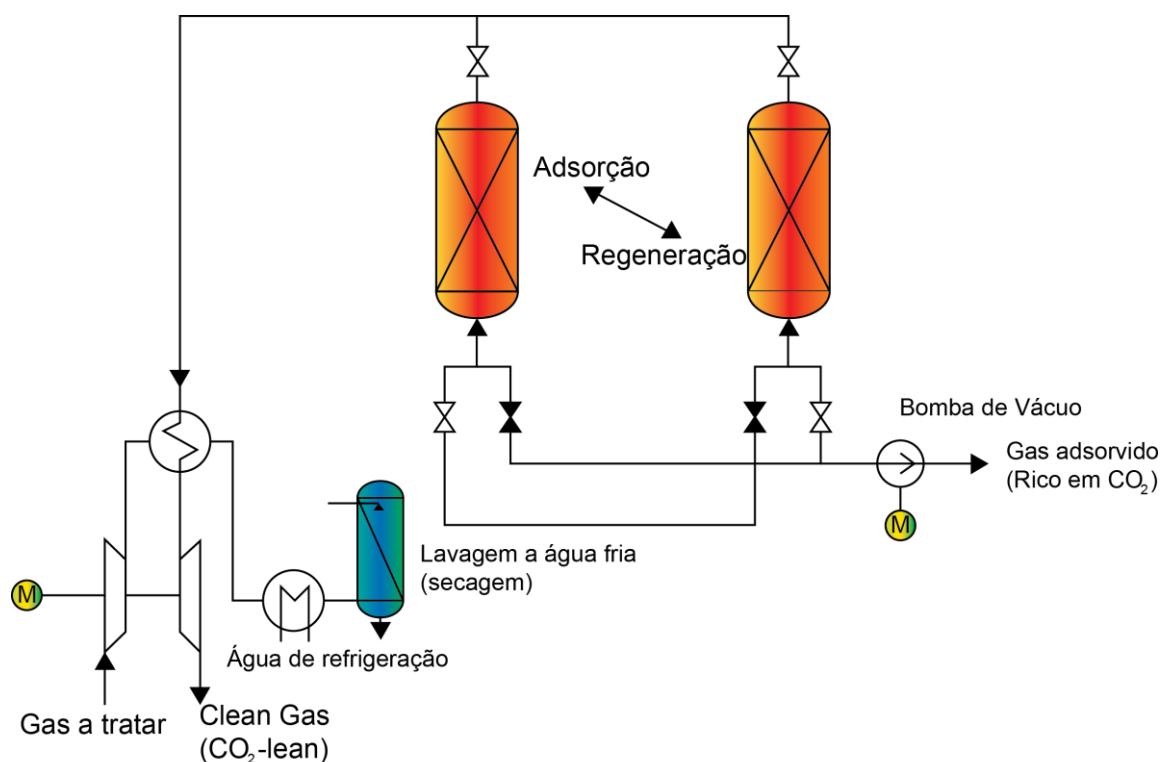


Figura 6 - Diagrama de instalação baseado no sistema *Pressure Swing Adsorption (PSA)*

2.3 Técnicas de Captura de CO₂ – Membranas

O uso de membranas para capturar gases, envolve a separação de componentes individuais de cada gás e baseia-se na diferença da taxa de permeabilidade. Esta taxa é determinada pelas características do componente, da membrana e do diferencial da pressão parcial ao longo da membrana. O componente que é recuperado nunca é 100% puro devido à separação ser baseada na diferença das taxas de

permeabilidade. É no entanto possível obter níveis elevados de pureza recorrendo a múltiplos níveis e/ou usando esta técnica combinada com outras tecnologias.

Tabela 3 - Taxa de permeabilidade de gases através de diferentes tipos de membranas (Kohl, 1997)

Membrana	Taxa de permeabilidade relativa ⁽¹⁾									
	H ₂	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	He	H ₂ S	CO	C ₂ H ₆
Polisulfonato	13	0,2	1	0,22	6	-	-	-	-	-
Acetato de Celulose	12	0,18	1	0,2	6	100	15	10	0,3	0,1
Poliamida	9	0,05	0,5	0,05	-	-	-	-	-	-
Produto Dow	136	8	32	-	93	-	-	-	-	-
Produto Permea	22	0,4	2,3	0,4	9	-	-	-	-	-
PDMS ⁽²⁾	649	281	604	-	-	-	-	-	-	-

(1) As taxas de permeabilidade são relativas, sendo 1 para oxigénio em polisulfonato e acetato de celulose

(2) PDMS = poly(dimetilsiloxano): borracha de silicone

Esta técnica apresenta como principais vantagens (Kohl, 1997) as seguintes:

- baixo investimento;
- processo simples e que funciona de forma autónoma;
- inexistência de partes móveis;
- o *hardware* associado é mínimo;
- facilidade de instalação;
- flexibilidade;
- requisitos mínimos;
- baixo impacte ambiental;
- seguro;
- fácil substituição ou *upgrade*.

E como principais desvantagens:

- é necessário um caudal de gases sem impurezas;
- devido à natureza do processo será necessária uma quantidade considerável de energia para comprimir os gases.

Adaptando este conceito à captura de CO₂ é possível estimar o caudal mássico de dióxido de carbono transferido, conhecendo a permeabilidade individual de cada elemento. Segundo a lei da difusão de Fick para membranas de polímeros:

$$m_{CO_2} = \frac{D_{CO_2} \times A \times p_{f,CO_2} - p_{p,CO_2}}{l}$$

Em que:

D_{CO_2} é a permeabilidade do CO₂ através da membrana;

A é a área da superfície;

l é a espessura da membrana;

p_{f,CO_2} e p_{p,CO_2} é a pressão parcial do CO₂ no lado da alimentação (f) e no lado permeável (p), respectivamente.

O comportamento de separação da membrana é determinado pela selectividade α_{ij} definido pela relação entre as permeabilidades de dois componentes, i e j:

$$\alpha_{ij} = \frac{D_i}{D_j}$$

Além destes dois parâmetros referidos, a qualidade da separação é definida por mais dois parâmetros (Göttlicher, 2004): A taxa de compressão entre o lado permeável e o lado da alimentação e a taxa de impregnação que é definida entre o caudal molar do lado permeável e o caudal molar do lado da alimentação. No primeiro, uma taxa elevada promove uma boa separação mas tem como consequência um aumento do trabalho no compressor. Em relação ao segundo parâmetro, se for necessário aumentar o factor de separação, esta taxa deve ser aumentada, o que irá provocar um decréscimo na concentração do gás obtido.

O consumo de energia para sistemas desta natureza encontra-se entre os 0,17 a 0,29 kWh/kg CO₂ removido.

Este tipo de membranas pode ser usado igualmente em outros processos, de pré-separação de CO₂ de gás natural como por exemplo em processos criogénicos.

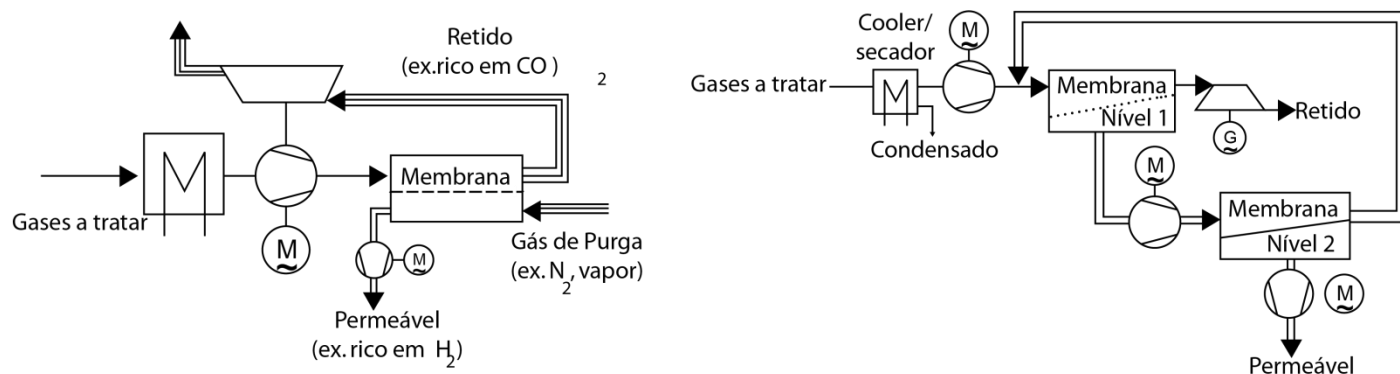


Figura 7 - Processo de separação por membranas (um nível e dois níveis, respectivamente) (Göttlicher, 2004)

2.4 Outras técnicas de captura

Além das técnicas atrás referidas, existem muitas outras. Umas são já usadas e encontram-se em desenvolvimento, como o uso de algas ou micro-organismos para absorverem dióxido de carbono e emitirem metano, porém ainda em pequena escala. Outras só se encontram ainda em fase de estudo, como o uso de outro tipo de materiais para serem utilizados nas técnicas já descritas.

No quadro seguinte resumem-se as principais técnicas utilizadas, assim como os materiais mais comuns:

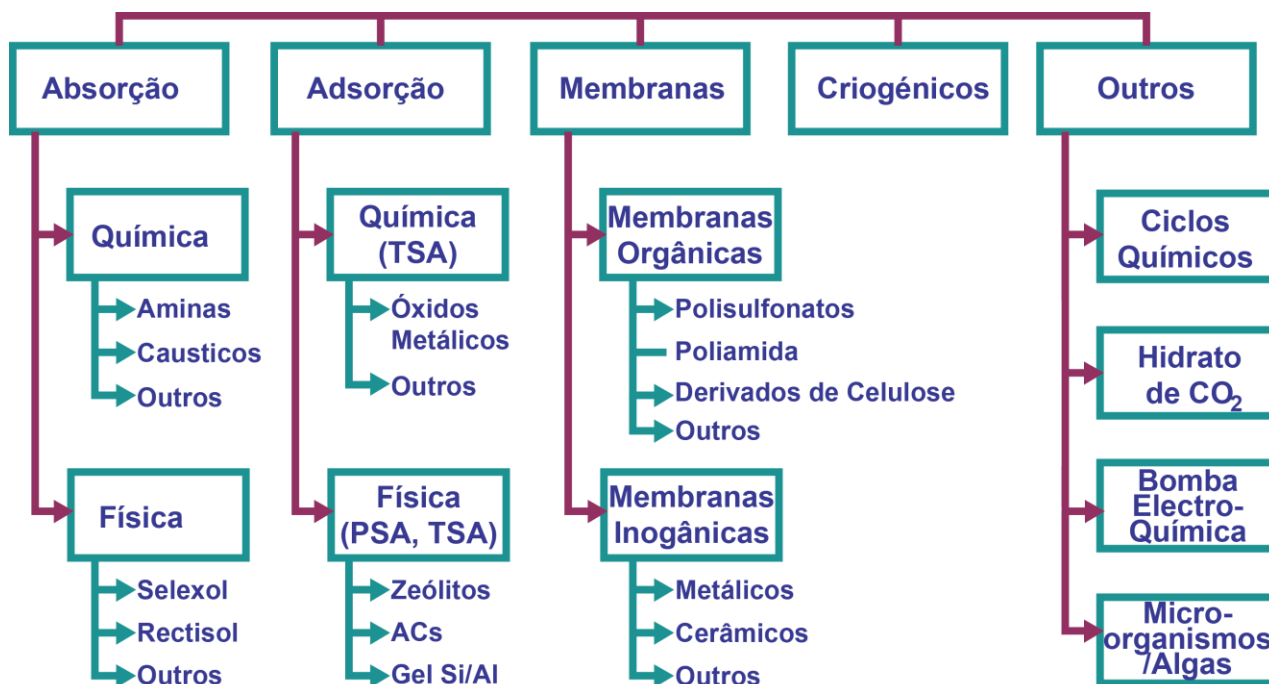


Figura 8 - Resumo das Técnicas de Captura de CO₂ existentes (Rostam-Abadi, 2005)

2.5 Transporte e Armazenamento de CO₂

Armazenamento de CO₂ é definido como a colocação de CO₂ num reservatório, de tal forma que permanecerá armazenado ou sequestrado perpetuamente. O armazenamento de CO₂ inclui o sequestro geológico e sequestro terrestre. Destes destaca-se o sequestro em poços de petróleo ou minas de carvão já exploradas, aquíferos, oceanos, fixação na biomassa ou sob a forma de gelo seco (CO₂ sólido). Na Figura 9 pode observar-se um esquema exemplificativo do ciclo do CO₂, desde a absorção, até ao sequestro, quer terrestre quer geológico.

O transporte do CO₂ capturado será feito idealmente em *pipelines* de alta pressão desde a central de captura até ao local onde se dará o sequestro. Outros estudos apresentam como hipóteses barcos, camiões e comboios para efectuar o transporte em regiões onde não existem locais adequados para se proceder ao armazenamento deste.

2.5.1 Questões ambientais e de segurança

A baixas concentrações há poucas preocupações com o dióxido de carbono para além do aquecimento global. Não é venenoso, mas o facto de ser mais denso que o ar, pode sufocar em elevadas concentrações.

Existem, no entanto, algumas preocupações que o CO₂ possa ser libertado durante o transporte e injeção ou com o passar do tempo nas formações rochosas. Para evitar este facto, estas instalações têm de ser monitorizadas cuidadosamente de forma a torná-las seguras para as pessoas e para o ambiente. O CO₂ dissolvido na água forma um ácido fraco, água carbonatada ou gaseificada, que pode afectar a água dos oceanos ou a água potável.

Considerando algumas avaliações pessimistas, estima-se que no máximo 0,03% do CO₂ transportado e injectado pudesse ser libertado (POST, 2005). Não se deve esquecer, no entanto, que nalguns locais da Terra, o CO₂ é libertado de forma natural através do solo.

Os perigos percebidos que advêm da utilização desta tecnologia terão de ser melhor estudadas e alvo de atenção redobrada de forma a evitar danos no ambiente.

2.5.2 Sequestro Geológico

A sequestração geológica envolve a injeção de CO₂ em reservatórios subterrâneos que têm a capacidade de conter o gás injectado por longos períodos de tempo, como por exemplo, reservatórios de petróleo e gás, constituídos por formações rochosas porosas que mantiveram estas substâncias retidas por milhões de anos. Como valor acrescentado, o CO₂ injectado nestes reservatórios pode facilitar a recuperação de petróleo e gás que são impossíveis de recuperar utilizando os métodos tradicionais. O CO₂ injectado pode aumentar a recuperação de petróleo num reservatório esgotado em 10-20% (Miller, 2005).

Outras formações rochosas interessantes para a sequestração do CO₂ são as formações salinas constituídas por rochas porosas saturadas com salmoura e tamponadas por uma ou mais extensas formações rochosas impermeáveis, que assim permitem o sequestro do CO₂. Comparativamente, as minas de carvão ou reservatórios de petróleo ou gás têm a vantagem de serem mais comuns, o que pode implicar estarem mais próximas das instalações industriais e apresentarem uma capacidade de sequestração maior de CO₂. Por outro lado, é pouco conhecida a capacidade de armazenamento e imobilização do CO₂ por parte das formações salinas. É referida pelo IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*) como a melhor opção a longo termo para o sequestro de CO₂ (NETL, 2007b).

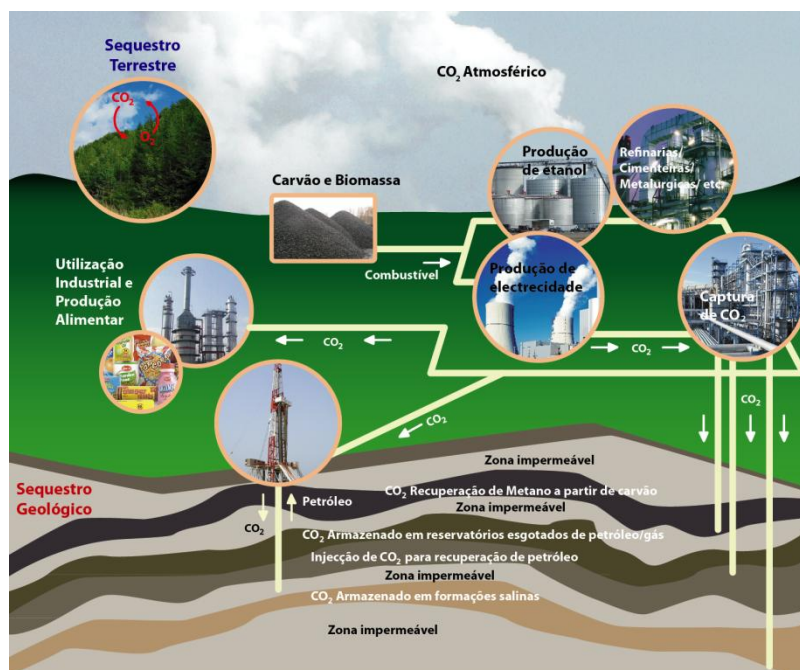


Figura 9 - Captura e armazenamento de CO₂ (NETL, 2007b)

Minas de carvão não exploradas, a profundidades maiores que os limites de recuperação tradicionais, representam uma oportunidade para recuperação de energia utilizando o CO₂ capturado. Conhecida como ECBM (*Enhanced Coal bed Methane*). A grande maioria dos diferentes tipos de carvão existente contém metano adsorvido, mas irá preferencialmente adsorver CO₂ e desadsorver (libertar) metano. O metano recuperado apresenta valor acrescentado ao processo de captura e sequestro de dióxido de carbono, baixando assim os custos de exploração desta tecnologia. Apesar de ser conhecido que a injeção de CO₂ liberta metano, um melhor conhecimento do mecanismo de deslocamento é necessário para otimizar o armazenamento deste composto e uma melhor percepção dos problemas de dilatação e de redução de permeabilidade que daí advêm (Taillefert, 2003) e (Miller, 2005).

Porém todas estas opções carecem de informações e estudos que ainda não estão completamente entendidos. Por exemplo a quantidade de CO₂ que pode ser injectado, como ser injectado, a capacidade de diferentes formações rochosas em manter o dióxido de carbono armazenado a longo termo, assim como as reacções que poderão surgir entre este e as diferentes formações rochosas. Para melhor compreender a classificação de formações rochosas e a sua aplicação na captura de dióxido de carbono consultar (NETL, 2010c).

Existem actualmente algumas centrais que aplicam esta técnica. De entre essas, destaca-se o projecto Sleipner posto em prática pela Statoil. Consiste na injeção de CO₂ (cerca de 1 milhão de toneladas/ano) a uma profundidade de 1000 metros abaixo do nível do mar, na formação de Utsira (Mar da Noruega). A produção de gás e a injeção de dióxido de carbono começaram em 1996. A aplicação desta técnica deveu-se ao facto de o gás ter uma concentração elevada de CO₂, existir um imposto elevado para emissões desse composto e estar disponível um aquífero salino. O processo de captura recorre a aminas, tais como MDEA (Kaarstad, 2004).

Segundo (Herzog, 1997) a captura de CO₂ com sequestro terrestre é o processo que apresenta o maior potencial para redução de emissões, com valores na ordem dos 900 milhões de toneladas de CO₂, seguindo-se a captura com armazenamento no oceano, com 600 milhões de toneladas.

Este assunto pode ser mais aprofundado com recursos a estudos matemáticos para a modelação e o comportamento do CO₂ nas formações rochosas. Exemplos deste tipo de estudos podem ser consultados em (NETL, 2010b), (NETL, 2010d) e (NETL, 2011).

2.5.3 Sequestro Terrestre

O sequestro ou armazenamento de carbono nas florestas e sector agrícola consiste na capacidade das florestas e terras agrícolas de remover dióxido de carbono da atmosfera. O dióxido de carbono é absorvido por plantas, árvores e culturas através da fotossíntese e armazenado em biomassa em troncos, ramos, folhas, raízes e solos (NETL, 2010a).

Actualmente, este tipo de armazenamento retira da atmosfera aproximadamente 1/3 das emissões globais antropogénicas de CO₂ (Miller, 2005). Nos Estados Unidos florestas e pastos actualmente armazenam cerca de 12% das emissões de dióxido de carbono relacionadas com a produção de energia, transporte e o sector industrial (EPA, 2008).

As florestas e pastagens estáveis podem armazenar grandes quantidades de carbono na sua vegetação e raízes por longos períodos de tempo. Os solos são o maior “armazenador” terrestre de carbono.

A capacidade das terras agrícolas de armazenar ou sequestrar o dióxido de carbono depende de numerosos factores, incluindo clima, tipo de solo, tipo de vegetação ou colheita e práticas de gestão das mesmas.

A quantidade de carbono armazenado em solo orgânico é influenciada por diferentes factores, tais como, a adição de carbono por material vegetal em decomposição, perdas de carbono por respiração e perturbação do solo, quer de origem natural quer de origem humana.

Os agricultores ao adaptar práticas que provoquem o mínimo distúrbio possível do solo, podem abrandar ou mesmo reverter a perda de carbono dos seus solos (Schanhczenski, 2009).

Na Figura 10, adaptada da EPA, é possível observar os diferentes processos através dos quais as florestas e solos, capturam e libertam carbono.

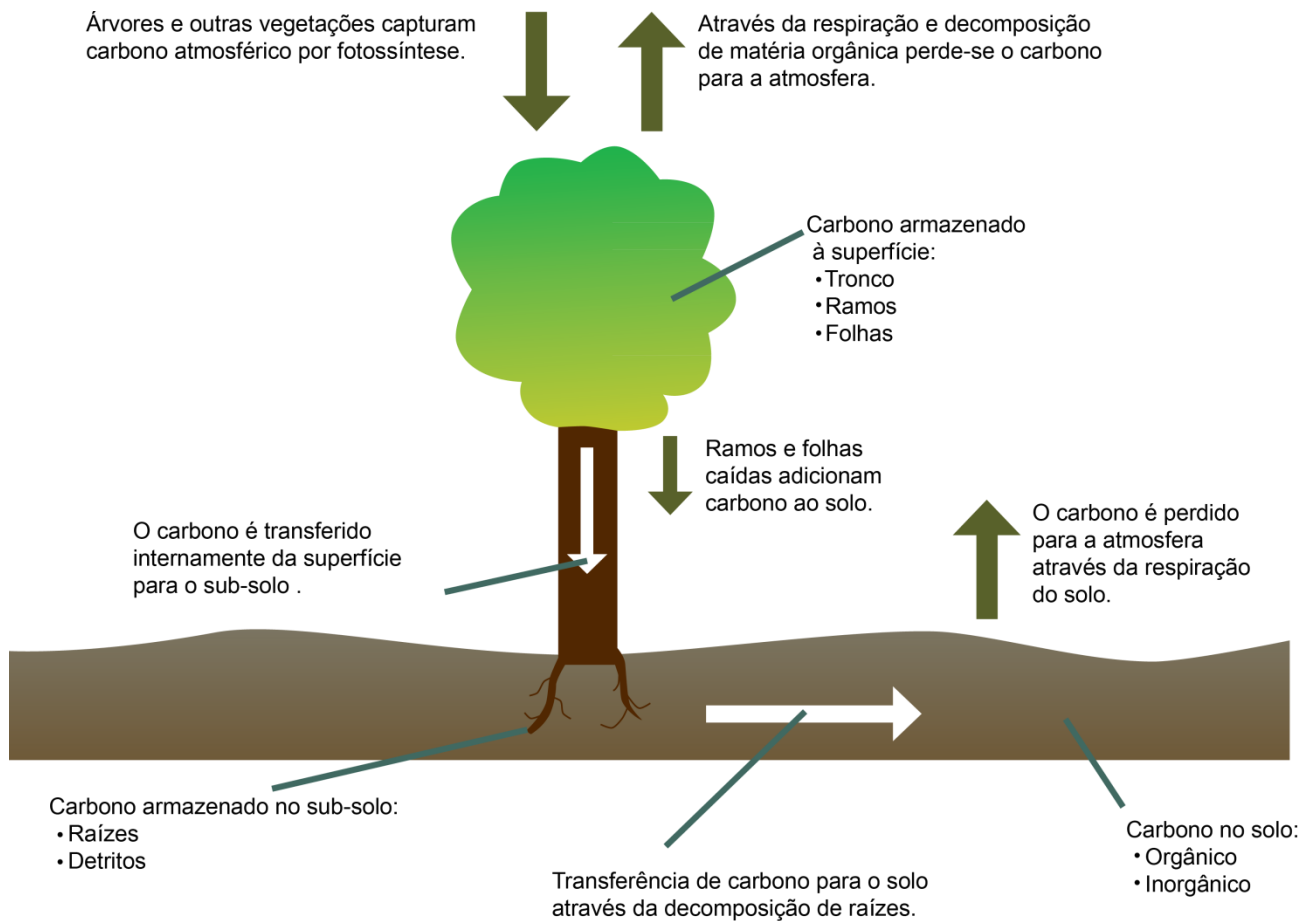


Figura 10 – Sequestro Terrestre na agricultura e florestas (EPA, 2008)

Outras referências que podem ser consultadas sobre esta temática são: (Stavins, 2005), (NETL, 2007a) e (NETL, 2010a).

2.5.4 Sequestro no fundo do oceano

Os oceanos são outro recurso que pode ser usado para armazenar CO_2 . Segundo um estudo (Herzog, 1997) estima-se que contenha 140000 bilhões de toneladas de CO_2 armazenado, além de que, ao usar-se os oceanos como local de armazenamento do dióxido de carbono estar-se-ia a acelerar um processo que se dá todos os dias de forma indirecta, ao mesmo tempo que se reduziria a concentração deste poluente na atmosfera.

Porém, a concentração do CO_2 nos oceanos e na atmosfera tem tendência a equilibrar-se, num intervalo de tempo de 1000 anos ou mais, independentemente do local onde este é injectado.

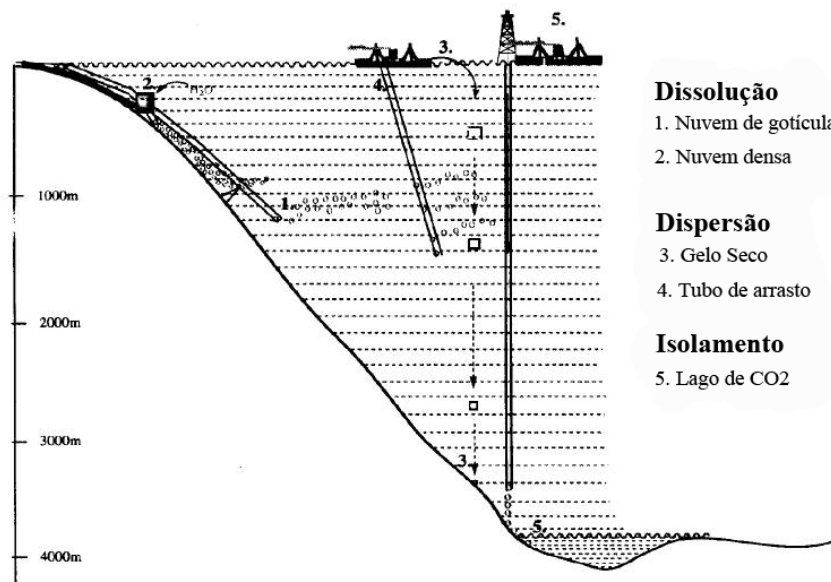


Figura 11 - Cinco métodos de injeção de CO₂ no oceano (Herzog, 1997)

A Figura 11 mostra cinco métodos para a injeção de dióxido de carbono no oceano, que consistem em:

- CO₂ sob a forma de gelo seco libertado de um navio à superfície do oceano;
- CO₂ líquido injectado de um navio em movimento a uma profundidade aproximada de 1000 m;
- CO₂ líquido injectado de uma canalização localizada no fundo do oceano;
- CO₂ líquido introduzido numa depressão localizada no fundo do oceano formando um "lago profundo" a uma profundidade aproximada de 4000 m

Os impactes ambientais desta tecnologia continuam a ser a maior incógnita na utilização ou não deste procedimento. Já se sabe que com a adição de CO₂ à água, o pH desta decresce. O que ainda não se sabe é o impacto que isso pode ter no ecossistema marítimo, em particular nos pouco conhecidos e estudados micro-organismos que habitam no fundo dos oceanos (NETL, 2007b).

3. Centrais de Ciclo Combinado

Com a evolução da civilização, a procura de energia aumenta. Este facto é inegável.

O uso de combustíveis fósseis é ainda uma realidade muito presente, e continuará a ser. Contudo, o recurso a energias renováveis tem vindo a aumentar, e países como Islândia conseguem já depender, unicamente, destes recursos para produzir energia eléctrica.

Nesta dissertação o estudo recai sobre uma central tipo de ciclo combinado, que apesar de recorrer a combustíveis fósseis, é um tipo de central que apresenta um rendimento elevado, quando comparado com outros tipos de tecnologia.

Este tipo de solução surgiu porque se constatou que eram desperdiçadas grandes quantidades de calor nos gases de escape da turbina, que poderiam ser aproveitados para produzir energia.

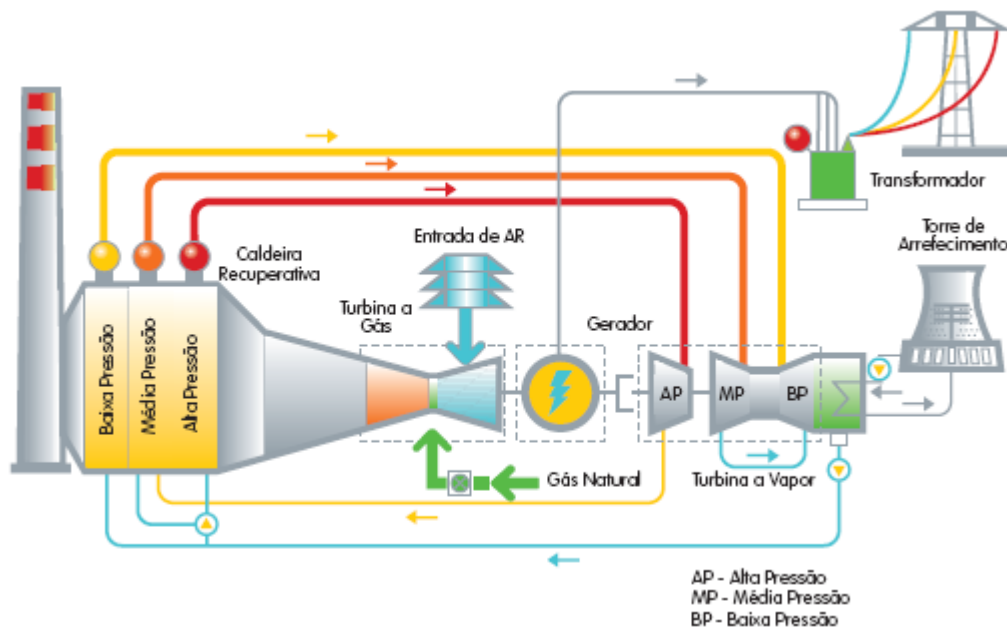


Figura 12- Esquema de Ciclo Combinado (EDP, 2010)

O objectivo desta tecnologia, é usar toda a energia possível a diferentes níveis de temperatura que podem produzir trabalho, vapor, ou aquecimento de água, reduzindo assim o desperdício energético.

Os gases resultantes da combustão do gás natural expandem-se através das pás da turbina a gás, colocando-a em rotação e atravessam a caldeira de recuperação onde cedem calor residual para produzir vapor de água, que por sua vez vai accionar a turbina a vapor. O vapor que sai da turbina é condensado por arrefecimento no condensador, sendo a água reencaminhada para a caldeira para ser novamente vaporizada, completando o ciclo.

O alternador, que é colocado em rotação pela acção combinada das duas turbinas, efectua a transformação da energia mecânica em energia eléctrica. Com este aproveitamento, neste tipo de centrais, os valores típicos para a eficiência energética global são da ordem dos 57%. Para um maior aprofundamento da temática de turbinas a gás e escoamento de fluidos consultar, respectivamente, (Cohen, 1996) e (White, 2002).

Presentemente, a Siemens apresentou uma turbina a gás da classe H, a SGT5-8000H que apresenta um rendimento na ordem dos 60% quando utilizada em ciclo combinado. Esta turbina está instalada na central Irsching 4. Com uma produção de mais de 578 MW e um nível de eficiência energética de 60,75% (líquido), a Siemens durante a fase de testes ultrapassou significativamente a meta de eficiência energética existente.

Para um total de energia produzida, a quantidade de combustível necessário é menor, e o custo de instalação da turbina a gás/kW é cerca de $\frac{1}{4}$ quando comparado com o das turbinas a vapor (Raja, 2006).

Este aumento de rendimento contribui para um menor custo do kWh produzido, assim como uma redução da quantidade de efluentes gasosos (GHC e outros) por kWh produzido, quando comparado com uma central convencional.

A eficiência deste ciclo pode ser calculada recorrendo à seguinte fórmula:

$$\eta = \frac{W_{gás} + W_{vapor}}{Q_{entra}}$$

Em que:

$W_{gás}$ é a potência útil da turbina a gás;

W_{vapor} é a potência útil do ciclo a vapor;

Q_{entra} é a quantidade de calor fornecida à turbina a gás.

Devido a limitações impostas pela dimensão do permutador de calor, não é possível aproveitar na turbina a vapor todo o calor rejeitado na turbina a gás.

Esta tecnologia tem como desvantagens o facto de exigir uma central complexa, um combustível com certos requisitos e a possível perda de flexibilidade e fiabilidade.

4. Caracterização da Central Tipo

Como objecto de estudo, foi escolhida a Central Termoeléctrica do Ribatejo.

Esta central apresenta 3 grupos, com tecnologia de ciclo combinado, de 392 MW cada com um total de 1176 MW, que utiliza gás natural como combustível. A energia eléctrica gerada é entregue à Rede Nacional de Transporte, nos níveis de tensão de 220 kV (Grupo1) e de 400 kV (Grupos 2 e 3). A produção total de energia eléctrica durante o ano 2009 foi de 5 965 231 MWh.

Esta central apresenta já algumas particularidades que a tornam mais eficiente em termos ambientais, como a utilização da tecnologia de ciclo combinado, cujas vantagens já foram atrás mencionadas, e o uso de gás natural como combustível.

Este combustível é a terceira fonte de energia primária mais consumida no planeta e um dos combustíveis que tem conhecido um maior desenvolvimento.

É um combustível com uma utilização bastante flexível, sendo notório o aumento da sua utilização para produção de energia eléctrica nos últimos anos.

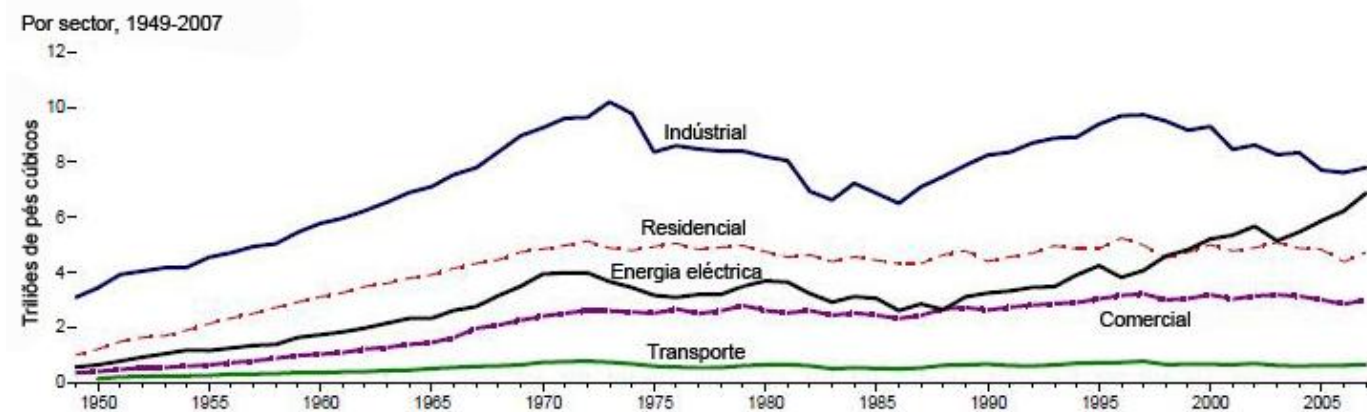


Gráfico 6 - Consumo de gás natural por sector (EIA, 2009b)

A comparação entre alguns combustíveis pode ser observada, em termos de emissões poluentes (gases de combustão), na tabela abaixo:

Tabela 4 - Comparação de emissões entre alguns combustíveis (Braga, 2007)

	Ar tomado	O ₂ consumido	CO ₂ + SO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂	Teor em partículas
Carvão	429	83	98	23	17	330	Muito Elevado
Fuelóleo	396	77	80	22	15	300	Elevado
Gás Natural	335	69	49	42	10	258	Improvável
Biocombustível	366	72	72	27	12	279	Reduzido

Unidade: kg; Base: 10⁶ kJ

Desta comparação entre quatro diferentes tipos de combustíveis, é possível observar-se que o gás natural é o combustível menos poluente. De notar que este tipo de combustível é o único, em análise, que emite, quando queimado, menor quantidade de CO₂ + SO₂ que a quantidade de oxigénio consumido. Devido a ser um combustível com baixo/sem teor em enxofre, permite emissões de fumos a temperaturas inferiores a 100°C, quando em comparação com os combustíveis com enxofre (150°C). Esta diferença permite um diferencial de rendimentos energéticos de cerca de 5% entre este combustível e os outros (Braga, 2007).

Estas vantagens, assim como a emissão de partículas ser improvável, tornam o gás natural o combustível fóssil cada vez mais atraente para ser usado na produção de energia eléctrica.

Estes dados estão expressos nos factores de emissão de gases com efeito de estufa (GEE), reconhecidos pelo Painel Intergovernamental sobre alterações climáticas:

Tabela 5 – Factores de Emissão de gases com efeito de estufa (GEE) (Braga, 2007):

Combustível	CO ₂ (kg/10 ⁹ J)	CH ₄ (kg/10 ⁹ J)	NO ₂ (kg/10 ⁹ J)
Gases de Petróleo Liquefeitos (GPL)	62,44	1,40	1,40
Gás Natural	55,82	1,40	1,40
Gasóleo	73,33	4,99	0,60
Fuelóleo	76,59	2,90	0,60
Carvão	96,30	2,40	0,70

Para selecção da localização da central, alvo do estudo, foram tidos em conta diversos factores:

- Viabilidade de cumprimento de legislação ambiental aplicável;
- Boa inserção na Rede Nacional de Transporte;
- Proximidade da Rede de Gás Natural;
- Elevada aculturação local desta actividade.

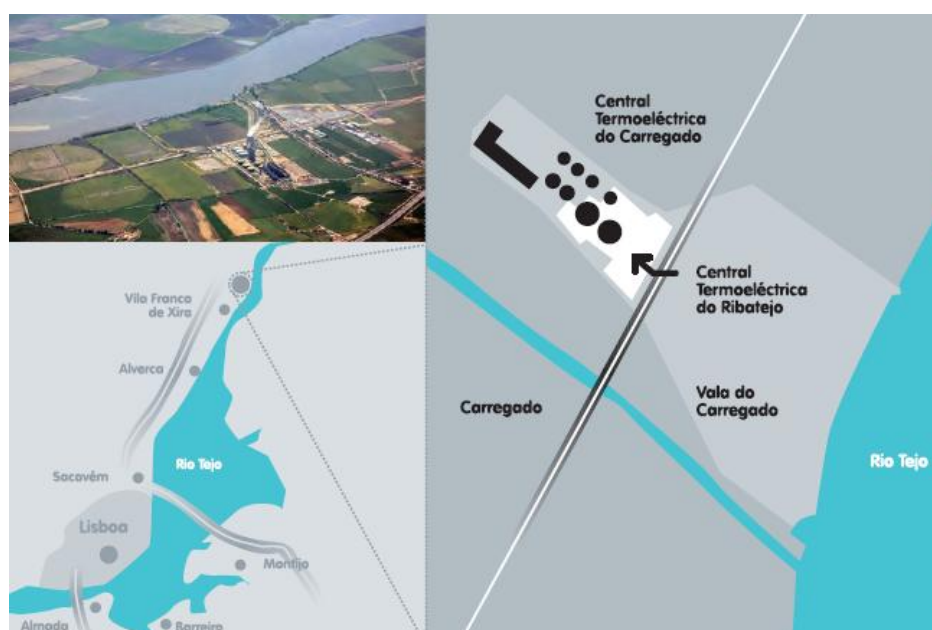


Figura 13 - Localização da Termoeléctrica do Ribatejo

Nesta central a solução tecnológica usada é de “veio único”, isto é, a turbina a gás, o compressor, o alternador e a turbina a vapor são coaxiais, estão montados sobre um único veio.

O circuito de refrigeração dos grupos é fechado, com torre de arrefecimento com ventilação forçada. A água usada para compensar as perdas é captada no Rio Tejo com um caudal de 0,1m³/s.

À potência nominal cada grupo da central consome 18 Nm³/s de Gás Natural, que corresponde a um consumo específico nominal de 6256 kJ/kWh, sendo a sua eficiência de conversão energética 57,5%. Durante o ano 2009 foram consumidos 986 634 351 Nm³ de Gás Natural.

Para além do controlo em contínuo das emissões atmosféricas e dos efluentes líquidos, a EDP dotou a região com uma rede de monitorização da Qualidade do Ar e monitorização da temperatura do rio Tejo. Relativamente ao nível de ruído foram igualmente consideradas algumas soluções de forma a minimizar e insonorizar de maneira a garantir que o nível de ruído gerado pela Central seja sempre inferior a 60 db (A).

Alguns equipamentos a destacar da central (EDP, 2010):

- Turbina a Gás
 - Modelo V94.3A (Siemens-KWU), de potência nominal de 257,9 MW com uma relação de compressão de 1/17. O accionamento do alternador é feito pelo lado da entrada de ar do compressor, o rotor é do tipo “disco” com duas chumaceiras exteriores. A câmara de combustão contém 24 queimadores do tipo “híbrido” (Siemens-HBR) com reduzida emissão de NO_x;
- Turbina a Vapor
 - Do tipo “reação”, com uma construção modular (Siemens-KWU) e com uma potência nominal de 142 MW. O corpo de alta pressão é de fluxo simples, e o de média e baixa de tipo combinado de fluxo simples. O escape é axial para o condensador, e o acoplador síncrono com o alternador. O caudal de refrigeração do condensador é de 5,7 m³/s com um Δt de 10,1 °C.
- Caldeira de Recuperação
 - Do tipo recuperação de gases quentes, de fluxo horizontal e sem queima adicional (NEM). Apresenta três níveis de pressão (125/30/3,5 bar) com sobreaquecedor e reauecedor de vapor, com circulação natural. Um barrilete por cada nível de pressão, com sistema de *bypass* (100%) por cada nível de pressão. A recuperação de purga é efectuada de forma contínua.
- Alternador
 - Tipo bipolar, com uma potência aparente de 448 MVA de fabrico Siemens. O rotor e estator de arrefecimento indirecto por hidrogénio. Com uma tensão de geração de 22 kV e uma velocidade de rotação de 3000 rpm.

- Torre de arrefecimento

- Do tipo evaporativo, com tiragem forçada, de concepção GEA. Com uma altura de 60 m e 12 ventiladores por grupo. O caudal de refrigeração é de 5,7 m³/s por grupo.

- Transformadores

- Principal: Potência nominal de 438 MVA, grupo 1 com tensões em vazio de 220/22 kV e o 2 e 3 com tensões em vazio de 410/22 kV. Trifásico, de 2 enrolamentos, com núcleo em banho de óleo.

- Auxiliares: Potência nominal de 14 MVA, com tensão em vazio de 22/6,6 KV. Trifásico, de 2 enrolamentos, com núcleo em banho de óleo.

Existe um grupo gerador Diesel de emergência, instalado no nível de 400 V, com a potência de 1,5 MVA, que permite manter os circuitos vitais em funcionamento, nas situações de paragem de emergência, nomeadamente durante situações de *blackout*.

Na Tabela 6 apresenta-se a composição típica dos gases de exaustão em percentagem de volume:

Tabela 6 - Gases de Exaustão (EDP, 2010):

Composição	Volume %
O₂ (Oxigénio)	15,00
N₂ (Azoto)	74,39
CO₂ (Dióxido de Carbono)	3,85
H₂O (Água)	8,35
SO₂ (Dióxido de Enxofre)	ND
NO_x (Óxidos de Azoto)	<50 mg/Nm ³

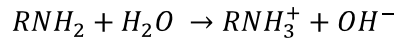
Durante o ano 2009 foram emitidas 2 131 189 t de CO₂ em comparação com o ano de 2008 em que foram emitidas 2 698 034 t. As emissões de NO_x e CO geradas na combustão estão submetidas a uma monitorização contínua.

5. Descrição do Processo

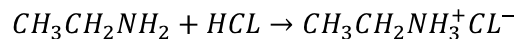
5.1 Princípios de absorção com solução de aminas

As aminas são bases orgânicas que possuem a fórmula geral R_3N , onde R é definido como o radical e pode ser, neste caso, H (hidrogénio) ou um grupo de hidrocarbonetos.

A reacção das aminas com a água pode ser representada da seguinte maneira:



Como todas as bases, as aminas formam sais quando reagem com compostos ácidos (Chang, 2010):



Uma mole de etilamina reage com uma mole de ácido clorídrico e obtém-se uma mole de *cloreto de etilamónio*. Estes sais formados apresentam-se, normalmente, sem cor e inodoros.

As aminas aromáticas são usadas, por exemplo, no fabrico de corantes.

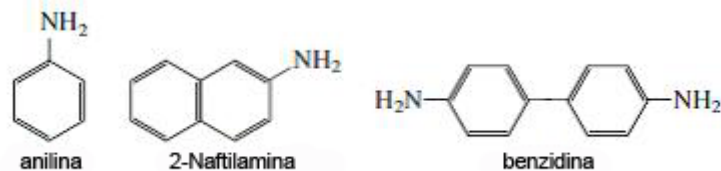


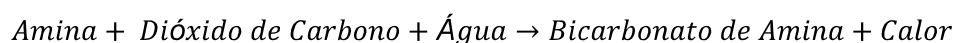
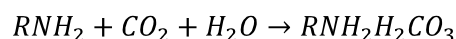
Figura 14 – Exemplo de aminas (Chang, 2010)

5.2 Princípios de absorção com solução de aminas

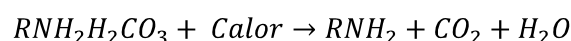
A remoção de CO_2 (e/ou, por exemplo, H_2S) com uma solução de aminas baseia-se numa reacção ácido-base entre um composto alcalino fraco e um ácido fraco. A solução de aminas é alcalina e o CO_2 ácido.

Os detalhes da absorção de CO_2 pela solução de aminas na coluna de absorção são bastante complexos. Existem muitas referências que aprofundam em pormenor a química envolvida no processo, por exemplo (Kohl, 1997).

A reacção na coluna de absorção entre o CO_2 e uma amina primária como a MEA ($NH_2C_2H_4OH$ com radical C_2H_4OH) pode indicar-se da seguinte maneira:



Enquanto no regenerador, onde se dá a regeneração das aminas, a reacção é a inversa:



A velocidade da reacção entre as aminas e o CO₂ é lenta. Portanto, quanto mais tempo a solução se mantiver na coluna de absorção, mais CO₂ será absorvido pela solução (Norrie, 2010).

5.3 Descrição Geral do Processo e Equipamentos

Existem algumas variantes ao esquema base de funcionamento apresentado na Figura 4. Contudo, este capítulo será baseado no esquema já atrás referido.

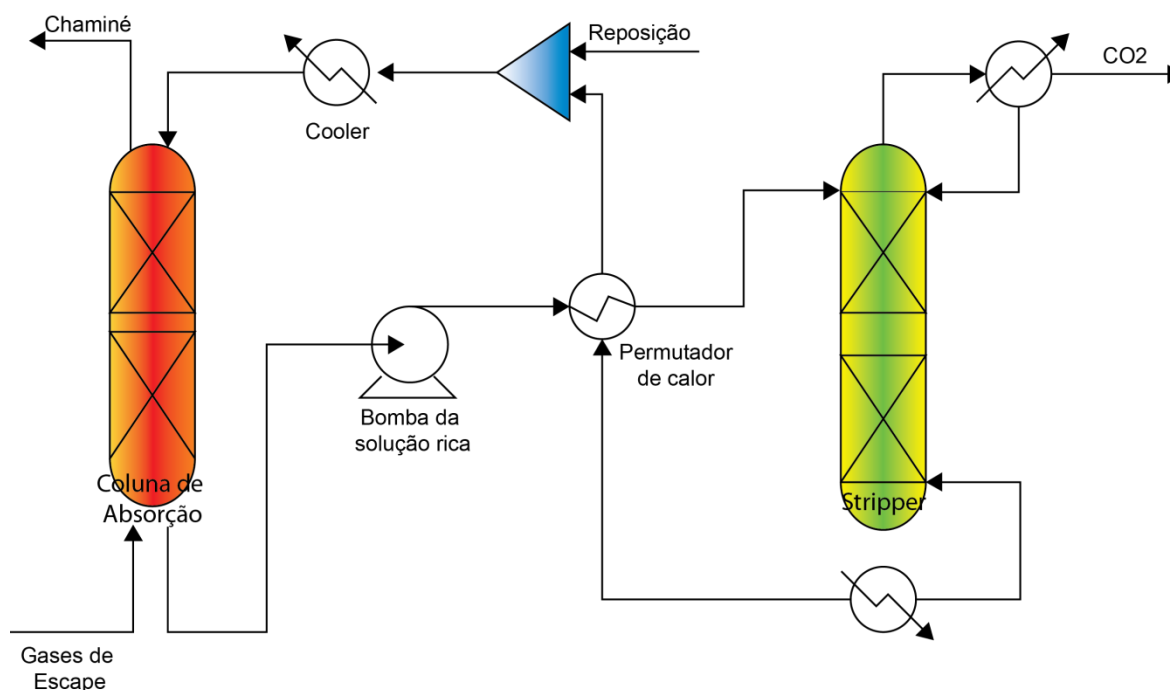


Figura 15 - Esquema base de instalação de captura de CO₂ usando aminas (Alie, 2004)

Os gases de escape, depois de expandidos nas turbinas, são conduzidos para a coluna de absorção. Se necessário, os gases devem ser arrefecidos, por intermédio de um permutador de arrefecimento. A temperatura dos gases de escape não deve exceder os 40°C (Alie, 2004) e (Göttlicher, 2004).

Os gases de escape entram pela base da coluna de absorção e a solução de aminas pobre entra pelo topo. A coluna de absorção é dividida por pratos do género válvula ou balastro. O número necessário depende de alguns parâmetros, como quantidade e caudal a absorver de CO₂ e concentração da solução de aminas. Este assunto é abordado com mais profundidade em (Kohl, 1997). Pode definir-se qual o ponto de entrada da solução pobre de aminas. Tendo em conta que, quanto menor for o número de entrada (se a numeração crescente for no sentido da base) mais tempo a solução de aminas está em contacto com o CO₂. As condições de operação são variáveis, mas os valores de 40 a 60°C para a temperatura e pressão de 1-5 bar são comuns nas referências consultadas. Um esquema simplificado da coluna de absorção encontra-se na figura apresentada em seguida, permitindo assim uma melhor visualização da mesma.

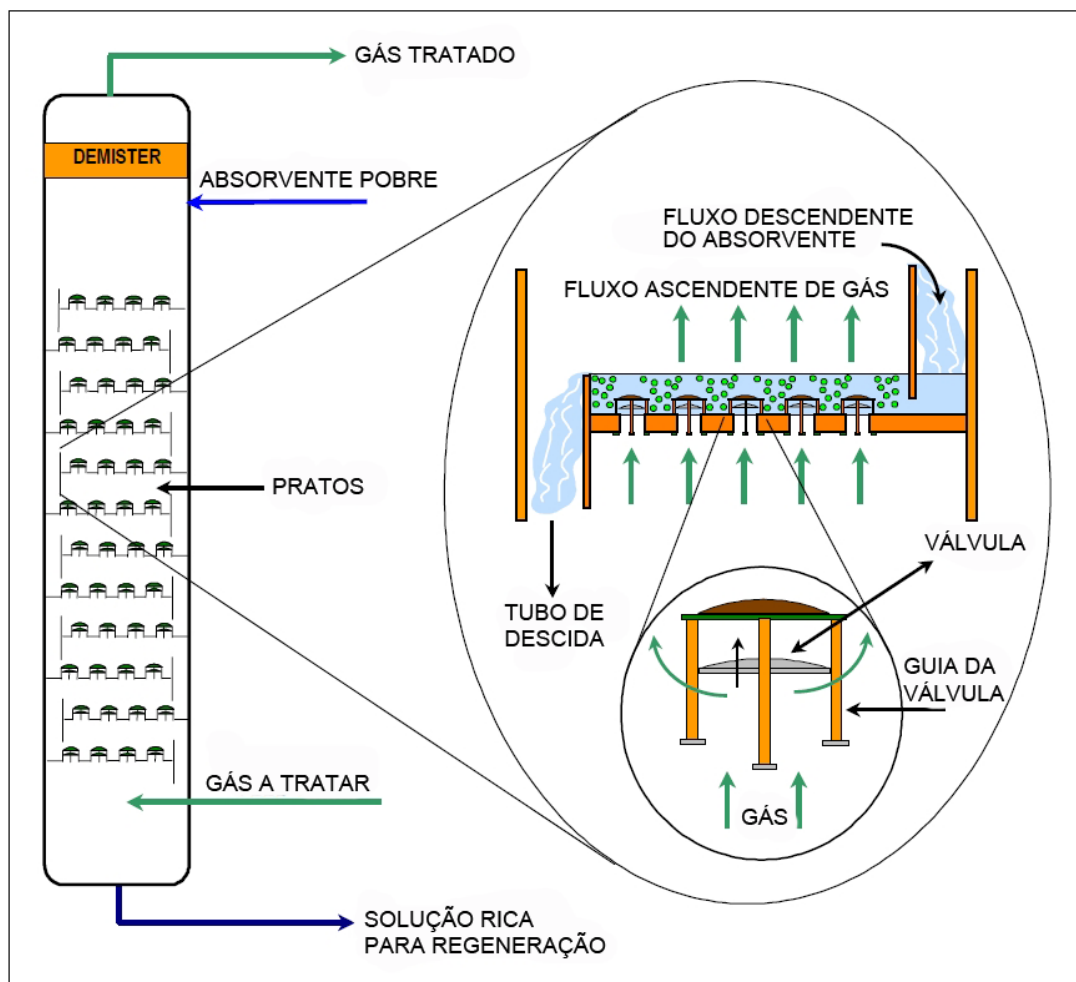


Figura 16- Esquema explicativo de uma coluna de absorção

A temperatura de entrada das aminas na coluna de absorção é um parâmetro bastante crítico para uma eficaz remoção do CO_2 . Se a temperatura de entrada da solução de MEA for inferior à temperatura dos gases a tratar, podem formar-se alguns condensados do gás na solução, provocando o aparecimento de “espuma”. Este fenómeno pode provocar uma maior reposição de aminas no sistema pois estas tendem a ser arrastadas juntamente com os outros componentes a remover, além de que pode provocar problemas de contacto entre a solução e o gás (Kohl, 1997) e (Norrie, 2010).

À medida que o gás escoar em sentido ascendente entra em contacto com a solução de aminas que escoar em sentido oposto. O CO_2 é absorvido do gás pela solução de MEA escoando ao longo dos pratos e percorrendo a coluna de absorção em direcção à base. A solução de MEA fica mais saturada, “rica” com CO_2 enquanto vai escoando por cada prato em direcção à base da coluna de absorção onde é bombeada para a zona de regeneração.

Em seguida a solução rica passa num permutador de calor que tem como função aquecer a solução antes de esta entrar no regenerador, conseguindo assim diminuir a energia necessária para aquecer as aminas na caldeira, assim como diminuir a temperatura da solução pobre que sai deste. Com este equipamento consegue recuperar-se energia amenizando os gastos feitos no aquecimento no regenerador e no arrefecimento no *cooler* que existe imediatamente antes da coluna de absorção.

Após a troca de calor a solução rica entra no regenerador ou *stripper*. O *stripper* é uma torre de destilação que tem como função remover o CO₂ absorvido da solução rica. A solução de aminas vai descer e entrar em contacto com o vapor que é gerado na caldeira de recuperação existente na base da coluna. O propósito desta caldeira é fornecer calor suficiente à solução de maneira a remover os gases absorvidos da solução. Isto é, reverter a reacção química que ocorreu na coluna de absorção. A percentagem de gases que é removido da solução depende da quantidade de calor e vapor aplicado na torre de remoção. O vapor é produzido usando óleo quente, por exemplo, que circula num permutador tubular (em forma de U) que vai aquecer a solução de aminas. Como pode ser observado na figura seguinte. Os vapores gerados formados por vapor de água, CO₂, vapor de MEA e outros componentes que possa haver na solução, saem do topo da caldeira e entram na base do regenerador. E à medida que estes vão subindo ao longo da coluna, entram em contacto com a solução rica, provocando a remoção dos gases absorvidos contidos na solução.

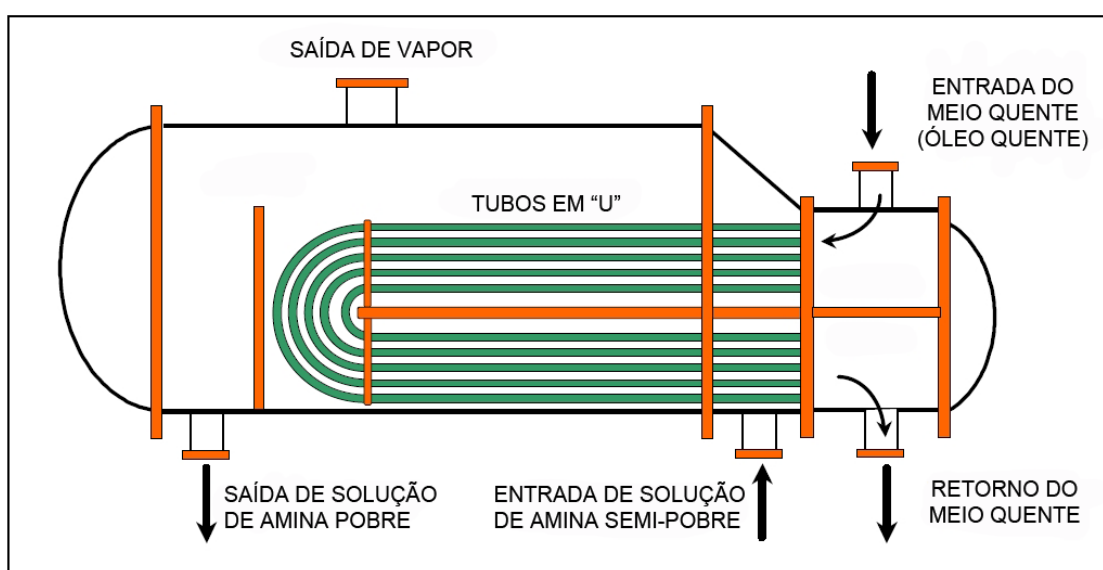


Figura 17 - Esquema representativo de um ebulidor existente na coluna de regeneração

Os gases removidos e vapor de água saem pela parte superior da coluna em direcção a um condensador de refluxo onde o vapor de água e qualquer vapor de aminas existente é condensado e encaminhado novamente para a coluna. Neste condensador a solução de aminas passa por tubos que são arrefecidos por convecção forçada através das pás de um ventilador. Este ventilador tem um sistema que permite ajustar o ângulo das pás de maneira a aumentar ou diminuir o caudal de ar que passa pelo ventilador. Um controlador de temperatura existente no exterior fornece um sinal eléctrico ao sistema de controlo do ângulo das pás do ventilador permitindo assim aumentar ou diminuir esse ângulo fornecendo mais ou menos ar de maneira a arrefecer mais ou menos a solução. Este refluxo é composto, aproximadamente, por 99,9% de água e 0,1% de gases dissolvidos com pequenas quantidades de MEA. Este refluxo impede que as aminas sejam ventiladas juntamente com os gases absorvidos, minimizando assim as perdas deste componente na torre. O dióxido de carbono é ventilado para outra zona onde se procede ao seu tratamento. Aqui existem algumas opções, ou é comprimido e sequestrado, ou pode ser reutilizado para uma outra indústria.

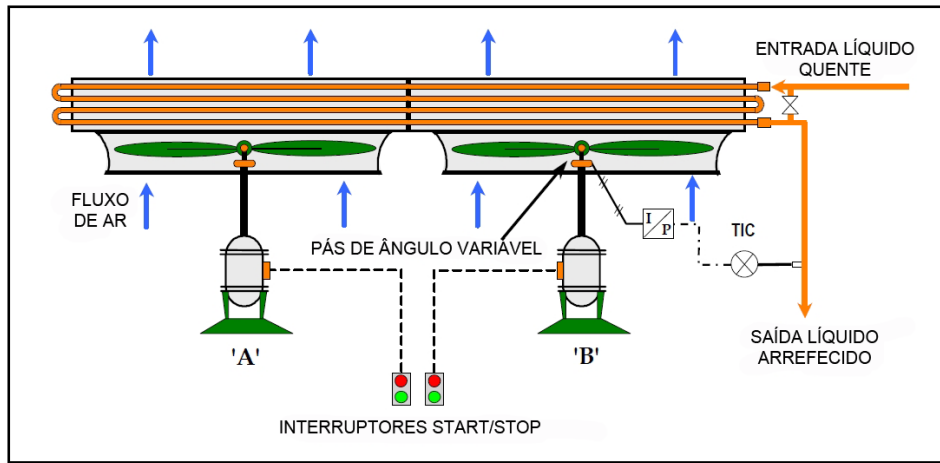


Figura 18 - Esquema representativo de um arrefecedor (*cooler*) existente na coluna de regeneração

Como já foi referido, a solução pobre que sai da coluna de recuperação, passa num permutador onde é arrefecida. Posteriormente são repostas, se necessário, as quantidades de água e aminas de forma a manter estas quantidades constantes. Apesar de serem recuperadas na coluna de recuperação, há sempre alguma degradação, devido à temperatura (no caso da solução de MEA a partir dos 120°C) como pode ser observado nas referências consultadas, (Alie, 2004), (Göttlicher, 2004) ou (NETL, 2007a). Antes de entrar na coluna de absorção, a solução pobre é arrefecida num *cooler* até aos 40°C.

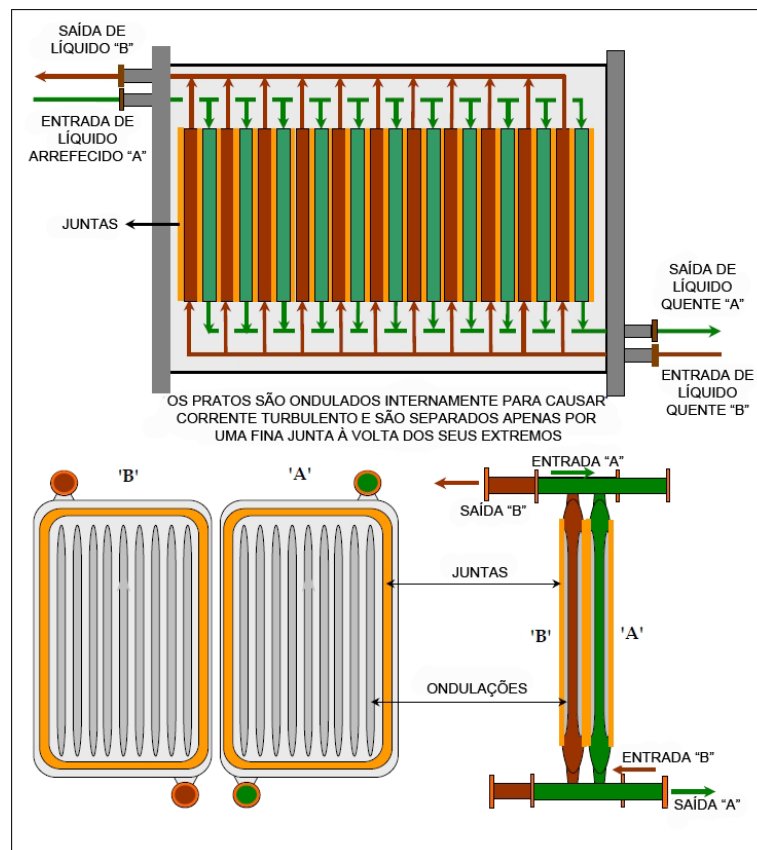


Figura 19 - Esquema exemplificativo de um permutador de calor usado neste tipo de instalação

6. Simulação do Processo

De maneira a analisar o processo de remoção de CO₂ usando uma solução de aminas, neste caso MEA, foi utilizado o *software HYSYS* da *Aspen*, que se baseia num código Fortran para simulação do processo. Dada a complexidade da instalação, e os custos envolvidos, é natural usar simulação para avaliar tais processos.

O *Aspen HYSYS* é uma das ferramentas de modelação de processos mais utilizadas no mercado, provando que este tipo de *software* fornece grandes benefícios económicos durante todo o ciclo de vida do processo. Fornece a vantagem de simular os processos de engenharia num computador, conseguindo assim, que as empresas lancem mais rapidamente para o mercado novas centrais e dimensionamentos, com uma maior eficiência e com maior retorno no investimento.

Com a subida do preço do petróleo e conseqüentemente da energia, as empresas produtoras de gás e petróleo, refinarias, e outras, reduzem o capital necessário, assim como o custo de operação aumentando a eficiência do processo, num esforço de maximizar o desempenho da instalação e os seus lucros com recurso a estes *softwares*.

Por exemplo, a Petrobras, a maior companhia de petrolífera do Brasil, implementou com sucesso um processo da *AspenTech* que permitiu otimizar uma iniciativa RTO (*Recovery Time Objective*¹) permitindo aumentar os seus lucros potenciais na refinaria de São José dos Campos na ordem dos \$13K/dia (*Case Study: Petrobras, 2009*).

O maior desafio que este tipo de *software* enfrenta é a sua capacidade de mudança e a capacidade de se adaptar a diferentes processos nunca esquecendo a optimização da *performance* das centrais/processos analisados.

O *Aspen HYSYS* inclui na sua base de dados propriedades de compostos, como por exemplo, o referente às aminas, *Amine Property Package* que irá ser utilizado na simulação do processo referente à absorção de CO₂. Dois modelos destas propriedades podem ser utilizados, Kent-Eisenberg ou Li-Mather (*Aspen HYSYS 2004.2, 2005*). Estes modelos servem para descrever o equilíbrio da concentração de CO₂ no gás e no líquido. As propriedades termodinâmicas calculadas na simulação dos processos podem ser obtidas recorrendo a equações de estado, como por exemplo SRK (Soave Redlich-Kwong) e PR (Peng Robinson), esta última recomendada pelo próprio *software*.

A simulação no *software* é baseada em situações de equilíbrio. O equilíbrio gás/líquido para um componente (i) é normalmente calculado usando valores k_i definidos pela equação:

$$K_i = y_i / x_i$$

¹*Recovery Time Objective* é o tempo necessário a restaurar um determinado nível de serviço de um processo após um desastre (ou interrupção), com o objectivo de evitar consequências gravosas associadas a uma ruptura na continuidade do negócio.

Em que y_i e x_i são frações molares do componente (i) na fase gasosa e líquida (Kaarstad, 2004).

Usando um modelo específico de um composto, como por exemplo MEA, os modelos de equilíbrio podem ser combinados com modelos de cinética das reacções, incluindo expressões de velocidades para reacções químicas.

6.1 Simulação

Para se efectuar o estudo no HYSYS é necessário introduzir e definir alguns parâmetros. Quando se pretende iniciar um estudo é necessário introduzir todos os componentes químicos que estarão presentes no estudo, como H₂O, CO₂, MEA, entre outros.

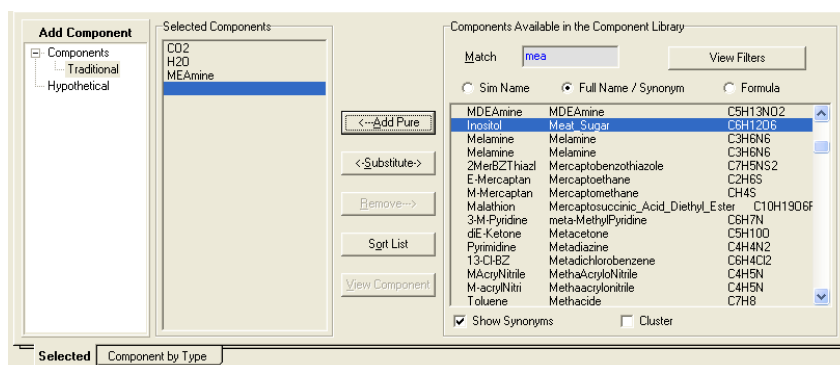


Figura 20 - Menu usado para inserir componentes químicos

É igualmente necessário introduzir o *Fluid Package* que será usado para calcular as propriedades dos diferentes componentes.

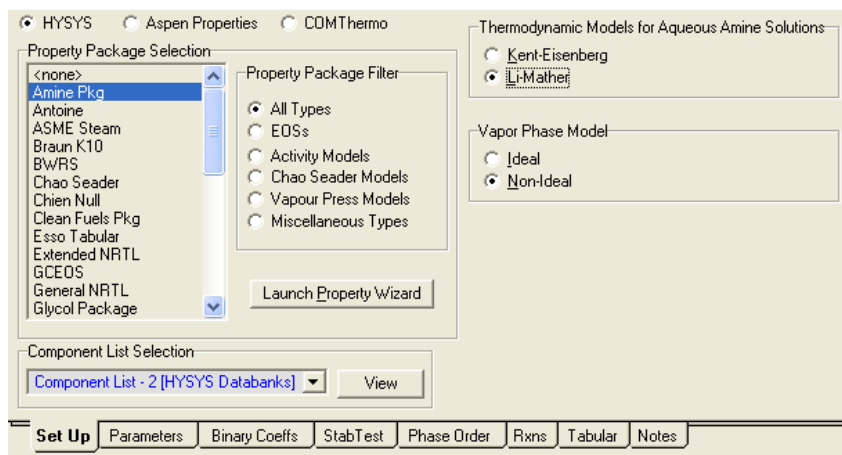


Figura 21 - Selecção do Fluid Package usado

O modelo de equilíbrio usado para o *Amine Pkg* foi o Li-Mather e o modelo de fase de vapor escolhido foi o não ideal.

Após a definição destes dados iniciais começam a ser inseridos os diferentes constituintes do ambiente a simular, assim como as diferentes correntes utilizadas.

Nesta fase do estudo irá assumir-se que os gases de escape já foram arrefecidos para os 40°C, de maneira a não sobrecarregar a simulação. Assim como serão tratados apenas 40% dos gases de escape.

A corrente será designada Gases de Escape Arrefecidos e terá as seguintes propriedades:

- Temperatura dos gases de escape: 40°C
- Pressão dos gases de escape: 1,05 bar
- Caudal Mássico dos gases de escape: $8,934 \times 10^5$ g/h

Com a seguinte composição:

Tabela 7 - Composição da corrente Gases de Escape Arrefecidos em Fracção Mássica:

O2	0,1745
N2	0,7420
CO2	0,0388
H2O	0,0448
Total	1

Algumas considerações em relação à composição dos gases de escape:

- Dado que o componente Argon tem uma percentagem insignificante quando comparado com os outros componentes, optou-se por simplificar a composição dos gases de escape adicionando a percentagem de Argon ao Azoto.
- Foi omitida a presença dos Óxidos de Azoto, porque a sua inclusão não era relevante para o estudo em causa e a sua quantidade era bastante inferior à dos restantes constituintes.

A seguinte corrente a ser definida é a solução pobre de aminas, designado *leanamine* (NETL, 2007a), (Göttlicher, 2004) e (Øi, 2007) . Estes valores foram introduzidos primeiramente no *Hysys*, não sendo porventura os valores ideais para estas condições, mas aproximações que serão alvo de ajuste:

- Temperatura: 50°C - Como foi referido anteriormente, a temperatura de entradas das aminas na coluna de absorção tem de ser superior à temperatura de entrada dos gases de escape de forma a evitar o aparecimento de condensados que podem provocar, entre outros, um maior consumo de aminas na instalação;
- Pressão: Pode variar entre 1 a 5 bar, assume-se 1,5 bar
- Caudal Mássico: $1,279 \times 10^6$ kg/h
- Concentração de MEA na solução pobre: 30% massa

Estes são as correntes mais importantes a serem definidas, as correntes posteriores serão definidas a partir das propriedades e características de cada componente e equipamento.

6.1.1.1 Definição de outros dados relevantes para a simulação

Após a definição das duas correntes de entrada na coluna de absorção, será necessário proceder à definição de outros parâmetros relevantes para se proceder à simulação do processo de captura de dióxido de carbono. E inserir os diferentes constituintes do processo.

Destes constituintes destaca-se a coluna de absorção, o permutador de calor, o *stripper* e outros componentes como bombas.

Para estes componentes estarem devidamente definidos é necessário introduzir alguns parâmetros obrigatórios, como número de andares, queda de pressão, corrente de entrada e saída, temperatura, entre outras.

De seguida mostra-se o menu para definição de parâmetros referentes à coluna de absorção:

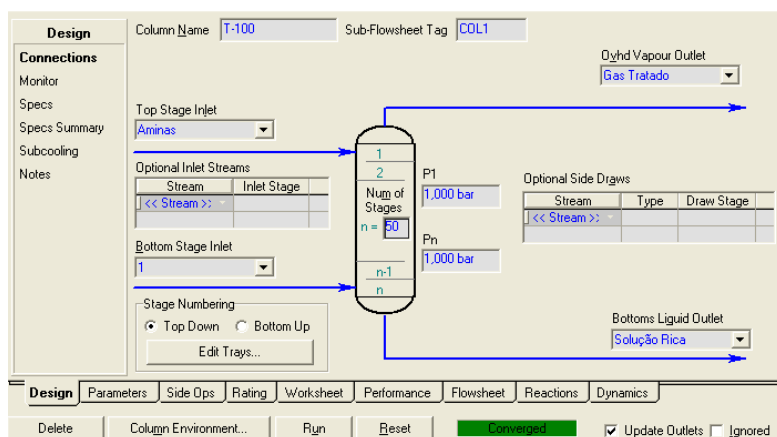


Figura 24 - Definição de *inputs* para a coluna de absorção

De referir que para o componente estar completamente definido deve aparecer a informação *Converged*, que indica que os *inputs* introduzidos são válidos.

De igual forma procede-se para a definição do *stripper*:

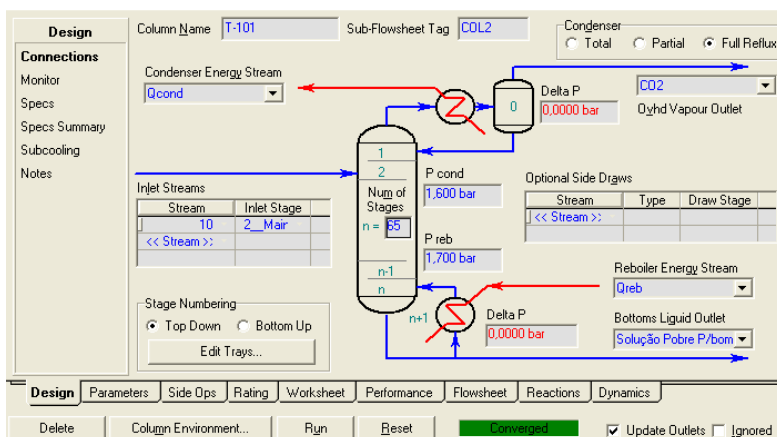


Figura 25 - Definição de *inputs* para *stripper*

Além destes parâmetros, de referir que nesta coluna usaram-se ainda mais dois parâmetros que foi a percentagem de recuperação de CO₂, 80% e a concentração mássica da solução de aminas após a coluna de regeneração, 0,4.

7. Optimização do Modelo

Foram efectuados vários estudos variando alguns parâmetros. Com o objectivo de compreender e tornar o processo mais eficiente e para perceber se os valores adoptados inicialmente seriam os mais indicados. Igualmente importante é tentar descobrir quais os parâmetros que maior influência tem no consumo energético e para melhor perceber essa variação usaram-se valores elevados para a altura das torres (absorção e *stripper*).

Para o ensaio 1, fixaram-se os parâmetros relativos ao nº de pratos (70), ao prato de entrada (2) e à concentração máxima que a solução de aminas poderia ter após a coluna de regeneração (0,4). Os detalhes do ensaio podem ser verificados no Anexo C. Variou-se a percentagem de remoção de CO₂ com o consumo energético.

A curva obtida apresenta um comportamento exponencial, verificando-se um aumento da energia necessária para remover um kg de CO₂ com o aumento da percentagem de remoção. O valor mais baixo de energia, na ordem dos 18 MJ/kg de CO₂ foi obtido para uma remoção de 70%.

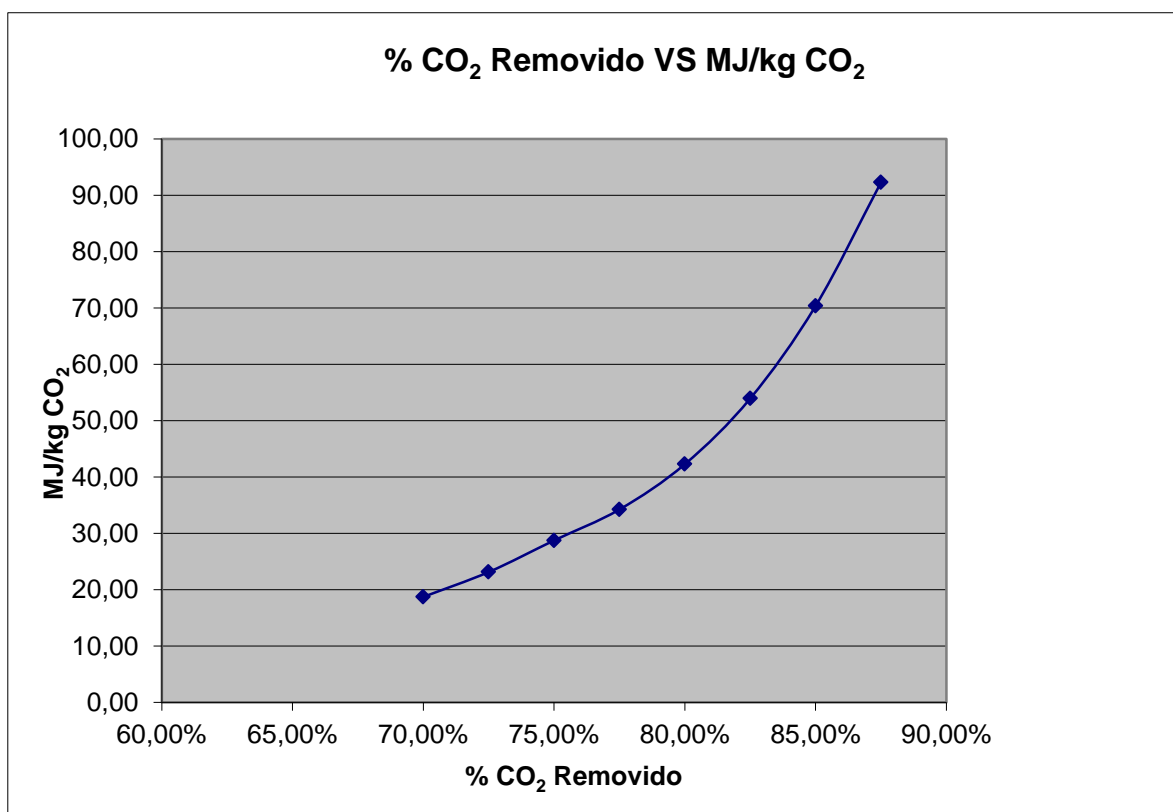


Gráfico 7 - Percentagem de CO₂ removido vs MJ/kg CO₂ para 75 pratos

Para o ensaio 2, optou-se por diminuir o nº de pratos da coluna de regeneração, para 65 pratos, mantendo os restantes valores constantes. Para a mesma percentagem de CO₂ removido verifica-se um aumento para cerca de 19 MJ/kg de CO₂.

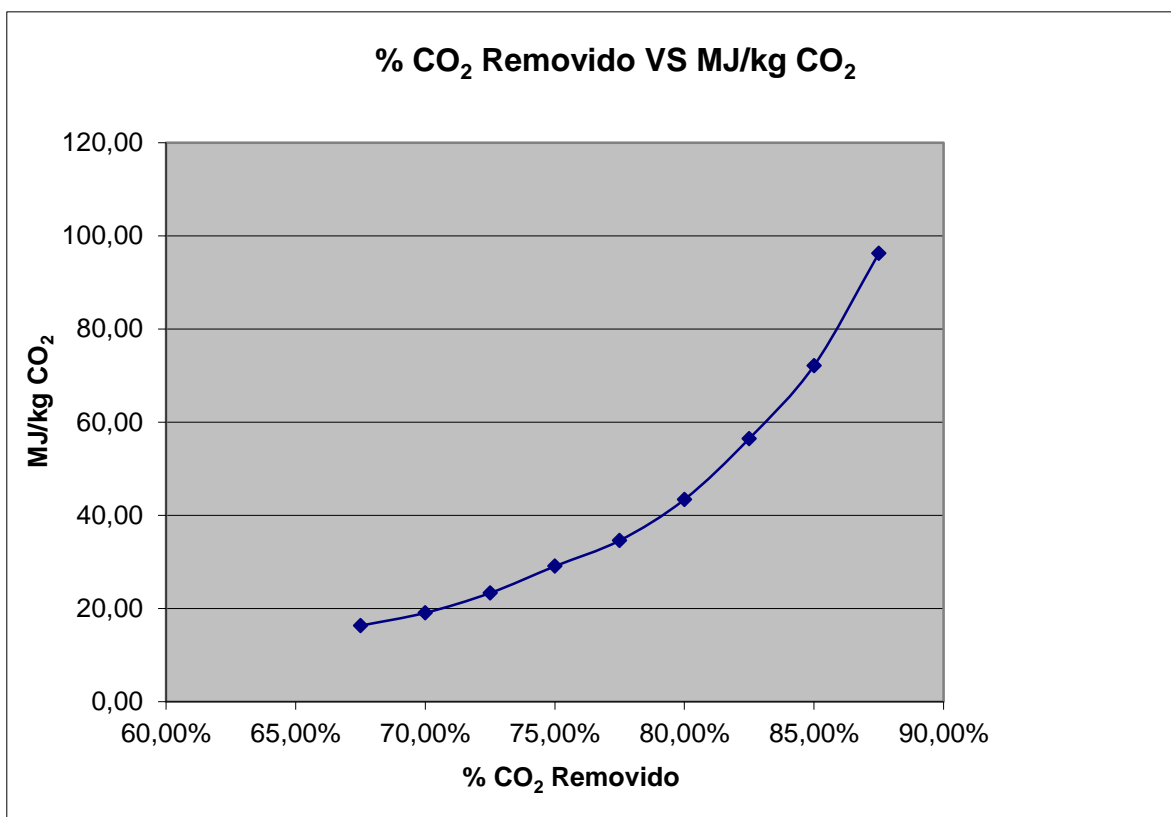


Gráfico 8 - Percentagem de CO₂ removido vs MJ/kg CO₂ para 65 pratos

Foi elaborado ainda um terceiro ensaio diminuindo o nº de pratos para 60, porém para melhor se verificar a influência deste parâmetro no consumo de energia, irá elaborar-se mais à frente uma simulação em que se fixa a percentagem de remoção e varia-se o nº de pratos.

Para o ensaio 4 pretendeu-se verificar a influência do prato de entrada no consumo energético. Sendo assim, fixou-se a percentagem de remoção nos 80% e o número de pratos em 65.

Obtém-se uma dispersão de pontos um tanto irregular, com o valor mais baixo a ser obtido quando a solução entra no prato nº2. De referir que não se conseguiu fazer convergir o modelo para valores superiores a 10.

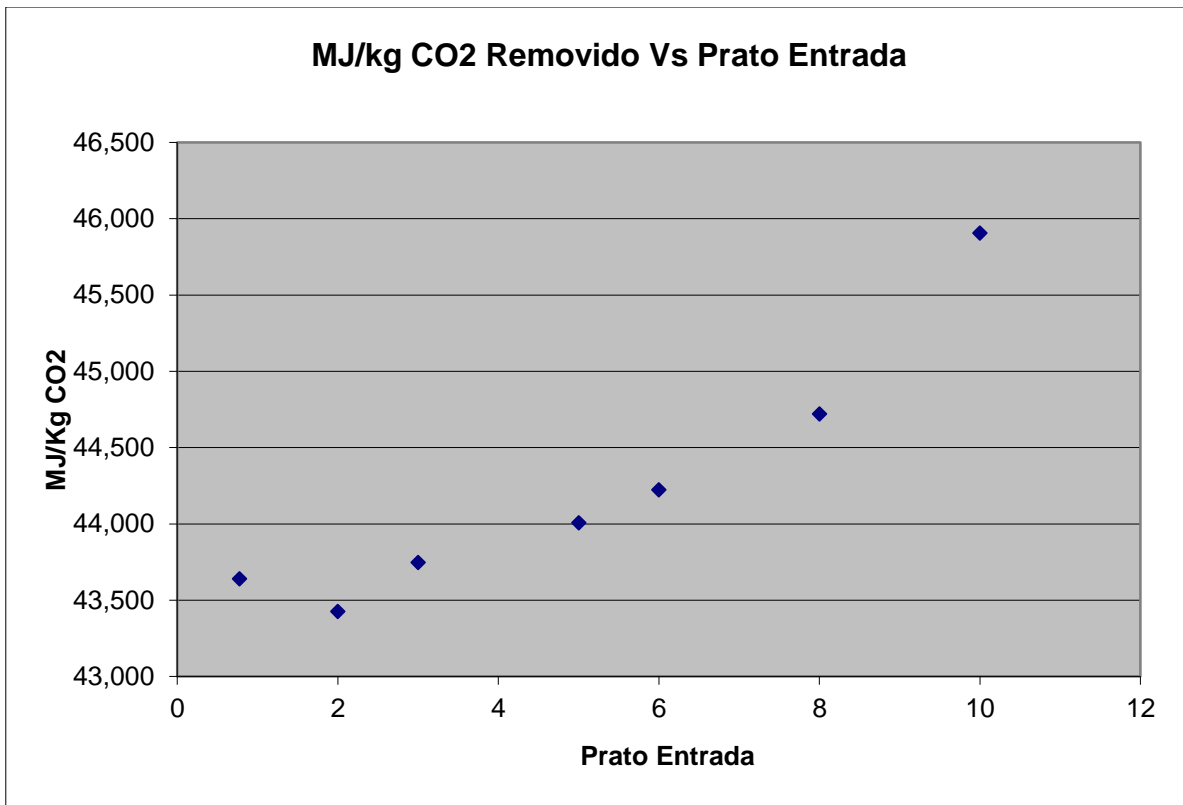


Gráfico 9 - Prato de entrada vs MJ/kg CO₂

Com o ensaio 6 pretendeu-se verificar a influência do número de pratos no consumo de energia. Fixou-se a percentagem de remoção de CO₂ em 75% e o prato de entrada 2.

Obtém-se uma curva com um andamento idêntico ao de uma hipérbole. Nota-se uma diminuição do consumo de energia para o aumento do nº de pratos, porém esse aumento torna-se marginal a partir dos 50 pratos. Entre os valores obtidos para 50 pratos e os obtidos para 75 existe uma diferença de, aproximadamente, 1,8 MJ/kg CO₂.

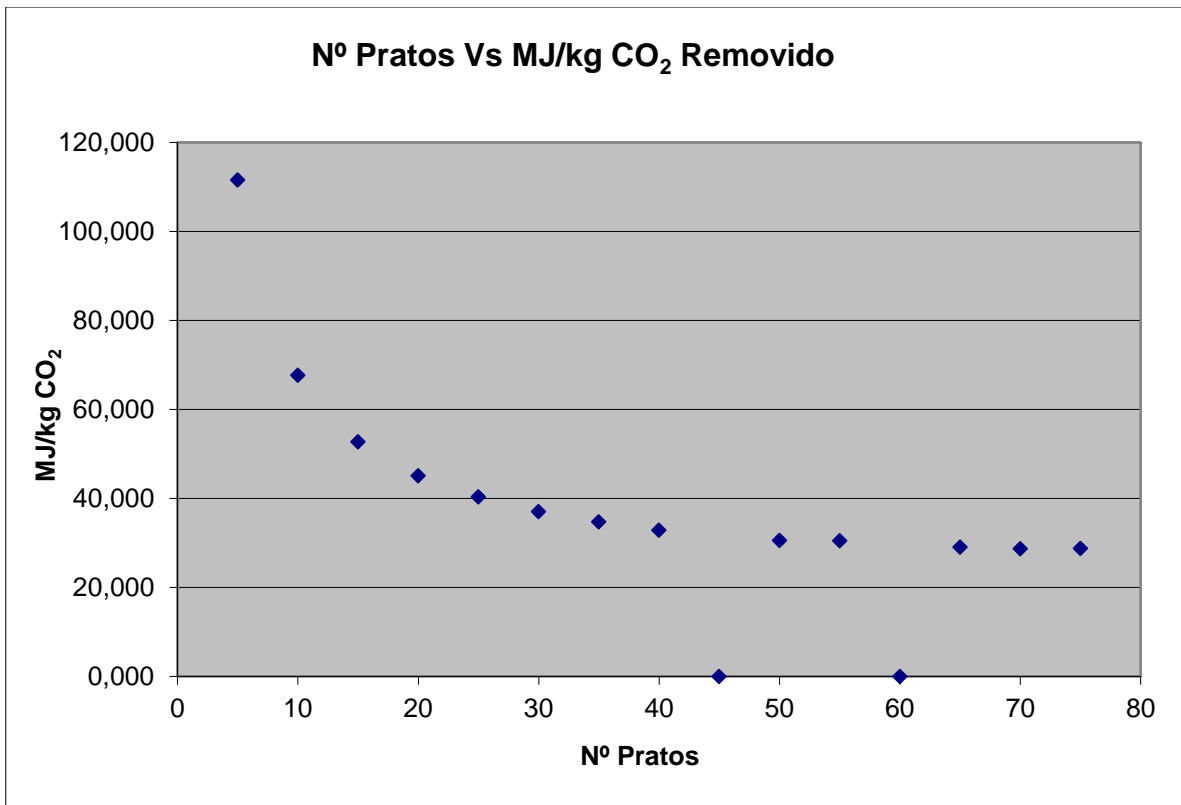


Gráfico 10 - Nº de Pratos vs MJ/kg CO₂

8. Resultados

Os valores obtidos foram superiores aos valores esperados. Mesmo após muita manipulação do modelo e alteração de variáveis, chegou-se a um conjunto de valores que se aceitaram como razoáveis para a simulação.

A energia necessária em MJ, para remover um kg de CO₂ pode ser obtida:

$$Q \text{ em MJ/kg} = \frac{Q_{\text{regeneração}}}{1000 \times m_{\text{CO}_2}}$$

Em que:

$Q_{\text{regeneração}}$ é a energia total fornecida pelo vapor para regeneração das aminas (kJ/h);

m_{CO_2} é o caudal mássico de CO₂ (kg/h)

O valor mais baixo obtido nas simulações efectuadas foi de cerca de 18 MJ/kg de CO₂.

Para este ensaio consegue-se um caudal mássico de CO₂ de 24195 kg/h. Ou seja, dos 34659 kg/h que sai pelas chaminés em 40% do caudal de gases de escape, consegue-se evitar a emissão de 24195 kg/h de CO₂ para a atmosfera. Praticamente 70%, dado que a coluna de absorção apresenta um rendimento elevado na ordem dos 99,6%.

8.1.1 Vapor para caldeira de recuperação do *stripper*

Uma percentagem do vapor utilizado na turbina a vapor de baixa pressão vai ser utilizado na caldeira de recuperação do *stripper* para efectuar a regeneração das aminas. Dos dados fornecidos pela EDP este vapor tem uma pressão de 3,5 bar, uma temperatura de 300 °C (antes da turbina) e uma entalpia de 2938,6 kJ/kg. Na simulação foi obtida a energia necessária para a caldeira de recuperação. Com este valor, e conhecendo os diferenciais de entalpia, pode obter-se o caudal necessário a retirar à turbina de baixa pressão através da seguinte equação:

$$Q = m \times \Delta h$$

Assumindo o valor mais baixo obtido na simulação, 18 MJ/kg e assumindo uma entalpia do vapor a 1,7 bar de 483,2 kJ/kg (líquido saturado), vem:

$$18 \times 10^3 = m \times 2938,6 - 483,2 \leftrightarrow m = \frac{18 \times 10^3}{2938,6 - 483,2} = 7,33 \text{ kg/s}$$

O caudal necessário para a regeneração do CO₂ é de 7,33 kg/s. Dado que no ponto onde se pretendia fazer a extracção deste vapor para a coluna de regeneração dispõe-se de um caudal de 12,267 kg/s, ficaria disponível um caudal de vapor de 4,937 kg/s.

8.1.2 Configurações alternativas

Como já foi referido existem algumas alternativas ao esquema que foi usado para a simulação e que segundo os estudos e referências consultadas podem melhorar o rendimento global da instalação:

- Retirar a caldeira de recuperação do *stripper*, expandindo por exemplo o vapor numa turbina de contrapressão até às condições de funcionamento do *stripper*;
- Substituir os *coolers* por permutadores de calor;
- Recirculação dos gases de escape da turbina, provocando um aumento da concentração de CO₂ e reduzindo assim o volume de gás a ser tratado (Thomas, 2005).

8.2 Ensaio em Laboratório

Um processo que pode ser usado, igualmente, para verificar a aplicabilidade desta tecnologia a este propósito será a simulação em escala num laboratório.

A título de exemplo descreve-se uma instalação tipo para o estudo da absorção de CO_2 com recurso a aminas. A instalação seleccionada encontra-se em funcionamento no Instituto Superior Técnico.

Substituindo o caudal de gases de escape por misturas de ar com CO_2 ou usando mesmo CO_2 puro, com o propósito de aproximar os valores de concentração aos valores existentes nas centrais termoeléctricas, de é possível quantificar a quantidade absorvida e variar facilmente o tipo de aminas usado ou a concentração das mesmas.

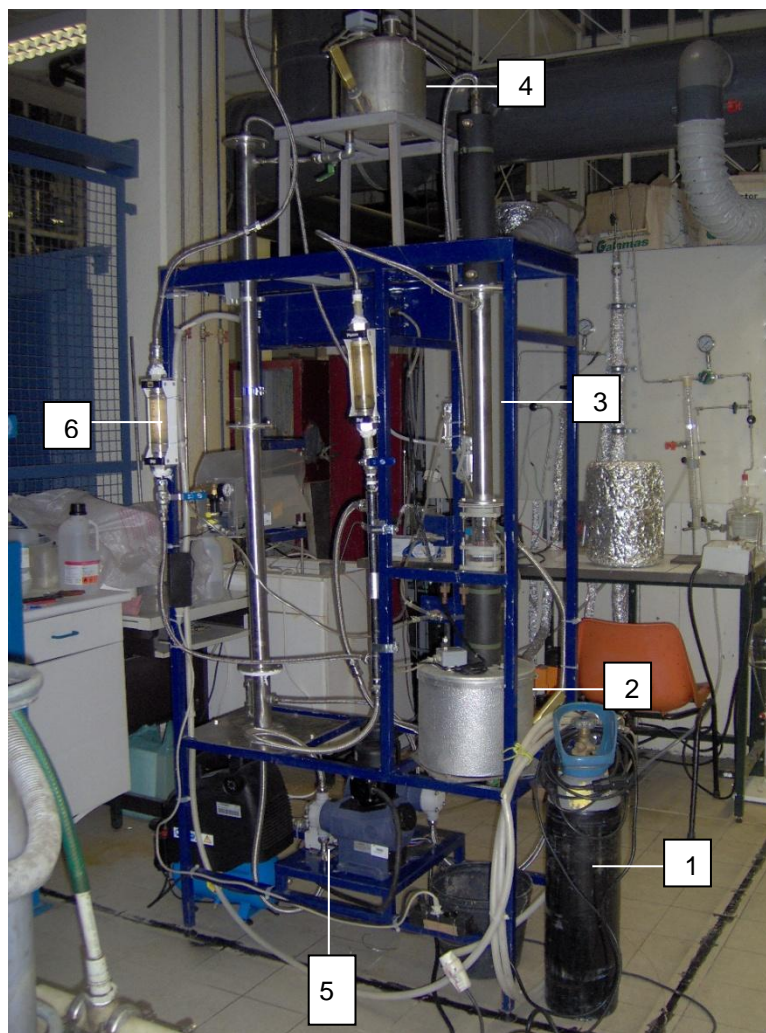


Figura 26 - Modelo para estudar Absorção de CO_2 - Instituto Superior Técnico (Cortesia Andreia Estrela e Prof. João Gomes)

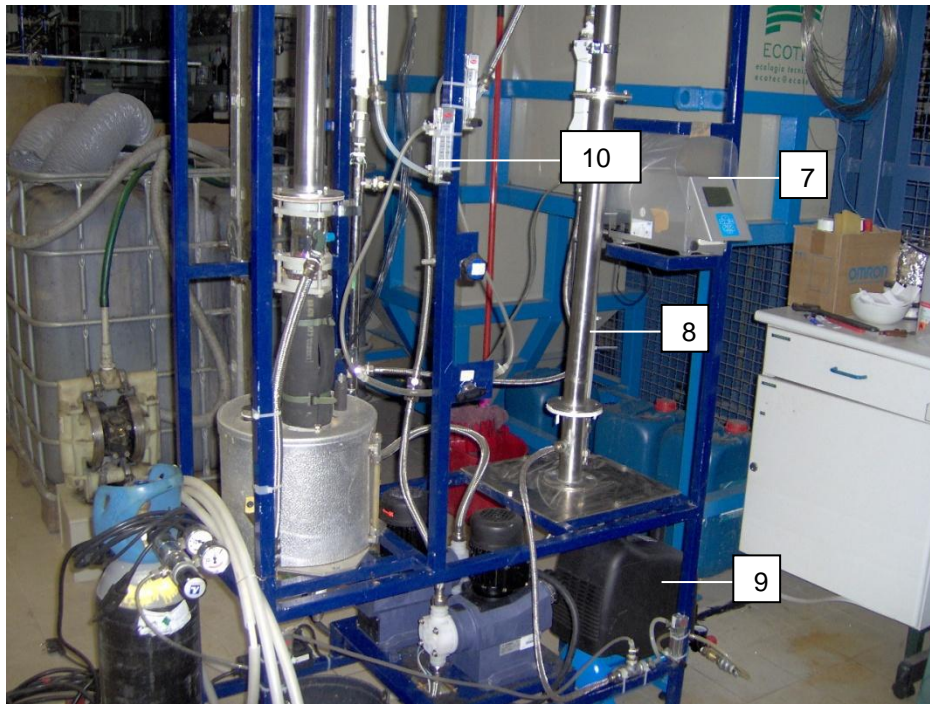


Figura 27 - Pormenor do Modelo para estudar Absorção de CO₂ - Instituto Superior Técnico (Cortesia Andreia Estrela e Prof. João Gomes)

Para se obter a concentração pretendida de gases, estes são misturados num misturador de gases e de seguida entram na coluna de absorção gasosa (8). O controlo da concentração da mistura é realizado por meio de dois rotâmetros com válvulas (10) de modo a efectuar-se o controlo das correntes, um ligado a uma garrafa de CO₂ (1) e outro ligado ao compressor que fornece o ar à instalação (9). (Oliveira da Costa, 2010).

Na coluna de absorção (8) a solução gasosa entra em contacto com a amina, ocorrendo a absorção química do CO₂ por meio das reacções descritas anteriormente.

À saída da coluna de absorção existem duas correntes: uma corrente líquida, constituída pela amina, carbonato e água, e uma corrente gasosa que sai pelo topo da coluna que é constituída apenas por ar e por pequenas quantidades de CO₂. Esta última está ligada a um medidor de CO₂ (7) de forma medir-se a quantidade de CO₂ existente nessa corrente.

A corrente líquida que sai pela base da coluna, vai passar por uma bomba doseadora (5), passando de seguida por um permutador de calor, onde vai ser aquecida.

De seguida, a corrente líquida entra no regenerador ou *stripper* (3). No regenerador dá-se a libertação do CO₂, reacção inversa da reacção que ocorreu na coluna de absorção, dando-se origem a duas novas correntes: uma corrente gasosa constituída maioritariamente por CO₂ e água, e uma corrente líquida, que sai pela base da coluna, constituída por amina e água.

A corrente líquida que sai a uma temperatura elevada atravessa um permutador de calor onde vai aquecer a corrente que contem o CO₂ absorvido.

A corrente de solvente que foi regenerado, passa pelo permutador e vai para um tanque (4) onde poderá ser feito o *make-up* da amina. Entra, de seguida, pelo topo da coluna de absorção, fechando o ciclo.

Todas as correntes em que se obtém CO₂ no estado gasoso, irão ser analisadas, de modo a poder-se determinar o seu teor determinando assim a eficiência do processo.

9. Estudo de Opinião

A implantação de um sistema de captura e sequestro a larga escala irá diminuir a eficiência global das centrais eléctricas e consequentemente aumentar os custos da electricidade. Nas referências consultadas os custos da utilização desta tecnologia (incluindo liquefacção) vão dos 20 a 45 €/t CO₂. Não contando com os custos de transporte e armazenamento que se encontram no intervalo entre 7 a 14 €/t CO₂. Com base nesta afirmação, surgiu o questionário que a seguir se apresenta.

O questionário inicia-se com um breve introdução, que explica de modo resumido o âmbito do estudo, assim como informa, sobre as técnicas de captura de CO₂ suas vantagens e desvantagens. Seguem-se duas questões pessoais, sobre a idade e as habilitações literárias, de forma a poder caracterizar o melhor possível a amostra.

As restantes questões foram elaboradas de modo simples, tendo a resposta quatro opções possíveis, de maneira a ser possível fazer uma análise breve mas clara e elucidativa da opinião das pessoas sobre este assunto.

O questionário foi colocado à disposição dos inquiridos, de forma *online*, na segunda semana de Setembro de 2011.

O corpo do questionário pode ser consultado em Anexo.

9.1 Objectivos do Estudo

Neste estudo, pretende-se caracterizar e analisar, de forma muito sucinta, a preocupação e opinião geral dos inquiridos para com o meio ambiente que as rodeia. Se conheciam as técnicas descritas neste trabalho, e se estariam dispostas a cobrir a utilização destas técnicas, contribuindo com uma percentagem na factura de electricidade.

Para a concretização deste objectivo geral definiram-se os seguintes objectivos específicos:

- Conhecer a opinião dos inquiridos relativamente ao meio ambiente que os rodeia;
- Identificar o conhecimento, ou não, das técnicas descritas ao longo deste trabalho;
- Identificar se o inquirido é o responsável pelo pagamento das facturas de electricidade;
- Conhecer a opinião do inquirido perante um aumento na factura da electricidade para cobrir a utilização desta tecnologia;
- Caracterizar o aumento que o inquirido estaria disponível para pagar.

9.2 População alvo e amostra do estudo

A única restrição que se impunha no questionário é que o indivíduo teria de ser adulto. Não havendo outra restrição para a realização do mesmo. Aquando da análise dos resultados serão aplicados filtros e serão ocultados alguns dados obtidos de modo a tornar a análise mais correcta, mas será explicado o porquê. Nomeadamente na quarta questão, sobre a opinião do inquirido sobre um aumento da factura da electricidade para compensar o uso desta tecnologia. As respostas só se considerarão positivas a esta questão, se anteriormente o inquirido tenha afirmado que é o responsável pelo pagamento da factura da electricidade, pois o contrário não seria lógico.

9.3 Apresentação dos resultados

Nos gráficos seguintes é possível observar os dados obtidos referentes às diferentes questões, para um número de questionários respondidos de 107:

Habilitações Literárias

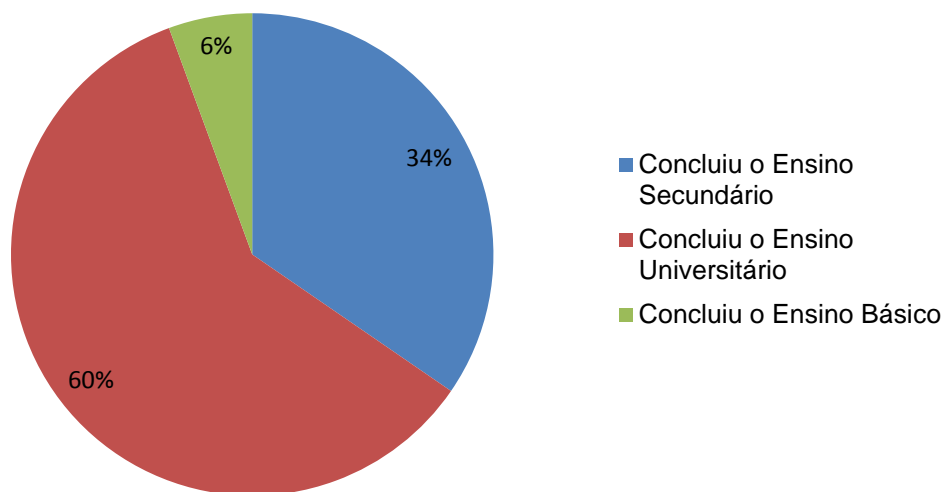


Gráfico 11 - Habilitações Literárias

Concluiu o Ensino Secundário	37
Concluiu o Ensino Universitário	64
Concluiu o Ensino Básico	6

A humanidade deve preocupar-se com o meio ambiente ?

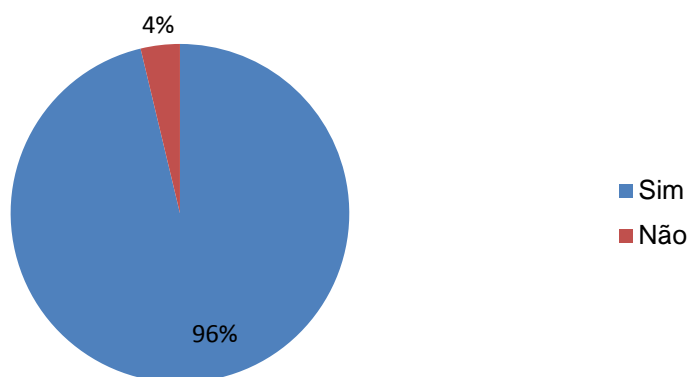


Gráfico 12 - Preocupação da humanidade para com o meio ambiente

Sim	103
Não	4

Conhecimento sobre técnicas de captura de CO₂

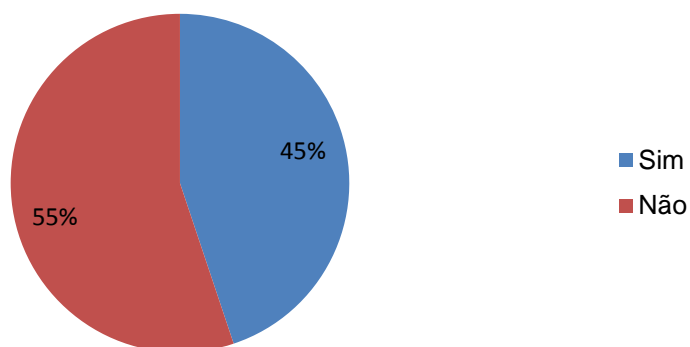


Gráfico 13 - Conhecimento sobre técnicas de captura de CO₂

Sim	48
Não	59

Responsável pelo pagamento da factura de electricidade

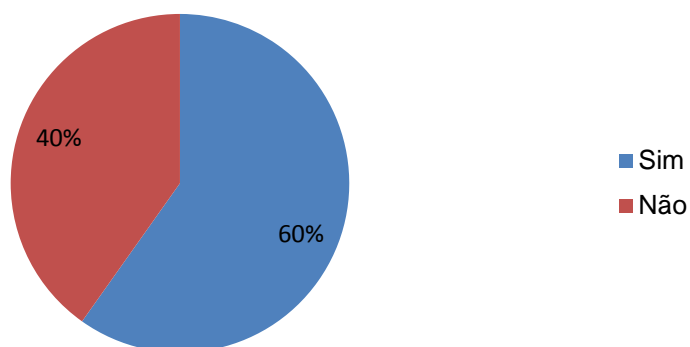


Gráfico 14 - Responsável pelo pagamento da factura de electricidade

Sim	64
Não	43

Como foi referido anteriormente, para esta seguinte questão optou-se por considerar somente as respostas de inquiridos que tivessem respondido afirmativamente à questão sobre se era o responsável pelo pagamento da factura da electricidade. Por esta razão, a amostra para esta questão é de 64 respostas.

Estaria disposto a aceitar um aumento na factura da electricidade para compensar a utilização desta tecnologia?

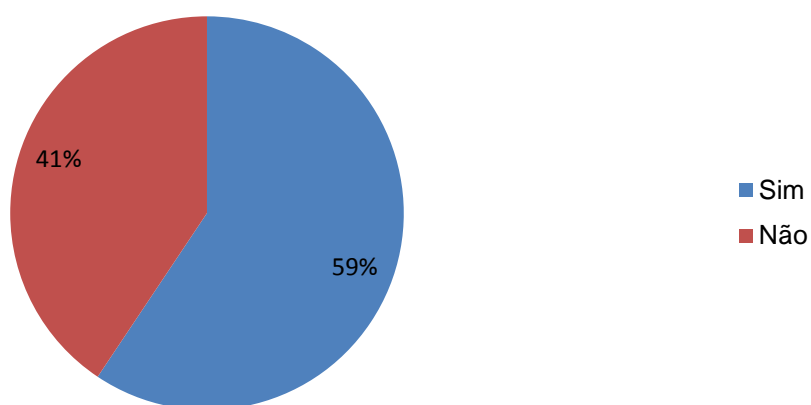


Gráfico 15 - Disposição para aceitar um aumento na factura da electricidade para compensar a utilização desta tecnologia

Sim	38
Não	26

Para esta questão seguinte questão, considerou-se uma amostra de 38 inquiridos.

Percentagem de aumento consentida

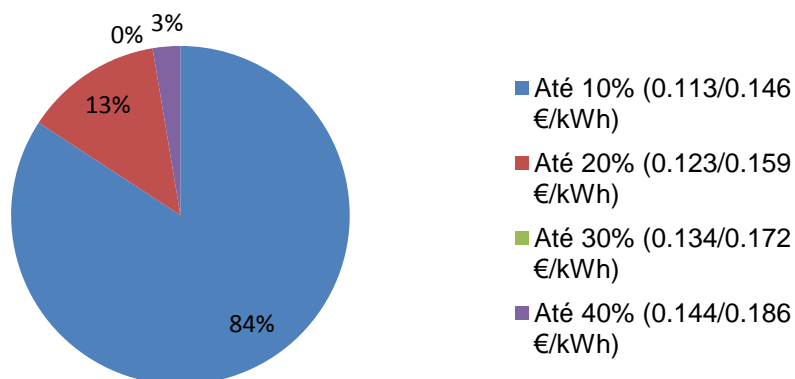


Gráfico 16 - Percentagem de aumento consentida

Até 10% (0.113/0.146 €/kWh)	32
Até 20% (0.123/0.159 €/kWh)	5
Até 30% (0.134/0.172 €/kWh)	0
Até 40% (0.144/0.186 €/kWh)	1

9.4 Tratamento estatístico e análise dos dados

Para melhor observar a faixa etária abrangida optou-se por se dividir as idades em intervalos que se julgaram equilibrados:

Faixa Etária

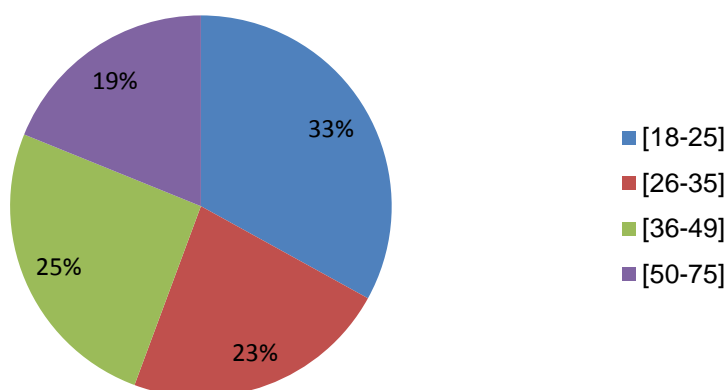


Gráfico 17 - Faixa Etária

A faixa etária está situada entre os 18 e os 75 anos. Com uma média de 34,69 anos e um desvio padrão de 12,78 anos.

De forma a permitir uma análise mais profunda dos dados realizaram-se testes de independência com o intuito de estudar o relacionamento de duas ou mais variáveis de classificação.

Esta análise é efectuada recorrendo a tabelas de contingência.

A primeira análise efectuada pretende estudar a existência ou inexistência de relação, entre as habilitações literárias e o conhecimento ou desconhecimento das técnicas tratadas neste trabalho.

Tabela 8 - Habilitações literárias vs conhecimento de técnicas de captura de CO₂

	Sim	Não	Total
Concluiu o Ensino Universitário	28	36	64
Concluiu o Ensino Secundário + Concluiu o Ensino Básico	20	23	43
Total	48	59	107

Nota: Teve de proceder-se a um agrupamento constituído pelo "Concluiu o Ensino Secundário + Concluiu o Ensino Básico" porque a frequência não deve ser inferior a 5.

Cálculo das frequências esperadas:

$$E = \frac{TL \times TC}{TT}$$

Em que:

TL é o total da linha;

TC é o total da coluna;

TT é o número total de questionários a analisar.

Para a análise presente:

$$E_{11} = \frac{64 \times 48}{107} = 28,71$$

$$E_{21} = 19,29$$

$$E_{12} = \frac{64 \times 59}{107} = 35,29$$

$$E_{22} = 23,71$$

Cálculo do Qui-Quadrado:

$$\chi^2 = \frac{(O - E)^2}{E}$$

Em que:

O é a frequência obtida;

E é a frequência esperada.

$$\chi^2 = \frac{(28 - 28,71)^2}{28,71} + \dots + \frac{(23 - 23,71)^2}{23,71} = 0,079$$

Cálculo dos graus de liberdade:

$$GL = L - 1 (C - 1)$$

Em que:

L é o número de linhas;

C é o número de colunas.

$$GL = 2 - 1 \quad 2 - 1 = 1$$

$$\chi_{.05}^2 \quad 1 = 3,84 \text{ (Proveniente da tabela do Qui-Quadrado)}$$

Como $\chi_{.05}^2 \quad 1 > \chi^2$ estas duas variáveis são independentes.

A segunda análise efectuada pretende estudar a existência ou inexistência de relação, entre as habilitações literárias e o pagamento, ou não, de uma percentagem adicional na factura de electricidade de modo a compensar a utilização deste sistema.

Tabela 9 - Habilitações literárias vs pagamento de percentagem para compensar utilização de sistema de captura

	Sim	Não	Total
Concluiu o Ensino Universitário	23	13	36
Concluiu o Ensino Secundário + Concluiu o Ensino Básico	13	13	26
Total	36	26	62

Nota: Teve de proceder-se a um agrupamento constituído pelo "Concluiu o Ensino Secundário + Concluiu o Ensino Básico" porque a frequência não deve ser inferior a 5.

Cálculo das frequências esperadas:

$$E = \frac{TL \times TC}{TT}$$

Para a análise presente:

$$E_{11} = 20,9$$

$$E_{21} = 15,1$$

$$E_{12} = 15,1$$

$$E_{22} = 10,9$$

Cálculo do Qui-Quadrado:

$$\chi^2 = \frac{(O - E)^2}{E}$$
$$\chi^2 = \frac{(23 - 20,9)^2}{20,9} + \dots + \frac{(13 - 10,9)^2}{10,9} = 1,20$$

Cálculo dos graus de liberdade:

$$GL = L - 1 (C - 1)$$
$$GL = 2 - 1 \quad 2 - 1 = 1$$

$$\chi_{0,05}^2 \quad 1 = 3,84 \text{ (Proveniente da tabela do Qui-Quadrado)}$$

Como $\chi_{0,05}^2 \quad 1 > \chi^2$ estas duas variáveis são independentes.

9.5 Discussão e análise dos resultados

Na análise dos gráficos, que foram efectuados com os resultados do inquérito, pode observar-se que a maioria dos inquiridos se preocupa com o meio ambiente. Visto que o universo do inquérito é bastante alargado, em termos de habilitações literárias e de idade, pode concluir-se que a preocupação com o ambiente é geral. Significa isto que as campanhas de sensibilização que têm sido realizadas estão a surtir efeito e que as pessoas encontram-se mais sensibilizadas para esta temática. Os resultados a esta pergunta foram: 96% dos inquiridos responderam que se preocupam com o meio ambiente, contra 4% que indicaram que não se preocupam com o meio ambiente.

Relativamente às habilitações literárias: 60% dos inquiridos concluíram o ensino universitário, 34% concluíram o ensino secundário e 6% concluíram o ensino básico.

Quanto à resposta sobre se conheciam as técnicas de captura de CO₂ a maioria, 55%, respondeu negativamente. O facto de ainda não existir uma grande sensibilização relativamente a este tipo de tecnologia no nosso país, pode explicar a ausência de conhecimento da mesma.

As seguintes perguntas estavam interligadas e tinham como objectivos: primeiro separar os inquiridos em duas categorias, se eram responsáveis ou não pelo pagamento da factura da electricidade, depois questionar os que respondessem afirmativamente a esta pergunta, se aceitariam pagar uma percentagem a mais na factura da electricidade, para cobrir o uso desta tecnologia, e por último qual a percentagem que aceitariam pagar.

A maioria, 60%, respondeu que era responsável pelo pagamento da factura da electricidade, e desses 60%, 59% respondeu que aceitaria contribuir para a utilização dessa tecnologia. A percentagem de

pagamento consentida foi de: 84% aceitaria pagar até 10%, 13% aceitaria um pagamento até 20% e 3% respondeu até 40%.

Foram ainda efectuadas duas análises com a finalidade de observar se existia relação entre diferentes variáveis. Primeiro analisou-se se existia relação entre as habilitações literárias e o conhecimento, ou não, das técnicas de captura de CO₂. Chegou-se à conclusão que não existia qualquer relação entre essas variáveis. A outra análise efectuada serviu para verificar se existia alguma relação entre habilitações literárias e o querer pagar uma percentagem a mais para o uso desta tecnologia, ou não. Também nesta análise verificou-se que não existia qualquer relação entre as mesmas.

10. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Nesta área, como em qualquer área tecnológica, existe uma busca constante pelo progresso, pela melhoria e por reduzir a pegada ecológica que os humanos deixam no planeta Terra.

As técnicas de captura e sequestro de CO₂ são consideradas como capazes de reduzir a curto prazo essa pegada.

Ao longo do trabalho foram expostas algumas técnicas de captura que se consideraram as mais relevantes neste momento, absorção, adsorção e membrana. Das técnicas expostas escolheu-se a absorção com aminas (MEA) para efectuar um estudo e simulação sobre os consumos energéticos e qual a repercussão que esta teria quando aplicada a uma central de ciclo combinado, mais concretamente, a central do Ribatejo. Os consumos energéticos que esta técnica tem é a regeneração das aminas que é efectuada num *stripper* com recurso a uma caldeira de recuperação que usa vapor proveniente da turbina de vapor de baixa pressão. Outros consumos importantes dizem respeito às bombas de circulação e de arrefecimento das soluções.

A escolha por esta técnica deveu-se ao facto de ser uma das técnicas que mais tem evoluído, assim como uma das que mais tem sido estudada. Esta técnica, tal como as outras, têm um custo de utilização elevado, mas que, segundo os estudos efectuados, tem tendência a diminuir. Seria interessante no entanto comparar diferentes tipos de aminas e concluir qual a que melhor se adequa a este tipo de tecnologia e a que requer menor necessidades energéticas.

O esquema usado para a simulação foi o esquema comum, mas podem ser encontradas diversas alternativas a este esquema. Poderia ser importante verificar e analisar os prós e contras de algumas dessas alternativas e verificar se a sua utilização traz vantagens acrescidas ao esquema base. O programa usado apesar de ser uma ferramenta com imensas potencialidades assenta num modelo matemático, o que muitas vezes conduz a situações estranhas de não convergência do modelo para valores usados que se encontram entre valores que convergiram. Optou-se, dado que se trata somente de um modelo académico, não definir limites ao nº de pratos das colunas. Sabendo-se, no entanto, que um

valor razoável para uma coluna é de 25 pratos. Neste caso talvez fosse conveniente trabalhar com mais colunas com dimensões inferiores, mas com a capacidade de tratar o mesmo caudal de gases.

Os valores obtidos referentes aos consumos energéticos foram elevados, o que tem como consequência um elevado caudal de vapor necessário a extrair à turbina de baixa pressão. Estes valores são um pouco mais elevados que os encontrados nas referências utilizadas. A conclusão principal que se extrai é que este tipo de solução para estas condições estudadas ainda não está devidamente otimizada.

Seria interessante num estudo futuro avaliar o comportamento deste modelo para outro tipo de central termoeléctrica mais poluente, como as de carvão. E avaliar as configurações alternativas que vão surgindo, fruto da grande investigação que tem sido feita nesta área.

Durante a realização do trabalho foi efectuado um inquérito com o objectivo de saber a opinião dos inquiridos sobre o ambiente, sobre se conheciam as técnicas tratadas neste trabalho assim como se estariam disponíveis a contribuir com o pagamento de uma percentagem na factura da electricidade para cobrir a utilização desta tecnologia. Da análise dos questionários constata-se que:

- 55% dos inquiridos não está familiarizado com as técnicas de captura de dióxido de carbono;
- 59% dos inquiridos responsáveis pelo pagamento da factura da electricidade concordam com um aumento na electricidade para compensar o uso desta tecnologia;
- não existe qualquer relação entre as habilitações literárias e o conhecimento ou não das técnicas, assim como não existe relação entre as habilitações literárias e o facto de concordar ou não com o pagamento pela utilização da tecnologia.

No global conclui-se que estas tecnologias têm todo o potencial para serem desenvolvidas e aplicadas em larga escala. Contam com os apoios governamentais assim como com a forte legislação que tem vindo a ser aplicada as emissões poluentes. O facto de hoje em dia não serem uma tecnologia viável não implica que se desista do conceito. Implica sim que será necessário mais trabalho de investigação e experimentação, em escala, para avaliar as melhores alternativas e configurações aos modelos efectuados.

Bibliografia

- Agência de Protecção Ambiental - www.epa.gov Acedido a 10 de Setembro 2011
- Alie, C. , 2004, *CO2 Capture With MEA: Integrating the Absorption Process and Steam Cycle of an Existing Coal-Fired Power Plant*, University of Waterloo, Ontario
- Aspen HYSYS 2004.2, 2005, Aspen Technology, Cambridge
- Braga, J. , Morgado, E. , 2007, *Guia do Ambiente – Empresas, Competitividade, e Desenvolvimento Sustentável*, 1ª Edição, Monitor, Lisboa
- BP, 2011, *Statistical Review of World Energy 2011*, www.bp.com/statisticalreview Acedido a 10 de Setembro 2011
- Case study: Petrobras, 2009, Aspen Technology.
http://www.aspentech.com/downloads/petrobras_cs.pdf Acedido a 4 Julho 2011
- Cengel, Y. , Boles, M. , (2001), *Thermodynamics: An Engineering Approach*, First Edition, MacGraw-Hill, 2001
- Chang, R. , (2010), *Chemistry*, Tenth Edition, MacGraw-Hill, 2010
- Cogeneration.net, Acedido a 1 de Maio, 2011
- Cohen, H. , Rogers, G. , Saravanamutto, H. , 1996, *Gas Turbine Theory*, Fourth Edition, Longman Group Limited, London
- Collin, P. , (2004), *Dictionary of Environment & Ecology*, Fifth Edition, Bloomsbury, London.
- Departamento de Energia dos Estados Unidos. <http://www.energy.gov>
- EDP, 2010, *Central Termoeléctrica do Ribatejo*
- EIA, 2009a, *Annual Energy Review*, http://www.eia.gov/emeu/aer/pdf/pages/sec1_8.pdf Acedido a 15 de Julho
- EIA, 2009b, *Annual Energy Review*, http://www.eia.gov/emeu/aer/pdf/pages/sec6_12.pdf Acedido a 15 de Junho
- EIA, 2010, *International Energy Outlook 2010 – Energy-Related Carbon Dioxide Emissions*, <http://www.eia.gov/oiaf/ieo/emissions.html> Acedido a 2 de Fevereiro 2011
- EU, 2011, *European Commission Environment – Transport & Environment*, <http://ec.europa.eu/environment/air/transport/road.htm> Acedido a 6 de Setembro 2011
- EU, 2010, *European Commission Climate Action - The EU climate and energy package*, http://ec.europa.eu/clima/policies/package/index_en.htm Acedido a 6 de Setembro 2011
- EPA, 2008, *Carbon Sequestration in Agriculture and Forestry*, <http://www.epa.gov/sequestration/index.html> Acedido a 1 de Julho 2011
- Göttlicher, G. , 2004, *The Energetics of Carbon Dioxide Capture in Power Plants*, National Energy Technology Laboratory (NETL)
- Grasser, J. , 2009, *Carbon Sequestration Leadership Forum -Endorses Ten New Carbon Capture and Storage Projects*, http://www.cslforum.org/pressroom/publications/pr_projects_101209.pdf Acedido a 16 de Agosto 2011

- Herzog, H. , Drake, E. , Adams, E. , 1997 , *CO2 Capture, Reuse, and Storage Technologies for Mitigating Global Climate Change*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge.
<http://sequestration.mit.edu/pdf/WhitePaper.pdf> Acedido a 17 de Julho 2011
- IEA (2008), *CCS Roadmap Meeting: Technology Focus, Meeting Notes of 6-7 November 2008*,
http://www.iea.org/Textbase/subjectqueries/ccs/Roadmap_Summary.pdf (Acedido a 14 de Maio, 2011)
- IEA, 2009a, *World Energy Outlook 2009*, OECD/IEA, Paris
- IEA, 2009b, *Technology Roadmap - Carbon Capture and Storage*, OECD/IEA, Paris
- IPCC - www.ipcc.ch
- Kaarstad, O., 2004, *The Sleipner Project*, IEA Asia Pacific Conference on Zero Emissions Technologies, Queensland, Australia.
<http://www.iea.org/work/2004/zets/conference/presentations/kaarstad.pdf>. Acedido a 1 de Fevereiro, 2011.
- Klara, S. ,Srivastava, R. , 2002, *U.S. DOE Integrated Collaborative Technology Development Program for CO₂*, Environmental Progress.
http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/refshelf/articles/EnvirProgress.pdf Acedido a 29 de julho 2011
- Kohl, A. , Nielsen, R. , (1997), *Gas Purification*, Fifth Edition, Gulf Publishing Company, Houston
- Le Moullec , Y. , Kanniche, M. , Décossin, E. , Chopin, F. , 2010, *Assessment of MEA based post-combustion CO₂ capture potential through flowsheet optimization*.
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S175058361100034X#sec2.4> Acedido a 1 de Setembro 2011
- Metso, 2011, *Amine Plant - Absorption*, Application Report.
http://valveproducts.metso.com/nelles/ApplicationReports/2721_Refinery/2721_22_01en.pdf
Acedido a 28 de Julho 2011
- Miller, B. , 2005, *Coal Energy Systems*, First Edition, Elsevier Academic Press, San Diego, California
- National Energy Technology Laboratory (NETL), 2004, *Carbon Sequestration Technologies Program Outreach Plan*,
http://www.fe.doe.gov/programs/sequestration/publications/programplans/2004/OutreachPlan_071304.pdf, Acedido a 19 Maio 2011.
- National Energy Technology Laboratory (NETL), 2007a, *Carbon Sequestration Program Environmental Reference Document*,
http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/refshelf/nepa/AA%20-%20Assembled%20Document.pdf , Acedido a 6 de Janeiro 2011
- National Energy Technology Laboratory (NETL), 2007b, *CCS roadmap (2007)* -
http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/refshelf/project%20portfolio/2007/2007Roadmap.pdf, Acedido a 20 de Abril, 2011
- National Energy Technology Laboratory (NETL), 2010a, *Best Practices for: Terrestrial Sequestration of Carbon Dioxide*,

- http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/refshelf/BPM_Terrestrial.pdf Acedido a 15 Junho 2011
- National Energy Technology Laboratory (NETL), 2010b, *Best Practices for: Site Screening, Site Selection and Initial Characterization for Storage of CO₂ in Deep Geologic Formations*, http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/refshelf/BPM-SiteScreening.pdf Acedido a 15 Junho 2011
 - National Energy Technology Laboratory (NETL), 2010c, *Best Practices for: Geologic Storage Formation Classification: Understanding Its Importance and Impacts on CCS Opportunities in the United States*, http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/refshelf/BPM_GeologicStorageClassification.pdf Acedido a 15 Junho 2011
 - National Energy Technology Laboratory (NETL), 2010d, *Best Practices for: Risk Analysis and Simulation for Geologic Storage of CO₂*, http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/refshelf/BPM_RiskAnalysisSimulation.pdf Acedido a 15 Junho 2011
 - National Energy Technology Laboratory (NETL), 2011, *Regional Carbon Sequestration Partnerships' Simulation and Risk Assessment Case Histories*, http://www.netl.doe.gov/technologies/carbon_seq/refshelf/BPM_Sim_Risk_Appdx_IV_web.pdf Acedido a 15 Junho 2011
 - Norrie, 2010, *GAS DEHYDRATION BY LOW TEMPERATURE SEPARATION*. <http://articles.compressionjobs.com/articles/oilfield-101/2711-gas-dehydration-lts-hydrates-sweetening-amine> Acedido a 16 de Junho 2011
 - Odum, E. , 2004, *Fundamentos de Ecologia*, 7ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa
 - Øi L.E., 2007, *Aspen HYSYS Simulation of CO₂ Removal by Amine Absorption from a Gas Based Power Plant*, 48th Scandinavian Conference on Simulation and Modeling, Göteborg, Sweeden. <http://www.ep.liu.se/ecp/027/008/ecp072708.pdf>. Acedido a 22 Janeiro, 2011.
 - Oliveira da Costa, J. , 2010, *Projecto e simulação de uma instalação para estudos da absorção de CO₂ com soluções de aminas*, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa
 - POST, 2005, Parliamentary office of Science and technology -*Carbon Capture and Storage (CCS)*, London. <http://www.parliament.uk/documents/post/postpn238.pdf> Acedido a 29 de Agosto 2011
 - Polasek, J. , Bullin, J. , 2006, *Selecting Amines for Sweetening Units*, Bryan Research and Engineering, Texas. <http://www.bre.com/portals/0/technicalarticles/Selecting%20Amines%20for%20Sweetening%20Units.pdf> Acedido a 29 de Agosto 2011
 - Raja, A. K., Srivastava, A. P., Dwivedi, M., 2006, *Power Plant Engineering*, First Edition, New Age International, New Delhi
 - Ramage, J. , 2003, *Guia da Energia* , 1ª Edição, Monitor, Lisboa
 - Rostam-Abadi, M., Chen, S., Lu, Y., 2005, *Assessment of Carbon Capture Options for Power Plants*, Fourth Annual Conference on Carbon Capture & Sequestration, Virginia, United States of America. http://sequestration.org/publish/MGSC_capture.pdf. Acedido a 23 de Novembro, 2010.

- Schanhczenski, J., Hill, H., 2009, *Agriculture, Climate Change and Carbon Sequestration*, Attra – National Sustainable Agriculture Information Service, <https://attra.ncat.org/attra-pub/PDF/carbonsequestration.pdf> Acedido a 31 de Maio 2011
- Sioshansi, F. , 2010, *Generating Electricity in a Carbon-Constrained World*, First Edition, Elsevier, San Diego, California.
- Stavins, R. , Richards, K. , 2005 , *The cost of U.S. forest-based carbon sequestration*, Prepared for the PewCenter on Global Climate Change.
http://www.pewclimate.org/docUploads/Sequest_Final.pdf Acedido a 10 de Agosto 2011
- Stern, N. (2007), *Stern Review: The Economics of Climate Change*, H.M Treasury, www.hm-treasury.gov.uk/stern_review_report.htm (Acedido a 14 de Maio, 2011)
- Taillefert, A., Reeves, S., 2003, *Screening Model for ECBM Recovery and CO2 Sequestration in Coal*, U. S. Department Of Energy, Houston, <http://www.adv-res.com/pdf/Screening%20Model%20for%20ECBM%20Recovery%20and%20CO2%20Sequestration%20-%20Topical%20Report%20-%20Coal-Seq%20V1.0%20Manual.pdf> Acedido a 20 Junho 2011
- Thomas, D. , 2005, *Carbon Dioxide Capture for Storage in Deep Geologic Formations – Results from the CO2 Capture Project*, Elsevier, Naperville.
- U.S. Energy Information Administration (EIA), 2009a, *Annual Energy Review 2009*, http://www.eia.doe.gov/emeu/aer/pdf/pages/sec11_10.pdf Acedido a 22 Março 2011
- U.S. Energy Information Administration (EIA), 2009b, *Annual Energy Review 2009*, http://www.eia.doe.gov/emeu/aer/pdf/pages/sec6_12.pdf Acedido a 22 Março 2011
- White, F. , 2002, *Mecânica dos Fluidos*, 4ª Edição, McGraw-Hill, Rio de Janeiro

A - Factores de Conversão

Retirado do *BP Statistical Review of World Energy 2011*:

Approximate conversion factors

Crude oil*

From	To				
	tonnes (metric)	kilolitres	barrels	US gallons	tonnes per year
	Multiply by				
Tonnes (metric)	1	1.165	7.33	307.86	–
Kilolitres	0.8581	1	6.2898	264.17	–
Barrels	0.1364	0.159	1	42	–
US gallons	0.00325	0.0038	0.0238	1	–
Barrels per day	–	–	–	–	49.8

*Based on worldwide average gravity.

Products

	To convert			
	barrels to tonnes	tonnes to barrels	kilolitres to tonnes	tonnes to kilolitres
	Multiply by			
Liquefied petroleum gas (LPG)	0.086	11.6	0.542	1.844
Gasoline	0.118	8.5	0.740	1.351
Kerosene	0.128	7.8	0.806	1.240
Gas oil/diesel	0.133	7.5	0.839	1.192
Fuel oil	0.149	6.7	0.939	1.065

Natural gas (NG) and liquefied natural gas (LNG)

From	To					
	billion cubic metres NG	billion cubic feet NG	million tonnes oil equivalent	million tonnes LNG	trillion British thermal units	million barrels oil equivalent
	Multiply by					
1 billion cubic metres NG	1	35.3	0.90	0.74	35.7	6.60
1 billion cubic feet NG	0.028	1	0.025	0.021	1.01	0.19
1 million tonnes oil equivalent	1.11	39.2	1	0.82	39.7	7.33
1 million tonnes LNG	1.36	48.0	1.22	1	48.6	8.97
1 trillion British thermal units	0.028	0.99	0.025	0.021	1	0.18
1 million barrels oil equivalent	0.15	5.35	0.14	0.11	5.41	1

Units

1 metric tonne	= 2204.62lb = 1.1023 short tons
1 kilolitre	= 6.2898 barrels = 1 cubic metre
1 kilocalorie (kcal)	= 4.187kJ = 3.968Btu
1 kilojoule (kJ)	= 0.239kcal = 0.948Btu
1 British thermal unit (Btu)	= 0.252kcal = 1.055kJ
1 kilowatt-hour (kWh)	= 860kcal = 3600kJ = 3412Btu

Calorific equivalents

One tonne of oil equivalent equals approximately:

Heat units	10 million kilocalories 42 gigajoules 40 million British thermal units
Solid fuels	1.5 tonnes of hard coal 3 tonnes of lignite
Gaseous fuels	See Natural gas and liquefied natural gas table
Electricity	12 megawatt-hours

One million tonnes of oil or oil equivalent produces about 4400 gigawatt-hours (= 4.4 terawatt-hours) of electricity in a modern power station.

1 barrel of ethanol = 0.57 barrel of oil
1 barrel of biodiesel = 0.88 barrel of oil

B – Questionário

Questionário sobre Captura de Dióxido de Carbono

A captura de dióxido de carbono consiste numa técnica que visa reduzir as emissões deste composto para a atmosfera. Esta captura pode ser feita por processos de absorção, adsorção, membrana, entre outros. Tem como vantagens a redução deste poluente na atmosfera, assim como permitir a reutilização do dióxido de carbono para outros fins industriais. As principais desvantagens são o investimento inicial, assim como, o custo de operação associado a esta tecnologia.

* Required

Idade *

Habilitações Literárias *

Concluiu o Ensino Primário

Concluiu o Ensino Básico

Concluiu o Ensino Secundário

Concluiu o Ensino Universitário

Na sua opinião acha positivo que a humanidade se preocupe com o meio ambiente que a rodeia? *

Sim

Não

Tinha conhecimento desta tecnologia? *

Sim

Não

É a pessoa responsável pelo pagamento da factura de electricidade da sua habitação? *

Se responder negativamente a esta questão, dê por concluído o questionário.

Sim

Não

Sabendo que a utilização desta tecnologia tem um custo, aproximado, de 15 a 33 €/ton CO₂ capturado e tendo em conta as vantagens anteriormente descritas estaria disposto a aceitar um aumento na factura da electricidade para compensar a utilização desta tecnologia?

Sim

Não

Se respondeu afirmativamente à última questão e sabendo que actualmente paga entre 0.103 a 0.133 €/kWh, quanto aceitaria pagar a mais?

Até 10% (0.113/0.146 €/kWh)

Até 20% (0.123/0.159 €/kWh)

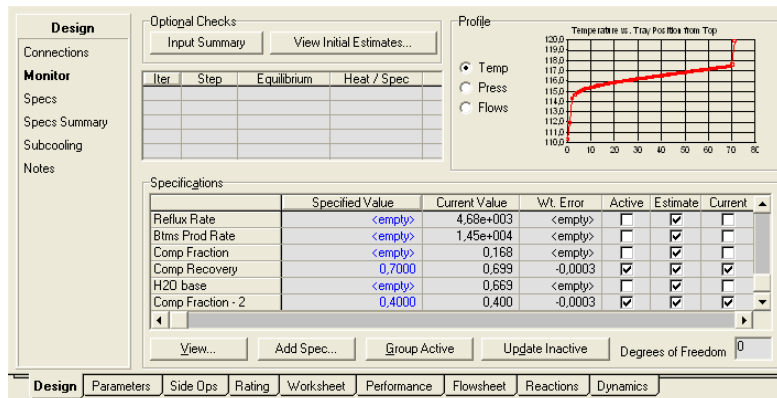
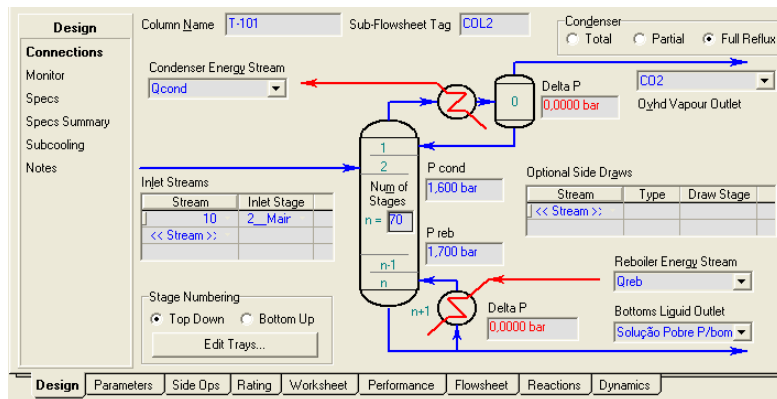
Até 30% (0.134/0.172 €/kWh)

Até 40% (0.144/0.186 €/kWh)

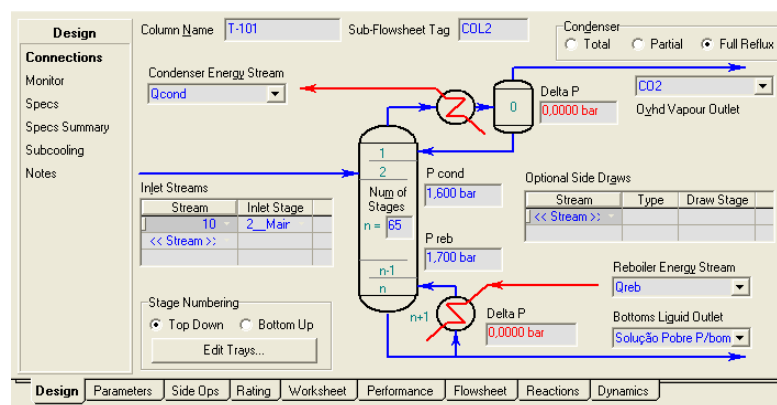
Obrigado pelo tempo dispendido na resposta a este questionário.

C-Ensaios

Ensaio 1



Ensaio 2



Design

Optional Checks: Input Summary View Initial Estimates...

Profile: Temp (selected), Press, Flows

Iter	Step	Equilibrium	Heat / Spec

Specifications:

	Specified Value	Current Value	Wt. Error	Active	Estimate	Current
Reflux Rate	<empty>	<empty>	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Btms Prod Rate	<empty>	<empty>	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Comp Fraction	<empty>	<empty>	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Comp Recovery	0.6500	<empty>	<empty>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
H2O base	<empty>	<empty>	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Comp Fraction - 2	0.4000	<empty>	<empty>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

View... Add Spec... Group Active Update Inactive Degrees of Freedom 0

Design Parameters Side Ops Rating Worksheet Performance Flowsheet Reactions Dynamics

Ensaio 3

Design Column Name: T-101 Sub-Flowsheet Tag: COL2

Condenser: Total Partial Full Reflux

Condenser Energy Stream: Qcond

Delta P: 0,0000 bar Dyhd Vapour Outlet

Inlet Streams:

Stream	Inlet Stage
10	2_Mair
<< Stream >>	

Stage Numbering: Top Down (selected) Bottom Up

Optional Side Draws:

Stream	Type	Draw Stage
<< Stream >>		

Reboiler Energy Stream: Qreb

Bottoms Liquid Outlet: Solução Pobre P/bom

Delta P: 0,0000 bar

Design Parameters Side Ops Rating Worksheet Performance Flowsheet Reactions Dynamics

Design

Optional Checks: Input Summary View Initial Estimates...

Profile: Temp (selected), Press, Flows

Iter	Step	Equilibrium	Heat / Spec

Specifications:

	Specified Value	Current Value	Wt. Error	Active	Estimate	Current
Reflux Rate	<empty>	<empty>	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Btms Prod Rate	<empty>	<empty>	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Comp Fraction	<empty>	<empty>	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Comp Recovery	0.5000	<empty>	<empty>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
H2O base	<empty>	<empty>	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Comp Fraction - 2	0.4000	<empty>	<empty>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

View... Add Spec... Group Active Update Inactive Degrees of Freedom 0

Design Parameters Side Ops Rating Worksheet Performance Flowsheet Reactions Dynamics

Ensaio 4

Design Column Name: T-101 Sub-Flowsheet Tag: COL2

Condenser: Total Partial Full Reflux

Condenser Energy Stream: Qcond

Delta P: 0,0000 bar Dyhd Vapour Outlet

Inlet Streams:

Stream	Inlet Stage
10	2_Mair
<< Stream >>	

Stage Numbering: Top Down (selected) Bottom Up

Optional Side Draws:

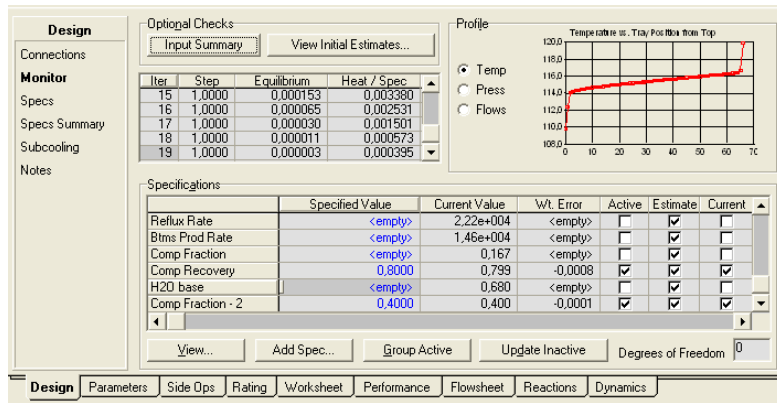
Stream	Type	Draw Stage
<< Stream >>		

Reboiler Energy Stream: Qreb

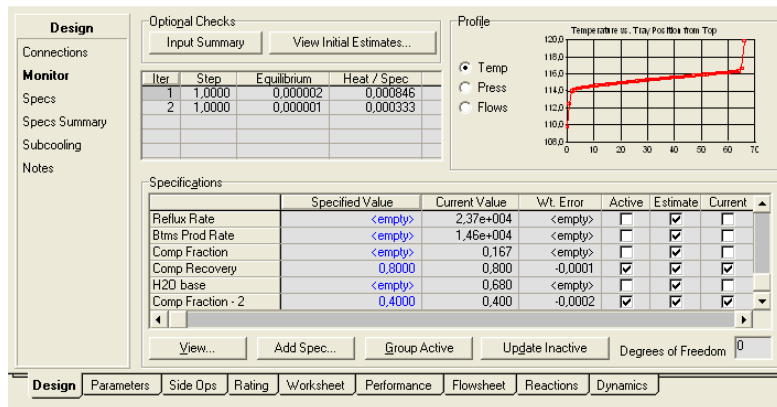
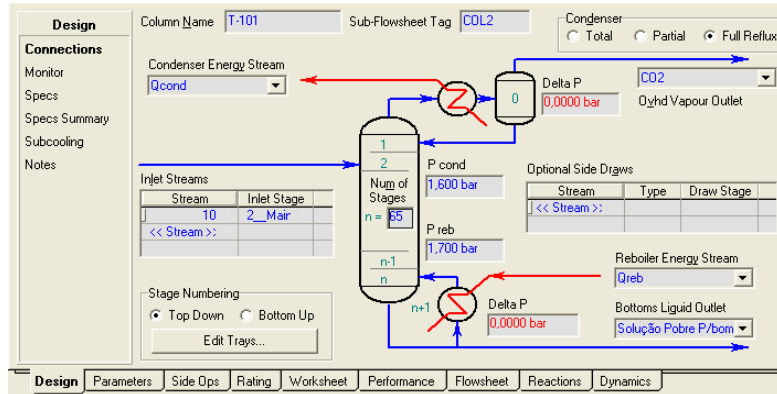
Bottoms Liquid Outlet: Solução Pobre P/bom

Delta P: 0,0000 bar

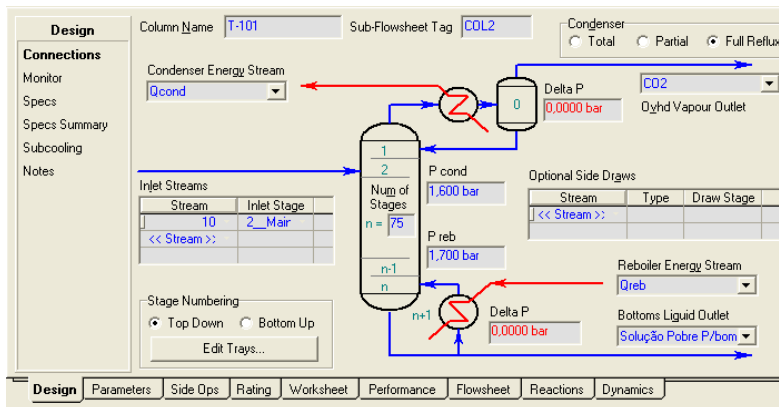
Design Parameters Side Ops Rating Worksheet Performance Flowsheet Reactions Dynamics



Ensaio 5



Ensaio 6



Design

Connections

Monitor

Specs

Specs Summary

Subcooling

Notes

Optional Checks

Input Summary View Initial Estimates...

Iter	Step	Equilibrium	Heat / Spec

Specifications

	Specified Value	Current Value	Wt. Error	Active	Estimate	Current
Reflux Rate	<empty>	<empty>	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Bottoms Prod Rate	<empty>	<empty>	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Comp Fraction	<empty>	<empty>	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Comp Recovery	0.7500	<empty>	<empty>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
H2O base	<empty>	<empty>	<empty>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Comp Fraction - 2	0.4000	<empty>	<empty>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

View... Add Spec... Group Active Update Inactive Degrees of Freedom: 0

Profile

Temp Press Flows

Temperature vs. Tray Position from Top

Tray	Temperature
0	1000
10	2000
20	3000
30	4000
40	5000
50	6000
60	7000
70	8000
80	9000
85	10000

Design Parameters Side Ops Rating Worksheet Performance Flowsheet Reactions Dynamics