

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

ESTUDO TERMODINÂMICO DA COMBUSTÃO ENRIQUECIDA COM OXIGÊNIO: ANÁLISE
DE DIFERENTES TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DO OXIDANTE

por

Gaëlle Gosselin

Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Engenheiro Mecânico.

Porto Alegre, Dezembro de 2012



Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Escola de Engenharia
Departamento de Engenharia Mecânica

ESTUDO TERMODINÂMICO DA COMBUSTÃO ENRIQUECIDA EM OXIGÊNIO:
ANLISE DE DIFERENTES TÉCNICAS DE PRODUÇÃO DO OXIDANTE

por

Gaëlle Gosselin

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
ENGENHEIRO MECÂNICO
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA DO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Prof.
Coordenador

Área de Concentração: **Ciências térmicas**

Orientador: Prof. Paulo Smith Schneider/ Cristiano Frandalozo Maidana

Comissão de Avaliação:

Prof.

Prof.

Prof.

Porto Alegre, 7 de dezembro de 2012.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Paulo Smith Schneider pela sua presença e seus conselhos ao longo do projeto, ao Cristiano Frandalozo Maidana pela sua disponibilidade e ajuda no projeto. Agradeço ao Luciano de Carvalho Paludo para o suporte ao longo do projeto e a sua ajuda com a redação em português do relatório.

GOSSELIN, G. **Estudo termodinâmico da combustão enriquecida com oxigênio: análise de diferentes técnicas de produção do oxidante**. 2012. 15 páginas. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia Mecânica) – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Ano.

RESUMO

Energia térmica é um recurso importante para muitos processos industriais e é geralmente produzido pela combustão de hidrocarbonetos com ar. Esses processos poderiam se beneficiar do uso da combustão com a utilização de um oxidante enriquecido com oxigênio (OEC), cujos benefícios (redução das emissões, redução do consumo de combustível, aumento da produtividade e redução dos volumes) já são conhecidos. Porém, a produção economicamente viável de oxigênio ainda é um desafio, já que a técnica mais utilizada atualmente para a produção de O₂ (a criogenia) consome muita energia e tem custos altos. No âmbito da OEC, o O₂ não precisa ser produzido puro, busca-se apenas um aumento da sua concentração no ar. Isso poderia tornar soluções tais como membranas ou *Pressure Swing Adsorption* (PSA) interessantes. Dessa forma, o presente trabalho propõe a análise termodinâmica de dois sistemas de combustão enriquecida, o primeiro incluindo separação do ar por membrana polimérica e o segundo por PSA. Os resultados mostram um aumento das eficiências energéticas do sistema (de 22% até 58% no caso da membrana e 66% no caso do PSA) e das eficiências exergéticas (de 18% até 48,5% e 54% respectivamente). Além disso, foi obtida uma redução de mais de 60% das emissões de poluentes específicas. As técnicas avaliadas se mostraram mais interessantes que a criogenia, do ponto de vista energético, para plantas pequenas, sendo o limite de tamanho dependente das condições de operação.

PALAVRAS-CHAVE: combustão enriquecida em oxigênio, PSA, membrana polimérica.

GOSSELIN, G. **Thermodynamic study of oxygen-enhanced combustion: analysis of different techniques of oxidant production**. 2012. 15 pages. Monography (Final paper in Mechanical Engineering) – Mechanical Engineering Department, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

ABSTRACT

Thermal energy is an important resource for many industrial processes and is usually produced by combustion of hydrocarbon fuels with air. These processes could beneficiate from the use of oxygen-enhanced combustion (OEC), whose benefits (pollutants emissions reduction, fuel savings, productivity increase and volumes reduction) are already known. However, low costs oxygen production is still a challenge as the currently most used technique (cryogenics) is very energy consuming and costly. In the framework of OEC, oxygen does not need to be produced as a pure product, but an increase of its concentration in air is sufficient. This could make interesting solutions such as membrane or Pressure Swing Adsorption (PSA). So, the present work proposes the thermodynamic analysis of two OEC systems, the first one including air separation by polymeric membrane and the second one by PSA. Results show an increase of the energetic efficiency in both of the systems (from 22% to 58% in the membrane case and 66% in the PSA case) and of the exergetic efficiencies (from 18% to 48,5% and 54% respectively). A reduction of more than 60% of specific pollutants emissions was shown. The assessed techniques were shown to be energetically more attractive than cryogenics for small plants, the size limit depending on operating conditions.

KEYWORDS: oxygen-enriched combustion, PSA, membrane.

INDICE

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract.....	iv
1. Introdução	1
2. Objetivos	1
3. Revisão bibliográfica	1
4. Fundamentos	2
4.1. Combustão enriquecida em oxigênio	2
4.2. Produção do oxigênio.....	3
4.2.1. Separação por criogenia.....	3
4.2.2. Separação por membrana	3
4.2.3. Separação por PSA.....	4
5. Metodologia	5
5.1. Ciclos termodinâmicos	5
5.2. Modelagem dos componentes	6
5.2.1. Membrana	6
5.2.2. PSA	7
5.3. Análise exergética.....	8
5.4. Análise dos resultados	8
6. Resultados e discussão	9
6.1. Caso básico	9
6.2. Estudo de caso 1: produção de oxigênio por membrana.....	9
6.2.1. Análise energética	9
6.2.2. Emissões: comparação dos dois sistemas	10
6.3. Estudo de caso 2: produção de oxigênio por PSA.....	11
6.3.1. Análise energética	11
6.3.2. Emissões.....	11
6.4. Análise exergética: comparação dos dois sistemas	12
6.5. Consumo de energia: comparação com a criogenia.....	13
7. Conclusão	14
Referências bibliográficas	14
Apêndice I: Modelagem dos componentes.....	II
Apêndice II: Eficiências exergéticas	III
Apêndice III: Combustão enriquecida com oxigênio.....	IV

LISTA DE SIMBOLOS

A	Área da membrana (m^2)
e_i	Emissões específicas do elemento i (kg/kJ)
$\bar{e}x_j$	Exergia molar no ponto j (kJ/kmol)
$\bar{e}x_i^0$	Exergia química molar da espécie i no estado morto (kJ/kmol)
$\dot{E}x_j$	Exergia no ponto j (kW)
$\dot{E}x_k^d$	Exergia destruída no componente k (kW)
$\dot{E}x_k^q$	Exergia transferida por calor no componente k (kW)
\bar{h}_j	Entalpia molar da mistura no ponto j (kJ/kmol)
L	Espessura da membrana (μm)
$\dot{m}_{i,j}$	Vazão mássica do componente i no ponto j (kg/s)
\dot{n}	Vazão molar (kmol/s)
P_i	Permeabilidade para o componente i (kmol μm kPa $^{-1}$ m $^{-2}$ s $^{-1}$)
$p_{p,i}$	Pressão parcial do componente i (kPa)
p_j	Pressão total no ponto j (kPa)
LHV	Poder calorífico inferior do CH $_4$
\dot{Q}	Potência térmica (MW)
\bar{R}	Constante universal dos gases ideais (J/molK)
Rec	Recuperação
r_c	Razão de compressão (-)
\bar{s}_j	Entropia molar da mistura no ponto j (J/kmol K)
\dot{S}_{gen}	Entropia gerada (kW/K)
T_j	Temperatura no ponto j (K)
\dot{W}_k	Potência elétrica do componente k (MW)
$x_{i,j}$	Fração molar do componente i no ponto j (-)

Letras gregas

α	Seletividade da membrana (-)
ε	Eficiência exergética (-)
η	Eficiência energética (-)
Ω	Fração de O $_2$ no oxidante
\emptyset	Coeficiente de equivalência (-)

Subscritos

actual	Real
c	Compressor
cooler	Resfriador
comb	Câmara de combustão

cv	Volume de controle
gases	Gases de exaustão
in	Entrada
memb	Membrana
mix	Válvula de mistura
out	Saída
stoich	Estequiométrico
t	Turbina
tot	Sistema inteiro

Sobrescritos

CH	Químico
el	Eletricidade
PH	Físico
tot	Total

1. INTRODUÇÃO

A energia térmica para processos industriais é geralmente obtida através de combustão com o ar de combustíveis hidrocarbonetos tais como gás natural ou óleo. A combustão enriquecida com oxigênio (OEC), cujo princípio é a queima do combustível com um oxidante mais rico em oxigênio, pode trazer uma série de benefícios em comparação com a combustão tradicional. Essas melhorias podem ser o aumento da eficiência térmica do processo, a redução do consumo de combustível, a redução do volume dos gases de exaustão e/ou a redução das emissões de poluentes (Baukal, 1998).

Um dos poréns para operar com a OEC é o custo da produção de oxigênio. A OEC poderia ser viável economicamente somente se a produção de oxigênio pudesse ser feita a custos menores do que os da criogenia, método mais usado atualmente. Assim, tecnologias como membrana ou *Pressure Swing Adsorption* (PSA) são promissoras (Baukal, 1998).

Quanto a fonte de energia, no caso do Brasil, o gás natural é um combustível de grande interesse. De fato, além de ser atualmente uma das maiores fontes de geração de eletricidade térmica (EIA, 2012), o número de reservas provadas continentais aumentou muito nos últimos anos. A Agência Nacional do Petróleo prevê que o consumo será mais que dobrado até 2020, passando de 86 milhões de metros cúbicos a 200 milhões (MercoPress, 2012).

Assim o presente trabalho propõe o estudo de um ciclo incluindo OEC integrando a etapa de produção de oxigênio, seja por membrana polimérica ou por PSA, para poder avaliar a viabilidade e os benefícios destes processos.

2. OBJETIVOS

Este trabalho se propôs a estudar combustão enriquecida em oxigênio (OEC) como sistema termodinâmico, simulando o processo em um código EES. Ele se baseia em um estudo prévio feito por Maidana et al., que fez uma primeira análise no EES da separação do oxigênio por membrana aplicada a um problema de combustão enriquecida, comparando três tipos de membranas e fazendo uma análise energética do problema (Maidana, et al., 2012).

As principais diferenças deste trabalho com estudos prévios foi que a análise foi realizada sobre o sistema inteiro, incluindo a produção de oxigênio com todas as correntes de saída e que foi efetuada uma análise exergetica do sistema.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A combustão enriquecida em oxigênio incluindo separação do oxigênio por uma membrana polimérica já foi estudada anteriormente. Entretanto, trataram de estudos experimentais e para aplicações específicas. Esses não consideram a valorização das correntes de saída tais como o ar empobrecido ou os gases de exaustão.

Kimura, et al., 1986 estudaram a combustão do gás natural com ar enriquecido por meio de membranas. Eles mostraram que esta separação era um processo potencialmente atrativo mas requeria um estudo de custos e um balanço entre os custos de investimento e de operação para ser viável. Uma membrana de silicone foi estudada e os resultados mostraram uma redução do consumo de gás natural por causa do enriquecimento (Kimura, et al., 1986).

Rigby et al., 1994 estudaram a combustão enriquecida para máquinas diesel. Os resultados mostraram uma redução importante de emissões de partículas (até 80%) e uma eficiência térmica maior sob certas condições. Este experimento foi o primeiro a identificar um papel possível para as membranas poliméricas na área de máquinas diesel (Rigby, et al., 1994).

Coombe *et al.*, 2007 estudaram experimentalmente a separação por membrana polimérica para combustão em queimadores de combustível líquido. Eles mostraram que a potência requerida para a operação da membrana era baixa e poderia ser justificada pelos benefícios trazidos pela combustão enriquecida (Coombe, *et al.*, 2007).

Qui *et al.*, 2009 estudaram o efeito do enriquecimento sobre queimadores radiantes, usando uma membrana polimérica para separação do ar. Mostraram que enriquecer com 28% O₂ podia permitir economias de combustível de 22 até 28% (Qiu, *et al.*, 2009).

Embora o “*Pressure Swing Adsorption*” (PSA) já fosse apresentado como uma solução potencial de separação do ar para OEC (Baukal, 1998), esta aplicação não foi muito estudada até agora. Porém, PSA já foi muito estudado e aplicado para várias misturas de gases diferentes, inclusive para O₂/N₂ (Cruz, *et al.*, 2003).

Dois modelos são mais usados para simular o PSA. O primeiro é o modelo de equilíbrio (Knaebel, *et al.*, 1985), (Banerjee, *et al.*, 1989) para o qual soluções analíticas foram propostas (Chiang, 1996). O segundo é o modelo de “força motriz linear” (LDF) que leva em conta uma descrição mais precisa do efeito de adsorção (Cruz, *et al.*, 2003) (Mendes, *et al.*, 2001).

Alguns autores propuseram modelos intermediários. Jeun *et al.* propuseram um modelo heurístico de PSA para fornecer regras simples de *design* de PSA e o dimensionamento dos parâmetros mais importantes: seleção do adsorvente, tamanhos das partículas e do leito, volume da purga (Jain, *et al.*, 2003). Serberzov *et al.* propuseram um modelo semi-analítico, que permite de determinar analiticamente alguns dos parâmetros, dando só uma faixa de possibilidades para os outros (Serberzov, *et al.*, 2003).

4. FUNDAMENTOS

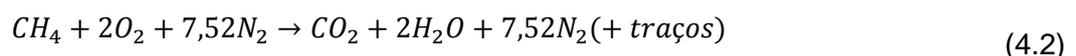
4.1. Combustão enriquecida em oxigênio

A combustão enriquecida em oxigênio (OEC) usa um oxidante com uma concentração de oxigênio maior do que os 21% contidos no ar atmosférico. Isso porque o oxigênio é o elemento interessante para a combustão. Em princípio, a OEC pode ser aplicada a qualquer processo térmico que queima combustível. Segundo um relatório do *Gas Research Institute*, as aplicações mais interessantes da OEC seriam: processos onde a temperatura dos gases de combustão é elevada, processos de eficiência térmica baixa, processos onde a redução do volume dos gases de exaustão é importante e processos que têm alto níveis de emissões (principalmente NO_x) (Baukal, 1998).

A fração de O₂ no oxidante é definida como segue e pode variar entre 21% e 100%.

$$\Omega = \frac{\text{vazão molar do O}_2 \text{ no oxidante}}{\text{vazão molar total do oxidante}} \quad (4.1)$$

A reação estequiométrica do metano com o ar é representada pela equação seguinte:



O coeficiente de equivalência para a combustão enriquecida com oxigênio é definido por:

$$\phi = \frac{\left(\frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{CH_4}}\right)_{stoich}}{\left(\frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{CH_4}}\right)_{actual}} = \frac{2}{\left(\frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{CH_4}}\right)_{actual}} \quad (4.3)$$

Então, a combustão será rica em oxidante se $\phi < 1$ e rica em combustível se $\phi > 1$. De maneira geral, as espécies em maior quantidade nos gases de exaustão são o CO, CO₂, H₂O e N₂.

Baukal, 1998 dá uma série de vantagens e desvantagens da combustão enriquecida em oxigênio: a temperatura de chama aumenta muito com o enriquecimento (até 3000K), pois tem menos nitrogênio, e assim pode aumentar a produtividade e reduzir o volume do equipamento, a eficiência térmica é maior o que traz economias de combustível, as características da chama são melhoradas, o volume dos gases de exaustão é reduzido.

As desvantagens encontradas incluem: o risco para os materiais com as temperaturas muito altas e o risco de retorno da chama por causa do aumento da velocidade da chama (Baukal, 1998).

4.2. Produção do oxigênio

4.2.1. Separação por criogenia

Atualmente, a separação do ar por criogenia é considerada a tecnologia mais eficiente para produzir grande quantidade de oxigênio com os custos mais baixos (Smith, *et al.*, 2001). Segundo Baukal, 2008 a criogenia pode produzir até 3000t/dia com uma pureza de 90 até 99,9% (Baukal, 1998).

A tecnologia é composta por cinco operações. Primeiro, o ar é tratado para remover poluentes: água, dióxido de carbono e hidrocarbonetos. Depois, ele é resfriado até temperaturas criogênicas e destilado em oxigênio e nitrogênio. Os produtos são então aquecidos com a corrente de entrada e comprimidos para formar o produto final (Smith, *et al.*, 2001).

4.2.2. Separação por membrana

Uma membrana é uma barreira semipermeável para alguns componentes e que dá preferência de passagem a alguma molécula específica. Existem muitos tipos de materiais de membrana e a escolha depende das condições de operação e do objetivo do sistema (Dortmundt, *et al.*, 1999).

Para a separação do oxigênio do ar, a preferência é dada para as membranas poliméricas e nos últimos anos também para as membranas cerâmicas. Esse estudo está focado nas membranas poliméricas, pois elas já foram mais exploradas e têm sido amplamente utilizadas em processos industriais (Dortmundt, *et al.*, 1999).

A difusão de um gás através da membrana é dirigida pela diferença de pressão parcial deste gás entre os dois lados da membrana. As membranas não produzem oxigênio puro mas um oxidante com uma concentração de O₂ elevada, de 25%-50%, com capacidade de produção que poderia atingir 20t/dia (Smith, *et al.*, 2001). Elas operam a temperatura ambiente (Hashim, *et al.*, 2010).

Os parâmetros de importância para a seleção da membrana são a seletividade e a permeabilidade para um componente dado. A permeabilidade está relacionada com a quantidade do componente que pode passar através da membrana por unidade de área. A seletividade representa o quanto um componente vai passar em comparação com os outros e é definida por:

$$\alpha = \frac{P_{O_2}}{P_{N_2}} \quad (4.4)$$

Porém, as membranas existentes mostram que a seletividade diminui quando a permeabilidade aumenta. Então, um balanço deve ser encontrado entre os dois parâmetros no momento de escolher a membrana. (Robeson, 2008) mostrou a existência de um limite superior para a seletividade em função da permeabilidade (ver Figura 4.1).

O princípio de funcionamento da membrana é simples: uma diferença de pressão é criada entre os dois lados (seja por um compressor do lado da entrada ou por uma bomba de vácuo na saída). Duas correntes são recuperadas na saída: o permeado enriquecido e o resíduo empobrecido (ver Figura 4.2).

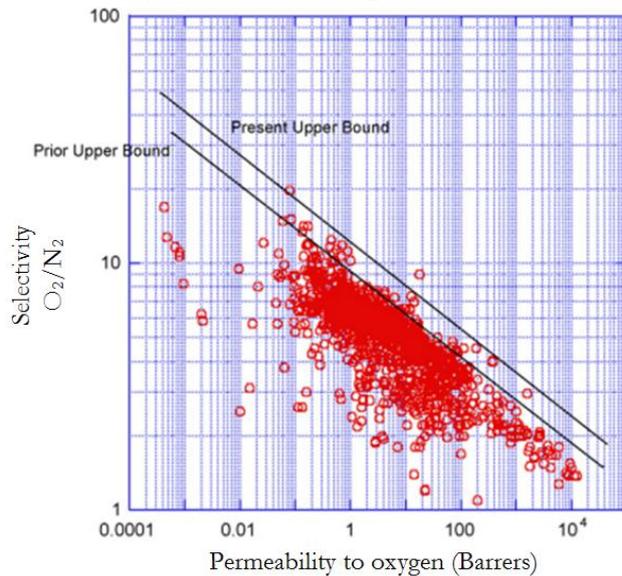


Figura 4.1 Correlação do limite alto para separação O_2/N_2 (Robeson, 2008)

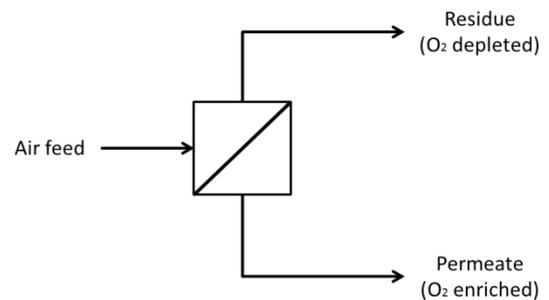


Figura 4.2 Correntes em um processo de separação por membrana

A separação por membrana polimérica tem algumas vantagens sobre a criogenia. O processo é simples, contínuo e opera em condições próximas das do ambiente. Além disso ela requer só trabalho de compressão.

As desvantagens atuais são: o alto custo inicial, o fato de produzir ar enriquecido só e não oxigênio puro e possibilitar menores vazões.

4.2.3. Separação por PSA

O PSA é um processo baseado na adsorção preferencial de um ou mais componentes de um gás em um leito. Materiais naturais ou sintéticos adsorvem preferencialmente o nitrogênio. Um exemplo são os zeólitas, material típico usado para a separação de oxigênio do ar (Smith, *et al.*, 2001).

O sistema mais básico de PSA usa dois leitos funcionando em um ciclo clássico, conhecido como ciclo de Skarstrom. Este ciclo é composto por quatro etapas: pressurização com ar de entrada, produção em alta pressão, depressurização e purga. Primeiro ar pressurizado entra em um dos leitos até pressurizar este leito. Na etapa de produção, o ar continua entrando e o nitrogênio é adsorvido no leito até saturação, com o produto enriquecido saindo pela parte de cima do leito. Depois o ar vai para o outro leito enquanto o primeiro leito entra na fase de depressurização na qual o nitrogênio é dessorvido. Finalmente, parte do produto da segunda coluna volta para a primeira para fazer a purga e remover ainda mais nitrogênio e o ciclo pode recomeçar. A Figura 4.3 ilustra o princípio de funcionamento do ciclo. A Tabela 4.1 mostra as etapas de produção correspondentes ao ciclo apresentado na Figura 4.3.

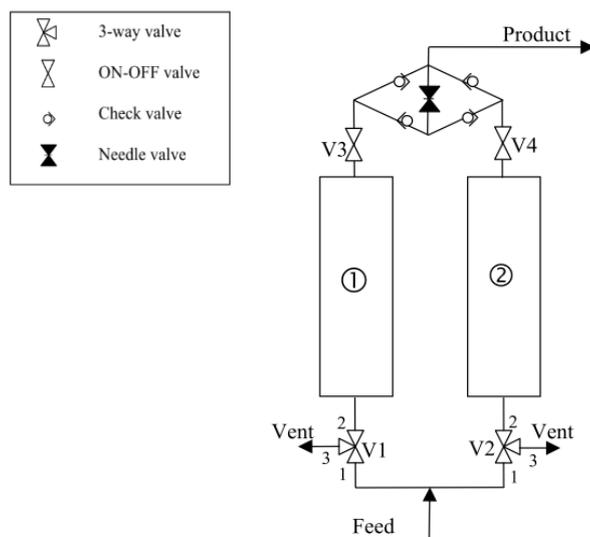


Figura 4.3 Esquema de um sistema PSA de duas colunas (Cruz, *et al.*, 2003)

Tabela 4.1 Operação do PSA (PR = Pressurização, DPR = despressurização, PAP= produção em alta pressão, PG = purga) (Cruz, *et al.*, 2003)

Etapa	Coluna 1		Coluna 2	
	Coluna 1: PR Coluna 2: DPR	Coluna 1: PAP Coluna 2: PG	Coluna 1: DPR Coluna 2: PR	Coluna 1: PG Coluna 2: PAP
V1	1-2	1-2	2-3	2-3
V2	2-3	2-3	1-2	1-2
V3	OFF	ON	OFF	ON
V4	OFF	ON	OFF	ON

Outros ciclos fazem a pressurização com o produto (Knaebel, *et al.*, 1985). A maioria dos processos industriais integra outra etapa no ciclo de Skarstrom, a de igualização da pressão. Esta etapa acontece depois da adsorção em um dos leitos (purga no outro). As duas colunas são unidas pelas pontas de descarga e a pressão se igualiza entre os dois. Durante esta etapa, a entrada de ar é fechada (Banerjee, *et al.*, 1989).

5. METODOLOGIA

5.1. Ciclos termodinâmicos

Dois ciclos termodinâmicos foram estudados: um com separação por membrana e o outro com separação por PSA. Figura 5.1 e Figura 5.2 mostram esses ciclos.

O ar de entrada está nas condições atmosféricas normais de temperatura e pressão (CNTP: $T_0 = 298,15 K$, $p_0 = 101,325 kPa$). Ele passa por um compressor que o comprime até a pressão de funcionamento da membrana ou do PSA. Depois, ele é resfriado até a temperatura ambiente e passa pela membrana ou pelo PSA. A corrente de saída de alta pressão é expandida em uma turbina (resíduo no caso da membrana, ar enriquecido no caso do PSA). Depois, a corrente enriquecida é misturada com o combustível e na câmara de combustão.

5.2. Modelagem dos componentes

Os ciclos apresentados acima foram simulados no programa EES, que é um programa de resolução de equações integrando o cálculo das propriedades termodinâmicas de vários elementos. Todos os fluidos nas simulações foram considerados como gases ideais. O ar é considerado como composto de oxigênio (21%) e de nitrogênio (79%).

Esta seção apresenta a modelagem da membrana e do PSA (para a modelagem dos outros componentes, ver o Apêndice I).

5.2.1. Membrana

As condições de pressão e de temperatura na membrana são apresentadas na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 Condições na entrada e saída da membrana

Pressão	Entrada	$p_2 = p_0 * r_c$
	Permeado	$p_3 = p_0$
	Resíduo	$p_4 = p_2$
Temperatura		$T_3 = T_4 = T_2$

A vazão molar de um componente qualquer através da membrana é dada por:

$$\dot{n}_i = A \left(\frac{P_i}{L} \right) \Delta p_{p,i} \quad (5.1)$$

Foi considerado que a diferença de pressão parcial era entre a pressão parcial da entrada e do resíduo (Tessendorf, et al., 1999). Assim, a vazão molar é:

$$\dot{n}_{i,3} = A \left(\frac{P_i}{L} \right) (x_{i,4} p_4 - x_{i,3} p_3) \quad i = \{O_2, N_2\} \quad (5.2)$$

A equação de conservação da massa é escrita para cada espécie, assim como as equações de composição de cada corrente:

$$x_{i,2} \dot{n}_2 - x_{i,3} \dot{n}_3 - x_{i,4} \dot{n}_4 = 0 \quad i = \{O_2, N_2\} \quad (5.3)$$

$$x_{O_2,3} + x_{N_2,3} = 1 \quad (5.4)$$

$$x_{O_2,4} + x_{N_2,4} = 1 \quad (5.5)$$

A seletividade e permeabilidade da membrana são calculadas por uma expressão dada para uma membrana ótima (Robeson, 2008).

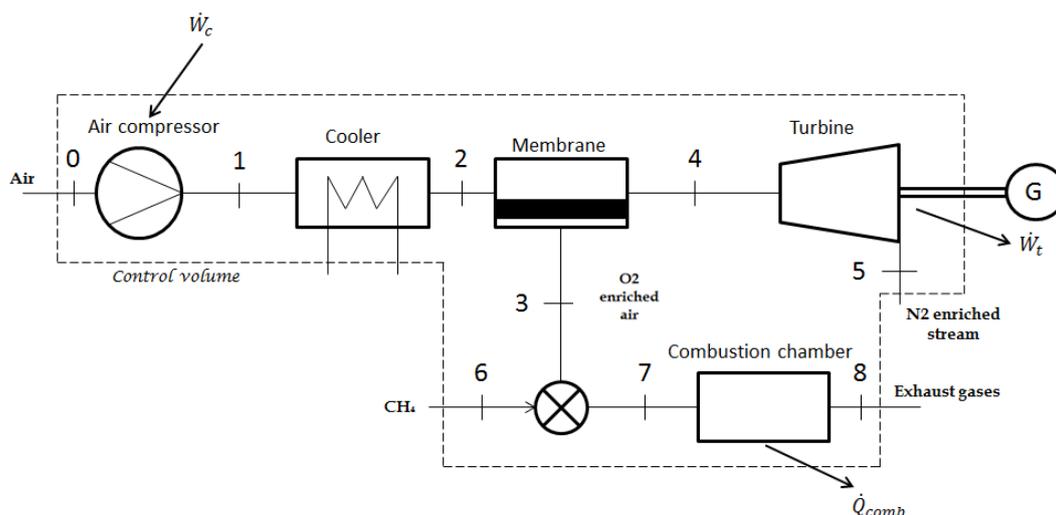


Figura 5.1 Sistema termodinâmico 1, incluindo produção de oxigênio por membrana polimérica

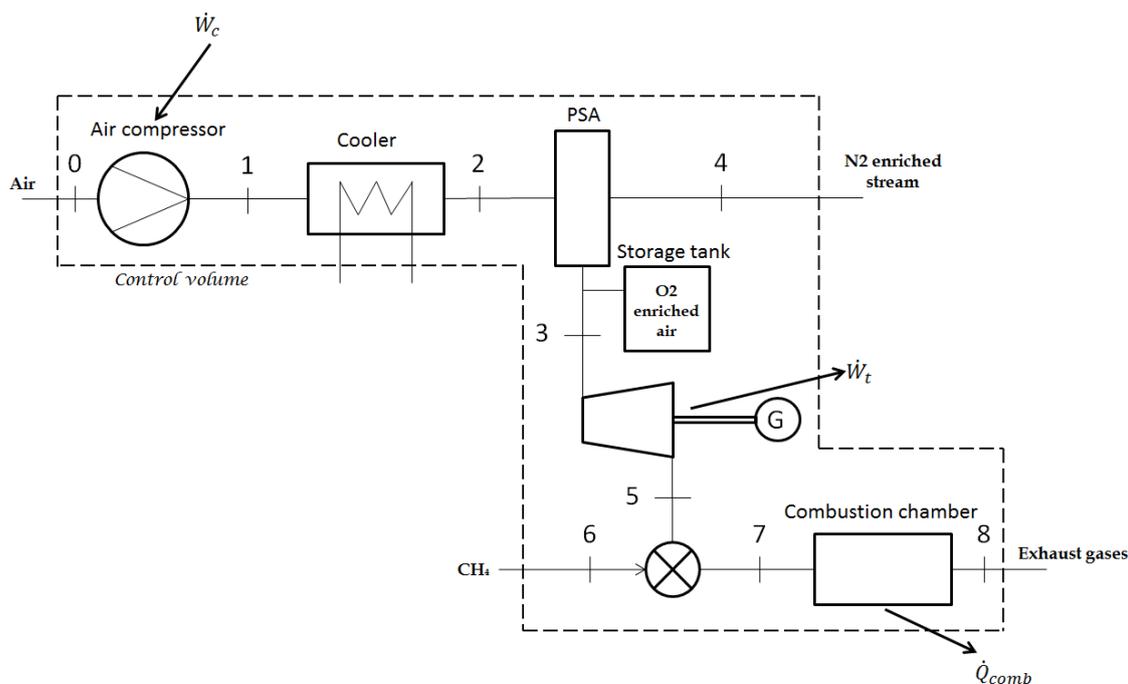


Figura 5.2 Sistema termodinâmico 2, incluindo produção de oxigênio por PSA

5.2.2. PSA

O PSA foi modelado conforme os resultados do estudo de Banerjee et al., 1989 o qual usa uma solução analítica do modelo de equilíbrio de um sistema PSA de duas colunas, com pressurização e purga pelo produto. O sistema usa leitos de zeólita 5A que é o material o mais usado para a separação de oxigênio (Sircar, et al., 1998). Os resultados integrando a etapa de equalização da pressão foram usados, já que ela faz parte da maioria dos processos industriais (Cruz, et al., 2003). O PSA é operado nas condições ambientes de temperatura (T_0). As condições de pressão e temperatura são dadas na Tabela 5.2.

A Figura 5.3 mostra os resultados obtidos para os casos de equalização da pressão e de não equalização. Uma regressão foi efetuada nessa curva para usá-la como base da modelagem.

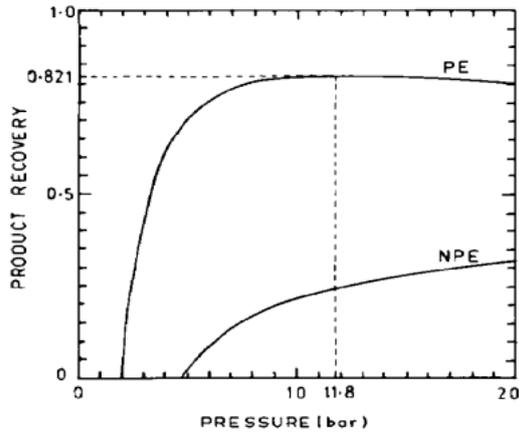


Tabela 5.2 Condições de pressão e temperatura em entrada e saídas do PSA

Pressão	Entrada	$p_2 = p_0 * r_c$
	Permeado	$p_3 = p_2$
	Resíduo	$p_4 = p_0$
Temperatura		$T_3 = T_4 = T_2$

Figura 5.3 Recuperação do oxigênio em função da razão de pressão (PE=com igualização da pressão, NPE=sem igualização da pressão)

Da Figura 5.3 é retirada um parâmetro, a recuperação, que é depois definido na simulação como sendo:

$$Rec = \frac{x_{O_2,3} \dot{n}_3}{x_{O_2,2} \dot{n}_2} \quad (5.6)$$

As outras equações são o balanço de massa, e a composição das saídas, dadas abaixo:

$$x_{i,2} \dot{n}_2 - x_{i,3} \dot{n}_3 - x_{i,4} \dot{n}_4 = 0 \quad i = \{O_2, N_2\} \quad (5.7)$$

$$x_{O_2,3} + x_{N_2,3} = 1 \quad (5.8)$$

$$x_{O_2,4} + x_{N_2,4} = 1 \quad (5.9)$$

O modelo de equilíbrio supõe que o produto é oxigênio puro, então:

$$x_{O_2,3} = 1 \quad (5.10)$$

5.3. Análise exergética

A exergia em cada ponto (incluindo a exergia física e química) foi calculada por: (Bejan, *et al.*, 1996)

$$\dot{E}x_j = \dot{n}_j (\overline{ex}_j^{PH} + \overline{ex}_j^{CH}) \quad (5.11)$$

$$\dot{E}x_j = \dot{n}_j \left[(\overline{h}_j - \overline{h}_0) - T_0 (\overline{s}_j - \overline{s}_0) + \sum x_{i,j} \overline{ex}_i^0 + \overline{R} T_0 \sum x_{i,j} \ln(x_{i,j}) \right] \quad (5.12)$$

Para cada componente, a exergia destruída foi calculada por um balanço de exergia:

$$\dot{E}x_{cv}^d = \sum \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \dot{Q}_{cv} - \dot{W}_{cv} + \sum \dot{n}_{in} \overline{ex}_{in} - \sum \dot{n}_{out} \overline{ex}_{out} \quad (5.13)$$

O termo $\sum \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \dot{Q}_{cv}$ representando a exergia transferida por calor que terá importância no que segue.

5.4. Análise dos resultados

As eficiências de cada componente foram calculadas conforme o Apêndice II. A eficiência energética e a eficiência exergética totais, respetivamente, foram definidas por:

$$\eta_{tot} = \frac{\dot{Q}_{comb} + \dot{W}_t}{\dot{n}_6 * LHV + \dot{W}_c} \quad (5.14)$$

$$\varepsilon_{tot} = \frac{\dot{E}x_{comb}^q + \dot{W}_t}{\dot{E}x_0 + \dot{E}x_6 + \dot{W}_c} \quad (5.15)$$

As emissões de CO₂, CO e NO foram calculadas por unidade de energia produzida (eletricidade e calor) pela equação (5.16). A emissão total de CO₂ foi calculada incluindo a emissão de CO₂ para produzir a eletricidade necessária para fazer funcionar o compressor, $e_{CO_2}^{el} = 82.1 \text{ gCO}_2/\text{kWh}$ no Brasil (ABB, 2012), pela equação (5.17):

$$e_i = \frac{\dot{m}_{i,8}}{\dot{W}_t + \dot{Q}_{comb}} \quad (5.16)$$

$$e_{CO_2}^{tot} = \frac{\dot{m}_{CO_2,8} + \dot{W}_c * e_{CO_2}^{el}}{\dot{W}_t + \dot{Q}_{comb}} \quad (5.17)$$

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Caso básico

Como base para a comparação, um caso de controle é definido. A vazão molar do gás natural é $\dot{n}_{CH_4} = 0.0005 \text{ kmol/s}$, e a combustão ocorre em condições estequiométricas com ar atmosférico. A temperatura na saída da câmara de combustão é fixa e igual a 1900K (porque para temperaturas maiores, o efeito da combustão enriquecida é maior, ver Figura III. 2). Neste caso, o calor trocado na câmara de combustão foi de $\dot{Q}_{comb} = 88.84 \text{ kW}$. As emissões dos três maiores poluentes foram de: $e_{CO_2} = 2.433 \cdot 10^{-4} \text{ kg/kJ}$, $e_{NO} = 6.461 \cdot 10^{-7} \text{ kg/kJ}$, $e_{CO} = 2.766 \cdot 10^{-6} \text{ kg/kJ}$. As eficiências, energética e exergética obtidas, foram respectivamente, de: $\eta_{tot} = 22\%$ e $\varepsilon_{tot} = 18\%$. Os resultados para a combustão enriquecida sem sistema de produção de oxigênio pode ser visto no Apêndice III.

Foi mostrado que, para os dois sistemas, uma variação da vazão molar de combustível leva a uma variação proporcional: dos trabalhos do compressor e da turbina, do calor retirado na combustão e da área requerida para a membrana. Por outro lado as eficiências e as emissões específicas permanecem constantes.

6.2. Estudo de caso 1: produção de oxigênio por membrana

6.2.1. Análise energética

As simulações foram efetuadas para várias seletividades (valores de 3 até 10), que estão de acordo com a faixa de membranas disponíveis (Robeson, 2008). Foi mostrado que para cada seletividade e nível de enriquecimento, existe uma área de membrana que minimiza o trabalho do compressor. Esta área e trabalho de compressor associado foram escolhidos como ponto de funcionamento para um dado nível de enriquecimento. Os resultados são apresentados na Figura 6.1 e Figura 6.2.

A evolução da potência do compressor mostra que para cada seletividade existe um limite de enriquecimento, depois do qual o trabalho requerido pelo compressor aumenta de maneira exponencial. Este limite atinge os 50-55% para membranas de alta seletividade.

A área aumenta com a seletividade porque, conforme o gráfico de Robeson, a permeabilidade diminui com a seletividade (Robeson, 2008). Além disso, a área diminui com o enriquecimento para uma seletividade dada. Isso porque a vazão de permeado diminui por causa de o nitrogênio ser removido (ver Figura III. 1) e do balanço entre a vazão por unidade de área e a razão de compressão que são determinadas para minimizar o trabalho do compressor. A eficiência energética total do sistema é apresentada na Figura 6.3.

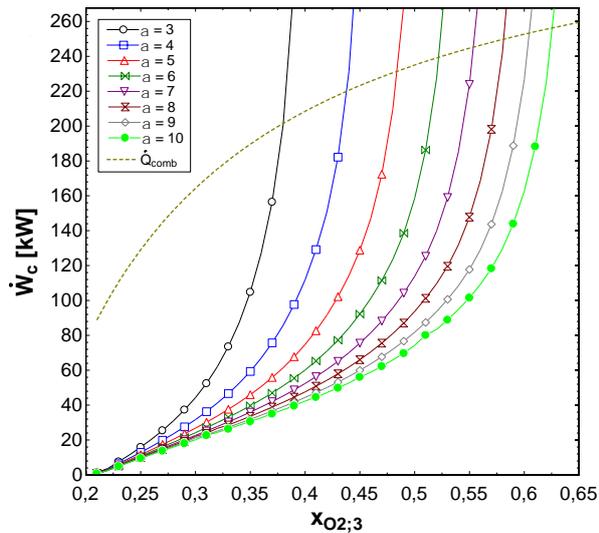


Figura 6.1 Potência do compressor em função do enriquecimento para membranas de várias seletividades e calor da combustão \dot{Q}_{comb}

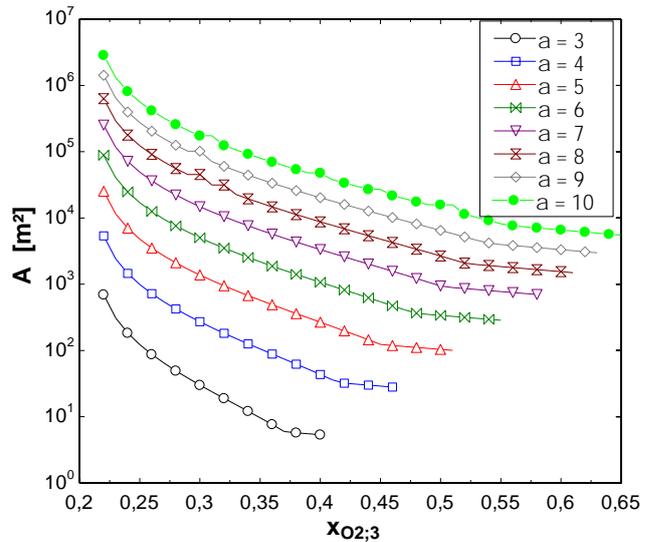


Figura 6.2 Área da membrana em função do enriquecimento para membranas de várias seletividades

A Figura 6.3 mostra não somente que a eficiência máxima aumenta com a seletividade, mas também que comparado com a combustão não enriquecida ela tem um aumento muito rápido com o enriquecimento para qualquer seletividade.

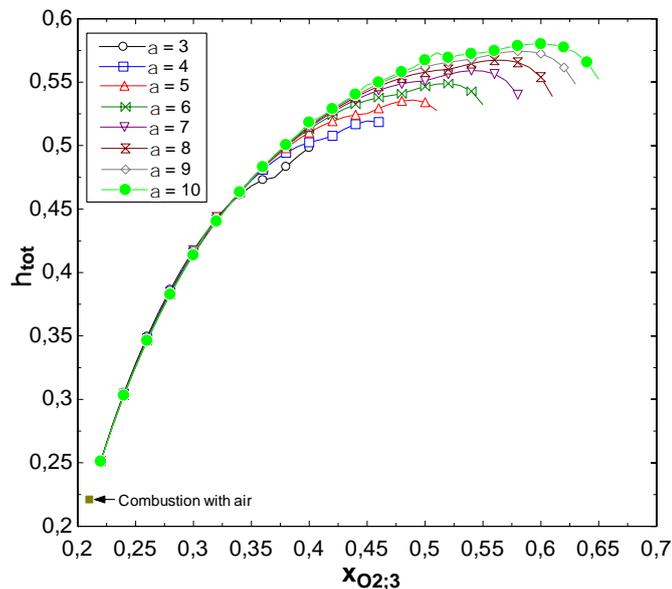


Figura 6.3 Eficiência do sistema em função do enriquecimento para várias seletividades

6.2.2. Emissões

As emissões específicas (por unidade de calor e eletricidade produzidos) foram calculadas pelas equações (5.16) e (5.17). Foram divididas pela emissão no caso da combustão com o ar (ver seção 6.1) para obter a emissão relativa. Os resultados são apresentados na Figura 6.4, Figura 6.5 e Figura 6.6 para o caso de uma membrana de seletividade 8. Essa seletividade corresponde ao valor encontrado para algumas das melhores membranas atuais (Burdyny, *et al.*, 2010).

Pode ser visto que a OEC consegue uma redução considerável das emissões, ainda mais altas no caso da produção por PSA devido ao enriquecimento maior do que a membrana. O resultado mais importante é que mesmo para níveis de enriquecimento mais baixos, por exemplo para 40% O₂, as emissões são muito reduzidas (mais de 60%).

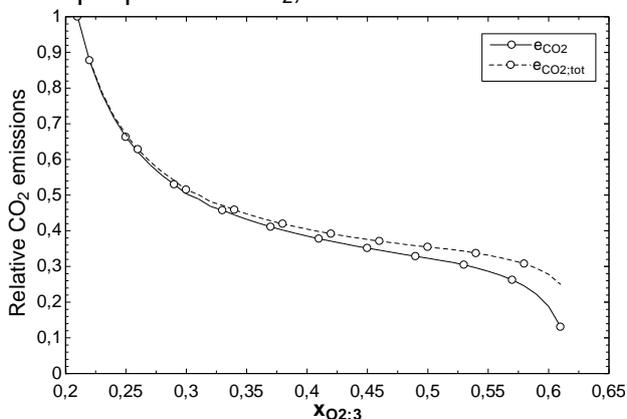


Figura 6.4 Emissões específicas de CO₂ em função do enriquecimento

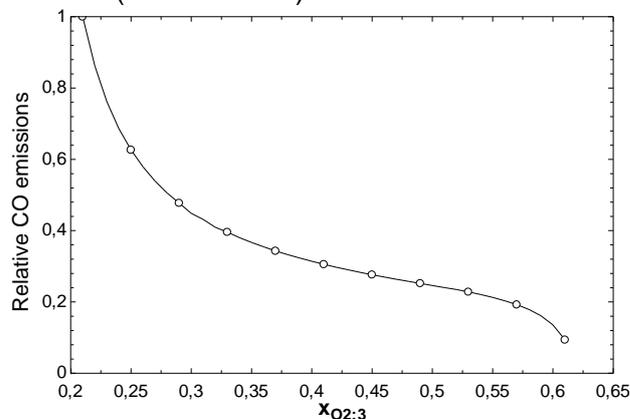


Figura 6.5 Emissões específicas de CO em função do enriquecimento

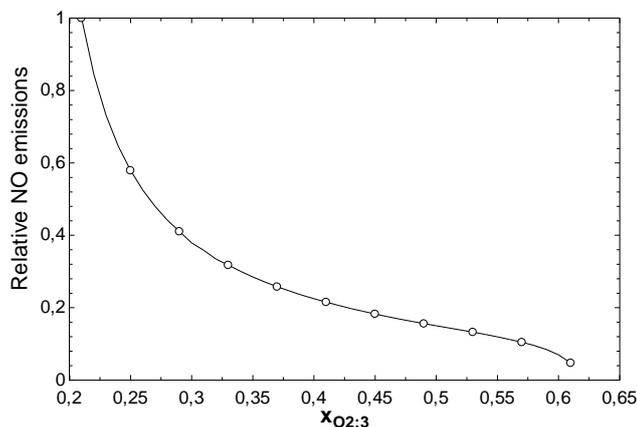


Figura 6.6 Emissões específicas de NO em função do enriquecimento

6.3. Estudo de caso 2: produção de oxigênio por PSA

6.3.1. Análise energética

Os resultados energéticos para o sistema PSA são apresentados na Tabela 6.1. Como a potência retirada na turbina é pequena, uma válvula de expansão poderia ser usada em vez dela sem muita perda de eficiência.

Tabela 6.1 Resultados PSA

$x_{O_2,3}$ [-]	Rec [%]	\dot{W}_c [kW]	\dot{W}_t [kW]	\dot{Q}_{comb} [kW]	η_{tot} [%]
1	59,29	32,94	2,79	285,4	66,31

6.3.2. Emissões

As emissões para o sistema total com produção por PSA seguem o padrão das emissões da combustão enriquecida (apresentadas no Apêndice III), pois o trabalho da turbina é desprezível frente ao calor gerado.

As emissões, por um enriquecimento de 100% são: para o CO₂, 30,4% (total 32,11%), para o CO, 19,33% e não tem emissão de NO (o oxidante sendo puro oxigênio).

6.4. Análise exergetica: comparação dos dois sistemas

Os resultados das eficiências e taxas de exergia para o sistema PSA e membrana são resumidos na Figura 6.7, Figura 6.8 e Figura 6.9. Os resultados representam quatro situações: separação por membrana com o enriquecimento mais baixo (22%), com o enriquecimento de 37% (ver seção 6.5), com o enriquecimento de 56% (ponto de eficiência máxima) e separação por PSA.

Pode ser visto na Figura 6.7 que a exergia destruída na membrana aumenta com o enriquecimento, mas fica menor que a do PSA. Isso se deve ao fato que o PSA requer uma pressão alta em entrada que não é aproveitada (para a purga, despressurização). Na câmara de combustão, a exergia destruída diminui com o enriquecimento porque o combustível é melhor aproveitado.

O enriquecimento permite também um aumento da exergia transferida na câmara de combustão, que é então maior no caso do PSA (Figura 6.8). No caso da membrana, a perda de exergia no resfriador é mais importante à medida que o enriquecimento aumenta (tem o mesmo comportamento que o trabalho do compressor).

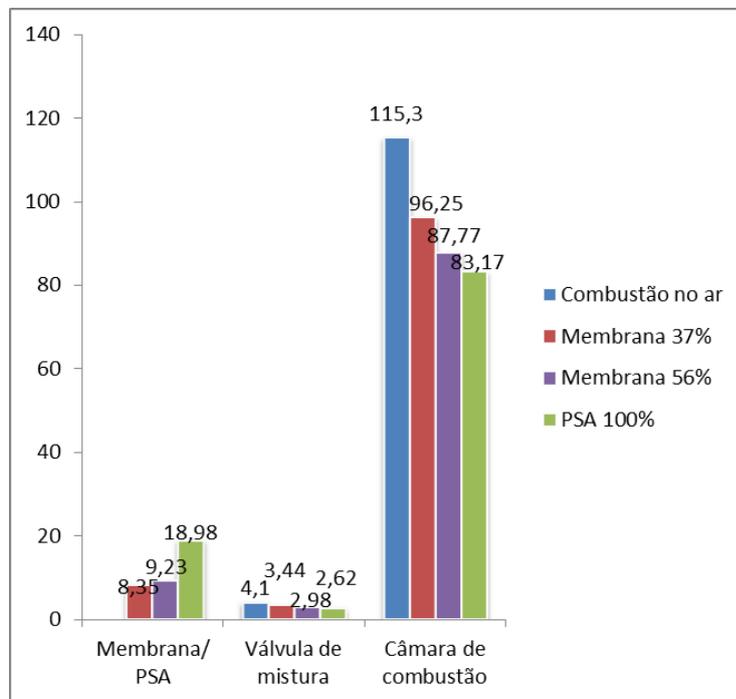


Figura 6.7 Exergia destruída na membrana (ou PSA), válvula de mistura e câmara de combustão para várias situações (membrana de seletividade 8 e enriquecimento de 22, 37 e 56%; PSA)

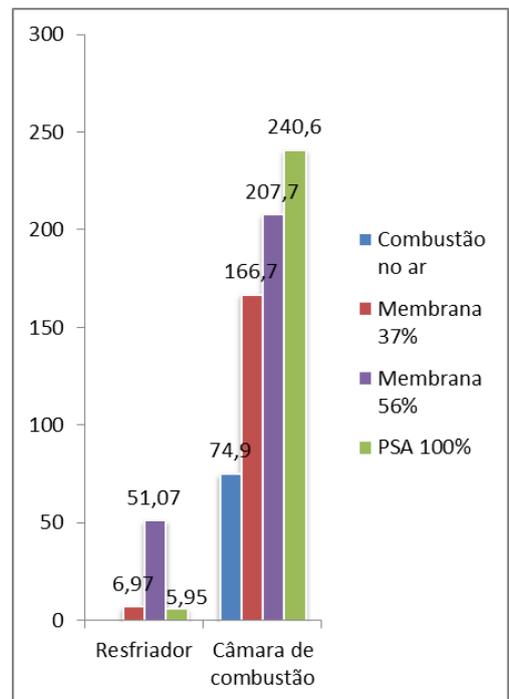


Figura 6.8 Exergia transferida sob forma de calor no resfriador (perda) e na câmara de combustão (ganho) para várias situações

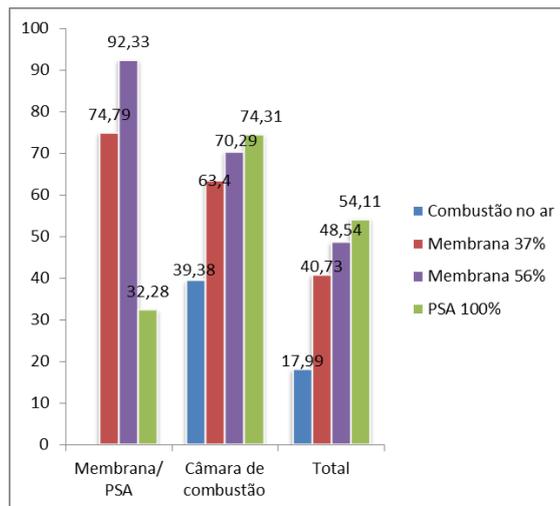


Figura 6.9 Eficiências exerгéticas da membrana (ou PSA) e da câmara de combustão para várias situações

A eficiência exerгética total (Figura 6.9) do sistema com a membrana aumenta com o enriquecimento e seria ainda maior se todas as correntes de saída fossem recuperadas (por exemplo, a corrente a 1900K saindo da câmara de combustão não foi considerada aqui, mas poderia ser aproveitada, assim aumentando a eficiência exerгética).

Pelo enriquecimento, a eficiência exerгética da câmara de combustão é aumentada. Isso é uma consequência direta do aumento do calor disponível na câmara de combustão. A eficiência da membrana também aumenta porque o nível mais alto de separação permite um aumento proporcional da disponibilidade das correntes em saída. Porém, a eficiência exerгética do PSA é muito menor que a da membrana.

6.5. Consumo de energia: comparação com a criogenia

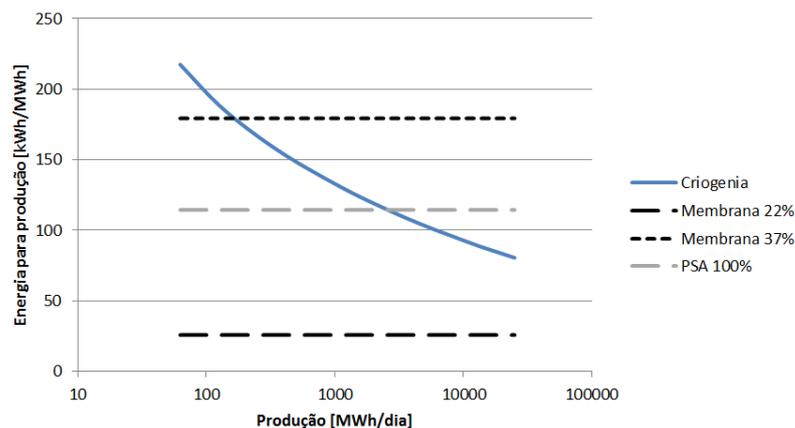


Figura 6.10 Consumo de energia para a produção de 1MWh em função da produção por dia, para várias técnicas de produção do oxigênio (criogenia, membrana de seletividade 8 e PSA), o dado para a criogenia veio de (Kauranen, 2008)

Segundo Kauranen, 2008, a produção de oxigênio hoje por criogenia requer entre 250-450kWh/tonelada de oxigênio puro (Kauranen, 2008). Isso corresponde a um consumo de 100-180kWh por MWh de produção de calor (imaginando uma combustão de 1 tonelada de O₂ puro com metano nas condições desse trabalho). Com uma membrana de seletividade 8, o consumo de energia para um enriquecimento de 37% corresponde ao trabalho máximo requerido pela criogenia (180kWh/MWh), por isso que este ponto foi representado na Figura 6.10.

Os resultados (Figura 6.10) mostram que as técnicas estudadas são mais interessantes que a criogenia só para produções em pequena escala. Para a membrana, o limite de produção depende do enriquecimento, pois o trabalho do compressor aumenta muito com ele (Figura 6.1). Assim, um enriquecimento até 37% pode ser mais interessante que a criogenia desde que a produção por dia seja inferior a 200MWh/dia.

Para o PSA idealizado considerado neste estudo, o processo seria melhor que a criogenia para uma produção de até 3000 MWh/dia.

7. CONCLUSÃO

Este trabalho foi uma prova de conceito dos dois sistemas de separação, membrana polimérica e PSA aplicados à combustão enriquecida. Foi desenvolvido um modelo para dois sistemas de combustão enriquecida, com produção de oxidante por membrana ou PSA. Curvas de funcionamento para uma membrana polimérica em função da seletividade e da permeabilidade foram construídas, mostrando que uma alta seletividade permite um nível maior de separação, portanto uma eficiência maior do sistema de OEC. Porém, requer uma área maior da membrana, já que a permeabilidade é menor.

A separação por PSA foi modelado usando um modelo aproximado de equilíbrio e mostrou também ser uma opção interessante, já que a eficiência energética e exergética do sistema aumentaram. Os dois sistemas mostraram uma redução das emissões de poluentes, o que é também um dos objetivos do enriquecimento.

A análise exergética mostrou uma diminuição da exergia destruída na câmara de combustão com o enriquecimento e um aumento da exergia transferida para a carga. No que diz respeito aos sistemas de separação, a membrana tem uma eficiência exergética maior do que o PSA, este último representando uma fonte maior de perda exergética no sistema.

As duas técnicas foram mostradas serem interessantes em comparação com a criogenia para produções de menor capacidade.

A avaliação dos sistemas foi baseada em um estudo energético e exergético, mas para uma análise mais detalhada, seria preciso um estudo econômico comparativo das soluções. Além disso, o modelo de PSA apresentado neste trabalho se baseou em um modelo de equilíbrio, que é um modelo idealizado, as purezas do oxigênio em saída do PSA sendo mais próximas de 90% geralmente com um sistema de duas colunas. Assim, os resultados apresentados neste trabalho mostram um limite das performances podendo ser obtidas com um PSA de dois leitos funcionando em ciclo de Skarstrom com igualização da pressão, mas as performances reais podem ser um pouco mais baixas. Portanto, em trabalhos futuros, um novo modelo mais perto da realidade, por exemplo usando a modelização por força motriz linear, poderia ser desenvolvido para resultados mais exatos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABB Download Center [Online] // ABB. - February de 2012. - November de 2012. - [http://www05.abb.com/global/scot/scot266.nsf/veritydisplay/57cf69809410f362c12579e60036dc52/\\$file/Brazil%20Energy%20efficiency%20Report.pdf](http://www05.abb.com/global/scot/scot266.nsf/veritydisplay/57cf69809410f362c12579e60036dc52/$file/Brazil%20Energy%20efficiency%20Report.pdf).

Banerjee R., Narayankhedkar K.G. e Sukhatme S.P. Exergy analysis of pressure swing adsorption processes for air separation [Periódico] // Chemical Engineering Science 45. - 1989. - pp. 467-475.

Baukal Charles E. Oxygen-enhanced combustion [Livro]. - Boca Raton : CRC Press LLC, 1998.

Bejan Adrian, Tsatsaronis George e Moran Michael Thermal design and optimization [Livro]. - USA : John Wiley & Sons, Inc., 1996.

Burdyny Thomas e Struchtrup Henning Hybrid membrane/cryogenic separation of oxygen from air for use in the oxy-fuel process [Periódico] // Energy 35. - 2010. - pp. 1884-1897.

Chiang Anthony S.T. An analytical solution to equilibrium PSA cycles [Periódico] // Chemical Engineering Science 51. - 1996. - pp. 207-216.

Coombe H. Scott e Nieh Sen Polymer membrane air separation performance for portable oxygen enriched combustion applications [Periódico] // Energy Conversion and Management 48. - 2007. - pp. 1499-1505.

Cruz P. [et al.] Cyclic adsorption separation processes: analysis strategy and optimization procedure [Periódico] // Chemical Engineering Science 58. - 2003. - pp. 3143-3158.

Dortmundt David e Doshi Kishore Recent developments in CO2 removal membrane technology [Periódico]. - Des Plaines, Illinois : UOP LLC, 1999.

EIA Brazil: Country Analysis Briefs [Online] // EIA. - 28 de February de 2012. - 21 de November de 2012. - <http://www.eia.gov/cabs/brazil/Full.html>.

European Environment Agency Structure of CO2 emissions from thermal power plants in EU-27, 2009 [Online]. - 31 de January de 2012. - 23 de November de 2012. - <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/structure-of-co2-emissions-from-2>.

Hashim S.M., Mohamed A.R. e Bhatia Subhash Current status of ceramic-based membranes for oxygen separation [Periódico] // Advances in Colloid and Interface Science 160. - 2010. - pp. 88-100.

Jain S. [et al.] Heuristic design of pressure swing adsorption: a preliminary study [Periódico] // Separation and Purification Technology 33. - 2003. - pp. 25-43.

Kauranen Pertti Oxygen carriers for energy efficiency [Online] // Spinverse. - 17 de 04 de 2008. - 01 de 12 de 2012. - http://www.spinverse.com/pastevents/nmpfinland2008/files/presentations/thursday_2008-04-17/Kauranen_NMPFinland2008.pdf.

Kimura S.G e Browall W.R Membrane oxygen enrichment: demonstration of membrane oxygen enrichment for natural gas combustion [Periódico] // Journal of Membrane Science 29. - 1986. - pp. 69-77.

Knaebel Kent S. e Hill Frank B. Pressure swing adsorption: development of an equilibrium theory for gas separations [Periódico] // Chemical Engineering Science 40. - 1985. - pp. 2351-2360.

Maidana Cristiano Frandalozo e Schneider Paulo Smith Energetic analysis of oxygen-enhanced combustion with air separation by polymeric membranes. - Rio de Janeiro RJ, Brazil : 14th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, October de 2012.

Maidana Cristiano Frandalozo, Carotenuto Adriano e Schneider Paulo Smith Analysis of oxygen-enhanced combustion of gas power cycle. - Uberlandia MG, Brazil : 13th Congress of Thermal Sciences and Engineering, December de 2010.

Mendes Adélio M.M., Costa Carlos A.V. e Rodrigues Alírio E. Oxygen separation from air by PSA: modelling and experimental results [Periódico] // Separation and Purification Technology 24. - 2001. - pp. 173-188.

MercoPress "Brazil ready to live a natural gas golden era" with self sufficiency in five years [Online] // MercoPress. - 30 de April de 2012. - 21 de November de 2012. - <http://en.mercopress.com/2012/04/30/brazil-ready-to-live-a-natural-gas-golden-era-with-self-sufficiency-in-five-years>.

Qiu K e Hayden A.C.S Increasing the efficiency of radiant burners by using polymer membranes [Periódico] // Applied Energy 86. - 2009. - pp. 349-354.

Rigby Geoff R. e Watson Harry C. Application of membrane gas separation to oxygen enrichment of diesel engines [Periódico] // Journal of Membrane Science 87. - 1994. - pp. 159-169.

Robeson Lloyd M. The upper bound revisited [Periódico] // Journal of Membrane Science 320. - 2008. - pp. 390-400.

Serberzov Atanas e Sotirchos Stratis V. Semianalytical solution for multicomponent PSA: application to PSA process design [Periódico] // Separation and Purification Technology 31. - 2003. - pp. 203-223.

Sircar S, Rao M.B e Golden T.C Fractionation of air by zeolites [Periódico] // Studies in Surface Science and Catalysis 120. - 1998. - pp. 398-423.

Smith A.R. e Klosek J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes [Periódico] // Fuel Processing Technology 70. - 2001. - pp. 115-134.

Tessendorf Stefan, Gani Rafiqul e Michelsen Michael L. Modeling, simulation and optimization of membrane-based gas separation systems [Periódico] // Chemical Engineering Science 54. - 1999. - pp. 943-955.

APÊNDICE I: MODELAGEM DOS COMPONENTES

A) Compressor

O compressor é considerado ideal (a sua eficiência isentrópica é igual a 1). A pressão na saída do compressor é $p_1 = p_0 r_c$ onde r_c é a razão de compressão que depende do funcionamento da membrana ou do PSA. A equação da conservação da massa é escrita $\dot{n}_1 = \dot{n}_0$. Supondo que $\bar{s}_1 = \bar{s}_0$, as entalpias do ar na entrada e na saída foram calculadas e o trabalho do compressor foi calculado por:

$$\dot{W}_c = \dot{n}_1(\bar{h}_1 - \bar{h}_0) \quad (1.1)$$

B) Resfriador

O resfriador serve para resfriar o ar até a temperatura de operação da membrana ou do PSA. Ele foi modelado como um trocador de calor infinito entre o ar aquecido e a atmosfera. Sob esta hipótese, a temperatura do ar após o resfriador é igual à temperatura ambiente: $T_2 = T_0$. A pressão fica constante: $p_2 = p_1$. A vazão molar é conservada: $\dot{n}_2 = \dot{n}_1$ e a composição dos gases também. O calor perdido para a atmosfera no trocador de calor é:

$$\dot{Q}_{cooler} = \dot{n}_2(\bar{h}_2 - \bar{h}_1) \quad (1.2)$$

C) Turbina

A turbina foi considerada ideal também (as eficiências isentrópica, mecânica e elétrica são iguais a 1). Na entrada da turbina, a temperatura é igual à temperatura ambiente (pelas condições de funcionamento da membrana e do PSA): $T_4 = T_0$. A pressão é a pressão do ar comprimido: $p_4 = p_0 * r_c$. A entropia fica constante $\bar{s}_4 = \bar{s}_5$ o que permite de determinar a temperatura de saída T_5 , dado que a pressão de saída é a pressão atmosférica: $p_5 = p_0$. O trabalho retirado da turbina é:

$$\dot{W}_t = \dot{n}_4(\bar{h}_4 - \bar{h}_5) \quad (1.3)$$

(No caso do sistema PSA, o índice 4 tem que ser trocado por 3)

D) Válvula de mistura

A composição do gás natural é considerada como sendo 100% CH₄ para simplificar a análise. As equações para a válvula de mistura são o balanço de massa e o balanço de energia respetivamente:

$$\dot{n}_7 = \dot{n}_6 + \dot{n}_3 \quad (1.4)$$

$$\dot{n}_7 \bar{h}_7 = \dot{n}_6 \bar{h}_6 + \dot{n}_3 \bar{h}_3 \quad (1.5)$$

(No caso do sistema PSA, o índice 3 tem que ser trocado por 5)

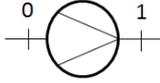
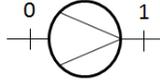
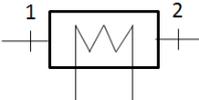
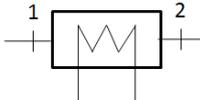
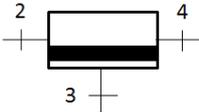
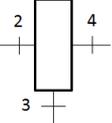
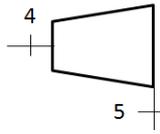
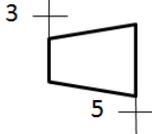
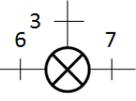
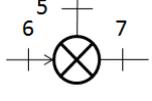
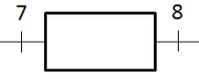
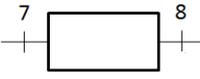
E) Câmara de combustão

O coeficiente de equivalência para a combustão enriquecida em oxigênio é dado pela equação (4.3). Para as simulações, este coeficiente é fixo e igual a 1. O modelo desenvolvido por Maidana et al. foi feito em um código EES, considerando uma câmara de combustão adiabática e o equilíbrio químico à temperatura de chama adiabática entre as espécies formadas durante a combustão do gás natural (metano). Considera-se no modelo a formação de três poluentes principais NO, CO, CO₂ assim como outras espécies em quantidades menores H₂, OH, O e H. Para as simulações, o modelo de Maidana et al. Foi modificado para que a câmara de combustão não seja mais adiabática e que a temperatura em saída da câmara de combustão possa ser fixa. Assim, o calor é transferido para a carga durante a combustão e a temperatura final em saída determina a composição dos gases de combustão.

APÊNDICE II: EFICIÊNCIAS EXERGÉTICAS

As eficiências exergéticas dos componentes foram calculadas conforme a Tabela II. 1.

Tabela II. 1 Cálculo das eficiências exergéticas dos componentes

Componente	Sistema 1: membrana		Sistema 2: PSA	
	Posição no sistema	Eficiência exergética	Posição no sistema	Eficiência exergética
Compressor		$\varepsilon_c = \frac{\dot{E}x_1 - \dot{E}x_0}{\dot{W}_c}$		$\varepsilon_c = \frac{\dot{E}x_1 - \dot{E}x_0}{\dot{W}_c}$
Resfriador		$\varepsilon_{cooler} = \frac{\dot{E}x_{cooler}^q}{\dot{E}x_1 - \dot{E}x_2}$		$\varepsilon_{cooler} = \frac{\dot{E}x_{cooler}^q}{\dot{E}x_1 - \dot{E}x_2}$
Membrana		$\varepsilon_{memb} = \frac{\dot{E}x_3 + \dot{E}x_4}{\dot{E}x_2}$		$\varepsilon_{memb} = \frac{\dot{E}x_3 + \dot{E}x_4}{\dot{E}x_2}$
Turbina		$\varepsilon_t = \frac{\dot{W}_t}{\dot{E}x_4 - \dot{E}x_5}$		$\varepsilon_t = \frac{\dot{W}_t}{\dot{E}x_3 - \dot{E}x_5}$
Válvula de mistura		$\varepsilon_{mix} = \frac{\dot{E}x_7}{\dot{E}x_6 + \dot{E}x_3}$		$\varepsilon_{mix} = \frac{\dot{E}x_7}{\dot{E}x_6 + \dot{E}x_5}$
Câmara de combustão		$\varepsilon_{comb} = \frac{\dot{E}x_{comb}^q}{\dot{E}x_8 - \dot{E}x_7}$		$\varepsilon_{comb} = \frac{\dot{E}x_{comb}^q}{\dot{E}x_8 - \dot{E}x_7}$

APÊNDICE III: COMBUSTÃO ENRIQUECIDA COM OXIGÊNIO

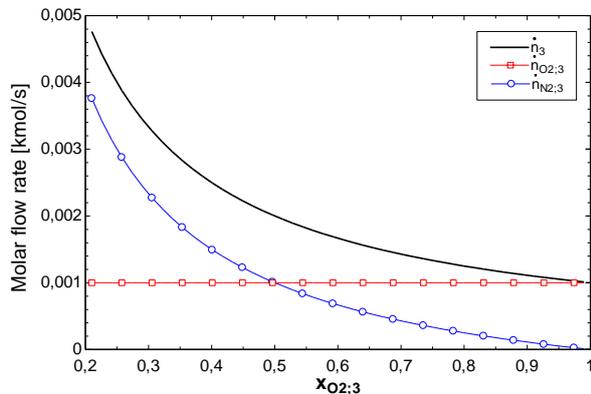


Figura III. 1 Vazão molar total (preto), de O_2 (vermelho) e de N_2 (azul) do oxidante

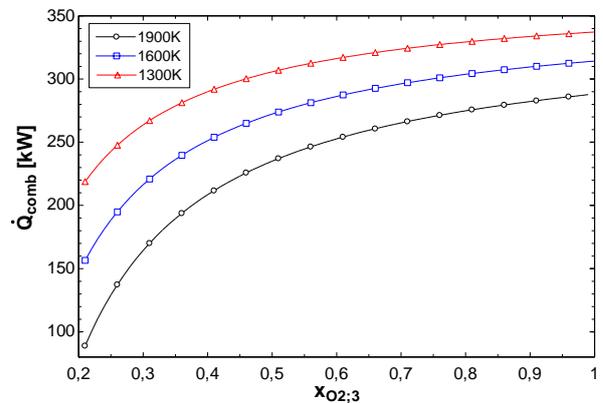


Figura III. 2 Calor retirado na câmara de combustão em função do enriquecimento nas condições estequiométricas e para diversas temperaturas de gases de saída

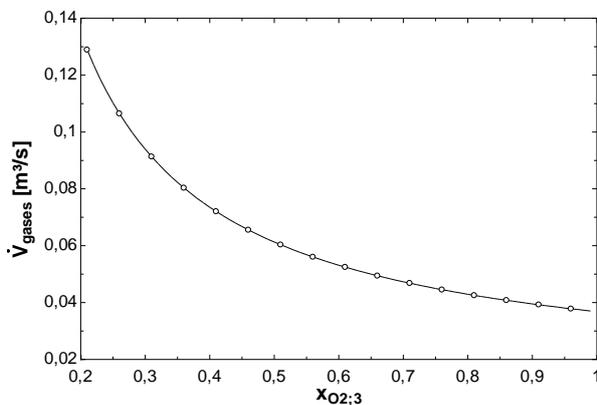


Figura III. 3 Volume dos gases de combustão em função do enriquecimento

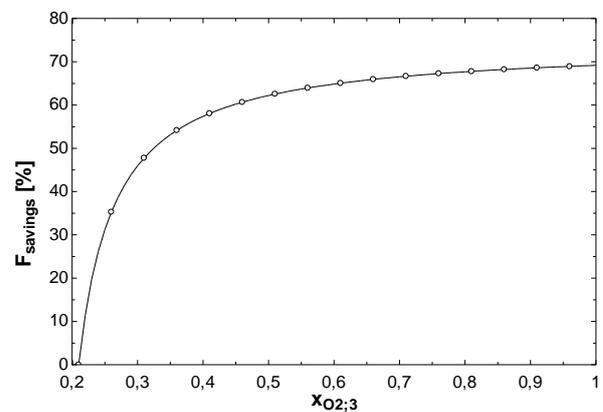


Figura III. 4 Economia de combustível, como definidas por (Baukal, 1998) em função do enriquecimento

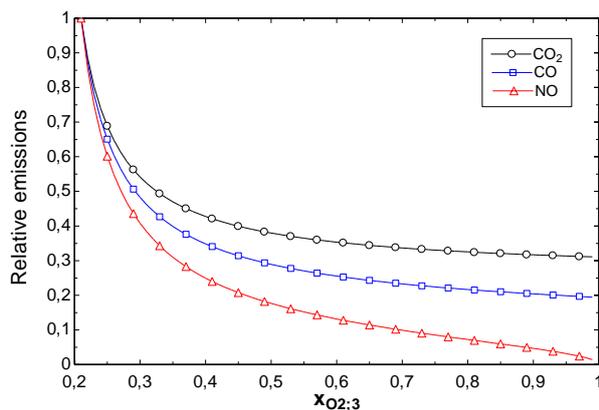


Figura III. 5 Emissões relativas de CO_2 , CO e NO em função do enriquecimento

Na Figura III. 1 é mostrada a variação da vazão do oxidante e dos seus componentes com o enriquecimento. A combustão sendo sempre estequiométrica com vazão de combustível

constante, a vazão de oxigênio permanece constante. A vazão de N_2 diminui para que o oxidante seja enriquecido.

Na Figura III. 2, pode ser visto que o calor retirado na câmara de combustão aumenta com o enriquecimento e que quanto mais alta a temperatura dos gases de saída, maior o aumento do calor devido ao enriquecimento. Na Figura III. 3, pode ser visto que o volume dos gases de exaustão diminui com o enriquecimento (até 3,5 vezes) o que é também um das vantagens da OEC. Além disso, devido ao aumento de calor retirado, o consumo de combustível pode ser reduzido de até 70% (Figura III. 4).

As emissões específicas dos três maiores poluentes são também reduzidas (Figura III. 5) e, como nas figuras precedentes, pode ser visto que o efeito do enriquecimento é mais importante no início do enriquecimento. Isso justifica o uso de baixos níveis de enriquecimento, como o obtido pela membrana por exemplo.