

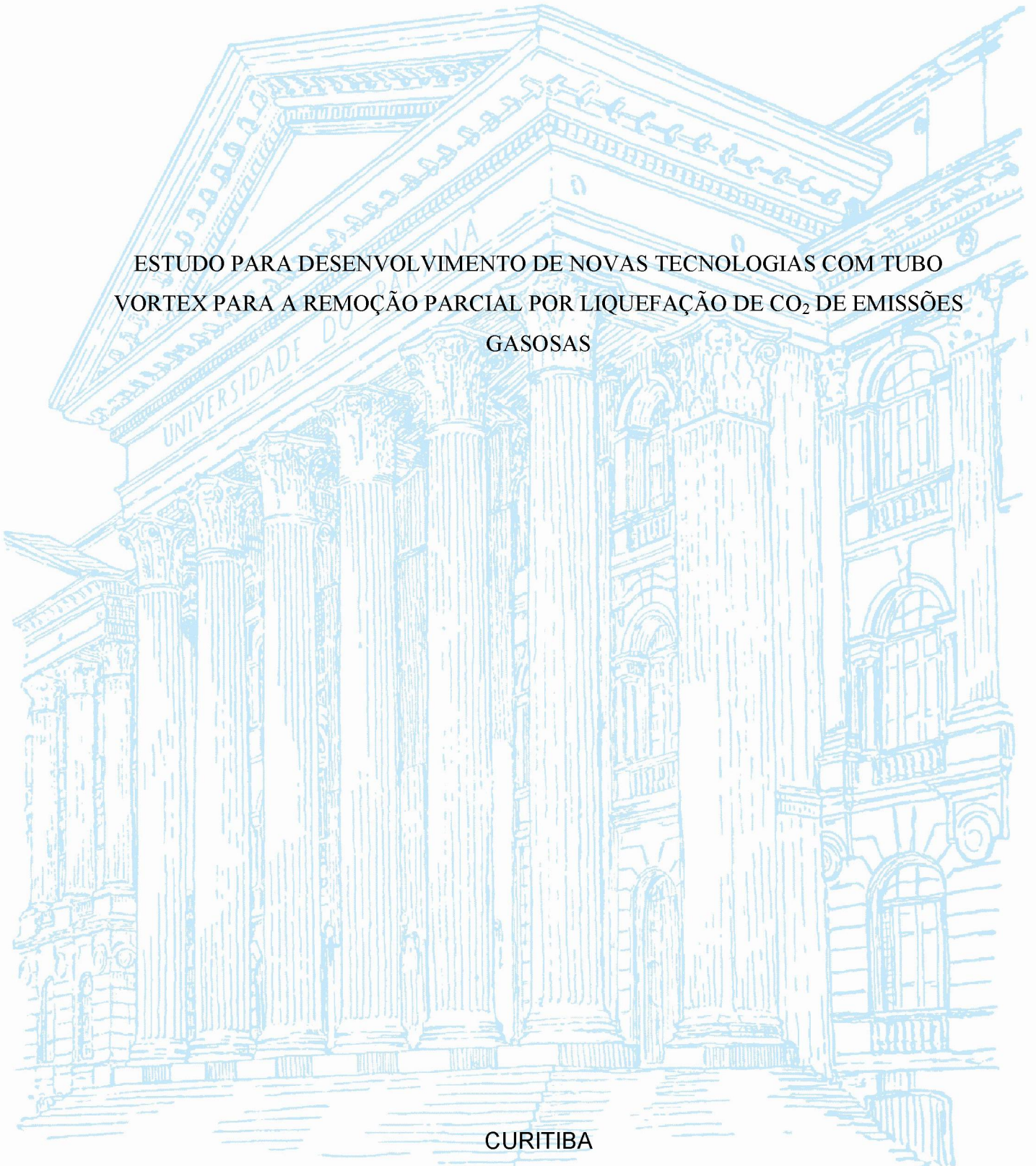
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JONATHA JALBEM MONTE DE MATOS

ESTUDO PARA DESENVOLVIMENTO DE NOVAS TECNOLOGIAS COM TUBO
VORTEX PARA A REMOÇÃO PARCIAL POR LIQUEFAÇÃO DE CO₂ DE EMISSÕES
GASOSAS

CURITIBA

2021



JONATHA JALBEM MONTE DE MATOS

ESTUDO PARA DESENVOLVIMENTO DE NOVAS TECNOLOGIAS COM
TUBO VORTEX PARA A REMOÇÃO PARCIAL POR LIQUEFAÇÃO DE CO₂ DE
EMISSÕES GASOSAS

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental .

Orientador: Prof. Dr. George Stanescu

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M433e Matos, Jonatha Jalbem Monte de
Estudo para desenvolvimento de novas tecnologias com tubo Vortex para a remoção parcial por liquefação de CO₂ de emissões gasosas [recurso eletrônico] / Jonatha Jalbem Monte de Matos. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, 2021.

Orientador: George Stanescu.

1. Queima de gases. 2. Dióxido de carbono. 3. Créditos de carbono. I. Universidade Federal do Paraná. II. Stanescu, George. III. Título.

CDD: 665.89

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JONATHA JALBEM MONTE DE MATOS** intitulada: **Estudo para desenvolvimento de novas tecnologias com tubo Vortex para a remoção parcial por liquefação de CO₂ de emissões gasosas**, sob orientação do Prof. Dr. GEORGE STANESCU, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 25 de Junho de 2021.

Assinatura Eletrônica
28/06/2021 12:11:26.0
GEORGE STANESCU
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
30/06/2021 09:49:04.0
EMILIO GRACILIANO FERREIRA MERCURI
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
28/06/2021 17:35:14.0
MARCELO RISSO ERRERA
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
02/07/2021 13:47:24.0
JOSE ANTONIO ANDRES VELASQUEZ ALEGRE
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Dedico aos meus Avôs, Osmarino Lucena de Matos e Ana Matos por todo amor
dedicado a mim.

In memoriam

O que é então esse algo tão precioso contido em nosso alimento, e que nos livra da morte?... tudo o que acontece na Natureza significa um aumento da entropia da parte do mundo onde acontece. Assim, um organismo vivo aumenta continuamente sua entropia - ou, como se poderia dizer, produz entropia positiva - e, assim, tende a se aproximar do perigoso estado de entropia máxima, que é a morte. Só posso me manter distante disso, isto é, vivo, através de um processo contínuo de extrair entropia negativa do ambiente, o que é algo muito positivo, como já veremos. Um organismo se alimenta, na verdade, de entropia negativa...

(Erwin Schrödinger)

AGRADECIMENTO

A minha mãe (Margarida Monte), minha Avó (Francisca Monte) e minhas irmãs (Danielle Monte, Darleny Monte, Darliany Monte e Débora Monte), pelo apoio, por suportarem minha ausência e por acreditarem em mim.

Ao meu orientador, George Stanescu. Obrigado por acreditar desde do começo, por estar sempre disponível para tirar dúvidas e aconselhar mesmo durante esse período atípico que estamos vivendo.

Ao Professor Marcelo Risso Errera. Pelos conselhos, pelas longas conversas.

Aos meus amigos Ana, Daniel (Dani), Neto e Neuza mesmo distante me deram apoio e incentivo.

Aos amigos André Roque Cavalcante e Marcio Cezar Carzino da Pós-Graduação em Engenharia Ambiental — PPGEA, pela companhia nessa jornada e por estarem dispostos sempre a ajudar.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental — PPGEA, por todo suporte. Agradeço ao Leonildo Leal, e os Professores/as do Programa.

À CAPES, pelo apoio financeiro

RESUMO

Este trabalho apresenta uma abordagem termodinâmica sobre o potencial uso de Tubos Vortex para mitigar a emissão de dióxido de carbono pós-combustão de fontes pontuais. Uma configuração física de um novo sistema equipado com tubo Vortex para liquefazer parcialmente dióxido de carbono de misturas gasosas está sendo estudada. Para avaliar o desempenho desse novo equipamento um modelo matemático é desenvolvido e depois utilizado para simulações numéricas considerando as composições químicas típicas de vários tipos de gás de combustão, como gás de combustão de ciclos de potência a gás natural, gás de exaustão de motores a diesel ou gás de combustão de fábricas de cimento. Um processo termo-mecânico que ocorre em duas fases está sendo considerado para remover parcialmente por liquefação o CO_2 da mistura de gases. Na primeira fase, a pressão da mistura gasosa é aumentada para valores que permitem que a pressão parcial de dióxido de carbono na mistura exceda a pressão de seu ponto triplo. Na segunda fase, a temperatura da mistura gasosa já em alta pressão é reduzida abaixo da temperatura do ponto de orvalho do CO_2 para fazer possível a sua liquefação. A operação do Tubo Vortex é assegurada pela própria mistura gasosa pressurizada, cujo conteúdo de CO_2 foi reduzido anteriormente. Os resultados numéricos indicam um potencial de remoção do dióxido de carbono entre 0,055 e 0,163 kg de CO_2 por kg de gás de combustão comprimido entre 6 a 12 MPa e com consumo de energia entre 2,16 e 6,10 MJ/kg CO_2 removido.

Palavras - chave: Tubo Vortex, gases de combustão, liquefação de CO_2 , remoção de CO_2

ABSTRACT

This work presents a thermodynamic approach on the potential use of the Vortex Tube to mitigate the emission of post-combustion carbon dioxide from point sources. It describes a physical configuration of a new Vortex Tube equipped system for liquefying carbon dioxide. A new mathematical model to assess its capacity is developed and solved numerically considering various chemical compositions typical of flue gases, such as combustion gases from combined natural gas cycles, exhaust gases from diesel engines and combustion gases from cement plants. A thermo-mechanical two-step process of flue gas partially removes carbon dioxide from the original gas mixture by liquefaction. In the first stage, the pressure of the gas mixture is increased to values that allow the partial pressure of carbon dioxide in the mixture to exceed CO_2 triple point pressure. And in the second stage, the temperature of the compressed flue gas is reduced below the condensation point temperature of CO_2 to reach physical conditions for its liquefaction. The operation of the Vortex Tube is ensured by the mixture of pressurized gas itself, of which CO_2 content was previously reduced. The numerically evaluated carbon dioxide removal potential ranges from 0.055 to 0.163 kg of CO_2 per kg of flue gas compressed in the range 6-12 MPa for an energy input within 2.16 and 6.10 MJ/kg CO_2 .

Keywords: Vortex Tube equipped device, flue gas, CO_2 liquefaction, CO_2 removal

Lista de Figuras

1.1	Visão esquemática do Tubo Vortex Ranque-Hilsch. (STANESCU, 2015)	23
1.2	Vista transversal esquemática do Tubo Vortex Ranque-Hilsch. (STANESCU, 2015).	23
1.3	Etapas do desenvolvimento da pesquisa	30
2.1	Projeções de emissões de dióxido de carbono e tendência de aumento de temperatura caso sejam confirmadas (FRIEDLINGSTEIN et al., 2020).	32
2.2	Trabalho mínimo para capturar CO_2 em função da concentração inicial de CO_2 no gás de combustão (SMIT et al., 2014)	33
2.3	Contribuições do Brasil nas emissões anuais de dióxido de carbono nos últimos anos em diferentes processos industriais (FRIEDLINGSTEIN et al., 2020).	34
2.4	Composição dos gases de exaustão da combustão de motores a diesel	35
2.5	Consumo de combustíveis observado ao longo dos últimos anos, entre 1975 a 2017. (EMPRESA, 2017)	36
2.6	Diferentes tipos de absorvedores, a) Torre de múltiplos estágios, b) Coluna com contrafluxo, c) Torre de pulverização e d) Coluna de bolhas.(SMIT et al., 2014)	41
2.7	Processo de separação por membrana (ALLAM; BREDESEN; DRISOLI, 2003).	42
2.8	Métodos para armazenar CO_2 em formações geológicas profundas (METZ et al., 2005).	45

2.9	Visão geral dos conceitos de armazenamento oceânico.(Cortesia CO_2 CRC). (METZ et al., 2005).	46
3.1	Sistema com admissão tangencial do fluido (figura realizada a partir da patente 1.952.281/EUA/1934).	53
3.2	Configuração com pás direcionais para promoção de movimento rotacional (figura realizada a partir da patente 1.952.281/EUA/1934).	53
3.3	Desenho esquemático.(Adaptado de (HILSCH, 1947)).	55
3.4	Diagrama esquemático de (a) Sistema em série VTS e (b) Sistema em paralelo VTP (ATTALLA et al., 2017b)	56
3.5	Volume de controle para análise do fluxo de massa e energia	57
4.1	Configuração física do dispositivo equipado com Tubo de Vortex para remoção de CO_2	63
4.2	Diagrama de fase do dióxido de carbono (a pressão no eixo vertical representa a pressão parcial do dióxido de carbono na mistura de gases)	65
7.1	A variação de desempenho do dispositivo equipado com Tubo Vortex para remoção de CO_2 de diferentes tipos de gases de combustão e diferentes taxas de compressão	78
7.2	Projeções das temperaturas admissionais nos estados 7, 8, 9 e T_{min} em diferentes cenários de avaliação de potencial de captura do dióxido de carbono. Fração volumétrica $Y_{CO_2} = 30\%$	79
7.3	Projeções das temperaturas admissionais nos estados 7, 8, 9 e T_{min} em diferentes cenários de avaliação de potencial de captura do dióxido de carbono. Fração volumétrica $Y_{CO_2} = 21\%$	79
7.4	Projeções das temperaturas admissionais nos estados 7, 8, 9 e T_{min} em diferentes cenários de avaliação de potencial de captura do dióxido de carbono. Fração volumétrica $Y_{CO_2} = 14\%$	80

7.5	Consumo específico de energia mecânica necessária para recuperar CO_2 em função de diferentes taxas de compressão de admissão no Tubo Vortex. Fração volumétrica de $Y_{1,CO_2} = 30\text{ vol.}$	81
7.6	Consumo específico de energia mecânica necessária para recuperar CO_2 em função de diferentes taxas de compressão de admissão no Tubo Vortex. Fração volumétrica de $Y_{1,CO_2} = 21\text{ vol.}$	81
7.7	Consumo específico de energia mecânica necessária para recuperar CO_2 em função de diferentes taxas de compressão de admissão no Tubo Vortex. Fração volumétrica $Y_{1,CO_2} = 14\text{ vol.}$	82
A.1	Figura B.1 - Diagrama de fases do dióxido de carbono.	92

Lista de Tabelas

2.1	Custo de estocagem de dióxido de carbono para diferentes profundidades médias de formação geológica em US \$.	47
2.2	Custo de estocagem de dióxido de carbono para diferentes opções de formação geológica, capacidade global de estocagem	48
2.3	Custo energético para diferentes processos de captura de CO ₂	49
2.4	Custo monetário em USS em função da tecnologia usada	49
7.1	Estimativas das emissões em diferentes atividades	77
7.2	Consumo específico de energia	83
B.1	Composição mássica do coque de petróleo usualmente usado na fabricação de cimento	95

Abreviaturas ou Siglas

CSHE	-Trocador de calor do lado frio do Tubo Vortex (Cold Side Heat Exchanger)
HE	-Trocador de calor secundário do Tubo Vortex (Hot Side Heat Exchanger)
RHTV	- Ranque-Hilshe Tubo Vortex
CO_2	- Dióxido de Carbono
PSA	- Operação de oscilação de pressão
EOR	- Recuperação aprimorada do (Petrole Enhanced Oil Recovery)
ECBM	- Recuperação Aprimorada do Metano (Enhanced Coal Bed Methane Recovery)
TV	- Tubo Vortex
IPCC	- Painel Intergovernamental de Mudanças climáticas
ACs	- Carbonos ativados
IGCC	-Ciclo integrado combinado de gaseificação (integrated gasification combined cycle)
NGCC	-Ciclo combinado de gás natural (Natural gas combined cycle)
PCC	- Carvão
MOFs	- Metal-organic Frameworks
COP	- Coeficiente de desempenho

VTP	- Tubo Vortex em paralelo
VTs	- Tubo Vortex série
VTO	- Tubo Vortex único fluxo
COPref	-Coeficiente de desempenho de fluxo frio
COPhp	-Coeficiente de desempenho de fluxo quente

Lista de Símbolos

c	Calor específico	[J/kg K]
h	Entalpia específica	[J/kg]
k	Expoente adiabático	[-]
m	Vazão mássica	[kg/s]
P	Pressão	[N/m ²]
E	Energia	[J]
R_g	Constante do gás perfeito	[J/kgK]
s	Entropia específica	[J/kg K]
T	Temperatura	[K]
V	Velocidade	[m/s]
W	Potência mecânica	[W]
EC	Energia mecânica	[J]
X	Relação entre as temperaturas do gás nas saídas do Tubo Vortex	[-]
Y	Fração molar	[-]

Caracteres especiais

μ_c Razão entre a vazão de gás frio e a vazão total de gás pressurizado fornecido ao Tubo Vortex [-]

π Relação de compressão [-]

η_{II} Fator de utilização [-]

Subscritos

a ar

c frio

H quente

P pressão constante

r radial

0 ambiente

TV Tubo Vortex

Ent Entrada

ger Geração

i inial

f final

tr ponto triplo

crit ponto crítico

rev reversível

lost pedido

comp compressor

ext externo

int interno

Sumário

Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	22
1.1 Objetivos	28
1.1.1 Objetivos Geral	28
1.1.2 Objetivos Específicos	28
1.2 Organização da Dissertação	28
2 Revisão de Literatura	31
2.1 Emissões	31
2.1.1 Emissões de Motores a Diesel e em Fábricas de Cimentos	34
2.2 Tecnologias para Captura de Carbono	37
2.2.1 Absorção	38
2.2.2 Adsorção	40
2.2.3 Separação por Membrana	42
2.3 Transporte e Armazenamento de Dióxido de Carbono	43
2.3.1 Armazenamento de Dióxido de Carbono	44
2.3.2 Transporte Dióxido de Carbono	46
2.3.3 Custo de Transporte e Estocagem	47
2.4 Custo Energético	47
2.5 Custo Monetário	49

3	Tubo Vortex	51
3.1	Descobreta	51
3.2	Geometria	52
3.3	Fluxo de Massa e Energia	56
3.4	Coeficiente de Desempenho - COP	58
4	Sistema Equipado com Tubo Vortex Para Remoção Parcial de Dióxido de Carbono Por Liquefação dos Gases de Combustão	60
4.1	Modelo Físico	61
4.2	Limite de Operação para Processamento Termomecânico para Ativar A liquefação de CO_2	64
4.3	Diagrama de Fase do Dióxido de Carbono	65
5	Modelo Matemático	67
5.1	Equacionamento Para Modelagem Termodinâmica do Sistema	71
5.1.1	Compressor Isotérmico e reversível	71
5.1.2	Trocador de calor - HE1	71
5.1.3	Trocador de calor - HE2	72
5.1.4	Trocador de calor - CSHE	72
6	Modelo Numérico	73
7	Resultados Numéricos e Discussão	77
8	Conclusões	84
8.1	Sugestões Para Trabalhos Futuros	85
	Referências Bibliográficas	86
A	Diagrama de fases para dióxido de carbono	91
B	Estimativa Teórica de Emissões de CO_2 em Fábrica de Cimento	94

C ANEXO	97
C.1 Tabela Termodinâmica das propriedade de saturação do dióxido de carbono Ref.: (SPAN et al., 2000).	97

Capítulo 1

Introdução

Um novo método de captura e armazenamento de carbono está sendo apresentado neste trabalho. O objetivo é viabilizar a separação de baixo custo do dióxido de carbono de fontes pontuais de emissões gasosas das atividades que usam combustíveis fósseis ou outras formas de emissões que acarretam liberação de dióxido de carbono na atmosférica.

Um equipamento interessante para criar as condições necessárias para captura termomecânica do dióxido de carbono é o Tubo Vortex conhecido também pelo nome Tubo Vortex Ranque-Hilsch na sigla em inglês RHVT. Uma vez que o Tubo Vortex só precisa gás pressurizado para seu funcionamento, pode ser facilmente adaptado ao uso de inúmeras instalações industriais pré existentes.

O Tubo Vortex pode ser também visto como um componente interessante para o desenvolvimento de sistemas de captura de CO_2 mais limpos como os relacionados à energia eólica, de maré e fotovoltaica.

Fig. 1.1 mostra a visão esquemática do Tubo Vortex com seus componentes de controle, que são os bocais de admissão e a válvula de controle do fluxo de gases do lado quente e frio.

Esses componentes consistem em dois tubos concêntricos de diâmetros diferentes unidos em uma extremidade. As duas câmaras cilíndricas são separadas por um disco com orifício central.

A extremidade do tubo maior é equipada com uma válvula para controlar

a descarga do fluxo de gás que sai do cilindro, enquanto que outro fluxo de gás flui através do tubo menor é descarregado livremente.

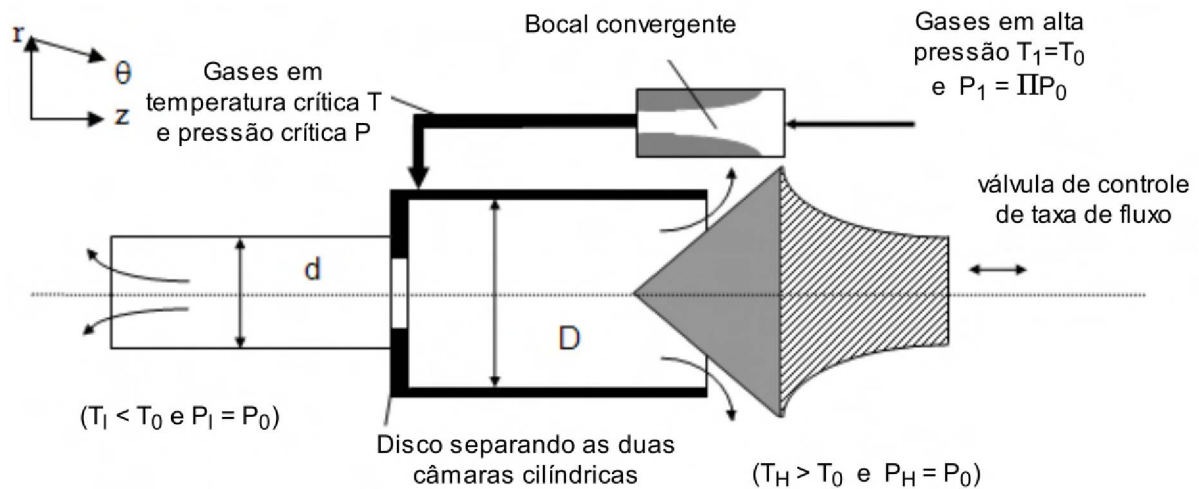


Figura 1.1: Visão esquemática do Tubo Vortex Ranque-Hilsch. (STANESCU, 2015)

Em que P_0 e T_0 são, respectivamente, a pressão e a temperatura de referência e T_1 a temperatura de admissão no Tubo Vortex. Π é a taxa de compressão de pressão dos gases de admissão, assim $P_1 = \Pi P_0$.

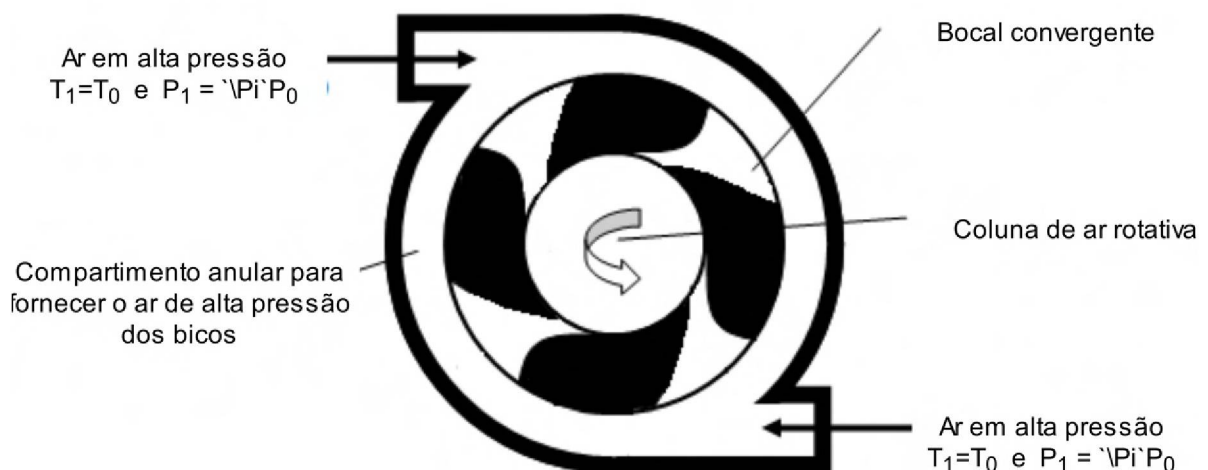


Figura 1.2: Vista transversal esquemática do Tubo Vortex Ranque-Hilsch. (STANESCU, 2015).

Na representação esquemática da Fig.1.2 o gás comprimido é descarregado tangencialmente no cilindro de maior diâmetro na temperatura T_0 . O núcleo do vórtice maior se torna fisicamente mais frio (temperatura T_C) e, então, é extraído

do final da câmara menor. A parte mais externa do vórtice é quente e o gás é extraído no final da maior câmara controlada pela válvula.

O modelo físico da nova configuração usa a capacidade do Tubo Vortex de gerar fluxos de gás extremamente frios, podendo atingir temperaturas abaixo do ponto triplo do CO_2 , e liquefazer parte do dióxido de carbono contido nos gases de combustão.

Durante as últimas décadas, diversas aplicações passaram a ser estudadas após a descoberta desse efeito frigorífico da separação energética no Tubo Vortex. Surgindo, com isso, a necessidade do desenvolvimento de processos energéticos mais eficientes, com tecnologias menos poluentes e soluções técnicas mais ecológicas.

Entre as que mais se destacam, estão os resfriamentos localizados. Na indústria, esse processo é usado para a produtividade de equipamentos que exigem um controle rápido e localizado de temperatura. Assim como o resfriamento e o fornecimento de ar respirável para o indivíduo que usa roupas de proteção em situações de vapores tóxicos ou para conforto térmico em altas temperaturas (KONZEN, 1971).

Outras aplicações abrangem o resfriamento de dispositivos eletrônicos de alto desempenho (STANESCU, 2016), dessalinização de água (STANESCU, 2013), redução das emissões de hidrocarbonetos em tanques de armazenamento subterâneos, em processo de liquefação de benzeno (CABRAL, 2016), recuperação de energia em dutos pressurizados de gás natural (FARZANEH-GORD; KARGARAN, 2010), melhoria no processo de fermentação em reatores (STANESCU et al., 1998), sistema híbrido para resfriamento evaporativo (STANESCU, 2015), estudo experimental para remoção de umidade de ar usando o Tubo Vortex (STANESCU; CABRAL; SANTOS, 2012).

Apesar de seu uso nas mais variadas escalas da indústria, o Tubo Vortex permanece até hoje mal compreendido (STANESCU, 2015), somando várias tentativas para explicar a natureza da separação energética.

Entre as mais conhecidas estão os processos de expansão reversível adiabática, transferência de energia cinética por gradiente de velocidade (HILSCH, 1947),

modelo de camadas limite (SCHULTZ-GRUNOW, 1951), equação de Bernoulli, adaptada ao fluxo turbulento, é aplicada a um modelo do fluxo rotacional (DEEMTER, 1952), separação energética por frequência de ressonância (Kotelnikov, 1999). Também foi desenvolvido por Stanescu e Rocha (2012) uma análise termodinâmica da energia de separação em um tubo de vórtice Ranque-Hilsch.

Tanto Hilsch (1947) quanto Deemter (1952) tentaram conciliar a mecânica clássica para associar a separação energética no Tubo Vortex. Hilsch sugeriu que a expansão de um gás à alta pressão no tubo gera um gradiente de velocidade angular na direção radial ($V_{r,ext} > V_{r,int}$), que resulta na transferência de energia cinética, consequentemente $EC_{int} < EC_{ext}$.

Isso provavelmente não gera um gradiente significativo, tendo em vista que mesmo em ambiente controlado, colisões elásticas são eventos probabilísticos difíceis de prever e, por conta da conservação da energia cinética, aumentaria as colisões como um todo.

A teoria mais aceita é fortemente embasada na conservação de momento angular, nas emissões térmicas pela conservação da energia. A teoria de Fulton (1950) baseia-se nela para explicar a separação do gás comprimido em duas correntes, uma com ar frio e outra com ar quente, ao ser admitido no Tubo Vortex.

Gao (2005) exemplifica essa teoria ao afirmar que, devido ao princípio da conservação do momento angular, uma partícula no fluxo interno desenvolve sua trajetória circular na mesma quantidade de tempo que uma partícula no fluxo externo.

Isso pode ser explicado pelo princípio da conservação do momento angular, frações de momento angulares das partículas foram perdidas e transformadas em energia térmica ao fazer $V_{r,ext} = V_{r,int}$. A energia que é perdida se torna o calor recebido nos vórtices externos.

Todos os esforços para desenvolver tecnologias nessa área são válidos. A maioria dos métodos de captura de carbono de altas tecnologias ainda está em estágios iniciais de desenvolvimento. Eles exigem enormes investimentos com risco considerável, implicam e competem com áreas de cultivos e habitat naturais.

O novo sistema pode vir a ter uma aplicabilidade em diversas atividades industriais, especialmente em plantas com restrições de dimensões e de operação, a exemplo do setor do transporte marítimo e plataformas offshore, que emite quantidades significativas de gases de efeito estufa, principalmente dióxido de carbono, representado por 2 ou 3% das emissões globais.

Não é fácil mitigar essas emissões já que a troca por fontes renováveis, muitas vezes, é inviável pela própria natureza da configuração dos navios, os quais são de grande porte e requerem máquinas de potência mecânica elevada, ou pela exploração de recursos não renováveis como os relacionados à extração de gás natural, tendo porcentagem de dióxido de carbono contido como subproduto.

A implementação de alternativas para captura e armazenamento no setor marítimo e em plataformas offshore de dióxido de carbono esbarram especialmente nas dimensões de projetos, no que tange ao peso elevado dos equipamentos, alto custo, confiabilidade e armazenamento CO_2 .

Existe uma política de marketing de grandes aglomerados empresariais, como “indústria zero carbono”, buscam alternativas de captura de dióxido de carbono como forma de compensação das suas atividades poluidoras, assim como melhorar sua imagem perante a opinião pública, mas os processos existentes para remoção tendem a não resolver o problema como todo.

Essas tecnologias além de caras, ainda persistem na agregação de outras substâncias que podem contribuir para causar mais impactos, sejam nas atividades industriais ou ao meio ambiente, dificultando, com isso, a neutralização e seu armazenamento.

O presente estudo investiga o potencial de um novo dispositivo equipado com tubo Vortex para separar parcialmente o dióxido de carbono produzido pela combustão de hidrocarbonetos.

Isso é possível por uma abordagem termodinâmica em que o Tubo Vortex auxilia no processo termomecânico de duas etapas para liquefazer o dióxido de carbono e removê-lo do gás de combustão, enquanto a operação do Tubo Vortex é garantida pelo o próprio gás de combustão pressurizado, cujo conteúdo de CO_2 é

anteriormente reduzido.

São estudados três cenários de emissões 1) é referente a exaustão de gases proveniente de combustão de diesel, 2) emissões de fábricas de cimento da combustão de carvão, resinas de animais e biomassas, 3) uso do óleo Coque de petróleo na fabricação de cimento.

O caráter inovador desta pesquisa está relacionado ao desenvolvimento de uma nova tecnologia de captura de dióxido de carbono que seja capaz de usar um dispositivo para recuperar a energia do gás pressurizado, que inicialmente sofreu redução, do dióxido de carbono por liquefação e assim criar as condições termomecânicas para sua captura.

Isso acaba tendo certa vantagem em relação às demais tecnologias tradicionais. Tais tecnologias removem dióxido de carbono próximo a pressões ambientes e passam a exigir grande quantidade de energia para comprimir a níveis necessários para armazenamento e, ainda, tem a substituição de sistemas complexos ou sistemas com restrições de tamanho e operação.

O método termomecânico de remoção de CO_2 apresentado converte parcialmente o dióxido de carbono contido nos gases de combustão na sua forma gasosa em líquida, tornando-o relativamente fácil à injeção em sistema de transporte e armazenamento.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos Geral

O objetivo geral do trabalho é avaliar o potencial de um novo dispositivo equipado com Tubo Vortex para remoção parcial, por liquefação, de CO_2 de emissões gasosas.

1.1.2 Objetivos Específicos

- I. Estudar o comportamento real do dióxido de carbono para identificar as faixas de pressão e temperatura em que é possível usar o Tubo Vortex para a remoção, por liquefação, de CO_2 de emissões gasosas.
- II. Modelagem matemática de uma nova configuração de um sistema equipado com Tubo Vortex para remoção parcial por liquefação de CO_2 de emissões gasosas.
- III. Simulação numérica de funcionamento de sistema equipado com Tubo Vortex para remoção parcial, por liquefação, de CO_2 de emissões gasosas com vista na avaliação do potencial para remoção de dióxido de carbono.

1.2 Organização da Dissertação

O Capítulo 1 apresenta o problema da dificuldade de capturar e armazenar dióxido de carbono e faz uma breve descrição do Tubo Vortex usado no sistema termomecânico de captura.

O Capítulo 2 tem por objetivo apresentar as principais tecnologias de captura de CO_2 , suas definições e características, as formas de armazenamento de CO_2 e suas aplicações nas indústrias.

O detalhamento da geometria, a análise dos fluxos de massa e de energia no Tubo Vortex e uma resenha histórica sobre a descoberta são apresentados no Capítulo 3.

O Capítulo 4 apresenta o sistema equipado com Tubo Vortex, descrevendo o modelo físico e matemático.

O Capítulo 5 traz a modelagem numérica e os cenários assumidos, tendo por objetivo validar o código desenvolvido.

No Capítulo 6 são apresentados os resultados dos modelos e dos cenários propostos.

Na conclusão, a qual representa o último capítulo, faz-se uma abordagem geral dos resultados e das dificuldades encontradas no desenvolvimento da dissertação, além de sugestões para trabalhos futuros.

Na Fig.1.3 mostra as etapas seguidas para construção e execução da dissertação.

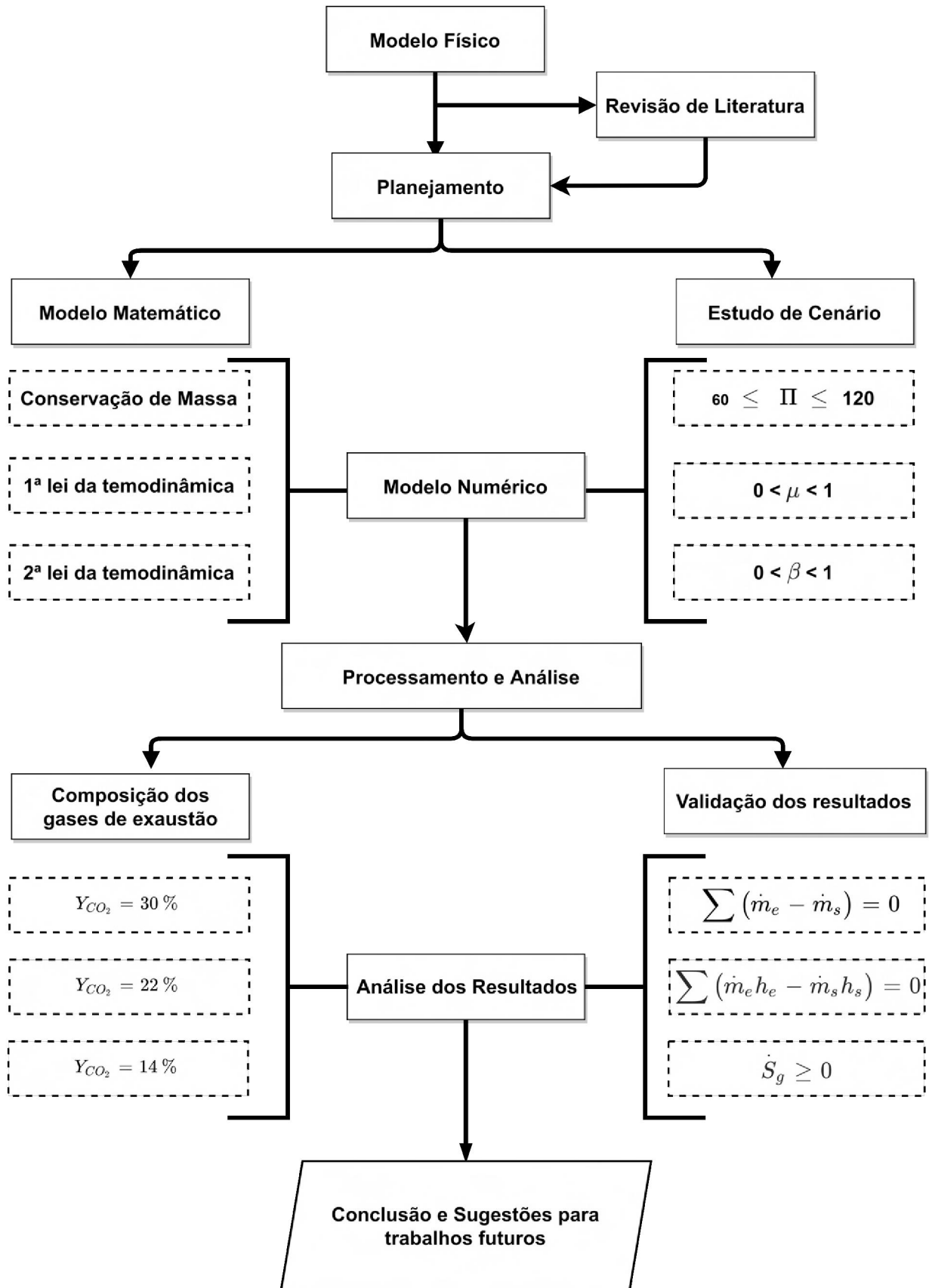


Figura 1.3: Etapas do desenvolvimento da pesquisa

Capítulo 2

Revisão de Literatura

2.1 Emissões

Há certo consenso na comunidade científica de que alta concentração e emissões crescentes de dióxido de carbono têm contribuído para mudança na configuração climática do planeta. O que está em aberto é quanto isso tem influenciado na elevação média da temperatura observada nas últimas décadas.

Os países têm criado mecanismos para mudar o cenário de emissões crescentes de dióxido de carbono. Especialmente o acordo de Paris, o qual estabelece medidas de redução de emissão de gases de efeito estufa a partir de 2020, cujo objetivo é conter o aumento médio da temperatura global abaixo de 1.5°C.

Recentemente, na Cúpula de Líderes sobre o Clima, organizada pelos EUA, quase todas as nações assumiram compromissos de diminuir as emissões de dióxido de carbono e falaram muito sobre certa “neutralidade” climática, “neutralidade” de carbono e reduções das emissões para próximos 30 a 50 anos.

Os cientistas passaram a considerar que a mera neutralidade de emissões de dióxido de carbono não será suficiente, havendo, pois, necessidade maior para tentar reverter os possíveis danos ambientais, sociais e econômicos provocados pela elevação das temperaturas.

No cenário das projeções, não basta zerar as emissões atuais, elas devem ser negativas. Fazer isso significa remover bilhões de toneladas de dióxido de carbono

da atmosfera todos os anos. (CONNIFF, 2019).

Fig.2.1 mostra o perfil de emissões líquidas de CO_2 em Gt nos últimos anos e as projeções do aumento da temperatura média do planeta para próximos.

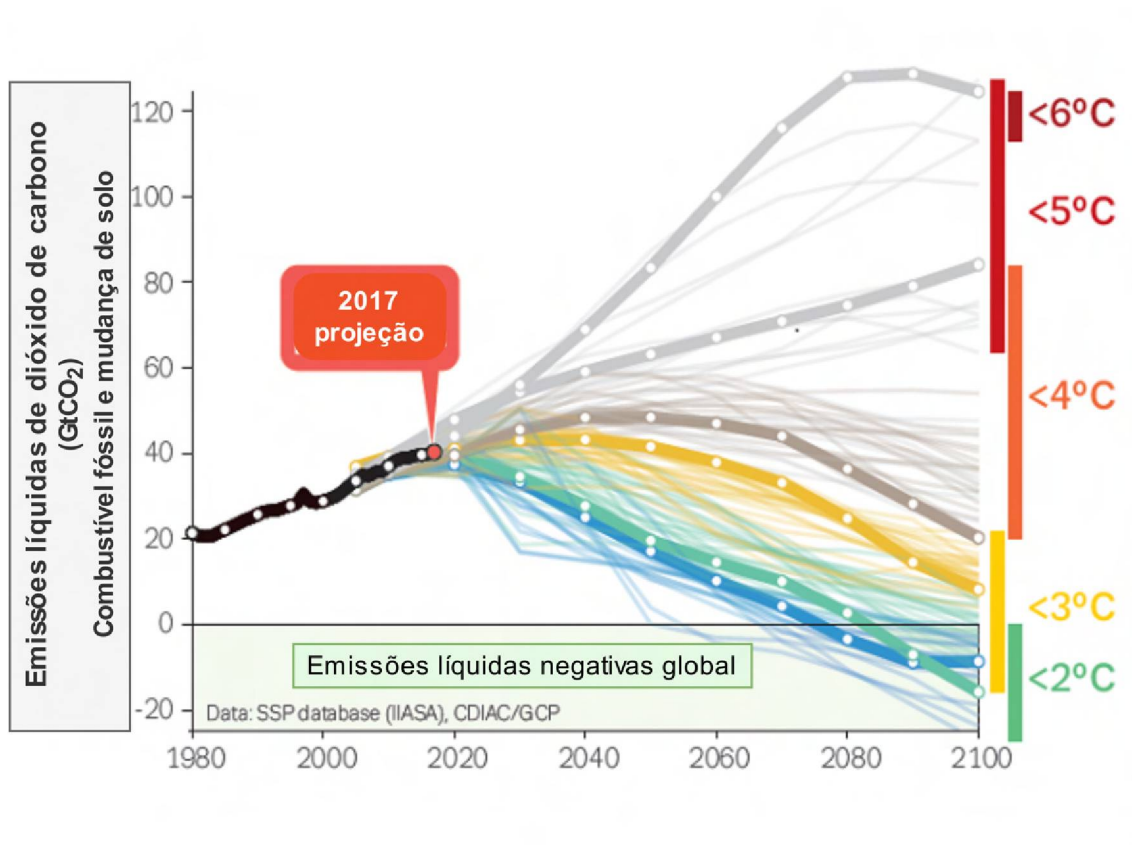


Figura 2.1: Projeções de emissões de dióxido de carbono e tendência de aumento de temperatura caso sejam confirmadas (FRIEDLINGSTEIN et al., 2020).

Quanto mais tempo deixamos de reagir, mais difícil fica reverter à situação climática do planeta. A energia necessária para remover o dióxido de carbono depende fortemente da sua concentração volumétrica nos gases de emissões.

Conforme apresentado na Fig.2.2, a demanda de energia para a captura do CO_2 na sua forma menos concentrada na natureza é da ordem de 20 kJ/mol CO_2 . Enquanto que processos NGCC (Ciclo combinado de gás natural), PCC (carvão), IGCC (ciclo integrado combinado de gaseificação) representam aproximadamente, respectivamente entre 9 a 8, entre 7 a 6, entre 4 a 3 kJ/mol CO_2 .

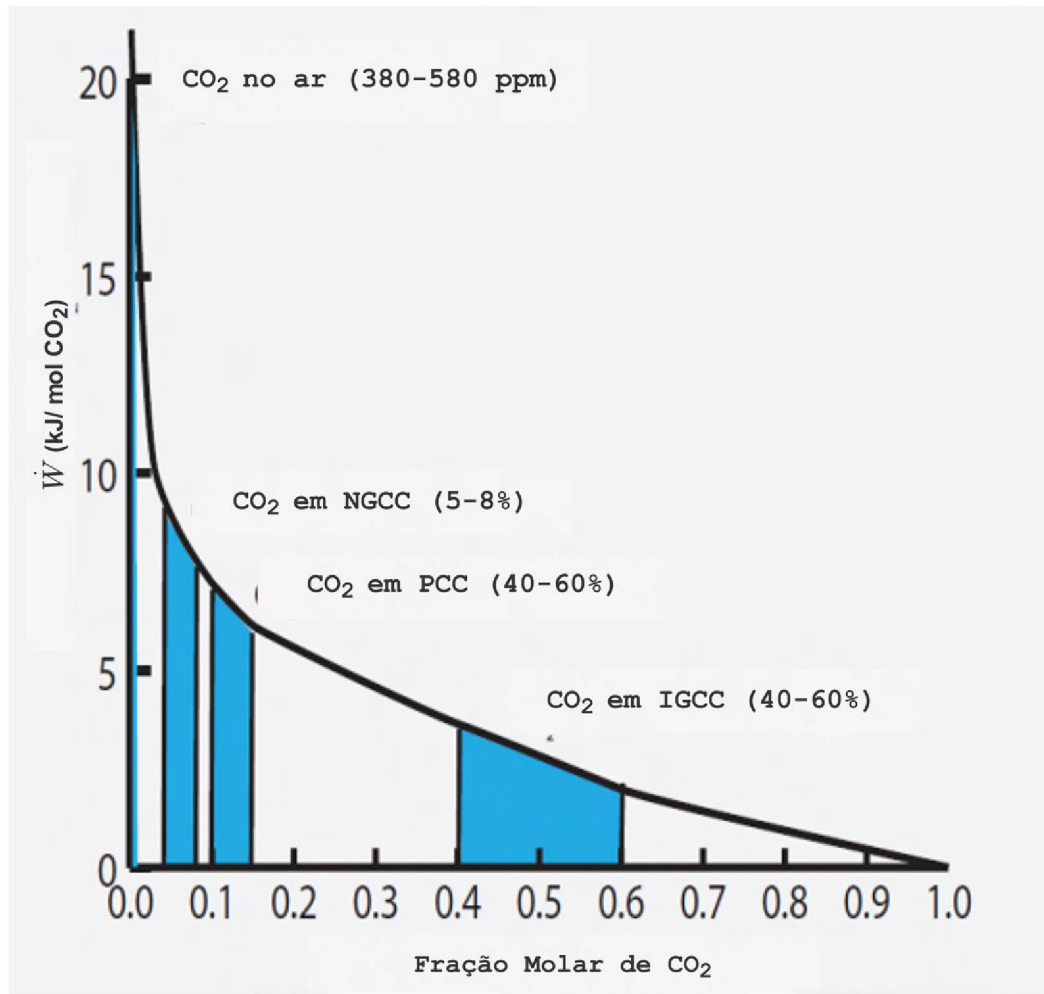


Figura 2.2: Trabalho mínimo para capturar CO_2 em função da concentração inicial de CO_2 no gás de combustão (SMIT et al., 2014)

É possível observar na Fig. 2.3 o quantitativo anual das diversas fontes de emissão de dióxido de carbono dos combustíveis fósseis no Brasil. Ficam de fora as emissões relacionadas ao desmatamento, mudança e uso do solo. O uso de óleo de petróleo é dominante nas emissões.

O diesel, além do uso nos transportes, é comumente utilizado por indústrias, diversas cidades não ligadas ao sistema nacional elétrico que possuem sistemas isolados de energia fornecidos por motores a diesel especialmente na região Amazônica. A fabricação do clinker, um dos componentes do cimento, corresponde a quase 25% das emissões no processo industrial do país (BRASIL, 2020).

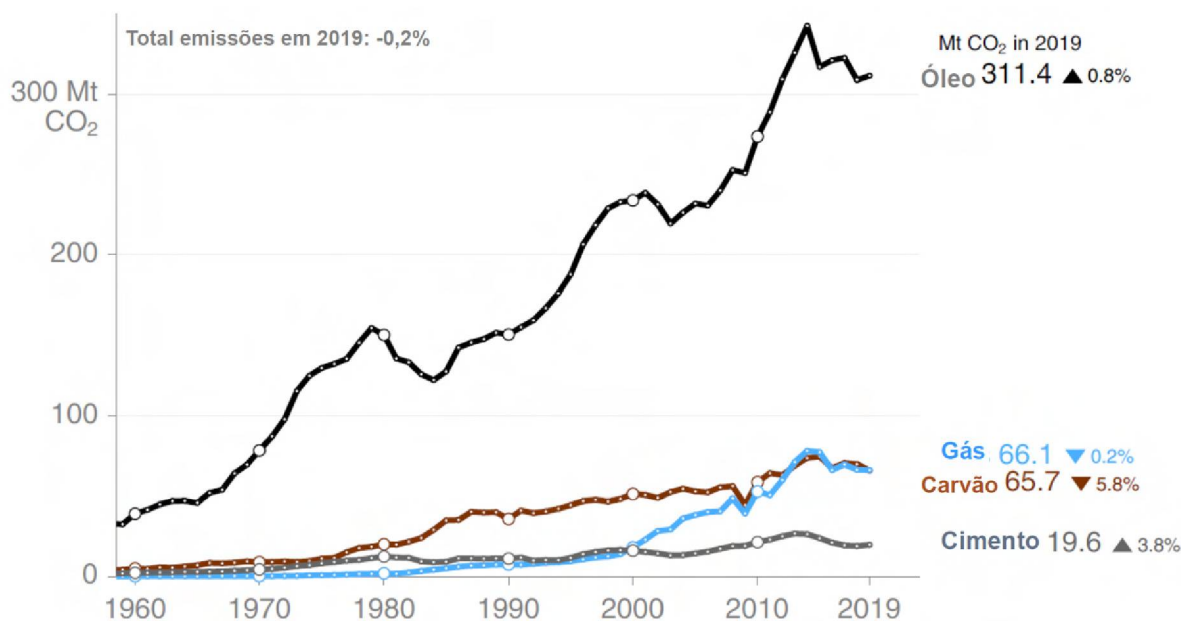


Figura 2.3: Contribuições do Brasil nas emissões anuais de dióxido de carbono nos últimos anos em diferentes processos industriais (FRIEDLINGSTEIN et al., 2020).

2.1.1 Emissões de Motores a Diesel e em Fábricas de Cimentos

Fig.2.4 mostra a composição aproximada dos gases de exaustão de motores a diesel (KHAIR; MAJEWSKI, 2006) e (REŞITOĞLU; ALTINIŞIK; KESKIN, 2015). Considerando que a combustão completa do diesel produziria apenas dióxido de carbono, vapor de água e substâncias que não reagiram na combustão e N_2 e O_2 .

As emissões também incluem uma parcela de hidrocarbonetos não queimados (HC), monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x) ou material particulado (PM) que somados representam 10%

Dados coletados ao longo dos anos mostram uma tendência de substituição dos combustíveis como carvão vegetal, carvão mineral e o óleo combustível na fabricação do cimento por coque de petróleo. Conforme apresentado no balanço energético Nacional do Ministério de Minas e Energia (EMPRESA, 2017) na Fig.2.5 para indústria nacional de cimento.

A indústria tem passado a substituir esses óleos combustíveis. Inicialmente, após o aumento do refino de petróleo pesado no país, o coque passa ser mais

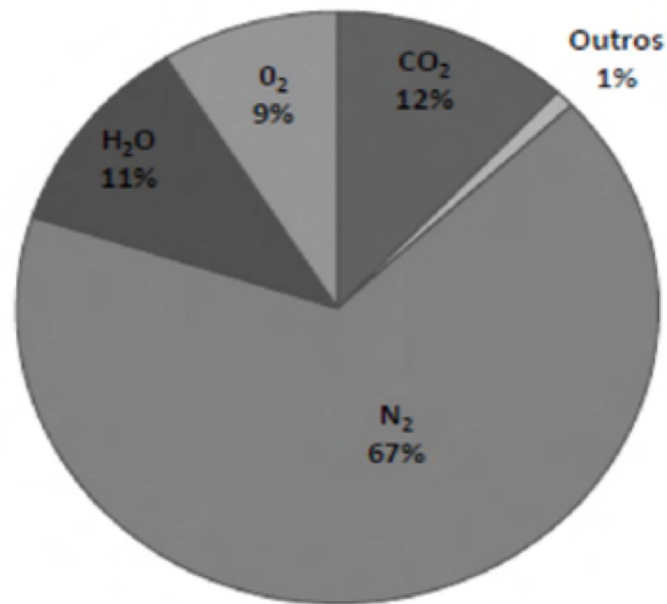


Figura 2.4: Composição dos gases de exaustão da combustão de motores a diesel

vantajoso e mais barato, pois emite poucos particulados e tem eficiência maior, não muda significativamente a composição química do cimento por causa da sua elevada massa carbônica (no mínimo de 88%) e, baixa reação ativa do enxofre com clinker, podendo a fração volumétrica de dióxido de carbono chegar a 31%.

Dois frações volumétricas podem ser consideradas após a remoção do vapor de água e a reação do dióxido de enxofre com componentes químicos do clínquer, sendo consumidos, no processo, os gases de exaustão composto por dióxido de carbono, oxigênio e nitrogênio que representa a maior parte das emissões pela fabricação do clinker, com frações volumétricas iguais a:

- I. 21% CO_2 , 9,1% O_2 e 69,1% N_2
- II. 30,4% CO_2 , 4,33% O_2 e 65,2% N_2

A composição I é estimada para combustíveis sólidos e gasosos com baixa concentração de carbono (no máximo de 71%) como carvão mineral, biomassa, resinas de animais e gás natural, que necessitam de fornecimento maior de ar teórico, conseqüentemente diminuição da fração volumétrica do dióxido de carbono

(SCHAKEL et al., 2018). A composição II é relativa a uma estimativa teórica que leva em consideração a combustão de óleo coque na fabricação do clinker.

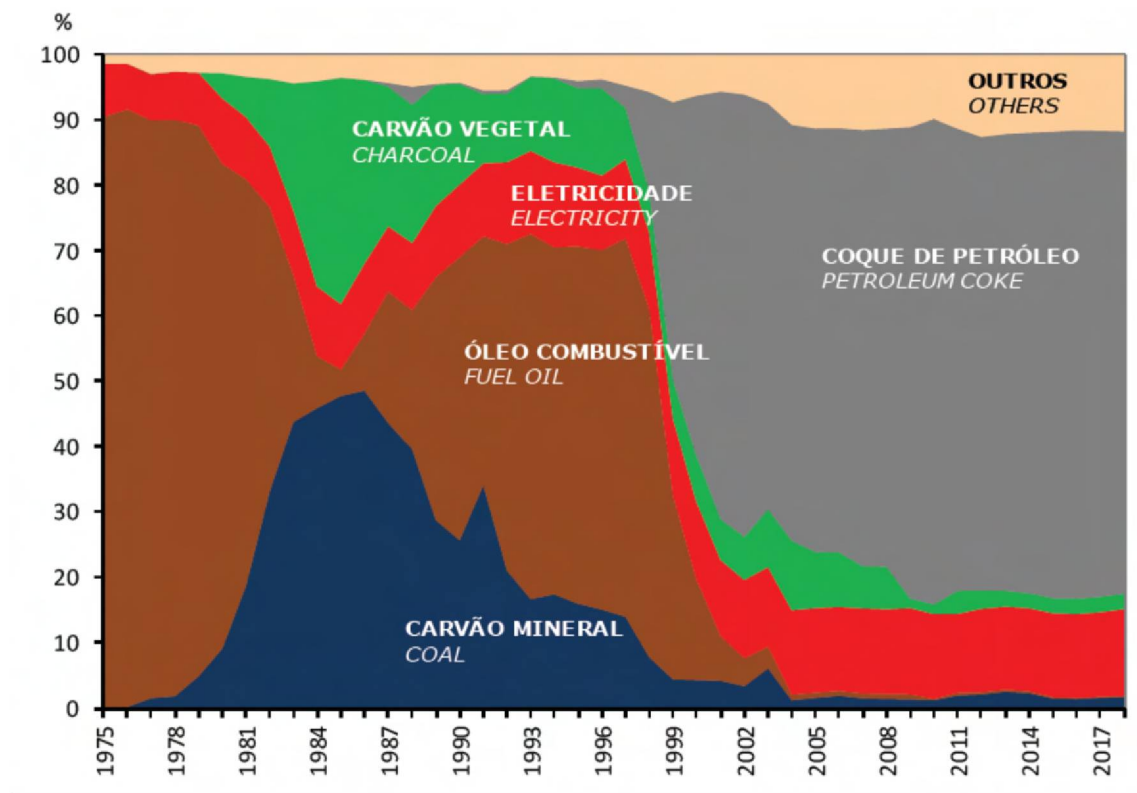


Figura 2.5: Consumo de combustíveis observado ao longo dos últimos anos, entre 1975 a 2017. (EMPRESA, 2017)

2.2 Tecnologias para Captura de Carbono

A redução das emissões de dióxido de carbono não é apenas um problema científico, mas também um problema de engenharia, econômico e socioambiental, já que muitas tecnologias existentes de captura de CO_2 impactam o meio ambiente ao gerar resíduos sólidos, diminuição da eficiência de sistema em usinas e requerem grandes áreas para armazenamento com segurança para que dióxido de carbono não acabe retornando para a atmosfera.

O primeiro regulador de captura de dióxido de carbono na atmosférica são as florestas, que têm o papel primordial na regulação local do clima e na proteção da biodiversidade. Contudo, o que era para ser um sumidouro permanente de CO_2 as florestas mais antigas, com o tempo, inclina-se a equilibrar a absorção e emissão.

As florestas mais novas tendem, inicialmente, a ter crescimento acelerado da biomassa, com isso, há fixação de volume maior de carbono em detrimento das florestas mais antigas, que servem como reservatório.

Uma das formas de promover o fluxo permanente é manter um manejo florestal sustentável ao retirar árvores antigas no ponto de corte, abrindo caminho para o crescimento de outras, mantendo, assim, o fluxo de absorção do dióxido de carbono.

Esse macro sistema de armazenamento e de captura de absorção de CO_2 esbarra nos problemas técnicos que exigem grandes áreas e grande investimento na operação e na comercialização da madeira, assim como avanços tecnológicos do uso da madeira como elementos estrutural em substituição do concreto e aço.

Além disso, deve-se considerar a possibilidade de prejudicar biomas se o manejo for feito de forma a desequilibrar o ecossistema.

Existe, ainda, o avanço da crise climática que aumenta as chances de incêndios florestais e a mudança nos solos, emitindo consideráveis quantidade de CO_2 .

Conniff (2019) coloca o potencial entre 500 milhões e 3,6 bilhões de toneladas de remoção de dióxido de carbono por ano, até meados do século, a um custo de $US\$ 5$ a $US\$ 50$ por tonelada.

Diante da impossibilidade de manter um sistema natural de absorção, as novas tecnologias de captura de carbono visam a separar o CO_2 das emissões locais, como as relacionadas a indústrias ou à queima de combustíveis fósseis (FANG et al., 2011), promovendo uma mitigação localizada das emissões de hidrocarbonetos, aproveitando o ambiente rico em CO_2 e ao mesmo tempo diminuindo os custos energéticos para captura.

O objetivo desta seção é mostrar os mecanismos (as tecnologias) mais usadas para captura e armazenamento de CO_2 . Dentre tais mecanismos, temos as tecnologias tradicionais e as emergentes (adsorção, absorção, separação por membranas).

2.2.1 Absorção

O princípio básico do processo de absorção está na habilidade de uma substância de captura (ligar) uma outra (absorver) em um processo químico ou físico. Para o processo de dissociação é necessário a passagem de uma ou mais substâncias da fase gasosa para a fase líquida (ALLAM; BREDESEN; DRIOLI, 2003).

A componente a ser absorvida é dissolvida no líquido por dissolução física, a princípio, e, posteriormente, por reação química (processo químico) (ALLAM; BREDESEN; DRIOLI, 2003).

Zhu, Do-Thanh e Dai (2014) apontam características do uso de líquidos iônicos (ILs) compostos principalmente de cátion orgânico. Sobre o ânion inorgânico, entre as vantagens de uso desse líquido, está a síntese fácil, área de superfície específica elevada e fácil regeneração.

Um absorvente natural de CO_2 é CaO , em uma reação de carbonatação, gera $CaCO_3$, e, por ser uma reação quase natural, os custos associados à captura de CO_2 são relativamente baixos.

Uma preocupação do uso desse absorvente é a geração de resíduos em consequência de sua rápida degradação da capacidade de captura de dióxido de carbono quando usado em um ciclo de carbonatação / calcinação.

Mandal et al. (2001) estudaram a absorção de CO_2 em misturas aquosas

de metildietanolamina (MDEA, $C_5H_{13}O_2N$), monoetanolamina (MEA), bem como 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) usando a teoria de penetração Higbie por meio de transferência-reação cinética-equilíbrio para descrever a absorção de CO_2 .

Bishnoi e Rochelle (2002) usam um Tubo Vortex Contactor para criar redemoinhos difusivos capazes de aumentar taxa de absorção em meio aquoso na presença de piperazina (PZ, $C_4H_{10}N_2$) e metildietanolamina (MDEA).

Um dos métodos mais utilizados na absorção de CO_2 pelas indústrias químicas e de petróleo consiste em usar um solvente químico que reage com o CO_2 do gás de combustão e é regenerado a temperaturas mais altas, produzindo um aumento na concentração de CO_2 purificado.

Os sistemas conforme apresentado na Fig. 2.6 e descrito por Hendriks (2012) consistem em resfriar os gases da combustão, então passando-o por filtros para remover particulados e outras impurezas, antes de ser alimentado na coluna de absorção onde o dióxido de carbono gasoso é comprimido.

Na coluna, o CO_2 reage quimicamente com o solvente. Depois de saturado, o solvente é aquecido para liberar o CO_2 , o fluxo rico de dióxido de carbono é comprimido e armazenado. Os gases pobres de CO_2 são lavados na seção do absorvedor, onde a água e o absorvente são devolvidos ao absorvedor. Após esse procedimento, os gases lavados são liberados para a atmosfera.

Fig.2.6 mostra os diferentes tipos de colunas de absorção de dióxido de carbono em que o processo de captura dar-se: solução rica em CO_2 deixa o absorvedor e é bombeada para o trocador de calor cruzado.

No trocador cruzado, a solução rica em CO_2 é aquecida e a solução pobre de CO_2 é resfriada. Para regenerar o solvente, a solução rica em CO_2 é aquecida em um reboiler usando vapor de baixa pressão. Devido ao aquecimento, a água e o absorvente são vaporizados.

Nesse processo, a solução absorvente é regenerada e reciclada, retomando o ciclo de absorção. A separação de CO_2 pelo sistema de absorção esbarra em diversos desafios, entre eles:

- (a) A exigência de calor para regeneração de solventes, podendo chegar a

4,2 MJ/ kg de CO_2 recuperados, causando um grande impacto na eficiência geral da usina;

(b) As impurezas e particulados do processo de combustão podem degradar os solventes, causando a não regeneração e diminuindo a eficiência, consequentemente há geração de resíduos;

(c) São necessários grandes sistemas para reduzir concentrações de gases corrosivos, como NO_2 e SO_2 , com isso, aumentam os custos de manutenção (PANDEY et al., 2010).

2.2.2 Adsorção

O processo de separação por adsorção física é baseado na capacidade de sólidos porosos de adsorver reversivelmente grandes quantidades de certos componentes da mistura. Para a adsorção de CO_2 é necessário encontrar um adsorvente que tenha afinidade com dióxido de carbono e que seja capaz de reter moléculas desses componentes quando colocado em contato com a mistura.

Geralmente, são grupos com estrutura de microsporos, controlados por processos industriais, como os observados em sílica gel, alumina, carvão ativado e uso de zeólitos, em que o tamanho do microsporo é controlado pela estrutura de cristal (ALLAM; BREDESEN; DRIOLI, 2003).

A maioria dos sistemas, assim como processo de absorção, opera de maneira cíclica na qual o sistema é saturado com o componente adsorvente e depois regenerado. De maneira simplificada, a substância responsável por adsorção é disposta em camadas para captura do dióxido de carbono. O sistema é construído por níveis porosos de cerâmicas intercaladas por adsorvente alumina, carvão ativado e zeolite.

A regeneração acontece com fluxo de gás aquecido por contracorrente, em uma operação de oscilação de pressão (PSA) e ou operação de oscilação de temperatura (TSA) (ALLAM; BREDESEN; DRIOLI, 2003).

Os carbonos porosos desempenham um papel importante na adsorção e separação de CO_2 , principalmente os carbonos derivados de recursos renováveis

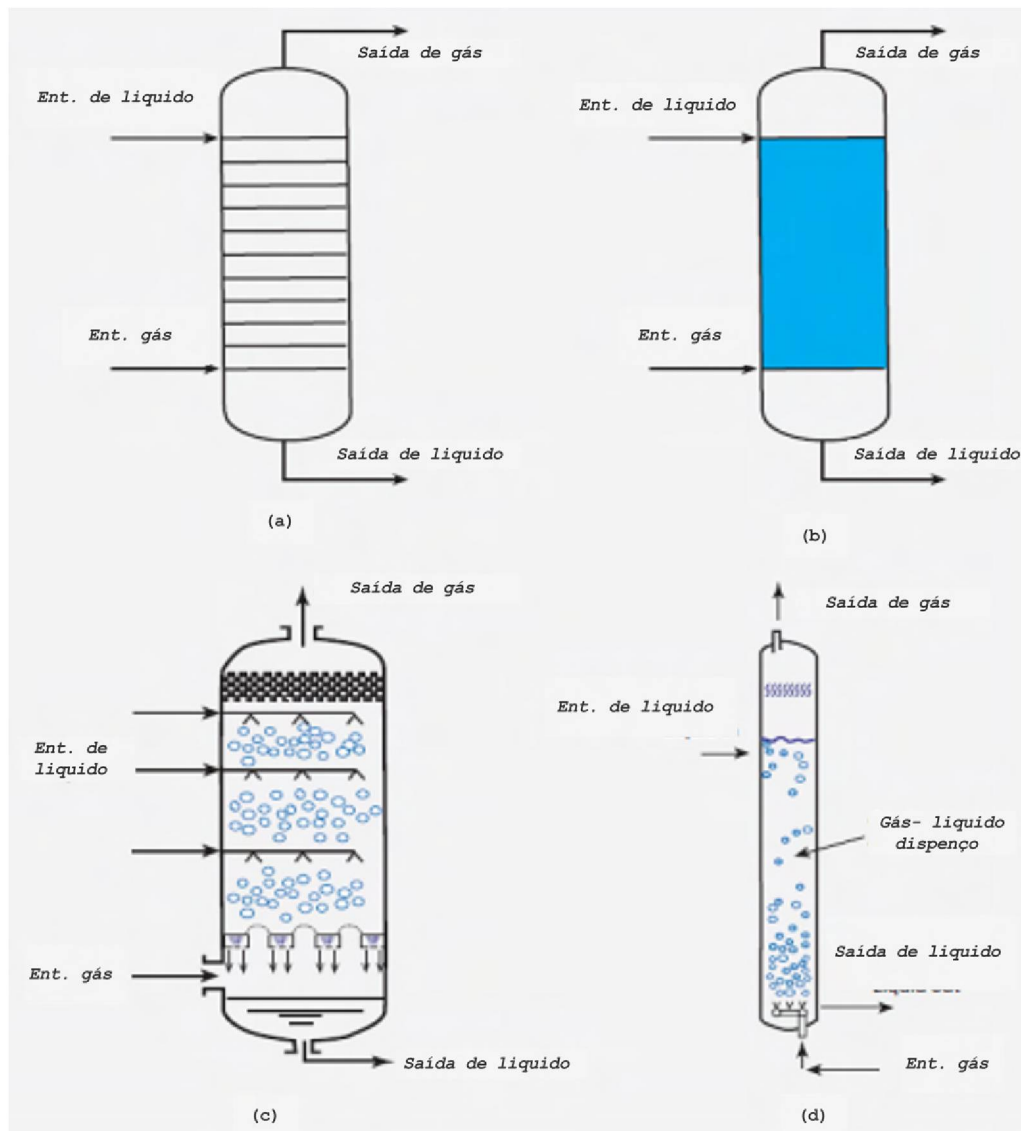


Figura 2.6: Diferentes tipos de absorvedores, a) Torre de múltiplos estágios, b) Coluna com contrafluxo, c) Torre de pulverização e d) Coluna de bolhas.(SMIT et al., 2014)

(Biomassas), carbonos ativados na sigla (ACs), sintéticos com bases poliméricas, carbonos porosos de grafites, devido a aspectos como porosidade, excelente estabilidade, fácil disponibilidade, síntese morfológicas de nanoestruturados (nanofibras de carbono) (LU; HAO; ZHANG, 2014).

Em uma ampla pesquisa, (YANG; LI, 2014) listam os compósitos de metais ligados por ligantes orgânicos formados por uma estrutura híbrida cristalina, chamados por Metal-Organic Frameworks (MOFs).

2.2.3 Separação por Membrana

A Separação por membrana, diferentemente das citadas acima, é decorrente de um processo de separação física em que gases compostos por duas ou mais substâncias são separados por uma barreira semipermeável, gerando dois fluxos, um fluxo retido e um fluxo permeável (Fig. 2.7).

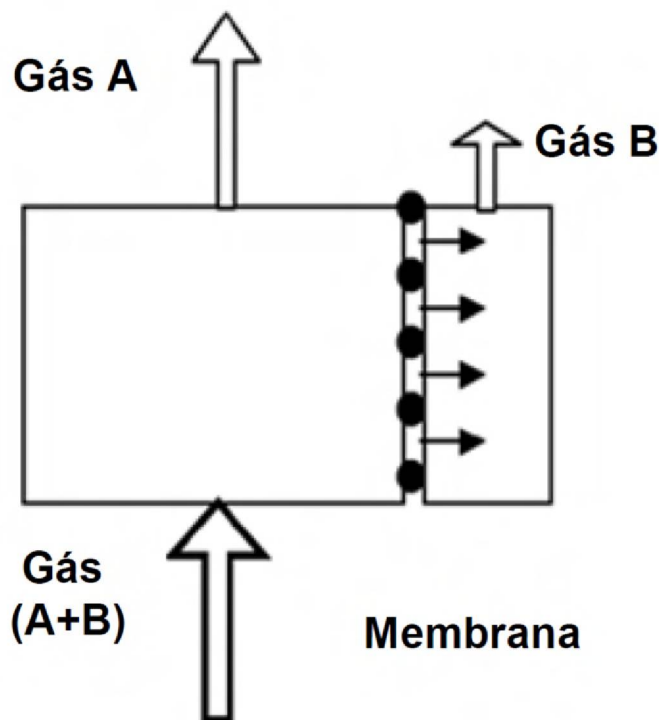


Figura 2.7: Processo de separação por membrana (ALLAM; BREDESEN; DRIOLI, 2003).

A seletividade da membrana para gases distintos está densamente relacionada com a natureza do material. Porém, o fluxo de gás por meio da membrana é comumente impulsionado pela diferença de pressão através da membrana. Logo, fluxos de alta pressão são geralmente optados para a separação por membrana (ALLAM; BREDESEN; DRIOLI, 2003).

O processo está sujeito à capacidade de absorção, adsorção de diferentes gases em materiais distintos, além da difusão e solubilidade. Considera-se importante a estrutura adequada da membrana, em virtude de suas propriedades, permeabilidade, porosidade e dimensão dos poros, seletividade que se modificaram conforme a perda

de eficiência da membrana e, por conseguinte, alteram a eficiência do processo.

Há diversos tipos de materiais de membrana (polimérico, metálico, cerâmica) que encontram aplicações em sistemas de captura de CO_2 para separar, de preferência, H_2 de um fluxo de gás combustível.

O resfriamento é necessário para separação baseada em membranas poliméricas, pois se o gás combustível é composto de CO e H_2 , diversos polímeros poderão ser utilizados para a separação do hidrogênio.

Entretanto, devido à plastificação dos polímeros, as seletividades reais serão menores. Já para membranas metálicas, isso será mais eficiente, tendo em vista que a queda de pressão através da membrana é menor (ALLAM; BREDESEN; DRIOLI, 2003).

As principais vantagens da separação por membrana em relação às outras tecnologias incluem compactação, modularidade, facilidade de instalação por derrapagem, capacidade de ser aplicada em áreas remotas (como offshore), flexibilidade na operação e manutenção além de, na maioria dos casos, apresentar menor custo de capital, bem como menor consumo de energia. Eles também requerem poucos produtos químicos em comparação com os processos de separação convencionais (KHALILPOUR et al., 2015).

2.3 Transporte e Armazenamento de Dióxido de Carbono

A maior preocupação, após a captura, quanto ao uso do dióxido de carbono em atividades industriais e/ou sua transformação é fazer com que o excedente não retorne à atmosfera no processo de armazenamento ou no seu transporte, inviabilizando todo o esforço ambiental e custo energético empregados.

As principais opções de armazenamento envolvem grandes bolsões estáticos em termos de estabilidade estrutural, de fluxo e química capazes de reter permanentemente o CO_2 , pelo menos em uma escala de tempo geológica.

2.3.1 Armazenamento de Dióxido de Carbono

As formações geológicas com certos atributos cumprem papel importante no armazenamento do excedente do dióxido de carbono. São compostos, por exemplo, de grãos rochosos, transportados e depositados, de material orgânico e mineral que se forma após a decomposição de rochas, plantas e animais.

Geralmente, essas características geológicas são encontradas em campos de petróleo e gás esgotados, campos salinos profundos ou camadas de carvão natural não economicamente exploráveis, profundas camadas no oceano ou em termos de estabilidade no fundo do oceano.

Existem outras maneiras de armazenamento de CO_2 geralmente, estas são relativamente mais caras e têm capacidade reduzida em comparação com reservatórios naturais (GALE; FREUND, 2001).

A eficácia do armazenamento geológico depende de uma combinação de mecanismos de captura físicos e geoquímicos. Os locais de armazenamento mais eficazes são aqueles onde o CO_2 é imóvel porque está preso permanentemente sob um selo de permeabilidade espessa e baixa, convertido em minerais sólidos, adsorvido nas superfícies de microsporos de carvão, através de uma combinação de mecanismos de captura físicos e químicos (ALLAM; BREDESEN; DRIOLI, 2003).

Em geral, os locais de armazenamento geológico devem ter capacidade e injetividades adequadas, uma tampa de vedação satisfatória ou unidade de confinamento e um ambiente geológico suficientemente estável para evitar comprometer a integridade do local de armazenamento.

A pressão de injeção de CO_2 no espaço dos poros e nas fraturas de uma formação geológica com viabilidade de armazenamento varia com localização e profundidade, requerendo entre 13,3 a 20,4 MPa para injetar CO_2 (WITKOWSKI; MAJKUT, 2015).

Dois métodos (Fig.2.8 podem ser combinados com a recuperação aprimorada de óleo na sigla em inglês EOR (2) e Recuperação Aprimorada do Metano na sigla em inglês ECBM (4).

Rochas carbônicas sem potencial de exploração econômica podem ser

potencialmente usadas para armazenamento de CO_2 , alinhadas a uma recuperação aprimorada do metano (ECBM), pode não só aumentar a produção de metano mais como a quantidade de CO_2 armazenado. O metano produzido seria usado e não lançado na atmosfera.

É possível considerar que grandes profundidades, abaixo de 800 - 1.000 m, o CO_2 torna-se supercrítico e tem uma densidade semelhante ao líquido (cerca de 500 - 800 kg/ m³) que fornece o potencial para uma utilização eficiente de espaço de armazenamento subterrâneo e melhora a segurança de armazenamento (METZ et al., 2005).

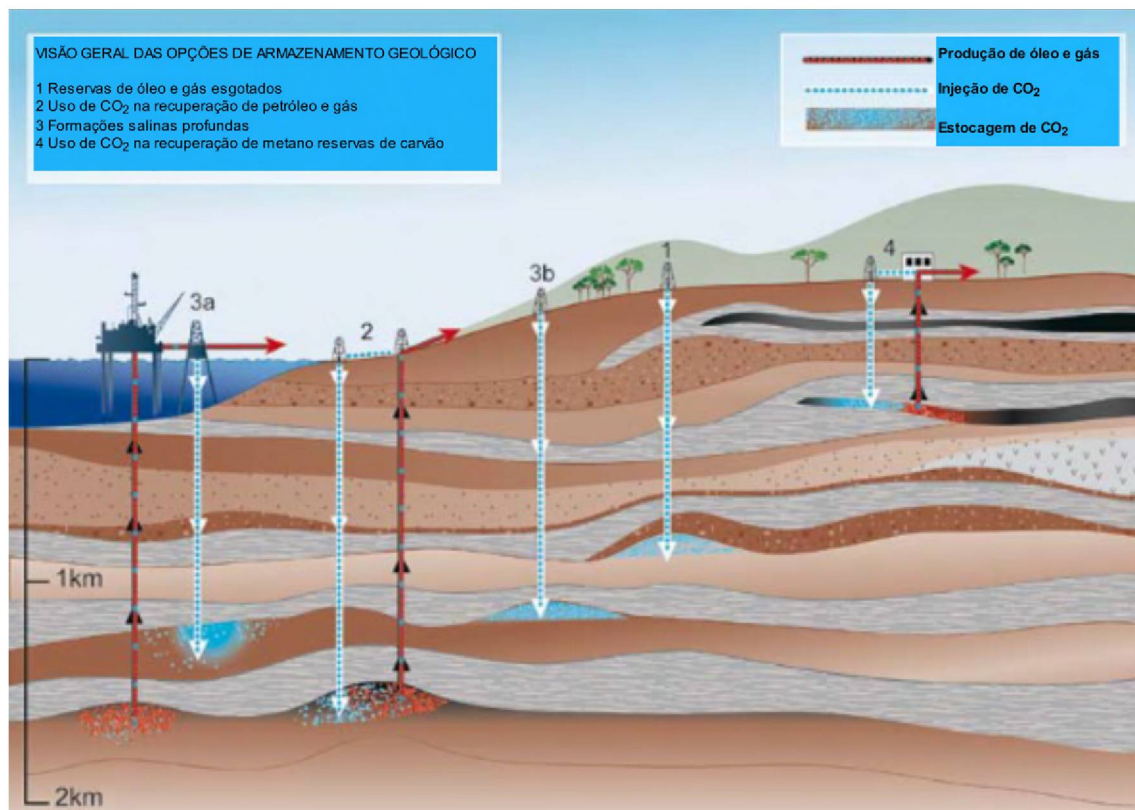


Figura 2.8: Métodos para armazenar CO_2 em formações geológicas profundas (METZ et al., 2005).

Outras duas formas de armazenamento Fig.2.9 seriam pelo uso de plataformas oceânicas ou de navios em movimentos. 1) dissolução forçada (normalmente abaixo de 1000 metros) de CO_2 se dissolve rapidamente na água do oceano por meio de um duto ou navio em movimento; 2) confinamento do CO_2 em “lagos” profundos,

pela temperatura e pressão o CO_2 é um líquido no fundo do mar.

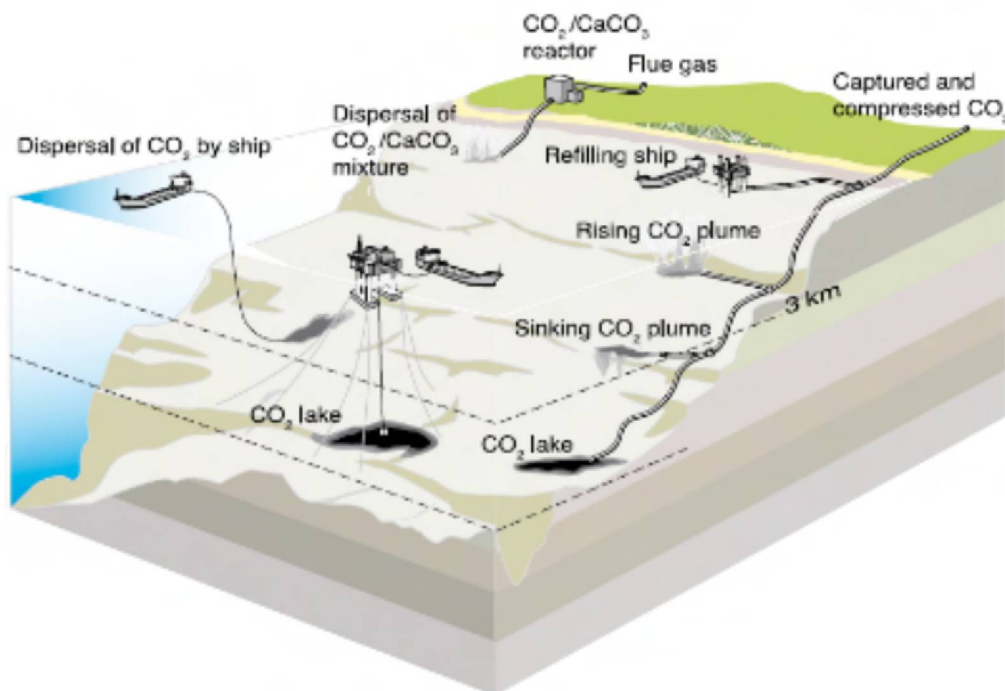


Figura 2.9: Visão geral dos conceitos de armazenamento oceânico. (Cortesia CO_2 CRC). (METZ et al., 2005).

2.3.2 Transporte Dióxido de Carbono

O transporte mais viável economicamente é através de dutos, tendo como estado o dióxido de carbono líquido. Esse estado maximiza a eficiência energética e minimiza o custo do transporte de CO_2 ao longo de longas distâncias em condições isotérmicas, adiabáticas e de transferência de calor.

Depois que o CO_2 é comprimido e aumentado para acima de 9 MPa, sua temperatura é geralmente mais alta do que a do ambiente, mas a camada de isolamento térmico diminui a temperatura de CO_2 no processo, aumentando a queda de pressão na tubulação (WITKOWSKI; MAJKUT, 2015).

É recomendado que um processo de compressão reversível de um gás seja feito em múltiplos estágios de compressão e resfriamento intermediário (processo politrópico), tornando o mais próximo possível de um processo isotérmico.

2.3.3 Custo de Transporte e Estocagem

Os potenciais globais para armazenamento de CO_2 , e os custos de estocagem de gás (Tab.2.1), e o custo de injetar CO_2 com profundidade são avaliados por Ecofys et al.(2004) (Tab.2.2) estimados pelo (WILDENBORG et al., 2005), são mostrados na tabela a seguir.

Para chegar aos custos de estocagem em formações geológicas consideraram-se dois tipos de infra-estrutura de transportes: Infra-estrutura de transporte com enfoque descentralizado com armazenamento individualizado, Infra-estrutura de transporte central interligada com a estrutura de armazenamento e mostrado na Tab.2.1.

Opção de Armazenamento Sem recuperação aprimorada de petróleo (EOR)	Profundidade de Estocagem (m)		
	1000	2000	3000
Formação salinas onshore	2	3	6
Formação salinas offshore	5	7	11
Campo de gás natural onshore	1	2	4
Campo de gás natural offshore	4	6	8
Campo de petróleo esgotado onshore	1	2	4
Campo de petróleo esgotado offshore	4	6	8
Recuperação aprimorada (EOR)			
EOR onshore	-10	0	10
EOR offshore	-10	3	20
ECBM	0	10	30

Tabela 2.1: Custo de estocagem de dióxido de carbono para diferentes profundidades médias de formação geológica em US \$.

2.4 Custo Energético

A concepção básica de um sistema de captura de CO_2 deve ter a observância de que o trabalho necessário mais as emissões de CO_2 para capturar devem ser menores que o necessário para captura, tornando o sistema ambientalmente sustentável.

A tabela abaixo mostra os custos energéticos em MJ/ kg CO_2 removidos.

Opção de Estocagem	Mínimo (Dólar/ T_{CO_2})	Máximo (Dólar/ T_{CO_2})	Capacidade Global de Estocagem (Gt CO_2)
Reservatórios Salinos Pro- fundos (Pré- Sal)	0,6	5,0	400-10.000
Campos de Gás	0,75	5,0	-
Campos de Petróleo	1,5	7,5	-
Campos de Petróleo sem Produção Comercial	6	40	-
Campos de Petróleo com Produção Comercial	-40	20	-
Camada de Carvão sem Receita de Metano	20	50	-
Reservatório Oceânico			> 4000
Campos de Petróleo e Gás Esgotados			920
Camadas de Carvão sem Produção Comercial			>15

Tabela 2.2: Custo de estocagem de dióxido de carbono para diferentes opções de formação geológica, capacidade global de estocagem

O custo leva em consideração o processo de regeneração, tradicionalmente associado aos processos de absorção e adsorção e fluxo mássico no equipamento, custo elétrico para processo de separação por membrana, deixando de fora os custos com geração de resíduos sólidos, perda de eficiência dos solventes, membranas e células eletroquímicas.

Tecnologias	Custo Energético MJ/kg CO_2	Referência
Absorção	4,2-6,0	(ABU-ZAHRA et al., 2007)
Adsorção	3,23-5,0	(SHIRMOHAMMADI et al., 2020) e (CLAUSSE; MEREL; MEUNIER, 2011)
Membrana	3,51-6,0	(BOUNACEUR et al., 2006)
Células Eletroquímicas	2,0-9,0	(SONG; KITAMURA; LI, 2012)

Tabela 2.3: Custo energético para diferentes processos de captura de CO_2

2.5 Custo Monetário

Os custos monetários são comparados para cinco tecnologias na Tabela 2.5, tendo como base Tuinier, Hamers e Annaland (2011) e Scholes et al. (2013).

É possível observar que os processos de absorção e adsorção e o criogênico têm custos equiparáveis, isso está relacionado à grande quantidade de calor necessária durante o processo de absorção e adsorção (4,5 MJ / kg CO_2) em média.

O custo energético tende a cair quando a concentração aumenta, sendo que essa variação pode ser de 3 a 5 MJ/ kg CO_2 , com fração volumétrica de dióxido de carbono variando de 4 a 14 em comparação com um processo de adsorção (ZEROBIN; PROLL, 2020).

Tecnologias	Custo Monetário $US\$/ton$ de CO_2 Recuperado
Absorção	45-55
Adsorção	51
Separação por membrana	55-120
Criogênico	45-120
Célular Eletroquímicas	45-120

Tabela 2.4: Custo monetário em $US\$$ em função da tecnologia usada

O custo de captura, assim como os custos energéticos, é evidenciado pela concentração de CO_2 na mistura gasosa a sofrer redução. Scholes et al. (2013)

chamam a atenção à influência da seletividade das membranas no custo de captura, pois isso afeta a área da membrana, bem como a pureza do CO_2 .

Mesmo sendo uma estimativa com grande nível de variações, os custos descritos mostram um norte de tornar tecnologias mais competitivas, tendo como base valores de referências amplamente divulgadas no meio acadêmico.

Capítulo 3

Tubo Vortex

Neste capítulo, apresenta-se a descoberta do Tubo Vortex, a geometria, bem como o fluxo de massa e de energia dentro do equipamento. A primeira etapa desta análise é focada na geometria ideal do sistema, enquanto a segunda etapa identifica o regime de tubo de vórtice que maximiza seu coeficiente de desempenho.

3.1 Descoberta

Na década de 30, já se conhecia a expansão adiabática de resfriamento pelo efeito Joule-Thomson, diminuição da cinética das partículas ou aumento quando comprimido ou expandido de gases.

Contudo, foi pela descoberta do físico e metalúrgico francês Georges Joseph Ranque, em 1931, que se observou a separação de uma corrente de fluido compressível em alta pressão ($P_i > P_0$ e T_i) em duas correntes de baixa pressão, com temperaturas discordantes, uma em alta ($T_h > T_i$) e outra em baixa temperatura ($T_c < T_i$), geradas pelo movimento rotacional durante o escoamento axial do fluido numa câmara com geometria de corpo de revolução (RANQUE, 1933).

Os índices i , 0 , h e c representam respetivamente o estado termodinâmico de admissão do fluido no Tubo Vortex (pressão e temperatura), estado final após expansão do gases no Tubo vortex, temperatura do lado "quente" do Tubo Vortex e temperatura do lado "frio".

A descoberta rendeu a Ranque uma patente em seu nome. Ele, a princípio, patenteou na França em 1932 e, no dia 27 de março de 1934, nos Estados Unidos, sobre o No. 1.952.281 com nome "Método e aparelho para obtenção de um fluido pressurizado de duas correntes de fluido em temperaturas diferentes" (JOSEPH, 1934).

Não se sabe ao certo como Ranque fez essa descoberta, mas existem duas principais teorias. A primeira discute a possibilidade de que ele tenha notado tal efeito nos separadores ciclones instalados na siderurgia em que trabalhava, onde o ar aspirado do centro é um pouco mais frio que o ar radial (HASHEM, 1965).

A segunda teria, por sua vez, ponderada que, durante um teste de bancada em que experimentava uma bomba desenvolvida por ele do tipo vórtice, Ranque observou que o dispositivo produzia ar quente exaurido por uma extremidade e ar frio pela outra.

Ele procurou utilizar esse efeito no dispositivo que patenteou, que, agora, é conhecido como o Tubo de Vortex ou Tubo Ranque-Hilsch, na sigla em inglês RHTV, que será usada para referência no texto.

3.2 Geometria

O Tubo Vortex passou por diversas configurações até atingir o atual design. Ranque propôs duas configurações geométricas nos aparelhos patenteados, um sistema de contra fluxo com a admissão tangencial do fluido em alta pressão (Fig.3.1) e o sistema de saída de único fluxo com admissão axial, podendo o fluxo ser direcionados por pás (Fig.3.2).

Para a corrente de ar com admissão tangencial, ele sabia que o fluido mais periférico era mais quente que o central e propôs uma válvula de controle para induzir um movimento para trás, fazendo com que partes do fluido mais frio passassem centralmente pelo tubo em direção ao orifício oposto e uma vazão controlada do lado quente.

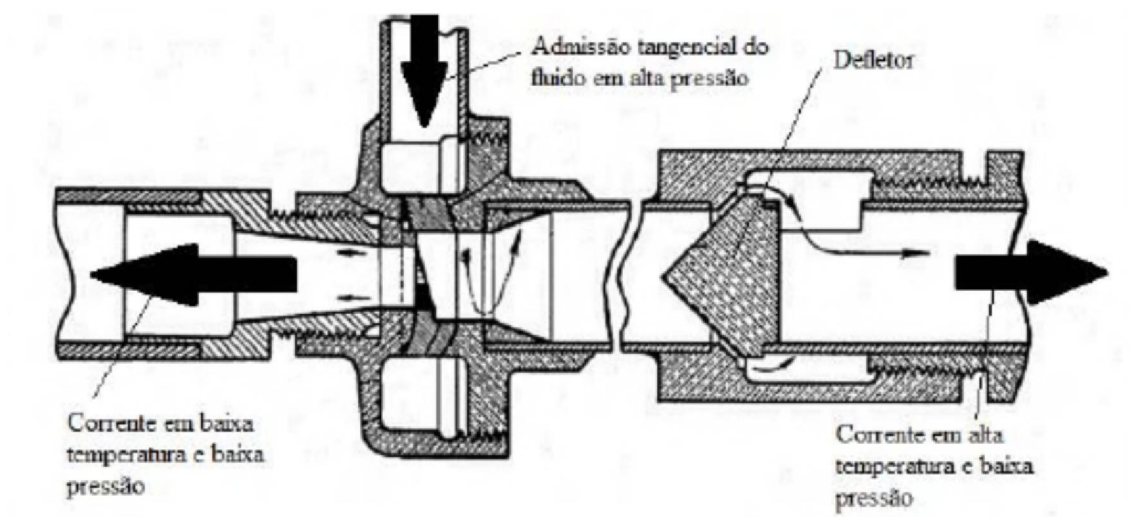


Figura 3.1: Sistema com admissão tangencial do fluido (figura realizada a partir da patente 1.952.281/EUA/1934).

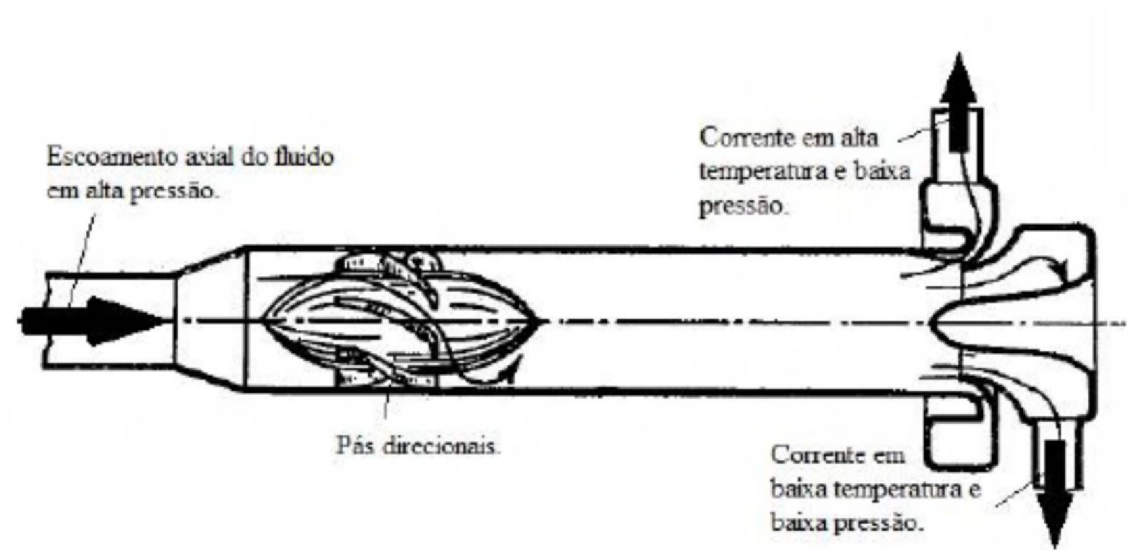


Figura 3.2: Configuração com pás direcionais para promoção de movimento rotacional (figura realizada a partir da patente 1.952.281/EUA/1934).

Outro objetivo geométrico da invenção era fornecer múltiplas entradas tangenciais de gás pressurizado no tubo; isso, na visão de Ranque, provocaria movimento rotacional mais acentuado, proporcionando assim maior efeito frigorífico.

Para a segunda configuração, diferente do fluido admitido tangencialmente dividindo-se em dois fluxos coaxiais, o fluxo de entrada pode ser tanto tangencial como axial, e o fluxo de saída uniaxial, ou seja, a corrente de ar frio e quente flui no

mesmo sentido.

Verificou-se que o desempenho energético do sistema para fluxo único de saída é pior que o do contra fluxo do sistema. Para (COCKERILL, 1998), o baixo desempenho se dá por conta da corrente fria e quente deixando o tubo no mesmo local, potencializando a interação térmica dos fluxos de ar quente e frio, diminuindo assim a eficiência do dispositivo.

Mais tarde, em 1946, um interesse maior neste método não convencional para a produção de resfriamento e ou aquecimento é provocado por uma publicação de um artigo e amplamente lido de Rudolph Hilsch (HILSCH, 1947).

Ele propôs uma otimização geométrica (Fig. 3.3), sendo que essa otimização passou a ser chamada de Raque-Hilsh. Hilsch se propunha a aperfeiçoar a geometria do Tubo Vortex para maximizar o efeito frigorífico e determinar a maior eficiência possível do equipamento.

Correlacionou três parâmetros geométricos importantes para o Tubo Vortex, o diâmetro do bocal de admissão de gases, as dimensões do corpo de evolução e dos diâmetros dos fluxos de massa da saída de gases no Tubo Vortex.

Attalla et al. (2017a), estudaram a variação dos números de bocal de admissão e da pressão no desempenho de resfriamento do Tubo Vortex. Através da investigação de múltiplas entradas para diferentes pressões e variações do fluxo de massa obtiveram-se respostas de coeficientes de desempenho variáveis.

Hamdan, Alsayed e Elnajjar (2013), variou o ângulo de admissão no Tubo Vortex mostrando que a separação máxima de energia é alcançada com a orientação tangencial, enquanto a simetria / assimetria dos bicos tem um efeito mínimo sobre o desempenho da separação energética.

Kotelnikov (1999), baseado na posição de ressonância acústica do bocal, usa a oscilação para gerar ondas de choque. A propagação de temperatura e pressão pela variação dos raios e corpo de admissão é resultado da criação dessas ondas na câmara do tubo de vórtice, gerando uma variação mais acentuada das temperaturas em extremidades frias e quentes do RHTV.

Saidi e Valipour (2003), investigaram um modelo experimental e dividem

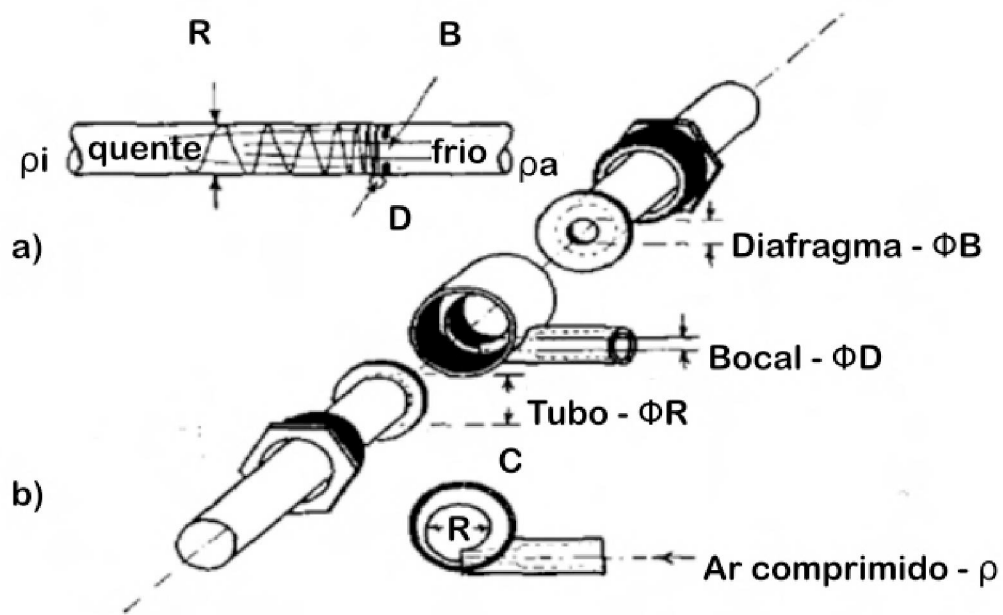


Figura 3.3: Desenho esquemático.(Adaptado de (HILSCH, 1947)).

em dois grupos os parâmetros de eficiência do RHTV, os parâmetros termos-físicos e geométricos. Essa divisão está relacionada com o design e a energia de admissão no equipamento, notando-se uma variação na separação de energia em presença de umidade no fluxo de entrada.

Attalla et al. (2017b), combina o RHTV dispostos em séries (VTS) e em paralelos (VTP). Os resultados experimentais mostraram que os valores de coeficiente de desempenho do lado frio (COP_{ref}) para o sistema VTS foi superior aos valores do sistema VTP. O sistema VTS melhorou o COP_{ref} em 22,5 e 31,5% em relação com o VTP e o sistema de tubo de vórtice único (VTO), respectivamente. Para o caso do sistema VTP, o coeficiente de desempenho do lado quente (COP_{HP}) é melhorado em 18,2 e 27,3% do que VTS e VTO, respectivamente.

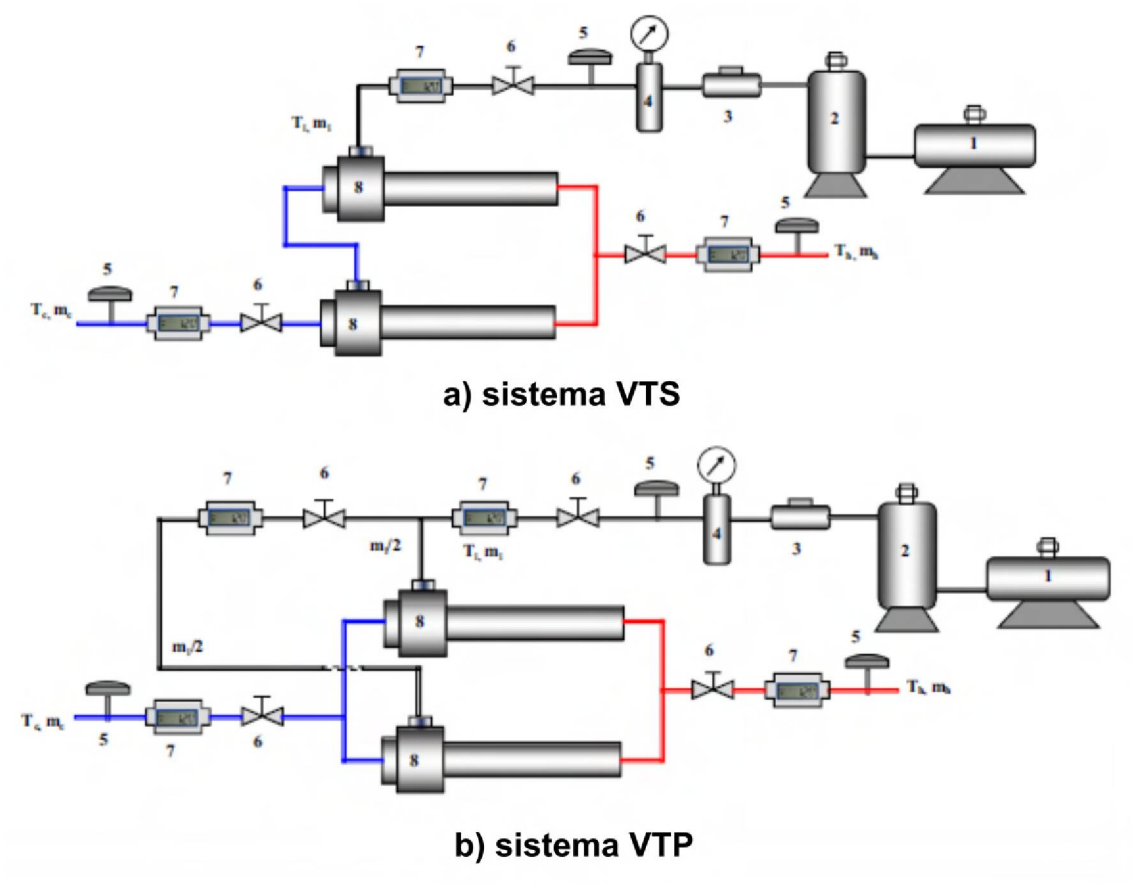


Figura 3.4: Diagrama esquemático de (a) Sistema em série VTS e (b) Sistema em paralelo VTP (ATTALLA et al., 2017b)

3.3 Fluxo de Massa e Energia

O fluxo de massa e de energia deste equipamento é modelado pelas equações básicas da termodinâmica (Fig. 3.5 e mostra de forma simplificada o volume de controle do modelo para fluxo térmico no Tubo Vortex).

Desconsiderando a variação de energia gravitacional e energia cinética do gás que passa pelo Tubo Vortex, ao tomar o fluxo em regime permanente, obtém-se as equações:

$$\dot{m}_i = \dot{m}_c + \dot{m}_h, \quad (3.1)$$

$$h_i \dot{m}_i = h_c \dot{m}_c + h_h \dot{m}_h, \quad (3.2)$$

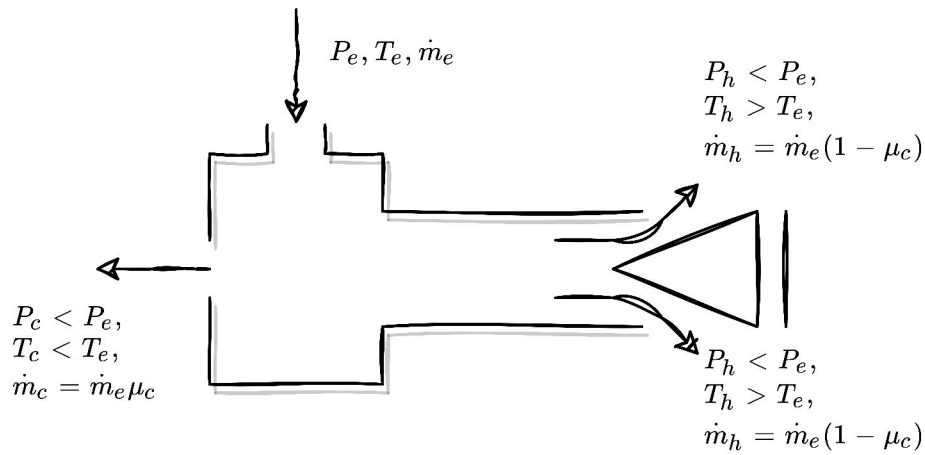


Figura 3.5: Volume de controle para análise do fluxo de massa e energia

$$s_i \dot{m}_i - s_c \dot{m}_c - s_h \dot{m}_h + \dot{S}_{ger,VT} = 0, \quad (3.3)$$

Onde $\dot{m}_{ent,VT}$, \dot{m}_c e \dot{m}_h representam, respectivamente, o fluxo mássico do gás comprimido na entrada do Tubo Vortex, a vazão mássica do lado frio e a vazão mássica do lado quente.

Nas eq. 3.2 e 3.3, h e s são a entalpia e a entropia específica do gás comprimido. $\dot{S}_{ger,VT}$ representa a taxa de geração de entropia no sistema $\dot{S}_{ger,VT} \geq 0$, o índice VT refere-se ao volume de controle do Tubo Vortex.

Uma relação de proporcionalidade entre os gases de entrada e saída é definida dividindo a equação por $\dot{m}_{ent,TV}$, e fazendo $\dot{m}_c/\dot{m}_{ent,VT} = \mu_{c,VT}$, rearranjando as equações obtemos:

$$1 = \mu_{c,VT} + (1 - \mu_{c,VT}), \quad (3.4)$$

$$h_{ent,VT} = h_{c,VT} \mu_{c,VT} + h_{h,VT} (1 - \mu_{c,VT}), \quad (3.5)$$

$$s_i - s_c \mu_c - s_h (1 - \mu_c) + \frac{\dot{S}_{ger,VT}}{\dot{m}_i}, \quad (3.6)$$

Ao fazer $\mu_{c,VT}$ assumir a função de taxa de fluxo de massa do lado frio dividido pela taxa de fluxo de massa do gás de entrada, a variável passa ser importante na otimização do Tubo Vortex, já que, entre os extremos $\mu_{c,VT} = 1$ e $\mu_{c,VT} = 0$, o fenômeno de separação energética no Tubo Vortex deixa de existir, e os efeito Joule-Thomson de resfriamento toma-se predominante.

3.4 Coeficiente de Desempenho - COP

Conforme a eq. 3.7, a definição do coeficiente de desempenho – COP e o trabalho fornecido (\dot{W}) em relação àquilo que efetivamente é entregue (\dot{Q}) (CENGEL; BOLES; KANOGLU, 2011).

$$COP = \frac{\dot{Q}}{\dot{W}}, \quad (3.7)$$

O fluxo de gás entre as entradas e as saídas no Tubo Vortex não sofre reações químicas, uma condição para considerar apenas a energia do gás comprimido na entrada (eq. 3.8).

$$\dot{W}_{ent,VT} = \dot{m}_{ent,VT} R_g T_0 \ln \frac{P_i}{P_s}, \quad (3.8)$$

A eq. 3.8 é válida para uma expansão reversível e isotérmica (BEJAN, 2016). Onde $\dot{m}_{ent,TV}$ e o fluxo mássico, R_g é a constante do gás comprimido, T_0 é a temperatura de admissão no Tubo Vortex, e P_i e P_s são respectivamente as pressões inicial e final.

O fluxo de interesse na saída do RHVT é aquele em que a temperatura é $T_c < T_i$, que representa o lado “frio” do Tubo Vortex:

$$\dot{Q}_c = \dot{m}_c c_p (T_i - T_c), \quad (3.9)$$

Ao considerarmos os gases com comportamentos ideais $c_p = k R_g / (k - 1)$ e $\dot{m}_c / \dot{m}_{ent,VT} = \mu_{c,VT}$ obtemos:

$$COP_c = \frac{\mu_c k (T_i - T_c)}{(k - 1) T_0 \ln \frac{P_i}{P_s}}, \quad (3.10)$$

Capítulo 4

Sistema Equipado com Tubo Vortex Para Remoção Parcial de Dióxido de Carbono Por Liquefação dos Gases de Combustão

Neste capítulo, apresenta-se a configuração de um novo dispositivo para remover parcialmente o dióxido de carbono de gases de combustão por liquefação através de processamento termomecânico. O processamento termomecânico é realizado em duas etapas principais. Na primeira, a pressão da mistura é aumentada para valores superiores à pressão do ponto triplo do dióxido de carbono e, na segunda etapa, a temperatura da mistura gasosa em alta pressão é reduzida abaixo da temperatura do ponto de orvalho, forçando assim a saída do dióxido de carbono que passa para a fase líquida devido à alteração do estado termodinâmico de toda a mistura gasosa.

4.1 Modelo Físico

A Fig.4.1 mostra a configuração física de um novo equipamento para remoção parcial de CO_2 por liquefação de gases de combustão. O sistema é composto por um conjunto de seis volumes de controle:

- Um compressor destinado a aumentar a pressão da mistura de gases até que a pressão parcial de CO_2 ultrapasse o valor de pressão de seu ponto triplo (processo 1-2);
- Um trocador de calor (HE1) para o pré-resfriamento da mistura de gases que sai do compressor (processo 2-3) ao aproveitar o potencial de resfriamento do gás que sai do TV2 no estado 9 (processo 9-11), condicionado a $T_9 < T_2$;
- Um Tubo Vortex (TV1) que processa parte da mistura de gases de alta pressão deixado HE1 ($\dot{m}_{12}/\dot{m}_3 = \beta$) para reduzir sua temperatura $T_{13} < T_{12} = T_3$, possibilitando o processo de resfriamento 4-5, em condição que $T_5 > T_{sat,CO_2}$;
- Um trocador de calor (HE3) em que o resfriamento de uma parte da mistura de gás de alta pressão deixado HE1 ($\dot{m}_4/\dot{m}_3 = 1 - \beta$) continua (processo 4-5), aproveitando o potencial de resfriamento do gás, deixado o VT1 no estado 13 (processo 13-15);
- Um trocador de calor (CSHE) em que a mistura de gás de alta pressão continua a ser resfriada (processos 5-6-7) por meio da interação térmica com o gás, deixado o VT2 em baixa pressão e temperatura (processo 8-10) até atingir as temperaturas abaixo do ponto de orvalho do CO_2 , de forma que parte do dióxido de carbono seja liquefeito (processo 5-6);
- Um tubo Vortex (VT2) para processar o restante do fluxo mássico em \dot{m}_7 , a mistura de gás de alta pressão e baixo teor de CO_2 que sai do CSHE, para reduzir sua temperatura para $T_8 < T_7$.

Para modelar o processo de aumento da pressão total do gás de combustão sem aumentar significativamente sua temperatura final, uma sequência de dois processos termodinâmicos é considerada neste estudo. Primeiro, um processo de compressão adiabática reversível, que produz um aumento na pressão e, conseqüentemente, na temperatura do gás.

Em seguida, um processo de resfriamento que reduz a temperatura do gás em alta pressão para T_1 , considerando que $T_2 = T_1$.

A sequência de dois processos termodinâmicos é usada para modelar a compressão do gás de combustão como um processo de consumo mínimo de energia mecânica para diferentes intervalos de compressão da mistura gasosa.

Dentro dos dois trocadores de calor HE1 e HE3, a mistura de gás de alta pressão é pré-resfriada para que alcance temperaturas cada vez mais próximas da temperatura do ponto de orvalho do CO_2 antes de entrar no CSHE.

O resfriamento dos fluxos de T_2 a T_3 e de $T_4 = T_3$ a T_5 é realizado através das interações térmicas entre a mistura de gás de alta pressão e o gás de baixa pressão e baixa temperatura fornecido pelos dois tubos de vórtice VT1 e VT2.

A mistura de gases de alta pressão, com temperatura T_5 na saída HE3, é conduzida para o trocador de calor e separador de líquido (CSHE), onde sua temperatura diminui abaixo da temperatura de saturação de CO_2 devido à sua interação térmica com o ar frio fornecido pelo VT2 no estado 8.

Assim, parte do dióxido de carbono inicialmente presente na mistura gasosa se liquefaz, reduzindo a concentração de CO_2 na mistura gasosa, deixando o CSHE no estado 7.

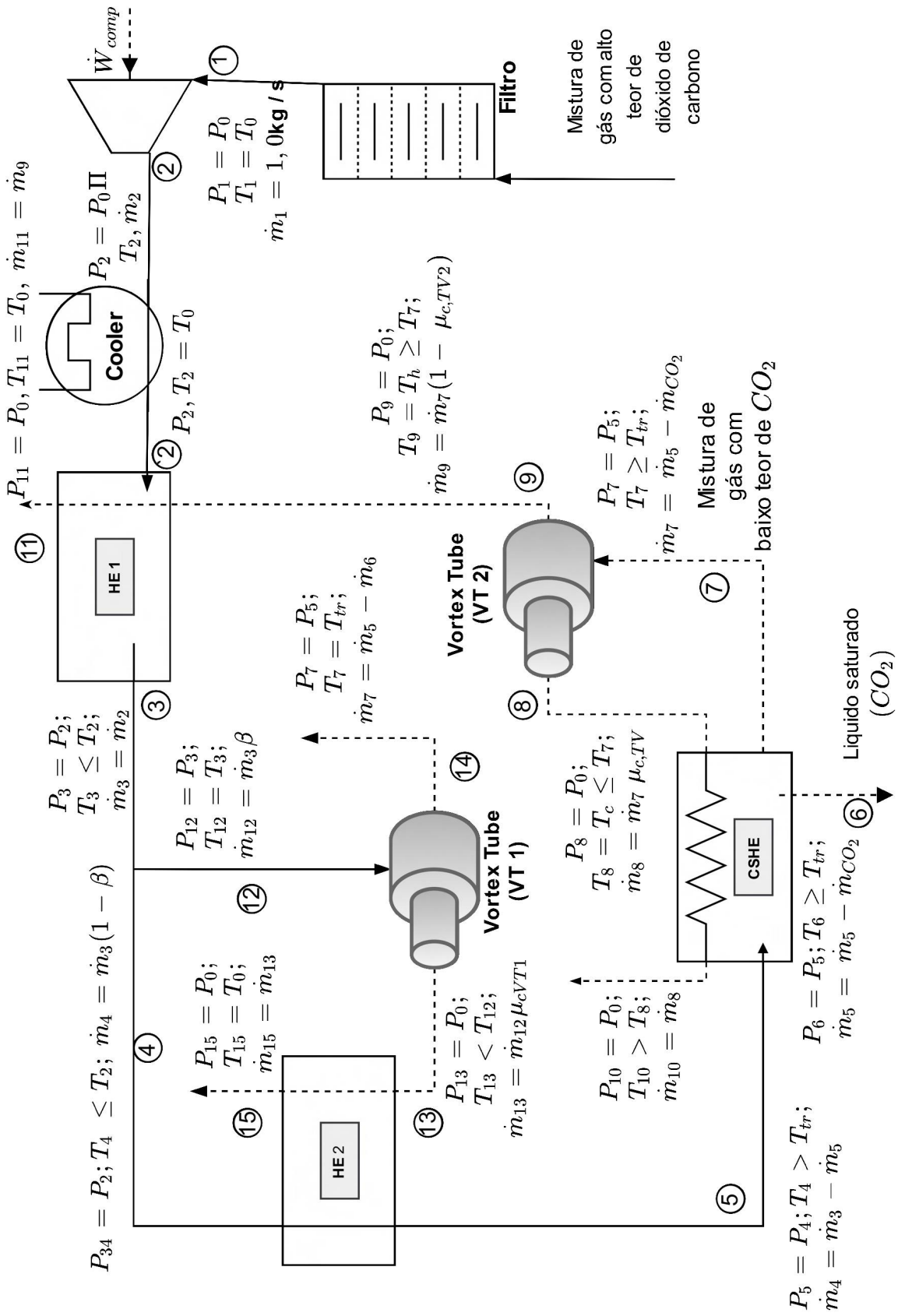


Figura 4.1: Configuração física do dispositivo equipado com Tubo de Vortex para remoção de CO₂

4.2 Limite de Operação para Processamento Termomecânico para Ativar A liquefação de CO_2

A sequência de processos 1-2-3-4-5-6-7, apresentada na Fig.4.2 representa o processamento termomecânico e mostra as mudanças de estado termodinâmico do CO_2 presente em uma mistura de gases.

Para separar o dióxido de carbono por liquefação, é necessário alterar o seu estado termodinâmico até que ele atinja a curva de vaporização abaixo do ponto de orvalho.

Pode ser observado na Fig. 4.2 que, a partir do estado 1, que apresenta valores da pressão parcial do CO_2 abaixo do ponto triplo ($P_1 < P_{tp} = 0,52MPa$), o funcionamento do equipamento permite as condições necessárias para levar a mistura a níveis de temperatura entre a do ponto triplo e do ponto crítico ($T_{tr} = -56,6C < T < T_{crit} = 31,1C$), bem como também condições necessárias para aumentar a pressão total para que a pressão parcial do dióxido de carbono fique na faixa $P_{tr} = 0,52MPa < P < P_{crit} = 7,39MPa$.

O “processamento termomecânico”, representado pelos processos de compressão em 2 estágios adiabático com resfriamento intermediário (1-2), pré-resfriamento (2-3) e resfriamento com liquefação parcial de CO_2 (3-4-5-6-7), na Fig. 4.2 são também representados os processos que ocorrem no Tubo Vortex (7-8-9) com a mistura de gases com baixo teor de dióxido de carbono sendo admitida no Tubo Vortex, após a expulsão da fração do CO_2 liquefeito no estado 6 como líquido saturado.

A linha 7-8 representa o processo que ocorre com a fração do vapor saturado de CO_2 , que permanece na mistura gasosa, entra no TV2 em alta pressão e temperatura T_7 , entre as temperaturas do ponto de orvalho e o ponto triplo, e em seguida deixa o TV2 pelo “lado frio” em baixa pressão e temperatura $T_8 < T_7$.

A linha 7-9 representa o processo que ocorre com a fração do vapor de CO_2 que entra no VT2 em alta pressão e temperatura T_7 e sai pela “extremidade quente” em baixa pressão e temperatura $T_9 > T_7$.

Os processos 9-11 e 13-15 representam o aquecimento do gás CO_2 presente em baixos níveis na mistura de gases durante os processos isobáricos em HE1 e HE3.

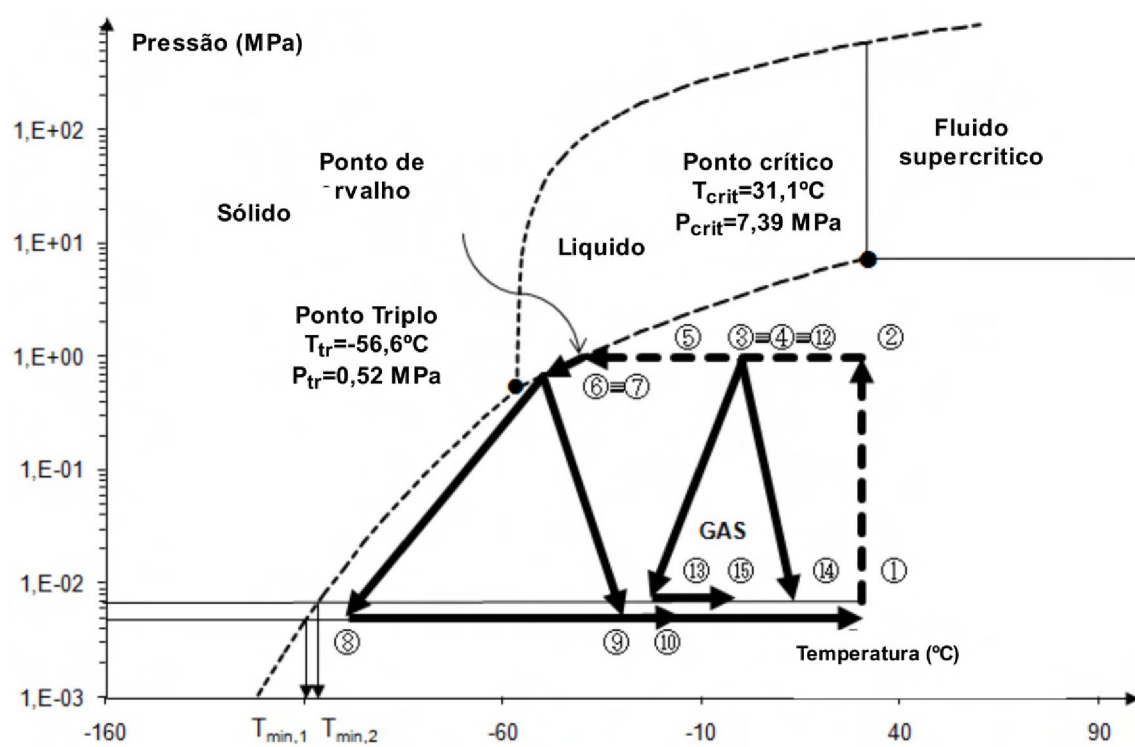


Figura 4.2: Diagrama de fase do dióxido de carbono (a pressão no eixo vertical representa a pressão parcial do dióxido de carbono na mistura de gases)

4.3 Diagrama de Fase do Dióxido de Carbono

Um dos objetivos principais na construção das curvas de saturação é delimitar a zona de modelagem termodinâmica para remoção por liquefação onde opera a faixa possível de operação do Tubo Vortex, além disso, provar a viabilidade do processo em termos do diagrama de fase pressão- temperatura (P-T).

Serão 3 equações para construir do diagrama de fase, cada uma relacionada a uma curva de saturação (vaporização, liquefação e sublimação) correspondem a publicada em 1998 por (SPAN et al., 2000).

Span e Wagner usam funções auxiliares para desenvolver uma nova equação e ajustar a curvas de saturação descrita de forma experimental por (MICHELS; BLAISSE; HOOGSCHAGEN, 1942) e Clusius et al para solidificação, Bilkadi et al,

para curva de sublimação e liquefação por Duschek et al e assim corrigir os dados dentro de uma incerteza esperada. O procedimento para elaboração do diagrama de fase do dióxido de carbono encontra-se no Apêndice B.

Capítulo 5

Modelo Matemático

O modelo matemático usado para avaliar o potencial de captura de CO_2 é baseado nas equações de conservação de massa (Eq. 5.1), a primeira (Eq. 5.2) e a segunda lei da termodinâmica (Eq. 5.3) aplicadas aos seis volumes de controle.

$$\frac{dm_{vc}}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s , \quad (5.1)$$

$$\frac{dE_{vc}}{dt} = \dot{Q}_{vc} - \dot{W}_{vc} + \sum \dot{m}_e \left(h_e + \frac{1}{2}V_e^2 + gZ_e \right) - \sum \dot{m}_s \left(h_s + \frac{1}{2}V_s^2 + gZ_s \right) , \quad (5.2)$$

$$\frac{dS_{vc}}{dt} = \frac{\dot{Q}_{vc}}{T} + \sum \dot{m}_e s_e - \sum \dot{m}_s s_s + \dot{S}_{ger,VT} , \quad (5.3)$$

Onde dm_{vc}/dt , dE_{vc}/dt e dS_{vc}/dt são, respectivamente, a variação de massa do volume de controle, a variação de energia do volume de controle e variação de entropia no volume de controle.

O termo $\dot{S}_{ger,vc}$ representa a geração de entropia no volume de controle, $\dot{m}_{e,s}$ é a vazão mássica na entrada e saída no volume de controle, $h_{e,s}$ é a entalpia específica e enquanto que $s_{e,s}$ é a entropia específica.

O modelo matemático empregado para abordar numericamente o funcio-

namento do novo dispositivo de remoção de CO_2 de misturas de gases, derivado das Eqs.5.1 - 5.3 e aplicado a cada um dos seis equipamentos na Fig. 4.1, também considera as seguintes hipóteses:

- regime de estado estacionário e fluxo uniforme;
- as perdas de calor são insignificantes;
- variações desprezíveis de energia cinética e potencial no nível macroscópico;
- todos os fluxos são considerados fluxos de pressão constante;
- A lei de Dalton é usada para caracterizar o comportamento dos componentes da mistura de gases.

As taxas de fluxo de massa nas entradas de VT1 e VT2, bem como as de gás “frio” e “quente” nas saídas de VT2 são calculadas respectivamente pelas equações:

$$\dot{m}_{12}/\dot{m}_3 = \beta \quad (5.4)$$

$$\dot{m}_{13}/\dot{m}_{12} = \mu_{c,TV1} \quad (5.5)$$

$$\dot{m}_8/\dot{m}_7 = \mu_{c,TV2} \quad (5.6)$$

$$\dot{m}_9/\dot{m}_7 = 1 - \mu_{c,TV2} \quad (5.7)$$

Onde $0 \leq \beta < 1$, $0 < \mu_{c,tv1} < 1$ e $0 < \mu_{c,tv2} < 1$ são parâmetros usados para definir o regime de funcionamento.

A taxa de fluxo de massa de CO_2 removido (no estado 6) é obtida subtraindo a taxa de fluxo de massa de dióxido de carbono no estado 7 da taxa de fluxo de massa de dióxido de carbono no estado 5:

$$\dot{m}_6 = (\dot{n}_{5,CO_2} - \dot{n}_{7,CO_2})M_{CO_2} \quad (5.8)$$

O procedimento numérico empregado neste estudo começa assumindo um determinado valor de temperatura T_7 abaixo do ponto de orvalho do CO_2 . Então, com base no valor numérico de T_7 , a pressão parcial de dióxido de carbono no estado 7 ($P_7^{CO_2}$) é calculada a partir da equação analítica da curva de saturação de CO_2 .

Isso permite o cálculo da fração volumétrica de CO_2 no estado 7. Posteriormente, sabendo que os fluxos molares de oxigênio e nitrogênio nos estados 5 e 7 são iguais, a taxa de fluxo molar de CO_2 no estado 7 pode ser determinada usando a definição da fração molar:

$$Y_{7,CO_2} = \frac{\dot{n}_{7,CO_2}}{\dot{n}_{7,CO_2} + \dot{n}_{7,O_2} + \dot{n}_{7,N_2}} \quad (5.9)$$

A otimização do regime de operação do Tubo de Vórtice é feita considerando que a vazão mássica do gás que sai da extremidade fria é igual a uma fração da vazão mássica total do gás de alta pressão que alimenta o tubo vórtice (Eqs. 3.5-3.6).

Portanto, a modelagem matemática passa a ser baseada apenas na equação de conservação de energia e na segunda lei da termodinâmica:

$$h_{7,12} = \mu_{c,TV2,1}h_{8,13} - (1 - \mu_{c,TV2,1})h_{9,14} = 0, \quad (5.10)$$

$$s_{7,12} - \mu_{C,TV2,1}s_{7,13} - (1 - \mu_{C,TV2,1})s_{9,14} + \frac{\dot{S}_{ger,TV2,1}}{\dot{m}_{7,12}} = 0, \quad (5.11)$$

A geração de entropia ($\dot{S}_{ger,TV}$) e a taxa de trabalho perdido ($\dot{W}_{lost} = T_0\dot{S}_{ger,TV}$) se tornam parâmetros importantes para determinar a eficiência da segunda lei ($\eta_{II,TV} = \dot{E}_W/\dot{E}_{W,rev}$). Sabe-se, de forma experimental, que esta tem 1 clope de eficiência exergética, (BEJAN, 2016) e (FARZANEH-GORD; KARGARAN, 2010).

Conforme apresentado no processamento termodinâmico do sistema, apenas fluxo térmico e mudança de estado do dióxido de carbono não promovem reações químicas, nesse caso específico é calculada apenas considerando a exergia física do gás comprimido.

$$\eta_{II,TV} = (1 - \dot{W}_{lost}/\dot{E}_{W,rev}) \quad (5.12)$$

Onde ($\dot{E}_{W,rev} = \dot{m}_i R_g \ln(P_i/P_0)$) é a exergia física do gás comprimido, R_g é a constante do gás, T_0 é a temperatura de referência, P_i e P_0 são, respectivamente, a pressão de entrada de gás no Tubo Vortex e a pressão de gás nas duas saídas do tubo de vórtice.

Combinando as Eqs. 5.10 - 5.12, a seguinte equação com uma única incógnita (X) é obtida ao considerar as relações $dh = c_p dT$ e $ds = c_p dT/T - R_g dP/P$ para calcular respectivamente a entalpia e a entropia específicas do gás:

$$X - \frac{1}{\mu_{C,TV}} \Pi^{\frac{k-1}{k} \mu_{II,TV}} X^{\mu_{II,TV}} + \frac{1 - \mu_{C,TV}}{\mu_{C,TV}} = 0 \quad (5.13)$$

Onde $X = \overline{T}_c/\overline{T}_h$, \overline{T}_c representa a temperatura adimensional do “gás frio” e \overline{T}_h a temperatura adimensional do “gás quente” nas saídas dos Tubos de Vortex, e k é o expoente adiabático do gás comprimido.

Uma vez que a Eq. 5.13 é resolvida para X , as temperaturas de gás frio e gás quente são dadas pelas seguintes equações como funções da temperatura do gás comprimido que alimenta o Tubo de Vortex (gás de entrada):

$$\overline{T}_h = \frac{T_i}{1 - \mu_{C,TV} + X\mu_{C,TV}} \quad (5.14)$$

$$\overline{T}_c = \frac{T_i X}{1 - \mu_{C,TV} + X\mu_{C,TV}} \quad (5.15)$$

Os índices “c”, “h” e “i” referem-se, respectivamente, ao gás de combustão

seco proveniente da queima de hidrocarbonetos. A massa, entalpia e entropia do dióxido de carbono capturado na seção 4 do volume de controle CSHE. Os índices numéricos são associados aos estados termodinâmicos conforme Fig.4.1

5.1 Equacionamento Para Modelagem Termodinâmica do Sistema

5.1.1 Compressor Isotérmico e reversível

Conservação de Massa

$$\dot{m}_1 - \dot{m}_2 = 0; , \quad (5.16)$$

Conservação de Energia

$$\dot{W}_{comp} = \dot{Q}_{comp} + \dot{m}(h_1 - h_2) , \quad (5.17)$$

Geração de Entropia

$$\dot{Q}_{comp} = \dot{m}_1(s_2 - s_1)T_1 , \quad (5.18)$$

5.1.2 Trocador de calor - HE1

Conservação de Massa

$$\dot{m}_2 - \dot{m}_3 + \dot{m}_9 - \dot{m}_{11} = 0 , \quad (5.19)$$

Conservação de Energia

$$\dot{m}_2h_2 - \dot{m}_3h_3 + \dot{m}_9h_9 - \dot{m}_{11}h_{11} = 0 , \quad (5.20)$$

Geração de Entropia

$$\dot{m}_2 s_2 - \dot{m}_3 s_3 + \dot{m}_9 s_9 - \dot{m}_{11} s_{11} + \dot{S}_{ger,HE1} = 0 , \quad (5.21)$$

5.1.3 Trocador de calor - HE2

Conservação de Massa

$$\dot{m}_4 - \dot{m}_5 + \dot{m}_{13} - \dot{m}_{15} = 0 , \quad (5.22)$$

Conservação de Energia

$$\dot{m}_4 h_4 - \dot{m}_5 h_5 + \dot{m}_{13} h_{13} - \dot{m}_{15} h_{15} = 0 , \quad (5.23)$$

Geração de Entropia

$$\dot{m}_2 s_2 - \dot{m}_3 s_3 + \dot{m}_9 s_9 - \dot{m}_{11} s_{11} + \dot{S}_{ger,HE2} = 0 , \quad (5.24)$$

5.1.4 Trocador de calor - CSHE

Conservação de Massa

$$\dot{m}_5 - \dot{m}_6 - \dot{m}_7 + \dot{m}_8 - \dot{m}_{10} = 0 , \quad (5.25)$$

Conservação de Energia

$$\dot{m}_5 h_5 - \dot{m}_6 h_6 - \dot{m}_7 h_7 + \dot{m}_8 h_8 - \dot{m}_{10} h_{10} = 0 , \quad (5.26)$$

Geração de Entropia

$$\dot{m}_5 s_5 - \dot{m}_6 s_6 - \dot{m}_7 s_7 + \dot{m}_8 s_8 - \dot{m}_{10} s_{10} + \dot{S}_{ger,HE1} = 0 , \quad (5.27)$$

Capítulo 6

Modelo Numérico

Um código numérico foi implementado em linguagem FORTRAN é usado para resolver as equações algébricas que representam o modelo matemático derivado da equação de conservação de massa, a primeira e a segunda leis da termodinâmica aplicadas a cada um dos volumes de controle na Fig. 5.8.

O algoritmo numérico para determinar as temperaturas T_8 , T_9 , T_{13} e T_{14} referente aos lados quentes e frios dos TV1 e TV2 , que leva em consideração a vazão mássica de gás que sai pelo lado frio do tubo e a vazão mássica total de ar admitida no mesmo, foram determinadas por Cabral (2016), em sua dissertação de mestrado ao calcular o potencial em se remover vapores de hidrocarbonetos de tanques de gasolina. Será feita adaptação do sistema para liquefação do dióxido de carbono para sistema detalhado na seção 4.1.

A primeira solução numérica proposta é determinar o valor da relação entre temperatura mínima e máxima (temperaturas T_8 e T_9) nas saídas do TV2. $T_{i,TV2}$ é escolhido, inicialmente, na temperatura de orvalho do dióxido de carbono.

Para resolver essas equações, são empregados métodos intervalares (método incremental de busca de raiz e método da bissecção) aplicados para solucionar na sequência as seguintes equações:

- Eq. 6.1 que determina o valor numérico da relação entre temperatura mínima e máxima nas saídas do TV2, $X = \overline{T_c}/\overline{T_h}$

$$X - \frac{1}{\mu_{C,TV}} \Pi^{\frac{k-1}{k} \mu_{II,TV}} X^{\mu_{II,TV}} + \frac{1 - \mu_{C,TV}}{\mu_{C,TV}} = 0 \quad (6.1)$$

E, com base no valor de X , são calculadas as temperaturas:

$$T_h = \frac{T_7}{1 - \mu_{C,TV} + X\mu_{C,TV}} \quad (6.2)$$

$$T_c = \frac{T_7 X}{1 - \mu_{C,TV} + X\mu_{C,TV}} \quad (6.3)$$

em que T_7 é a temperatura de admissão dos gases no Tubo Vortex, T_h é a temperatura do lado quente e T_c designa temperatura do lado frio.

- É possível que, dentro do intervalo $0 < \mu_c < 1$, seja gerada uma temperatura $T_8 < T_{min}$, e que a condição operacional $T_8 > T_{min}$, para não formação de fase sólida no volume interno do Tubo Vortex, não seja satisfeita.

O valor do T_{min} é calculado a partir da equação analítica da curva de equilíbrio sólido-vapor, ao substituir a pressão parcial de CO_2 da mistura de gás com baixo teor de CO_2 nas saídas dos Tubos Vortex assim é possível restringir numericamente o $\mu_{C,TV2,1} > \mu_{c,T_{min}}$.

$$\ln \frac{P_7^{CO_2}}{P_{tr}} = \left(\frac{T_{tr}}{T_{min}} - 1 \right) \left[-14,740846 + 2,4327015 \left(1 - \frac{T_{tr}}{T_{min}} \right)^{0,9} - 5,3061778 \left(1 - \frac{T_{tr}}{T_{min}} \right)^{1,9} \right] \quad (6.4)$$

- As equações da segunda Lei da Termodinâmica (Eq.6.5) e de conservação de energia (Eq.6.6) aplicadas ao compressor isotérmico e reversível são usadas para determinar a potência mecânica mínima teórica necessária para comprimir os gases, de forma que são solucionadas nesta sequência:

$$\dot{Q}_{comp} = \dot{m}_1(s_2 - s_1)T_1 , \quad (6.5)$$

$$\dot{W}_{comp} = \dot{Q}_{comp} + \dot{m}(h_1 - h_2) , \quad (6.6)$$

- As equações Eq. 5.1, Eq. 5.2 e Eq. 5.3 são aplicadas nos trocadores de calores HE1 e HE3, e resolvidas de forma analítica, determinando o balanço mássico, as temperaturas T_3 e T_5 (pela primeira lei da termodinâmica) e a geração de entropia. É observado numericamente T_9 , ao ponto que $T_9 \geq T_2$ o trocador de calor HE1 perder sua utilidade.
- O procedimento numérico desenvolvido no volume de controle TV2 é repetido para TV1 obtendo as temperaturas T_{13} e T_{14} , considerando a fração volumétrica do dióxido de carbono presente na mistura e observando a não formação de fase sólida de CO_2 no volume de controle HE3, fazendo: $T_{tp,CO_2} < T_{i,VT1} < T_{sat,CO_2}$.
- O balanço energético para volume de controle CSHE é definido pela Eq. 6.7.

$$\dot{m}_5h_5 - \dot{m}_6h_6 - \dot{m}_7h_7 + \dot{m}_8h_8 - \dot{m}_{10}h_{10} = 0 , \quad (6.7)$$

As temperaturas T_5 e $T_{i,VT2}$ são usadas para estimar a concentração de dióxido de carbono na entrada e na saída do volume de controle (CSHE), o que permite calcular a quantidade de CO_2 removida no dispositivo.

Em seguida a primeira lei da termodinâmica aplicada ao CSHE permite o cálculo da temperatura T_{10} , valor numérico deve estar dentro do intervalo $T_8 < T_{10} \leq T_5$.

A equação da segunda lei da termodinâmica é considerada a fim de monitorar a geração de entropia devido a o funcionamento do HE1, HE3, CSHE, VT1 e VT2 e confirmar a veracidade das hipóteses assumidas inicialmente e as adequações

das formulações matemáticas do modelo proposta para fins de simulação numérica.

Capítulo 7

Resultados Numéricos e Discussão

Considerando os tipos de emissões gasosas apresentados na Tabela 5 e os seguintes valores iniciais dos parâmetros $\beta = 0$, $\eta = 60, \dots, 120$, $T_1 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_1 = 1000\text{kPa}$. O cálculo das variações da entalpia e entropia específica das composições dos gases de exaustão são baseados nas equações para o gás perfeitos $dh = c_p dT$ e $ds = c_p dT/T - R_g dP/P$.

Y_{CO_2}	Y_{O_2}	Y_{N_2}	Descrição
0,14	0,10	0,76	Gás de exaustão de diesel
0,22	0,09	0,69	Gás de combustão de uma fábrica de cimento
0,30	0,04	0,66	Gás de combustão da combustão do coque de petróleo

Tabela 7.1: Estimativas das emissões em diferentes atividades

No caso do CSHE, o modelo levou em conta os dados publicados por Span et al. (2000), referentes aos valores específicos de entalpia e entropia do CO_2 líquido e vapor saturado.

Os resultados numéricos sobre a variação de desempenho do dispositivo equipado com Tubo de Vortex e recém-descrito para remoção de CO_2 do gás de combustão são mostrados na Fig. 7.1 para diferentes tipos de gás de combustão e para diferentes taxas de compressão. Os resultados da simulação indicam que o consumo específico de energia para a captura de CO_2 é de apenas 4,3 MJ/kg de CO_2 .

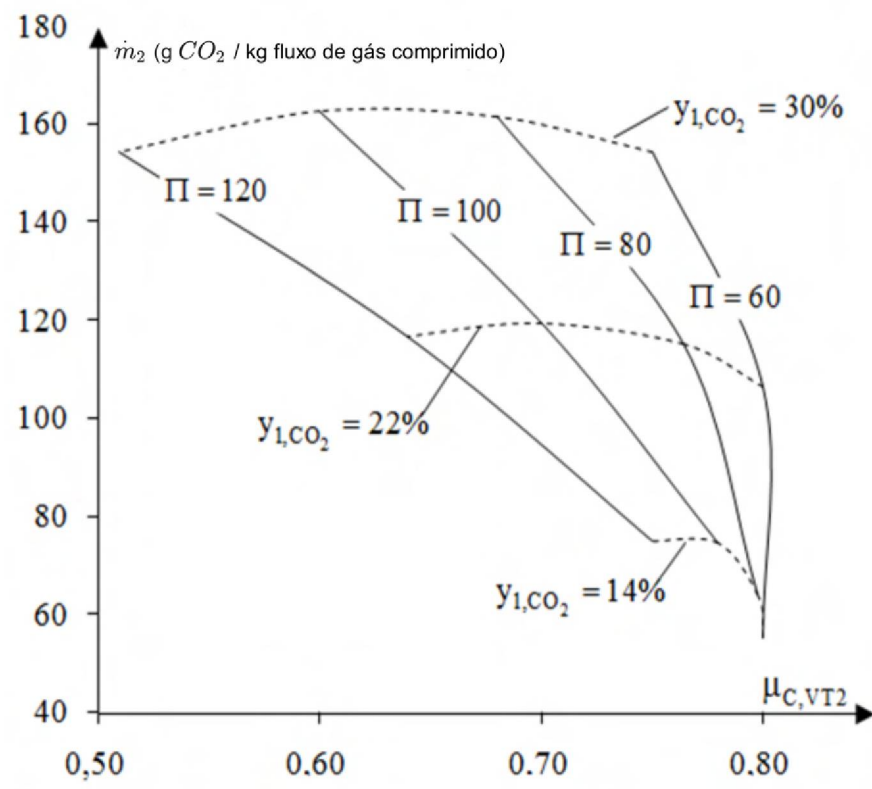


Figura 7.1: A variação de desempenho do dispositivo equipado com Tubo Vortex para remoção de CO_2 de diferentes tipos de gases de combustão e diferentes taxas de compressão

É importante notar que, para cada tipo de gás de combustão (Y_{1,CO_2}), existem certos valores ótimos de $\mu_{C,TV2}$ correspondentes a uma remoção máxima de dióxido de carbono.

Essa variação do μ_c para diferentes concentrações de CO_2 pode ser explicada pela temperatura de admissão no TV2, quando alcançada uma temperatura menor para o estado 7.

As Figuras 7.4, 7.3 e 7.2 mostram as temperaturas admissivas nos estados 7, 8, 9 e T_{min} para diferentes cenários de avaliação de potencial de captura do dióxido de carbono proposto neste trabalho, em que TT , TT_0 , TT_7 , TT_8 , TT_9 e TT_{min} representam respectivamente as temperaturas adimensionais (TT) ambiente (T_0), T_7 a temperatura de saída no estado 7, T_8 a temperatura do lado frio do RHVT, T_9 temperatura quente do RHVT e T_{min} a temperatura de referência de formação de fase sólida do dióxido de carbono.

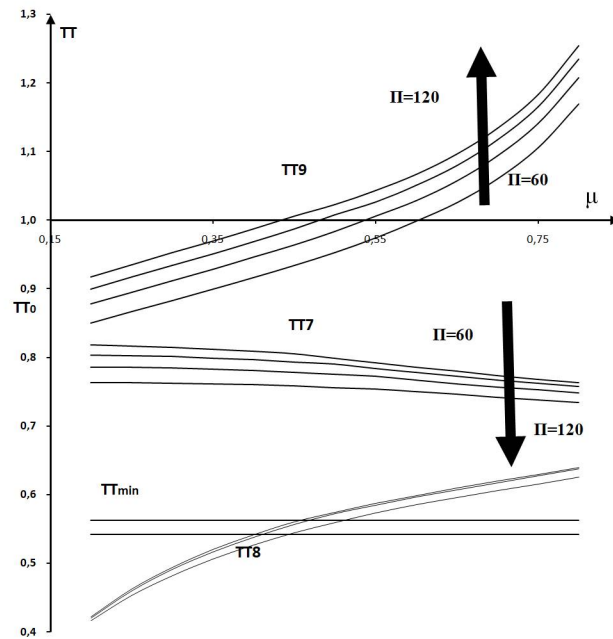


Figura 7.2: Projeções das temperaturas admissionais nos estados 7, 8, 9 e T_{min} em diferentes cenários de avaliação de potencial de captura do dióxido de carbono. Fração volumétrica $Y_{CO_2} = 30\%$

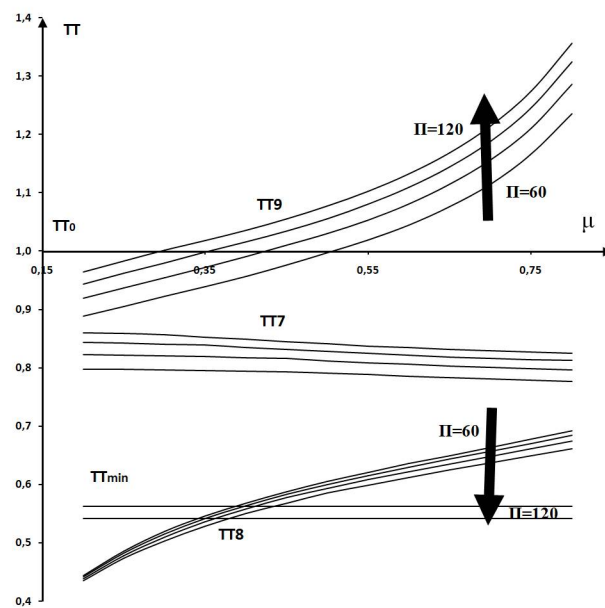


Figura 7.3: Projeções das temperaturas admissionais nos estados 7, 8, 9 e T_{min} em diferentes cenários de avaliação de potencial de captura do dióxido de carbono. Fração volumétrica $Y_{CO_2} = 21\%$

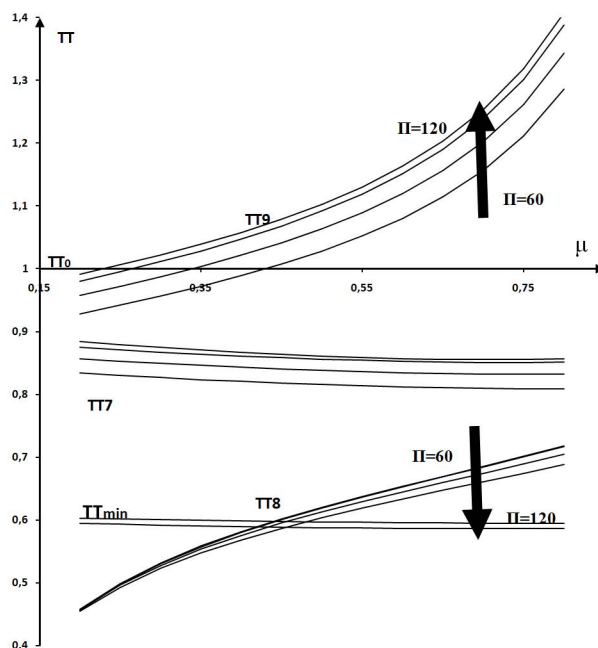


Figura 7.4: Projeções das temperaturas admissionais nos estados 7, 8, 9 e T_{min} em diferentes cenários de avaliação de potencial de captura do dióxido de carbono. Fração volumétrica $Y_{CO_2} = 14\%$

É possível observar a zona de formação de fase sólida de CO_2 (abaixo da linha TT_{min}) na área interna do Tubo Vortex. Essa zona de formação depende da fração mássica do dióxido de carbono e da variação de $\mu_{c,VT2}$. Para efeito de modelagem, não se considera que seja possível remover o dióxido de carbono abaixo da temperatura mínima.

Acima da linha TT_0 que representa a temperatura adimensional do ambiente, a temperatura, nesse caso específico, deixa de ter sua utilidade, o trocador de calor HE1.

Observa-se que as temperaturas T_8 e T_9 não dependem fortemente da taxa de compressão quando essas taxas forem altas, pode-se, nesse caso, estimar que o aumento da liquefação do dióxido de carbono se deve a uma disponibilidade maior dessa substância para liquefazer entre ponto de orvalho e a temperatura T_7 .

As Fig. 7.5, 7.6 e 7.7 mostram o consumo específico de energia mecânica em MJ/kg de CO_2 .

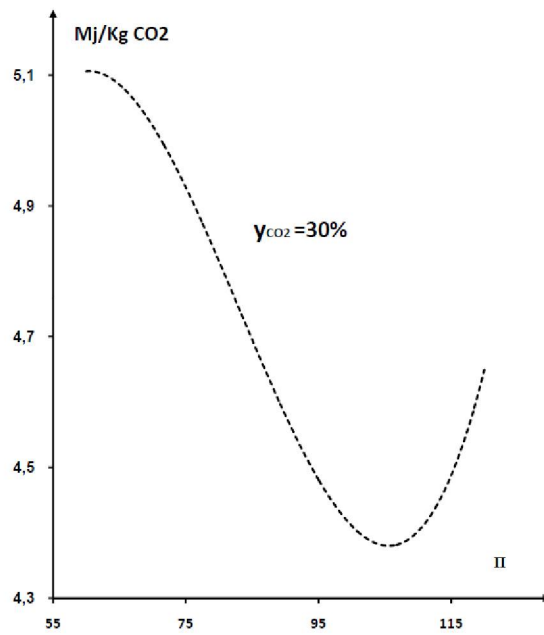


Figura 7.5: Consumo específico de energia mecânica necessária para recuperar CO_2 em função de diferentes taxas de compressão de admissão no Tubo Vortex. Fração volumétrica de $Y_{1,CO_2} = 30\%$

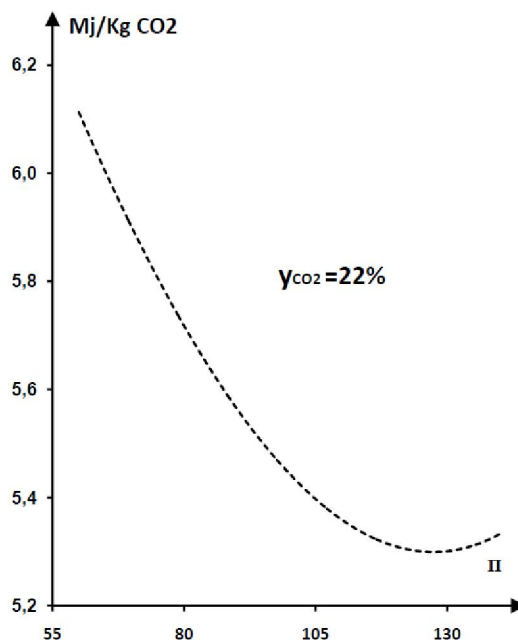


Figura 7.6: Consumo específico de energia mecânica necessária para recuperar CO_2 em função de diferentes taxas de compressão de admissão no Tubo Vortex. Fração volumétrica de $Y_{1,CO_2} = 21\%$

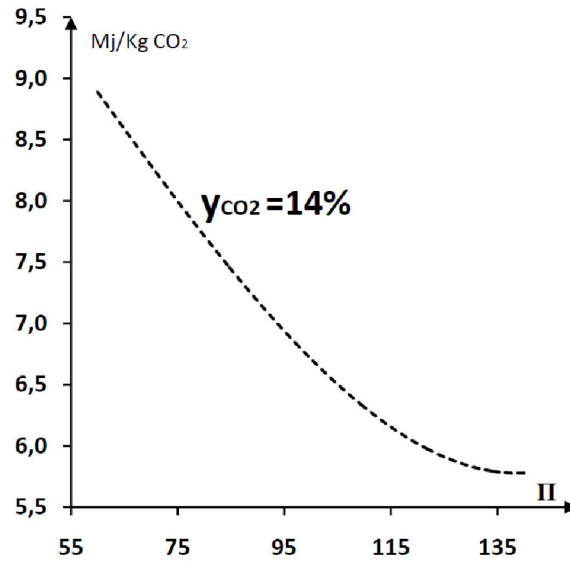


Figura 7.7: Consumo específico de energia mecânica necessária para recuperar CO_2 em função de diferentes taxas de compressão de admissão no Tubo Vortex. Fração volumétrica $Y_{1,CO_2} = 14\%$

Os consumos específicos mínimos foram de 4,3 MJ/kg de CO_2 para uma fração volumétrica de 30, 5,3 MJ/kg CO_2 para uma fração volumétrica de 22 e de 5,8 MJ/kg CO_2 para uma fração volumétrica de 14.

Na análise dos resultados da modelagem numérica, foi observada uma taxa de compressão ótima que corresponde ao regime de funcionamento que remove 90% do dióxido de carbono presente inicialmente na mistura de gás entre o ponto de orvalho e o ponto triplo.

Essa taxa ótima de compressão não depende da concentração inicial do dióxido de carbono, mas sim da fração volumétrica do CO_2 na admissão no Tubo Vortex.

É possível esperar uma relação com modelos desenvolvidos por (ATTALLA et al., 2017b), e o sistema apresentado nessa dissertação com aumento de eficiência. Indiretamente o fluxo mássico que é pré resfriado antes de admissão no Tubo Vortex pode ter ganhado eficiência do coeficiente de desempenho.

Dados publicados sobre consumo específico de energia para diferentes processos de captura e remoção de CO_2 são mostrados na Tabela 5 em comparação com os valores calculados para o novo dispositivo descrito, equipado com Tubo de

Vortex ao considerar os regimes de funcionamento de remoção máxima de dióxido de carbono.

Tipos de processos de captura	Consumo específico de energia
Processamento de gases de combustão pelo dispositivo equipado com tubo Vortex descrito neste trabalho	2,16-6,10
Absorção	4,2-6,0
Adsorção	3,5-5,0
Membrana	1,24-6,0
Eletroquímica	2,5-9,09

Tabela 7.2: Consumo específico de energia

Na comparação com o novo sistema de captura pela Tab. 7, os resultados apresentados na tabela trazem o bom desempenho do sistema de captura de dióxido de carbono equipado com o Tubo Vortex. Isto em uma faixa de valores de admissão inicial no Tubo Vortex do gás pressurizado de temperatura de saturação quando esta tende ao ponto triplo, considerando o decaimento da fração de dióxido de carbono no estado 7.

Capítulo 8

Conclusões

As simulações numéricas realizadas neste estudo consideraram a taxa de compressão entre 60 e 120, o que foi necessário para a mistura de gases atingir estados termodinâmicos onde níveis de temperatura de ponto de orvalho entre o ponto triplo e o ponto crítico fossem alcançáveis. Além disso, o processo termomecânico de captura de dióxido de carbono por liquefação torna-se possível.

Os resultados da simulação numérica mostraram um potencial máximo de 0,163 kg CO_2 /kg de gases de combustão do novo dispositivo equipado com Tubo Vortex para remoção de dióxido de carbono.

Esse resultado foi obtido quando o fluxo de massa otimizado de “gás frio” na saída do tubo Vortex é dado por $\mu_{C,TV2} = 0,63$ e para 30 c de fração volumétrica de CO_2 .

O consumo teórico de energia mecânica para esse regime operacional é de 4,3 MJ/kg CO_2 quando a taxa de compressão Π é igual a 100. O modelo foi capaz de prever a taxa ótima de compressão e fluxo mássico ótimo do lado frio do RHTV.

Em comparação com outras tecnologias de captura de dióxido de carbono, o modelo desenvolvido apresenta um desempenho que permite inúmeras aplicações onde a remoção e/ou armazenamento de CO_2 é limitado por espaços e pesos, tendo vantagens energéticas e competi com outras tecnologias. Equipara-se energeticamente com o processo que usa o calor para regenerar o dióxido de carbono. Ainda tem a vantagem de não gerar resíduos sólidos.

8.1 Sugestões Para Trabalhos Futuros

Diversos aspectos não considerados neste trabalho podem vir a colaborar para trabalhos futuros em uma abordagem mais dinâmica, incluindo:

- I. Projetar o sistema experimental em escala reduzida;
- II. Modelar processo de compressão em múltiplos estágio com resfriamento intermediário (processo politrópico) e / ou aproveitar o potencial exergetico nos estados 6 e 10;
- III. Melhorar a avaliação dos valores específicos de entalpia e entropia de CO_2 líquido e vapor saturado;
- IV. Analisar a viabilidade econômica dessa nova configuração para o potencial de remoção e o potencial de emissões em relação ao custo exergetico para captura;
- V. Entender e melhorar como alcançar os regimes de funcionamento ideais correspondentes à remoção máxima de dióxido de carbono.
- VI. Modelar um segundo trocador (CSHE2) considerando um fluido de trabalho externo aproveitando o estado de iminente mudança de fase gasosa para líquida do dióxido de carbono ao sair do volume de controle CSHE.

Referências Bibliográficas

ABU-ZAHRA, M. R. et al. Co₂ capture from power plants: Part ii. a parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine. *International journal of greenhouse gas control*, Elsevier, v. 1, n. 2, p. 135–142, 2007.

ALLAM, R. J.; BREDESEN, R.; DRIOLI, E. Carbon dioxide separation technologies. In: *Carbon dioxide recovery and utilization*. [S.l.]: Springer, 2003. p. 53–120.

ATTALLA, M. et al. Experimental investigation for thermal performance of series and parallel ranque-hilsch vortex tube systems. *Applied Thermal Engineering*, Elsevier, v. 123, p. 327–339, 2017.

ATTALLA, M. et al. An experimental study of nozzle number on ranque hilsch counter-flow vortex tube. *Experimental Thermal and Fluid Science*, Elsevier, v. 82, p. 381–389, 2017.

BEJAN, A. *Advanced engineering thermodynamics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2016.

BISHNOI, S.; ROCHELLE, G. T. Absorption of carbon dioxide in aqueous piperazine/methyldiethanolamine. *AIChE Journal*, Wiley Online Library, v. 48, n. 12, p. 2788–2799, 2002.

BOUNACEUR, R. et al. Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: a parametric study. *Energy*, Elsevier, v. 31, n. 14, p. 2556–2570, 2006.

BRASIL. Relatório Técnico, *ESTIMATIVAS ANUAIS DE EMISSÕES DE GASES DE EFEITO ESTUFA NO BRASIL*. 2020.

CABRAL, C. A. d. O. *Sistema equipado com tubo vortex para remoção de vapores de hidrocarbonetos a partir de misturas com ar*. Dissertação, 2016.

CENGEL, Y. A.; BOLES, M. A.; KANOGLU, M. *Thermodynamics: an engineering approach*. [S.l.]: McGraw-hill New York, 2011. v. 5.

CLAUSSE, M.; MEREL, J.; MEUNIER, F. Numerical parametric study on co₂ capture by indirect thermal swing adsorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Elsevier, v. 5, n. 5, p. 1206–1213, 2011.

COCKERILL, T. *Thermodynamics and fluid mechanics of a ranque hilsch vortex tube*. University of Cambridge, 1998.

- CONNIFF, R. The last resort. *Scientific American*, Scientific American, v. 320, n. 1, p. 52–59, 2019.
- DEEMTER, J. V. On the theory of the ranque-hilsch cooling effect. *Applied Scientific Research, Section A*, Springer, v. 3, n. 3, p. 174–196, 1952.
- EMPRESA, d. P. E. E. Brazilian energy balance 2019-calendar year 2020. 2017.
- FANG, B. et al. Co 2 emission abatement technology and impact analysis. In: *Energy Economics: CO2 Emissions in China*. [S.l.]: Springer, 2011. p. 161–195.
- FARZANEH-GORD, M.; KARGARAN, M. Recovering energy at entry of natural gas into customer premises by employing a counter-flow vortex tube. *Oil & Gas Science and Technology–Revue d’IFP Energies nouvelles*, Technip, v. 65, n. 6, p. 903–912, 2010.
- FRIEDLINGSTEIN, P. et al. Global carbon budget 2020. *Earth System Science Data*, Copernicus GmbH, v. 12, n. 4, p. 3269–3340, 2020.
- FULTON, S. Banquets tube. *Refrigerating engineering*, v. 58, n. 5, p. 473–479, 1950.
- GALE, J.; FREUND, P. Coal-bed methane enhancement with co2 sequestration worldwide potential. *Environmental Geosciences*, Wiley Online Library, v. 8, n. 3, p. 210–217, 2001.
- GAO, C. Experimental study on the ranque-hilsch vortex tube. Technische Universiteit Eindhoven, 2005.
- HAMDAN, M. O.; ALSAYYED, B.; ELNAJJAR, E. Nozzle parameters affecting vortex tube energy separation performance. *Heat and Mass Transfer*, Springer, v. 49, n. 4, p. 533–541, 2013.
- HASHEM, J. S. *A Comparative Study of Steady and Nonsteady-flow Energy Separators*. [S.l.], 1965.
- HENDRIKS, C. *Carbon dioxide removal from coal-fired power plants*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 1.
- HILSCH, R. The use of the expansion of gases in a centrifugal field as cooling process. *Review of Scientific Instruments*, American Institute of Physics, v. 18, n. 2, p. 108–113, 1947.
- JOSEPH, R. G. *Method and apparatus for obtaining from alpha fluid under pressure two currents of fluids at different temperatures*. [S.l.]: Google Patents, 1934. US Patent 1,952,281.
- KHAIR, M. K.; MAJEWSKI, W. A. *Diesel emissions and their control*. [S.l.], 2006.
- KHALILPOUR, R. et al. Membrane-based carbon capture from flue gas: a review. *Journal of Cleaner Production*, Elsevier, v. 103, p. 286–300, 2015.

- KONZEN, R. B. Gas-vapor separation in a ranque-hilsch vortex tube. *American Industrial Hygiene Association Journal*, Taylor & Francis, v. 32, n. 12, p. 820–825, 1971.
- KOTELNIKOV, V. I. Theory of vortex phenomenon. *Academic secretary of Tuvinian Research Institute, Of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences.*, 1999.
- LU, A.-H.; HAO, G.-P.; ZHANG, X.-Q. Porous carbons for carbon dioxide capture. In: *Porous materials for carbon dioxide capture*. [S.l.]: Springer, 2014. p. 15–77.
- MANDAL, B. et al. Removal of carbon dioxide by absorption in mixed amines: modelling of absorption in aqueous mdea/mea and amp/mea solutions. *Chemical engineering science*, Elsevier, v. 56, n. 21-22, p. 6217–6224, 2001.
- METZ, B. et al. *IPCC special report on carbon dioxide capture and storage*. [S.l.]: Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- MICHELS, A.; BLAISSE, B.; HOOGSCHAGEN, J. The melting line of carbon dioxide up to 2800 atmospheres. *Physica*, Elsevier, v. 9, n. 6, p. 565–573, 1942.
- PANDEY, S. et al. Post-combustion carbon capture technology. In: *National Conference on Eco-friendly Manufacturing for Sustainable Development*. [S.l.: s.n.], 2010. v. 11, p. 1–7.
- RANQUE, G. Expériences sur la détente giratoire avec productions simultanées d'un échappement d'air chaud et d'un échappement d'air froid. *J. phys. Radium*, p. 112–114, 1933.
- REŞİTOĞLU, İ. A.; ALTINIŞIK, K.; KESKIN, A. The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*, Springer, v. 17, n. 1, p. 15–27, 2015.
- SAIDI, M.; VALIPOUR, M. Experimental modeling of vortex tube refrigerator. *Applied thermal engineering*, Elsevier, v. 23, n. 15, p. 1971–1980, 2003.
- SCHAKEL, W. et al. Impact of fuel selection on the environmental performance of post-combustion calcium looping applied to a cement plant. *Applied Energy*, Elsevier, v. 210, p. 75–87, 2018.
- SCHOLES, C. A. et al. Cost competitive membrane—cryogenic post-combustion carbon capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Elsevier, v. 17, p. 341–348, 2013.
- SCHULTZ-GRUNOW, F. Turbulenter wärmedurchgang im zentrifugalfeld. *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens A*, Springer, v. 17, n. 3, p. 65–76, 1951.
- SHIRMOHAMMADI, R. et al. Co₂ utilization via integration of an industrial post-combustion capture process with a urea plant: Process modelling and sensitivity analysis. *Processes*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 9, p. 1144, 2020.

SMIT, B. et al. *Introduction to carbon capture and sequestration*. [S.l.]: World Scientific, 2014. v. 1.

SONG, C. F.; KITAMURA, Y.; LI, S. H. Evaluation of stirling cooler system for cryogenic co₂ capture. *Applied energy*, Elsevier, v. 98, p. 491–501, 2012.

SPAN, R. et al. A reference equation of state for the thermodynamic properties of nitrogen for temperatures from 63.151 to 1000 k and pressures to 2200 mpa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, American Institute of Physics for the National Institute of Standards and . . . , v. 29, n. 6, p. 1361–1433, 2000.

STANESCU, G. Ranque-hilsch vortex tube potential for water desalination. In: TRANS TECH PUBL. *Defect and Diffusion Forum*. [S.l.], 2013. v. 336, p. 147–158.

STANESCU, G. *Estudo de um Sistema Híbrido Com Tubo Vortex Para Resfriamento Evaporativo. Tese inédita desenvolvida para fins de progressão funcional para professor titular por avaliação*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Paraná, Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, Curitiba, 2015.

STANESCU, G. Twice optimized evaporative cooling system with vortex tube. In: TRANS TECH PUBL. *Defect and Diffusion Forum*. [S.l.], 2016. v. 370, p. 103–112.

STANESCU, G.; CABRAL, C. A. de O.; SANTOS, M. C. Experimental study on the vortex tube potential to increase air moisture removal and carrying capability. In: *15th International Conference on Experimental Mechanics*. [S.l.: s.n.], 2012. v. 2931.

STANESCU, G. et al. Study of a vortex tube equipped column reactor for solid state fermentation. In: *7th Brazilian Congress of Thermal Engineering and Sciences, Rio de Janeiro, RJ, Brazil*. [S.l.: s.n.], 1998.

STANESCU, G.; ROCHA, L. A. O. Thermodynamic modeling of energy separation process into a ranque-hilsch vortex tube. *Proceedings of the 14th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*, 2012.

TUINIER, M.; HAMERS, H.; ANNALAND, M. van S. Techno-economic evaluation of cryogenic co₂ capture—a comparison with absorption and membrane technology. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Elsevier, v. 5, n. 6, p. 1559–1565, 2011.

WILDENBORG, T. et al. Cost curves for co₂ storage: European sector. In: *Greenhouse Gas Control Technologies 7*. [S.l.]: Elsevier, 2005. p. 603–610.

WITKOWSKI, A.; MAJKUT, M. Compression and pumping technology options. In: *Advances in Carbon Dioxide Compression and Pipeline Transportation Processes*. [S.l.]: Springer, 2015. p. 13–35.

YANG, H.; LI, J.-R. Metal-organic frameworks (mofs) for co₂ capture. In: *Porous Materials for Carbon Dioxide Capture*. [S.l.]: Springer, 2014. p. 79–113.

ZEROBIN, F.; PROLL, T. Concentrated carbon dioxide (co₂) from diluted sources through continuous temperature swing adsorption (tsa). *Industrial Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 59, n. 19, p. 9207–9214, 2020.

ZHU, X.; DO-THANH, C.-L.; DAI, S. Ionic liquid-derived carbonaceous adsorbents for co₂ capture. In: *Porous Materials for Carbon Dioxide Capture*. [S.l.]: Springer, 2014. p. 1–14.

Apêndice A

Diagrama de fases para dióxido de carbono

Devido ao interesse específico nas mudanças de fase líquido-vapor e sólido-vapor do dióxido de carbono, neste trabalho o diagrama de fases utilizada é realizada representando no mesmo eixo somente as curvas de variação da pressão de saturação em função da temperatura de saturação durante os processos de vaporização e de sublimação (Figura B.1). A equação analítica utilizada para representar a curva de vaporização é representada pela equação de Antoine:

$$\log P_{liq-vap}^s = A - \frac{B}{C + T} \quad (\text{A.1})$$

Na Equação (B.1) a pressão de saturação $P_{liq-vap}^s$. É calculada em mmHg quando a temperatura é substituída em graus Celsius e as constantes de ajuste são respectivamente iguais a $A=7,8101$, $B=987,44$ e $C=290,9$ [1].

Para representar a curva de sublimação na Figura B.1, a equação analítica utilizada é representada pela relação empírica [2]:

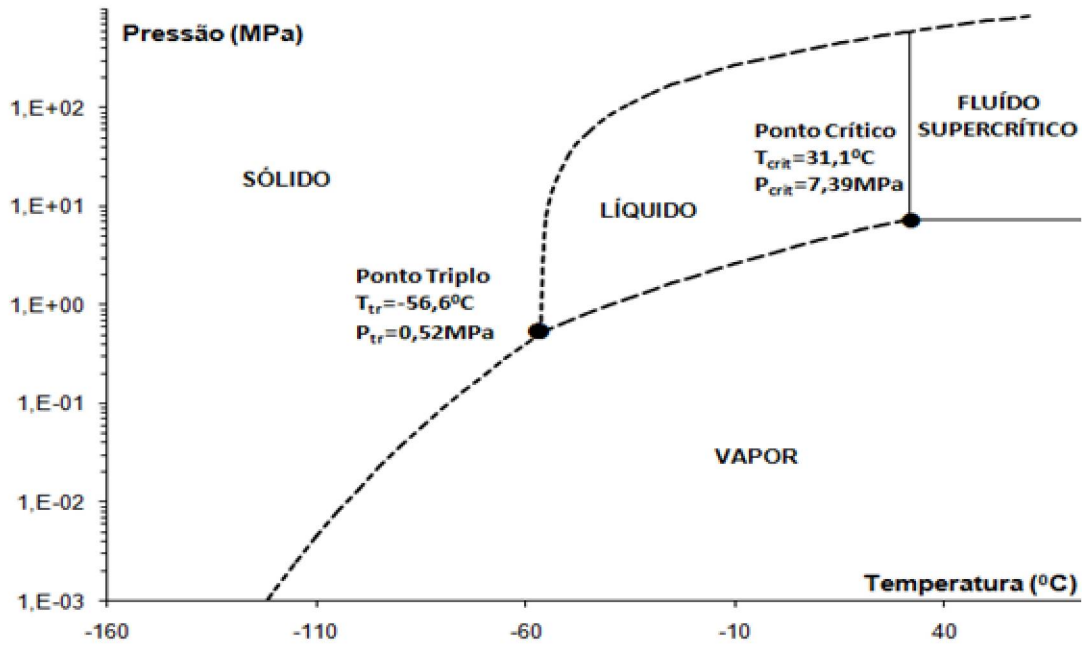


Figura A.1: Figura B.1 - Diagrama de fases do dióxido de carbono.

$$\ln \frac{P_7^{CO_2}}{P_{tr}} = \left(\frac{T_{tr}}{T_{min}} - 1 \right) \left[-14,740846 + 2,4327015 \left(1 - \frac{T_{tr}}{T_{min}} \right)^{0,9} - 5,3061778 \left(1 - \frac{T_{tr}}{T_{min}} \right)^{1,9} \right] \quad (A.2)$$

que calcula a pressão de saturação $P_{liq-vap}^s$ em MPa quanto a temperatura é substituída em graus Kelvin e temperatura e a pressão do ponto triplo do dióxido de carbono são respectivamente iguais a $T_{tr} = 216,592K$ e $P_{tr} = 0,51795MPa$.

Na Figura B1 a curva de liquefação é representada com base numa relação empírica do tipo [2]:

$$\frac{P_{sol-liq}^s}{P_{tr}} = 1 + 1955,5390 \left(\frac{T}{T_{tr}} - 1 \right) + 2055,4593 \left(\frac{T}{T_{tr}} - 1 \right)^2 \quad (A.3)$$

que calcula a pressão de saturação $P_{sol-liq}^s$ em MPa quanto a temperatura

é substituída em graus Kelvin e temperatura e a pressão do ponto triplo do dióxido de carbono são respectivamente iguais a $T_{tr} = 216,592K$ e $P_{tr} = 0,51795MPa$.

Referências

1. J. Gmehling and U. Onken, Dortmund Data Bank/ DDB, (ddbonline.ddbst.com/AntoineCalculation/AntoineCalculationCGI.exe?component=Carbon+dioxide).
2. Ilias K. Nikolaidis, Georgios C. Boulougouris, Loukas D. Peristeras, and Ioannis G. Economou, "Equation-of-State Modeling of Solid-Liquid-Gas Equilibrium of CO_2 Binary Mixtures", Industrial Engineering Chemistry Research 2016 55 (21), 6213-6226, DOI: 10.1021/acs

Apêndice B

Estimativa Teórica de Emissões de CO_2 em Fábrica de Cimento

Nesse apêndice pretende estimar as emissões de dióxido de carbono na fabricação de clinker, na qual serão apresentados os perfis dos componentes dos gases de combustão do coque de petróleo e da descarbonização do calcário.

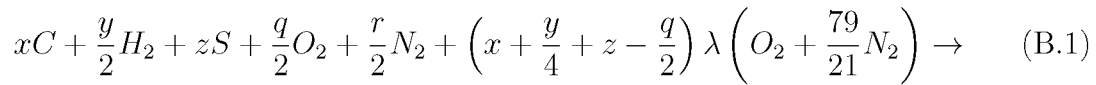
Na maioria dos processos de queima, o oxigênio é fornecido pelo ar, a forma mais econômica encontrada de oxidação.

No ar atmosférico encontram-se diversos gases, sua maioria composta por Nitrogênio 78% e Oxigênio 21% que somados representam 99% desses gases, essa composição é chamada por Borgankke e Sonntag de nitrogênio atmosférico. Os 1% faltantes são divididos por argônio, dióxido de carbono e entre outros (BORGANKKE E SONNTAG, 2009).

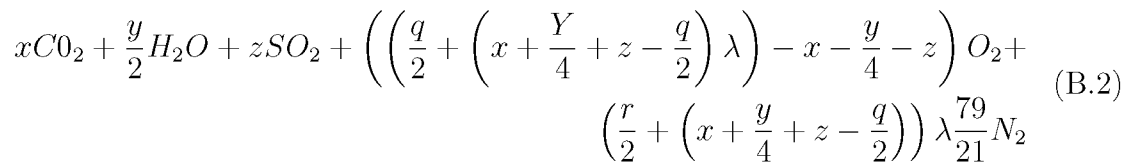
Geralmente a queima do produto é feita com uma porcentagem maior para ar teórico. O com fornecimento de ar teórico para coque de petróleo observado a razão econômica e de queima do combustível varia de 1,5 a 2,5.

Os hidrocarbonetos de uma forma geral, podem ser representados por $C_xH_yS_zO_qN_r$. As letras maiúsculas, são os componentes químicos e as letras minúsculas, são os coeficientes estequiométricos. A equação do reagente de

hidrocarbonetos para o balanceamento é dada por:



A Lei da conservação da massa proposta por Lavoisier no século XVIII, diz que em uma reação química, a massa total se conserva, ou seja, a massa inicial (reagente) é igual à massa final da reação (produto).



Varias referências (Especificações técnicas – BR Distribuidora (2020), Malaquias (2019), Furimsky (2000), Salvador et al (2003) e Garcia (2002) ,Santos (2007)) estimam a composição Coques de petróleo e são apresentados na tabela abaixo.

Parâmetro	Composição c/o						
Carbono (C)	86,0	92 ,0	88,3	85,1	87,9	86,3	94,9
Hidrogênio (H)	3,5	2,7	2,8	0,5	3,51	2,2	0,3
Nitrogênio (N)	1,5	1,1	2,3	2,15	1,61	2,4	1,1
Enxofre (S)	6,1	3,9	5,7	6,8	7,5	6,9	2,8
Oxigênio (O)					0,9		
Cinzas	2,0	0,21	0,378	6,0	0,33	1,3	1,0

Tabela B.1: Composição mássica do coque de petróleo usualmente usado na fabricação de cimento

Para estimar a composição dos gases de exaustão produzido na combustão do coque de petróleo na fabricação do cimento a assume as hipóteses abaixo:

- I. Combustão completa do combustível usado na fabricação do clink;
- II. Dióxido de Enxofre se existe, é absorvido pelo calcário;
- III. Os gases de combustão são gases idéias

IV. O vapor de água e condensado antes de entrar no compressor.

Equação genérica CHSON, com frações mássicas representado pela tabela - 01 com excesso de ar $\lambda = 2.0$ e que ocorre conforme a equação: Uma fração considerável do dióxido de enxofre reage com componentes químicos do clínquer sendo consumido no processo de fabricação do cimento, o vapor de água gerado na combustão e removido do processo. Considerando que para fabricar uma tonelada de cimento é necessário o consumo de 3,3 GJ de energia, BAUER (2012).

Conforme as especificações técnicas do coque de petróleo o poder calorífico inferior é de 8200 Kcal/ Kg convertendo em GJ/ t tem-se 34,3 GJ/ t de coque. Assim, essa mistura gasosa é formada de dióxido de carbono, oxigênio excedente e nitrogênio e ainda são necessárias 96 Kg de coque de petróleo para fabricar uma tonelada de cimento. Na fabricação do cimento são necessários 632 Kg de óxido de cálcio para produzir uma tonelada de cimento BATTAGIN (2011). Logo para estimar a quantidade de dióxido de carbono emitir, será usado equação estequiometria 02.

REFERENCIA

FURIMSKY, E. (1999), Gasification in petroleum refinery of 21st century. Oil Gas Science and Technology.1999.

GARCIA, R. (2002) Combustíveis e Combustão Industrial. Editora Interciência. Rio de Janeiro.

SALVADOR, S. et al., (2002), Reaction Rates for the Oxidation of Highly Sulphurised Petroleum cokes: The Influence of Thermogravimetric Conditions and Some Coke Properties.

...

ANEXO

B.1 Tabela Termodinâmica das propriedade de saturação do dióxido de carbono Ref.: (SPAN et al., 2000).

...

T(K)	hl	hs	sv	sl
(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)	(kJ/kg)
216.5920	-426.7400	-76.3640	-2.2177	-0.6000
218.0000	-423.9800	-75.8470	-2.2051	-0.6081
220.0000	-420.0500	-75.1420	-2.1873	-0.6196
222.0000	-416.1100	-74.4730	-2.1697	-0.6308
224.0000	-412.1600	-73.8400	-2.1522	-0.6419
226.0000	-408.1900	-73.2460	-2.1348	-0.6527
228.0000	-404.2100	-72.6920	-2.1175	-0.6635
230.0000	-400.2100	-72.1780	-2.1003	-0.6741
232.0000	-396.1900	-71.7080	-2.0832	-0.6845
234.0000	-392.1600	-71.2830	-2.0661	-0.6949
236.0000	-388.1100	-70.9030	-2.0492	-0.7051
238.0000	-384.0400	-70.5730	-2.0323	-0.7153
240.0000	-379.9400	-70.2930	-2.0155	-0.7253
242.0000	-375.8200	-70.0660	-1.9988	-0.7353
244.0000	-371.6800	-69.8940	-1.9821	-0.7453
246.0000	-367.5100	-69.7800	-1.9654	-0.7552
248.0000	-363.3000	-69.7260	-1.9488	-0.7651
250.0000	-359.0700	-69.7360	-1.9323	-0.7749
252.0000	-354.8000	-69.8130	-1.9157	-0.7848
254.0000	-350.5000	-69.9600	-1.8991	-0.7947
256.0000	-346.1500	-70.1810	-1.8826	-0.8046
258.0000	-341.7700	-70.4800	-1.8660	-0.8145
260.0000	-337.3400	-70.8620	-1.8495	-0.8246
262.0000	-332.8600	-71.3320	-1.8329	-0.8347
264.0000	-328.3300	-71.8960	-1.8162	-0.8449
266.0000	-323.7400	-72.5610	-1.7995	-0.8552
268.0000	-319.0900	-73.3340	-1.7827	-0.8657
270.0000	-314.3700	-74.2230	-1.7658	-0.8764
272.0000	-309.5700	-75.2400	-1.7488	-0.8873
274.0000	-304.7000	-76.3950	-1.7317	-0.8985
276.0000	-299.7300	-77.7020	-1.7144	-0.9100
278.0000	-294.6600	-79.1770	-1.6969	-0.9217
280.0000	-289.4800	-80.8400	-1.6792	-0.9340
282.0000	-284.1700	-82.7130	-1.6611	-0.9467
284.0000	-278.7100	-84.8250	-1.6428	-0.9600
286.0000	-273.0800	-87.2140	-1.6239	-0.9740
288.0000	-267.2400	-89.9260	-1.6046	-0.9889
290.0000	-261.1500	-93.0250	-1.5846	-1.0049
292.0000	-254.7600	-96.5990	-1.5637	-1.0221
296.0000	-240.6800	-105.7400	-1.5183	-1.0624
298.0000	-232.6400	-111.8300	-1.4926	-1.0872
300.0000	-223.4000	-119.7000	-1.4631	-1.1175
301.0000	-218.0300	-124.7300	-1.4460	-1.1361
302.0000	-211.7600	-131.0500	-1.4261	-1.1588
303.0000	-203.7300	-139.9100	-1.4004	-1.1897
304.0000	-188.4200	-158.8400	-1.3509	-1.2536