

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Avaliação Técnica de Biorrefinarias para a Produção
de Biocombustíveis Líquidos e Eletricidade através
da Gaseificação de Biomassa**

Itajubá, Dezembro de 2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Mateus Henrique Rocha

**Avaliação Técnica de Biorrefinarias para a Produção de
Biocombustíveis Líquidos e Eletricidade através da
Gaseificação de Biomassa**

Autor: MSc. Mateus Henrique Rocha

Orientador: Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora

Co-Orientador: Prof. Dr. Osvaldo José Venturini

Curso: Doutorado em Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Conversão de Energia

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Itajubá como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica.

Itajubá, 9 de Dezembro de 2015

MG/Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

TESE DE DOUTORADO

**Avaliação Técnica de Biorrefinarias para a Produção
de Biocombustíveis Líquidos e Eletricidade através
da Gaseificação de Biomassa**

Autor: MSc. Mateus Henrique Rocha

Orientador: Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora

Co-Orientador: Prof. Dr. Osvaldo José Venturini

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Flávio Neves Teixeira/UFSJ

Prof. Dr. Lourival Jorge Mendes Neto/UFSJ

Prof. Dr. José Carlos Escobar Palacio/UNIFEI

Prof. Dr. Osvaldo José Venturini/UNIFEI (Co-orientador)

Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora/UNIFEI (Orientador)

Dedicatória

À minha noiva Camila

Aos meus pais Aparecido e Maria Helena

Aos meus irmãos Lucas e Larissa

Agradecimentos

Agradeço a Deus, a minha noiva Camila e minha família pelo amor incondicional, apoio e suporte financeiro em momentos de extrema dificuldade, não conseguiria sem vocês, nunca vou conseguir retribuir.

Agradecimento especial ao meu Orientador Prof. Electo, principalmente pela paciência, amizade sincera, suporte e apoio em todos esses anos, tendo proporcionado a minha participação e colaboração em diversas atividades de pesquisa, e também pelas excelentes conversas de alto nível e os valorosos conselhos sobre a vida.

Ao meu Co-orientador Prof. Osvaldo, também pela extrema paciência, pelo incentivo, colaboração na orientação competente e precisa desta tese, minha gratidão.

Agradecimento especial dedicado a minha sogra Etiene Marques Duarte pelo suporte total, atenção, dedicação e carinho irrestrito.

Ao meu orientador durante o período de doutorado sanduíche Prof. P.V. Aravind pelo suporte e apoio técnico.

Ao professor e amigo José Carlos Escobar pelos ensinamentos e conselhos de vida, amizade e conversas edificantes.

Ao professor Arnaldo Martínez pela presteza, bom humor em dias difíceis e pelos esclarecimentos em dúvidas técnicas complexas.

A Universidade Federal de Itajubá, representada pelos seus professores, alunos, funcionários e ex-funcionários, especialmente ao projetista Messias Salgado, pelo auxílio na realização de algumas figuras desta tese.

Aos colegas holandeses, chineses e indianos da Universidade de Delft, especialmente a Ming Liu e Liyuan Fan Fan que possibilitaram minha estadia, permanência e adaptação na Holanda.

Aos colegas do NEST e aos amigos que foram feitos durante todos esses anos, um agradecimento especial: Cristina Sales, Bruno Cantarutti, Marcio Leme, Fábio Luz, César Rodriguez, Diego Yepes, Albany Milena, Fernanda Mendes, Carlos Eymel, Arquimedes Renó e Reginaldo Leme pela convivência e amizade.

Agradecimento especial aos amigos Francisco Regis Nascimento, José Eduardo Loureiro e Felipe Centeno pela ajuda essencial com informações sobre as simulações realizadas neste trabalho.

Aos eternos amigos que mesmo distante não são esquecidos: Celso, Fabiano, Gustavo e Emerson.

Aos amigos da República Santa Marcio Leme, Pedro Duarte, Rafael Butinholi.

Aos grandes amigos estrangeiros que tive a honra de conviver no Brasil e na Europa Pablo Sanchez e Maurice Koch.

Aos amigos da República Tsunami Gabrielão, Xicão, Davizera, André Bixão, Thiaguinho, Ivan, Talera, e aos novos bixos pela amizade e convivência nos últimos anos em Itajubá.

A CAPES pela ajuda financeira e também a CEMIG pelo projeto de P&D GT 418.

“Nós somos péssimos engenheiros porque temos muita energia à disposição”

Benjamin Franklin

Resumo

ROCHA, M. H. (2015), *Avaliação Técnica de Biorrefinarias para Produção de Biocombustíveis Líquidos e Eletricidade através da Gaseificação de Biomassa*, Itajubá, 285 p. Tese (Doutorado em Conversão de Energia) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Os futuros combustíveis devem ser sustentáveis em termos técnicos, econômicos, ambientais e sociais para poder desempenhar um papel importante, neste cenário as biorrefinarias estão sendo muito pesquisadas ultimamente. Independentemente da opção, é desejável que, além dos aspectos ambientais, o biocombustível também seja capaz de atender de forma conveniente a outras questões de importância, como custos, disponibilidade adequada, adaptabilidade e segurança. Este trabalho tem como objetivo realizar uma avaliação do desempenho técnico-econômico da produção de diferentes combustíveis de segunda geração: DME, metanol e Líquidos Fischer–Tropsch (Gasolina e Diesel) através da rota termoquímica de gaseificação de bagaço e palha de cana-de-açúcar nas atuais usinas sucroalcooleiras. Nesta avaliação serão consideradas as possibilidades para o médio-longo prazo, período em que se espera que esta tecnologia esteja desenvolvida. Neste trabalho serão identificadas e comparadas diversas alternativas tecnológicas que podem conduzir a altas eficiências na conversão global de energia da matéria-prima em biocombustíveis de segunda geração e eletricidade, e redução dos custos no longo prazo. Considera-se um estudo de caso para uma destilaria autônoma padrão, e outros casos correlacionados ao caso base através da implementação de melhorias na produção de etanol de primeira geração, o que conduzirá a maiores excedentes de biomassa disponível para conversão termoquímica.

Palavras-chave

Design de processos químicos, gaseificação de biomassa, gás de síntese, biocombustíveis de segunda geração, limpeza de gás, processos de síntese, DME, metanol, Líquidos Fischer–Tropsch

Abstract

ROCHA, M. H. (2015), *Technical Assessment of Biorefinery Based on Liquids Biofuels and Power from Biomass Gasification*, Itajubá, 285 p. PhD. Thesis (PhD. In Energy Conversion) – Mechanical Engineering Institute, Federal University of Itajubá.

In the future fuels must be sustainable in technical, economic, environmental and social terms to play an important role in this scenario biorefineries are being very research lately. Regardless of the option, it is desirable that, in addition to environmental aspects, the biofuel is also able to cater conveniently to other issues of importance, such as costs, availability, adaptability and security. Therefore this work aims to conduct a technical-economic and environmental assessment of the production of second generation biofuels (hydrogen, synthetic natural gas, methanol, DME, diesel and gasoline) through thermochemical gasification of bagasse and sugarcane trash in the current sugarcane mills. In this review the possibilities for the medium-long term, during which time it is expected that this developed technology will be considered. This work will be identified and compared various technological alternatives that can lead to high efficiencies in the overall energy conversion of raw materials into second-generation biofuels and electricity, and reduce costs in the long run. A case study for a autonomous distillery and other Scenarios/Cases related to the base case by implementing improvements in the production of first generation ethanol, leading to greater surplus available biomass for thermochemical conversion is considered.

Keywords:

Chemical process design, biomass gasification, syngas, second generation biofuels, syngas cleaning, synthesis process, DME, methanol, Fischer–Tropsch liquids.

Sumário

CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 BIOMASSA	1
1.2 POLIGERAÇÃO COM O USO DE BIOMASSA	4
1.3 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA	7
1.4 OBJETIVOS	9
1.4.1 Objetivo geral	9
1.4.2 Objetivos específicos	9
1.5 ESTRUTURA DA TESE	9
CAPÍTULO 2	12
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA	12
2.1.1 Secagem	12
2.1.2 Torrefação da biomassa.....	15
2.1.3 Trituração.....	19
2.1.4 Unidade de Separação de Ar (ASU)	22
2.2 GASEIFICAÇÃO	24
2.2.1 Visão geral da gaseificação	24
2.2.2 Reações químicas da gaseificação	25
2.2.3 Tipos de reatores de gaseificação	30
2.2.4 Parâmetros que influenciam no processo	37
2.2.5 Composição e uso do gás produzido na gaseificação	41
2.3 SISTEMA DE LIMPEZA DOS GASES	42
2.3.1 Remoção do material particulado	43
2.3.2 Remoção dos alcatrões.....	46
2.3.3 Remoção de álcalis, halogênios e compostos de nitrogênio	49
2.3.4 Remoção de compostos de enxofre e CO ₂	51

2.4 CONDICIONAMENTO DO GÁS DE SÍNTESE.....	54
2.4.1 Reforma a vapor.....	56
2.4.2 Oxidação parcial.....	58
2.5 SÍNTESE DE COMBUSTÍVEIS.....	61
2.5.1 Metanol e DME.....	61
2.5.2 Líquidos Fischer-Tropsch.....	65
CAPÍTULO 3.....	70
CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA.....	70
3.1 DESCRIÇÃO DA PLANTA E DEFINIÇÃO DOS CENÁRIOS.....	70
3.1.1 Determinação da disponibilidade de biomassa.....	74
3.1.2 Descrição geral dos processos.....	77
3.2 CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA.....	80
3.2.1 Blocos de operações unitárias e classes de fluxos.....	81
3.2.2 Modelos de propriedades físicas.....	85
CAPÍTULO 4.....	87
METODOLOGIA DE ANÁLISE.....	87
4.1 ÁREA 100: PRÉ-TRATAMENTO.....	87
4.1.1 Secagem.....	87
4.1.2 Torrefação.....	93
4.1.3 TRITURAÇÃO.....	98
4.2 ÁREA 200: UNIDADE DE SEPARAÇÃO DE AR.....	99
4.3 ÁREA 300: GASEIFICAÇÃO.....	100
4.3.1 Leito Fluidizado Circulante (LFC).....	102
4.3.2 Leito Arrastado (LA).....	106
4.4 ÁREA 400: LIMPEZA DO SYNGAS.....	109
4.4.1 Limpeza a frio do syngas e remoção dos gases ácidos através de MDEA para a gaseificação em LFC.....	109
4.4.2 Limpeza a frio do syngas e remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol para gaseificação em LFC.....	115
4.4.3 Limpeza a frio do syngas e remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol para gaseificação em LA.....	121

4.4.4 Limpeza do syngas para gaseificação em LA.....	121
4.5 ÁREA 500: CONDICIONAMENTO DO SYNGAS.....	128
4.5.1 Reforma a vapor do syngas.....	129
4.5.2 Oxidação parcial do syngas.....	131
4.5.3 Seção de <i>Shift</i> (reação de deslocamento gás-água).....	133
4.6 ÁREA 600: SÍNTESE DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS	137
4.6.1 Síntese de metanol	138
4.6.2 Síntese de DME.....	143
4.6.3 Líquidos Fischer–Tropsch (FT)	146
4.7 ÁREA 700: GERAÇÃO DE ENERGIA.....	150
CAPÍTULO 5.....	153
RESULTADOS	153
5.1 ÁREA 100: PRÉ-TRATAMENTO	153
5.1.1 Secagem.....	153
5.1.2 Torrefação	159
5.1.3 Trituração da biomassa torrefeita	164
5.2 ÁREA 300: GASEIFICAÇÃO	165
5.2.1 Leito Fluidizado Circulante (LFC).....	165
5.2.2 Leito Arrastado (LA)	180
5.2.3 Definição dos cenários de gaseificação analisados.....	193
5.3 ÁREA 400: LIMPEZA DO SYNGAS.....	197
5.3.1 Processo de aminas (MDEA) para LFC.....	197
5.3.2 Processo de metanol refrigerado (Rectisol) para LFC	199
5.3.3 Processo de metanol refrigerado (Rectisol) para LA	202
5.3.4 Processo de limpeza a quente do syngas para LA.....	204
5.4 ÁREA 500: CONDICIONAMENTO DO SYNGAS.....	207
5.4.1 Reforma a vapor.....	207
5.4.2 Oxidação parcial	212
5.4.3 Seção de <i>Shift</i> (reação de deslocamento gás-água).....	217
5.5 Área 600: Síntese de combustíveis.....	223
5.5.1 Dimetil éter (DME)	223
5.5.2 Metanol	228

5.53 Líquidos FT-Gasolina.....	234
5.5.3 Líquidos FT-Diesel	241
5.6 Área 700: Geração de energia	247
CAPÍTULO 6.....	256
CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	256
6.1 CONCLUSÕES	256
6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	259

Lista de Figuras

Figura 1.1	Principais rotas de conversão da biomassa (Adaptado e complementado de Naik <i>et al.</i> , 2010).....	03
Figura 1.2	Capacidade de produção acumulada dos principais produtos obtidos através do syngas da gaseificação (Kirkels e Verbong, 2011).	05
Figura 1.3	Biorrefinaria para a poligeração e obtenção de combustíveis e eletricidade (Adaptado e complementado de Meerman <i>et al.</i> , 2011).....	07
Figura 1.4	Esquema geral de organização da Tese de Doutorado.....	11
Figura 2.1	Desenho esquemático de um secador rotativo para secagem de biomassa (Pang e Mujumdar, 2010).....	14
Figura 2.2	Esquema autotérmico da torrefação (Bergman <i>et al.</i> , 2005a).....	17
Figura 2.3	Diferenças na composição entre vários tipos de carvão mineral, madeira crua e madeira torrefeita (van der Stelt <i>et al.</i> , 2011).....	18
Figura 2.4	HGI de biomassas torrefeitas e carvão mineral (elaborado através de dados de Ibrahim <i>et al.</i> , 2013; Sengupta, 2002).....	20
Figura 2.5	ASU criogênica de ar que utiliza o princípio de duas colunas de separação de ar (Cornelissen e Hirs, 1998).....	25
Figura 2.6	(a) Variação do grau de pureza de diferentes sistemas de produção de O ₂ . (b) Comparação do consumo de energia para diferentes tecnologias de produção de O ₂ para diferentes escalas de produção (Palfreyman <i>et al.</i> , 2006).....	24

Figura 2.7	Esquema geral do processo de gaseificação (Gómez-Barea e Leckner, 2010).....	26
Figura 2.8	Esquema geral do processo de pirólise (Neves <i>et al.</i> , 2011).....	28
Figura 2.9	Gaseificadores de leito fluidizado. (a) Leito Fluidizado Borbulhante (b) Leito Fluidizado Circulante (Olofsson <i>et al.</i> , 2005).....	32
Figura 2.10	Esquema dos possíveis métodos de resfriamento do gás e recuperação de calor (Kunze e Spliethoff, 2011).....	34
Figura 2.11	Gaseificadores de leito arrastado. (a) Gaseificador Siemens. (b) Gaseificador Shell (Breault, 2010).....	36
Figura 2.12	Efeitos da variação da ER nos parâmetros da gaseificação. (a) Influência da ER na temperatura de gaseificação (de Lasa <i>et al.</i> , 2011). (b) Composição do syngas em função da variação da ER (Arena, 2012).....	38
Figura 2.13	(a) Conversão de carbono em gaseificadores de leito fluidizado circulante. (a) Efeito da variação da temperatura. (b) Em função de ER (van der Drift e van der Meijden, 2002).....	40
Figura 2.14	Tecnologias de limpeza do gás proveniente da gaseificação de biomassa (Huber <i>et al.</i> , 2006).....	43
Figura 2.15	Eficiências de separação dos equipamentos de remoção de material particulado (Lettner <i>et al.</i> , 2007).....	46
Figura 2.16	Métodos para conversão e remoção dos alcatrões (Adaptado e complementado de Knoef, 2005).....	47
Figura 2.17	Processo de remoção de gases ácidos através da utilização de MDEA (Padurean <i>et al.</i> , 2012).....	52
Figura 2.18	Esquema de remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol (Padurean <i>et al.</i> , 2012).....	53
Figura 2.19	Representação esquemática de diferentes tipos de reforma (Liu <i>et al.</i> , 2010).....	55
Figura 2.20	Diagrama esquemático da reforma a vapor do CH ₄ (Gangadharan <i>et al.</i> , 2012).....	56
Figura 2.21	Composição de equilíbrio do syngas para a oxidação parcial em função da temperatura (Liu <i>et al.</i> , 2010).....	60
Figura 2.22	Composição do fluxo produzido em um reator de síntese de DME em função da relação molar de H ₂ /CO do syngas na entrada (Clausen, 2011).....	62
Figura 2.23	Fluxograma do processo de produção do metanol (Spath e Dayton, 2003).....	63
Figura 2.24	Taxa de conversão de CO em metanol e DME em função da temperatura e da pressão do reator (Larson <i>et al.</i> , 2009).....	64

Figura 2.25	Efeito de alfa (α) na distribuição dos produtos FT (Meerman <i>et al.</i> , 2011).....	68
Figura 3.1	Esquema geral da metodologia utilizada neste trabalho.....	71
Figura 3.2	Esquema de cogeração empregada neste trabalho.....	76
Figura 3.3	Estrutura geral do processo de conversão termoquímica da biomassa.....	78
Figura 3.4	Nomenclatura dos blocos de operações unitárias e dos fluxos empregada neste trabalho. (a) Nomenclatura dos blocos de operações unitárias. (b) Nomenclatura dos fluxos.....	83
Figura 4.1	Diagrama de fluxo do processo de secagem do bagaço e da palha de cana no Aspen Plus™.....	89
Figura 4.2	Torrefação externa e descentralizada (Adaptado de Clausen, 2014).....	93
Figura 4.3	Diagrama de fluxos do processo de torrefação da biomassa no Aspen Plus™.....	95
Figura 4.4	Esquema do processo de trituração no Aspen Plus™.....	99
Figura 4.5	Esquema do volume de controle do gaseificador para o modelo zero-dimensional.	101
Figura 4.6	Diagrama de fluxos do processo de gaseificação em LFC.....	102
Figura 4.7	Diagrama de fluxo do modelo de gaseificação em LFC de biomassa no Aspen Plus™.....	103
Figura 4.8	Valores da conversão de carbono para gaseificação em LFC utilizada neste trabalho (Adaptado de Van der Drift e Van der Meijden, 2002; Timmer, 2008).....	104
Figura 4.9	Temperatura de gaseificação em LFC em função da ER e SB (Fornecido por Nascimento, 2015).....	104
Figura 4.10	Valores da conversão de carbono para gaseificação em LA utilizada neste trabalho (Adaptado de Zhang <i>et al.</i> , 2015 e Larson <i>et al.</i> , 2006b).....	108
Figura 4.11	Temperatura de gaseificação em LA em função da ER e SB (Adaptado de Zhang <i>et al.</i> , 2015 e Larson <i>et al.</i> , 2006b).....	108
Figura 4.12	Sistema de limpeza a frio do syngas com aminas.....	110
Figura 4.13	Parâmetros calculados para a determinação dos fluxos mássicos e energéticos da remoção dos gases ácidos através do processo de MDEA (Adaptado de NREL, 2009).....	111
Figura 4.14	Esquema do diagrama de fluxos realizado no Aspen Plus™ para o processo de limpeza a frio do syngas acoplado com o processo de remoção dos gases ácidos através do processo de MDEA.....	112
Figura 4.15	Unidade de processamento Claus para conversão do H ₂ S em enxofre elementar....	113
Figura 4.16	Diagrama de fluxos para a oxidação do H ₂ S com aproveitamento de energia.....	115
Figura 4.17	Limpeza a frio com remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol.....	115

Figura 4.18	Esquema geral do processo Rectisol.....	116
Figura 4.19	Parâmetros calculados para a determinação dos fluxos de massa e energia do processo Rectisol (Adaptado de Larson <i>et al.</i> , 2006a).....	118
Figura 4.20	Esquema do diagrama de fluxos realizado no Aspen Plus™ para o processo Rectisol para remoção dos gases ácidos.....	119
Figura 4.21	Diagrama de fluxos do Aspen Plus™ para o processo de oxidação do H ₂ S.....	120
Figura 4.22	Esquema geral do sistema de limpeza a quente para gaseificação em LA simulado neste trabalho.....	122
Figura 4.23	Reator de transporte para captura de H ₂ S (Dou <i>et al.</i> , 2012).....	123
Figura 4.24	Processo de separação de membranas em fluxo contra-corrente (Prakash, 2009)....	125
Figura 4.25	Esquema do diagrama de fluxos realizado no Aspen Plus™ para o processo de limpeza a quente do syngas para a gaseificação em LA.....	127
Figura 4.26	Esquema do diagrama de fluxos realizado no Aspen Plus™ para a reforma a vapor do syngas.....	131
Figura 4.27	Diagrama de fluxos realizado no Aspen Plus™ para o processo de oxidação parcial do syngas.....	133
Figura 4.28	Esquema de funcionamento da <i>sour shift</i> (Haldor-Topsøe, 2009).....	134
Figura 4.29	Esquema de funcionamento da <i>sweet shift</i> (Haldor-Topsøe, 2009).....	135
Figura 4.30	Efeito da relação S/CO e temperatura na taxa de CO não reagido para composições típicas do syngas (Jeremy, 2012).....	136
Figura 4.31	Diagrama de fluxos do Aspen Plus™ para seção de <i>shift</i>	137
Figura 4.32	Esquema geral do processo de síntese de combustíveis líquidos e geração de energia (cogeração) através do reciclo do syngas não reagido.....	138
Figura 4.33	Processo de produção do metanol com recirculação (Clausen, 2011).....	140
Figura 4.34	Diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a simulação da síntese de metanol.....	142
Figura 4.35	Diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a simulação da síntese de DME.....	145
Figura 4.36	Diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a simulação da síntese FT.....	149
Figura 4.37	Esquema simplificado de simulação do ciclo combinado no software GateCycle.	151
Figura 5.1	Temperatura e eficiência de secagem em função da vazão de biomassa úmida dos cenários analisados.....	155

Figura 5.2	Consumo específico de energia total e consumo específico de energia térmica em função da temperatura de secagem para os cenários analisados.....	156
Figura 5.3	Perdas de calor da secagem e energia total consumida em função da vazão de biomassa seca.....	156
Figura 5.4	PCI do bagaço e da palha em função da umidade de entrada e de saída.....	157
Figura 5.5	Balanço de massa e energia para o processo de secagem do cenário C1.....	157
Figura 5.6	Balanço de massa e energia para o processo de secagem do cenário C2.....	158
Figura 5.7	Balanço de massa e energia para o processo de secagem do cenário C3.....	158
Figura 5.8	Diferenças na composição entre o bagaço de cana (50% de umidade), palha de cana (10% de umidade) e biomassa torrefada (2,0% umidade).....	159
Figura 5.9	Balanço de massa e energia para o processo de torrefação do cenário C1.....	163
Figura 5.10	Balanço de massa e energia para o processo de torrefação do cenário C2.....	163
Figura 5.11	Balanço de massa e energia para o processo de torrefação do cenário C3.....	164
Figura 5.12	Resultados de comparação do modelo desenvolvido no Aspen Plus™ com os dados dos testes experimentais de Siedlecki (2011).....	167
Figura 5.13	Resultados de comparação do modelo desenvolvido no Aspen Plus™ com os dados dos testes experimentais de Campoy <i>et al.</i> (2009).....	167
Figura 5.14	Composição do gás produzido na gaseificação em LFC em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=0 para o cenário C1.....	170
Figura 5.15	Composição do gás produzido na gaseificação em LFC em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=1 para o cenário C1.....	170
Figura 5.16	Composição do gás produzido na gaseificação em LFC em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=2 para o cenário C1.....	171
Figura 5.17	PCI em base mássica do gás produzido na gaseificação para o cenário C1.....	172
Figura 5.18	PCI em base volumétrica do gás produzido na gaseificação para o cenário C1.....	173
Figura 5.19	Consumo total de energia (elétrica+térmica) para a realização da gaseificação para o cenário C1.....	174
Figura 5.20	Eficiência à frio da gaseificação para o cenário C1.....	176
Figura 5.21	Eficiência global da gaseificação para o cenário C1.....	176
Figura 5.22	Resultados de comparação do modelo desenvolvido no Aspen Plus™ com dados da literatura do gaseificador Shell.....	181
Figura 5.23	Composição do gás produzido na gaseificação em LA em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=0 para o cenário C1.....	183

Figura 5.24	Composição do gás produzido na gaseificação em LA em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=1 para o cenário C1.....	183
Figura 5.25	Composição do gás produzido na gaseificação em LA em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=2 para o cenário C1.....	184
Figura 5.26	PCI do syngas da gaseificação em LA em base mássica para o cenário C1.....	185
Figura 5.27	PCI do syngas da gaseificação em LA em base volumétrica para o cenário C1.....	186
Figura 5.28	Consumo total de energia (elétrica+térmica) para a realização da gaseificação em LA para o cenário C1.....	187
Figura 5.29	Eficiência à frio da gaseificação em LA para o cenário C1.....	187
Figura 5.30	Eficiência global (elétrica+térmica) da gaseificação em LA para o cenário C1.....	188
Figura 5.31	Balanço de massa e energia da gaseificação em LFC para o cenário C1.....	195
Figura 5.32	Balanço de massa e energia da gaseificação em LFC para o cenário C2.....	195
Figura 5.33	Balanço de massa e energia da gaseificação em LFC para o cenário C3.....	195
Figura 5.34	Balanço de massa e energia da gaseificação em LA para o cenário C1.....	196
Figura 5.35	Balanço de massa e energia da gaseificação em LA para o cenário C1.....	196
Figura 5.36	Balanço de massa e energia da gaseificação em LA para o cenário C1.....	196
Figura 5.37	Consumo de energia térmica, elétrica e vazão de gases ácidos removida através do processo de MDEA.....	199
Figura 5.38	Consumo de energia térmica, elétrica e vazão de gases ácidos removida através do processo Rectisol para gaseificação em LFC.....	202
Figura 5.39	Consumo de energia térmica, elétrica e vazão de gases ácidos removida através do processo Rectisol para gaseificação em LA.....	204
Figura 5.40	Consumo de energia térmica, elétrica e vazão de gases ácidos removida através do processo de limpeza a quente do syngas para gaseificação em LA.....	207
Figura 5.41	Eficiência do combustível da produção de DME para a reforma a vapor.....	227
Figura 5.42	Eficiência do combustível da produção de DME para a oxidação parcial.....	227
Figura 5.43	Eficiência do combustível da produção de metanol para a reforma a vapor.....	233
Figura 5.44	Eficiência do combustível da produção de metanol para a oxidação parcial.....	233
Figura 5.45	Eficiência do combustível da produção de líquidos FT-Gasolina para a reforma a vapor.....	239
Figura 5.46	Eficiência do combustível da produção de líquidos FT-Gasolina para a oxidação parcial.....	239
Figura 5.47	Eficiência do combustível da produção de líquidos FT-Diesel para a reforma a vapor.....	246

Figura 5.48	Eficiência do combustível da produção de líquidos FT-Diesel para a oxidação parcial.....	246
-------------	--	-----

Lista de Tabelas

Tabela 1.1	Prognóstico do consumo total de energia e potencial de produção de energia através da conversão de biomassa.....	03
Tabela 1.2	Visão geral dos diferentes técnicas de conversão de biomassa.....	04
Tabela 1.3	Comparação entre os resultados de eficiências e preço dos combustíveis de alguns estudos.....	07
Tabela 2.1	Valores de projeto e dados de desempenho de vários tipos de secadores (Li <i>et al.</i> , 2012; Fagernäset <i>al.</i> , 2010; Pang e Mujumdar, 2010; Holmberg, 2007).....	15
Tabela 2.2	Propriedades da biomassa torrefeita (Chew e Doshi, 2001).....	17
Tabela 2.3	Propriedades do processo de torrefação do bagaço de cana para uma temperatura de 250°C (Pimchuai <i>et al.</i> , 2010).....	19
Tabela 2.4	Características de desempenho dos trituradores de biomassa (Hamelinck, 2004).....	21
Tabela 2.5	Comparação entre diversas tecnologias disponíveis para a produção de O ₂ (Sun <i>et al.</i> , 2011).....	24
Tabela 2.6	Principais reações que ocorrem durante a decomposição dos alcatrões (Palma, 2013; Shen e Yoshikawa, 2013; Gómez-Barea e Leckner, 2010).....	28
Tabela 2.7	Reações de oxidação (de Lasa <i>et al.</i> , 2011; Doherty <i>et al.</i> , 2009).....	29
Tabela 2.8	Principais reações envolvidas na etapa de redução (de Lasa <i>et al.</i> , 2011; Basu, 2010; Gómez-Barea e Leckner, 2010; Liu <i>et al.</i> , 2010; Higman e van der Burgt, 2008).....	30

Tabela 2.9	Parâmetros de comparação entre os gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e circulante (Arena, 2012; Siedlecki <i>et al.</i> , 2011; Alauddin <i>et al.</i> , 2010; E4Tech, 2009).....	33
Tabela 2.10	Principais diferenças dos vários tipos de processo de gaseificação (Liu <i>et al.</i> , 2010).....	35
Tabela 2.11	Composição do syngas proveniente da gaseificação de biomassa.....	41
Tabela 2.12	Comparação entre os diversos tipos de equipamentos para remoção de partículas do syngas (Liu, 2013; Toossen, 2010; Hofbauer <i>et al.</i> , 2007).....	46
Tabela 2.13	Comparação entre os parâmetros de operação dos diferentes métodos de remoção dos alcatrões (Liu e Aravind, 2014; Hasler e Nussbaumer, 1999).....	49
Tabela 3.1	Características da destilaria autônoma adotada neste estudo.....	72
Tabela 3.2	Características do bagaço e palha usadas neste trabalho.....	73
Tabela 3.3	Distribuição granulométrica do bagaço e da palha.....	74
Tabela 3.4	Definição dos cenários avaliados.....	77
Tabela 3.5	Disponibilidade de biomassa para a produção de combustíveis de segunda geração nos cenários avaliados.....	77
Tabela 3.6	Nomenclatura das áreas deste trabalho.....	84
Tabela 3.7	Nomenclatura dos blocos de unidades de operação e seu correspondente equipamento no Aspen Plus™.....	84
Tabela 3.8	Descrição detalhada da nomenclatura dos fluxos usados neste trabalho.....	85
Tabela 4.1	Parâmetros de entrada usados para a simulação da secagem da biomassa.....	89
Tabela 4.2	Parâmetros técnicos do processo de torrefação.....	96
Tabela 4.3	Distribuição dos gases não condensáveis (Chen <i>et al.</i> , 2015).....	97
Tabela 4.4	Distribuição percentual dos gases condensáveis (Adaptado de Koppejanet <i>al.</i> , 2012; Malhotra, 2011; Tumuluru <i>et al.</i> , 2011; Prinset <i>al.</i> , 2006).....	97
Tabela 4.5	Propriedades das substâncias formadas na torrefação.....	98
Tabela 4.6	Parâmetros da simulação (Francoiset <i>al.</i> , 2013; Tremelet <i>al.</i> , 2013; Tunå, 2013; Martelliet <i>al.</i> , 2011; Siedlecki, 2011; Wang <i>et al.</i> , 2009).....	107
Tabela 4.7	Parâmetros de operação do processo MDEA.....	110
Tabela 4.8	Parâmetros de operação do processo Rectisol.....	118
Tabela 4.9	Parâmetros de operação da unidade de dessulfurização (Giuffrida <i>et al.</i> , 2013)....	124
Tabela 4.10	Parâmetros de projeto e operação dos módulos de membranas (Lock <i>et al.</i> , 2015; Couling <i>et al.</i> , 2011; Prakash, 2009).....	126
Tabela 4.11	Parâmetros de operação dos processos de reforma a vapor e reforma autotérmica	129

	(Tunã, 2013; Eide e Bailey, 2005).....	
Tabela 4.12	Catalisadores heterogêneos para a síntese do metanol (Lee, 1990).....	139
Tabela 4.13	Fração molar de hidrocarbonetos produzida na síntese $\alpha=0,76$ para (maximização da produção gasolina) $\alpha=0,88$ (maximização da produção de diesel).....	147
Tabela 5.1	Balanço de massa para a secagem do bagaço e da palha.....	154
Tabela 5.2	Parâmetros calculados para os cenários avaliados.....	154
Tabela 5.3	Formação de produtos da torrefação para os cenários analisados.....	160
Tabela 5.4	Resultados obtidos para a composição química de todos os produtos obtidos na torrefação (TR02BTOR) para os cenários analisados.....	160
Tabela 5.5	Composição da biomassa torrefeita (TR03BTOR) para os cenários analisados.....	161
Tabela 5.6	Balanço de energia térmica do processo de torrefação.....	162
Tabela 5.7	Potência elétrica requerida pelos sistemas de trituração analisados para redução do tamanho das partículas de biomassa para a gaseificação.....	164
Tabela 5.8	Composição da biomassa e condições experimentais nos estudos utilizados como referência.....	166
Tabela 5.9	Resumo da faixa de variação das principais parâmetros operacionais da gaseificação.....	168
Tabela 5.10	Parâmetros de entrada para a gaseificação com oxigênio e sem vapor (SB=0).....	169
Tabela 5.11	Parâmetros de entrada para a gaseificação com oxigênio e com vapor (SB=1).....	169
Tabela 5.12	Parâmetros de entrada para a gaseificação com oxigênio e com vapor (SB=2).....	169
Tabela 5.13	Consumo de energia (elétrico e térmico) da gaseificação, perdas de calor e energia térmica do syngas para o cenário C1.....	175
Tabela 5.14	Consumo de energia (elétrico e térmico) da gaseificação, perdas de calor e energia térmica do syngas para o cenário C2.....	178
Tabela 5.15	Consumo de energia (elétrico e térmico) da gaseificação, perdas de calor e energia térmica do syngas para o cenário C3.....	179
Tabela 5.16	Dados de entrada da composição da biomassa e condições experimentais do estudo avaliado (Zheng e Furinsky, 2005).....	180
Tabela 5.17	Parâmetros de entrada da gaseificação em LA com O ₂ e SB=0 (cenário C1).....	182
Tabela 5.18	Parâmetros de entrada da gaseificação em LA com O ₂ e SB=1 (cenário C1).....	182
Tabela 5.19	Parâmetros de entrada da gaseificação em LA com O ₂ e SB=2 (cenário C1).....	182
Tabela 5.20	Consumo de energia (elétrico e térmico) da gaseificação, perdas de calor e energia térmica do syngas para o cenário C1.....	189

Tabela 5.21	Consumo de energia (elétrico e térmico) da gaseificação, perdas de calor e energia térmica do syngas para o cenário C2.....	191
Tabela 5.22	Consumo de energia (elétrico e térmico) da gaseificação, perdas de calor e energia térmica do syngas para o cenário C3.....	192
Tabela 5.23	Parâmetros operacionais, composição do syngas produzido na gaseificação em LFC e LA e variáveis calculadas do processo.....	194
Tabela 5.24	Composição do syngas e consumo total de energia do processo.....	198
Tabela 5.25	Composição do syngas e consumo total de energia do processo Rectisol.....	200
Tabela 5.26	Composição do syngas e consumo total de energia do processo.....	203
Tabela 5.27	Composição do syngas e consumo total de energia do processo de limpeza a quente do syngas.....	206
Tabela 5.28	Composição do syngas e consumo de energia do processo de reforma a vapor para a gaseificação em LFC e remoção dos gases ácidos através do processo de MDEA.....	208
Tabela 5.29	Composição do syngas e consumo total de energia do processo de reforma a vapor para a gaseificação em LFC e remoção dos contaminantes através do processo Rectisol.....	210
Tabela 5.30	Composição do syngas e consumo total de energia do processo de reforma a vapor para a gaseificação em LA e remoção dos contaminantes através do processo Rectisol.....	211
Tabela 5.31	Composição do syngas e consumo total de energia do processo de reforma a vapor para a gaseificação em LA e remoção dos contaminantes por meio da limpeza a quente.....	211
Tabela 5.32	Composição do syngas e consumo total de energia do processo de oxidação parcial para a gaseificação em LFC e remoção dos contaminantes pelo processo de MDEA.....	214
Tabela 5.33	Composição do syngas e consumo total de energia do processo de oxidação parcial para a gaseificação em LFC e remoção dos contaminantes pelo processo Rectisol.....	215
Tabela 5.34	Composição do syngas e consumo total de energia do processo de oxidação parcial para a gaseificação em LA e remoção dos contaminantes pelo processo Rectisol.....	216

Tabela 5.35	Composição do syngas e consumo total de energia do processo de oxidação parcial para a gaseificação em LA e remoção dos contaminantes a altas temperaturas.....	216
Tabela 5.36	<i>Shift</i> para a produção de DME ($H_2/CO=1$).....	219
Tabela 5.37	<i>Shift</i> para a produção de DME ($H_2/CO=1$) e metanol/Líquidos Fischer–Tropsch ($H_2/CO=2$).....	220
Tabela 5.38	<i>Shift</i> para a produção de metanol/Líquidos Fischer–Tropsch ($H_2/CO=2$).....	221
Tabela 5.39	Shift para a produção de metanol/Líquidos Fischer–Tropsch ($H_2/CO=2$).....	222
Tabela 5.40	Somatórios dos consumos energéticos para a produção de DME.....	223
Tabela 5.41	Parâmetros do processo de produção de DME através da reforma a vapor.....	224
Tabela 5.42	Parâmetros da produção de DME para a oxidação parcial.....	225
Tabela 5.43	Somatórios dos consumos energéticos para a produção de metanol.....	229
Tabela 5.44	Parâmetros do processo de produção de metanol através da reforma a vapor.....	231
Tabela 5.45	Parâmetros do processo de produção de metanol através da oxidação parcial.....	232
Tabela 5.46	Parâmetros do processo de produção de FT-Gasolina através da reforma a vapor.	235
Tabela 5.47	Parâmetros do processo de produção de FT-Gasolina através da reforma a vapor.	236
Tabela 5.48	Parâmetros do processo de produção de FT-Gasolina através da oxidação parcial.....	237
Tabela 5.49	Parâmetros do processo de produção de FT-Gasolina através da oxidação parcial.....	238
Tabela 5.50	Parâmetros do processo de produção de FT-Diesel através da reforma a vapor.....	242
Tabela 5.51	Parâmetros do processo de produção de FT-Diesel através da reforma a vapor.....	243
Tabela 5.52	Parâmetros do processo de produção de FT-Diesel através da oxidação parcial.....	244
Tabela 5.53	Parâmetros do processo de produção de FT-Diesel através da oxidação parcial....	245
Tabela 5.54	Balanco energético para produção de DME através da reforma a vapor.....	248
Tabela 5.55	Balanco energético para produção de DME através da oxidação parcial.....	249
Tabela 5.56	Balanco energético para produção de Metanol através da reforma a vapor.....	250
Tabela 5.57	Balanco energético para produção de Metanol através da oxidação parcial.....	251
Tabela 5.58	Balanco energético para produção de LFT-Gasolina através da reforma a vapor...	252
Tabela 5.59	Balanco energético para produção de LFT-Gasolina através da oxidação parcial..	253
Tabela 5.60	Balanco energético para produção de LFT-Diesel através da reforma a vapor.....	254
Tabela 5.61	Balanco energético para produção de LFT-Diesel através da oxidação parcial.....	255

Simbologia

Maiúsculas

CONV	Taxa de conversão da biomassa em água	[%]
D	Diâmetro	[m]
\dot{E}	Fluxo de energia	[kW]
ER	Relação de Equivalência	[-]
G	Energia livre de Gibbs	[kJ/kmol]
HGI	Índice de Moabilidade Hardgrove	[-]
K	Constante de Henry	[1/Pa]
P	Potência elétrica ou potência mecânica	[kW]
PCI	Poder calorífico inferior	[kJ/kg]
\dot{Q}	Fluxo de calor	[kW]
R	Constante universal dos gases	[kJ/kg.K]
SB	Relação Vapor-Biomassa	[-]
SCTE	Consumo específico de energia térmica para secagem	[kJ/kg _{H2O}]
SEU	Utilização de energia total específica para a secagem	[kJ/kg _{bioseca}]
T	Temperatura	[K]
W	Umidade	[%]
Y	Rendimento da torrefação	[%]

Minúsculas

c_p	Calor específico dos gases a pressão constante	[kJ/kmol.K]
-------	--	-------------

f	fugacidade	[Pa]
\dot{m}	Vazão mássica	[kg/s]
n	Número e moles do componente	[kmol]
p	Pressão	[Pa]
y	Fração molar de vapor	[-]
x	fração molar de líquido	[-]
Δh	calor latente de evaporação da água	[kJ/kg]

Subscritos

	Ar atmosférico
Ar	
bag	Bagaço
bio	Biomassa
bioseca	Biomassa seca
biotor	Biomassa torrefeita
bioumida	Biomassa úmida
carbono	Carbono
el	Eletricidade
ent	Entrada
gas	Gases
gastor	Gases da torrefação
H ₂ O	Água
i	Fase, estágio
pal	Palha
per	Perdas
sai	Saída
sec	Secagem
syngas	Syngas
vap	Vapor

Sobrescrito

0	Estado padrão das substâncias	
ent	Entrada	
L	Líquido	
sai	Saída	
V	Vapor	
	Gregas	
η	Eficiência	%
Δ	Diferença entre duas grandezas	–
γ	Coefficiente de atividade	[mol/l]
\emptyset	Coefficiente de fugacidade na fase vapor	

Lista de Abreviaturas

A: cinzas

ACV: Análise do Ciclo de Vida

ASF: Anderson-Schulz-Flory

ASU: Unidade de Separação de Ar

ATR: Reforma Autotérmica

B2G: Biocombustíveis de Segunda Geração

BIC/CC: Gaseificação de Biomassa Integrado com Ciclo Combinado

BIG/GT: Gaseificação de Biomassa Integrada com Turbina a Gás

BP: *British Petroleum*

BtL: Biomassa-para-Líquidos (*Biomass-to-Liquids*)

CC: Conversão de Carbono

CCS: Captura de Armazenamento de Carbono

CF: carbono fixo

CTC: Centro de Tecnologia Canavieira

DOE: Departamento de Energia dos Estados Unidos

EC: Comissão Europeia

EME: Evaporadores de Múltiplo Efeito

EUA: Estados Unidos da América

FAPESP: fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

FT: Fischer-Tropsch

GEE: Gases de Efeito Estufa

GLA: Gaseificador de Leito Arrastado

GLF: Gaseificador de Leito Fluidizado

GLFB: Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante

GLFC: Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante

GLFX: Gaseificador de Leito Fixo

GLP: Gás Liquefeito de Petróleo

GNS: Gás Natural Sintético

HPA: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

IEA: Agência Internacional de Energia

IGCC: Gaseificação Integrada com Ciclo Combinado

IPCC: Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
LA: Leito Arrastado
LF: Leito Fluidizado
LFB: Leito Fluidizado Borbulhante
LFC: Leito Fluidizado Circulante
LFT: Líquidos Fischer-Tropsch
MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MCE: Motor de Combustão Interna
MeOH: Metanol
MTI: Membranas de Transporte de Íons
NEST: Núcleo de Excelência em Geração Térmica e Distribuída
OECD: Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
ORC: Ciclo de Rankine Orgânico
PCI: Poder Calorífico Inferior
PCS: Poder Calorífico Superior
PDE: Plano Decenal de Expansão de Energia
PD&I: Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação
POX: Oxidação Parcial
ppb: partes por bilhão
ppm: partes por milhão
PSA: Adsorção por meio de Mudanças na Pressão
RE: Razão de Equivalência
rpm: rotações por minuto
RVB: Relação Vapor-Biomassa
RVP: Reforma a Vapor
RSU: Resíduos Sólidos Urbanos
SCW: Reforma de Água Supercrítica (*Supercritical Water Reforming*)
Syngas: gás de síntese
tc: toneladas de cana
Tep: Toneladas Equivalentes de Petróleo (42 GJ)
TG: Turbinas à Gás
TIR: Taxa Interna de Retorno
UNFCCC: Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima
UNIFEI: Universidade Federal de Itajubá

V: voláteis

VPL: Valor Presente Líquido

WEC: Conselho Mundial de Energia

WGS: Reação de Deslocamento Água-Gás (*Water Gas Shift*)

WRI: Instituto Mundial de Recursos

“Não há mal que sempre dure, nem bem que nunca se acabe”

Provérbio Anônimo

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 BIOMASSA

A biomassa é definida como um material carbonáceo combustível de origem recente, derivada de organismos vivos (plantas e animais), considerada um recurso natural renovável, que pode incluir madeira plantada, serragem, caroços, cascas, palhas, gramíneas, podas de árvores, bagaço de cana-de-açúcar, resíduos de comida e papel, resíduos agrícolas, gorduras animais, etc. Esta definição obviamente exclui os combustíveis fósseis tradicionais, pois embora eles também derivem de plantas (carvão mineral) ou plantas e animais (petróleo e gás), eles levam milhões de anos para serem convertidos na sua forma aproveitável. A biomassa fornece cerca de 6 a 14% (46 EJ) do uso total de energia primária em todo mundo (Barrañon, 2006; Tisdale, 2002).

A biomassa lignocelulósica é uma mistura complexa de polímeros naturais de carboidratos: celulose, a hemicelulose, além de lignina e pequenas quantidades de outras substâncias, tais como, as cinzas. A quantidade de celulose, hemicelulose e lignina nos diferentes tipos de materiais lignocelulósicos é variável. De forma geral, se encontram nas seguintes proporções: celulose 40–60%, hemicelulose 15–50% e lignina 10–30%, dependendo do tipo de planta e da sua idade. A parte correspondente às cinzas nos materiais

lignocelulósicos é constituída por CaO, K₂O, Na₂O, MgO, SiO₂, Fe₂O₃, P₂O₅, Al₂O₃ e SO₃. Os teores de extrativos como terpenos, resinas, ácidos graxos, taninos e carboidratos situam-se na faixa de 2 a 5% em massa. Os valores de umidade, cinzas, análise química elementar, análise aproximada, poder calorífico e composição granulométrica são importantes para determinação do tipo de conversão da biomassa adotado (Lora *et al.*, 2012; Martínez *et al.*, 2009; Barrañon, 2006; Olivares Gómez, 2002; Tisdale, 2002).

A biomassa possui um poder calorífico significativamente menor que a maioria dos carvões minerais, isto é decorrente, em parte, do elevado conteúdo de umidade, e em parte, devido ao alto conteúdo de oxigênio e, em consequência um menor teor de carbono. É possível afirmar que o baixo poder calorífico da biomassa conduz a menores temperaturas de chama. A biomassa possui um elevado conteúdo de voláteis, usualmente na faixa de 70 a 80%, enquanto o carvão mineral é composto apenas de 10 a 50% de voláteis. Um importante indicador é representado pela relação entre o teor de voláteis e o conteúdo de carbono fixo do combustível. A biomassa tipicamente possui uma relação de voláteis/carbono fixo maior que 4,0, enquanto para o carvão mineral esta relação é sempre menor que 1,0 (Jenkins *et al.*, 1998).

A Tabela 1.1 mostra as previsões de alguns estudos sobre o potencial de produção global de biomassa, baseado em diferentes tipos de manejos de produção agrícola. Contudo, pode-se observar que os potenciais apresentados oscilam em uma faixa muito ampla de variação, devido basicamente as incertezas de disponibilidade de solos agricultáveis e parâmetros dos modelos, tais como, diferentes níveis de tecnologia, eficiências de conversão, fornecimento de H₂O para plantação, etc. O potencial de produção de energia através do fornecimento da biomassa em 2050 poderia variar desde 960 Mtep/ano (Junginger *et al.*, 2006) até 34.400 Mtep/ano (Smeets, 2008).

A biomassa pode ser convertida em biocombustíveis ou eletricidade por meio de diversas rotas de conversão (Figura 1.1). A baixa densidade energética por unidade de volume é um importante obstáculo da biomassa. Ao contrário dos combustíveis líquidos ou gasosos, a biomassa “*in natura*” não pode ser facilmente manuseada, armazenada ou transportada, especialmente se tratando da utilização como combustível automotivo. O processo de conversão da biomassa mais conhecido e aplicado é a combustão (Figura 1.1). O produto deste processo é um gás quente e inerte, geralmente usado em um ciclo termodinâmico para posterior geração de eletricidade. No entanto, o processo de combustão da biomassa sólida para a geração de eletricidade possui algumas desvantagens, tais como, baixa eficiência (Meerman *et al.*, 2011; Nigam e Singh, 2011; Toonssen, 2010; de Jong, 2005; Tisdale, 2002).

Tabela 1.1 – Prognóstico do consumo total de energia e potencial de produção de energia através da conversão de biomassa.

Referências	Ano de previsão	Produção de energia (Mtep/ano)	
Consumo total de energia primária (Umeki, 2009)	2008	11.295	
	2030	17.000–17.500	
	2050	19.000–25.000	
Potencial de produção de energia através da conversão da biomassa	Hoogwijk <i>et al.</i> (2009)	2050	7.200–16.100
	Ladanai e Vinterbäck (2009)	2050	27.100–27.400
	van Vuuren <i>et al.</i> (2009)	2050	2.900–7.200
	Smeets (2008)	2050	8.700–34.400
	Junginger <i>et al.</i> (2006)	2050	960–26.300
	Berndes <i>et al.</i> (2003)	2050	2.400–9.550

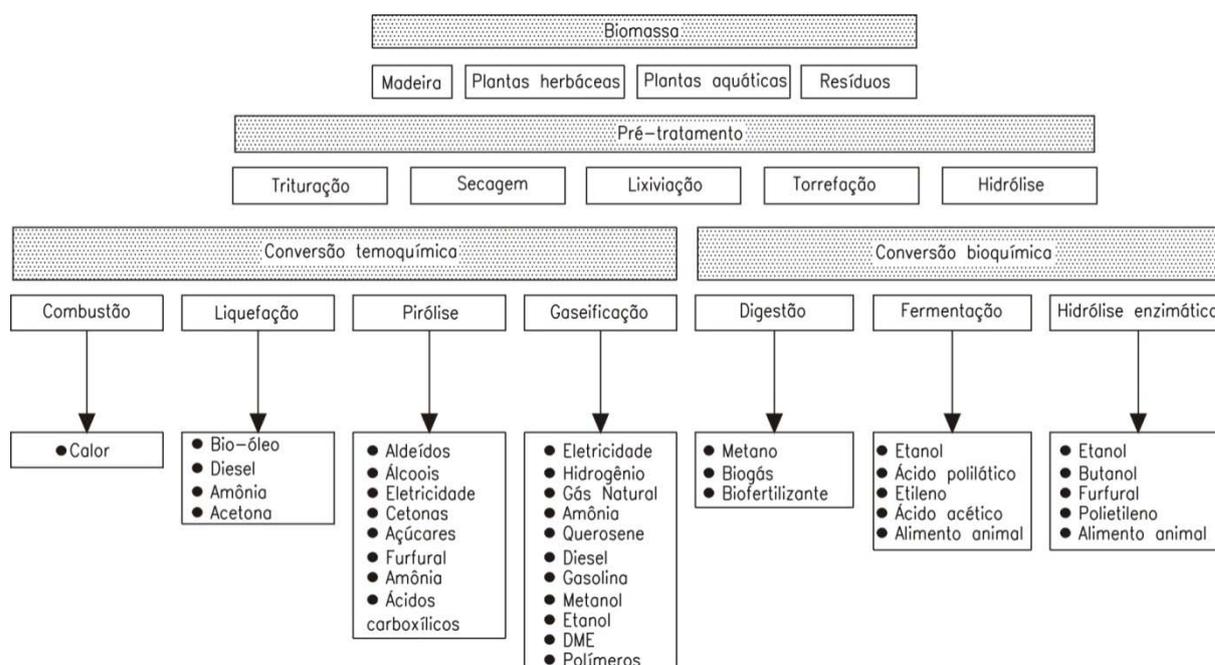


Figura 1.1 – Principais rotas de conversão da biomassa (Adaptado e complementado de Naik *et al.*, 2010).

As rotas de conversão física e bioquímica da biomassa podem ser usadas para converter a biomassa em combustíveis líquidos e gasosos, tais como, o etanol, biodiesel ou biogás. A consideração de uma determinada técnica de conversão de biomassa depende de vários fatores, sendo que os mais importantes são: tipo de biomassa a ser convertida, produto final

requerido e a eficiência de conversão. Os processos de conversão de extração mecânica e conversão bioquímica não fazem parte do escopo deste trabalho, por isso não serão apreciadas. Na Tabela 1.2 apresenta-se uma visão geral das diferentes técnicas de conversão da biomassa, do tipo de matéria-prima requerida e da eficiência de conversão.

Tabela 1.2 – Visão geral dos diferentes técnicas de conversão de biomassa (Toonssen, 2010).

Método de conversão	Matéria-prima	Eficiência (%)	Produto final
Combustão	Biomassa lignocelulósica	10–40	Eletricidade
Pirólise	Biomassa lignocelulósica	<80	Bio-óleo
Gaseificação	Biomassa lignocelulósica	63–85	Syngas
Gaseificação Supercrítica	Biomassa úmida	44–65	Syngas/CH ₄
Liquefação	Biomassa lignocelulósica	55–79	Açúcares/óleo
Digestão anaeróbia	Biomassa úmida	20–40	Gás rico em CH ₄
Fermentação anaeróbia	Biomassa úmida	20	H ₂
Fotólise	Biomassa úmida	25	H ₂
Fermentação aeróbia	Açúcares e amidos	43	Etanol
Fermentação aeróbia	Biomassa lignocelulósica	46	Etanol
Extração mecânica	Biomassa oleaginosa	88	Óleo vegetal

Para geração de calor e eletricidade em larga escala a partir de biomassa, as principais opções tecnológicas são a combustão e a gaseificação. A pirólise ou liquefação em associação com o ciclo combinado não consiste em uma realidade tecnicamente comprovada, pois este sistema ainda se encontra na fase de desenvolvimento conceitual. Estas técnicas são mais interessantes para aplicações de pequena escala para geração distribuída de calor e eletricidade. A gaseificação tem despertado grande interesse em todo o mundo, provavelmente devido a grande flexibilidade operacional do sistema e a elevada eficiência global, se comparada a combustão e a pirólise (Arnavat, 2011; de Jong, 2005).

1.2 POLIGERAÇÃO COM O USO DE BIOMASSA

O conceito de biorrefinaria tenta aplicar para a conversão da biomassa, os mesmos métodos que têm sido utilizados convencionalmente para o refino de petróleo. As biorrefinarias poderiam produzir simultaneamente biocombustíveis, bem como, produtos

químicos de alto valor agregado, calor e eletricidade. As biorrefinarias poderiam apresentar opções mais vantajosas economicamente, nas quais os produtos químicos seriam os co-produtos do combustível líquido. Existem biorrefinarias baseadas na rota de conversão bioquímica da biomassa e biorrefinarias baseadas na conversão termoquímica da biomassa (Demirbas, 2009).

Neste trabalho será utilizado o conceito de biorrefinaria baseada na rota de conversão termoquímica da biomassa, através da gaseificação da palha e do bagaço de cana-de-açúcar em usinas sucroalcooleiras existentes. A gaseificação de biomassa oferece benefícios adicionais para a produção convencional de portadores energéticos intermediários (combustíveis, produtos químicos e eletricidade), tais como: capacidade de utilização de uma grande variedade de matérias-primas sem a criação de uma dependência específica, capacidade de produção de diferentes produtos a partir do mesmo gás de síntese (syngas), baixas emissões de poluentes (NO_x , SO_x , partículas, metais pesados, etc.), maior facilidade de captura de CO_2 na pré-combustão e transformação da biomassa em combustíveis que podem utilizar o atual sistema de infra-estrutura de distribuição (Meerman *et al.*, 2011).

A Figura 1.2 mostra o desenvolvimento da capacidade operacional para os cinco maiores produtos da gaseificação (incluindo carvão biomassa e resíduos) desde 1976 até 2006.

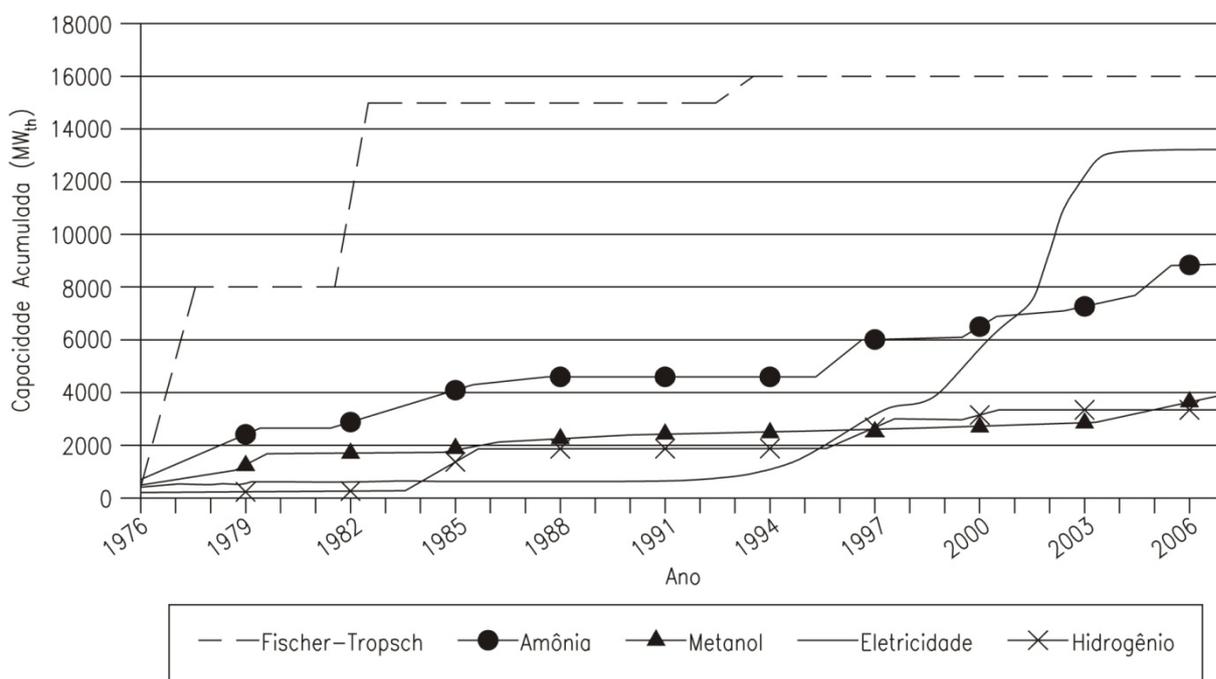


Figura 1.2 – Capacidade de produção acumulada dos principais produtos obtidos através do syngas da gaseificação (Kirkels e Verbong, 2011).

As principais aplicações foram os líquidos FT (29% da capacidade instalada em 2006, 4 plantas) e geração de eletricidade (24% em 2006, 22 plantas). A produção de insumos químicos, tais como, a amônia metanol e H₂ está crescendo a cada ano. Todas essas aplicações já foram demonstradas e testadas antes da década de 70. As poucas plantas de líquidos FT são de grande escala, e estão localizadas principalmente na África do Sul (Sasol) e Malásia (Shell). A tecnologia de gaseificação, combinada com a tecnologia de CCS, é vista como uma interessante opção para mitigação das emissões de GEE (Kirkels e Verbong, 2011).

Tijmensen *et al.* (2002) avaliaram diferentes rotas para gaseificação de biomassa (direta, indireta, atmosférica e pressurizada) para obtenção de líquidos FT. Foi determinado que a maior eficiência global e o melhor desempenho econômico para a produção de líquidos FT foi obtida para a gaseificação direta e pressurizada em Leito Fluidizado Circulante (LFC).

Hamelinck *et al.* (2004) analisaram o desempenho tecnológico e econômico de diferentes sistemas de limpeza e condicionamento do syngas para gaseificadores pressurizados. Os resultados mostraram que o melhor sistema é composto por um gaseificador de LFC direto pressurizado de 25 bar, utilizando O₂ como agente de gaseificação, seguido por um sistema de craqueamento catalítico dos alcatrões, limpeza úmida dos gases e um reator de FT de leito fixo, com 70% seletividade.

Em contraste, Tock *et al.* (2010) determinaram que o melhor sistema deveria ser composto pela gaseificação da biomassa em LFC indiretamente aquecido e atmosférico, seguido por sistema de condicionamento de reforma a vapor do metano. Portanto, observa-se que não existe consenso entre os estudos. A Tabela 1.3 mostra uma comparação entre as eficiências globais de conversão e os resultados técnico-econômicos de alguns estudos.

Uma biorrefinaria para poligeração integrada a partir da plataforma termoquímica de gaseificação da biomassa é composta por diversos processos essenciais, conforme mostrado na Figura 1.3. O syngas produzido na gaseificação é a matéria-prima para as próximas etapas do processo. As etapas comuns para todos os cenários de produção são: unidade de separação de ar (produção de O₂), pré-tratamento da biomassa (secagem, trituração, torrefação), gaseificação em Leito Fluidizado Circulante (LFC) e Leito Arrastado (LA), limpeza (úmida e seca), condicionamento do syngas (reforma autotérmica, reforma a vapor), reações catalíticas de síntese (cada uma específica para um determinado tipo de combustível).

Tabela 1.3 – Comparação entre os resultados de eficiências e preço dos combustíveis de alguns estudos.

Referência	Tipo de Biomassa	Tipo de Gaseificador	Tamanho da planta	Eficiência (%)	Preço do combustível
Ng e Sadhukhan (2011)	Bio-óleo	LA	1350 MW _{th(PCI)}	39–51	89,40 US\$/MWh
Swanson <i>et al.</i> (2010)	Palha de milho	LFC/LA	389 MW _{th(PCI)}	39–50	1,06–1,32 US\$/I _{gasolina}
Tock <i>et al.</i> (2010)	Madeira	LFC indireto	200/400 MW	59,8	60,20–120,40US\$/MWh _{FT}
Larson <i>et al.</i> (2009)	<i>Switchgrass</i>	LFC	893 MW _{th(PCI)}	573,3	0,46 US\$/I _{FT}
van Vliet <i>et al.</i> (2009)	Eucalipto	LFB/LA	300/400/2000 MW _{th(PCI)}	44–52	0,56–0,97 US\$/I _{FT}
Ekboom <i>et al.</i> (2008)	Resíduos florestais	LFC	289/611 MW _{th}	44,5 _{PCS}	0,56/0,92 US\$/I _{querosene}
Kreutz <i>et al.</i> (2008)	<i>Switchgrass</i>	LFC	548 MW _{th(PCI)}	–	0,84–0,89 US\$/I _{gasolina}
Wright e Brown (2007)	Biomassa	LFC	–	46	0,47 US\$/I _{gasolina}
Boerrigter (2006)	Biomassa florestal	LA	50–850 MW _{th}	56	0,62–1,25 US\$/I _{diesel}
Hamelinck <i>et al.</i> (2004)	Madeira	LFC	400 MW _{th(PCS)}	40–45 _{PCS}	0,70 US\$/I _{diesel}
Tijmensen <i>et al.</i> (2002)	Álamo	LFC	367 MW _{th(PCI)}	33–50	0,37–1,23 US\$/I _{diesel}

direto/indireto

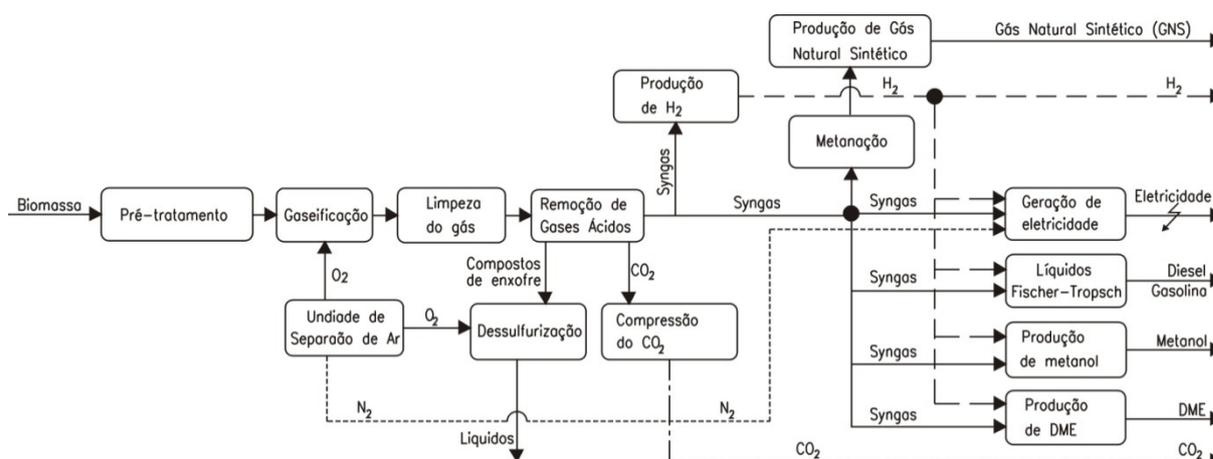


Figura 1.3 – Biorrefinaria para a poligeração e obtenção de combustíveis e eletricidade

(Adaptado e complementado de Meerman *et al.*, 2011).

1.3 MOTIVAÇÃO DA PESQUISA

No processo termoquímico de gaseificação, a biomassa é convertida em um gás composto por H₂, CO, CH₄, CO₂ e H₂O (syngas). O syngas possui diversas aplicações, como por exemplo, ser empregado como combustível para a geração de eletricidade em ciclos a vapor, como combustível em motores de combustão interna, turbinas à gás, como matéria-

prima para a síntese química ou ainda como insumo para a produção de substâncias químicas de alto valor agregado (aldeídos, olefinas, parafinas, naftalenos, fertilizantes, etc.).

Entretanto, além dos componentes principais o syngas também contém diversas impurezas, tais como, álcalis, particulados, compostos halogenados, SO_x , COS, NO_x e alcatrões, o que restringe bastante a sua aplicação. Na hipótese de não serem removidos, estes compostos podem deteriorar os equipamentos de conversão do gás instalados a jusante do processo de gaseificação, uma vez que os gases ácidos podem causar corrosão e desativação dos catalisadores, e os alcatrões podem causar incrustações nas tubulações, devido à condensação a baixas temperaturas.

Obviamente, muitas barreiras tecnológicas ainda devem ser superadas, todavia os primeiros resultados obtidos em escala piloto permitem supor que esta tecnologia poderá ser uma excelente alternativa para o horizonte de médio-longo prazo. Estudos publicados recentemente têm demonstrado que a competitividade do sistema é favorecida pelo aumento da capacidade produtiva, criando assim um cenário bastante favorável para a implantação desse sistema nas usinas sucroalcooleiras brasileiras.

O custo da biomassa é um fator decisivo para a competitividade da produção de biocombustíveis de segunda geração, portanto, a implantação dessa tecnologia nas usinas sucroalcooleiras pode se mostrar muito rentável, já que o bagaço de cana-de-açúcar possui um baixo custo para as usinas. Todavia, o principal obstáculo e o gargalo tecnológico enfrentados para a síntese dos combustíveis se concentra no sistema de limpeza do syngas.

Além disso, existem questões direcionadas a esta pesquisa (*Research Questions*) que precisam ser respondidas:

- A gaseificação da biomassa para produção de syngas pode ser eficientemente integrada com os complexos processos de síntese para a produção de combustíveis?
- Qual é a melhor opção de gaseificação de biomassa em termos de balanço de massa, balanço energético e menores quantidades de contaminantes no syngas produzido?
- Qual dos combustíveis analisados neste trabalho possui maior viabilidade técnica para ser implementado nas atuais usinas sucroalcooleiras brasileiras, em um horizonte de tempo de médio-longo prazo?
- Qual é o custo unitário dos combustíveis produzidos (R\$/GJ e R\$/L) e da energia gerada (R\$/MW)?
- Quais são principais parâmetros e fatores que contribuem para a formação do custo global dos combustíveis produzidos através da gaseificação de bagaço, e como fazer para reduzi-los?

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho é realizar um estudo para avaliar o desempenho termodinâmico da produção conjunta de combustíveis e eletricidade para as condições brasileiras a partir do gás de síntese obtido através da gaseificação de bagaço e palha de cana-de-açúcar. Para realização do objetivo geral descrito devem ser atingidos os objetivos específicos, descritos abaixo.

1.4.2 Objetivos específicos

- Desenvolver as configurações dos diagramas de fluxos das etapas de processamento da biomassa (pré-tratamento, gaseificação, limpeza/condicionamento do gás, síntese química e geração de eletricidade) da produção dos biocombustíveis avaliados (metanol, DME, diesel e gasolina) no software Aspen Plus™ para elaboração dos balanços de massa e energia.
- Comparar as possibilidades de implementação das biorrefinarias no Brasil e suas implicações, baseado nos critérios de desempenho termodinâmico dos cenários analisados e identificar as configurações mais promissoras para a produção de combustíveis e eletricidade.

1.5 ESTRUTURA DA TESE

Este trabalho está estruturalmente dividido em 6 Capítulos, os quais são organizados conforme mostrado na Figura 1.4.

Capítulo 1: apresenta a introdução, objetivos e estruturação geral da tese.

Capítulo 2: fornece uma visão geral baseada na revisão da literatura do estado-da-arte e possíveis desenvolvimentos futuros das tecnologias envolvidas. Ele é dividido em quatro

seções, a primeira parte apresenta uma descrição sobre os métodos e processos de pré-tratamento da biomassa e diferentes tecnologias de gaseificação, incluindo os parâmetros de operação. A segunda seção analisa os tipos de sistemas de limpeza e condicionamento do syngas que estão disponíveis para a remoção de substâncias contaminantes. A terceira parte analisa os métodos de condicionamento do gás para cada tipo de utilização final. A quarta seção apresenta uma visão geral dos sistemas de síntese para produção de biocombustíveis (líquidos e gasosos) a partir do syngas, acoplados ou não com plantas de cogeração anexas. Este capítulo é muito importante e constitui a base para todos os cálculos executados nos capítulos subsequentes.

Capítulo 3: apresenta o desenvolvimento metodológico do trabalho incluindo a descrição da planta e a definição dos cenários estudados neste trabalho. Além disso, neste capítulo apresenta-se a disponibilidade total de biomassa usada em cada cenário estudado, a descrição geral dos processos de síntese e a caracterização termodinâmica das unidades de operações unitárias dos processos analisados. Neste capítulo apresenta-se o equacionamento básico da equação de estado termodinâmico selecionada no software Aspen Plus™ para o cálculos das propriedades das substâncias.

Capítulo 4: são avaliadas diferentes configurações dos diagramas de fluxos no software Aspen Plus™ e os respectivos dados para a realização das simulações das etapas de: pré-tratamento, gaseificação de bagaço e palha, limpeza do gás, condicionamento, síntese e geração de eletricidade. Neste capítulo é feita uma avaliação do sistema de pré-tratamento do bagaço (secagem, torrefação e redução granulométrica) e duas diferentes tecnologias de gaseificação são avaliadas: Leito Fluidizado Circulante de aquecimento direto (autotérmico) e Leito Arrastado. São mostrados também os diagramas de fluxo e os procedimentos de cálculo dos processos de limpeza do gás (úmida e seca) e condicionamento (reforma autotérmica, reforma a vapor, reação de *shift* e remoção dos gases ácidos) do syngas. Além disso, também são apresentados os diagramas de fluxo e métodos de cálculos da síntese combustíveis e ciclo combinado.

Capítulo 5: neste capítulo são mostrados os resultados dos balanços de massa com as capacidades de produção, e dos balanços de energia com os rendimentos termodinâmicos de cada cenário. São mostrados os rendimentos dos combustíveis analisados, os potenciais de geração de energia elétrica excedente através do aproveitamento dos gases não convertidos e do calor residual do processo.

Capítulo 6: neste capítulo são apresentadas as conclusões gerais e recomendações para trabalhos futuros. A Figura 1.4 mostra a estruturação da tese de doutorado.

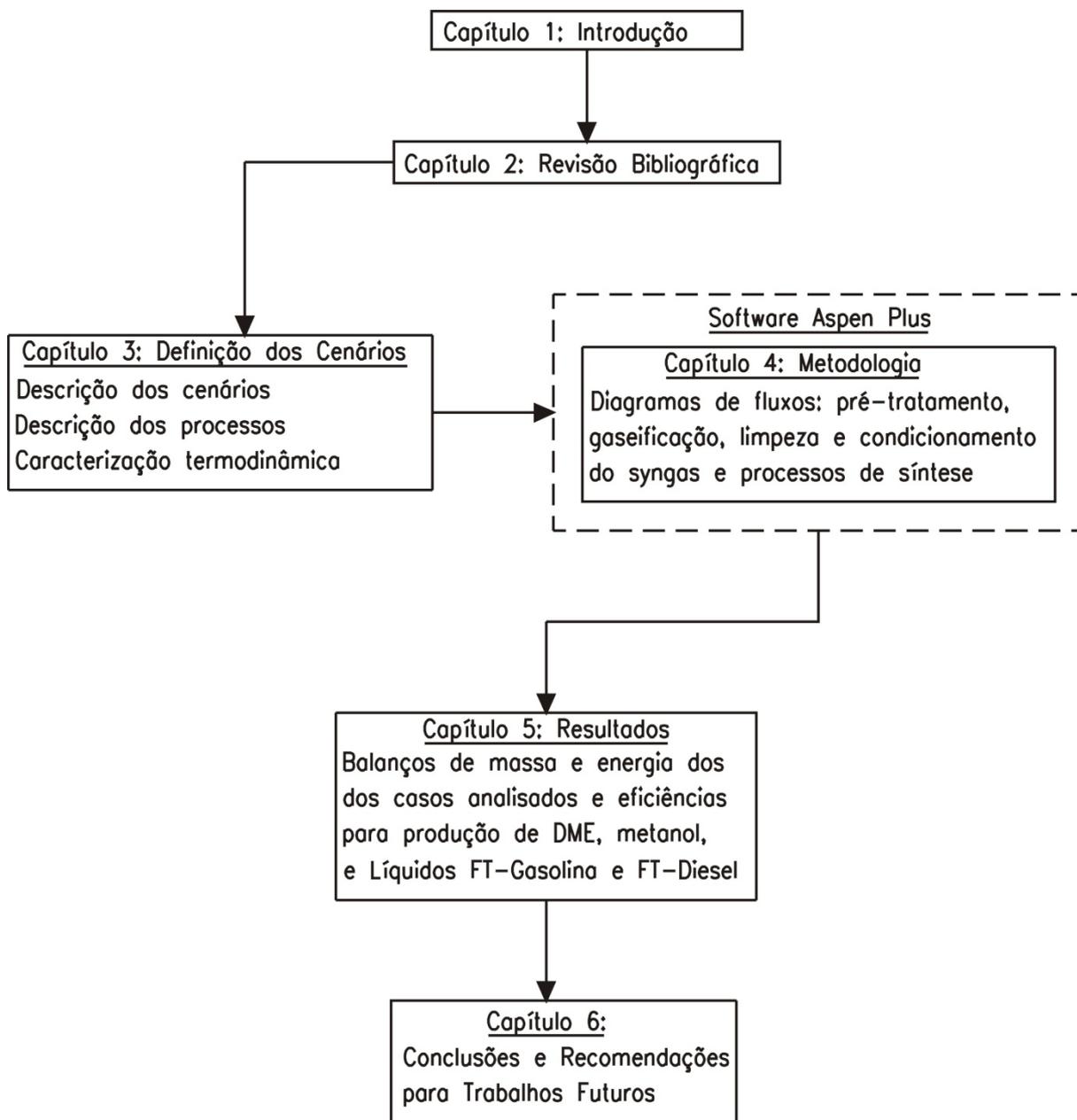


Figura 1.4 – Esquema geral de organização da Tese de Doutorado.

“Nada começa que não tenha que acabar, tudo o que começa nasce do que acabou”

José Saramago

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PRÉ-TRATAMENTO DA BIOMASSA

Quando a biomassa é utilizada nos processos de conversão termoquímica por meio da gaseificação, alguns processos de pré-tratamento para melhorar a qualidade da biomassa como matéria-prima e aumentar a sua eficiência de utilização devem ser empregados. Nesta seção serão abordados os processos de pré-tratamento mais comumente empregados para a gaseificação da biomassa, os quais incluem a secagem, redução de tamanho (trituração) e torrefação. Além disso, neste tópico será analisado o sistema auxiliar do processo de gaseificação, que é a Unidade de Separação de Ar (ASU) para produção de O₂.

2.1.1 Secagem

O alto conteúdo de umidade presente no bagaço de cana, aproximadamente 50%, faz com que ele seja uma matéria-prima inadequada para a gaseificação *in natura*. O processo de secagem é preferido antes da pelletização ou transporte à longas distâncias. Portanto, deve-se

prever a secagem do bagaço e da palha até teores de umidade da ordem de 10%, já que abaixo desse valor a eficiência de secagem cai drasticamente e o processo não apresenta viabilidade técnico-econômica (Meerman *et al.*, 2011; Pang e Mujumdar, 2010; Holmberg, 2007).

Na secagem da biomassa, os fatores a ser considerados incluem: as propriedades da biomassa, a tecnologia de conversão da biomassa a jusante, a eficiência energética da secagem, impactos ambientais, risco de incêndios e explosões, disponibilidade de fontes de calor e custos associados à secagem. A demanda de calor depende da umidade final e inicial da matéria-prima, da distribuição granulométricas das partículas e da hidrofobicidade da biomassa. O calor pode ser fornecido através da queima da própria biomassa ou outros processos (Pang e Mujumdar, 2010).

Nos processos de secagem a transferência de calor ocorre principalmente por meio da condução ou convecção, ou uma combinação desses dois processos. A radiação possui um papel secundário, insignificante nos processos de secagem. No projeto de qualquer tipo reator de secagem deve-se considerar a maximização do contato direto entre o meio de secagem e o material a ser seco (Brammer e Bridgwater, 1999).

O meio de secagem refere-se ao meio gasoso em torno do sólido a ser seco, portanto ele pode ser constituído por vapor puro ou por uma mistura de vapor e gases não condensáveis, tais como, ar ou produtos da combustão. Em sistemas de secagem convectivos, o meio de secagem é também a fonte de calor. Caso se utilize vapor como meio de secagem, o meio deve ser superaquecido para a secagem acontecer, caso contrário a umidade evaporada irá se condensar novamente. Para misturas de gás e vapor, a mistura deve estar abaixo do ponto de saturação para a evaporação ocorrer, de modo que o ponto de saturação representa o limite máximo para uma dada situação de secagem (Holmberg, 2007; Brammer e Bridgwater, 1999).

A eficiência térmica de um secador é considerada como sendo a razão entre o calor teórico necessário para evaporar a umidade durante a secagem (aumentar a temperatura e fornecer o calor latente de evaporação), dividido pela energia térmica líquida fornecida ao secador (calor fornecido menos o calor recuperado de outros processos intermediários). Além do calor necessário para evaporar a umidade, o consumo total de energia térmica do secador inclui, o calor necessário para aumentar a temperatura dos sólidos, a energia térmica na umidade dos gases de exaustão que deixam o secador e as perdas de calor do secador para o ambiente. O primeiro destes é inevitável, o segundo e o terceiro podem ser influenciados pelo projeto, tipo do secador e pela operação e, portanto, podem ser minimizados. O consumo de energia para evaporação da biomassa, presumindo uma temperatura ambiente de 15°C, situa-se na faixa de 2,40–2,90 MJ/kg de H₂O evaporada, obviamente este valor depende da

temperatura de bulbo úmido (Holmberg, 2007; Ståhl *et al.*, 2004; Berghel e Renström, 2002; Brammer e Bridgwater, 1999).

O secador rotativo é o mais usado em plantas de bioenergia no mundo. Ele é constituído por um invólucro cilíndrico levemente inclinado em relação a horizontal (declividade de 3–5%). A rotação varia entre 1 e 10 rpm, dependendo do tamanho do secador. A razão entre o comprimento e o diâmetro do tambor cilíndrico varia entre 4–10, com um diâmetro variando entre 1,0–6,0 m. O material a ser seco é carregado para dentro do tambor cilíndrico na extremidade superior, passa ao longo do tambor e sai na extremidade inferior. No interior do tambor existe uma série de hastes metálicas longitudinais que podem ser contínuas ou escalonadas. Elas possuem a função de levantar a biomassa nas bordas periféricas do secador, fazendo com que a biomassa possa entrar em contato com os gases quentes que estão passando (Li *et al.*, 2012). A Figura 2.1 apresenta um desenho esquemático de um secador rotativo para secagem de biomassa.

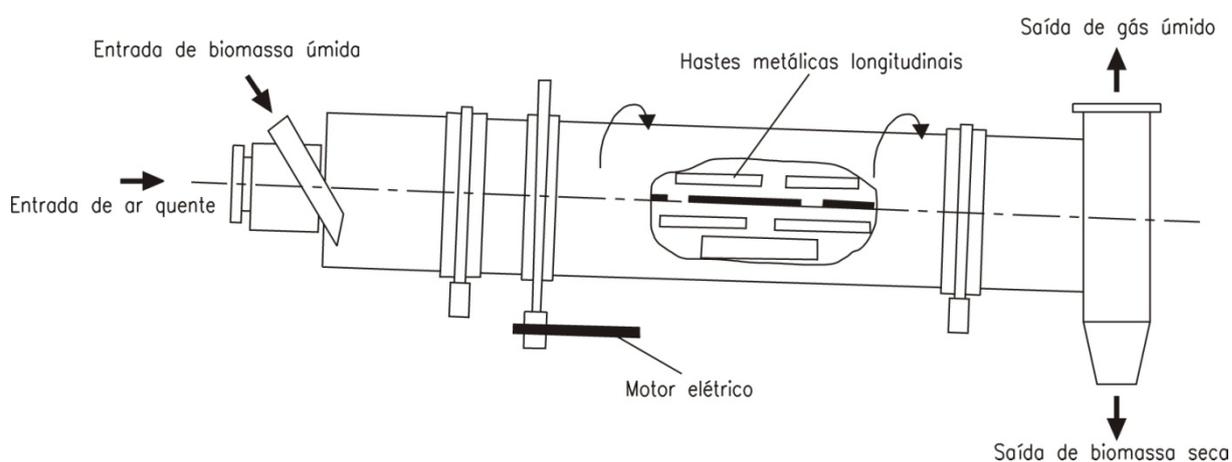


Figura 2.1 – Desenho esquemático de um secador rotativo para secagem de biomassa (Pang e Mujumdar, 2010).

O secador é formado por um cilindro tubular ligeiramente inclinado que gira em torno de seu eixo longitudinal. Este secador é contínuo, ou seja, a biomassa úmida é introduzida na parte mais elevada do tambor através de um transportador e sai na parte inferior por gravidade. O ar de secagem é introduzido no tambor em sentido contra-corrente a trajetória da biomassa (Fargenäs *et al.*, 2010).

Os procedimentos de projeto e dimensionamento dos secadores rotativos são empíricos. A Tabela 2.1 mostra os valores de projeto típicos e os dados de desempenho de vários tipos de secadores, os quais utilizam diferentes tipos de agentes de secagem, tais como, ar quente, gases de exaustão e vapor.

Tabela 2.1 – Valores de projeto e dados de desempenho de vários tipos de secadores (Li *et al.*, 2012; Fagernäs *et al.*, 2010; Pang e Mujumdar, 2010; Holmberg, 2007).

Tipo de secador	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Meio de secagem	Gás de exaustão	Ar	Vapor	Gás de exaustão	Gás de exaustão, vapor
Capacidade (t/h)	3–45	4,4–16	9,0	3,5–5,0	25,0
Temperatura de secagem (°C)	200–600	90–150	150–200	160–280	150–700
Umidade de entrada (%)	50–60	45–72	50–60	50	50–60
Umidade de saída (%)	10–15	15–20	10–15	15	10–15
Taxa de evaporação (t_{H_2O} / h)	3,6–20,0	0,5–40	5,0–40,0	0,8–7,0	6,0–30,0
Consumo de calor (MJ/kg _{H₂O})	3,5–4,2	3,0–5,0	2,0–4,0	2,5–5,8	0,5–10,0
Consumo de eletricidade (kWh/t)	10–50	30–70	–	32–50	25–40
Queda de pressão (kPa)	2,5–3,7	0,3–0,8	–	–	–
Tamanho ótimo da partícula (mm)	19–50	20–100	1,0	–	–
Tamanho máximo da partícula (mm)	125	150	0,1–2,0	–	50

(1) Secador de tambor rotativo/ (2) Secador de correia transportadora/ (3) Secador de leito fluidizado

(4) Secador de transporte em cascata/ (5) Secador de transporte pneumático.

2.1.2 Torrefação da biomassa

A torrefação pode ser definida como um processo de pré-carbonização, o qual se desenvolve justamente na fase endotérmica da pirólise, entre 250 e 300 °C. Nestas condições a hemicelulose é degradada, sendo removida a umidade, o ácido acético, frações de fenol e outros compostos de baixo poder calorífico. Deste processo, resulta um material intermediário entre a biomassa e o carvão, com altos rendimentos energéticos. O objetivo fundamental da torrefação é concentrar a energia da biomassa em um produto formado em curto período de tempo, baixas taxas de aquecimento e temperaturas moderadas, permitindo reter os voláteis de maior poder calorífico no produto torrefeito (Felfli *et al.*, 2003).

O processo de torrefação apresenta um rendimento gravimétrico médio de 75%, de tal maneira que o produto torrefeito pode ser composto por aproximadamente 55–60% de carbono, 5–6,0% de hidrogênio, 0,1–0,3% de nitrogênio e 33–39% de oxigênio na sua composição elementar, e os voláteis são reduzidos em média de 60 a 75%. O poder calorífico da biomassa torrefeita está na faixa de 17,0–23,0 MJ/kg (com base no PCI) ou 20,0–24,0 MJ/kg (com base no PCS). A biomassa torrefeita também se torna mais porosa com uma massa específica variando entre 180–300 kg/m³, por isso ela será mais frágil e quebradiça,

uma vez que ela perde sua resistência mecânica, o que a torna mais fácil de triturar e pulverizar. A torrefação pode reduzir a potência requerida para redução do tamanho da partícula de biomassa de 70 a 90%, se comparada com a peletização convencional. A umidade do produto torreficado pode ficar compreendida entre 1 e 5% (Couhert *et al.*, 2009; Uslu *et al.*, 2008).

A torrefação é um método promissor para melhorar as propriedades da biomassa, porque o tempo de residência da biomassa no reator de torrefação é reduzido, o consumo de energia do processo é baixo e a eficiência térmica do processo é elevada. A biomassa torrefeita tem um alto poder calorífico, boa moabilidade e homogeneidade do produto final. Contudo, a torrefação da biomassa envolve várias reações químicas, o que faz com que este processo seja bastante complexo, sendo descrito por modelos cinéticos. O conhecimento científico sobre o desempenho de diferentes tecnologias de torrefação, bem como informações sobre as características da biomassa torrefeita e os custos associados ainda é limitado. Existem diversos problemas que restringem a aplicação da torrefação em grandes escalas, tais como o projeto e escalonamento do reator de torrefação (Adams *et al.*, 2015; Clausen, 2014; Doassans-Carrère *et al.*, 2014; Nhuchhen *et al.*, 2014; Deng *et al.*, 2009).

No final do processo de torrefação observa-se uma diminuição da umidade da biomassa e a relação C/O, além disso, observa-se um incremento da relação C/H e do poder calorífico. Os gases da torrefação podem ser divididos em produtos da combustão (CO_2 e H_2O) e gases combustíveis. A composição dos gases depende do tipo de biomassa, tipo de reator e dos parâmetros de operação. Os gases da torrefação podem ser combustíveis porque eles apresentam na sua composição CO, CH_4 e hidrocarbonetos (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , aldeídos, cetonas, alcoóis, ésteres, etc.), porém o seu poder calorífico é bastante reduzido, menor do que os gases produzidos na gaseificação, principalmente devido à elevada quantidade de água presente nos gases. Além disso, a contribuição relativa dos produtos da combustão presentes no gás de torrefação aumenta com o incremento do tempo de residência e temperatura da torrefação (Chen *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2015; Pimchuai *et al.*, 2010; Prins *et al.*, 2006).

Os gases combustíveis podem ser queimados juntamente com uma parcela remanescente da biomassa para a geração de calor para os processo de secagem e torrefação. Quando o conteúdo energético dos gases da torrefação corresponde ao consumo de calor solicitado pelas etapas de secagem e torrefação, este o processo é denominado de autotérmico. Resultados preliminares indicam que este esquema de operação é bastante promissor e está sendo bastante pesquisado atualmente: Batidzirai *et al.* (2013); Uslu *et al.* 2008; Prins *et al.* (2006); Bergman *et al.* (2005a); Bergman *et al.* (2005b). Nestas condições o processo atinge uma eficiência térmica de 96%. Entretanto, na literatura reporta-se que o gás de torrefação é

insuficiente para a operação em condições autotérmicas, portanto necessita-se de uma fonte adicional de calor para a condução da torrefação. A Figura 2.2 mostra um esquema geral do processo autotérmico de torrefação.

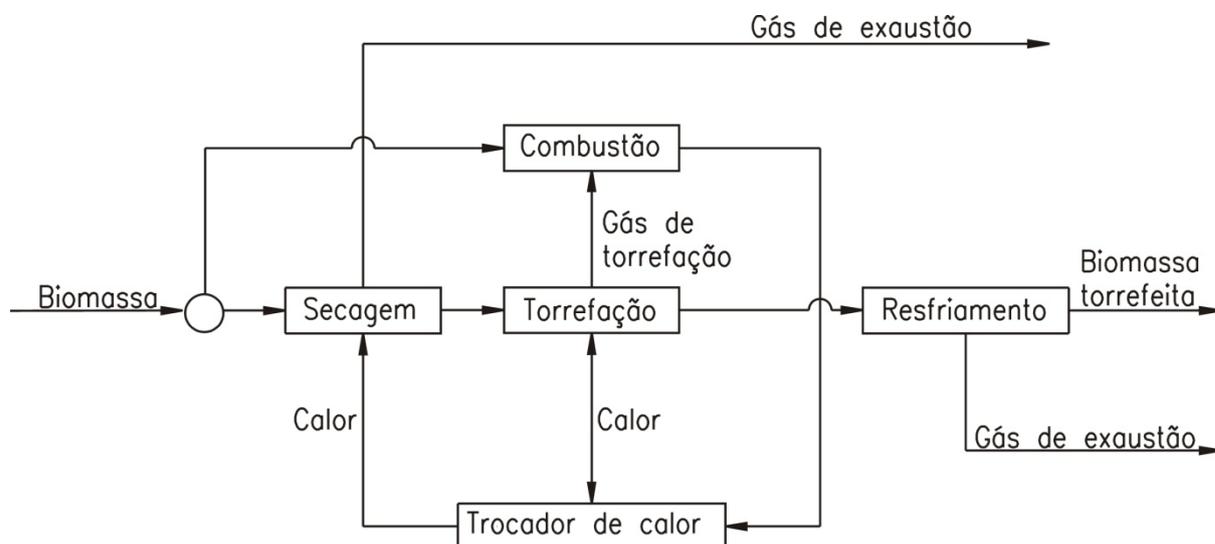


Figura 2.2 – Esquema autotérmico da torrefação (Bergman *et al.*, 2005a).

No processo de torrefação da biomassa diferentes produtos são formados, dependendo das condições de torrefação, tais como, temperatura de reação, tempo de residência e as propriedades físico-químicas da biomassa utilizada (Meerman *et al.*, 2011; Bergman *et al.*, 2005a). A Tabela 2.2 mostra características de diferentes tipos de biomassas torrefeitas.

Tabela 2.2 – Propriedades da biomassa torrefeita (Chew e Doshi, 2001).

Biomassa	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Rendimento mássico (%)	Rendimento energético (%)	PCS (MJ/kg)
Bagaço de cana	1,0	250	78,90	92,03	18,08
Briquete de madeira	0,5	270	56,0	63,7	22,77
Casca de amendoim	1,0	270	67,0	85,18	18,60
Casca de arroz	0,5	250	40,32	42,46	18,03
Colmo de milho	0,5	250	33,80	45,30	24,57
Palha de trigo	0,5	250	41,24	51,05	20,85
Pinheiro	0,5	250	82,0	89,2	20,08
Salgueiro	0,5	250	89,6	92,29	20,60
Serragem	1,0	270	59,5	67,14	20,47

Depois da torrefação as propriedades físico-químicas da biomassa se aproximam às do carvão mineral. Como resultado da decomposição parcial da biomassa, durante este processo,

a sua composição química é alterada. Na Figura 2.3 é possível observar uma comparação da madeira torrefeita com outros combustíveis sólidos, tais como, carvão, lignito, turfa, antracito e a própria madeira crua. É evidente que a biomassa comparada ao carvão contém mais O_2 e H_2O , isso explica em parte, o menor poder calorífico da biomassa em comparação ao carvão mineral (van der Stelt *et al.*, 2011).

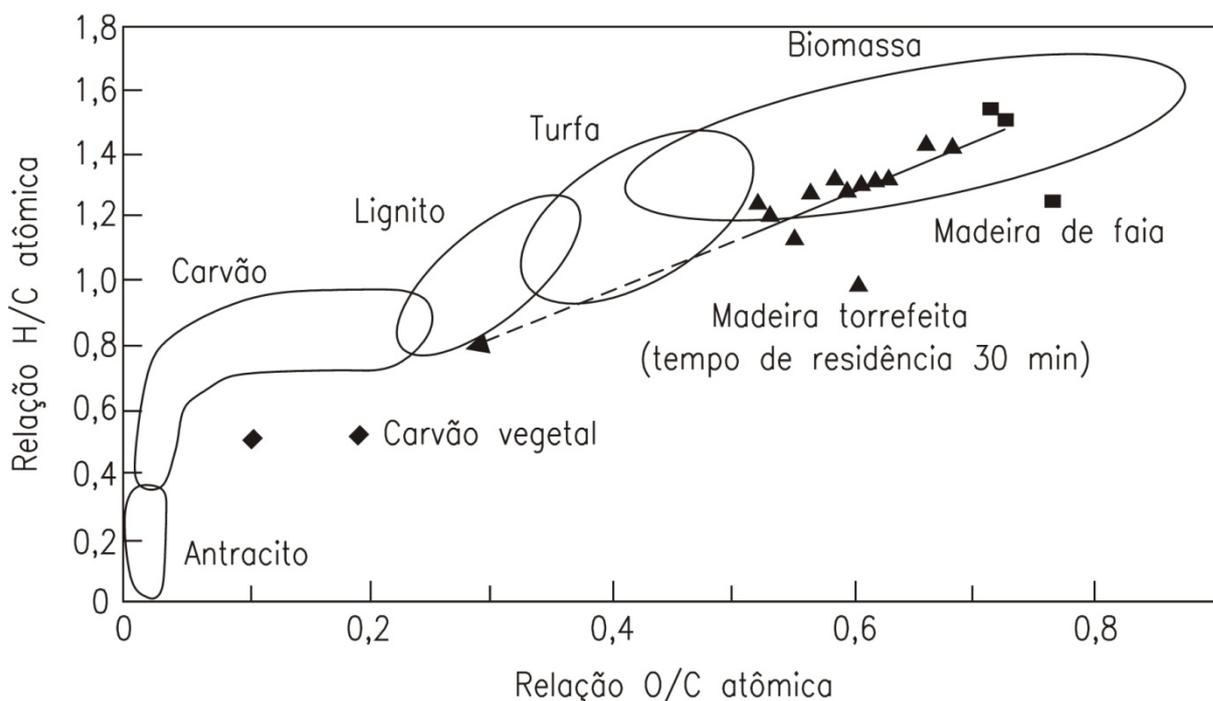


Figura 2.3 – Diferenças na composição entre vários tipos de carvão mineral, madeira crua e madeira torrefeita (van der Stelt *et al.*, 2011).

O poder calorífico do gás produzido na torrefação varia entre 5,30–9,0 MJ/m³ para temperaturas de torrefação que variam entre 250 e 300 °C (Batidzirai *et al.*, 2013; Uslu *et al.*, 2008; Prins *et al.*, 2006). Através da Tabela 2.3 é possível analisar com maiores detalhes a torrefação do bagaço de cana-de-açúcar. Para uma temperatura de torrefação de 250°C, três tempos de torrefação foram considerados (15, 30 e 45 minutos), e a perda de massa variou de 31 a 38% de sua massa original. Portanto, houve um incremento de 29 a 33% da densidade de energia por unidade de massa do bagaço, sendo que o valor do PCS do produto torreficado aumentou para 20,72 MJ/kg. Em média, a biomassa perde cerca de 30% de sua massa inicial, e aproximadamente de 5 a 10% de seu conteúdo energético, dependendo da biomassa utilizada e da sua umidade inicial (Chew e Doshi, 2011; Pimchuai *et al.*, 2010; Prins *et al.*, 2006).

Tabela 2.3 – Propriedades do processo de torrefação do bagaço de cana para uma temperatura de 250°C (Pimchuai *et al.*, 2010).

Propriedade	Unidade	Tempo de torrefação		
		15	30	45
Rendimento mássico	%	69,00	68,33	62,00
Rendimento energético	%	88,86	91,06	83,23
Energia requerida	MJ/kg _{produto}	2,34	2,58	2,99
PCS do produto torreficado	MJ/kg _{produto}	19,88	20,57	20,72
PCS do bagaço usado como matéria-prima	MJ/kg	15,44	15,44	15,44
Aumento no PCS	%	22,35	24,96	25,51
Energia líquida	MJ/kg _{produto}	17,54	17,99	17,73

2.1.3 Trituração

A moabilidade é definida como a facilidade com que a biomassa ou carvão mineral pode ser triturada ou pulverizada. Esse parâmetro não deve ser confundido com a dureza, pois biomassas com o mesmo valor de dureza podem ter diferentes valores de moabilidade, devido a presença de outros constituintes, como por exemplo, umidade. Assim, foi definido um índice padrão para a determinação da moabilidade das biomassas e do carvão mineral, denominado Índice de Moabilidade Hardgrove (HGI), que é um parâmetro essencial para se calcular o consumo de energia do sistema de trituração com base nas características físicas da biomassa, tais como, dureza, índice de fraturamento e resistência a tração. Diversas equações empíricas são reportadas para se estimar os valores de HGI para vários tipos de carvão mineral e biomassas, os quais poderiam ser avaliados de acordo com o teor de umidade, voláteis e carbono fixo (Li *et al.*, 2014). A Equação 2.1 pode ser usada para a determinação do consumo de energia necessário para a trituração da biomassa torrefeita.

$$P = \frac{0,01 \cdot \dot{m} \cdot (\sqrt{D_{ent}} - \sqrt{D_{sai}}) \frac{435}{(HGI)^{0,91}}}{\sqrt{D_{ent} \cdot D_{sai}}} \quad (2.1)$$

Onde P é a potência requerida para a trituração (W), \dot{m} é a vazão mássica de biomassa (kg/s), D_{ent} é o diâmetro médio inicial de entrada das partículas (m), D_{sai} é o diâmetro médio final de saída das partículas (m) e HGI é obtido através da Figura 2.5 através do conteúdo de carbono da biomassa.

De acordo com resultados disponíveis na literatura, após a etapa de torrefação a energia utilizada na moagem variou entre 52–150 kWh/t para d_{50} variando na faixa de 93 a 460 μm , ou seja, nesse caso a energia foi reduzida em torno de 68–89%, se comparada com a biomassa sem tratamento prévio. Estes valores de consumo energético são significativos, porém ainda são maiores do que os requeridos para a trituração do carvão mineral (7–36 kWh/t) (Agar e Wihersaari, 2012).

Ibrahim *et al.* (2013) e Sengupta (2002) relataram os valores experimentais de HGI da biomassa torrefeita, que podem ser descritos em função do conteúdo de carbono, conforme mostrado na Figura 2.4. Além da umidade da matéria-prima, o teor de cinzas e a distribuição granulométrica das partículas de biomassa introduzidas no gaseificador possuem uma grande influência sobre as reações que ocorrem no interior do reator. O tamanho de partícula requerida é principalmente uma função do tipo do reator de gaseificação, da taxa de alimentação, do tempo de residência, do gradiente de temperatura e da eficiência de gaseificação. Estes parâmetros devem ser analisados para cada tipo de gaseificador e para cada tipo de biomassa (E4Tech, 2009).

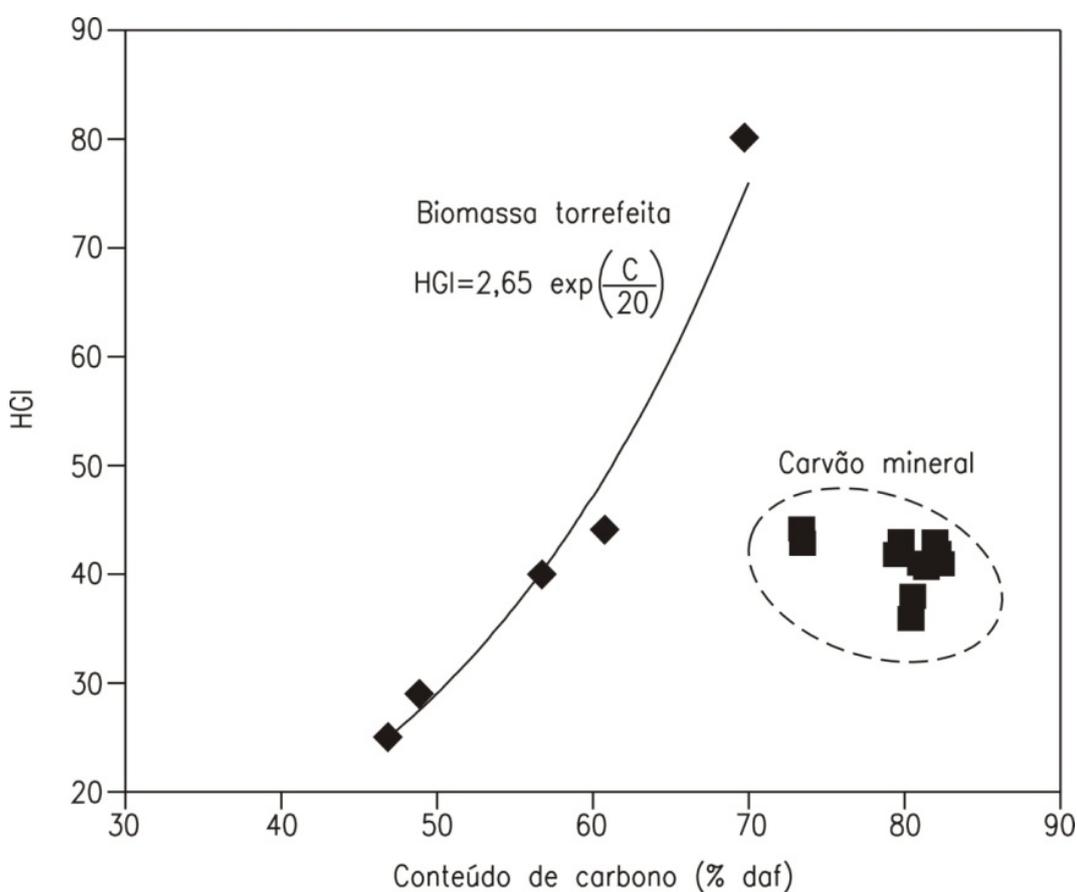


Figura 2.4 – HGI de biomassas torrefeitas e carvão mineral (elaborado através de dados de Ibrahim *et al.*, 2013; Sengupta, 2002).

Os dispositivos mais comuns para trituração da biomassa para tamanhos de partículas adequados para serem introduzidos nos gaseificadores são os picadores de faca rotativa, os moinhos de martelo e os trituradores de rolo (Kawecki, 2008; Naimi *et al.*, 2006; Cummer e Brown, 2002; Maniatis, 2001).

Os moinhos de martelo são dispositivos rotativos, porém ao invés de a biomassa ser cortada por lâminas, como nos picadores, ela é esmagada por grandes martelos de metal. A medida que a biomassa cai no moinho de martelo, os pedaços maiores são esmagados pelos martelos giratórios contra uma placa de impacto perfurada, e logo em seguida são pulverizadas entre os martelos e a peneira localizada na parte inferior do moinho. As peneiras determinam o tamanho das partículas trituradas de biomassa, que em geral possuem um tamanho variando entre 4–10 mm (E4Tech, 2009; Naimi *et al.*, 2006; Cummer e Brown, 2002; Maniatis, 2001).

Os valores reportados para trituração da biomassa são maiores do que os reportados para moagem do carvão mineral (7–36 kWh/t). Depois da torrefação, a demanda energética para a trituração diminui aproximadamente de 4–7 vezes. A madeira torrefeita pode ser pulverizada para tamanhos de partículas variando entre 0,25–0,40 mm, com uma demanda energética de 25–45 kWh/t. A demanda de energia para pulverização com o tamanho de partícula desejado depende muito das espécies de biomassas utilizadas e do tipo de pré-tratamento (Tremel *et al.*, 2013; Hernández *et al.*, 2010; Kawecki, 2008; van der Drift *et al.*, 2004; Korbee *et al.*, 1998). A Tabela 2.4 mostra dados de desempenho dos trituradores de rolo e dos trituradores de moinho de martelo.

Tabela 2.4 – Características de desempenho dos trituradores de biomassa (Hamelinck, 2004).

Parâmetro	Unidade	Triturador de rolo (facas)	Triturador de moinho de martelo
Vazão mássica	t/h	10,0	50,0
Custo	Milhões R\$	0,45	1,18
Fator de capacidade	%	90	90
Tempo de vida útil	anos	15	15
Consumo de energia	kWh _e /t	8,22	3,50
Tamanho médio das partículas	mm	30	10
Densidade das partículas	kg/m ³	240	240
Perda de material	%	2,0	2,0

2.1.4 Unidade de Separação de Ar (ASU)

A produção de combustíveis de segunda geração pela rota termoquímica a partir de gás de síntese (syngas) prevê a utilização de agentes de gaseificação sem N_2 , a fim de se obter um gás com maiores teores de CO e H_2 . O custo de produção de O_2 representa um obstáculo tecnológico para a utilização em grande escala destas tecnologias. A utilização de O_2 puro (95% molar) ao invés de ar como agente de gaseificação, conduz a um menor volume de syngas produzido, com um maior poder calorífico. Basicamente existem dois tipos de processos de separação de ar para a extração do O_2 : métodos criogênicos e métodos não criogênicos. Os métodos não criogênicos são constituídos por: absorção de O_2 através de processos químicos, separação por adsorção sob vácuo, separação por adsorção em peneiras moleculares, separação através de membranas poliméricas e separação através de Membranas de Transporte de Íons (MTI). A separação por membranas apresenta um grande potencial, porém ainda está em fase de demonstração (Jones *et al.*, 2011; Smith e Klosek, 2001).

Os dois parâmetros mais importantes para o projeto da ASU industrial para produção de O_2 são: tipo de tecnologia empregada, vazão de produto requerida, grau de pureza do produto, pressão, fator de capacidade e possibilidade de integração energética entre a ASU e outros processos industriais. Das opções existentes para a produção de O_2 , a separação criogênica é atualmente a opção mais viável do ponto de vista técnico e econômico, quando se requer um elevado grau de pureza (>95%) e uma grande vazão (>2,5 t/h). As tecnologias de membrana e adsorção são interessantes para pequenas vazões (<100 t/dia). O O_2 puro deve ser comprimido em um compressor de múltiplos estágios e a eficiência isentrópica desse processo é de 75%, e entre os estágios de compressão o O_2 é resfriado até 40°C (Tremel *et al.*, 2013; Meerman *et al.*, 2011; E4Tech, 2009; Hamelinck, 2004; Smith e Klosek, 2001).

A separação criogênica de ar é atualmente a tecnologia mais eficiente e de baixo custo para a produção de grandes quantidades de O_2 , N_2 como produtos líquidos ou gasosos, a temperaturas muito baixas (cerca de -185 °C). A separação consiste de quatro etapas principais: compressão do ar, purificação, refrigeração e destilação. Uma ASU convencional utiliza um processo com multi-coluna para a destilação criogênica, produzindo O_2 a partir do ar comprimido, obtendo-se altas taxas de recuperação e de pureza do produto final. Esta tecnologia também permite produzir N_2 como subproduto útil, com alta pureza, a um custo baixo (Smith e Klosek, 2001).

O ar comprimido é resfriado e limpo antes de entrar no trocador de calor criogênico e na coluna de destilação para produção de O_2 , N_2 e ar. Diversas opções de configurações para os trocadores de calor, colunas de destilação, bombeamento e equipamentos de compressão são

possíveis. Estas alternativas de processos são determinadas pelos seguintes parâmetros: pureza requerida dos produtos e subprodutos, vazões produzidas, custo de capital e de operação e manutenção, consumo energético e grau de integração energética entre a ASU e outras unidades industriais (Allam *et al.*, 2000). A Figura 2.5 mostra uma ASU criogênica que utiliza o princípio de duas colunas de separação de ar. Esta planta é baseada em uma coluna de destilação de baixa e alta pressão. O condensador da coluna de alta pressão é resfriado pelo reaquecedor da coluna superior de baixa pressão. Este princípio é amplamente utilizado para as instalações de separação criogênica de ar (Cornelissen e Hirs, 1998).

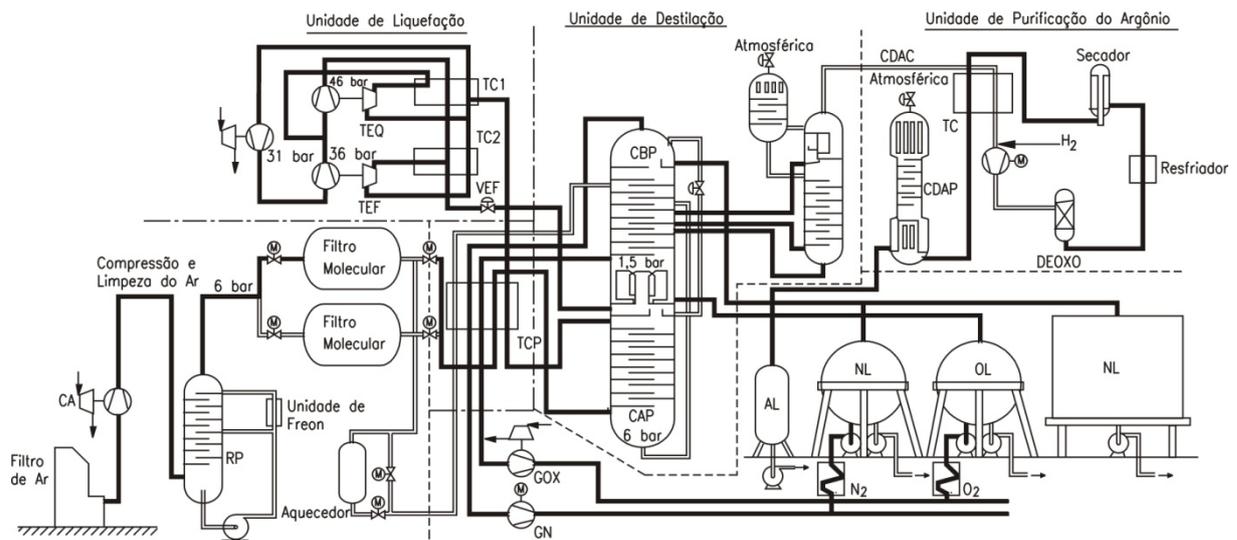


Diagrama de Fluxo da ASU: TEF (Turbina de Expansão Fria); DEOXO (Unidade de Desoxigenação); GN (Gases Nitrogenados); GOX (Gases Oxigenados); TCP (Trocador de Calor Principal); CDAP (Coluna de Destilação de Argônio Puro); CDAC (Coluna de Destilação de Argônio Cru); RP (Resfriador de Pulverização); TEQ (Turbina de Expansão Quente); AL (Argônio Líquido); CAP (Coluna de Alta Pressão); NL (Nitrogênio Líquido); OL (Oxigênio Líquido); TC (Trocador de Calor); VEF (Válvula de Estrangulamento do Fluxo); CBP (Coluna de Baixa Pressão); CA (Compressor de AR).

Figura 2.5 – ASU criogênica de ar que utiliza o princípio de duas colunas de separação de ar (Cornelissen e Hirs, 1998).

Determinou-se que para aplicações de gaseificação a melhor viabilidade técnico-econômica corresponde a utilização de oxigênio com 95% de pureza, ou seja, uma concentração de 95% molar de O_2 e 5% molar de N_2 (Sun *et al.*, 2011; Palfreyman *et al.*, 2006; Smith e Klosek, 2001).

A Tabela 2.5 mostra uma comparação entre diversas tecnologias disponíveis para a produção de O_2 . A Figura 2.6(a) mostra a escala de produção de O_2 em função da variação do grau de pureza de diferentes sistemas de produção de O_2 . A Figura 2.6(b) mostra o consumo de energia para diferentes tecnologias de produção de O_2 (adsorção com variação de pressão, membrana de transporte de íons e separação criogênica) em função da capacidade de produção.

Tabela 2.5 – Comparação entre diversas tecnologias disponíveis para a produção de O₂ (Sun *et al.*, 2011).

Processo	Unidade	Processos químicos	Adsorção sob vácuo	Membranas poliméricas	MTI	Criogênica
Situação atual	–	Em desenvolvimento	Comercial	Comercial	Comercial	Tecnologia madura
Escala	t/dia	–	< 150	< 20	< 10	20–3500
Grau de pureza	% O ₂	> 99	95	35–45	> 99	90–99,5
Subprodutos	–	Não	Não	Não	Não	Ar, N ₂
Consumo energético	kWh/t	–	–	–	225	250 – 400
Opções de integração	–	Média	Média	Baixa	Média	Alta

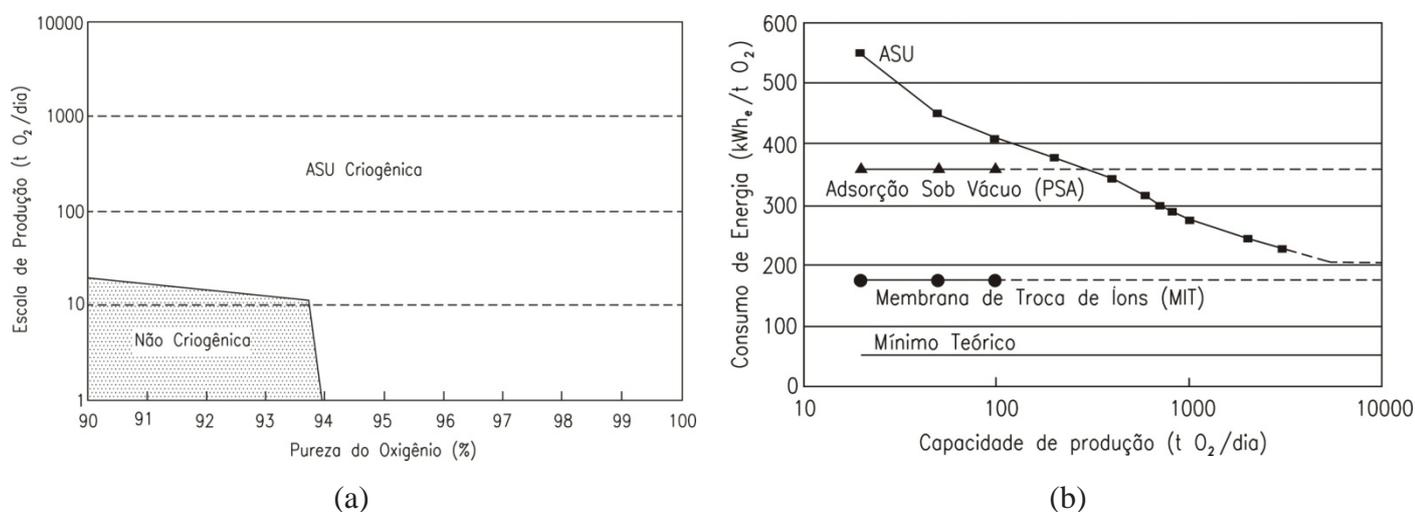


Figura 2.6 – (a) Variação do grau de pureza de diferentes sistemas de produção de O₂. (b) Comparação do consumo de energia para diferentes tecnologias de produção de O₂ para diferentes escalas de produção (Palfreyman *et al.*, 2006).

2.2 GASEIFICAÇÃO

2.2.1 Visão geral da gaseificação

A gaseificação é um complexo processo de oxidação termoquímica parcial que é realizado em um ambiente com condições sub-estequiométricas, pois para ocorrer ela necessita de cerca de 20 a 50% da quantidade estequiométrica de O₂ requerida no processo de combustão. O mecanismo de oxidação parcial da gaseificação pode ocorrer em temperaturas que variam na faixa de 700–1500 °C, e em pressões que podem variar de 1–50 bar. Todavia,

esses dois parâmetros são dependentes do tipo de reator de gaseificação (Alauddin *et al.*, 2010).

A gaseificação de biomassa com O_2 e vapor torna-se muito interessante, porque este processo produz um syngas com maiores teores de H_2 , o qual pode ser usado para a síntese química. Os parâmetros mais importantes para o projeto e desempenho do sistema de gaseificação são: tipo do reator de gaseificação; vazão mássica de biomassa; composição físico-química e tamanho das partículas da biomassa; conteúdo de cinzas e umidade da biomassa; capacidade de produção; temperatura e pressão do reator; tempo de residência das partículas; conversão de carbono e eficiências (a frio e a quente) do gaseificador (de Lasa *et al.*, 2011; Siedlecki *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2011).

Neste contexto, a fim de contribuir com o prosseguimento e difusão científica, o Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída (NEST), grupo de pesquisa da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) desenvolve há mais de dez anos trabalhos aplicados na avaliação teórica e experimental da gaseificação. Martínez *et al.* (2011) realizaram um estudo experimental da gaseificação de cavacos de madeira em um gaseificador de leito fixo com duplo estágio de injeção de ar. Galindo *et al.* (2014) utilizaram este mesmo gaseificador de duplo estágio de injeção de ar e avaliaram a os efeitos das condições operacionais sobre a qualidade do syngas obtido. Sales Oliveira (2015) utilizou o mesmo gaseificador de leito fixo, contudo realizou modificações técnicas no equipamento visando gaseificar cavacos de madeira com diferentes agentes oxidantes (ar, oxigênio e vapor) para verificação das concentrações de H_2 , CO , CH_4 , CO_2 e alcatrões nos syngas, bem como, o seu poder calorífico.

Martínez *et al.* (2012) analisaram os gargalos tecnológicos envolvidos na gaseificação de biomassa em leito fixo para a geração de syngas visando o seu uso posterior em motores de combustão interna. Centeno *et al.* (2012) realizaram uma avaliação teórica e experimental de um gaseificador de biomassa de leito fixo acoplado a um motor de combustão interna para a geração de eletricidade.

2.2.2 Reações químicas da gaseificação

Quando qualquer combustível sólido orgânico, incluindo a biomassa, é submetido ao processo termoquímico de gaseificação é possível identificar quatro etapas intermediárias distintas de conversão: secagem, pirólise (desvolatilização), combustão (oxidação) e gaseificação (redução), conforme mostrado na Figura 2.7.

Em geral, embora estes processos sejam modelados em série, não há nenhuma fronteira de separação nítida entre eles, e frequentemente eles se sobrepõem. Em um processo típico de gaseificação, a biomassa primeiramente é aquecida para a realização da secagem, e em seguida ela sofre uma degradação térmica (pirólise) liberando os produtos da pirólise. Esses produtos reagem entre si, bem como, com o agente de gaseificação (ar, O₂ ou vapor) na etapa de redução para a formação dos produtos finais da gaseificação. Durante o processo de gaseificação ocorre principalmente reações exotérmicas de oxidação, e reações endotérmicas de redução que envolvem a fase sólida e gasosa (Gómez-Barea e Leckner, 2010).

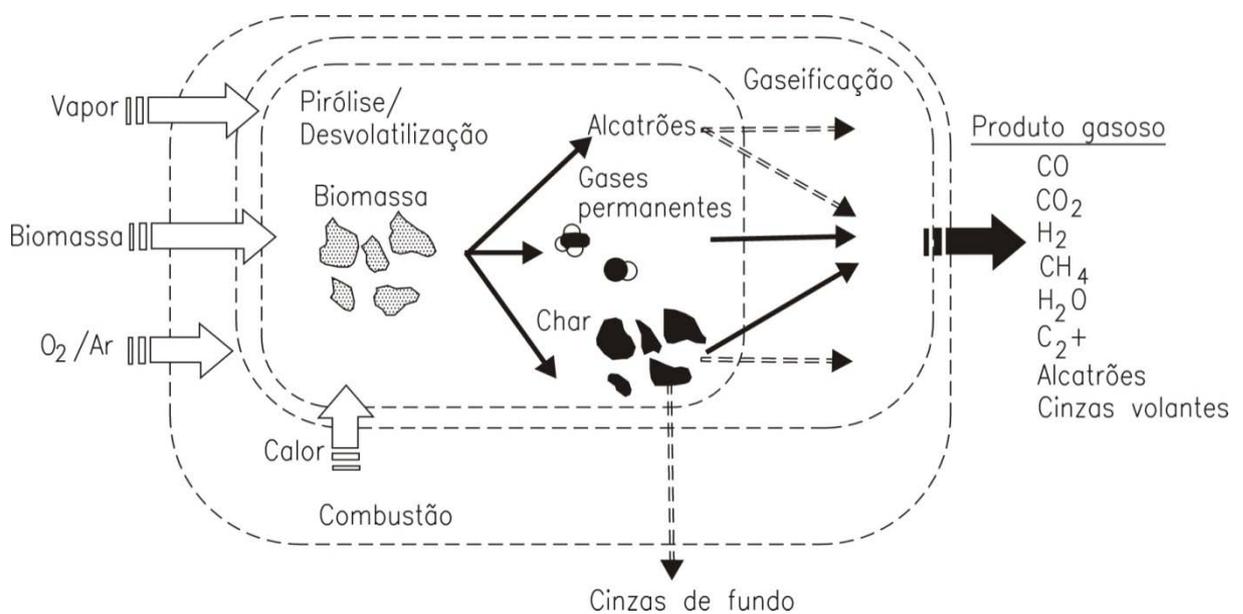
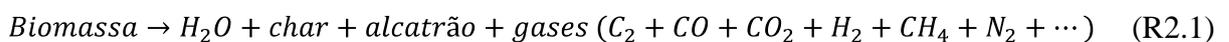


Figura 2.7 – Esquema geral do processo de gaseificação (Gómez-Barea e Leckner, 2010).

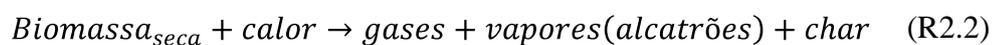
2.2.2.1 Secagem

Nesta etapa o teor de umidade da biomassa é evaporado, através do calor fornecido pelas reações exotérmicas da etapa de combustão. A secagem final da biomassa ocorre entre temperaturas de 100–200 °C (Reação R2.1). Acima de 100 °C a H₂O que é ligada a biomassa é removida, e à medida que a temperatura sobe os extrativos de baixo peso molecular iniciam a sua volatilização, que continua até que a temperatura de 200 °C seja alcançada (Arnavat, 2011; Siedlecki *et al.*, 2011; Basu, 2010).



2.2.2.2 Pirólise

Esta etapa representa essencialmente a decomposição térmica da biomassa, por meio do calor fornecido pelas reações exotérmicas de combustão, na ausência de O₂. A pirólise se inicia ao redor de 200 °C e se estende até aproximadamente 600–700 °C. A composição dos produtos depende principalmente da temperatura, pressão e composição inicial dos gases durante a desvolatilização. O produto da pirólise é composto por gases não condensáveis (H₂, CO, CH₄, H₂O e CO₂), líquidos (alcatrões e hidrocarbonetos poliaromáticos) e uma fração sólida (carbono sólido não decomposto e cinzas, composto denominado *char*), conforme mostrado na Reação R2.2. O poder calorífico do gás produzido na pirólise é baixo variando de 3,5 a 8,0 MJ/m³ (Arnavat, 2011; Siedlecki *et al.*, 2011; Basu, 2010):



A pirólise recebe diferentes denominações dependendo das condições utilizadas. Na pirólise lenta (carbonização) são empregadas baixas temperaturas (aproximadamente 400 °C) e longos tempos de residência (dias), favorecendo a produção de carvão vegetal. A produção típica de produtos da carbonização é de 30% de líquidos, 35% de gases e 35% de carvão vegetal. A pirólise convencional ou rápida envolve temperaturas moderadas (aproximadamente 650 °C) e um baixo tempo de residência (segundos) dos gases, que favorecem a produção de líquidos. A produção típica de produtos da pirólise rápida é de 12% de sólidos, 13% de gases e 75% de líquidos (bio-óleo). Por outro lado, a gaseificação que é realizada com elevadas temperaturas rende em torno de 5% de líquidos, 10% de sólidos e 85% de gases (Braga, 2012; Mohan *et al.*, 2006). A Figura 2.8 mostra o esquema geral do processo de pirólise.

Uma parcela do alcatrão irá se decompor em hidrocarbonetos menores e gases não condensáveis. Essa decomposição envolve alguns tipos de reações, tais como: oxidação parcial, reforma a vapor, craqueamento térmico, hidrogenação e desalquilação. Processos primários e secundários de conversão dos alcatrões podem ser homogêneos (reações gás–gás) ou heterogêneos (reações sólido–gás) (Palma, 2013; Braga, 2012). As principais reações que podem ocorrer durante a decomposição do alcatrão são mostradas na Tabela 2.6.

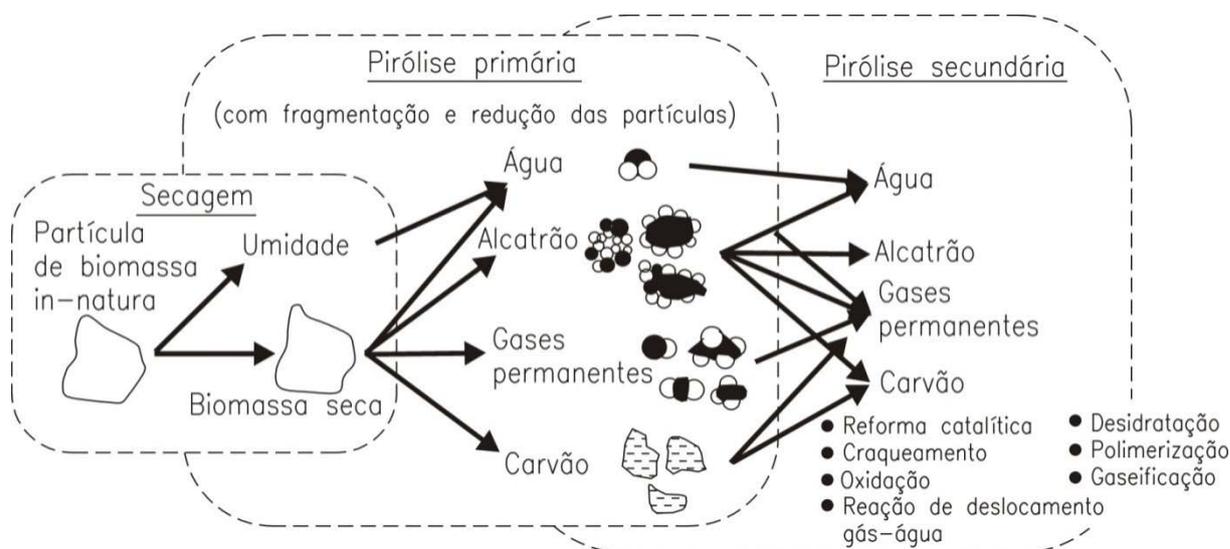


Figura 2.8 – Esquema geral do processo de pirólise (Neves *et al.*, 2011).

Tabela 2.6 – Principais reações que ocorrem durante a decomposição dos alcatrões (Palma, 2013; Shen e Yoshikawa, 2013; Gómez-Barea e Leckner, 2010).

Estequiometria	Nome da reação	Calor de reação (MJ/kmol)	Nº
$C_nH_m + (n/2)O_2 \rightarrow nCO + (m/2)H_2$	Oxidação parcial		R2.3
$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n + m/2)H_2$	Reforma a vapor		R2.4
$C_nH_m + xH_2O \rightarrow C_xH_y + qCO + pH_2$	Desalquilação a vapor		R2.5
$C_nH_m + (2n - m/2) H_2 \rightarrow nCH_4$	Hidrogenação	Reações	R2.6
$C_nH_m + xH_2 \rightarrow C_xH_y + qCH_4$	Hidro-desalquilação	endotérmicas	R2.7
$C_nH_m + nCO_2 \rightarrow (m/2) H_2 + 2nCO$	Reforma seca	+200 a +300	R2.8
$C_nH_x \rightarrow nC + (x/2) H_2$	Formação de carbono		R2.9
$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_{n-1}H_{2(n-1)} + CH_4$	Craqueamento		R2.10
$C_nH_m \rightarrow m/4 CH_4 + (n - m/4)C$	Craqueamento térmico		R2.11
$pC_nH_x \rightarrow qC_mH_y + rH_2$	Craqueamento térmico		R2.12

2.2.2.3 Oxidação

Os produtos da etapa da pirólise reagem com um oxidante suprido externamente. O oxidante mais comumente utilizado é o O_2 , a partir do ar ou na forma pura, todavia vapor e CO_2 também podem atuar como oxidantes. A combustão se inicia em torno de 700 °C, e dependendo do tipo de reator de gaseificação pode chegar até 1500 °C. As reações de oxidação (combustão) são exotérmicas, homogêneas (reações gás-gás) ou heterogêneas (reações sólido-gás), e são fundamentais para o processo de gaseificação, porque elas proporcionam a energia térmica necessária para as reações endotérmicas (secagem, pirólise e

redução). O O₂ fornecido reage com as substâncias orgânicas combustíveis presentes no gaseificador (principalmente C, H₂ e CH₄) resultando na formação de CO₂ e H₂O, que posteriormente são reduzidas por meio do contato com o carvão produzido na etapa de pirólise (Doherty *et al.*, 2009; Higman e van der Burgt, 2008). As principais reações de combustão mais comuns são mostradas na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Reações de oxidação (de Lasa *et al.*, 2011; Doherty *et al.*, 2009).

Estequiometria	Calor da reação (MJ/kmol)	Nome da reação	N°
Combustão do carbono (reações heterogêneas)			
$C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$	-111,0	Combustão parcial	R2.13
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394,0	Combustão completa	R2.14
Oxidação dos voláteis (reações homogêneas)			
$CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$	-283,0	Combustão parcial do CO	R2.15
$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	-242,0	Combustão parcial do H ₂	R2.16
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-803,0	Oxidação completa do CH ₄	R2.17
$CH_4 + 1/2 O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-36,0	Oxidação parcial do CH ₄	R2.18

2.2.2.4 Redução

Esta etapa ocorre quando a quantidade de O₂ é bem menor (cerca de 20 a 50%) que a quantidade estequiométrica necessária para a oxidação do combustível. Neste caso, diversas reações de redução ocorrem no intervalo de temperatura entre 800 a 1200 °C. Em relação oposta as reações de oxidação, a maioria das reações de redução (gaseificação) e reforma (reforma a vapor, reforma parcial) são endotérmicas (Arnavat, 2011; Doherty *et al.*, 2009).

Os produtos da gaseificação são gases não condensáveis combustíveis (CO₂, H₂O, CO, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, etc.) que são obtidos por meio de uma série de reações químicas simultâneas e sucessivas. As quatro reações mais importantes da gaseificação são: reação de água-gás, reação de Boudouard, reação de deslocamento água-gás e reação de metanação (Tabela 2.8). As Reações R2.21 e R2.22 são as principais reações para a geração de H₂ e CO, ambas são endotérmicas e possuem altas energias de ativação. A reação de deslocamento água-gás (R2.25) possui bastante influência sobre a relação H₂/CO do syngas. Esta relação é muito importante quando o syngas produzido for utilizado posteriormente em processos de síntese, portanto o processo de deslocamento água-gás é empregado em plantas de produção de NH₃ e H₂. As reações de metanação contribuem para o aumento do PCI do gás, porém estas reações são muito lentas, a não ser que, se utilize catalisadores e o sistema seja

submetido a altas pressões (Gómez-Barea e Leckner, 2010; Liu *et al.*, 2010; Doherty *et al.*, 2009).

Com temperaturas elevadas podem ocorrer reações entre o nitrogênio e o enxofre com o agente oxidante (O₂ e H₂O) e o gás produzido na zona de redução (H₂, CO, CO₂, CH₄, etc.). As quantidades produzidas dessas impurezas (particulados, alcatrões, álcalis, compostos de nitrogênio, enxofre e cloro) são insignificantes em relação aos componentes principais do syngas. Entretanto, é necessário considerar essas reações durante a operação de sistemas de gaseificação, porque os produtos dessas reações podem ter um efeito nocivo significativo sobre os equipamentos e processos a jusante, como por exemplo, envenenamento dos catalisadores usados nos processos de síntese (Liu *et al.*, 2010; Doherty *et al.*, 2009).

Tabela 2.8 – Principais reações envolvidas na etapa de redução (de Lasa *et al.*, 2011; Basu, 2010; Gómez-Barea e Leckner, 2010; Liu *et al.*, 2010; Higman e van der Burgt, 2008).

Estequiometria	Calor da reação (MJ/kmol)	Nome da reação	Nº
Gaseificação do <i>char</i> (reações heterogêneas)			
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-75,0	Hidrogaseificação	R2.19
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+173,0	Reação de Boudouard	R2.20
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+131,0	Reação de água-gás	R2.21
$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	+90,0	Reação de água-gás	R2.22
$2C + 2H_2O \rightarrow CH_4 + CO_2$	-12,5	Reação de água-gás	R2.23
Gaseificação (reações homogêneas)			
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	+206,0	Reforma a vapor do CH ₄	R2.24
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41,0	Deslocamento água-gás	R2.25
$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-247,0	Reação de metanação	R2.26
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165,0	Reação de metanação	R2.27

2.2.3 Tipos de reatores de gaseificação

Os reatores de gaseificação têm sido pesquisados há mais de um século, o que resultou em uma grande disponibilidade de diversos modelos de reatores, desde pequenas escalas até relativamente grandes escalas. Para a gaseificação de biomassa diferentes tipos de reatores estão disponíveis. O modelo mais adequado depende da vazão mássica de biomassa requerida, bem como, de suas características físico-químicas. Segundo Knoef (2005) Os reatores de gaseificação podem ser classificados de diversas maneiras: tipo de agente de gaseificação (ar,

O₂, vapor), fornecimento de calor ao reator (autotérmico e alotérmico), tipo de pressão (atmosférico ou pressurizado), contato entre o oxidante e o combustível (leito fixo, leito fluidizado e leito arrastado).

2.2.3.1 Gaseificadores de Leito Fluidizado

Nos gaseificadores de leito fluidizado o agente oxidante e o combustível são misturados de forma totalmente turbulenta, em um leito em alta temperatura, composto por um material sólido inerte, tal como quartzo, sílica ou substâncias catalisadoras ativas (dolomita, olivina, magnesita, etc.), com tamanho de partícula que pode variar de 50–500 µm. Devido à intensa mistura entre o sólido e o gás no leito fluidizado, as diferentes zonas de gaseificação (secagem, pirólise, oxidação e redução) não podem ser separadas e claramente identificadas. Os reatores de leito fluidizado são quase isotérmicos, ou seja, eles possuem uma distribuição uniforme de temperatura ao longo da seção transversal em torno de 700–900 °C. A pressão de operação dos reatores pode variar entre 1–40 bar (Le, 2012; Liu *et al.*, 2010; Lettner *et al.*, 2007).

Os gaseificadores de leito fluidizado são projetados para capacidades de 10 MW_{th} até 500 MW_{th}. O agente de gaseificação é injetado na parte inferior por bicos injetores e ascende até a parte superior, de tal forma que ao longo da sua trajetória ele vai fluidizando o material combustível no leito. Quando as partículas atingem um ponto em que a queda de pressão é igual a força de atração gravitacional das mesmas, elas ficam suspensas, o que se denomina velocidade mínima de fluidização, este é um parâmetro importante para o projeto dos reatores. Um aumento adicional da velocidade de injeção do agente de gaseificação faz com que as partículas se movimentem mais rapidamente e ocorra o aparecimento de bolhas de ar no leito (Liu, 2013; Salaices, 2010; Tock *et al.*, 2010; Olofsson *et al.*, 2005).

Os gaseificadores de leito fluidizado circulante possuem boas características para a gaseificação de biomassa devido ao elevado tempo de residência do gás e da biomassa dentro do reator. Eles possuem um dispositivo elevador transportador de sólidos (*riser*) no leito (com altura variando de 6–12 m), um ciclone no topo e um sistema de reciclagem de sólidos. Nesses reatores os sólidos são dispersos ao longo de todo o elevador transportador de sólidos, permitindo um longo tempo de residência do gás e das partículas finas. A granulometria do material inerte do leito varia de 50–500 µm (Beheshti *et al.*, 2015; Siedlecki, 2011; Knoef, 2005). As Figuras 2.9(a) e 2.9(b) mostram um esquema geral dos gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante, respectivamente.

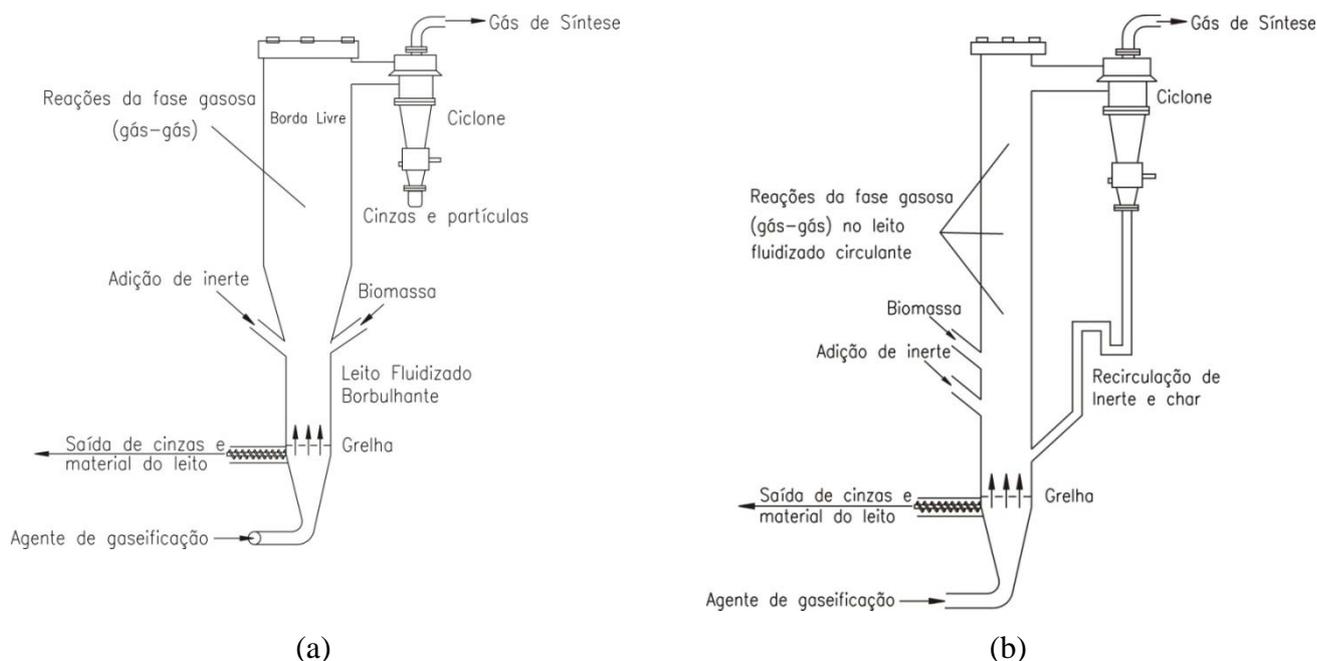


Figura 2.9 – Gaseificadores de leito fluidizado. (a) Leito Fluidizado Borbulhante (b) Leito Fluidizado Circulante (Olofsson *et al.*, 2005).

A velocidade de fluidização nos gaseificadores de leito fluidizado circulante é elevada (5,0–10,0 m/s), ocorrendo uma grande migração das partículas sólidas para fora do transportador de sólidos. A velocidade de fluidização aumenta, porém a Relação de Equivalência (ER) deve permanecer invariável (0,2–0,5). No ciclone ocorre a captura e separação das cinzas e a reciclagem contínua do material do leito e do *char* na base do leito. A taxa de reciclagem dos sólidos e a velocidade de fluidização são suficientes para manter o leito hidrodinamicamente em regime de fluidização rápida. Neste tipo de reator não existe uma interface distinta entre a borda livre (*freeboard*), que fica situada acima da superfície do leito, e a zona de fluidização do leito (Tunã, 2013; Salaices, 2010; Silaen, 2010; Sun *et al.*, 2011; Alauddin *et al.*, 2010).

O elevado grau de mistura entre o agente de gaseificação e os sólidos facilita a gaseificação, porém por outro lado, essa mistura poderá arrastar algumas partículas sólidas não gaseificadas (elutriação), o que reduz sensivelmente a conversão de sólidos, e diminui a eficiência. Outro importante problema é relacionado a lenta difusão do O_2 das bolhas para a fase de emulsão, que pode criar uma zona de oxidação ao longo de todo o reator, podendo contribuir para o decréscimo do estágio de redução, e diminuindo a eficiência da gaseificação (Tunã, 2013; Liu *et al.*, 2010; Salaices, 2010; Toossen, 2010; Olofsson *et al.*, 2005).

A Tabela 2.9 mostra os principais parâmetros de comparação entre os gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e circulante.

Tabela 2.9 – Parâmetros de comparação entre os gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e circulante (Arena, 2012; Siedlecki *et al.*, 2011; Alauddin *et al.*, 2010; E4Tech, 2009).

Parâmetro	Unidade	Leito fluidizado	
		Borbulhante	circulante
Temperatura do leito	°C	700–950	800–1000
Temperatura de exaustão dos gases	°C	500–800	600–900
Pressão de operação	bar	1–35	1–25
Conversão de carbono (CC)	%	91–96	94–99
Escala de produção	MW _{th}	10–100	20–500
Razão de rendimento térmico	MW/m ²	1,2–1,6	5,0–7,0
Produção de alcatrão	g/Nm ³	9–15	5–11
Particulados no syngas	g/Nm ³	2–10	10–30
PCI do syngas	MJ/Nm ³	4,5–8,2	5,0–12,0
Umidade da biomassa	%	10–55	5–60
Teor de cinzas da biomassa	%	<25,0	<20,0
Eficiência fria	%	72–85	78–86
Tamanho da partícula	mm	50–150	<20
Tamanho das partículas do leito	mm	0,8–4,0	0,05–0,5
Velocidade de fluidização	m/s	2,0–3,0	5,0–10,0

2.2.3.2 Gaseificadores de Leito Arrastado

Em relação a gaseificação em leito arrastado existem diversos tipos de concepções tecnológicas comerciais disponíveis, cujas configurações são alteradas de acordo com o sistema de recuperação de energia e resfriamento dos gases (Figura 2.10). Em relação ao sistema de resfriamento do syngas, o mesmo não pode ser diretamente efetuado, porque o gás sai do gaseificador a uma temperatura elevada contendo partículas arrastadas, o que inviabiliza a troca de calor em trocadores de calor convencionais. Deve-se ter sempre em conta que o vapor é um moderador de temperatura durante a gaseificação em leito arrastado com O₂. Portanto, o primeiro conceito de resfriamento do syngas (Figura 2.10) utilizado pelo gaseificador Shell recicla o gás frio depois do filtro de partículas, resfriando o gás até 900 °C, o que assegura a geração de vapor de média pressão de 22 bar (Tremel *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2012; Martelli *et al.*, 2011).

O segundo conceito é o uso de um trocador de calor de calor para o resfriamento radiante do gás, como no gaseificador da GE. O gás é resfriado até 700 °C para geração de vapor de média pressão. Em seguida, as cinzas são removidas, e o gás pode ser novamente

resfriado em trocadores de calor convectivos, para produção de vapor saturado. A temperatura mínima é definida como a temperatura de formação de sais de amônia, ou seja, 240 °C. No terceiro conceito o gás é resfriado com água em uma caldeira de recuperação até cerca de 200 °C, desse modo, o calor sensível do gás é utilizado diretamente para gerar vapor saturado, eliminando cinzas e outros compostos solúveis, tais como, NH₃, HCl, NH₄Cl, KCl, etc. (Kunze e Spliethoff, 2011; Kunze e Spliethoff, 2010).

A gaseificação de biomassa em leito arrastado ainda não é uma realidade devido principalmente ao alto conteúdo de umidade, alto conteúdo de cinzas, elevada granulometria, baixo poder calorífico, contudo esta tecnologia já foi extensivamente testada para a gaseificação de carvão mineral, de tal maneira que existem diversas plantas de IGCC no mundo para capacidades variando entre 100–1000 MW_{th}. Esses reatores operam na faixa de 1200–1500 °C, pressões da ordem de 20–50 bar, e o combustível utilizado deve estar no estado pulverizado ou pó em estado líquido (lamas). Neste caso o agente de gaseificação utilizado deve ser O₂ ou uma mistura de O₂ e vapor (Hernández *et al.*, 2010; Silaen, 2010).

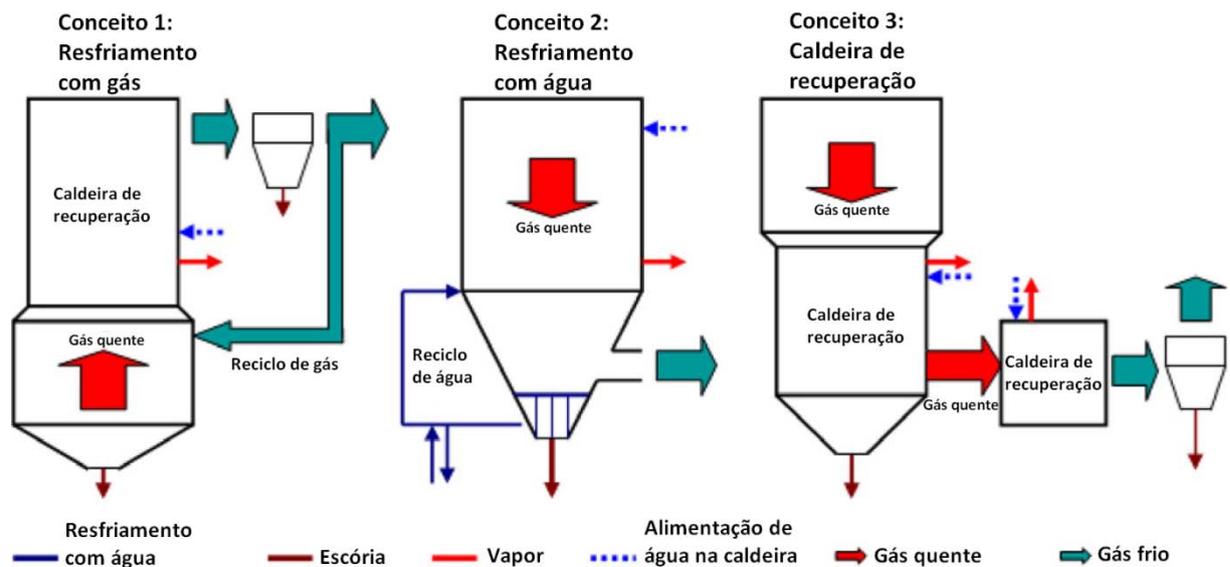


Figura 2.10 – Esquema dos possíveis métodos de resfriamento do gás e recuperação de calor (Kunze e Spliethoff, 2011).

Os gaseificadores de leito arrastado podem ser classificados em dois tipos diferentes, dependendo da posição de injeção do combustível no reator de gaseificação: alimentação pela seção superior ou então alimentação pela seção lateral. Em ambos, o combustível e o O₂ entram no reator com uma grande velocidade e reagem rapidamente com os voláteis e o *char* em reações exotérmicas. A liberação de calor é alta, de tal maneira que a temperatura do reator é elevada, bem acima do ponto de fusão das cinzas, o que resulta na destruição

completa dos alcatrões. Dessa forma, a conversão de carbono deste tipo de reator é muito elevada de aproximadamente 99–100% (Basu, 2010; Higman e van der Burgt, 2008; E4Tech, 2009).

A alta velocidade do escoamento é suficientemente grande para se estabelecer um regime de transporte pneumático. Devido a elevada temperatura, alta taxa de mistura e alta taxa de transferência de calor, a composição química do produto gasoso é muito próxima da calculada pelo equilíbrio químico. As cinzas são removidas em estado líquido e o alcatrão é completamente craqueado, garantindo a produção de um gás com alto poder calorífico e sem a presença de alcatrões e hidrocarbonetos pesados (Qin *et al.*, 2012). A Tabela 2.10 mostra um resumo com as principais diferenças dos vários tipos de reatores de leito arrastado comerciais.

Tabela 2.10 – Principais diferenças dos vários tipos de processo de gaseificação (Liu *et al.*, 2010).

Companhia	Tipo de alimentação	Pressão (MPa)	Temperatura (°C)	Razão O ₂ /Carvão (kg/kg)	Conversão de carbono (%)
GE	Lamas de carvão	3,0–6,5	1260–1540	0,9	97,2
Shell	Carvão seco	3,0	1500–2000	0,86	99,0
ConocoPhillips	Lamas de carvão	2,0–4,0	1350–1400	–	98,0%
E-Gas	Lamas de carvão	2,2–3,0	<1040	0,89	98,9
PRENFLO	Carvão seco	3,0	1500–2000	1,03	99,3
GSP	Carvão seco	3,0	1600–2000	0,8	98,0
ECUST	Lamas de carvão	2,0– 6,5	1300–1400	–	98 – 99
TPRI	Carvão seco	–	1400–1500	–	–

Existem dois tipos de reatores de leito arrastado: gaseificadores que formam depósitos em zonas refratárias do reator (*slagging*) e gaseificadores que não formam depósitos em zonas refratárias do reator (*non slagging*). Em um reatores que forma depósitos, as cinzas e os minerais do combustível são fundidos dentro do reator (Siedlecki *et al.*, 2011; Hernández *et al.*, 2010 Van der Drift *et al.*, 2004).

O material fundido condensa na parede do reator, que estará com uma temperatura menor, e irá criar uma camada de cinzas fundida. Esta camada formada protege o reator, porque ela recobre a região entre a parede e a zona de reação. A camada de cinzas e minerais flui lentamente para baixo do reator onde é removida. Os gaseificadores que não formam depósitos na zona refratária do reator (*non slagging*) requerem combustíveis com baixo conteúdo de cinzas e minerais, sendo que o máximo teor de cinzas permitido é de 1% (Trop *et al.*, 2014; Trippe *et al.*, 2011).

Existe ainda outra classificação para os gaseificadores de leito arrastado quanto ao modo de operação: com resfriamento rápido (*quench mode*) ou com recuperação do calor por radiação (*radiant heat recovery mode*). No modo de operação com resfriamento o gás e os depósitos de cinzas produzidos são rapidamente resfriados na parte inferior do gaseificador e borbulhados com uma injeção de água, que solidificará as cinzas, e, além disso, forma-se vapor com o borbulhamento do gás. No modelo com recuperação do calor por radiação o corpo do gaseificador é mais longo, e os tubos para recuperação do calor e geração de vapor são incorporados na parede inferior do reator, para realização do resfriamento da parede. A configuração do tipo *radiant heat recovery mode* apresenta excelente recuperação do calor e maior proteção das paredes do reator, porém o custo de investimento é maior (Tremel *et al.*, 2013; Tunã, 2013; Trippe *et al.*, 2011; Silaen, 2010). Na Figura 2.11(a) mostra-se o gaseificador Siemens com resfriamento rápido e na Figura 2.11(b) mostra-se o gaseificador Shell com recuperação do calor por radiação.

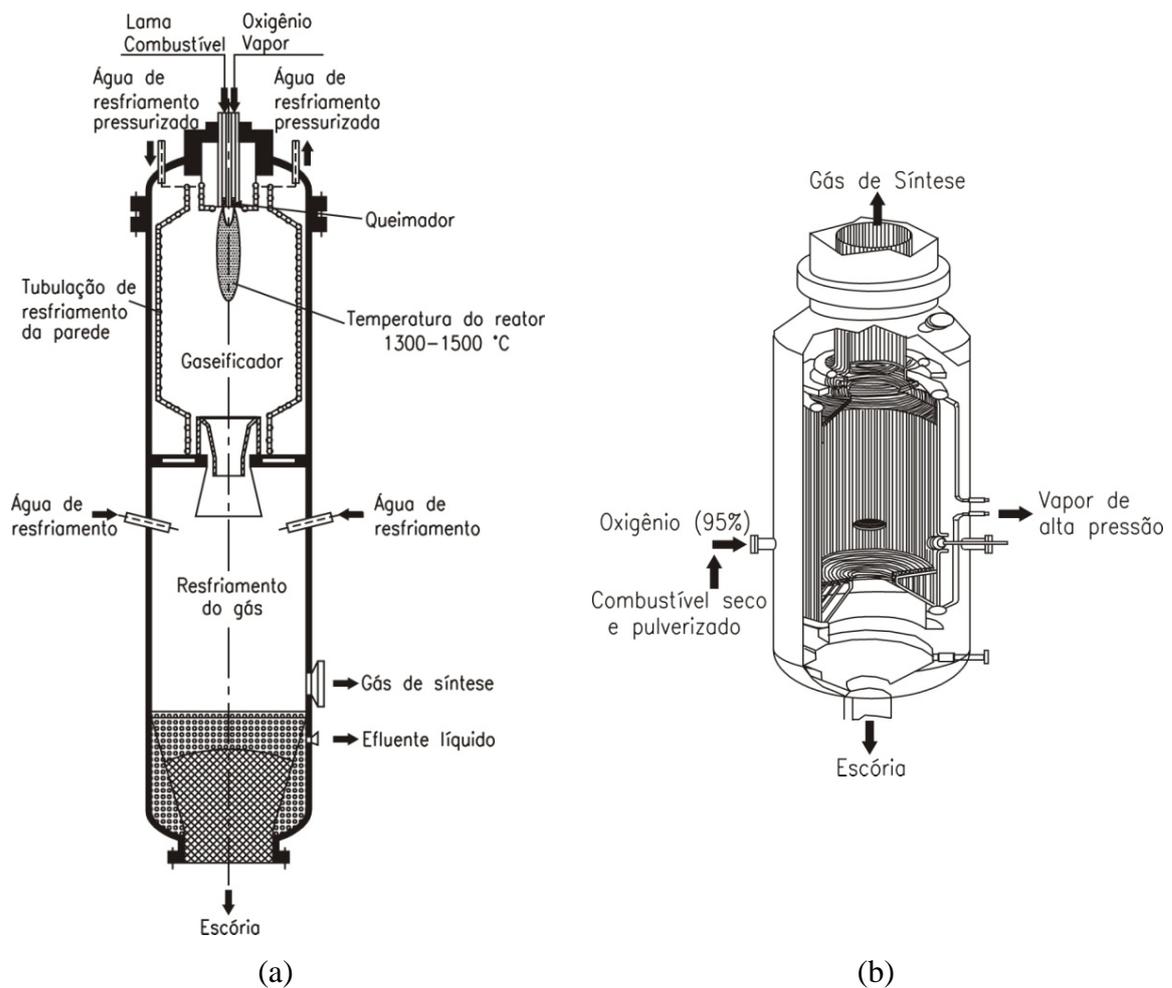


Figura 2.11 – Gaseificadores de leito arrastado. (a) Gaseificador Siemens. (b) Gaseificador Shell (Breault, 2010).

2.2.4 Parâmetros que influenciam no processo

A vazão de combustível e de agente oxidante introduzidos no reator de gaseificação são os principais parâmetros que influenciam no processo, porém o tipo de reator e suas características construtivas também são fatores que exercem influência no desempenho do processo. Em relação aos parâmetros de operação, os que possuem maior influência no processo de gaseificação da biomassa são: relação de equivalência, quantidade de vapor adicionada, temperatura, pressão, granulometria da biomassa, tempo de residência das partículas, velocidade de fluidização, utilização ou não de catalisadores, conversão de carbono, eficiência a quente e a frio, tipo de sistema de resfriamento (para gaseificadores de leito arrastado). Nos próximos itens alguns desses parâmetros serão avaliados de forma sucinta.

2.2.4.1 Razão de Equivalência (ER)

A ER é um parâmetro bastante estudado experimentalmente na gaseificação. É um parâmetro adimensional variável, que é provavelmente a principal variável independente do processo de gaseificação, já que é regulada somente pela vazão de ar ou O₂ fornecida ao reator de gaseificação. A ER é definida através da Equação 2.2, e caso se utilize somente O₂ como agente de gaseificação substitui-se a vazão mássica de ar pela vazão mássica de O₂ (Damartzis *et al.*, 2012):

$$ER = \frac{(\dot{m}_{AR}/\dot{m}_{bio})_{real}}{(\dot{m}_{AR}/\dot{m}_{bio})_{estequiométrica}} \quad (2.2)$$

A relação estequiométrica da vazão mássica de ar ou O₂ em relação à vazão mássica de combustível, ou seja, o denominador da Equação 2.2 pode ser calculado de acordo com a análise elementar do combustível por meio do cálculo da estequiometria da reação, através da lei de conservação das massas. Teoricamente, o valor de ER pode variar de 0 até 1, sendo que quando ER=1, o combustível está completamente na zona de combustão, e quando ER<0,20 o combustível está na zona de pirólise. Quando 0,20<ER<0,50 o combustível está na zona de gaseificação. A temperatura do leito e as reações químicas que promovem a formação dos componentes do syngas variam de acordo a variação dos valores de ER (Chen *et al.*, 2013; Damartzis *et al.*, 2012; Campoy *et al.*, 2009; Ekbohm *et al.*, 2008).

Existe uma relação intrínseca entre a ER, a temperatura do reator (Figura 2.12a), a formação e a quantidade dos produtos da gaseificação (Figura 2.12b) e o seu respectivo poder calorífico. Portanto, se o valor da ER for aumentado o PCI do syngas produzido será menor, entretanto, por outro lado, o aumento da ER possui um efeito benéfico porque contribui para o craqueamento dos alcatrões, este fenômeno é mais significativo para altas temperaturas (Arena, 2012; Damartzis *et al.*, 2012; Arnavat, 2011).

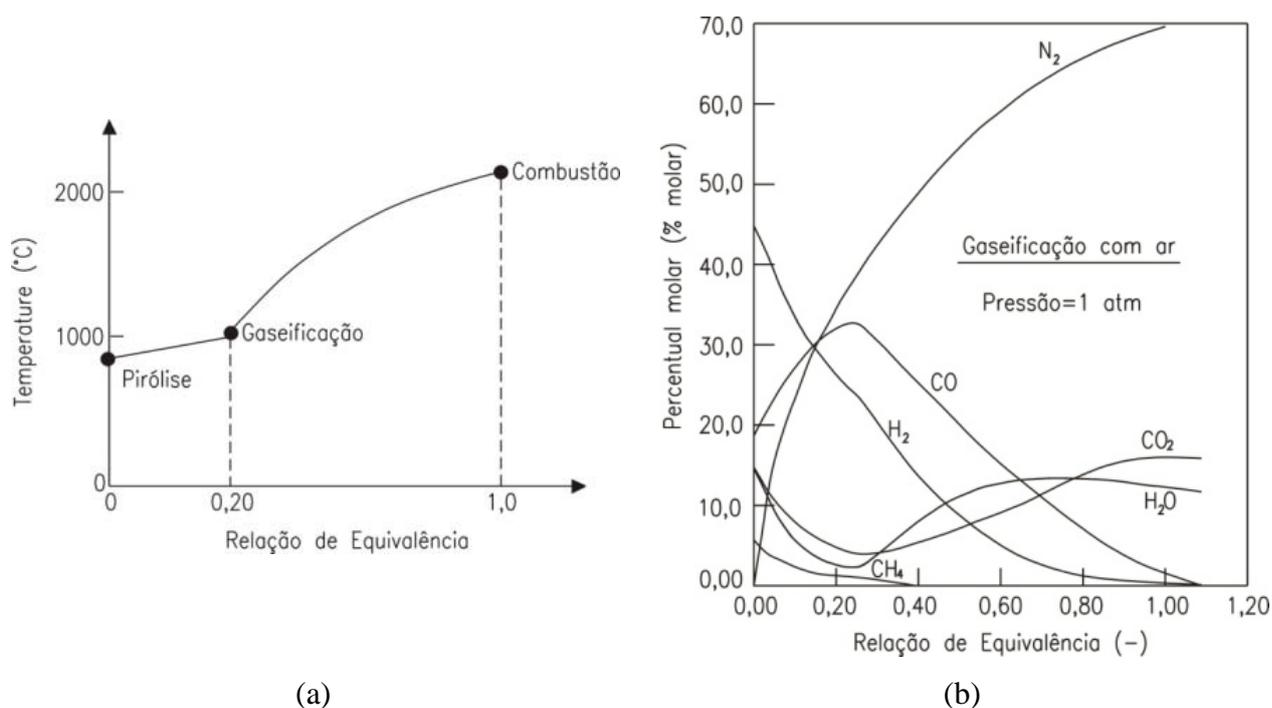


Figura 2.12 – Efeitos da variação da ER nos parâmetros da gaseificação. (a) Influência da ER na temperatura de gaseificação (de Lasa *et al.*, 2011). (b) Composição do syngas em função da variação da ER (Arena, 2012).

2.2.4.2 Relação Vapor–Biomassa (SB)

Além de poder atuar como um meio de fluidização, o vapor também é um reagente utilizado em muitas reações da gaseificação (reações de reforma, reação de deslocamento água-gás, etc.), portanto a sua presença durante a gaseificação possui uma grande influência na composição e no poder calorífico do syngas, além de controlar a temperatura no reator. A quantidade de vapor adicionada ao processo é muitas vezes relacionada a quantidade de biomassa da alimentação, em uma relação denominada Relação de Vapor-Biomassa (SB), dado pela Equação 2.3. Com um aumento de SB espera-se produzir uma maior quantidade de H₂, como resultado da reação de deslocamento de água-gás (*water gas-shift*). Além disso, o

excesso de vapor é benéfico porque conduz ao craqueamento de hidrocarbonetos de elevado peso molecular e reações de reforma (van der Drift *et al.*, 2001).

$$SB = \frac{\dot{m}_{vapor} + \dot{m}_{bioumida}}{\dot{m}_{bioseca}} \quad (2.3)$$

2.2.4.3 Temperatura de operação

O perfil de temperatura ao longo das diferentes seções do reator é um importante parâmetro de funcionamento para todos os tipos de gaseificadores. A temperatura do reator é uma variável que depende de outras, tais como: ER, tempo de residência, composição, temperatura de entrada do agente de gaseificação, isolamento térmico do reator, etc. (Arena, 2012).

O aumento da temperatura de gaseificação, geralmente, favorece a formação de H₂ e CO, todavia, em alguns casos o teor de CO pode diminuir. Com o aumento da temperatura ocorre o craqueamento dos alcatrões, e redução de sua composição. Além disso, a formação de CO₂ é desfavorecida em menor extensão, por isso, seu conteúdo tende a diminuir com o aumento da temperatura. Temperaturas mais elevadas favorecem a conversão de carbono e o craqueamento dos alcatrões, porém nos gaseificadores de leito fluidizado borbulhante e circulante a temperatura máxima de operação é limitada pelo ponto de fusão e sinterização das cinzas (Chen *et al.*, 2013; Zheng, 2013; Breault, 2010; Faaij *et al.*, 1997).

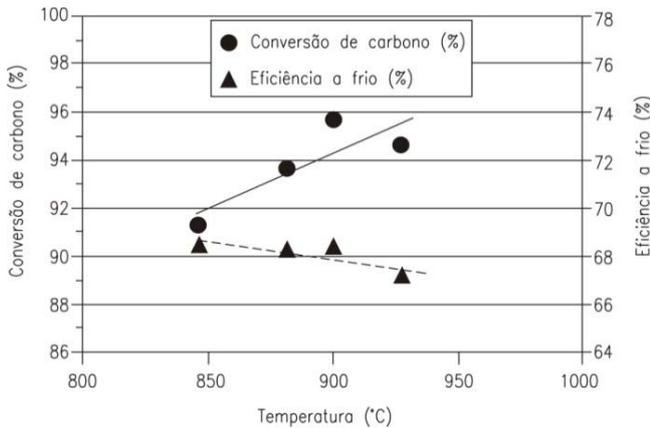
2.2.4.4 Conversão de carbono (CC)

Geralmente uma quantidade significativa de carbono normalmente é encontrada nas cinzas de fundo e na cinza volátil dos reatores de gaseificação, portanto conclui-se que nem todo o carbono presente na biomassa é convertido em produtos gasosos (CO, CH₄ e CO₂). A Equação 2.4 descreve o método de cálculo da conversão de carbono dos gaseificadores (Siedlecki, 2011; Basu, 2010).

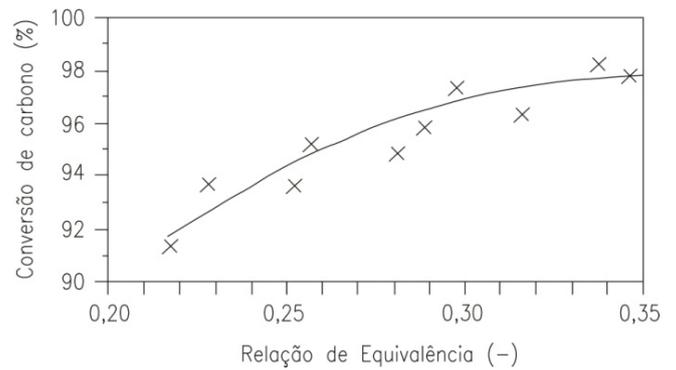
Van der Drift e van der Meijden (2002) determinaram a conversão de carbono e da eficiência a frio de um gaseificador de leito fluidizado circulante, e fizeram modificações no equipamento para aumentar a eficiência de conversão do carbono do gaseificador. O aumento da temperatura (Figura 2.13a) de operação e da ER (Figura 2.13b) foram relacionados como sendo os dois parâmetros mais importantes relacionados à conversão de carbono. A taxa

média de conversão de carbono do gaseificador de leito fluidizado circulante de 0,5 MW_{th} foi de 90%. Conforme relatado pelos autores, outra forma de se incrementar a conversão de carbono é a injeção de vapor, porém isto conduz a uma redução da eficiência à frio do gaseificador.

$$\eta_{\text{carbono}} = \frac{\dot{m}_{C,\text{syngas}} - \dot{m}_{C,\text{aditivos}}}{\dot{m}_{C,\text{bioseca}}} \quad (2.4)$$



(a)



(b)

Figura 2.13 – (a) Conversão de carbono em gaseificadores de leito fluidizado circulante. (a) Efeito da variação da temperatura. (b) Em função de ER (van der Drift e van der Meijden, 2002).

2.2.4.5 Eficiência à frio e eficiência à quente

A eficiência energética de um processo de gaseificação, geralmente conhecida como eficiência à frio, é a relação entre o conteúdo de energia química no syngas dividido pela energia química na biomassa utilizada como matéria-prima. A Equação 2.5 expressa a forma de cálculo (Makwana *et al.*, 2015):

$$\eta_{\text{syngas,fria}} = \frac{\dot{m}_{\text{syngas}} \cdot PCI_{\text{syngas}}}{\dot{m}_{\text{bio}} \cdot PCI_{\text{bio}}} \quad (2.5)$$

A eficiência à frio não leva em consideração o calor sensível do gás, mas apenas a sua energia química, ou seja, o poder calorífico do syngas e da biomassa. Já a eficiência a quente é definida como a relação entre a soma da energia química e do calor sensível do syngas dividido pela energia química da biomassa usada como matéria-prima somada ao calor

introduzido no reator, caso ele exista (Equação 2.6). Este indicador é importante porque em alguns casos o gás é queimado em uma fornalha ou caldeira sem ser previamente resfriado, por isso tem-se um maior aproveitamento da sua energia térmica. A eficiência a quente assume que o poder calorífico do *char* não convertido é perdido (Makwana *et al.*, 2015):

$$\eta_{syngas,quente} = \frac{\dot{m}_{syngas} \cdot PCI_{syngas} + \dot{m}_{syngas} \cdot c_p \cdot \Delta T}{\dot{m}_{bio} \cdot PCI_{bio} + \dot{Q}_{ent}} \quad (2.6)$$

2.2.5 Composição e uso do gás produzido na gaseificação

Existem diversos fabricantes comerciais para os reatores de gaseificação, cada um disponibiliza no mercado um determinado tipo de equipamento com características técnicas específicas, inclusive diferenças significativas na capacidade de produção de syngas e na sua qualidade. O syngas produzido é mais útil e versátil do que a biomassa sólida em termos de utilização, ele pode ser em diversos dispositivos de conversão: motores, turbinas à gás, células a combustível, na síntese de combustíveis líquidos e gasosos, etc. A Tabela 2.11 mostra a composição do syngas proveniente da gaseificação de biomassa em alguns tipos de gaseificadores, conforme diversas referências.

Tabela 2.11 – Composição do syngas da proveniente da gaseificação de biomassa.

Reator	Agente de gaseificação	Composição (% vol.)							Referência
		CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	H ₂ O	N ₂	C _x H _y	
GLFB direto – IGT	O ₂ /Vapor	15,0	23,9	8,2	20,8	31,8	–	0,3	Williams <i>et al.</i> (1995)
GLFB direto – Enerkem	Ar	14,0	17,0	4,0	9,0	–	47,0	3,5	E4Tech (2009)
GLFC direto – Värnamo	O ₂ /Vapor	11,97	28,19	8,25	11,9	38,06	0,95	1,62	Haryanto <i>et al.</i> (2009)
GLFC direto – CHRISGAS	Ar	16,0	10,5	6,5	11,0	–	44,0	–	E4Tech (2009)
GLF Indireto – MTCI	Ar/Vapor	11,2	9,9	4,0	25,3	49,5	–	0,2	Williams <i>et al.</i> (1995)
GLF Indireto	Ar	30,91	15,39	6,53	26,11	17,49	33,7	3,58	Haryanto <i>et al.</i> (2009)
GLF Indireto – ECN Milena	Vapor	25,9	12,0	10,3	21,3	24,8	0,9	4,6	Van der Meijden <i>et al.</i> (2010)
GLA – CHOREN	O ₂	36,4	18,9	0,06	37,2	7,3	0,1	0,0	E4Tech (2009)
GLA – Biomassa torrefeita	O ₂ /vapor	49,8	14,7	0,0	18,6	16,5	0,3	0,0	Van der Meijden <i>et al.</i> (2010)

Legenda: GLFB: Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante/GLFC: Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante/GLA: Gaseificador de Leito Arrastado/IGT: *Institute of Gas Technology*/MTCI: *Manufacturing and Technology Conversion International*/ECN: *Energy Research Centre of Netherlands*/CHOREN: *Coal Gasification Process*/CHRISGAS: *Clean Hydrogen-Rich Synthesis Gas*.

2.3 SISTEMA DE LIMPEZA DOS GASES

Os contaminantes mais comuns contidos no gás são: particulados (partículas, poeira, fuligem, etc.), alcatrões ($C_2H_4O_2$, CH_4O , $C_3H_6O_2$, etc.), compostos de enxofre (H_2S , COS , SO_x , etc.), compostos de nitrogênio (NH_3 , NO_x , HCN , etc.), álcalis (CaO , K_2O , MgO , P_2O_5 , Na_2O , etc.), compostos halogenados (HCl , HF , HBr , etc.). Estas impurezas precisam ser removidas antes do gás ser utilizado, uma vez que estas impurezas envenenam e desativam os catalisadores dos processos subsequentes. Denomina-se sistema de limpeza de gases a sequência de processos e equipamentos que promovem a remoção desses contaminantes. Existem dois tipos de conceitos tecnológicos que englobam um conjunto de equipamentos em série para a limpeza do syngas: limpeza seca (a quente) e limpeza úmida (a frio).

Os processos de utilização do syngas a jusante da gaseificação possuem requerimentos extremamente restritos em relação a qualidade do gás em relação a concentração de contaminantes. Em trabalho recente desenvolvido pelo NEST/UNIFEI realizou-se uma extensiva revisão sobre os métodos de limpeza dos gases e o projeto, construção e testes experimentais de equipamentos (lavador Venturi, lavador do spray, filtro de leito fixo com carvão ativado e areia, filtro cerâmico) para a limpeza dos gases provenientes de um gaseificador de leito fixo existente nos laboratórios do NEST/UNIFEI (Restrepo, 2013).

Restrepo (2013) desenvolveu uma avaliação experimental de um sistema de limpeza de gases operando a baixa temperatura ($<400^\circ C$) para uso do syngas em um célula à combustível de óxido sólido. Além disso, apresentou-se uma metodologia para o projeto de equipamentos que fazem parte do sistema de limpeza para a remoção de alcatrões e partículas.

Um dos maiores gargalos tecnológicos para o aproveitamento do syngas proveniente da gaseificação encontra-se na remoção dos compostos de enxofre e outras impurezas de forma eficiente e com um custo reduzido. A limpeza dos gases a frio (sistema úmido) é a tecnologia disponível atualmente para a limpeza dos gases provenientes da gaseificação. Este método possui algumas desvantagens como, por exemplo, o tratamento posterior do efluente líquido gerado nos lavadores de gases, porém no período de curto-médio prazo este sistema é o que vai possuir os menores custos de instalação, operação e o que possui maior eficiência para a limpeza dos gases (Simeone *et al.*, 2013; Aravind e de Jong, 2012; Anis e Zainal, 2011; Kirkels e Verbong, 2011; Mondal *et al.*, 2011).

Neste trabalho apenas serão citadas as principais tecnologias e sua utilização, portanto não será feito um detalhamento dos equipamentos e tecnologias, para maiores detalhes sobre os equipamentos de limpeza e seus princípios de funcionamento deve-se consultar: Restrepo

(2013); Cooper e Alley (2010) e Lora (2002). A Figura 2.14 mostra a diferença entre os métodos de limpeza seca e limpeza úmida do syngas.

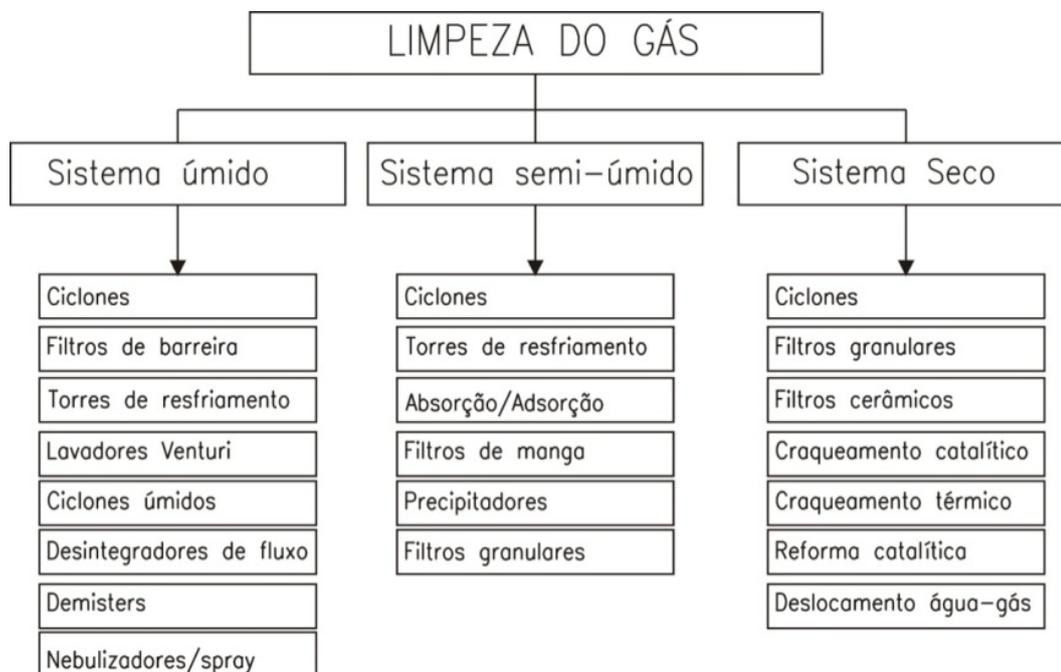


Figura 2.14 – Tecnologias de limpeza do gás proveniente da gaseificação de biomassa (Huber *et al.*, 2006).

A remoção das partículas pode ser feita por filtros de manga, precipitadores eletrostáticos, ciclones, ou lavadores de gases. A condensação dos alcatrões deve ser evitada, por isso, a temperatura de funcionamento deve ser mantida sempre acima do ponto de condensação dos alcatrões. A formação dos alcatrões pode ser reduzida pela utilização de material catalítico no gaseificador, e a sua remoção é necessária para evitar incrustações nos equipamentos a jusante (tubulação, compressores, trocadores de calor, etc.). A remoção de alcatrão após a gaseificação pode ser feita através de separação física (filtros, lavadores, etc.), craqueamento térmico e craqueamento catalítico (Bocci *et al.*, 2014; Woolcock e Brown, 2013; Mondal *et al.*, 2011; Hofbauer *et al.*, 2007).

2.3.1 Remoção do material particulado

A distribuição granulométrica das partículas provenientes da gaseificação de biomassa vão desde 10 nm até 30 µm (Gustafsson, 2011). As partículas presentes no syngas são formadas por substâncias inorgânicas e são compostas por material do leito, biomassa não convertida, cinzas volantes, *char*, produtos da gaseificação incompleta (carvão, coque), e

produtos de polimerização secundária. Essas partículas precisam ser removidas porque causam efeitos adversos nos equipamentos a jusantes como entupimentos, deposições, aglomerações, desgastes e erosões nas tubulações e equipamentos, além de desativação dos catalisadores. Assim, para equipamentos e processos a jusante da gaseificação existem limites permissíveis da concentração de partículas. Os equipamentos usados para a remoção das partículas são: separadores centrífugos, ciclones, lavadores de gases, filtros de barreira e precipitadores eletrostáticos (Aravind e de Jong, 2012; Anis e Zainal, 2011; Huber *et al.*, 2006).

2.3.1.1 Ciclones

Ciclones são equipamentos empregados para separar e coletar partículas por meio da ação da força centrífuga. Esta força pode variar entre 5 e 2500 vezes o seu peso (em partículas de 1 a 200 μm de tamanho). Por serem equipamentos estacionários não oferecem dificuldades para operação em altas temperaturas (1000 °C) e elevadas pressões (50 bar). A velocidade de entrada do gás pode variar de 15 a 25 m/s. As principais características dos ciclones são: eficiência de coleta, eficiência de fracionamento, diâmetro de corte e queda de pressão. Os ciclones simples são aplicados para remover partículas de diâmetro em torno de 15 μm (Mondal *et al.*, 2011; Toonssen, 2010).

Os ciclones possuem uma boa relação custo/benefício para a limpeza inicial do gás, porque eles são especialmente efetivos para a remoção de partículas de dimensões elevadas. Eles são capazes de remover partículas com diâmetro maior do que 5 μm com uma queda de pressão mínima de 1000 Pa. A remoção parcial de partículas na faixa de 1–5 μm também é possível, apesar dos ciclones não serem eficientes nessa faixa. Quando o diâmetro médio das partículas cai para menos do que 10 μm a eficiência de remoção cai rapidamente. Os ciclones de alta eficiência possuem menores diâmetros, operam com temperaturas maiores e maiores quedas de pressão. Os ciclones podem remover 98% das poeiras e 95% das partículas menores que 10 μm (Liu, 2013; Aravind e de Jong, 2012; Anis e Zainal, 2011).

2.3.1.2 Lavadores de gases

Os lavadores removem o material particulado do gás por um ou mais mecanismos de coleta de partículas, sendo que os principais são a impactação inercial, a interceptação e a difusão. A eficiência destes mecanismos é influenciada pelo tamanho das partículas e das

gotas, pelas condições operacionais do lavador e pela turbulência do sistema. O mecanismo de remoção das partículas nos lavadores é efetivo para diâmetros de corte de 0,5 μm (Lisboa e Schirmer, 2007; Ribeiro, 2005).

O princípio de funcionamento dos lavadores de gases é através da absorção do material particulado presente no fluxo gasoso por meio de um líquido absorvente, mediante contato físico, o qual pode ocorrer de diferentes maneiras, dependendo do tipo de lavador. O líquido retém o material particulado, de tal forma que posteriormente essa fração sólida é separada, e o líquido retorna ao processo para dar continuidade à lavagem da corrente gasosa. Se o processo ocorrer com pressões elevadas, a água estará a uma temperatura de aproximadamente 175 °C e o syngas sai do lavador saturado (Hofbauer *et al.*, 2007; Lisboa e Schirmer, 2007).

A eficiência dos lavadores é de aproximadamente 70–99% e depende de variáveis, tais como, a distribuição do tamanho de partícula, tamanho das gotas do líquido, relação líquido/gás, tipo do líquido de lavagem e queda de pressão. Existem vários tipos de lavadores, sendo que o Venturi e as torres de nebulização são as mais usadas para remover partículas. Os lavadores por nebulização são mais usados na remoção de compostos ácidos (HCl, SO₂), halogênios e álcalis (Bocci *et al.*, 2014; Liu, 2013; Woolcock e Brown, 2013).

2.3.1.3 Filtros de barreira

Os filtros de barreira são formados por materiais porosos que permitem a passagem do gás, entretanto impedem a passagem das partículas. Estes filtros podem remover efetivamente partículas na faixa de 0,5 a 100 μm de diâmetro. Os filtros de barreira incluem os filtros de tecido (filtros de manga), de barreira rígida (cerâmicos e metálicos) e de leito granular (areia). As eficiências desses equipamentos vão desde 95% até 99%, sendo que a diferença depende de fatores como a velocidade de filtração do gás, das características das partículas, temperatura e mecanismos de limpeza (Liu, 2013; Restrepo, 2013).

Os filtros rígidos, principalmente os filtros cerâmicos, são usados nos métodos de limpeza a quente do syngas porque operam com altas temperaturas. A queda de pressão ao longo do filtro não é constante. Esses filtros têm eficiências maiores que 99%. Os filtros de manga têm sido usados em escala industrial desde a década de 70, e tem aproximadamente 100% de eficiência na remoção das partículas maiores de 1 μm , todavia a queda de pressão é alta. A Universidade de Delft está pesquisando a limpeza a seco do syngas utilizando filtros cerâmicos para a limpeza a seco do syngas (Simeone *et al.*, 2013; Aravind e de Jong, 2012). A

Tabela 2.12 mostra uma comparação entre os equipamentos para remoção de partículas e suas respectivas eficiências para partículas com granulometria entre 1–10 μm . A Figura 2.15 mostra uma comparação das eficiências dos equipamentos.

Tabela 2.12 – Comparação entre os diversos tipos de equipamentos para remoção de partículas do syngas (Liu, 2013; Toossen, 2010; Hofbauer *et al.*, 2007).

Tipo de equipamento	Eficiência (%)	Queda de pressão (kPa)	Temperatura de operação ($^{\circ}\text{C}$)	Energia (kWh/1000m ³)	Redução das partículas (%)
Ciclone	90–99	0,5–2,0	20–900	Baixo	45–70
Filtro rígido	>99	20	20–900	Baixo	80–95
Filtro de mangas	>99	20	150–750	Baixo	90–99
Lavador de gases	95	0,2–20	20–200	0,2 – 0,6	40–65
Precipitadores	>99	0,498–2,5	40–50	Alto	95–99

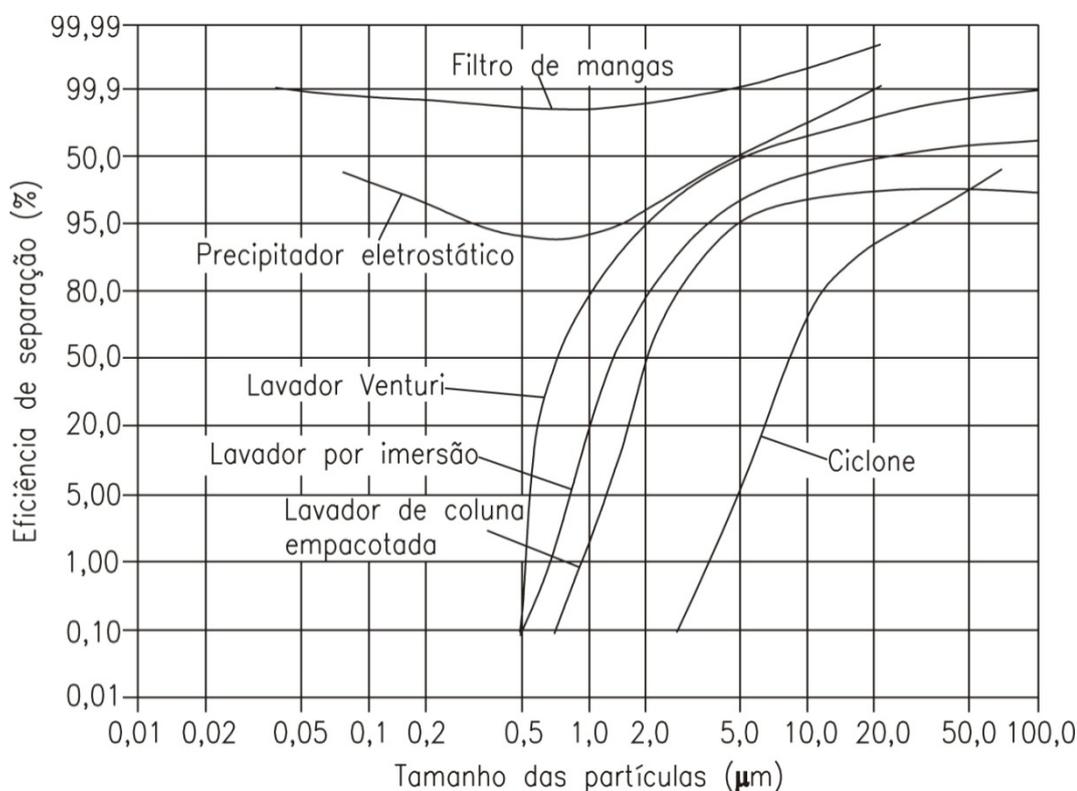


Figura 2.15 – Eficiências de separação dos equipamentos de remoção de material particulado (Lettner *et al.*, 2007).

2.3.2 Remoção dos alcatrões

Os alcatrões são compostos por substâncias orgânicas condensáveis. Eles variam desde produtos oxigenados até produtos de elevado peso molecular, incluindo os hidrocarbonetos

policíclicos aromáticos (PHA). Alcatrões são definidos como todos os hidrocarbonetos com peso molecular maior do que o do benzeno (Dayton, 2002). Eles são produzidos por reações incompletas de gaseificação, e tendem a se condensar e se depositar nas superfícies em temperaturas menores que 450 °C, causando o entupimento dos filtros, tubulações, válvulas, etc. Os parâmetros mais importantes para a formação dos alcatrões são composição e tipo de pré-tratamento da biomassa, tipo de gaseificador, temperatura e pressão do reator, tipo e quantidade do agente oxidante e tempo de residência (Woolcock e Brown, 2013).

Os processos de remoção do alcatrão são divididos em dois grupos: métodos primários e métodos secundários (remoção física). Deve-se ressaltar que o craqueamento térmico e o craqueamento catalítico podem ser classificados como métodos primários ou secundários, dependendo de como são efetuados. Os métodos primários envolvem somente mudanças nos parâmetros de operação do gaseificador, já os métodos secundários envolvem tratamento do gás externamente em um dispositivo físico para a remoção dos alcatrões (Figura 2.16).

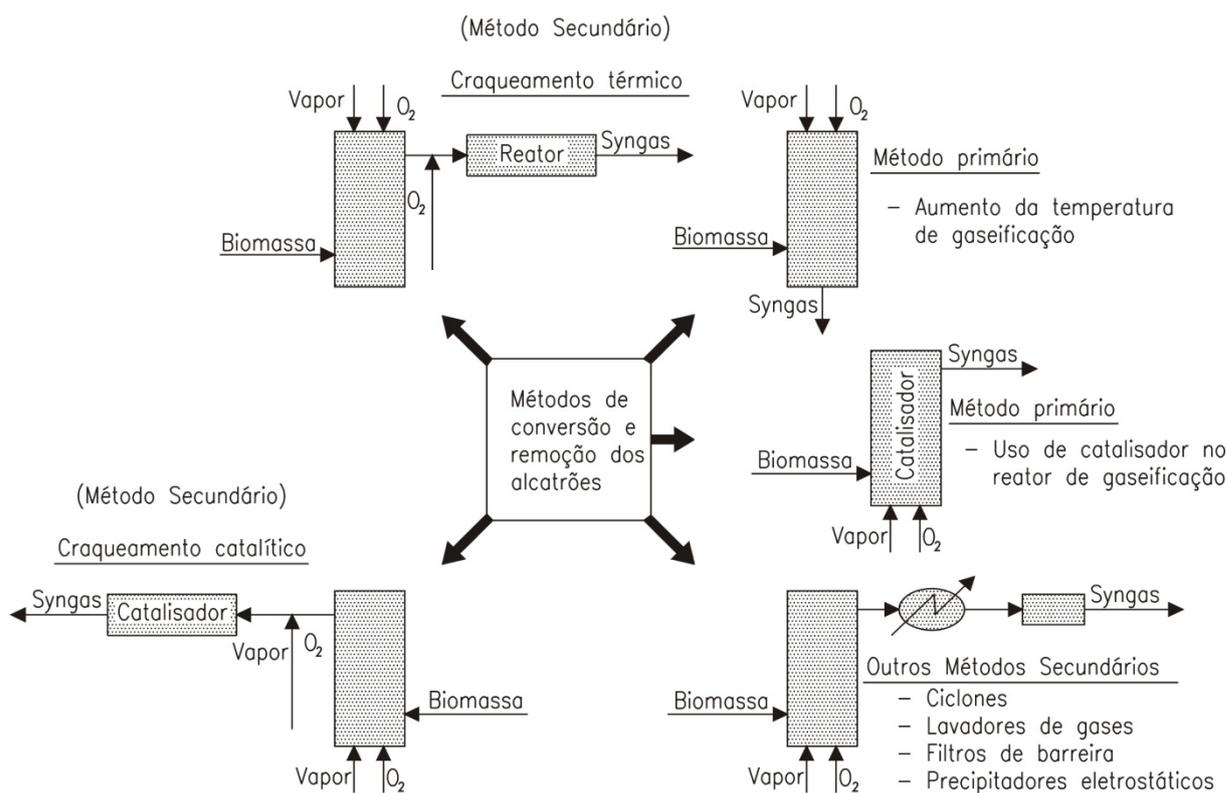


Figura 2.16 – Métodos para conversão e remoção dos alcatrões (Adaptado e complementado de Knoef, 2005).

A condensação do alcatrão viscoso e pegajoso nas superfícies pode conduzir a entupimentos e obstruções dos equipamentos utilizados no condicionamento do gás. A

maneira mais eficaz de remover fisicamente os alcatrões é usar lavadores de gás e precipitadores eletrostáticos (Dayton, 2002).

2.3.2.1 Craqueamento térmico

No craqueamento térmico os gases são aquecidos a alta temperatura, e as moléculas de alcatrão podem ser craqueadas para a sua conversão em gases leves. A faixa de temperatura adequada ao processo está relacionada com o peso molecular do alcatrão formado nos sistemas de gaseificação, mas varia entre 900 e 1300°C. Devido a elevada natureza refratária (difícil craqueamento) dos alcatrões provenientes da gaseificação de biomassa, deve-se utilizar altos tempos de residência e temperaturas para a realização do craqueamento térmico. Alcatrões oxigenados requerem temperaturas mais altas (acima de 1200 °C). Durante o craqueamento térmico poeiras e fuligem são formadas. Para melhorar este processo deve-se adicionar ar ou oxigênio para promover a oxidação parcial dos alcatrões, todavia ao se efetuar o craqueamento térmico dos alcatrões o conteúdo de CO₂ do syngas irá aumentar (Woolcock e Brown, 2013; Aravind e de Jong, 2012; Anis e Zainal, 2011; Mondal *et al.*, 2011; Toonsen, 2010; Dayton, 2002).

2.3.2.2 Craqueamento catalítico

O craqueamento catalítico pode ser feito dentro do próprio reator de gaseificação (método primário) ou em outro reator externo (método secundário) separado do reator de gaseificação. Este segundo reator pode ser um filtro de alta temperatura que contém catalisadores para o craqueamento dos alcatrões. Dois diferentes tipos de catalisadores são usados: metálicos (geralmente baseados em níquel) e não metálicos (baseados em dolomita). As reações ocorrem em torno de 800–900 °C. A utilização do segundo reator externo é mais eficiente do que o craqueamento realizado internamente no reator de gaseificação. A eficiência de conversão em um reator externo pode chegar a 99%. Isto resulta em uma produção adicional de H₂ e outros componentes gasosos. Estes catalisadores especialmente os metálicos são suscetíveis a envenenamento, principalmente através do enxofre, e também desativação pela deposição de carbono (Liu; 2013; Woolcock e Brown, 2013; Aravind e de Jong, 2012; Arnavat, 2011; Lettner *et al.*, 2007; Knoef, 2005).

Para informações detalhadas sobre a formação dos alcatrões, características químicas, decomposição, craqueamento e processos de medição e remoção consultar Nakamura *et al.*

(2015), Liu e Aravind (2014), Fjellerup *et al.* (2005) e Milne *et al.*, (1998). A Tabela 2.13 mostra uma comparação das diferentes tecnologias de remoção dos alcatrões.

Tabela 2.13 – Comparação entre os parâmetros de operação dos diferentes métodos de remoção dos alcatrões (Liu e Aravind, 2014; Hasler e Nussbaumer, 1999).

Tipo de processo	Eficiência de remoção dos alcatrões (%)	Queda de pressão (kPa)	Temperatura de operação (°C)
Lavador de coluna	10–25	–	50 – 60
Lavador Venturi	50–90	0,2–20	20–200
Filtro de mangas	130–150	20	10–50
Precipitador eletrostático úmido	60	<0,5	40–50
Filtro granular de areia	50–97	0,5–1,5	10 – 20
Craqueamento térmico	>50	0,5–1,5	>1200
Craqueamento catalítico	99	0,5–1,5	800–900
Atomizador rotacional	100	–	0–30
Separador de partículas rotativo	80	–	30–70

2.3.3 Remoção de álcalis, halogênios e compostos de nitrogênio

2.3.3.1 Remoção de compostos alcalinos

Parte dos compostos alcalinos contidos na biomassa forma compostos não voláteis formando as cinzas de fundo e são removidos, contudo outra parte forma compostos voláteis que podem vaporizar-se acima de 600 °C e sair do gaseificador na forma de aerossóis e vapores. Dos álcalis transportados para fora do reator os predominantes são cloretos, hidróxidos e sulfatos, que podem causar entupimentos, corrosão, desativação de catalisadores, etc. Os álcalis podem reagir com compostos inorgânicos, tais como, sílica, enxofre e cloro. Existem diversos métodos para a remoção dos compostos alcalinos do syngas, de tal maneira que a melhor alternativa é através do seu resfriamento abaixo de 600 °C, pois a maioria dos compostos alcalinos irá condensar. Outro modo de remover os álcalis é através de lavadores de gás, já que os compostos alcalinos se dissolvem na água (Abdoulmoumine *et al.*, 2015; Prabhansu *et al.*, 2015; Woolcock e Brown, 2013).

2.3.3.2 Remoção de compostos halogenados

Compostos halogenados, tais como, HCl e HF são formados durante a gaseificação da biomassa. Eles são compostos ácidos que podem causar corrosão nos equipamentos a jusante, além de envenenar os catalisadores e sorventes, tais como, o ZnO que é usado para remoção do enxofre. A quantidade de halogênios liberados depende do tipo de biomassa utilizado, e geralmente este valor é pequeno. Todavia, quando resíduos sólidos urbanos são gaseificados, a quantidade de halogênios produzida é maior, devido a presença de plásticos na composição dos resíduos (Abdoulmoumine *et al.*, 2015; Prabhansu *et al.*, 2015; Woolcock e Brown, 2013; Toossen, 2010).

Os métodos para remoção dos halogênios são: lavadores de gases, injeção de sorvente dentro do gaseificador para formar sais que possam ser removidos em um equipamento de remoção de particulados e remoção através de sorventes em um separador. Nos processos de remoção a alta temperatura (300–660 °C) utiliza-se absorventes alcalinos, como hidróxidos e sais de cálcio potássio e sódio em reatores de leito fixo. Dos processos a baixa temperatura, pode-se utilizar ciclones, lavadores por nebulização e torres empacotadas com eficiências de 95% (Prabhansu *et al.*, 2015; Restrepo, 2013; Aravind e de Jong, 2012; Anis e Zainal, 2011; Toossen, 2010).

2.3.3.3 Remoção de compostos nitrogenados

A remoção de compostos nitrogenados do syngas, que são formados em grande parte por NH₃, normalmente é necessária porque esses compostos desativam os catalisadores. Durante a gaseificação, o nitrogênio contido na biomassa se transforma em NH₃ e N₂, e baixas concentrações de HCN, HNCO e NO_x. As concentrações dessas espécies podem variar de centenas de ppm (volumétrico) até 2% (volume), dependendo do conteúdo de nitrogênio da biomassa, temperatura de gaseificação e outras variáveis do processo. A remoção dos compostos de nitrogênio pode ser feita de duas formas: lavadores úmidos para remoção de amônia, contendo uma solução de HCl com pH=1 e destruição catalítica similar a realizada para remoção dos alcatrões. Duas rotas catalíticas são propostas para a remoção de NH₃: decomposição e oxidação seletiva. A decomposição da NH₃ para N₂ e H₂ é preferível porque esta reação não introduz nenhum contaminante adicional no syngas, como os catalisadores (Bocci *et al.*, 2014; Le, 2012; de Jong, 2005).

2.3.4 Remoção de compostos de enxofre e CO₂

Após a remoção das partículas do syngas restam apenas os gases ácidos (S, COS, H₂S e CO₂), porque eles produzem uma solução ácida após a sua dissolução em água, e além disso, eles são corrosivos em condições úmidas. O teor de compostos de enxofre no syngas pode ser de até 1% em volume, sendo que os mais comuns são H₂S (sulfeto de hidrogênio), COS (sulfeto de carbonila), dióxido de enxofre (SO₂), além de enxofre elementar (S). Para ser usado na síntese de combustíveis líquidos o syngas deve conter apenas entre 0,1–15 ppmv de enxofre total. As principais técnicas para a remoção de gases ácidos do syngas são: absorção por solventes químicos ou físicos, sorção (absorção e adsorção simultânea) dos gases ácidos por óxidos metálicos, separação por membranas. Nas plantas de IGCC existentes atualmente os processos mais usados para a remoção de H₂S, COS e CO₂ são os processos de absorção por solventes (Niu *et al.*, 2013; Roussanaly *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2010).

As tecnologias de remoção de enxofre podem ser classificadas em dois grupos: métodos úmidos (temperatura ambiente ou próximo dela) e métodos secos (temperaturas elevadas). O método úmido é constituído por processos de absorção, os quais utilizam solventes químicos ou físicos e o método seco é constituído por processos de adsorção, os quais utilizam sorventes catalíticos. Existem mais de 30 tipos diferentes de tecnologias comerciais que foram desenvolvidas para a remoção de enxofre e outros gases denominados gases ácidos, incluindo o CO₂ (Restrepo, 2013; Liu, 2013; Woolcock e Brown, 2013; Liu *et al.*, 2010).

O método úmido de absorção físico-química é baseado na utilização de solventes físicos, solventes químicos ou então uma combinação entre ambos. Os solventes físicos são eficazes para um syngas ácido com alta pressão, enquanto os solventes químicos são efetivos para um syngas ácido com baixa pressão. Os métodos úmidos para a remoção de compostos de enxofre são: processos de mono e dietanolaminas, processos de metil dietanolamina, processos de hidróxido alcalino e de carbonato alcalino, processos Rectisol, Amisol, Sulfinol, métodos oxidativos e métodos seletivos/não-seletivos (Hofbauer *et al.*, 2007).

Os solventes para a remoção de CO₂ e H₂S devem apresentar: alta seletividade para compostos de enxofre, alta capacidade de regeneração e reciclagem, não formar reações irreversíveis com o enxofre precipitado, ter baixa pressão de vapor e baixa corrosividade, alta capacidade de separação da água e simples recuperação das substâncias absorvidas (H₂S e CO₂). Os solventes químicos são formados pelas aminas (monoetilamina (MEA), dietilenoglicol, dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) e metildietanolamina (MDEA)) e os solventes físicos mais usados são: polialquilenoglicol dimetil éter (processo Selexol), carbonato de propileno anidro (processo Fluor), metanol refrigerado (processo Rectisol),

isopropanolamina (processo Sulfinol), dentre outros (Bhattacharyya *et al.*, 2011; Field e Brasington, 2011).

Por causa da sua alta reatividade, baixo custo de investimento, facilidade de recuperação e baixa absorção de hidrocarbonetos, MEA, DEA e MDEA estão entre as aminas mais usadas para remoção de CO_2 e H_2S . Esse tipo de sistema utiliza 2 colunas absorvedoras (1 para a captura de H_2S e 1 para a captura de CO_2) e 2 colunas dessorvedoras (Figura 2.17). O syngas é introduzido na parte inferior do absorvedor em contra-corrente com a solução de MDEA pobre, que é usada para capturar o H_2S . O syngas segue para a segunda coluna absorvedora que irá promover a captura de CO_2 através do mesmo processo (Figura 2.17). A MDEA rica em H_2S e/ou CO_2 segue para o refeedor onde ocorre a regeneração nas colunas de dessorção. Essas unidades são usadas para remover H_2S e COS até concentrações finais menores que 0,1 ppm e captura de até 99,9% do CO_2 (Roussanaly *et al.*, 2013; Padurean *et al.*, 2012).

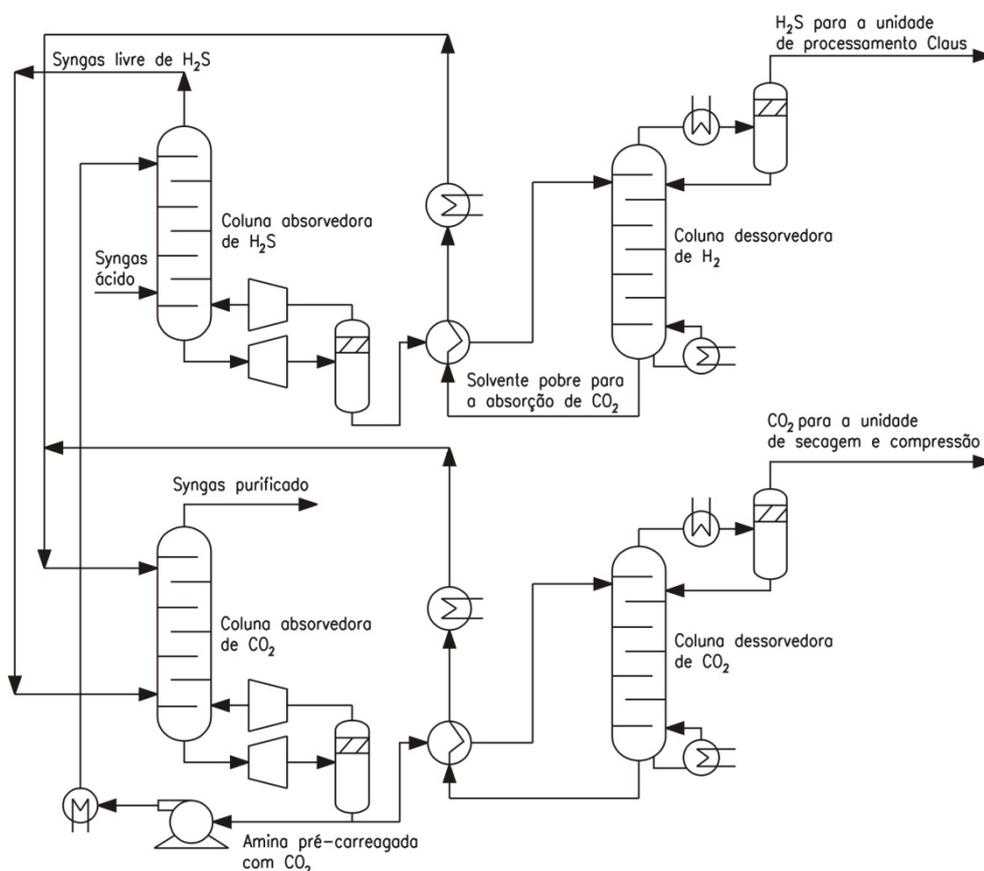


Figura 2.17 – Processo de remoção de gases ácidos através da utilização de MDEA (Padurean *et al.*, 2012).

O processo Rectisol usa metanol refrigerado como solvente para a captura do H_2S e do CO_2 . Este processo opera a uma temperatura compreendida entre $-40\text{ }^\circ\text{C}$ e $-60\text{ }^\circ\text{C}$, e sua

operação é mais complexa do que outros processos de remoção de gases ácidos com solventes físicos, porém sua eficiência é elevada. O processo Rectisol é usado quando se necessita de uma remoção profunda de compostos de enxofre do syngas, porque com a utilização desse processo é possível atingir concentrações finais de enxofre no fluxo de saída de 0,1–1,0 ppm de enxofre (Tyurina e Skripchenko, 2015; Gatti *et al.*, 2014).

A Figura 2.18 ilustra um esquema do processo Rectisol, o qual promove uma elevada taxa de remoção de gases ácidos do syngas. Para este esquema específico o syngas é resfriado entre $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, e é introduzido na primeira coluna de absorção (carregada com CO_2), e onde ocorre a captura do H_2S . A solução rica em H_2S e metanol deixa a parte inferior do absorvedor para regeneração em uma coluna de retificação, primeiramente por meio de uma variação da pressão para recuperação do H_2 e CO , e em segundo lugar por meio de um aquecimento até se atingir a temperatura de ebulição. Em seguida, esse fluxo é extraído juntamente com o vapor de metanol para regeneração. O fluxo de metanol é reciclado de volta para o sistema de refrigeração e de absorção. O fluxo separado contém mais de 96% de H_2S , e é conduzido para uma unidade de processamento Claus para conversão do H_2S em enxofre elementar. O syngas dessulfurizado entra em um coluna de absorção, onde o CO_2 é removido. A solução rica em CO_2 que sai do absorvedor é regenerada em uma unidade regeneração *flash* (Zhou *et al.*, 2011; Olajire, 2010; Nagel, 2008).

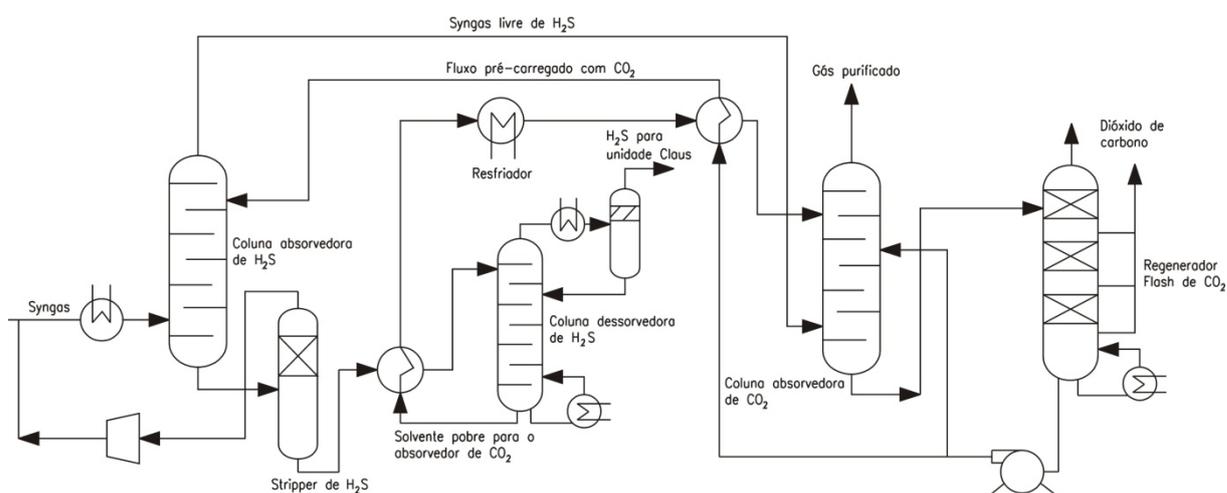


Figura 2.18 – Esquema de remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol (Padurean *et al.*, 2012).

Da mesma forma que a remoção de enxofre, existem diversas tecnologias disponíveis para a remoção de CO_2 baseadas nos processos de absorção/dessorção por solventes físicos, químicos ou separação por membranas. Os sistemas relatados acima para a remoção de compostos de enxofre também promovem a remoção de CO_2 do fluxo de syngas (conforme

mostrado nas Figuras 2.17 e 2.18). A absorção é usada para remover compostos de enxofre e também CO₂ do syngas. Existem 3 tipos de técnicas de absorção: absorção física, absorção química e uma combinação desses dois tipos. Na absorção física os componentes absorvidos são dissolvidos no líquido. Na absorção química os componentes são ligados quimicamente ao solvente. Quando a absorção física e química são combinadas, então uma mistura de solventes deve ser usada, um solvente para a dissolução dos componentes e outro para os componentes quimicamente ligados. Existem diversos solventes disponíveis comercialmente para realizar este processo (Liu *et al.*, 2010; Toossen, 2010; Nagel, 2008).

O esquema de funcionamento será igual, independentemente do tipo de solvente empregado. O sistema possui um absorvedor onde o gás entra em contato com o líquido sorvente em contra-corrente. Geralmente o líquido entra no topo do absorvedor. A corrente de solvente carregado deixa o absorvedor pela seção inferior, onde será direcionada para o regenerador. O gás que será usado entra no absorvedor no fundo e deixa o absorvedor no topo. No regenerador o solvente é regenerado ao seu estado inicial e o processo pode começar novamente. A regeneração depende do tipo de solvente utilizado (Liu *et al.*, 2010; Toossen, 2010; Nagel, 2008; Hofbauer *et al.*, 2007).

Em relação à remoção do CO₂ em temperaturas elevadas basicamente existem dois tipos de processos distintos: separação por membranas e adsorção física por meio de zeólitas. Os processos convencionais de remoção de CO₂ a baixa temperatura implicam em perdas de energia no sistema, devido ao resfriamento e posterior aquecimento do syngas. Se o syngas for separado em altas temperaturas será possível incrementar a eficiência térmica global das plantas de gaseificação em até 15%. As membranas são compostas por camadas finas por meio do qual ocorre o transporte seletivo, que é conduzido por uma diferença de pressão através da parede da membrana. Existem membranas metálicas (baseadas em paládio, platina e níquel), membranas cerâmicas (densas e porosas) e membranas poliméricas (Toossen, 2010; Hamelinck e Faaij, 2001).

2.4 CONDICIONAMENTO DO GÁS DE SÍNTESE

O condicionamento ou processamento do gás compreende o ajuste das composições do syngas a fim de se alcançar as especificações para cada tipo de aplicação específica. Deve-se observar que os métodos e processos de condicionamento do gás são os mesmos utilizados atualmente para o gás de síntese proveniente de fontes fósseis para a produção de H₂ que é

utilizado, por exemplo, para a produção de ureia e para o craqueamento de petróleo. As principais etapas do condicionamento são o ajuste da relação H_2/CO e a remoção do CO_2 (Nagel, 2008).

Tipicamente, processos para a produção do syngas de hidrocarbonetos produzem misturas de H_2 , CO_2 e CH_4 e CO . Para a maioria dos processos industriais o teor de CO é maior que o requerido para a síntese. Portanto, este processo consiste na conversão do CO ou CH_4 restante no gás em H_2 e CO_2 . Além disso, a presença de CO_2 é indesejável na maior parte dos processos este componente precisa ser removido. Os processos de condicionamento do gás envolvem: a reação de deslocamento água-gás (*shift*), reforma a vapor, reforma parcial, reforma autotérmica e oxidação parcial (Liu *et al.*, 2010).

A Figura 2.19 mostra a diferença entre os três tipos de reforma (oxidação parcial, reforma autotérmica e oxidação catalítica parcial). Deve-se observar que além desses três tipos de reforma existe a oxidação preferencial, que é usada sempre após a unidade de *water gas-shift*, ela remove pequenas quantidades de CO do gás (os últimos 0,2% volume que sobram). Este tipo de processo é usado, por exemplo, quando o syngas vai ser empregado em células à combustível, que requerem um gás totalmente isento de CO (Nagel, 2008).

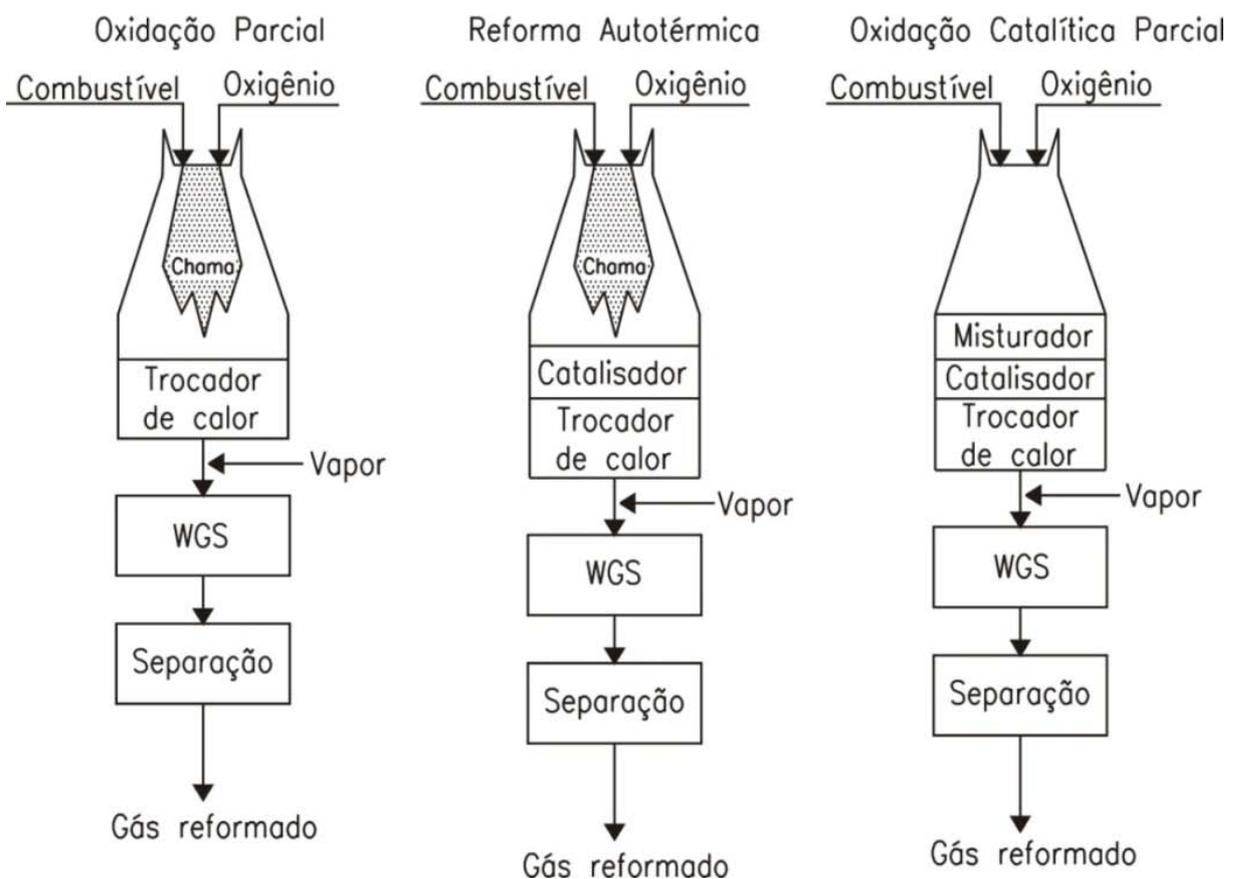


Figura 2.19 – Representação esquemática de diferentes tipos de reforma (Liu *et al.*, 2010).

2.4.1 Reforma a vapor

O processo de reforma a vapor converte um hidrocarboneto em uma mistura de H₂, CO e CO₂ em três etapas em série como mostrado a seguir (Rostrup-Nielsen, 1984). A Figura 2.20 mostra um esquema da reforma a vapor de CH₄, partindo de um syngas, passando pela unidade de remoção de gases ácidos (compostos de enxofre e CO₂), unidade de reforma e coluna de separação da água.

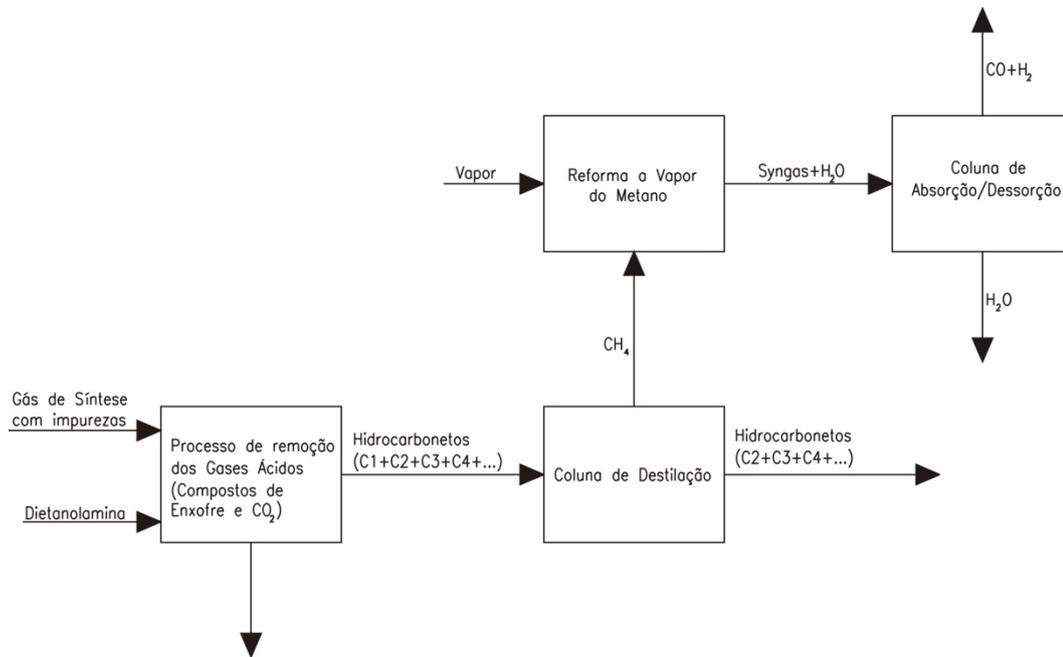


Figura 2.20 – Diagrama esquemático da reforma a vapor do CH₄ (Gangadharan *et al.*, 2012).

O syngas contém pequenas quantidades de hidrocarbonetos leves, como CH₄ e C₂H₆. A reforma a vapor é o processo para conversão dos hidrocarbonetos em CO e H₂ conforme, mostrado nas Reações R2.28–R2.30. A Reação R2.28 é chamada reação de reforma à vapor, que ocorre em temperaturas elevadas, envolvendo a quebra de CH₄ diretamente em syngas, que consiste em uma mistura de H₂ e CO com uma razão molar de 3:1, sem a formação de produtos intermediários. As Reações R2.29 e R2.30 estão presentes no processo industrial para a produção de H₂. A Reação R2.29 é a reação de deslocamento da gás-água (*water-gas*

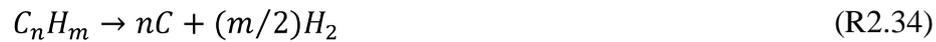
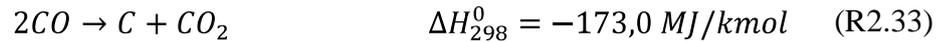
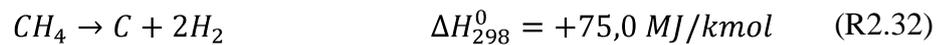
shift reaction), favorecida a baixas temperaturas e pouco afetada por variações de pressão. A Reação R2.31 é a reação de metanação, que é reversível para algumas faixas de variação da temperatura do processo de reforma a vapor, visando a eliminação do CO residual. Pelo princípio de Le Chatelier, a altas temperaturas, menos CH₄ e mais CO estão presentes no gás de equilíbrio (Hegarty *et al.*, 1998).

Quantidades crescentes de vapor favorecem a reação de reforma, entretanto, altas pressões tendem a reverter o equilíbrio (Teixeira, 1993). No entanto, o processo é conduzido a pressões elevadas (15 bar), reduzindo-se a necessidade de compressão adicional do syngas. Dessa maneira, tem-se algumas vantagens adicionais como: aumento da transferência de calor no interior dos tubos do reformador, redução das dimensões dos equipamentos e aumento da conversão do CO gerado. Contudo, quanto maior a pressão, na qual se dá a reforma a vapor, maior será a temperatura necessária para se estabelecer o equilíbrio desejado (Vasconcelos, 2006).

Durante a execução do processo de reforma a vapor observa-se que a reação de deslocamento água-gás (Reação R2.29) também ocorre. Como pode ser observado através das entalpias das reações, o processo global de reforma a vapor é altamente endotérmico, ou seja, portanto deve-se fornecer energia ao processo para que ele ocorra. As reações de reforma são favorecidas por altas temperaturas e baixas pressões. Por outro lado, a reação de deslocamento água-gás é favorecida pela baixa temperatura e não é afetada pela pressão. Para a reforma a vapor um catalisador metálico deve ser usado para melhorar as reações, o metal mais usado é o níquel. Todavia, este catalisador é desativado por enxofre e cloro, por isso, o gás precisa ser totalmente livre de enxofre e cloro (Gangadharan *et al.*, 2012; Boyano *et al.*, 2011; Nagel, 2008).

A composição do syngas resultante do processo de reforma a vapor pode ser estimada a partir de cálculos de equilíbrio termodinâmicos, uma vez que, na maior parte dos casos, a composição da mistura obtida é próxima àquela do gás em equilíbrio químico. As várias composições gasosas possíveis de serem obtidas através das reações R2.28–R2.31 resultam no uso da reforma como etapa fundamental em vários processos. Os principais parâmetros determinantes da composição do gás efluente são: pressão e temperatura do reator, tipo de reator de reforma, razão vapor/hidrocarboneto (Boyano *et al.*, 2011; Vasconcelos, 2006; Teixeira, 1993).

A formação de depósitos de carbono (coqueamento) causa perda de catalisador e diminuição do seu tempo de vida, além do entupimento dos tubos do reformador. O processo de formação de carbono que pode ocorrer durante a reforma é dado pelas Reações R2.32–R2.34 (Gangadharan *et al.*, 2012; Boyano *et al.*, 2011; Nagel, 2008).



Industrialmente, as reações de reforma são conduzidas em uma fornalha altamente aquecida na presença de catalisadores à base de níquel. O catalisador é introduzido nos tubos do reformador que estão enfileirados ao longo da fornalha. O diâmetro externo do tubo varia tipicamente de 100–150 mm e o comprimento de 10–13 m. A temperatura dos reagentes na entrada do leito catalítico varia de 400–800 °C, e os produtos saem na temperatura de 800–1100 °C, dependendo da aplicação. Reformadores tubulares são construídos para a capacidade de 300.000 Nm³ de H₂/hora. A fornalha possui uma seção radial incluindo os queimadores e uma seção convectiva para a recuperação do calor perdido pelos gases combustíveis que deixam a seção radial (Hanika *et al.*, 2011; Amann *et al.*, 2009; Vasconcelos, 2006; Teixeira, 1993).

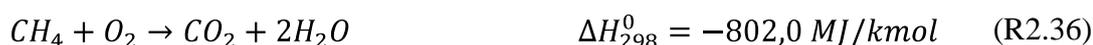
O maior percentual de distribuição dos custos do reformador é devido aos tubos do reformador, por isso estudos são desenvolvidos para reduzir o tamanho dos tubos pelo aperfeiçoamento da transferência de calor, o que possibilita a redução do número de tubos. A eficiência térmica dos tubos do reformador é de aproximadamente 95%, a maior parte do calor que não é transferido para o processo é recuperado pelos gases combustíveis. Este calor é usado para a produção de vapor e para o pré-aquecimento dos reagentes da reforma e combustão do ar, o mesmo acontece para o calor contido nos produtos gasosos que deixam o reformador (Ull-Haque e Trimm, 1992; Rostrup-Nielsen, 1984).

2.4.2 Oxidação parcial

A oxidação parcial catalítica pode ser realizada através de dois mecanismos: o mecanismo indireto, que consiste na combustão seguida da reforma do CH₄ com CO₂ e da reforma a vapor, e o mecanismo direto que é aquele no qual o CH₄ reage diretamente com O₂, gerando os produtos da oxidação parcial. Para determinadas condições de operação e com a utilização de catalisadores apropriados, a formação direta do syngas a partir do CH₄ e O₂ é facilitada (Fathi *et al.*, 2000).

A oxidação parcial homogênea é uma reação não catalisada com O₂ a altas temperaturas e pressões para ajuste das concentrações do syngas. A reação é exotérmica e não são necessários catalisadores, porque a alta temperatura gerada pela difusão da chama no reator

pode conduzir as reações subsequentes. A oxidação parcial catalítica é uma reação heterogênea com O₂ e H₂O em altas velocidades ao longo de um leito catalítico sólido para aumentar a concentração de H₂ do syngas. Neste caso não ocorre a oxidação parcial, ou seja, não forma-se chama, e deve-se incluir um misturador antes do leito catalítico (Liu *et al.*, 2010). Na oxidação parcial são verificadas as seguintes reações químicas:



As reações de oxidação parcial (R2.35 e R.236) são altamente exotérmicas, o que significa que durante a execução do processo libera-se energia térmica que pode ser recuperada para a geração de vapor. Todavia, neste processo deve-se injetar uma pequena vazão de vapor para evitar a formação de depósitos de carbono (coqueamento) a altas temperaturas, contribuindo para o aumento do tempo de vida do catalisador. A injeção de vapor no processo de oxidação possui outro efeito benéfico porque contribui para a redução das temperaturas de operação. Este procedimento resulta em uma maior formação de H₂ quando comparado ao processo realizado sem a injeção de vapor, porque ocorre a potencialização da reação de deslocamento água-gás (Reação 2.29). O processo de oxidação parcial é desvantajoso, porque ele necessita da utilização de O₂ puro, isto eleva os custos da planta, pois requer uma unidade de separação criogênica de ar. A utilização direta de ar aumenta os custos porque as dimensões dos equipamentos deve ser maior devido a presença de N₂ (Liu *et al.*, 2010; Tock *et al.*, 2010; Hamelinck e Faaij, 2001; Peña *et al.*, 1996).

Conforme relatado por Furtado (2009) o processo de oxidação parcial ocorre na faixa de temperatura de 1000–1700 °C e pressões na faixa de 20–60 bar. Conforme relatado na literatura os parâmetros mais importantes da oxidação parcial são: temperatura, pressão, estado de oxidação do catalisador, carga de catalisador e natureza do suporte. Como desvantagens do processo de oxidação parcial tem-se:

- Necessidade de uma limpeza prévia do syngas obtido, devido à formação de fuligem e impurezas, como partículas, NH₃, compostos de enxofre, HCN, etc.
- Elevado consumo de O₂, em relação aos outros processos.
- Necessidade de remoção prévia do CO₂ para se evitar acúmulo desse gás na mistura gasosa de entrada do reformador, pois, devido à ausência de reação de deslocamento

água-gás o CH_4 não convertido assim como o CH_4 produzido pela reação não podem ser reciclado para o reformador.

Da mesma forma que na reforma a vapor, a composição do syngas resultante do processo de oxidação parcial pode ser estimada a partir de cálculos de equilíbrio termodinâmico, já que a composição da mistura obtida é próxima àquela do gás em equilíbrio químico, conforme mostrado na Figura 2.21, que mostra a composição do syngas obtido em função da variação da temperatura do reator de oxidação parcial.

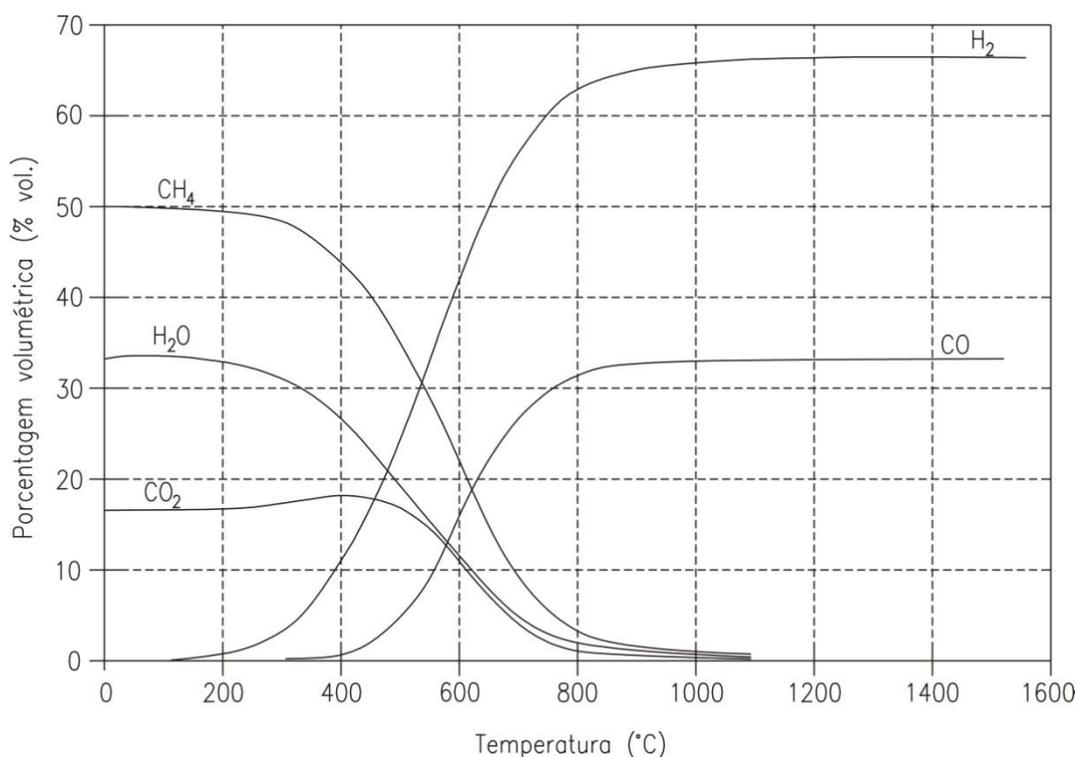


Figura 2.21 – Composição de equilíbrio do syngas para a oxidação parcial em função da temperatura (Liu *et al.*, 2010).

2.4.3 Reação de deslocamento água-gás

Para aumentar a quantidade de H_2 disponível no gás, o CO é convertido com H_2O em CO_2 e H_2 (Reação R2.25). Esta reação é exotérmica e é favorecida pela baixa temperatura, sendo independente da pressão, todavia este processo em escala comercial é realizado em altas pressões (70 bar). Existem 3 tipos de reações de deslocamento água-gás (WGS), conforme o modo de realização: alta temperatura, baixa temperatura e de gás bruto sem limpeza. A WGS de alta de temperatura é realizada a 350 °C. Para este processo usa-se um catalisador de ferro-cromo. A WGS de baixa temperatura é realizada a 220 °C e para este

processo usa-se um catalisador de óxidos de cobre-zinco, de tal forma que ele é muito sensível a contaminação por enxofre (<1 ppm). A WGS com gás bruto sem limpeza é feita com gases contendo altas quantidades de enxofre e hidrocarbonetos (Toossen, 2010).

Para este tipo de processo são utilizados catalisadores de molibdênio-cobalto, porque estes catalisadores só são ativados se o syngas tiver enxofre em sua composição. A aplicação do tipo de WGS selecionada depende fundamentalmente do tipo de aplicação requerida para o syngas. Quando o gás precisa ser virtualmente livre de CO (para produção de H₂, por exemplo), então deve-se prever uma combinação entre os tipos de WGS de alta e baixa temperatura. Geralmente a composição final do gás tem 0,2% de CO. Deve-se usar um excesso de vapor para prevenir a formação de carbono e a relação H₂O/CO deve ser maior do que 3,0. Usa-se preferencialmente o reator de colunas empacotadas para a realização deste tipo de reação (Boyano *et al.*, 2011; Nagel, 2008; Hofbauer *et al.*, 2007). Para informações complementares sobre a WGS recomenda-se a leitura de Liu *et al.* (2010).

2.5 SÍNTESE DE COMBUSTÍVEIS

2.5.1 Metanol e DME

Atualmente, a maioria dos processos de produção de metanol é baseada no syngas obtido de fontes fósseis, tais como, gás natural e carvão mineral. Os principais processos utilizados na produção do syngas via gás natural são a reforma a vapor e reforma autotérmica, conforme discutido anteriormente (Lima Neto, 2009).

O metanol e o DME são produzidos pela conversão catalítica do syngas contendo H₂ e CO. A síntese ocorre em um reator com temperatura e pressão elevadas. O metanol pode ser produzido por H₂ e CO de acordo com a reação R2.39, contudo ele também pode ser produzido por meio de H₂ e CO₂, conforme descrito na reação R2.40, que possui uma velocidade de reação menor do que a reação R2.39.

O DME é produzido pela desidratação do metanol (reação R2.41). Portanto, a produção do DME pode ser feita com base na produção conjunta de metanol, ou então diretamente através do syngas por meio da combinação entre as reações R2.39 e 2.41, dando origem a reação R2.42. Se a reação R2.42 for combinada com a reação de deslocamento água-gás (R2.25), chega-se a uma reação global mais efetiva para a produção de DME (R2.43).



A reação R2.43 é mais efetiva do que a reação R2.42 porque a H_2O inibe a desidratação do metanol, visto que a H_2O é um produto da reação de desidratação (R2.41). A Figura 2.22 mostra que a produção de DME para um reator que opera a 50 bar e 260 °C é mais efetiva pela reação R2.43, a qual corresponde a uma relação molar $H_2/CO=1$. Os catalisadores usados para promover a síntese de metanol são sempre óxidos de cobre ou zinco, enquanto que para a desidratação do metanol se utiliza a alumina como catalisador (Clausen, 2011).

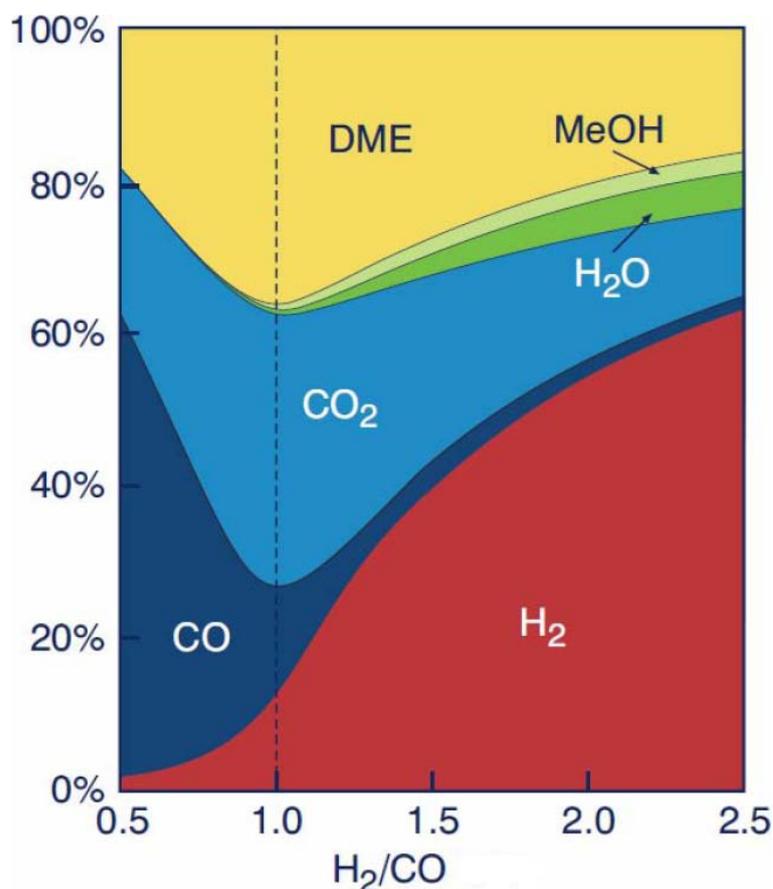


Figura 2.22 – Composição do fluxo produzido em um reator de síntese de DME em função da relação molar de H_2/CO do syngas na entrada (Clausen, 2011).

Existem duas rotas para a produção de metanol/DME: a primeira rota é a de fase gasosa que domina o mercado, e a outra, de fase líquida introduzida pela *Air Products*.

Ambos os processos utilizam catalisadores à base de cobre, que possuem alta seletividade (aproximadamente 99,5%). A rota catalítica de produção de metanol via syngas tem um equilíbrio exotérmico (Barrañon, 2006).

Na rota em fase gasosa o syngas entra em um reator, na presença de catalisador para produzir metanol. O efluente do reator contém ainda 18% de H_2O , etanol e alcoóis pesados, cetonas e éteres que são separados por processo de destilação, onde passam por uma primeira unidade para remover os compostos leves, e uma segunda para retirar água e alcoóis pesados. O syngas não reagido é recirculado para o reator, resultando em uma eficiência de conversão de 99% (Spath e Dayton, 2003). A Figura 2.23 mostra o esquema simplificado do processo.

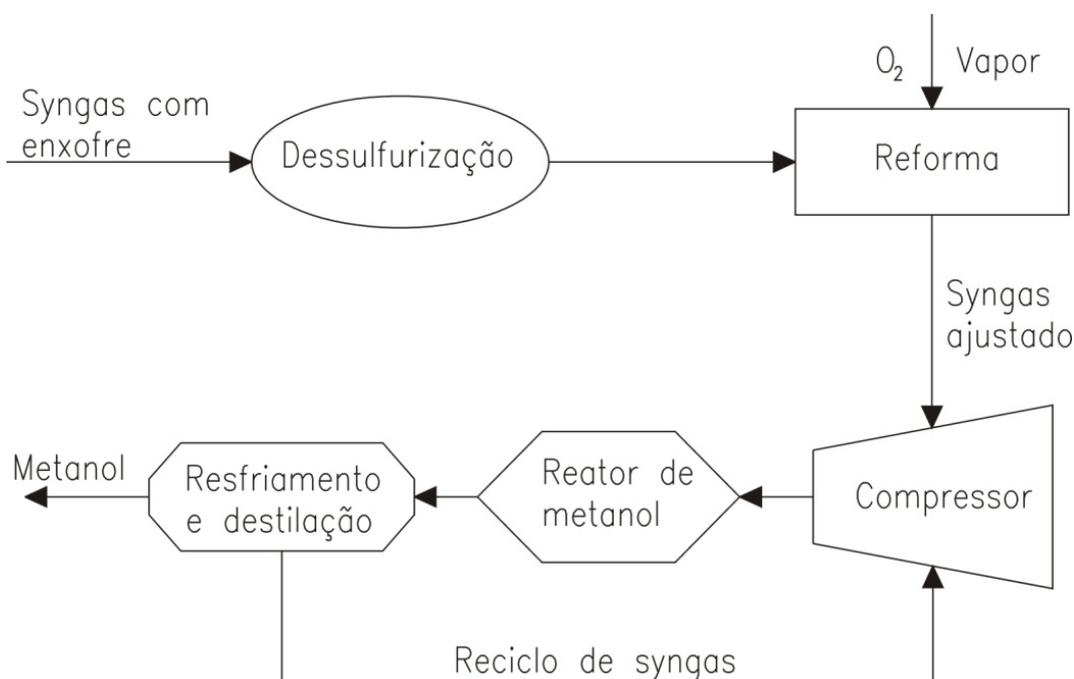


Figura 2.23 – Fluxograma do processo de produção do metanol (Spath e Dayton, 2003).

A recirculação do syngas é muito importante para aumentar a conversão total do syngas em metanol ou DME. A produção de metanol e DME é favorecida por altas pressões. A taxa de reação aumenta com a elevação da pressão e o equilíbrio se desloca em direção a produção dos produtos (DME/metanol) porque a elevação da pressão reduz o volume molar dos reagentes. A temperatura de operação para a síntese de DME e metanol é determinada por uma relação entre a velocidade de reação e o equilíbrio químico. O equilíbrio químico é deslocado em direção aos produtos (DME/metanol) se a temperatura é diminuída, entretanto se a temperatura for muito pequena a velocidade das reações é comprometida, e eficiência de produção de metanol e DME será reduzida. Na Figura 2.24 mostra-se um gráfico da taxa de

conversão de CO em metanol e DME em função da temperatura e da pressão de operação do reator (Asp, 2007).

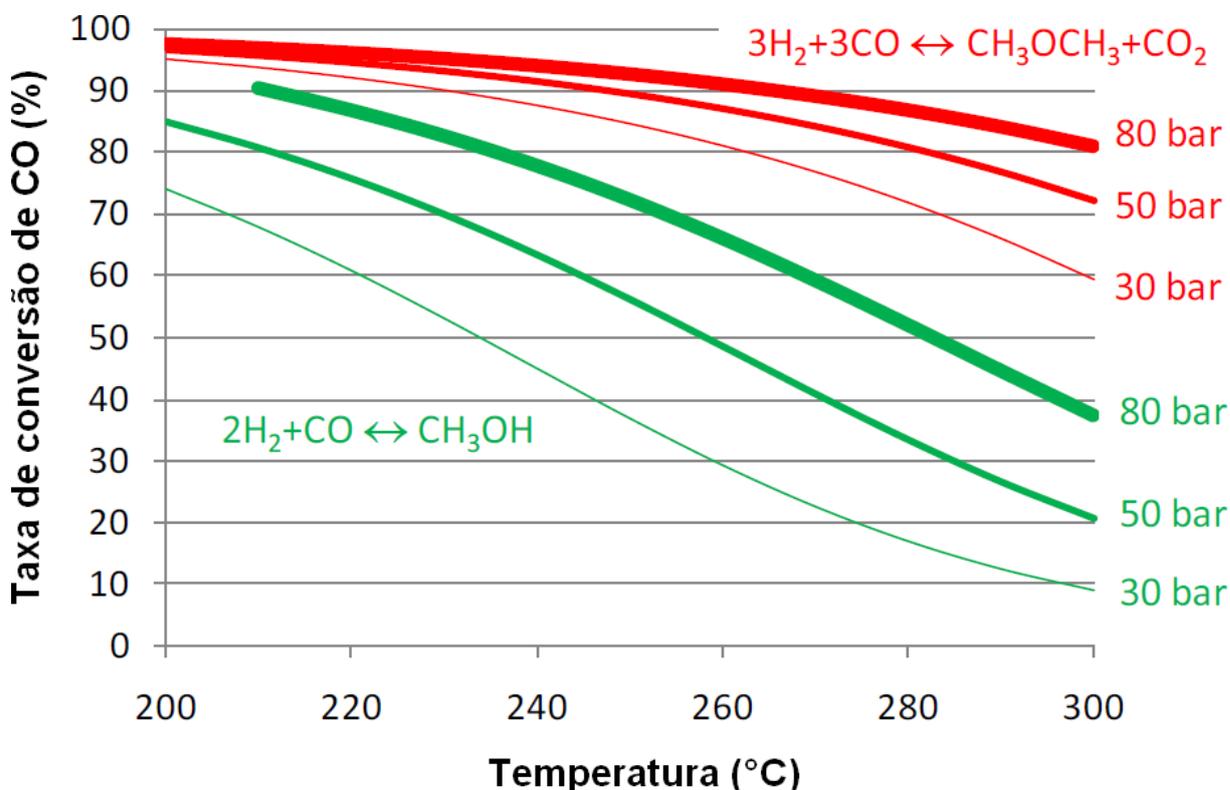


Figura 2.24 – Taxa de conversão de CO em metanol e DME em função da temperatura e da pressão do reator (Larson *et al.*, 2009).

O processo de conversão do syngas em metanol é baseado nos processos de alta temperatura e baixa temperatura. O processo convencional de baixa temperatura é dividido em reatores adiabáticos (com resfriamento direto) e reatores isotérmicos (com resfriamento indireto). Os reatores geralmente usam leitos fixos com catalisadores no formato de *pellets*, e eles operam na forma gasosa (Farias, 2014).

Dois tipos de reatores são dominantes: ICI (*Imperial Chemical Industries*) de baixa pressão e sistema Lurgi. O reator ICI é adiabático com a injeção de gás frio não reagido entre os leitos catalíticos. O objetivo desse procedimento é realizar o resfriamento do reator, todavia esse ciclo de aquecimento e resfriamento diminui a eficiência do processo, mas o reator é muito confiável e, portanto, é a tecnologia dominante. A ICI e a Lurgi são os maiores detentores de tecnologia em fase gasosa utilizados no mundo. A ICI possui aproximadamente 45% do mercado mundial e o sistema Lurgi 35% (Lima Neto, 2009; Asp, 2007).

O sistema Lurgi tem empregado um reator tubular isotérmico, no qual os catalisadores são carregados dentro de tubos, e o meio de resfriamento circula por fora deles, fazendo com que esse processo próximo seja quase isotérmico. A síntese é realizada entre 230 e 270 °C e pressões de 50 e 150 bar. Altas pressões proporcionam benefícios econômicos, já que o equilíbrio é deslocado para a conversão dos gases para a conversão de metanol. Somente uma porção de CO é alimentada no gás é convertida em metanol em apenas uma passagem através do reator, devido a baixa temperatura de operação do catalisador. Por isso, se promove a reciclagem do gás a uma taxa de reciclo variando de 2,3 a 6,0; e o catalisador de cobre é envenenado por enxofre e cloro, mas a presença de óxido de zinco ajuda a prevenir envenenamentos (Asp, 2007).

Diversos trabalhos estudaram a utilização do software Aspen Plus™ para análise dos balanços de massa e de energia de diagramas de fluxo para a produção de DME/metanol através do syngas obtido por meio da gaseificação de biomassa, dentre os quais, pode-se destacar: Andersson *et al.*, 2014; Trop, 2014; Holmgren *et al.*, 2012; Clausen, 2011; Gonzalez *et al.*, 2011; Asp, 2007; Barrañon, 2006; Hamelinck e Faaij, 2001; Williams *et al.*, 1995.

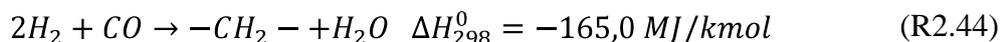
2.5.2 Líquidos Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch (FT) é uma reação de polimerização suportada em um catalisador que converte CO e H₂ em uma gama de hidrocarbonetos: gasosos e líquidos (de baixa viscosidade e de alta viscosidade). Posteriormente, estes hidrocarbonetos podem ser craqueados, visando a obtenção de produtos combustíveis com melhores características, tanto para serem usados como combustíveis em motores, como para química fina (Pondini e Ebert, 2013).

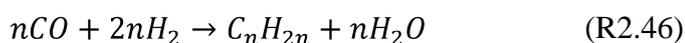
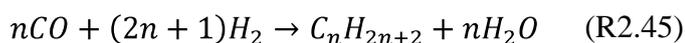
A síntese FT possui diversas vantagens, contudo, conforme reportado por Lu e Lee (2007) existem quatro razões pelas quais a síntese FT não é extensamente usada no mundo: o catalisador é facilmente desativado, os custos de capital dos equipamentos e catalisadores são elevados, as eficiências térmicas e de carbono são baixas se comparadas a outras possíveis aplicações para o syngas (acionamento de motores, turbinas à gás, síntese de metanol, etc.), uma vasta gama de hidrocarbonetos é produzida devido as limitações da seletividade química.

A síntese FT é um processo mediante o qual o syngas é transformado em uma série de hidrocarbonetos como a gasolina e o diesel. Esta transformação se realiza com a ajuda de um

catalisador e é uma reação altamente exotérmica. De acordo com Sie e Krishna (1999) a síntese FT é dada de acordo com a Reação R2.44:



O termo $-CH_2-$ significa que o produto é constituído principalmente por parafinas (hidrocarbonetos saturados) e olefinas (hidrocarbonetos insaturados). As reações mais específicas de formação dos produtos são dadas pelas Reações 2.45 e 2.46:



A reação generalizada libera em média 150 MJ de calor por kmol de CO convertido. O processo de FT da origem a uma mistura de hidrocarbonetos que vão desde compostos com um átomo de carbono como o CH_4 , até grandes cadeias de hidrocarbonetos como gasolinas, diesel ou compostos mais pesados. Na verdade não é possível produzir somente um composto, por isso os produtos da síntese FT são geralmente referidos como Líquidos Fischer-Tropsch (LFT), porque é impossível produzir somente um composto, na realidade forma-se uma mistura diversa. A fração gasosa é formada por CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e C_4H_{10} . A fração líquida começa com o pentano (C_5H_{12}) e pode se estender até o n-triacontano ($C_{30}H_{62}$) (Steynberg e Dry, 2004).

O conteúdo de parafinas é maior do que o conteúdo de olefinas. Entretanto, o processo não é aplicável para cadeias de hidrocarbonetos baixas C_2 , C_3 e C_4 , conforme mostrado nos experimentos de Rane *et al.* (2012) e Van der Laan e Beenackers (1999). Shi e Davis (2005) formularam uma relação entre α -olefinas (O) e n-parafinas (P), e os autores concluíram que existe uma forte redução do conteúdo de α -olefinas com o alto número de carbono do syngas, conforme mostrado na Reação R2.47:

$$O/P = e^{-cn} \quad (\text{R2.47})$$

Onde n é o número de carbono no syngas e c é uma constante que varia entre 0,19 e 0,49. Em geral, existem quatro catalisadores que possuem atividade química sobre a seletividade para a formação de líquidos FT: ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e rutênio (Ru). O metal que possui maior atividade é o rutênio, porém devido a sua escassez e ao elevado custo ele não é usado. O níquel também não é usado porque ele possui uma alta

atividade para a metanação, por isso ele é usado para a produção de Gás Natural Sintético (GNS) porque a seletividade para a formação de CH₄ é bastante elevada, enquanto que para a formação de hidrocarbonetos ela é baixa. Portanto, ferro e cobalto são os únicos catalisadores usados para a síntese FT para a formação de hidrocarbonetos de cadeia longa: gasolina e diesel (Dry, 2010; Tijmensen *et al.*, 2002).

Uma vantagem dos catalisadores a base de ferro é o baixo preço comparado ao cobalto. O cobalto é aproximadamente 200 vezes mais caro do que o ferro, além disso, o ferro suporta uma maior quantidade de substâncias que podem envenenar o catalisador, tais como o H₂S. Outra característica vantajosa dos catalisadores de ferro é a potencialização da reação de shift dentro do reator de síntese, portanto o syngas pode entrar com uma relação H₂/CO molar menor ($\approx 2,0$), enquanto os catalisadores de cobalto precisam de uma relação H₂/CO maior ($>2,5$) (Dry, 2010; Lu e Lee, 2007).

Este processo pode ter uma participação importante no futuro no setor de transporte, já que a utilização de combustíveis, com características similares às dos derivados de petróleo produzidos atualmente podem ser compatíveis com a infra-estrutura montada para a sua distribuição e utilização nos motores de combustão interna. A síntese FT é basicamente um processo de construção da base dos blocos (-CH₂-) ligados formando uma cadeia de hidrocarbonetos que são agrupados conforme mostrado na Reação R2.44 (Tunã, 2013).

A distribuição dos tamanhos das cadeias de hidrocarbonetos é o critério mais importante para se analisar e comparar diferentes configurações de processo de FT. Na maioria dos casos a distribuição dos produtos obedece a equação de distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF) caracterizada por um fator alfa (α) que indica a probabilidade de crescimento da cadeia de hidrocarboneto. Se a cadeia de hidrocarboneto é formada por etapas, pela inserção de uma cadeia qualquer C₁ intermediária com uma probabilidade de crescimento (α) constante, então a distribuição do tamanho da cadeia é dada pela equação de ASF. Se (α) é independente do tamanho da cadeia de hidrocarbonetos, a equação pode ser escrita como:

$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \cdot \log(\alpha) + \log\left(\frac{(1-\alpha)^2}{\alpha}\right) \quad (\text{R2.48})$$

Onde W_n é a fração mássica das espécies com n número de carbonos e α é a probabilidade de crescimento da cadeia de hidrocarbonetos. Atualmente o processo FT é realizado de duas formas diferentes: o processo a alta temperatura (300–350 °C), baseado em catalisadores de ferro e empregado para a produção de gasolinas e olefinas de baixo peso molecular, e processo a baixa temperatura (200–240 °C) que são usados para produzir ceras

lineares de alto peso molecular. Ambos os modos de operação empregam pressões elevadas de 25 bar, embora possam ser maiores. A distribuição de ASF pode ser descrita pelas distribuições molares (W_n) ou mássicas (M_n), de acordo com as equações 2.49 e 2.50 (Vargas, 2012).

$$M_n = \alpha^{n-1}(1 - \alpha) \quad (R2.49)$$

$$W_n = \alpha^{n-1}(1 - \alpha)^2 n \quad (R2.50)$$

Os valores de alfa variam de 0,0 até 1,0. Quanto menor o valor de alfa mais olefinas leves são formadas (gases e gasolina) e quanto maior de alfa mais parafinas são formadas (diesel e ceras). A máxima produção de gasolina é atingida para $\alpha=0,76$ e a máxima produção de diesel é atingida para $\alpha=0,88$, mas para esses valores de α grandes quantidades de alcenos são produzidos, conforme mostrado na Figura 2.25 (Meerman *et al.*, 2011).

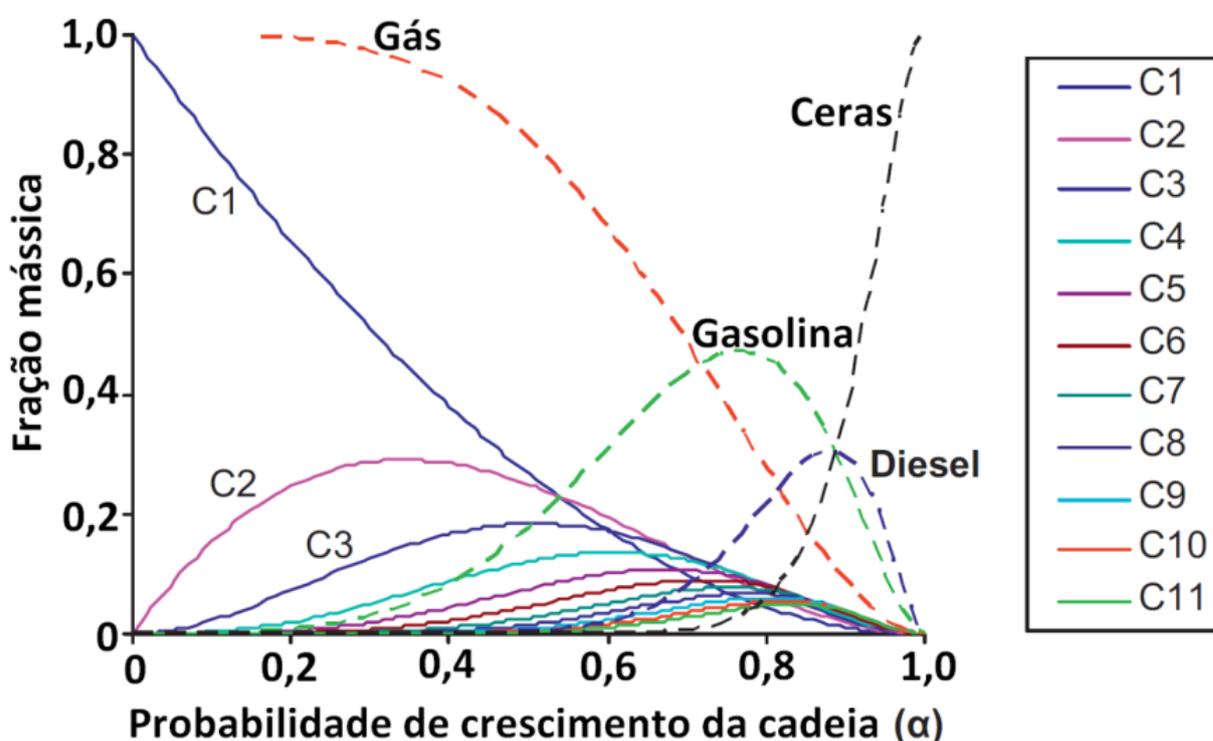


Figura 2.25 – Efeito de alfa (α) na distribuição dos produtos FT (Meerman *et al.*, 2011).

Deve-se observar que o valor de alfa não representa um parâmetro operacional, ele ferramenta teórica que simplifica a análise que é extremamente complexa. NA verdade, a probabilidade de crescimento da cadeia é expressa pela divisão entre a relação de propagação da cadeia (R_p) pela relação de terminação da cadeia (R_t). Como esses números são empíricos e

obtidos através de amostragens, algumas equações podem ser propostas para estimar o valor de alfa em função dos valores de pressão, temperatura e concentração de H₂ e CO que entram no reator de síntese FT (Ng e Sadhukhan, 2011; Tock *et al.*, 2010).

$$\alpha = \left(A \frac{c_{CO}}{c_{CO} + c_{H_2}} + B \right) [1 - 0,0039(T - 533)] \quad (R2.51)$$

Onde T é a temperatura em Kelvin, c_{CO} é a concentração de CO, c_{H_2} é a concentração de H₂ e A e B são constantes, que para 533 K e 20 bar assumem os valores de 0,2332 e 0,6330, respectivamente.

Em relação ao balanço energético do processo, o calor recuperado do reator de FT pode ser utilizado para produzir vapor, que depois é introduzido em uma turbina a vapor e gerar eletricidade. Quanto maior é a pressão do vapor, maior será a eficiência da turbina. A pressão do vapor gerado no processo de baixa temperatura varia de 10 a 30 bar, enquanto no processo de alta temperatura pode-se produzir pressões de até 70 bar (Ng e Sadhukhan, 2011; Tock *et al.*, 2010; Tijmensen *et al.*, 2002).

O processo de FT como um todo consiste de reatores, trocadores de calor, tanques flash, colunas de destilação e hidrocraqueamento através de H₂. O hidrocraqueamento de H₂ é necessário para melhorar as características dos líquidos FT produzidos, até ser atingido um combustível com qualidades similares as comercializadas atualmente. Durante a reação FT cerca de 20% da energia química é convertida em calor. Este calor é usado na geração de vapor de pressão intermediária (Hofbauer *et al.*, 2007).

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”

George Bernard Shaw

Capítulo 3

CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA

3.1 DESCRIÇÃO DA PLANTA E DEFINIÇÃO DOS CENÁRIOS

O objetivo deste trabalho é avaliar sob o ponto de vista técnico e econômico a produção de combustíveis de segunda geração e eletricidade através da conversão termoquímica de biomassa (bagaço e palha de cana), conforme mostrado na Figura 3.1. O desenvolvimento e a futura implantação deste tipo de tecnologia depende principalmente do desempenho e eficiência dos projetos (*design*) e da qualidade da integração energética do processo. A gaseificação é considerada uma tecnologia importante para facilitar a conversão eficiente, limpa e de baixo custo da biomassa em eletricidade e combustíveis de segunda geração (gasosos e/ou líquidos) no futuro.

Obviamente, muitas barreiras tecnológicas ainda devem ser superadas, todavia os primeiros resultados obtidos em escala piloto permitem supor que esta tecnologia poderá ser uma excelente alternativa para um horizonte de médio-longo prazo. Estudos publicados recentemente têm demonstrado que a competitividade do sistema é favorecida pelo aumento da capacidade produtiva, criando assim um cenário bastante favorável para as usinas sucroalcooleiras brasileiras, já que a disponibilidade de biomassa proveniente da cana-de-açúcar é grande.

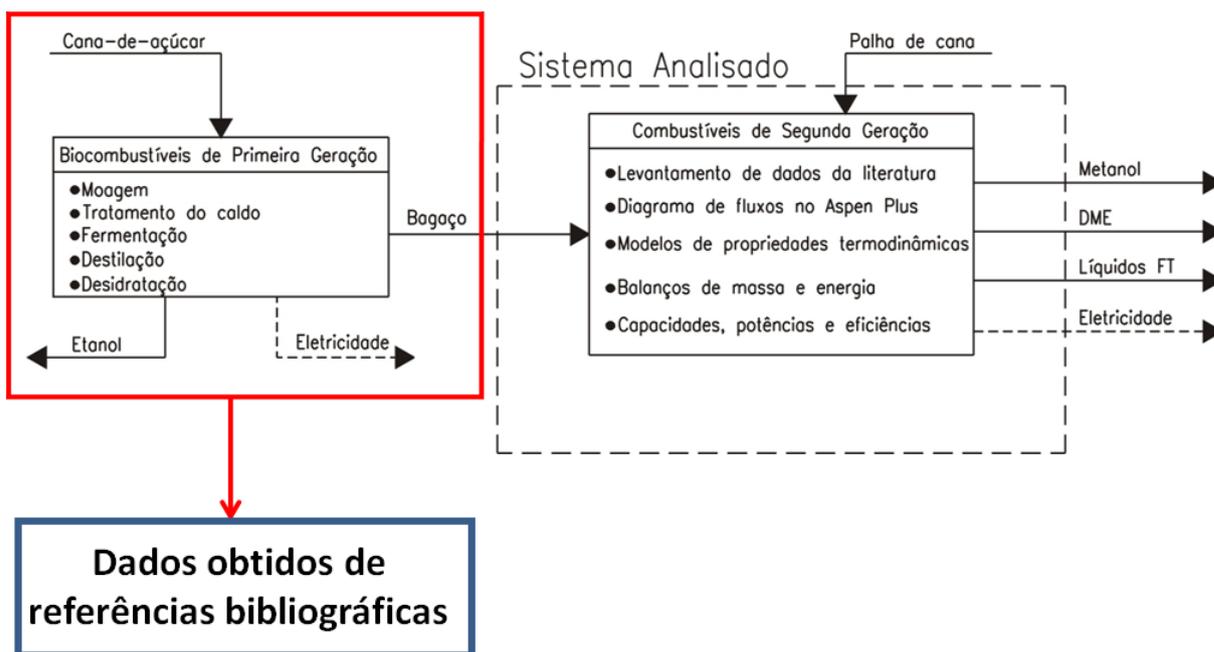


Figura 3.1 – Esquema geral da metodologia utilizada neste trabalho.

A hipótese assumida é que a usina padrão possui uma capacidade de moagem anual de 2.160.000 toneladas de cana por safra, produzindo exclusivamente etanol anidro (destilaria autônoma). Considera-se que safra tem 4320 horas efetivas de operação, o que conduz a uma capacidade de moagem de 500 toneladas de cana por hora. A taxa de conversão é de 91,0 litros de etanol/tonelada de cana, portanto durante a safra são produzidos 196,56 milhões de litros de etanol. Considera-se que são produzidos 82,4 toneladas de colmo por hectare (Crago *et al.*, 2010).

Estima-se que apenas o bagaço excedente poderá ser empregado como matéria-prima na planta de produção de combustíveis de segunda geração, já que um grande percentual continuará a ser utilizado como combustível nas caldeiras da usina para geração de vapor para produção de etanol de primeira geração. Dessa forma, o percentual de bagaço que poderá ser empregado deve ser definido através do uso de indicadores de produção, baseados em valores extraídos da literatura (Palacios-Bereche *et al.*, 2013; Alves, 2011; Dias *et al.*, 2011; Seabra *et al.*, 2010).

A recuperação da palha para utilização depende de estudos de viabilidade técnico-econômica. As rotas tecnológicas para recuperação da palha ainda não foram estabelecidas no Brasil, e diferentes alternativas estão sendo investigadas.

Estudos estimam que 30 a 60% da palha produzida na colheita mecanizada poderia ser recuperada de forma economicamente viável. Entretanto, o fator limitante não se restringe apenas a questão econômica, devem-se analisar também os benefícios agrônômicos da palha,

tais como, diminuição de processos erosivos, melhor conservação da umidade do solo, melhor reciclagem de nutrientes, aumento da matéria orgânica e da atividade microbiana do solo, melhoria das propriedades físicas e químicas do solo, diminuição da infestação de plantas daninhas, etc. (Leal *et al.*, 2013; CGEE, 2009; Hassuani *et al.*, 2005).

Portanto, neste trabalho considera-se que 50% da palha disponível no campo pode ser recuperada e transportada para a usina a fim de ser empregada como combustível no processo de gaseificação. A Tabela 3.1 apresenta os principais indicadores de operação para a destilaria autônoma padrão, que será considerada neste trabalho.

Tabela 3.1 – Características da destilaria autônoma adotada neste estudo.

Características	Unidade	Valor	Referência
Parâmetros da planta			
Capacidade de moagem da planta	Mt/safra	2,16	Crago <i>et al.</i> (2010)
Toneladas de colmo na cana-de-açúcar	t/ha	82,4	Macedo <i>et al.</i> (2008)
Pol	kg/tc	145,0	Seabra <i>et al.</i> (2010)
Fibra	kg/tc	130,0	Seabra <i>et al.</i> (2010)
Horas efetivas de operação por ano	h/ano	4320	Seabra e Macedo (2011)
Disponibilidade de bagaço	kg bagaço/tc	240	Alves (2011)
Disponibilidade de palha	kg palha/tc	140	Dias <i>et al.</i> (2009)
Produção de etanol (de caldo de cana)	L/tc	91,0	Seabra e Macedo (2011)
Consumo de eletricidade na planta de Etanol de 1 ^o geração	kWh/tc	12,0	Palacios-Bereche (2013)
Acionamento elétrico turbinas acionamento	kWh/tc	16,0	Palacios-Bereche (2013)

A composição e a quantidade do syngas produzido através da conversão termoquímica depende fundamentalmente da composição físico-química da biomassa e do processo de gaseificação empregado. A caracterização do bagaço e da palha, que são usados como combustível consiste de uma série de análises estabelecidas de acordo com os padrões da ASTM conhecidos como análise imediata, análise elementar e poder calorífico. Na literatura existe uma vasta informação sobre a composição físico-química do bagaço e da palha, todavia neste trabalho serão empregados valores adequados à realidade brasileira.

Normalmente, o bagaço obtido após a moagem da cana-de-açúcar possui umidade de 50%. A palha, por outro lado, é um resíduo agrícola composto de diferentes partes da cana, que possuem diferentes teores de umidade. Partes superiores e folhas verdes têm geralmente umidade elevada, enquanto que as folhas secas apresentam umidade em torno de 10–15%. A forma de recuperação da palha também influencia o seu teor de umidade, e durante o

armazenamento a secagem irá ocorrer naturalmente (Seabra *et al.*, 2010). A Tabela 3.2 mostra a composição da biomassa usada neste trabalho.

Tabela 3.2 – Características do bagaço e palha usadas neste trabalho.

Parâmetros	Unidade	Bagaçõ (Hassuani <i>et al.</i> , 2005)	Palha (Seabra <i>et al.</i> , 2010)
Análise imediata			
Umidade	% base úmida	50,2	15,0
Cinzas	% base seca	2,25	3,9
Carbono fixo	% base seca	18,0	12,8
Material volátil	% base seca	79,9	83,3
Análise elementar			
Carbono	% base seca	45,59	46,1
Hidrogênio	% base seca	5,93	6,2
Nitrogênio	% base seca	0,61	0,6
Oxigênio	% base seca	45,49	43,08
Enxofre	% base seca	0,11	0,1
Cloro	% base seca	0,02	0,02
Poder calorífico			
PCI	MJ/kg	7,52	13,30
PCS	MJ/kg	18,10	17,40

Seja qual for o processo de extração do caldo utilizado, em uma amostra de bagaço de cana ou de palha, claramente são observados dois grupos bem definidos pela sua morfologia, isto é, partículas maiores comumente denominadas fibras e partículas menores denominadas de medula ou pó (Sosa-Arnan, 2007).

A caracterização da distribuição granulométrica das partículas de bagaço e de palha é importante para determinação de parâmetros necessários para o cálculo do sistema de secagem, de torrefação, redução das partículas, de transporte pneumático e injeção no gaseificador. No setor sucroalcooleiro podem ser encontrados dois processos de extração do caldo: por moendas ou por difusores. As moendas possuem uma participação muito maior no mercado do que os difusores, por isso neste trabalho serão usados dados da distribuição granulométrica do bagaço obtido através da extração do caldo por moendas. A distribuição granulométrica das partículas de bagaço e palha empregadas neste trabalho é mostrada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Distribuição granulométrica do bagaço e da palha.

Padrão ABNT	Abertura nominal (mm)	Bagaço (Sosa-Arnao, 2007)	Palha (Hassuani <i>et al.</i> , 2005)
3,5	4,80	6,455	0
7	2,40	9,655	38,96
16	1,20	12,895	7,48
30	0,60	31,625	18,50
50	0,30	25,825	22,98
100	0,15	11,255	0
Fundo	<0,15	2,290	12,08
Soma		100,0	100,0

3.1.1 Determinação da disponibilidade de biomassa

Os sistemas de cogeração empregados nas usinas brasileiras são baseados no ciclo Rankine. O bagaço é utilizado como combustível para fornecer a energia térmica, mecânica e elétrica demandas pelos processos de fabricação de açúcar e etanol. As usinas instaladas no passado operavam com vapor com baixos níveis de pressão e temperatura (20 bar e 350°C) e turbinas a vapor que possuíam baixa eficiência energética, alto consumo de bagaço (pequena quantidade de bagaço excedente em torno de 5–10%) e pequeno ou quase nenhum excedente de eletricidade, variando entre 0–10 kWh/tc aproximadamente (Palacios-Bereche *et al.*, 2013; Dias *et al.*, 2011; Seabra *et al.*, 2010; Ensinas *et al.*, 2009).

A otimização energética das usinas sucroalcooleiras possibilita a geração de excedentes de bagaço e de eletricidade. As novas unidades produtoras já estão sendo equipadas com sistemas de alta pressão, por exemplo, 65, 80 ou 100 bar, além de utilizarem equipamentos mais eficientes com integração energética, o que permite reduzir o consumo de vapor do processo. A integração energética dos processos químicos se refere a alguns tipos de melhorias ou a introdução de novas tecnologias na produção de açúcar e etanol, tais como (Palacios-Bereche *et al.*, 2013; Dias *et al.*, 2011; Ensinas *et al.*, 2009):

- Diminuição do consumo de vapor na concentração do caldo utilizando Evaporadores de Múltiplo Efeito (EME).
- Diminuição da temperatura de fermentação (28 °C), o que permite a obtenção de um vinho com alto teor de álcool, e consequentemente diminuição das perdas de açúcar e álcool, bem como redução da geração de vinhaça.
- Pré-aquecimento do vinho fermentado antes do mesmo ser enviado à destilação.

- Introdução do processo de destilação de duplo efeito, que permite a integração térmica entre as colunas, condensadores e reaquecedores.
- Implantação de colunas de destilação operando em cascata térmica, as quais permitem a integração energética entre as colunas de destilação pressurizada e destilação a vácuo.

Além disso, no futuro o uso da palha como combustível suplementar irá possibilitar a geração de excedentes de bagaço (maiores que 10% de bagaço) e grandes excedentes de energia elétrica, maiores que 100 kWh/tc para ciclos Rankine com altas pressões (100 bar) e maiores que 220 kWh/t para sistemas de gaseificação de bagaço/palha integrado com ciclo combinado (BIG/CC) (Lora *et al.*, 2014a; Lora *et al.*, 2014b).

Atualmente, o consumo de vapor das usinas no Brasil é aproximadamente de 540 kg vapor/tonelada de cana, para unidades produtoras de açúcar e etanol (Hassuani *et al.*, 2005). Todavia, as tecnologias comerciais disponíveis podem conduzir a consumos reduzidos de vapor, da ordem de 340–350 kg vapor/tc, ou mesmo a 220–300 kg vapor/tc (Seabra e Macedo, 2011). Para as destilarias autônomas produtoras de etanol, as tecnologias atuais disponíveis podem levar a um consumo de até 200 kg vapor/tc (Lora *et al.*, 2014a,b).

Neste trabalho considera-se que o sistema de cogeração será formado por uma caldeira e turbina a vapor, com uma extração de vapor para atendimento das demandas das turbinas de acionamento direto do sistema de preparo da cana e extração do caldo, sendo o vapor de escape direcionado ao processo produtivo. Além do gerador elétrico acoplado a turbina a vapor, o sistema conta ainda com um desaerador, bombas de alimentação da caldeira e retorno dos condensados e dois dessuperaquecedores para controle da redução da temperatura do vapor de escape, conforme mostrado na Figura 3.2.

A partir dessas considerações, neste trabalho serão avaliados três diferentes Cenários de Análise, os quais se diferenciam em relação aos parâmetros de vapor, pela quantidade de vapor consumido pelo sistema e pela geração de excedentes de eletricidade e bagaço. O Cenário Base de referência (Cenário C1) refere-se a situação mais comumente encontrada nas usinas atualmente, as quais são baseadas em ciclos Rankine com parâmetros de vapor de 22 bar e 300 °C, com um consumo de 500 kg vapor/tonelada de cana, gerando um excedente de eletricidade de 6,6 kWh/tc e um excedente de bagaço de 10% em relação ao total produzido (Palacios-Bereche, 2011).

O Cenário C2 não considera a implantação de nenhum tipo de melhoria na usina para promover a eficiência energética da mesma, ele considera apenas a implantação de um sistema de cogeração com parâmetros de vapor de 65 bar e 480 °C, com um consumo de 340

kg vapor/tc, possibilitando a geração de um excedente de eletricidade de 26 kWh/tc e um excedente de bagaço de 33% em relação ao total produzido (Alves, 2011).

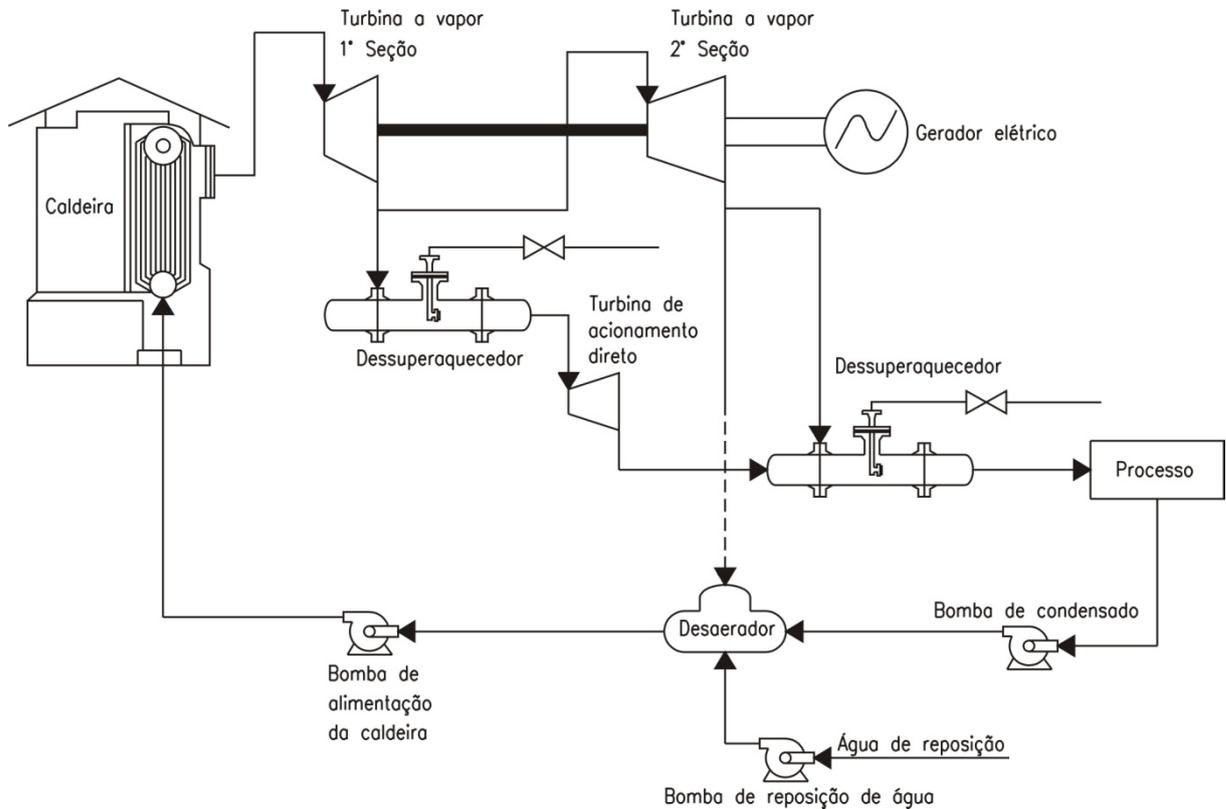


Figura 3.2 – Esquema de cogeração empregada neste trabalho.

O Cenário C3 considera a implantação de melhorias na usina (implantação de um sistema de duplo-efeito de destilação) e integração térmica da mesma. A diminuição da demanda de vapor através da integração térmica e da introdução da tecnologia de duplo-efeito de destilação conduz a um incremento no excedente de bagaço, porém um baixo excedente de eletricidade é produzido, devido principalmente ao consumo de eletricidade dos compressores no sistema de destilação de duplo-efeito. Esta configuração foi considerada porque é alternativa que disponibiliza mais bagaço excedente para outras aplicações, como por exemplo, para a produção de etanol através da rota bioquímica ou produção de combustíveis de segunda geração através da rota termoquímica. O sistema de cogeração possui parâmetros de vapor de 80 bar e 510 °C, o que possibilita a diminuição do consumo de vapor demandado pela planta para 226 kg vapor/tc, porém a eletricidade excedente será igual a 7,0 kWh/tc, entretanto o total de bagaço disponibilizado será igual a 54% do total de bagaço produzido (Dias *et al.*, 2011). A Tabela 3.4 apresenta os parâmetros utilizados na simulação dos casos avaliados nesse trabalho.

Tabela 3.4 – Definição dos cenários avaliados.

Parâmetros	Unidade	Cenário C1	Cenário C2	Cenário C3
Pressão	bar	22	65	80
Temperatura	°C	300	480	510
Melhorias	–	Não	Não	Destilação de duplo-efeito Integração térmica
Consumo de vapor	kg vapor/tc	500	340	226
Excedente de eletricidade	kWh/tc	6,6	26,0	7,0
Excedente de bagaço	%	10,0	33,0	54,0

Em todos os cenários analisados considera-se que o potencial de geração de resíduos da cana-de-açúcar é de 140 kg palha/tonelada de cana. Este valor médio é bastante representativo porque foi determinado através da avaliação de diversas espécies de cana-de-açúcar para as regiões de Ribeirão Preto e Piracicaba nas safras de 1997/1998 e 1998/1999 (Hassuani *et al.*, 2005). Dessa maneira, a Tabela 3.5 mostra a vazão mássica de bagaço e palha disponíveis para a conversão termoquímica para os cenários e casos analisados neste trabalho.

Tabela 3.5 – Disponibilidade de biomassa para a produção de combustíveis de segunda geração nos cenários avaliados.

Cenários analisados	Unidade	Cenário Base (C1) 22 bar/300 °C	Cenário 2 (C2) 65 bar/480 °C	Cenário 3 (C3) 80 bar/510 °C + melhorias na produção de etanol
Vazão mássica de bagaço	kg/s	3,333	11,000	18,000
Vazão mássica de palha	kg/s	9,722	9,722	9,722
Biomassa disponível	kg/s	13,055	20,722	27,722

3.1.2 Descrição geral dos processos

A produção em larga escala de syngas através da gaseificação de biomassa ainda não constitui uma alternativa tecnológica madura, e não está disponível no mercado para comercialização. Em 2010 havia somente 9 plantas de grande porte para a gaseificação de biomassa e/ou resíduos (Johansson *et al.*, 2012).

O mesmo raciocínio pode ser aplicado a produção de combustíveis de segunda geração através da rota termoquímica, que envolve estágios tecnológicos diferentes, muitos dos quais ainda não estão disponíveis comercialmente. Entretanto, as tecnologias consideradas neste trabalho deverão estar comercialmente disponíveis em um horizonte de médio-prazo (10–15

anos). Os modelos de processo para determinação dos balanços de massa e energia em regime permanente e uniforme de todos os cenários avaliados foram desenvolvidos no software Aspen Plus™. Considerou-se neste estudo que a biomassa será processada primeiramente no sistema de pré-tratamento (Área 100 da Figura 3.3) passando pelos processos de secagem, torrefação e trituração para redução da sua granulometria.

A gaseificação será realizada com O₂ puro (95% molar) para melhorar as características do syngas. Portanto, a Área 200 da Figura 3.3 mostra a planta da Unidade de Separação de Ar (ASU) através de uma unidade de destilação criogênica de ar, que irá separar o O₂ do ar e pressurizá-lo para que o mesmo possa ser utilizado no gaseificador.

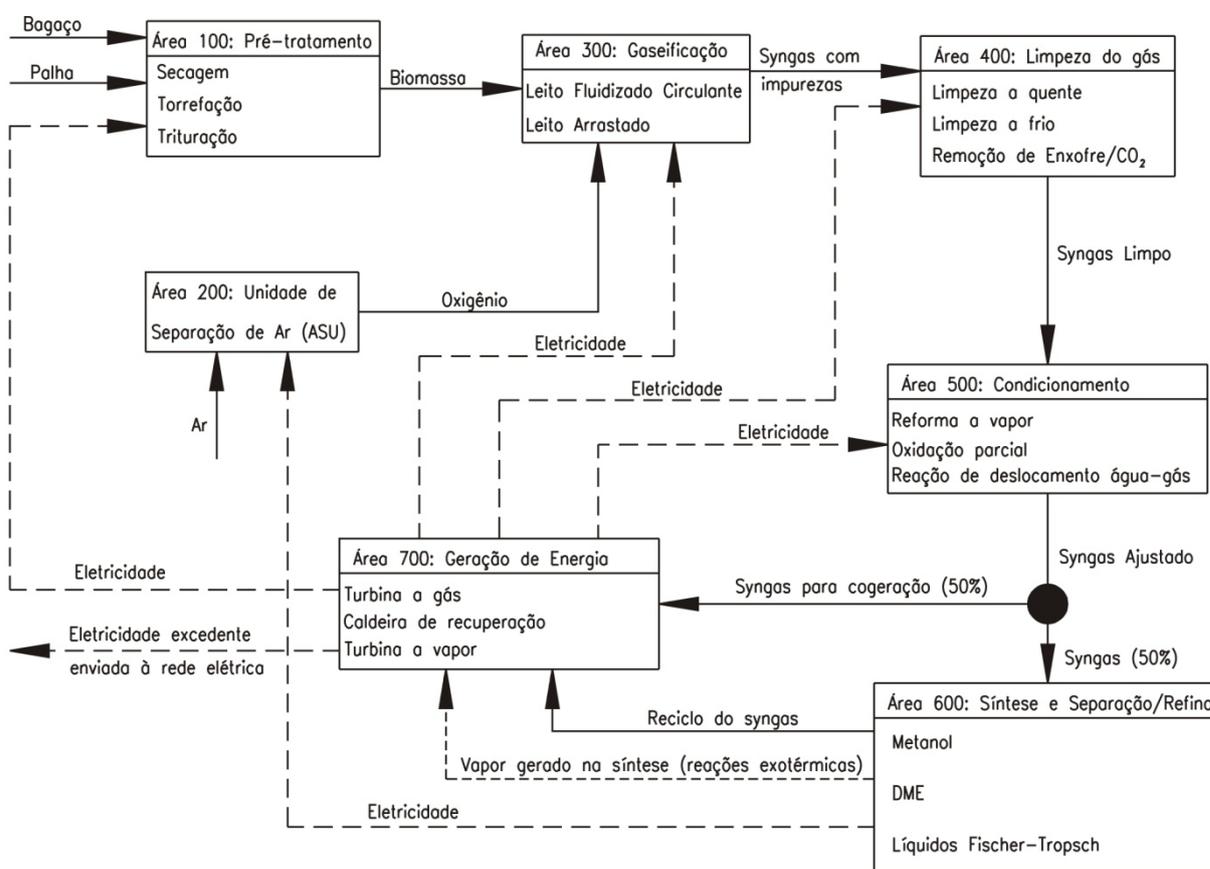


Figura 3.3 – Estrutura geral do processo de conversão termoquímica da biomassa.

Diferentes tipos de gaseificadores estão disponíveis para a produção de syngas a partir de biomassa. Através de estudos baseados na capacidade de produção de gás, custos, complexidade operacional e eficiência foi possível determinar que as tecnologias de gaseificação mais promissoras para aplicações em larga escala são os gaseificadores de Leito Fluidizado Circulante (LFC) e Leito Arrastado (LA). Portanto, neste trabalho serão analisados os gaseificadores de LFC e LA, e no final será possível estabelecer uma comparação entre essas duas tecnologias (Área 300 da Figura 3.3).

A Área 400 da Figura 3.3 mostra a seção de remoção das impurezas contidas no syngas. Neste trabalho serão considerados dois tipos de processos diferentes para a limpeza do syngas: limpeza úmida e limpeza seca. Na limpeza úmida a temperatura final do gás é reduzida. O sistema de limpeza úmida é formado por ciclones, reatores de craqueamento catalítico dos alcatrões, resfriadores de gás através de trocadores de calor (recuperação do calor sensível), filtros de manga, lavadores de gases e tecnologias para remoção dos compostos ácidos (compostos de enxofre e CO₂) por aminas e/ou sorventes químicos. A limpeza à seco não promove a redução da temperatura final do gás, sendo composta por uma unidade para craqueamento dos alcatrões, filtros cerâmicos, remoção dos álcalis e halogênios e absorção dos compostos ácidos.

Após a limpeza se o gás tiver um alto conteúdo de CH₄ e hidrocarbonetos ele precisa ser reformado para aumentar as concentrações de H₂ e CO. Entretanto, se o objetivo for a produção de gás natural sintético esta etapa deve ser desconsiderada. Dois principais processos estão disponíveis para realização da reforma do gás (Área 500 da Figura 3.3): reforma autotérmica e oxidação parcial. A oxidação parcial possui uma concepção mais simples e possivelmente mais barata, contudo a sua grande desvantagem é a utilização de O₂ puro. Em alguns casos, após a reforma do gás é necessário realizar o ajuste da relação H₂/CO do syngas através da introdução de uma unidade de reação de deslocamento água-gás (*water-gas shift*). As reações de *shift* podem ocorrer em somente um estágio ou em um reator de duplo estágio.

A Área 600 da Figura 3.3 mostra a síntese dos combustíveis considerados nesta análise: metanol, DME e líquidos Fischer-Tropsch:

- **Metanol:** o metanol é produzido pela hidrogenação do CO com catalisadores, tais como, Cu/Zn/Al. As reações de síntese são exotérmicas e produzem uma redução líquida do volume molar. Portanto, o equilíbrio é favorecido pela alta pressão e baixa temperatura. Durante a produção, o calor liberado deve ser recuperado para manter o tempo de vida útil do catalisador, manter a ótima velocidade da reação e também para a geração de vapor. Os reatores convencionais utilizam leito fixo e operam na fase gasosa, sendo limitados em aproximadamente 16% de CO no gás de alimentação, com a finalidade de limitar a conversão por passagem, e evitar o sobreaquecimento.
- **DME:** no caso da síntese do DME é necessário que uma pequena quantidade de CO₂ permaneça na composição do syngas para promover a atividade dos catalisadores na fase líquida. O produto gasoso que deixa o reator é enviado para uma unidade de separação, que é composta por tanques *flash* e destilação criogênica. No final as frações separadas são: DME, metanol, CO₂ e uma mistura de CO e H₂ não reagidos.

Parte do metanol é usado na unidade de separação de enxofre e CO₂ e o restante é enviado ao reator catalítico, sendo que 80% desse fluxo é convertido em DME. O syngas não reagido é enviado a seção de geração de energia.

- **Líquidos Fischer-Tropsch:** o syngas é alimentado no reator de síntese na presença de um catalisador metálico de Fe. O CO e o H₂ reagem e se combinam em uma reação exotérmica, produzindo hidrocarbonetos lineares de cadeia longa. O reator deve operar em baixas temperaturas (aproximadamente 250 °C) e pressões da ordem de 22 bar. A condição de baixa temperatura é mantida através da recuperação de calor para a geração de vapor. Os produtos devem ser refinados em uma área posterior de separação de melhoramento, onde é possível obter frações de diesel (62%) e gasolina (38%).

A Área 700 da Figura 3.3 mostra a planta de geração de energia utilizando o ciclo combinado Brayton/Rankine, na qual o gás de síntese não convertido é queimado em uma turbina a gás, e a energia disponível nos gases quentes de exaustão da turbina a gás é utilizada em uma caldeira de recuperação para a geração de vapor. Deve-se observar que uma parcela considerável da energia gerada nessa etapa é consumida na ASU (Área 200).

3.2 CARACTERIZAÇÃO TERMODINÂMICA

Neste trabalho assumiu-se que as usinas atuais podem ser planejadas para operarem conjuntamente de forma integrada com estes sistemas, produzindo etanol de primeira geração, eletricidade e combustíveis. Todas as simulações para determinação dos balanços de massa e energia foram realizadas no software Aspen Plus™ versão 7.0. O Aspen (*Advanced System for Process Engineering*) é o simulador de processos mais usado no mundo, em diversos tipos de indústrias: petroquímica, alimentos e bebidas, papel e celulose, fertilizantes, polímeros (plásticos), gases industriais, ácidos e álcalis, farmacêutica, siderúrgica e metalúrgica, geração de energia (biomassa, carvão, óleo e gás), indústria de processos eletrolíticos (cloro, hidrogênio e álcalis) (Sylvia, 2001).

O software possui um pacote de propriedades termodinâmicas, cujas equações de estado termodinâmico possuem uma grande aplicabilidade para a determinação de sistemas químicos complexos. O software permite a representação confiável dos processos devido a grande quantidade de operações unitárias disponíveis para representar os diferentes processos da planta (misturadores e separadores de fluxos, bombas, decantadores, trocadores de calor,

reatores químicos, colunas de destilação, cristalizadores, centrífugas, ciclones, filtros). A simulação no Aspen Plus™ é realizada especificando-se as condições de operação dos fluxos de entrada do processo e dos equipamentos das operações unitárias (Tôrres, 2014).

O software contém uma base de dados das propriedades físico-químicas de uma grande quantidade de substâncias denominadas componentes convencionais, todavia também é possível inserir componentes não-convencionais não Aspen Plus™, desde que sejam conhecidos os modelos das propriedades de entalpia, densidade e composição físico-química (elementar, imediata, composição das cinzas e distribuição granulométrica). O Aspen Plus™ torna mais simples a realização de análises de sensibilidade e otimização de sistemas complexos, facilitando a comparação de diversos cenários (Aspen Technology, 2003).

3.2.1 Blocos de operações unitárias e classes de fluxos

No Aspen Plus™ cada fluxo principal representado no diagrama de fluxos pode conter até três tipos de classificações posteriores, denominadas de “subfluxos”. Os três tipos de subfluxos existentes são: “MIXED” que representa componentes existentes no banco de dados do Aspen Plus™ que atingem o equilíbrio de fases sólido-líquido-vapor, “CISOLID” que representam sólidos inertes convencionais (existentes no banco de dados do Aspen Plus™), que estão presentes na fase sólida, porém não participam do equilíbrio de fases e “NC” que são sólidos não-convencionais (que não existem no banco de dados do Aspen Plus™) e precisam ser incluídas no software.

Os sólidos convencionais e não-convencionais podem conter ou não, de acordo com as prioridades do usuário, a inclusão da distribuição granulométrica das partículas (PSD). Portanto, conforme Aspen Technology (2003) esses três tipos de subfluxos (MIXED, CISOLID, NC), juntamente com a distribuição granulométrica das partículas dos sólidos (PSD) podem ser agrupados em sete categorias para a definição do tipo de fluxo no Aspen Plus™:

- CONVEN: quando a simulação não envolve sólidos só o subfluxo “ MIXED” está presente.
- MIXNC: quando se tem a presença de substâncias presentes no banco de dados do Aspen Plus™ que entram em equilíbrio de fases e sólidos não convencionais sem distribuição granulométrica.

- MIXCISLD: quando se tem a presença de substâncias padrões e sólidos convencionais presentes no banco de dados do Aspen Plus™, porém sem distribuição granulométrica das partículas.
- MIXNCPSD: subfluxo formado por substâncias padrões e sólidos não convencionais com distribuição granulométrica das partículas.
- MIXCINC: quando o subfluxo contém substâncias padrões que entram em equilíbrio de fases, sólidos convencionais e sólidos não convencionais.
- MCINCPSD: quando o subfluxo contém substâncias padrões que entram em equilíbrio de fases, sólidos convencionais e sólidos não convencionais com distribuição granulométrica de partículas.

Conforme reportado por Custódio (2007) pode-se realizar o desenho do diagrama de fluxos no software Aspen Plus™ e introduzir os dados de entrada para a obtenção de resultados executando-se as seguintes etapas:

- Definição do diagrama de fluxos do processo: definição das operações unitárias do processo, inclusão dos fluxos do processo que devem ser nomeadas e conectadas aos modelos de operações unitárias, seleção dos modelos de propriedade termodinâmica na biblioteca do Aspen Plus™ para a descrição de cada operação unitária e cálculo dos valores de saída.
- Especificação dos componentes químicos do processo: pode-se fazer uma busca dos componentes no banco de dados do Aspen Plus™ (MIXED ou CISOLID) ou se as substâncias não fazem parte do banco de dados do Aspen Plus™ o usuário precisa defini-las (NC).
- Especificação dos modelos de propriedades termodinâmicas: para representação das propriedades físicas dos componentes e das misturas no processo deve ser escolhido um modelo que melhor represente as propriedades termodinâmicas das substâncias (volume, massa específica, fugacidade, entropia, entalpia, atividade química, etc.), estes modelos fazem parte da biblioteca do Aspen Plus™.
- Especificação dos componentes e das vazões mássica ou molares, e as condições termodinâmicas (por exemplo, temperatura, pressão, fração de vapor) dos fluxos que alimentam o processo.
- Especificação dos ajustes iniciais dos blocos de operação unitárias: o Aspen Plus™ permite interativamente mudar as especificações, tais como, a configuração do

diagrama de fluxos, circunstâncias operacionais e composições da alimentação, para realizar novos estudos de casos e para analisar alternativas do processo.

Neste trabalho considera-se que todos os blocos de operações unitárias e os fluxos são nomeados com uma notação alfanumérica para manter a consistência e clareza ao longo de todos os cenários e casos analisados. O Aspen Plus™ permite no máximo 8 caracteres para a identificação de blocos ou fluxos, portanto neste trabalho considerou-se que a área da qual o bloco de operação unitária faz parte é nomeada com duas letras (exemplo para a Área 300 de gaseificação os blocos que compõem essa área serão iniciados pelas letras iniciais GS).

As quatro próximas letras se referem ao nome do bloco (por exemplo um trocador de calor simples será denominado HEAT), e as duas últimas letras se referem a quantidade de blocos iguais que compõem essa área (01, 02, 03...), conforme mostrado na Figura 3.4(a). Para a nomenclatura de fluxos esse procedimento é ligeiramente alterado, as duas letras iniciais continuam correspondendo à área da qual o fluxo pertence (por exemplo GS ainda significa Área 300 de gaseificação), todavia logo em seguida vem o número do fluxo (01, 02, 03...), e depois o tipo de componente que irá formar o fluxo (por exemplo, biomassa, syngas, cinzas, água, oxigênio, metanol, etc.), conforme mostrado na Figura 3.4(b).

Área		Descrição do bloco				Número	
G	S	H	E	A	T	0	1

(a)

Área		Número		Descrição do fluxo			
G	S	0	1	S	Y	N	G

(b)

Figura 3.4 – Nomenclatura dos blocos de operações unitárias e dos fluxos empregada neste trabalho. (a) Nomenclatura dos blocos de operações unitárias. (b) Nomenclatura dos fluxos.

A Tabela 3.6 mostra a descrição detalhada das área das seções de produção dos combustíveis de segunda geração simuladas neste trabalho. A Tabela 3.7 mostra a descrição da nomenclatura dos blocos de operações unitárias empregados e seus correspondentes equipamentos físicos.

A Tabela 3.8 mostra a descrição detalhada dos fluxos empregados neste trabalho. Deve-se ressaltar que todas as vezes em que um fluxo ou o bloco de operação unitária é chamado nominalmente no texto não se usa parênteses, entretanto quando se faz uma referência indistinta a esses itens, nesse caso, o fluxo ou bloco de operação unitária é incluído no texto entre parênteses.

Tabela 3.6 – Nomenclatura das áreas deste trabalho.

Área	Denominação
DR	Secagem
TR	Torrefação
GR	Trituração
GS	Gaseificação
WC	Limpeza úmida do syngas
OX	Oxidação do H ₂ S
DC	Limpeza a seco do syngas
SR	Reforma a vapor do syngas
PO	Oxidação parcial do syngas
SH	Reação de deslocamento gás-água
ME	Síntese de metanol
DM	Síntese de DME
FT	Síntese de líquidos Fischer-Tropsch

Tabela 3.7 – Nomenclatura dos blocos de unidades de operação e seu correspondente equipamento no Aspen Plus™.

Nomenclatura do bloco	Tipo de equipamento
COMP	Compressor
HEAT	Trocador de calor simples
HETS	Trocador de calor de 4 fluxos contracorrente
HMIX	Misturador de fluxos de calor
SMIX	Misturador de fluxos mássicos
PUMP	Bomba
CYCL	Ciclone
REQU	Reator de equilíbrio químico
RGIB	Reator de equilíbrio baseado na minimização da energia livre de Gibbs dos produtos
RSTC	Reator estequiométrico
RYIE	Reator de produtividade química
SEPC	Separador de componentes
SEPD	Separador do tipo decantador
SEPF	Separador do tipo <i>Flash</i> para separação líquido-vapor
CRUS	Triturador de sólidos
SCYC	Separador de gás-sólido do tipo ciclone
HSLT	Separador de fluxos de calor
SPLT	Separador de fluxos mássicos
VALV	Válvula redutora de pressão
USER	Modelos desenvolvidos pelo usuário

Tabela 3.8 – Descrição detalhada da nomenclatura dos fluxos usados neste trabalho.

Nomenclatura	Denominação	Nomenclatura	Denominação
BAGS	Bagaço	SYCL	Syngas limpo
TRAS	Palha	WASW	Efluente líquido
BWET	Biomassa úmida	MDEA	MDEA
HAIR	Ar quente	SOLV	Solvente
BDRY	Biomassa seca	RICH	Fluxo rico em contaminantes
FLGS	Gás de exaustão	H2S	Ácido sulfídrico
GTOR	Gás de torrefação	CO2	Dióxido de carbono
ACGS	Gases ácidos	LEAN	Fluxo pobre em contaminantes
AIRA	Ar	MEOH	Metanol
AMON	Amônia	DME	DME
ASH	Cinzas	LFT	Líquidos Fischer-Tropsch
HEAT	Calor	RECY	Fluxo de syngas reciclado
ELEC	Eletricidade	N2	Nitrogênio
BTOR	Biomassa torrefeita	TAIL	Gás residual
BGRI	Biomassa triturada	IMPU	Impurezas do syngas
WATE	Água	ZNO	Óxido de zinco
STEAM	Vapor	SYSR	Syngas reformado
OXYG	Oxigênio	SYPO	Syngas da oxidação parcial
BGAS	Biomassa gaseificada	SYSH	Syngas da shift
SYRW	Syngas com impurezas	CARB	Carbono não reagido da biomassa

3.2.2 Modelos de propriedades físicas

A escolha do modelo de propriedade física adequado é principal aspecto para determinação da precisão dos resultados da simulação. Um modelo de propriedade física é um conjunto de métodos e modelos que o Aspen Plus™ utiliza para calcular propriedades termodinâmicas e de transporte. A primeira equação para a determinação das propriedades termodinâmicas de substâncias que se tem conhecimento foi a equação dos gases ideais. Verifica-se que para fluidos homogêneos em geral, um estado de equilíbrio termodinâmico é inteiramente caracterizado por qualquer par entre as variáveis P , V e T . Esse princípio implica que a terceira variável é uma função das outras duas, e portanto, existe uma relação funcional do tipo $f(P, V, T, n) = 0$, que relaciona as três principais propriedades de um gás, e que por isso se denomina equação de estado termodinâmico (Aquino, 2008).

As propriedades termodinâmicas calculadas são: coeficientes de fugacidade, entalpia, entropia, energia livre de Gibbs, volume. As propriedades de transporte são: viscosidade, condutividade térmica, difusão térmica, tensão superficial. O Aspen Plus™ inclui um grande

número de substâncias químicas e propriedades físicas embutidas na sua base de dados, as quais são suficientes para a maioria das aplicações. No entanto, é possível criar novas substâncias e novos modelos de propriedades físicas para o atendimento de necessidades específicas (Aspen Technology, 2003).

Posada e Manousiouthakis (2005) e Wu *et al.* (2012) indicam a utilização da equação de estado de Peng–Robinson como pacote termodinâmico para as simulações da gaseificação, reforma do syngas e produção de hidrogênio. Deve-se salientar que a equação de Peng–Robinson pode ser consultada em maiores detalhes em Smith *et al.* (2000).

AspenTech (2006) descreve que o pacote termodinâmico Peng–Robinson seria ideal para determinação de equilíbrio líquido-vapor de processos petroquímicos em altas pressões, indústria química fina, farmacêutica, de processamento de gás e petróleo, etc., porém o mesmo não seria recomendado para sistemas altamente não ideais, quando o uso de modelos de atividade apresentariam melhores resultados. Contudo, considerando que as correntes se encontram, em sua maioria, em estado gasoso, os componentes apresentam baixa polaridade, a exceção da água, e as correntes líquidas são constituídas praticamente de água pura, na simulação realizada neste trabalho adotou-se o pacote termodinâmico Peng–Robinson com funções alfa de Boston–Mathias (PR-BM) para a condução das simulações em todos as Áreas/Seções de Trabalho e em todos os Blocos de Operações Unitárias.

“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece”

Benjamin Disraeli

Capítulo 4

METODOLOGIA DE ANÁLISE

4.1 ÁREA 100: PRÉ-TRATAMENTO

4.1.1 Secagem

Neste trabalho será considerado que o bagaço de cana possui uma umidade inicial de 50% e a palha uma umidade inicial de 15%. No final do processo de secagem a umidade final da biomassa (bagaço+palha) deverá ser de 10%. Considera-se que a secagem será realizada em um secador cilíndrico horizontal rotativo. O processo de secagem padrão da biomassa com ar quente realizado nessa etapa da simulação será comum a todos os cenários avaliados nesse trabalho. A inclusão dos componentes e as simulações de secagem da biomassa no Aspen Plus™ foram realizadas de acordo com Francois *et al.* (2013), Rofouieeraghi (2012), Heyne e Harvey (2009). O diagrama de fluxo da simulação da secagem no Aspen Plus™ deve utilizar dois blocos de operação unitária (reator estequiométrico e um separador de fluxos) para a simular um único equipamento físico. Além disso, o fluxograma da simulação define um fluxo adicional para conectar os dois blocos da operação unitária (DR01BWET), o qual é inexistente no equipamento físico real, porém na simulação deve ser incluído.

Os componentes utilizados na simulação devem ser definidos no Aspen Plus™. Os componentes presentes nos gases de exaustão (O₂, N₂, CO₂ e H₂O), os quais são usados para se fazer a secagem do bagaço e da palha, são classificados como substâncias convencionais (CONVEN) presentes no banco de dados do Aspen Plus™, portanto suas características físico-químicas não precisam ser introduzidas (massa específica, entalpia, fórmula molecular, tipos de ligações, etc.). Entretanto, o bagaço e a palha são sólidos não convencionais inexistentes no banco de dados padrão do Aspen Plus™, portanto essas substâncias precisam ser inseridas como componentes Não-Convencionais (NC) com distribuição granulométrica das partículas, portanto o tipo de subfluxo utilizado deve ser MCINCPD.

Utilizou-se a equação de Peng-Robinson com funções alfa de Boston-Mathias (PR–BM) para a determinação das propriedades físicas dos componentes convencionais existentes no banco de dados do Aspen Plus™. Este método utiliza a equação cúbica de estado de Peng-Robinson com as funções alfa de Boston-Mathias. Informações adicionais sobre as equações incluídas no método Peng–Robinson com funções alfa de Boston–Mathias podem ser encontradas em Staudt (2010).

Deve-se especificar os modelos utilizados para calcular as propriedades dos sólidos não convencionais. Como os componentes não convencionais são sólidos heterogêneos que não participam do equilíbrio químico e de fases, as únicas propriedades físicas que devem ser determinadas para sólidos não convencionais são a entalpia e a massa específica. Nesta simulação selecionou-se o modelo HCOALGEN baseado nas correlações de Boie, com ajuste dos códigos de valor para a determinação da entalpia e o modelo DCOALIGT para a determinação da massa específica do bagaço e da palha. Esses dois modelos foram escolhidos porque são os melhores para a representação de combustíveis sólidos. Os atributos dos componentes PROXANAL (análise elementar), ULTANAL (análise imediata) e SULFANAL que requer a análise do tipo de enxofre presente (orgânico, pirolítico, etc.) são requeridos para os modelos selecionados. Para execução dessa tarefa é preciso utilizar os dados da análise elementar, análise imediata e distribuição granulométrica (Tabelas 3.2–3.3).

O diagrama de fluxos da etapa de secagem é mostrado na Figura 4.1. No esquema geral apresentado o fluxo de bagaço (DR01BAGS) é combinado com o fluxo de palha (DR01TRAS) em um bloco misturador (DRSMIX01). Em seguida, esses dois fluxos combinados (DR01BWET) seguem para um reator estequiométrico (DRRSTC01), onde os gases quentes (DR01HAIR) provenientes da combustão (Área 700 Cogeração) são introduzidos para realização da secagem. Considera-se que o gás possui a seguinte composição molar: 2,95% de O₂, 58,50% de N₂, 26,66% de H₂O e 11,89% de CO₂ (Sosa-Arnao e Nebra, 2009). O fluxo DRBWET01 conecta o reator estequiométrico ao separador

(DRSEPF01) onde ocorre a separação dos fluxos de umidade e gases quentes (DR01FLGS) do fluxo de biomassa seca a 10% (DR02BDRY).

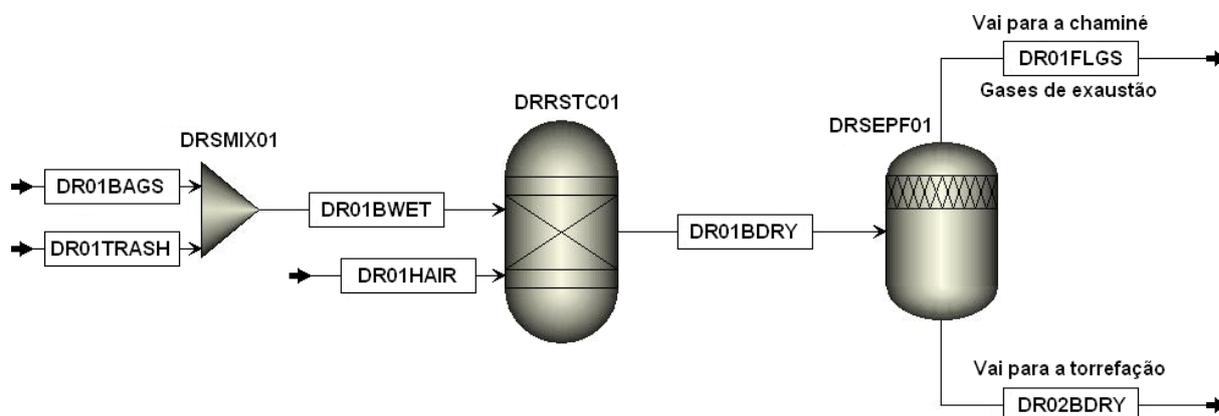


Figura 4.1 – Diagrama de fluxo do processo de secagem do bagaço e da palha de cana no Aspen Plus™.

A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros de entrada usados para a simulação da secagem da biomassa.

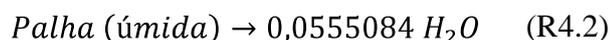
Tabela 4.1 – Parâmetros de entrada usados para a simulação da secagem da biomassa.

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
Tipo de secador	–	Secador cilíndrico rotativo	Pang e Mujumdar (2010)
Método de secagem	–	Gás de exaustão quente	
Recirculação dos gases quentes	–	Não	
Recirculação de material	–	Não	
Pressão atmosférica	kPa	101,325	Assumido
Temperatura ambiente	°C	25	Assumido
Temperatura de entrada dos gases	°C	260	Svoboda <i>et al.</i> (2009a)
Vazão mássica dos gases quentes	kg _{gás} /kg _{biomassa}	12,80	Brammer e Bridgwater (1999)
Calor latente de evaporação da H ₂ O	MJ/kg _{água}	2,8	Gebreegziabher <i>et al.</i> (2013)
Consumo de energia elétrica (soprador e sistema de transporte)	kWh _e /kg _{biomassa}	0,026	Smeets <i>et al.</i> (2009)
Calor sensível da biomassa seca (10% de umidade)	kJ/kg.K	1,38	Guo <i>et al.</i> (2013)
Calor específico do ar	kJ/kg.K	1,2433	Gebreegziabher <i>et al.</i> (2013)

A Tabela A.1 (mostrada no Anexo A deste trabalho) fornece uma descrição detalhada dos blocos das operações unitárias, mostrando a ilustração dos blocos com as respectivas

conexões dos fluxos, o nome do bloco no Aspen Plus™, o nome do bloco no diagrama de fluxos realizado neste trabalho, a descrição do que ele realiza e os seus parâmetros de configuração. O reator estequiométrico (DRRSCT01) é usado para se modelar as reações químicas de estequiometria conhecida, por isso ele é empregado para separar a umidade da biomassa na fase de vapor, considerando que as perdas de calor são iguais a zero, portanto a simulação realizada determina a temperatura de saída do reator. O reator estequiométrico foi usado porque ele representa as reações químicas e as suas respectivas conversões envolvidas, de tal maneira que é possível simular a perda de H₂O do bagaço e da palha.

A secagem do bagaço e da palha não constitui uma reação química propriamente dita, já que não ocorre nenhuma transformação do material original para a formação de novas substâncias, dessa maneira, a secagem é um fenômeno físico. Todavia, o reator estequiométrico DRRSCT01 é usado para converter uma parcela da biomassa para a formação de H₂O. O Aspen Plus™ trata todos os componentes não convencionais como se eles tivessem peso molecular igual a 1, portanto as duas reações químicas mostradas abaixo indicam que 1 kmol de bagaço ou palha reagem para formar 0,0555084 kmol de H₂O, conforme mostrado nas Reações R4.1 e R4.2. Posteriormente, deve-se indicar qual é a fração de conversão que irá determinar a umidade final da biomassa.



Para estabelecer a fração de conversão foi desenvolvido um programa em Fortran e inserido na configuração do reator para o ajuste da umidade final da biomassa (10%). O Aspen Plus™ é um software versátil que permite ao usuário introduzir nos blocos de operações unitárias diversos modelos para o cálculo dos fluxos de saída, com base nos fluxos de entradas e parâmetros e coeficientes de análise.

A equação do balanço de material implementada em Fortran define as relações entre: a umidade presente no fluxo de bagaço (W_{bag}^{ent}) e de palha (W_{pal}^{ent}) na entrada, a umidade presente no fluxo de biomassa saída (W_{bio}^{sai}) e a fração de conversão da biomassa em H₂O (CONV). A Equação 4.1 deve ser implementada em um bloco de cálculo que requer que o teor de umidade da biomassa seca seja especificada (10%). As Tabelas B.1 e B.2 (mostradas no Anexo B) apresentam os blocos de cálculos implementados em Fortran para a secagem do bagaço e da palha.

$$CONV = \frac{W_{bag}^{ent} + W_{pal}^{ent} - W_{bioseca}^{sai}}{100 - W_{bioseca}^{sai}} \quad (4.1)$$

O separador *flash* (DRSEPF01) é usado para fazer a separação do ar úmido e da biomassa seca a 10% de umidade final. Considera-se que esse separador opera a pressão atmosférica e que as perdas de calor são desprezíveis, portanto a simulação calcula a temperatura de saída do separador. Segundo Wang *et al.* (2009) o balanço de massa do secador é dado por pela Equação 4.2:

$$\dot{m}_{bio}^{ent} = \dot{m}_{bioseca}^{sai} + \dot{m}_{H_2O}^{sai} \quad (4.2)$$

Onde \dot{m}_{bio}^{ent} é a vazão mássica de biomassa úmida na entrada do secador, $\dot{m}_{bioseca}^{sai}$ é a vazão mássica de biomassa seca na saída do secador e $\dot{m}_{H_2O}^{sai}$ a vazão de H₂O evaporada. A vazão de umidade extraída do secador é uma função da taxa de alimentação de biomassa úmida e seu conteúdo de umidade (W):

$$\dot{m}_{H_2O}^{sai} = \dot{m}_{bio}^{ent} \cdot W \quad (4.3)$$

Substituindo a Equação 4.3 na Equação 4.2 tem-se:

$$\dot{m}_{bioseca}^{sai} = \dot{m}_{bio}^{ent} \cdot (1 - W) \quad (4.4)$$

Durante a secagem, necessita-se de calor externo para a evaporação da umidade da biomassa úmida. A taxa de consumo de calor do secador para a remoção da umidade ($\dot{Q}_{vap}^{H_2O}$) pode ser determinada através da Equação 4.5, que leva em consideração o calor latente de evaporação da H₂O ($\Delta h_{vap}^{H_2O}$) e a vazão mássica de H₂O evaporada no secador (\dot{m}_{H_2O}).

$$\dot{Q}_{vap}^{H_2O} = \Delta h_{vap}^{H_2O} \cdot \dot{m}_{H_2O} \quad (4.5)$$

O cálculo da energia contida nos gases quentes que entram no secador (\dot{Q}_{ar}) e da energia da biomassa seca ($\dot{Q}_{bioseca}$) (bagaço+palha) é fornecido pela Equação 4.6. Os valores dos calores específicos dos gases ($c_{p_{gas}}$) e da biomassa seca ($c_{p_{bioseca}}$) são fornecidas na Tabela 4.1. A temperatura de entrada dos gases é 260 °C e a temperatura de saída foi calculada para cada caso analisado.

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T \quad (4.6)$$

Segundo Gassner e Maréchal (2009a) a eficiência de secagem (η_{sec}) é calculada através da Equação 4.7. A eficiência de secagem é dependente do consumo de calor do secador ($\dot{Q}_{vap}^{H_2O}$), da energia da biomassa ($\dot{Q}_{bioseca}$), da energia dos gases (\dot{Q}_{ar}) e do consumo de energia elétrica utilizada nos sopradores e correias transportadoras (\dot{E}_{el}). A eficiência do processo de secagem depende das temperaturas de entrada e saída do secador, mas pode-se afirmar que ela aumenta com o incremento da temperatura de entrada, e atinge valores entre 70–95%.

$$\eta_{sec} = \left(\frac{\dot{Q}_{vap}^{H_2O} + \dot{Q}_{bioseca}}{\dot{Q}_{ar} + \dot{E}_{el}} \right) \cdot 100 \quad (4.7)$$

Dois indicadores de desempenho da secagem foram utilizados: o consumo específico de energia térmica para secagem ($SCTE_{sec}$) definido na Equação 4.8 (Gassner e Maréchal, 2009b), e a utilização de energia total específica para a secagem (SEU_{sec}) definida na Equação 4.9 (Meza *et al.*, 2008). As perdas de energia do processo de secagem podem ser determinadas através da Equação 4.10, as quais incluem perdas de calor por convecção e radiação, perdas de calor nos gases de exaustão, perdas de calor devido ao isolamento térmico, etc. Song *et al.* (2012) e Meza *et al.* (2008) relataram que as perdas de energia do processo de secagem variam em torno de 10%.

$$SCTE_{sec} = \frac{\dot{Q}_{ar}}{\dot{m}_{H_2O}} \quad (4.8)$$

$$SEU_{sec} = \frac{\dot{Q}_{ar} + \dot{E}_{el}}{\dot{m}_{bioseca}} \quad (4.9)$$

$$\dot{E}_{per} = (\dot{Q}_{ar} + \dot{E}_{el}) - (\dot{Q}_{vap}^{H_2O} + \dot{Q}_{bioseca}) \quad (4.10)$$

Gebreegziabher *et al.* (2013), Svoboda *et al.* (2009a) e Bergman *et al.* (2005a,b) reportaram que embora a secagem necessite obrigatoriamente de consumo energético para ocorrer, ela é benéfica porque, a medida que a umidade da biomassa é evaporada o seu PCI é incrementado. O PCI da biomassa seca pode ser determinado através da equação de Mendeliev (Equação 4.11).

$$PCI_{bioseca} = 339,13 \cdot C + 1029,95 \cdot H - 108,85 \cdot (O - S) - 25,12 \cdot W \quad (4.11)$$

4.1.2 Torrefação

Pode ocorrer uma elevada perda de massa da biomassa durante o processo de torrefação, caso a umidade inicial da biomassa for significativa. Contudo, a qualidade do produto sólido produzido é medida em termos da sua densidade de energia (poder calorífico). A fração de rendimento do produto sólido na torrefação varia de 60–80%, dependendo da temperatura e do tempo de residência. A fração sólida formada irá conter cerca de 90% da energia inicial da biomassa, e os outros 20–40% da massa inicial da biomassa são convertidos em um gás, denominado gás de torrefação (*torgas*) que irá conter cerca de 10% da energia inicial da biomassa (Adams *et al.*, 2015; Tapasvi *et al.*, 2015; Nhuchhen *et al.*, 2014; Peduzzi *et al.*, 2014; Weiland *et al.*, 2014).

Com o objetivo de entender o desempenho técnico da implantação de biorefinarias no Brasil e medir sua eficácia quanto à capacidade de gerar boas soluções, neste trabalho pretende-se identificar e modelar o pior caso possível (*worst-case scenario*) do processo de torrefação, portanto a simulação considerada neste trabalho não será do tipo autotérmica, ela será do tipo externa descentralizada, conforme proposto por Clausen (2014) e mostrado na Figura 4.2.

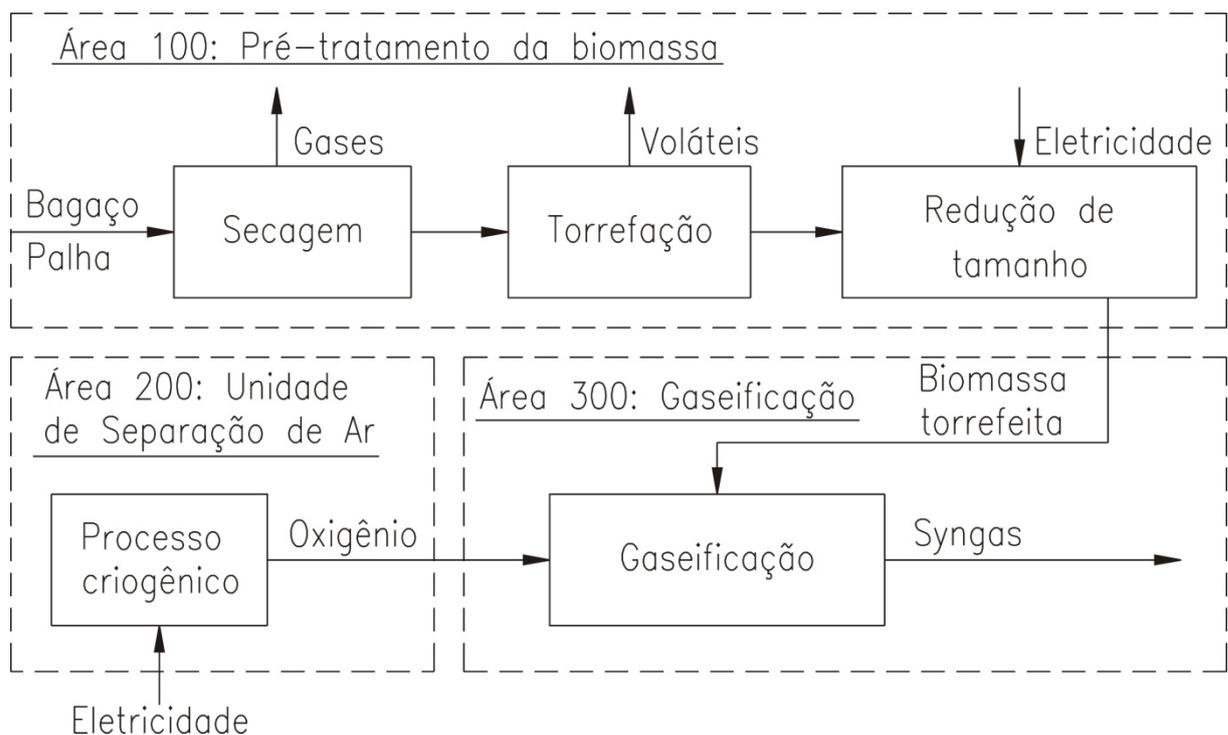


Figura 4.2 – Torrefação externa e descentralizada (Adaptado de Clausen, 2014).

Os gases da torrefação não são aproveitados, sendo liberados para a atmosfera, e a energia necessária para o processo de torrefação é provida externamente. Inicialmente, aventou-se a possibilidade de se realizar a simulação para o processo de torrefação autotérmica, conforme proposto por Bergman *et al.* (2005a,b), porém devido a confidencialidade dos dados e a falta de informações confiáveis, optou-se pela torrefação externa e descentralizada. A torrefação externa está associada a uma perda de energia química dos gases voláteis, os quais não são aproveitados para a realização da secagem e da própria torrefação.

Nesse trabalho considera-se que o calor necessário para a torrefação é produzido pela combustão de um combustível auxiliar, e nesse caso a biomassa é indiretamente aquecida em um reator através dos gases quentes provenientes da combustão. Existem poucos trabalhos disponíveis na literatura a respeito da simulação do processo de torrefação da biomassa usando o Aspen Plus™ (Li *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2014; Nikolopoulos *et al.*, 2013; Syu e Chiueh, 2012; Dudgeon, 2009; Haryadi *et al.*, 2009).

Na modelagem do balanço de massa e energia da torrefação, alguns parâmetros do processo devem ser previamente definidos (PCI do produto torrefeito, umidade da biomassa, etc.), enquanto outros parâmetros precisam ser calculados. O processo de torrefação é governado pela Reação R4.3:

$$Bio_{seca} = n_{CO}CO + n_{CO_2}CO_2 + n_{CH_4}CH_4 + n_{H_2}H_2 + n_{Alcatrões}Alcatrões + Bio_{tor} \quad (R4.3)$$

A vazão mássica de biomassa seca ($\dot{m}_{bioseca}$) que entra no reator de torrefação é igual a soma entre a massa de gás produzida na torrefação (\dot{m}_{gastor}) e a vazão mássica de biomassa sólida torrefeita (\dot{m}_{biotor}), conforme mostrado na Equação 4.12.

$$\dot{m}_{bioseca} = \dot{m}_{gastor} + \dot{m}_{biotor} \quad (4.12)$$

A eficiência do processo de torrefação (η_{tor}) depende das vazões mássicas de biomassa torrefeita (\dot{m}_{biotor}), do gás de torrefação (\dot{m}_{gastor}) e de biomassa seca ($\dot{m}_{bioseca}$), e dos seus respectivos poderes caloríficos inferiores (PCI_{biotor}), (PCI_{gastor}), ($PCI_{bioseca}$) e da energia externa necessária para a realização da torrefação (\dot{E}_{tor}), conforme mostrado na Equação 4.13.

$$\eta_{tor} = \frac{(\dot{m}_{biotor} \cdot PCI_{biotor} + \dot{m}_{gastor} \cdot PCI_{gastor}) - \dot{m}_{bioseca} \cdot PCI_{bioseca}}{\dot{E}_{tor}} \quad (4.13)$$

Conforme mostrado por Adams *et al.* (2015) a energia necessária para a torrefação é igual a 1,5 MJ/kg de biomassa. O PCI da biomassa torrefeita (PCI_{biotor}) será calculado de acordo com a Equação 4.11. Em relação aos rendimentos de produção na torrefação pode-se definir dois indicadores denominados de rendimento mássico (Y_{mas}) e rendimento energético (Y_{energ}), os quais são calculados conforme as Equações 4.14 e 4.15.

$$Y_{mas} = \left(\frac{\dot{m}_{biotor}}{\dot{m}_{bio}^{ent}} \right) \cdot 100 \quad (4.14)$$

$$Y_{energ} = Y_{mas} \cdot \left(\frac{PCI_{biotor}}{PCI_{bio}} \right) \cdot 100 \quad (4.15)$$

Onde \dot{m}_{bio}^{ent} é a vazão mássica de biomassa úmida na entrada da secagem e PCI_{bio} é o seu Poder Calorífico Inferior (PCI). Batidzirai *et al.* (2013) relataram que quando se realiza a torrefação de biomassas com baixo conteúdo de umidade e alto teor de cinzas não é necessário efetuar o processo prévio de secagem, ou seja, haverá um ganho energético maior, entretanto as perdas de calor podem ser consideráveis devido ao elevado teor de cinzas. A simulação da torrefação realizada neste trabalho foi baseada nos trabalhos de Li *et al.*, 2014; Xu *et al.*, 2014 e Nikolopoulos *et al.*, 2013. O diagrama de fluxos do processo de torrefação simulado no Aspen Plus™ é mostrado na Figura 4.3.

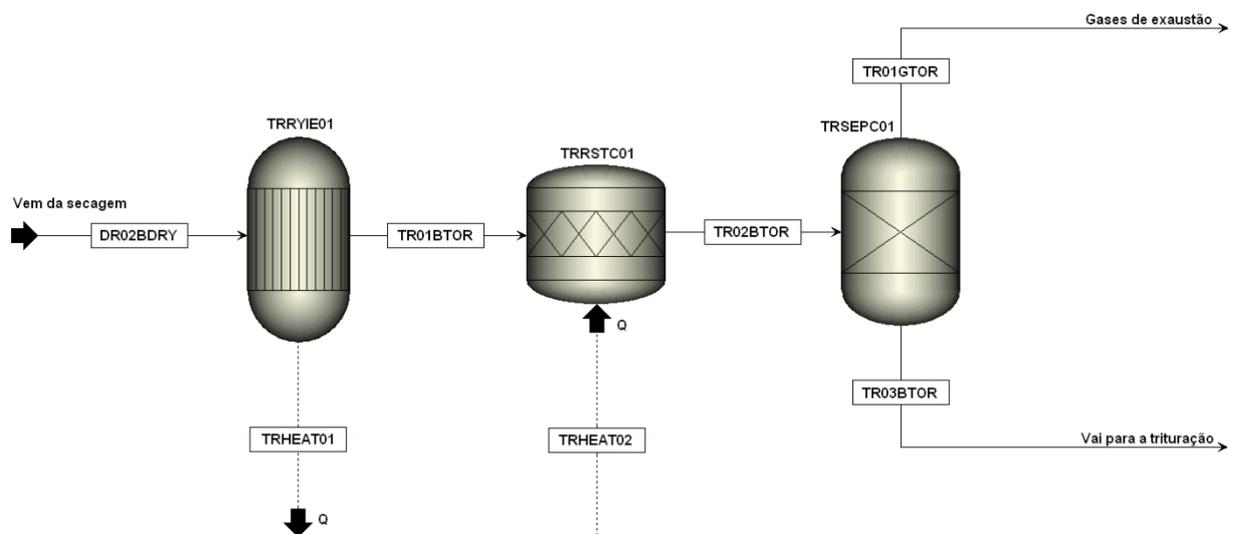


Figura 4.3 – Diagrama de fluxos do processo de torrefação da biomassa no Aspen Plus™.

Conforme o diagrama de fluxos da Figura 4.3 observa-se que a biomassa seca (DR02BDRY), que foi especificada como um constituinte “sólido não-convencional” entra em um reator estequiométrico (TRRYIE01), cuja função é decompor a biomassa em seus

“Componentes Convencionais” identificados pela base de dados do Aspen Plus™ (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, cloro e água), esta decomposição é baseada na análise elementar do bagaço seco e da palha seca. As cinzas não fazem parte do banco de dados do Aspen Plus™ e também precisam ser especificadas como constituintes “Não-Convencionais”.

Os parâmetros do processo são mostrados na Tabela 4.2. A Tabela A.2 (mostrada no Anexo A) fornece uma descrição detalhada dos blocos das operações unitárias empregados na torrefação. A decomposição da biomassa em seus constituintes foi realizada através da execução de um bloco de programação em Fortran para especificação do rendimento de produção dos principais constituintes da biomassa, baseado nas análises elementar e imediata do bagaço e da palha. O código programado em Fortran para a decomposição da biomassa em seus constituintes fundamentais é apresentado nas Tabelas B.3 e B.4 (mostradas no Anexo B). Considera-se que o processo de decomposição da biomassa nos seus constituintes fundamentais se dá a 180 °C e 1 bar (Mitta *et al.*, 2006), ou seja, o processo é exotérmico, portanto foi incluído um fluxo de calor TRHEAT01 no reator TRRYIE01.

Tabela 4.2 – Parâmetros técnicos do processo de torrefação.

Parâmetro	Unidade	Torrefação	Referência
Temperatura dos gases	°C	250	Chen <i>et al.</i> (2012)
Rendimento mássico sólido	%	78,9	Pach <i>et al.</i> (2002)
Rendimento de gases condensáveis	%	10,7	Pach <i>et al.</i> (2002)
Rendimento de gases não condensáveis	%	10,4	Pach <i>et al.</i> (2002)
Umidade final	%	2,0	Pach <i>et al.</i> (2002)
Demanda energética	MJ/kg	1,35	Adams <i>et al.</i> (2015)
Eficiência térmica	% _{PCI}	85,0–95,0	Uslu <i>et al.</i> (2008)
Consumo elétrico auxiliar da torrefação	MJ/kg	0,03	NETL (2010)

O fluxo TR01BTOR contendo os elementos da biomassa seca entra no reator estequiométrico TRRSTC01 onde ocorre a formação dos produtos da torrefação. Utilizou-se valores empíricos para se fazer a distribuição dos produtos da torrefação, por isso usou-se os resultados apresentados por Pach *et al.* (2002). Os autores realizaram um trabalho para medição e caracterização dos componentes, umidade, cinzas voláteis e conteúdo energético dos produtos da torrefação do bagaço de cana para várias faixas de temperatura e tempos de residências.

Na torrefação numerosos produtos são formados devido ao aquecimento da biomassa, e os rendimentos desses produtos são dependentes das condições de torrefação (temperatura e

tempo de residência) e propriedades da biomassa. Considera-se que a torrefação é realizada em um reator estequiométrico (TRESTC01) com uma temperatura de 250 °C e 1 bar para um tempo de residência de 1 hora. Considera-se que o processo de torrefação irá gerar 78,9% de sólidos, 10,7% de gases condensáveis (líquidos ou óleos pirolíticos), 10,4% de gases não condensáveis e a umidade final do produto torrefeito será 2,0% (Pach *et al.*, 2002).

Selecionou-se o reator estequiométrico para a formação dos produtos da torrefação. Os produtos são formados de acordo com a sua distribuição mássica percentual, e antes deles serem incluídos no reator estequiométrico deve-se calcular os coeficientes estequiométricos de formação de cada um desses componentes. Os dados utilizados na simulação da torrefação são mostrados nas Tabelas 4.3 e 4.4, portanto, o modelo determina a composição do produto torrefeito e sua umidade final.

Tabela 4.3 – Distribuição dos gases não condensáveis (Chen *et al.*, 2015).

Componente	Fórmula química	Percentual (%)
Dióxido de carbono	CO ₂	66,7
Monóxido de carbono	CO	27,7
Metano	CH ₄	3,1
Etano	C ₂ H ₆	2,5
Somatório		100,0

Tabela 4.4 – Distribuição percentual dos gases condensáveis (Adaptado de Koppejan *et al.*, 2012; Malhotra, 2011; Tumuluru *et al.*, 2011; Prins *et al.*, 2006).

Componente	Fórmula química	Percentual (%)
Água	H ₂ O	43,6
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	21,3
Metanol	CH ₃ OH	12,6
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	7,9
Ácido láctico	C ₃ H ₆ O ₃	6,7
Acetona	C ₃ H ₆ O	3,0
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	1,7
Fenol	C ₆ H ₆ O	1,5
Metil acetato	C ₃ H ₆ O ₂	1,2
Benzeno	C ₆ H ₆	0,5
Somatório		100,00

O fluxo de calor TRHEAT02 deve ser fornecido ao reator TRRSTC01 para a condução do processo de torrefação. O fluxo de biomassa torrefeita (TR02BTOR) é enviado a um separador (TRSEPC01) para a separação da biomassa torrefeita (TR03BTOR) e dos líquidos condensáveis e dos gases (TR01GTOR). A biomassa torrefeita (TR03BTOR) é enviada ao triturador. Conforme Chen *et al.* (2015) a distribuição percentual dos gases não condensáveis é fornecida na Tabela 4.3. A composição percentual dos gases condensáveis é fornecida na Tabela 4.4. A Tabela 4.5 mostra as substâncias formadas na torrefação e suas propriedades.

Tabela 4.5 – Propriedades das substâncias formadas na torrefação.

Componente	Símbolo	Peso molecular (kg/kmol)	PCI (MJ/kg)	c_p (250 °C) (kJ/kg°C)	c_p (25 °C) (kJ/kg°C)	Referência
Oxigênio	O ₂	31,99880	-	0,989	0,919	Çengel e Boles (2014)
Nitrogênio	N ₂	28,01344	-	1,067	1,038	Çengel e Boles (2014)
Água	H ₂ O	18,015	-	4,220	4,185	Çengel e Boles (2014)
Dióxido de carbono	CO ₂	44,0095	-	1,023	0,845	Çengel e Boles (2014)
Monóxido de carbono	CO	28,0101	10,112	1,078	1,038	Çengel e Boles (2014)
Metano	CH ₄	16,042	50,009	2,996	2,226	Çengel e Boles (2014)
Etano	C ₂ H ₆	30,069	47,794	2,686	1,759	Çengel e Boles (2014)
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	60,0520	13,530	1,576	1,085	Bates e Ghoniem (2013)
Metanol	CH ₃ OH	32,0419	19,930	1,947	1,404	Çengel e Boles (2014)
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	46,0254	5,400	1,392	0,997	Bates e Ghoniem (2013)
Ácido láctico	C ₃ H ₆ O ₃	90,0779	7,900	1,797	1,231	Bates e Ghoniem (2013)
Acetona	C ₃ H ₆ O	58,0791	29,292	1,950	1,305	Çengel e Boles (2014)
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96,0841	19,380	1,569	1,037	Bates e Ghoniem (2013)
Fenol	C ₆ H ₆ O	94,1112	31,900	1,874	1,720	Çengel e Boles (2014)
Metil acetato	C ₃ H ₆ O ₂	74,0785	20,230	1,717	1,191	Bates e Ghoniem (2013)
Benzeno	C ₆ H ₆	78,1118	41,800	1,819	1,054	Çengel e Boles (2014)

4.1.3 TRITURAÇÃO

A etapa de trituração não irá adicionar nenhum tipo de alteração na composição química da biomassa torrefeita, somente na redução do tamanho das partículas. Cada tipo de tecnologia de gaseificação irá requerer um tipo específico de granulometria ideal para operação satisfatória. Para efeitos do cálculo do balanço de energia deve-se especificar somente a granulometria final e o respectivo consumo de energia necessário para redução do tamanho das partículas no Aspen Plus™ (Figura 4.4). A trituração é realizada no bloco

GRSCRU01, sendo que o fluxo TR03BTOR vem da torrefação, e é a biomassa que foi torrefeita. O fluxo GR01BGRI é a biomassa triturada que será introduzida no gaseificador. O fluxo GR01ELEC representa a eletricidade que é utilizada pelo triturador para a trituração da biomassa. Neste trabalho considera-se que para a gaseificação em leito fluidizado circulante as partículas deverão ser trituradas até 3,0 mm de diâmetro em um triturador do tipo moinho de martelo (Caula, 2011). Os moinhos de martelo possuem uma capacidade máxima de 450 t/h e um fator de redução de partículas máximo de 1:50. Segundo Mani *et al.* (2004) o consumo elétrico para a trituração da biomassa até 3 mm é de 23,85 kWh/t.

Considera-se que para a gaseificação em leito arrastado as partículas da biomassa torrefeita anteriormente deverão ser trituradas até 0,1 mm em um pulverizador do tipo de peneira vibratória. A biomassa é resistente a pulverização, principalmente devido a lignina, por isso o consumo elétrico é mais elevado do que o caso anterior. Segundo Kobayashi *et al.* (2008) o consumo elétrico para pulverização da biomassa torrefeita até 0,1 mm é de 70 kWh/t.

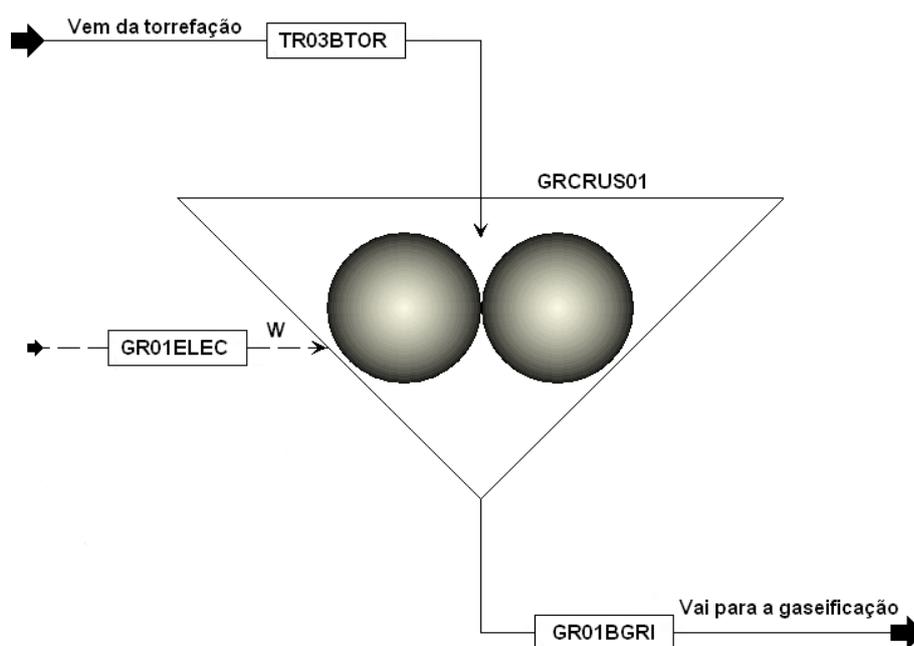


Figura 4.4 – Esquema do processo de trituração no Aspen Plus™.

4.2 ÁREA 200: UNIDADE DE SEPARAÇÃO DE AR

Considera-se que a composição inicial do ar é 78% de N₂, 21% de O₂, 0,93% de Ar e 0,07% de CO₂. As condições padrões são 0,1013 MPa de pressão, 288,15 K de temperatura e 60% de umidade relativa (Amann *et al.*, 2009). Como o objetivo deste trabalho é a realização

dos balanços de massa e energia dos processos de síntese de combustíveis de segunda geração através da gaseificação de bagaço e palha não realizou-se a simulação da separação de ar no Aspen Plus™, utilizou-se apenas o coeficiente energético de produção do O₂ a 95% (em massa) que é aplicado em plantas IGCC. Alguns trabalhos detalham claramente a simulação de plantas de separação de ar no Aspen Plus™ (Raibhole e Sapali, 2012; Jones *et al.*, 2011; Querol *et al.*, 2011; Amarkhail, 2010; Amann *et al.*, 2009; Cornelissen e Hirs, 1998). Considera-se que o consumo de energia para a produção de O₂ (95% O₂ em massa e 5% N₂ em massa) é igual a 0,85 MJ/kg O₂ (Zhu *et al.*, 2016; Chakroun e Ghoniem, 2015).

4.3 ÁREA 300: GASEIFICAÇÃO

Neste trabalho será desenvolvido um modelo trivial de gaseificação de bagaço e palha de cana baseado no equilíbrio químico das espécies envolvidas. Os modelos de gaseificação baseados no equilíbrio químico calculam a concentração teórica máxima possível que pode ser atingida, e a distribuição de cada espécie química no fluxo dos produtos, obedecendo às restrições termodinâmicas e de transferência de calor e massa. Estes modelos de equilíbrio são mais simplificados, porque não exigem detalhes da geometria do reator e não levam em consideração o tempo necessário para se alcançar a estabilidade do sistema, porque consideram que o tempo de reação é infinito, sendo que as composições finais calculadas obrigatoriamente estarão em equilíbrio químico, o que não é absolutamente verdade.

Neste estudo é apresentado um modelo baseado no equilíbrio químico, fundamentado na minimização da energia livre de Gibbs. Analisaram-se os efeitos dos parâmetros da gaseificação, tais como, variações da vazão do agente de gaseificação e os seus reflexos na temperatura de gaseificação. Ao realizar este tipo de análise é possível identificar as melhores condições operacionais do processo. O modelo desenvolvido neste trabalho é zero-dimensional baseado nas equações fundamentais de conservação de massa e energia, que podem ser aplicadas a todo o volume de controle (Figura 4.5). O modelo zero-dimensional não considera a dinâmica dos fluidos do processo de gaseificação, sendo possível apenas calcular as concentrações molares dos gases resultantes e as eficiências por meio do balanço de massa e energia.

Sob condições de regime permanente de gaseificação somente as espécies químicas H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄ são formadas em quantidades significativas. Portanto, a reação química geral da gaseificação pode ser descrita pela Reação R4.4. Deve-se ressaltar que como se

utiliza O_2 (95% massa de O_2 e 5% em massa de N_2) como agente de gaseificação, o coeficiente molar de entrada de O_2 é igual a m e o coeficiente molar de entrada de N_2 é igual a $m0,053$, e a entrada de vapor é igual a wH_2O . Caso a gaseificação seja realizada comente com O_2 , esta parcela de H_2O deve ser desconsiderada. O modelo proposto realiza o balanço de massa e energia e fornece as vazões molares das espécies químicas H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2S , HCl , N_2 e O_2 .

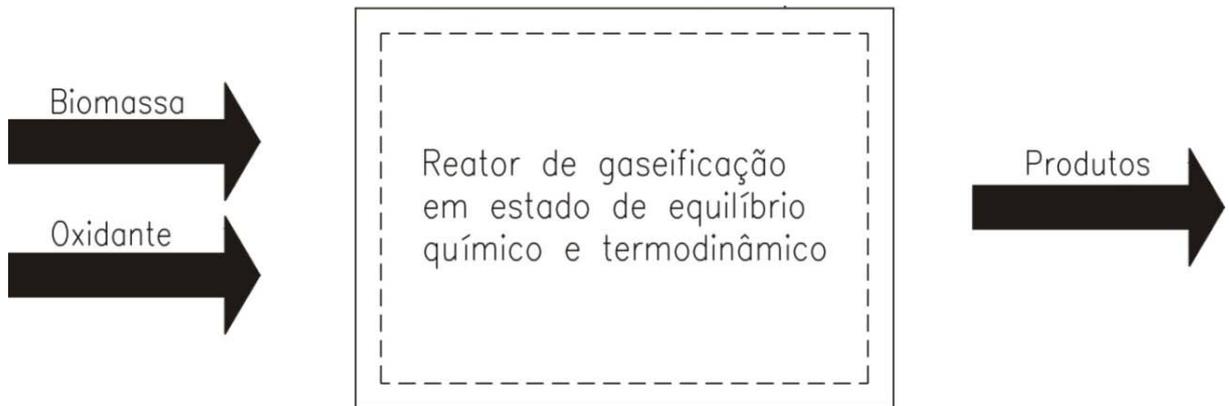
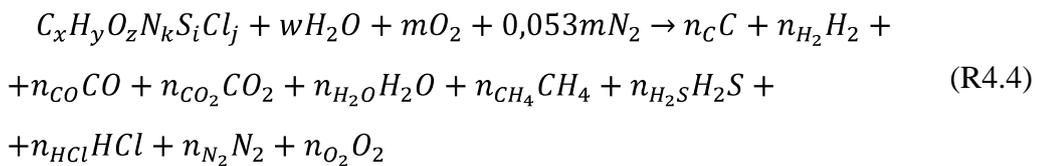


Figura 4.5 – Esquema do volume de controle do gaseificador para o modelo zero-dimensional.



Os coeficientes x , y , z , k , i , j podem ser determinados pela análise elementar da biomassa que está entrando no gaseificador. No modelo desenvolvido no Aspen Plus™ para a gaseificação as vazões molares e mássicas de cada componente serão previamente conhecidas. As outras equações que são empregadas para a determinação do cálculo do equilíbrio químico das espécies no reator de equilíbrio de Gibbs são mostradas no Anexo C.

No modelo desenvolvido neste trabalho a pressão e a temperatura de gaseificação devem ser fornecidas para o cálculo das espécies químicas. A obtenção desses parâmetros serão evidenciadas nos itens subsequentes. Finalmente, neste trabalho serão avaliados os efeitos da variação dos dois principais parâmetros de operação Relação de Equivalência (ER) e Relação Vapor–Biomassa (SB), no desempenho do processo de gaseificação, que pode ser determinado pela conversão de carbono (η_{carb}) e eficiência à frio (η_{frio}), conforme relatado na Revisão Bibliográfica (Capítulo 2).

4.3.1 Leito Fluidizado Circulante (LFC)

Para o desenvolvimento do modelo da gaseificação em LFC no software Aspen Plus™ o processo global de gaseificação dentro do reator deve ser separado em outros subprocessos intermediários. A Figura 4.6 mostra o processo global de gaseificação e a separação em subprocessos. O modelo da gaseificação da biomassa em LFC no Aspen Plus™ foi realizado de acordo com Francois *et al.* (2013), Fu *et al.* (2013), Niu *et al.* (2013), Ardila *et al.* (2012), Ramzan *et al.* (2011), Hannula e Kurkela (2010), Doherty *et al.* (2009), Nikoo e Mahinpey (2008). As hipóteses simplificadoras assumidas para o desenvolvimento do modelo são:

- O modelo de gaseificação é zero-dimensional.
- As cinzas são inertes e não participam do equilíbrio químico.
- O tempo de residência é longo o suficiente para permitir que o equilíbrio químico seja atingido, e dessa forma, o processo de gaseificação ocorre em regime permanente.
- O processo é autotérmico e as características hidrodinâmicas de fluidização não foram consideradas neste modelo.
- O reator de gaseificação é completamente isotérmico.
- O *char* é composto unicamente por carbono, e este atinge completamente o equilíbrio químico.
- A eficiência da conversão do carbono deve ser assumida.
- O enxofre presente na biomassa reage para formar somente H₂S, o N₂ reage para formar somente NH₃ e o cloro forma somente HCl.
- As reações químicas atingem completamente o equilíbrio químico, portanto a composição do gás resultante da gaseificação é determinada pela minimização da energia livre de Gibbs dos produtos e dos reagentes (Reação química R4.4 e Equações 4.16–4.34).

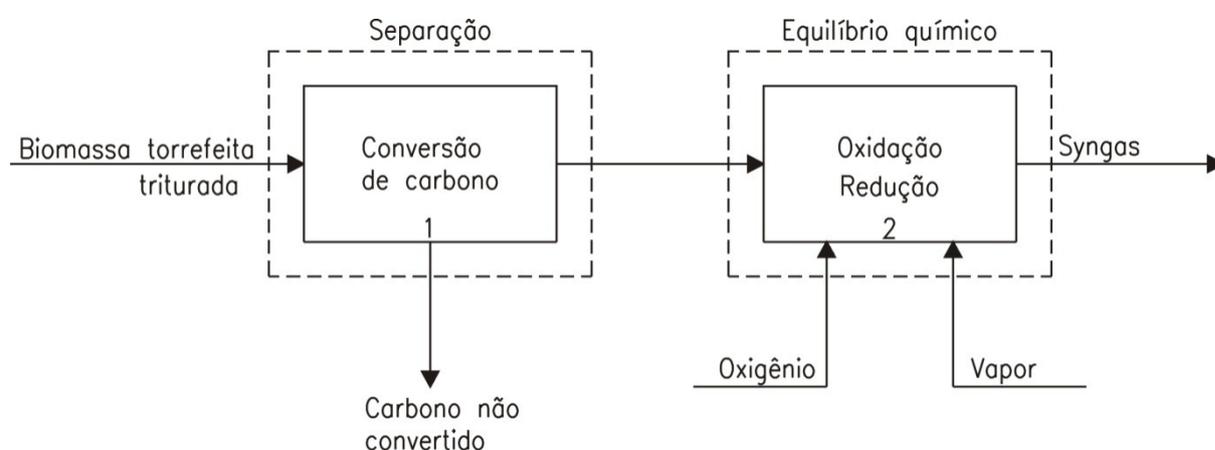


Figura 4.6 – Diagrama de fluxos do processo de gaseificação em LFC.

A Figura 4.7 mostra o diagrama de fluxo do modelo de gaseificação de biomassa em LFC implementada no software Aspen Plus™. O fluxo de biomassa torrefeita (TR03BTOR) entra um separador (GSSEPC01) que simula a conversão de carbono da gaseificação em LFC. Estudos demonstram que da totalidade (100%) de carbono contida na biomassa, somente uma parcela (85–98%) é convertida em produtos gasosos (CO, CO₂, CH₄ e alcatrões C_xH_y) na gaseificação em LFC, sendo que a conversão de carbono aumenta proporcionalmente com o incremento da ER (Beheshti *et al.*, 2015; Timmer, 2008).

O fluxo de carbono não reagido na gaseificação é representado pelo fluxo GS01CARB. Neste trabalho o percentual de carbono convertido na gaseificação de LFC será extraído de Van der Drift e Van der Meijden (2002), conforme mostrado na Figura 4.8. Depois de passar pelo separador GSSEPC01 o fluxo de biomassa (GS01BGAS) segue para o reator de equilíbrio de Gibbs (GSRGIB01) que simula a gaseificação da biomassa. Neste reator também entram os fluxos de O₂ (GS03OXYG) e o fluxo de vapor (GS01STEA).

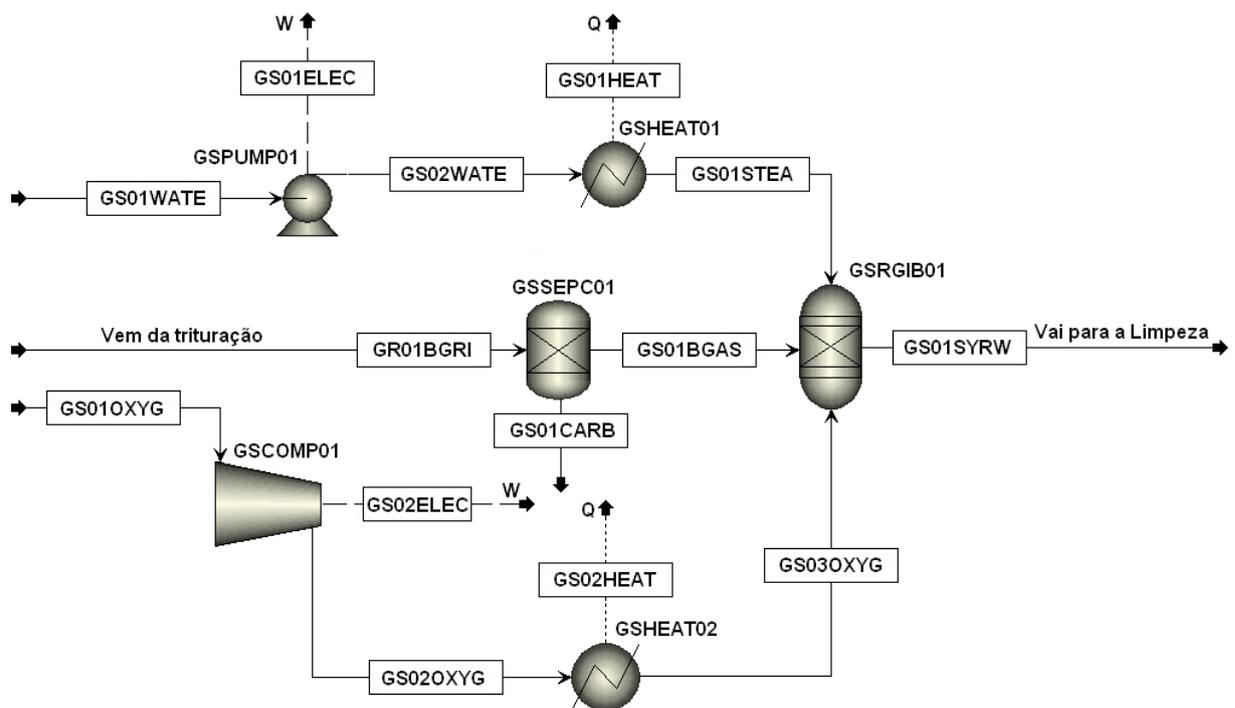


Figura 4.7 – Diagrama de fluxo do modelo de gaseificação em LFC de biomassa no Aspen Plus™.

O reator GSRGIB01 simula as reações de oxidação parcial e gaseificação do *char* que ocorrem no processo, para isso é preciso que o usuário informe os valores da pressão e temperatura em que ocorre o equilíbrio químico. As informações referentes a temperatura do processo foram calculadas através do programa computacional desenvolvido por Nascimento (2015), conforme mostrado na Figura 4.9.

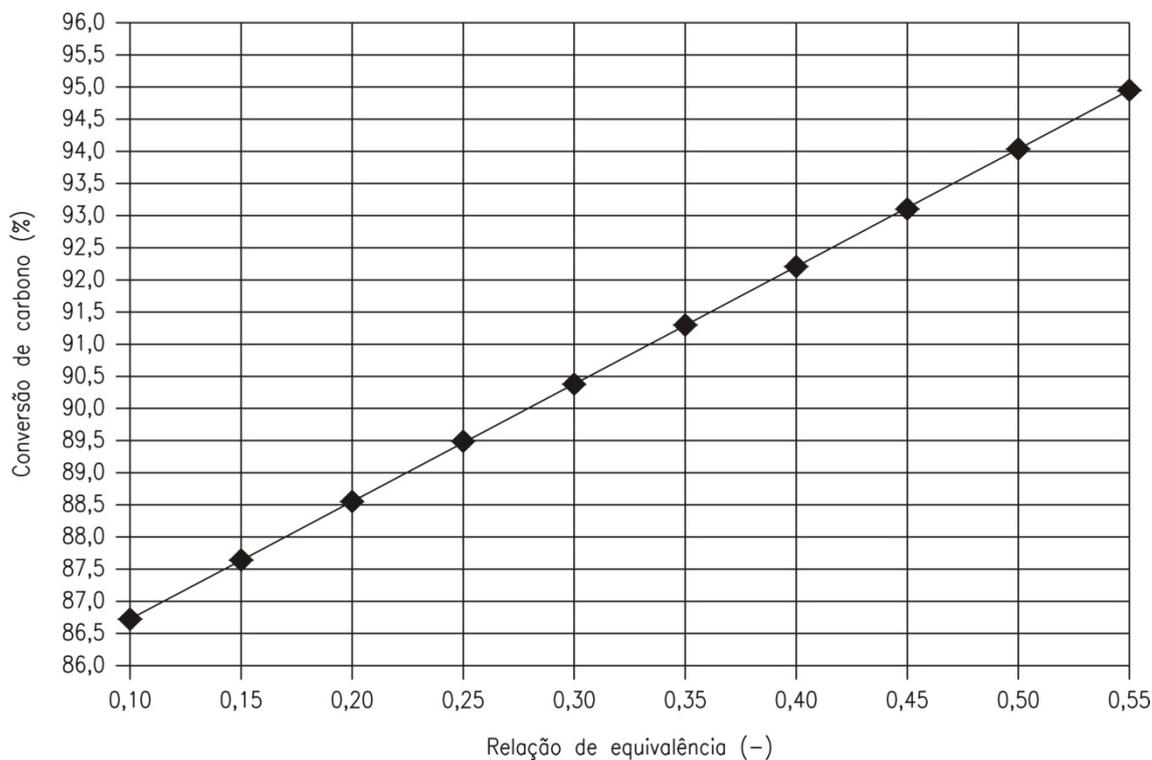


Figura 4.8 – Valores da conversão de carbono para gaseificação em LFC utilizada neste trabalho (Adaptado de Van der Drift e Van der Meijden, 2002; Timmer, 2008).

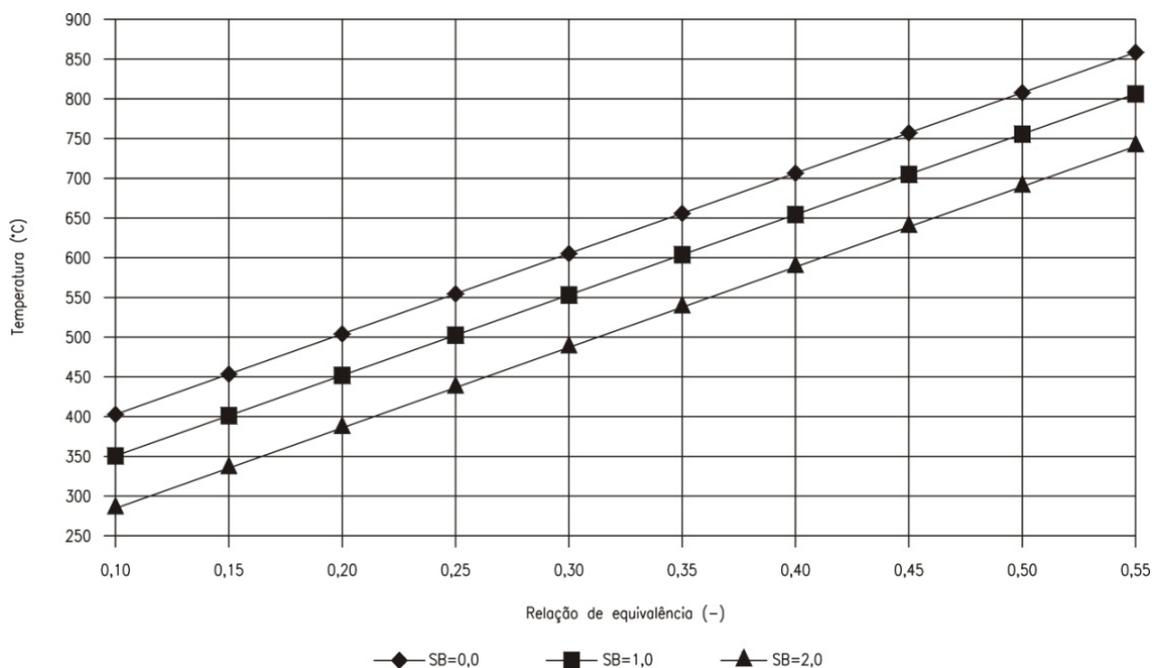


Figura 4.9 – Temperatura de gaseificação em LFC em função da ER e SB (Fornecido por Nascimento, 2015).

Este programa computacional desenvolvido por Nascimento (2015) no software Scilab® inclui um modelo matemático das zonas de secagem, pirólise, oxidação e redução para o gaseificador, o qual foi validado com dados experimentais obtidos nos laboratórios do

NEST/UNIFEI por Salles (2015). O gaseificador no qual os testes foram realizados é um reator de leito movente do tipo concorrente com duplo estágio de fornecimento de ar. Nos testes realizados por Sales Oliveira (2015) utilizou-se os seguintes agentes de gaseificação: misturas de ar+vapor e O₂+vapor. Para avaliação dos parâmetros do processo de gaseificação foram usados diferentes valores de ER e SB. Os valores de ER variaram entre 0,30<ER<0,40, e os valores de SB variam entre 0,40<SB<1,0. As condições ótimas de operação foram registradas para ER=0,35 e SB=0,40. Quando se utilizou ar+vapor como agentes de gaseificação o PCI do gás produzido variou entre 3,50–5,11 MJ/Nm³, e para O₂+vapor o PCI do gás variou entre 6,91–8,48 MJ/Nm³. O conteúdo de H₂ no gás variou entre 16,0–21,63% (para ar+vapor como agente de gaseificação) e para O₂+vapor como agente de gaseificação ele variou entre 27,43–35,94%.

No modelo desenvolvido por Nascimento (2015) obteve-se a variação da temperatura de gaseificação para cada valor de ER, variando-se os valores de ER desde 0,10 até 0,55, e também para três diferentes condições dos valores de SB=0, SB=1 e SB=2, para uma pressão de operação igual a 2 bar (Figura 4.9).

Em relação ao modelo desenvolvido neste trabalho, o fluxo de gás produzido (GS01SYRW) no reator de gaseificação GSRGIB01 é enviado para a seção de limpeza e condicionamento. Considera-se que o vapor (GS01STEA) utilizado na gaseificação é produzido em uma caldeira, representada no Aspen Plus™ por um trocador de calor especificado pelo bloco GSHEAT01, que recebe a H₂O (GS01WATE) da bomba GSPUMP01. O oxigênio (GS01OXYG) usado na gaseificação, cujo consumo energético para a sua produção é igual a 0,85 MJ/kg O₂, conforme reportado por Zhu *et al.* (2016) e Chakroun e Ghoniem (2015), deve ser comprimido até a pressão de gaseificação pelo compressor GSCOMP01.

O fluxo de O₂ comprimido GS02OXYG passa pelo trocador de calor GSHEAT02 para atingir 100 °C (Martelli *et al.*, 2011), e finalmente entrar no gaseificador (GS03OXYG). Os fluxos pontilhados representam consumos de energia (térmica ou elétrica). A Tabela A.3 (mostrada no Anexo A) apresenta uma descrição detalhada de cada bloco de operação unitária utilizada no modelo de gaseificação de LFC realizado no software Aspen Plus™.

Utilizou-se a equação cúbica de estado de Peng-Robinson com funções alfa de Boston-Mathias (PR–BM) para a determinação das propriedades físicas dos componentes convencionais (H₂, CO₂, CO, CH₄, N₂, H₂O, O₂, etc.). O parâmetro alfa usado na equação de estado é variável e depende da temperatura, sendo melhor para correlações de altas temperaturas, sendo indicado para sistemas de processamento de hidrocarbonetos e gases, refinarias e processos petroquímicos, por isso considerou-se a utilização dessa equação de

estado para o processo de gaseificação. A Tabela 4.6, mostrada no próximo tópico desta seção, sumariza os parâmetros da gaseificação em LFC e LA adotados nas simulações realizadas neste trabalho.

4.3.2 Leito Arrastado (LA)

A gaseificação de biomassa em LA ainda se encontra em fase de pesquisa, porém esta tecnologia é amplamente empregada para a gaseificação de carvão mineral. Os gaseificadores de LA são operados em altas temperaturas ($>1300^{\circ}$) e pressões (20–70 bar). A tecnologia de gaseificação de LA da GE é baseada na pulverização do carvão mineral e na sua mistura com H_2O para a formação de uma “lama energética”, com aproximadamente 40% de H_2O , que é introduzida no gaseificador. Toda a umidade é evaporada durante a gaseificação, portanto o combustível precisa ter um alto poder calorífico (Kong *et al.*, 2014).

Por outro lado, o gaseificador da Shell utiliza o processo de alimentação do carvão mineral pulverizado a seco no reator de gaseificação, isso resulta em uma menor quantidade de H_2O evaporada, fazendo com o que o gaseificador Shell seja adequado para matérias-primas com baixo poder calorífico, tais como a biomassa. Além disso, o gaseificador Shell foi o mais testado para a co-gaseificação de carvão mineral e biomassa (Meernam *et al.*, 2011). Portanto, neste trabalho será simulado um processo de gaseificação similar ao da Shell. O processo de gaseificação da Shell é baseado em altos níveis de temperatura ($1500^{\circ}C$), por este motivo esse tipo de tecnologia emprega um complexo sistema de múltiplos estágios de resfriamento do gás para recuperação da energia térmica liberada. A Tabela 4.6, mostra os parâmetros da gaseificação em LFC e LA assumidos neste trabalho.

Atualmente, algumas plantas contendo gaseificadores Shell foram projetadas para operarem com carvão mineral como combustível principal e até 30% de biomassa torrefeita em base energética. Conforme reportado na literatura, seria possível utilizar até 50% de biomassa como combustível (em base energética), porém este processo iria demandar significativos ajustes técnicos, os quais iriam aumentar os custos e resultar em uma considerável redução da eficiência global do processo (Meerman *et al.*, 2011).

A simulação da gaseificação em LA foi feita conforme os trabalhos realizados por Clausen (2015), Jang *et al.* (2015), Andersson *et al.* (2014), Tremel *et al.* (2013), Kunze e Spliethoff (2011), Trippe *et al.* (2011), Kunze e Spliethoff (2010). Para a simulação do gaseificador de LA o diagrama de fluxos da Figura 4.7 também é válido, assim como todo o

equacionamento proposto no Anexo B, e todas as hipóteses simplificadoras apresentadas anteriormente, já que apenas o equilíbrio químico das espécies é analisado neste trabalho.

Tabela 4.6 – Parâmetros da simulação (Francois *et al.*, 2013; Tremel *et al.*, 2013; Tunå, 2013; Martelli *et al.*, 2011; Siedlecki, 2011; Wang *et al.*, 2009).

Parâmetro	Unidade	LFC	LA
Pressão de gaseificação	bar	2,0	40,0
Conversão de carbono	%	Ver Figura 4.8	Ver Figura 4.10
Temperatura de gaseificação	°C	Ver Figura 4.9	Ver Figura 4.11
Relação de equivalência	–	0,10–0,55	0,10–0,55
Relação Vapor–Biomassa (SB)	kg _{vapor} /kg _{biomassa}	0,0–2,0	0,0–2,0
Temperatura de entrada do vapor	°C	300	300
Teor de pureza do agente oxidante	%	95,0	95,0
Temperatura de entrada do oxidante	°C	100	100
Perdas de calor da gaseificação	%	2,9	1,4
Consumo de eletricidade dos auxiliares	kW _{el} /MW _{th}	7,2	8,1
Eficiência do compressor	%	89,0	89,0
Eficiência da bomba	%	80,0	80,0
Teor de umidade da biomassa	%	2,0	2,0
Temperatura de fusão das cinzas	°C	1100	1400

Entretanto, no reator de gaseificação de LA as pressões e temperaturas são bem mais elevadas do que a gaseificação em LFC, o que se reflete na qualidade do syngas produzido com menores teores de alcatrões, e em uma maior conversão de carbono. Para se alcançar essa maior conversão de carbono as partículas devem ser menores do que 200 µm após a trituração.

A pressão e a temperatura de operação, assim como a conversão de carbono são maiores para a gaseificação em LA, em comparação com a gaseificação em LFC. Esses valores foram obtidos através interpolações encontradas nos trabalhos de Martelli *et al.* (2011), Consonni *et al.* (2009), Larson *et al.*, (2006a), Larson *et al.* (2006b). Neste trabalho será considerado a recuperação de calor dos gases por meio de uma caldeira de recuperação para produção de vapor. A Figura 4.10 mostra os valores da conversão de carbono da gaseificação em LA. A Figura 4.11 mostra as temperaturas de gaseificação em LA. Na Tabela A.4 apresenta-se uma descrição detalhada dos blocos de operação unitária utilizada no modelo de gaseificação de LA realizado no software Aspen Plus™.

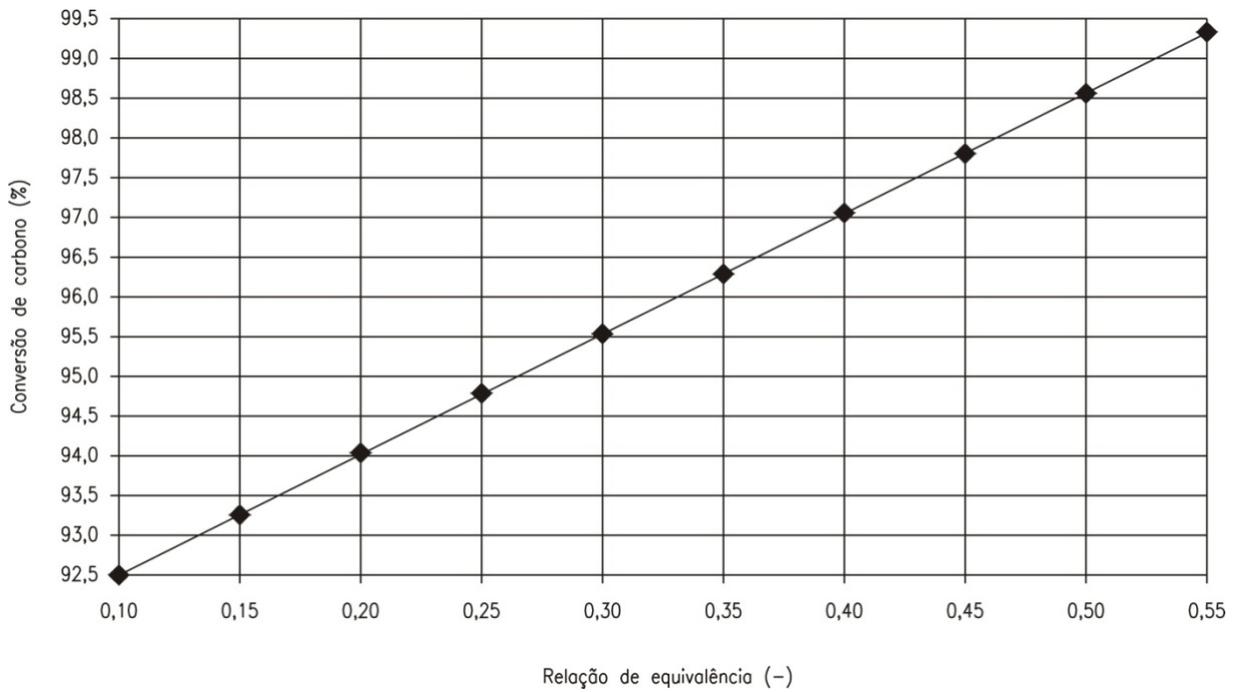


Figura 4.10 – Valores da conversão de carbono para gaseificação em LA utilizada neste trabalho (Adaptado de Zhang *et al.*, 2015a e Larson *et al.*, 2006b).

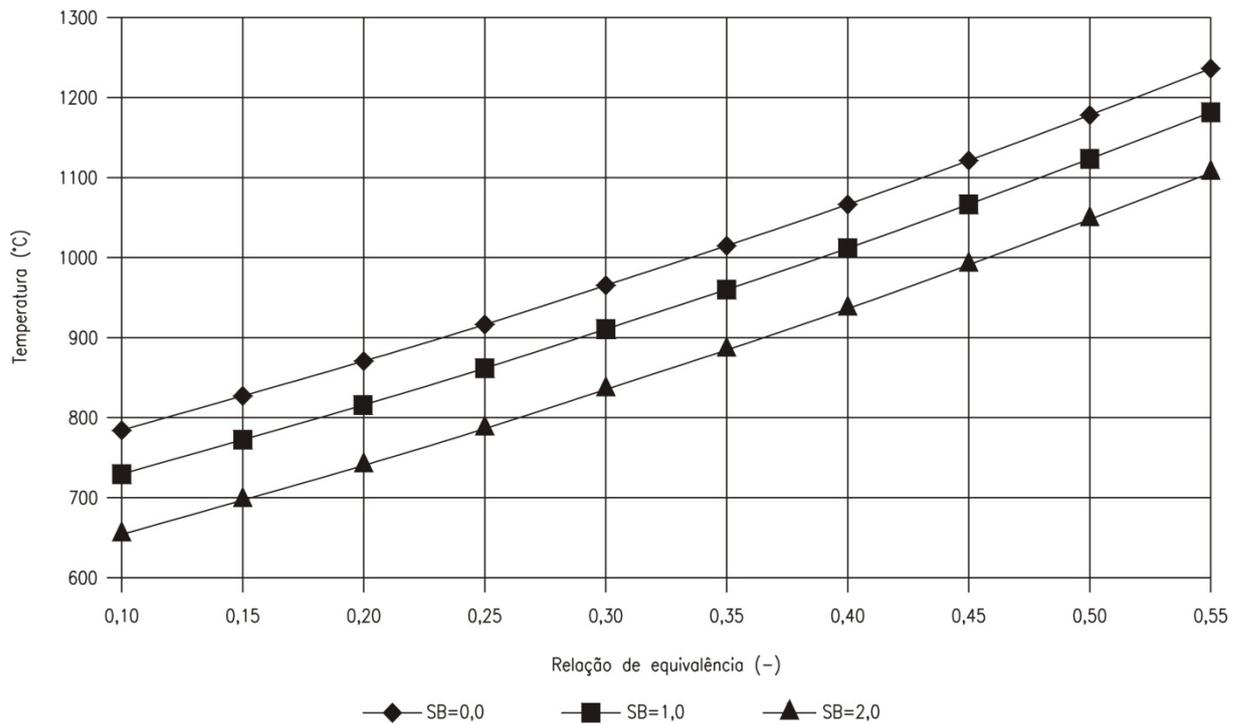


Figura 4.11 – Temperatura de gaseificação em LA em função da ER e SB (Adaptado de Zhang *et al.*, 2015a e Larson *et al.*, 2006b).

4.4 ÁREA 400: LIMPEZA DO SYNGAS

Os requisitos de limpeza do syngas dependem da tecnologia de gaseificação e das aplicações do gás. O syngas produzido na gaseificação em LFC possui uma temperatura inferior à da gaseificação em LA, portanto o potencial de recuperação da energia térmica da gaseificação em LFC é menor do que a gaseificação em LA. Dessa forma, tendo em conta a gaseificação em LFC considera-se que os dois tipos de processos analisados para a remoção dos contaminantes serão de baixa temperatura (processo úmido).

Para a gaseificação em LFC serão avaliados dois tipos de tecnologias diferentes para a limpeza dos gases a frio, os quais possuem em comum o sistema de remoção de partículas grosseiras (ciclone) e o sistema de remoção de alcatrões, álcalis, NH_3 , HCl e partículas (lavador de gases), já o sistema de remoção dos gases ácidos (H_2S e CO_2) será diferente para cada caso, no primeiro caso será analisado o processo por solvente químico (MDEA), cujo nome comercial mais comum é Ucarsol que é uma marca registrada da *Union Carbide*, já no segundo caso será analisado o processo que usa metanol (CH_3OH) refrigerado como solvente físico, cujo nome comercial mais usual é processo Rectisol, desenvolvido e patenteado pela Lurgi.

Para a gaseificação em LA também serão avaliados dois tipos de tecnologias diferentes para a limpeza dos gases: o primeiro caso é a utilização do processo Rectisol, de forma análoga ao descrito acima para a gaseificação em LFC, e o segundo caso envolve a limpeza a quente do syngas, que consiste em craqueamento catalítico dos alcatrões, filtros cerâmicos para a remoção de partículas, NH_3 , álcalis e processos catalíticos para a remoção dos gases ácidos.

4.4.1 Limpeza a frio do syngas e remoção dos gases ácidos através de MDEA para a gaseificação em LFC

A Figura 4.12 mostra a configuração do sistema de limpeza a frio do syngas acoplado com a remoção de gases ácidos através do processo de aminas (MDEA). Na Figura 4.14 apresenta-se o esquema geral do diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a limpeza a frio dos gases com remoção dos gases ácidos através do processo de MDEA. A descrição detalhada das características dos fluxos e dos blocos de operações unitárias são mostrados no Anexo D.1.

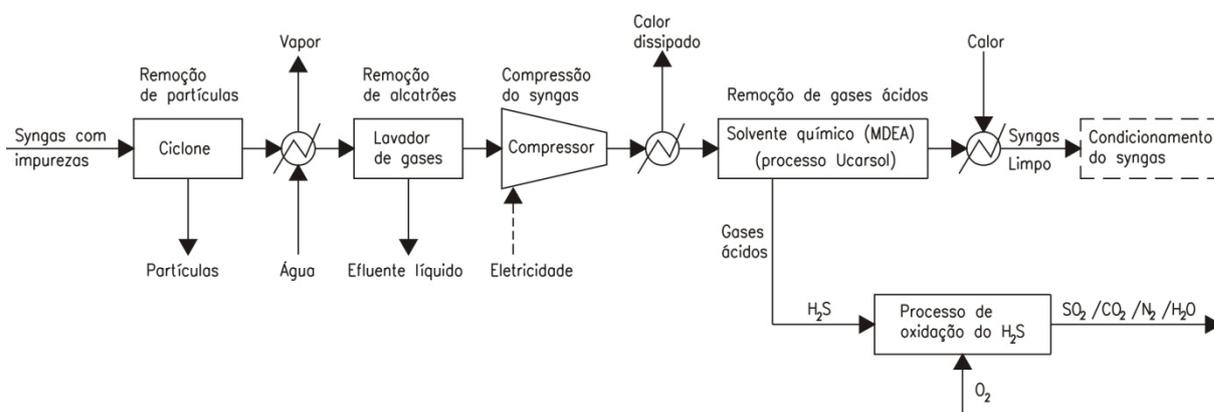


Figura 4.12 – Sistema de limpeza a frio do syngas com aminas.

A Tabela 4.7 apresenta os parâmetros considerados neste trabalho para remoção de gases ácidos através da utilização de MDEA. Deve-se observar que o processo de remoção de gases ácidos através de MDEA possui altas taxas de remoção de H_2S (>99%) e de remoção de CO_2 (em torno de 85–90%) (Mazari *et al.*, 2015), porém os processos de síntese de combustíveis (metanol e DME) que serão calculados posteriormente requerem a presença de CO_2 , que funciona como um catalisador das reações, portanto considera-se que somente um percentual do CO_2 deve ser removido, enquanto o H_2S deve ser eliminado 100%. O percentual de CO_2 será calculado, e o consumo energético do processo será dimensionado para esta taxa de remoção.

Tabela 4.7 – Parâmetros de operação do processo MDEA.

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
Fórmula química do solvente		$CH_3N(C_2H_4OH)_2$	
Temperatura de entrada no absorvedor	$^{\circ}C$	35,0	Giuffrida <i>et al.</i> (2013)
Pressão de entrada no absorvedor	bar	28,0	NREL (2009a)
Concentração de MDEA na solução	%	50	NREL (2009a)
Taxa de refluxo no <i>stripper</i>	–	1,6	Alfadala e Al-Musleh (2009)
Número de estágios	–	25	Bonsu <i>et al.</i> (2006)
Número de bandejas	–	20	Erfani <i>et al.</i> (2015)
Temperatura no regenerador	$^{\circ}C$	110	NREL (2006)
Pressão no regenerador	bar	2,0	NREL (2006)
Perda de carga no absorvedor	bar	0,5	Erfani <i>et al.</i> (2015)
Temperatura de saída dos gases limpos	$^{\circ}C$	48,0	Bonsu <i>et al.</i> (2006)
Energia térmica em forma de vapor para aquecimento	MJ/kg CO_2 removido	3,702	Padurean <i>et al.</i> (2012)
Consumo de energia térmica para resfriamento	MJ/kg CO_2 removido	2,106	Padurean <i>et al.</i> (2012)
Consumo de energia elétrica	MJ/kg CO_2 removido	0,089	Padurean <i>et al.</i> (2012)

A Figura 4.13 mostra os valores calculados de NREL (2009a) para a determinação dos fluxos mássicos e energéticos da remoção dos gases ácidos através do processo de MDEA.

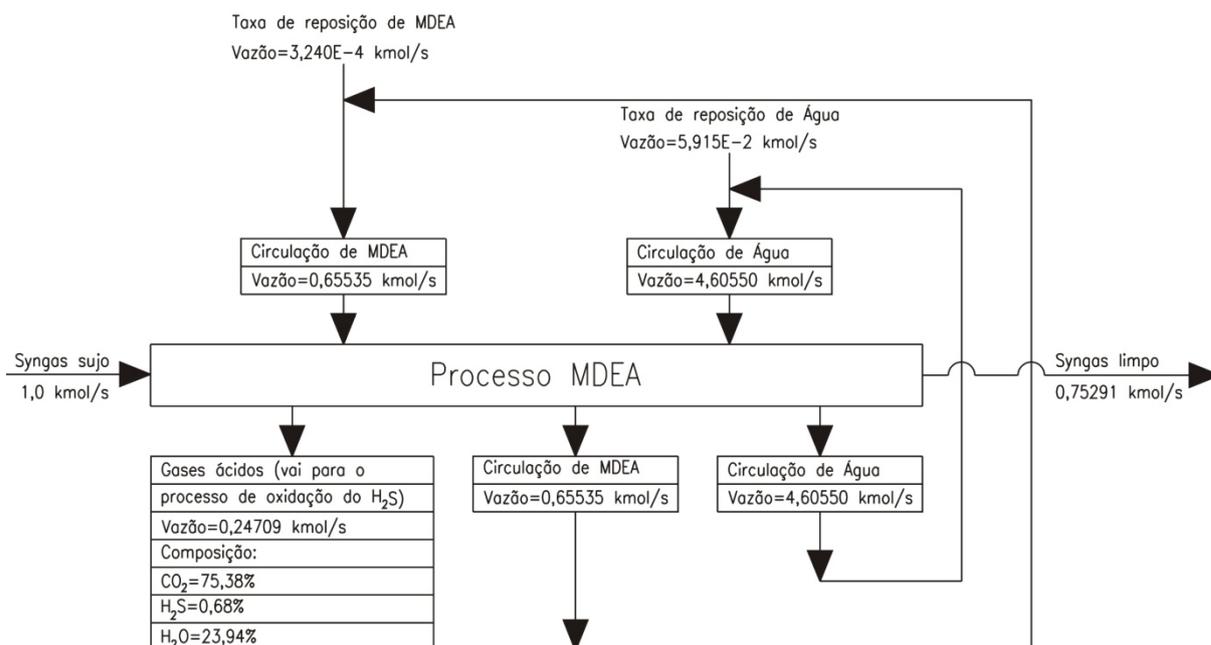


Figura 4.13 – Parâmetros calculados para a determinação dos fluxos mássicos e energéticos da remoção dos gases ácidos através do processo de MDEA (Adaptado de NREL, 2009a).

Os gases ácidos removidos são compostos por H₂S e CO₂. O H₂S precisa ser oxidado para formação de SO₂, já o CO₂ é emitido em uma chaminé para a atmosfera. Na versão preliminar deste trabalho considerou-se que o CO₂ removido era comprimido até 150 bar para possíveis usos futuros em processos industriais, tais como, produção de gelo seco, carbonatação de bebidas, fabricação de extintores de incêndio, utilização do CO₂ em processos de soldagem, produção de compostos químicos, conforme reportado por Zhu *et al.*, 2016; Oreggioni *et al.*, 2015; Jiang e Bhattacharyya, 2014.

Entretanto, verificou-se que a energia elétrica necessária para a compressão do CO₂ removido seria em média 4,0 MW_{el}, por isso, com a finalidade de se reduzir o consumo energético da produção dos combustíveis e aumentar a eficiência global do sistema, decidiu-se excluir a etapa de compressão do CO₂. A Figura 4.14 mostra o esquema do diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a limpeza a frio dos gases com remoção dos gases ácidos através do processos de MDEA. Na Tabela A.5 do Anexo A apresenta-se uma descrição detalhada dos blocos das operações unitárias incluídos no diagrama de fluxos da Figura 4.14 para a remoção de partículas (ciclone), alcatrões (lavador de gases) e remoção de gases ácidos (processo de MDEA).

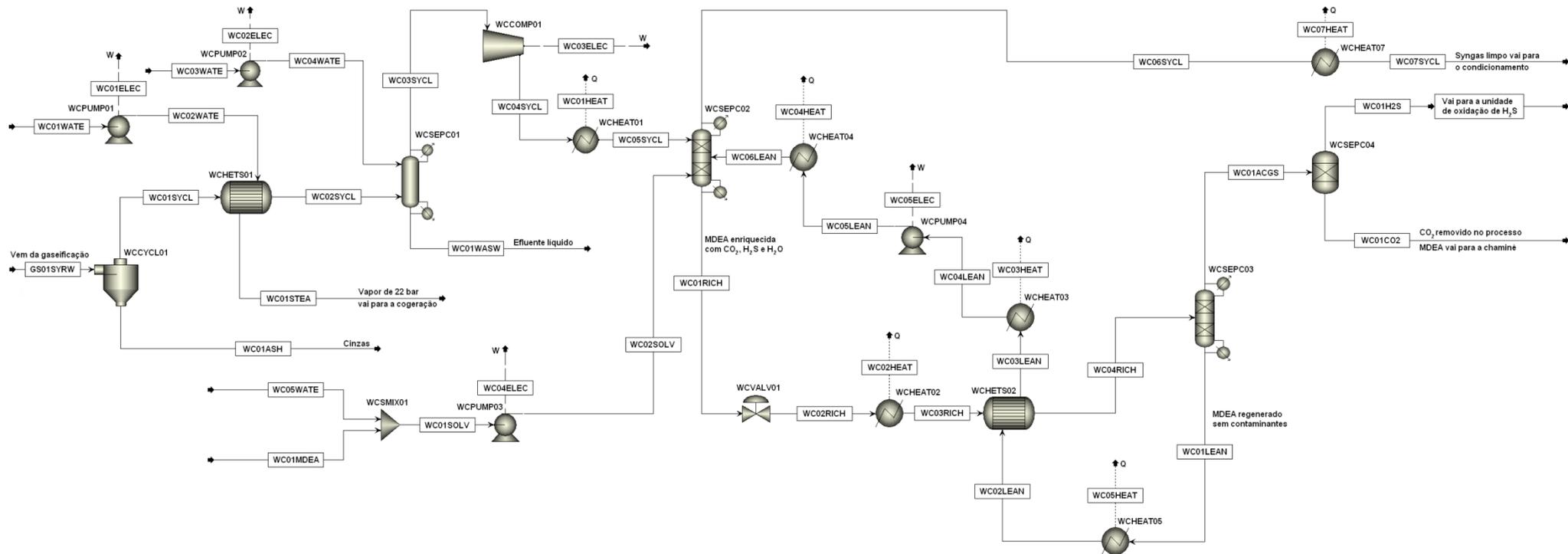


Figura 4.14 – Esquema do diagrama de fluxos realizado no Aspen Plus™ para o processo de limpeza a frio do syngas acoplado com o processo de remoção dos gases ácidos através do processo de MDEA.

Na parte inferior da Figura 4.14 os gases ácidos (WC01ACGS) que saem do processo de separação por MDEA são introduzidos em um separador simples (WCSEPC04), que faz a separação dos fluxos de CO₂ (WC01CO2) e H₂S (WC01H2S). O fluxo de H₂S (WC01H2S) não pode ser emitido para atmosfera diretamente devido as restrições ambientais, portanto o H₂S deve ser transformado em outra substância que possa ser emitida na atmosfera. Inicialmente, aventou-se a possibilidade de transformar o H₂S em enxofre elementar (S) em uma unidade de processamento Claus, entretanto constatou-se que essa opção não seria viável do ponto de vista econômico.

Nesta planta 1/3 do H₂S deve ser queimado com O₂ (Reação R4.5) para formação de SO₂, e o H₂S restante reage com o SO₂ produzido anteriormente (Reação R4.6), em uma série de leitos catalíticos para a produção de enxofre elementar, conforme mostrado na Figura 4.15. Nessas unidades a taxa de remoção do H₂S e produção de enxofre elementar pode chegar a 97% (Meerman *et al.*, 2011).

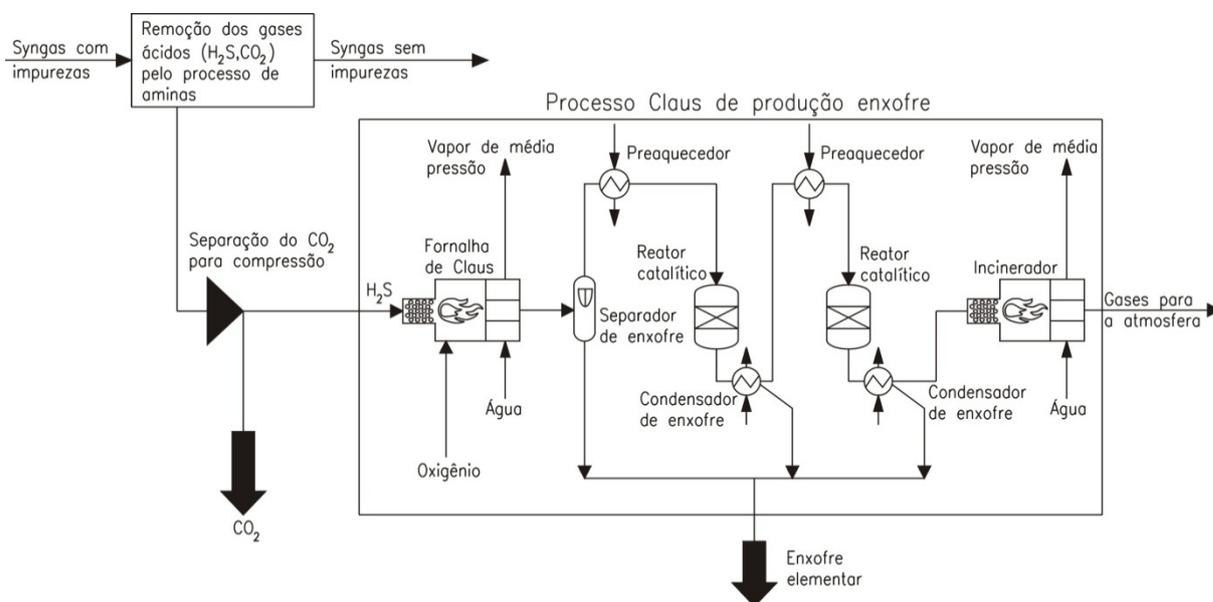
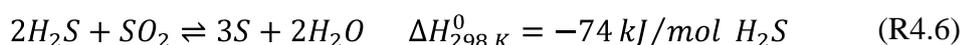
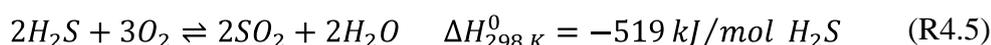


Figura 4.15 – Unidade de processamento Claus para conversão do H₂S em enxofre elementar.

Durante muito tempo o processo Claus foi considerado como um processo somente de produção de enxofre, contudo nos últimos anos, com os limites de emissões de compostos de enxofre permitidos pelas legislações cada vez menores, o processo Claus passou a ser encarado como um processo de tratamento dos efluentes gasosos. Essa mudança de foco das

unidades de recuperação de enxofre possibilitou a viabilidade econômica de várias unidades industriais, em situações que antes seriam impossíveis de serem rentáveis, devido aos baixos preços de comercialização do enxofre (Marques Filho, 2004).

Entretanto, o custo de instalação da planta de produção de enxofre ainda é muito elevado, e se torna viável somente a partir de uma produção de 10.000 kg de enxofre por dia (Szarblewski *et al.*, 2012). Em todos os cenários avaliados neste trabalho, o mais vantajoso para a produção de enxofre seria o Cenário 3, cuja vazão inicial de biomassa é maior. Neste cenário poderiam ser produzidos somente 1116,32 kg/dia de enxofre, portanto muito abaixo do valor estipulado para obtenção de viabilidade econômica, dessa maneira, será considerado que o H₂S removido na limpeza dos gases será oxidado numa fornalha para formar SO₂ (Reação R4.5) com recuperação de calor para a geração de uma pequena quantidade de vapor de média pressão, e os gases produzidos contendo SO₂ serão liberados na chaminé juntamente com os outros gases de exaustão.

A combustão deve ser realizada com o dobro de O₂ necessário para a oxidação estequiométrica e a temperatura de combustão pode variar de 750 a 1300 °C (Jones *et al.*, 2012; Turton *et al.*, 2012). O consumo elétrico de auxiliares foi calculado de Meerman *et al.* (2011), como sendo igual a 0,135 MJ/kg de H₂S oxidado, e a energia elétrica para a produção de O₂ é igual a 0,85 MJ/kg O₂ (Zhu *et al.*, 2016; Chakroun e Ghoniem, 2015).

No diagrama de fluxos da combustão do H₂S, mostrado na Figura 4.16, o fluxo WC01H2S que vem do processo de MDEA entra em um reator estequiométrico (OXRSTC01) juntamente com o O₂ (OX02OXYG) que foi comprimido a 10 bar (Turton *et al.*, 2012) pelo compressor OXCOMP01. No reator estequiométrico (OXRSTC01) assume-se que 100% do H₂S capturado é oxidado para formar SO₂, conforme mostrado na Reação R4.5. O reator opera a 2,0 bar e 1200°C (Turton *et al.*, 2012).

Os gases de exaustão (OX01FLGS) entram em um trocador de calor (OXHETS01) para a redução da sua temperatura e geração de vapor. A bomba (OXPUMP01) bombeia H₂O (OX02WATE) a 22 bar em contra-corrente, gerando vapor na saída do trocador (OX01STEAM). A temperatura de saída dos gases de exaustão (OX02FLGS) foi limitada a 160 °C, que representa o ponto de orvalho ácido, o qual consiste na temperatura acima da qual não ocorre condensação de H₂SO₄ (Aly, 2001), o que poderia provocar a corrosão de equipamentos e tubulações. O diagrama de fluxos do processo de oxidação do H₂S é mostrado na Figura 4.16. A descrição detalhada dos blocos das operações unitárias são mostrados na Tabela A.6.

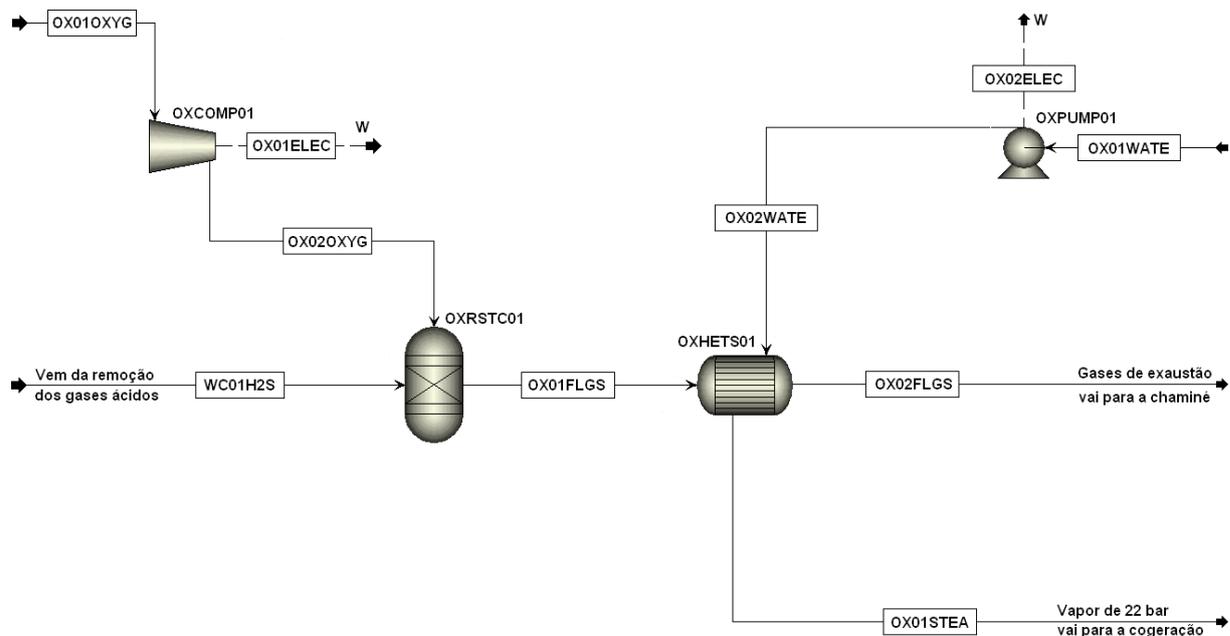


Figura 4.16 – Diagrama de fluxos para a oxidação do H₂S com aproveitamento de energia.

4.4.2 Limpeza a frio do syngas e remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol para gaseificação em LFC

Considera-se que o processo de remoção de partículas e alcatrões é análogo ao desenvolvido anteriormente no processo de MDEA, ou seja, na saída da gaseificação será incluído um ciclone, seguido de um lavador de gases calculados com os mesmos parâmetros definidos anteriormente, por isso eles não serão mostrados novamente nesta seção. A Figura 4.17 mostra um esquema geral da limpeza a frio do syngas acoplado com a remoção de gases ácidos através do processo Rectisol que será simulada neste trabalho.

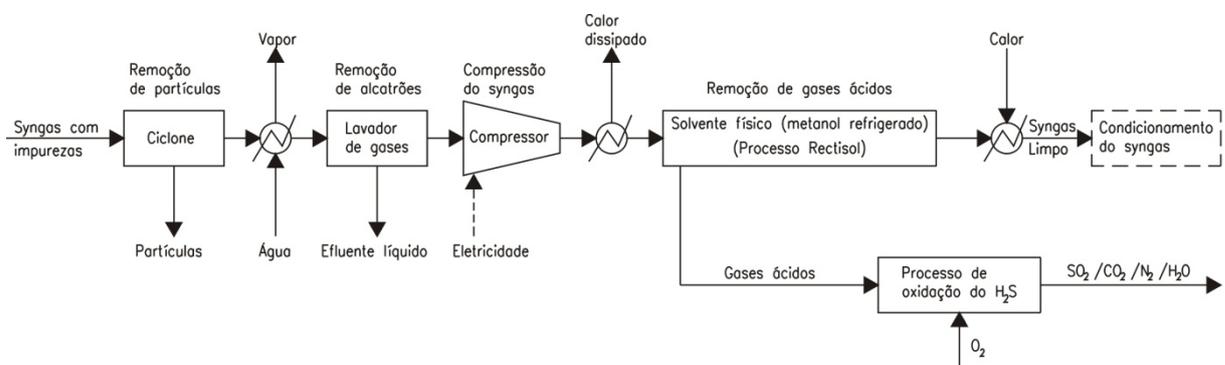


Figura 4.17 – Limpeza a frio com remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol.

O syngas passa por um trocador de calor, e é introduzido pela parte inferior do absorvedor de gases ácidos, entrando em contato com o metanol introduzido no topo da coluna. O processo é composto por quatro blocos: o absorvedor de gases ácidos (C1), o concentrador de H₂S (C2), a coluna de *stripper* de CO₂ (C3) e o regenerador de solvente (C4), conforme mostrado na Figura 4.18.

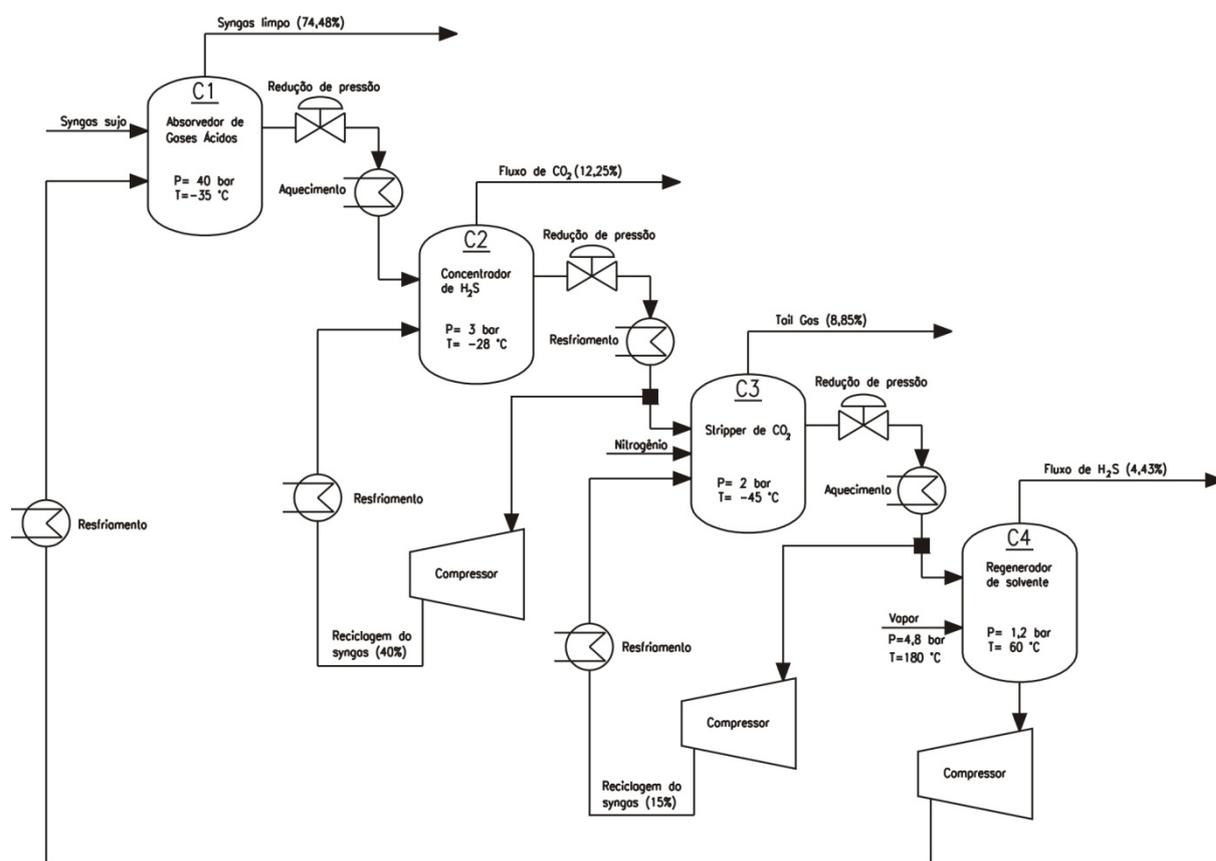


Figura 4.18 – Esquema geral do processo Rectisol.

O processo Rectisol necessita de no mínimo 4 colunas, sendo 2 absorvedoras (1 para CO₂ e outra para H₂S) e 2 regeneradoras (1 para CO₂ e outra para H₂S), além disso, o sistema pode ter de 20 a 25 trocadores de calor, 10 a 15 vasos de alimentação, 12 a 15 bombas e 2 a 4 filtros, dependendo do tamanho da planta. A escolha do número de equipamentos depende principalmente: da vazão de syngas, do conteúdo de CO₂ no syngas, da pressão de operação, qualidade requerida no syngas processado e da presença de componentes com percentual abaixo de 1% (COS, NH₃, HCN, etc.) (Munder *et al.*, 2010).

Os dados para o cálculo dos fluxos de massa e energia foram adaptados e calculados de Larson *et al.* (2006b), conforme mostrado na Figura 4.18. Pode-se observar que o syngas sujo é inserido no absorvedor de gases ácidos (C1) com uma pressão de 40 bar e uma temperatura de -35 °C, entrando em contato com o metanol e a parcela de syngas que é reciclado do

regenerador de solvente (C4). Na saída do absorvedor em torno de 74% do syngas limpo é extraído no topo do separador, seguindo para a próxima unidade de operação. Uma parcela do syngas carregado com o solvente segue para o concentrador de H₂S (C2), contudo este deve passar antes por uma válvula redutora de pressão e por um trocador de calor, porque o concentrador C2 opera a 3,0 bar e uma temperatura de -28 °C. No concentrador C2 é extraído um fluxo rico em CO₂, e além disso, uma parcela de 40% do syngas é reciclada novamente, por isso é necessário que o syngas reciclado passe por um compressor e um trocador de calor, antes de ser introduzido novamente no concentrador C2.

A outra parcela de 60% do syngas segue para o *stripper* de CO₂ (C3), porém passa novamente por uma válvula redutora de pressão e por um trocador de calor, porque o *stripper* de CO₂ opera a 2,0 bar e -45 °C. Neste separador adiciona-se N₂ e separa-se o *tail gas*, ou gás residual do processo, que é composto basicamente de CO₂ e N₂ e um pequeno percentual de H₂S. No separador C3 também ocorre o reciclo do syngas (15%), portanto o syngas reciclado passa novamente por um compressor e um trocador de calor antes de ser reintroduzido novamente no separador (C3). A outra parcela de syngas (85%) é enviada ao regenerador de solvente (C4) onde ocorre a separação do H₂S. O regenerador de solvente (C4) opera a 1,2 bar e 60 °C, por isso novamente o syngas ácido passa por uma válvula redutora de pressão e um trocador de calor antes de entrar no regenerador de solventes (C4), além disso, é preciso acrescentar vapor (4,8 bar/180 °C) neste separador juntamente com syngas. O H₂S, o vapor e um percentual de metanol saem na parte superior e o syngas limpo é reciclado novamente para o absorvedor, onde é extraído no fluxo de syngas limpo.

Deve-se observar que o processo Rectisol é indicado para altas taxas de remoção de H₂S e CO₂ (>99%), porém os processos de síntese (DME e metanol) que irão ocorrer posteriormente requerem a presença de CO₂, que funciona como um catalisador das reações, portanto considera-se que somente um percentual do CO₂ deve ser removido. Assim, nesse caso o processo deve ser calculado de forma coerente para a remoção de 100% do H₂S e remoção de apenas um percentual do CO₂. A taxa de remoção do CO₂ será calculada de acordo com as vazões mássicas de entrada para cada caso.

A Tabela 4.8 mostra os parâmetros de operação do processo Rectisol e na Figura 4.19 são mostrados os parâmetros de eficiência de remoção dos fluxos para a determinação dos balanços de massa e energia do processo Rectisol. Na Figura 4.20 apresenta-se o esquema geral do diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen PlusTM para a limpeza a frio dos gases com remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol. A descrição detalhada das características dos fluxos e dos blocos de operações unitárias são mostrados no Anexo D.2.

Tabela 4.8 – Parâmetros de operação do processo Rectisol.

Parâmetro	Unidade	Valor	Referência
Fórmula química do solvente		CH ₃ OH	
Temperatura de entrada no processo Rectisol	°C	-35	Koytsoumpa <i>et al.</i> (2015)
Pressão de entrada	bar	40	Sun e Smith (2013)
Taxa de reposição de CH ₃ OH	kmol/kmol	0,00094	Larson <i>et al.</i> (2006b)
Pressão de injeção do CH ₃ OH	bar	40	Larson <i>et al.</i> (2006b)
Perda de carga do syngas	bar	1,0	Koytsoumpa <i>et al.</i> (2015)
Pressão de injeção do N ₂	bar	2,0	Larson <i>et al.</i> (2006b)
Energia térmica para aquecimento	MJ/kg CO ₂ removido	0,7234	Cormos (2012)
Consumo de energia térmica para resfriamento	MJ/kg CO ₂ removido	1,1139	Cormos (2012)
Consumo de energia elétrica	MJ/kg CO ₂ removido	0,1186	Cormos (2012)

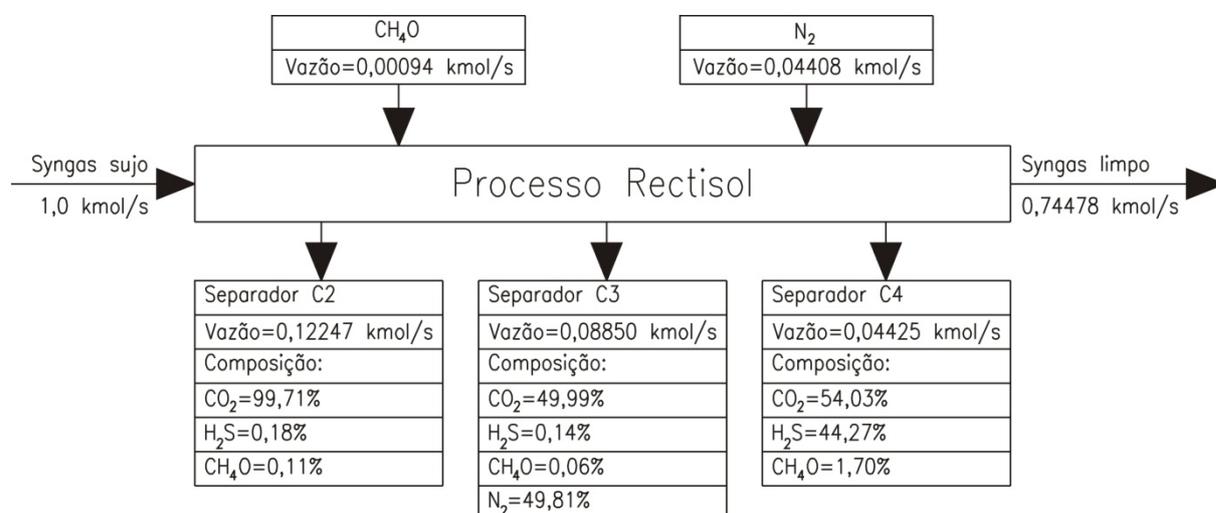


Figura 4.19 – Parâmetros calculados para a determinação dos fluxos de massa e energia do processo Rectisol (Adaptado de Larson *et al.*, 2006a).

Na Figura 4.20 mostra-se o esquema geral do diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a limpeza a frio do syngas acoplado com o processo Rectisol de remoção dos gases ácidos. Na Tabela A.7 apresenta-se uma descrição detalhada dos blocos das operações unitárias do processo Rectisol.

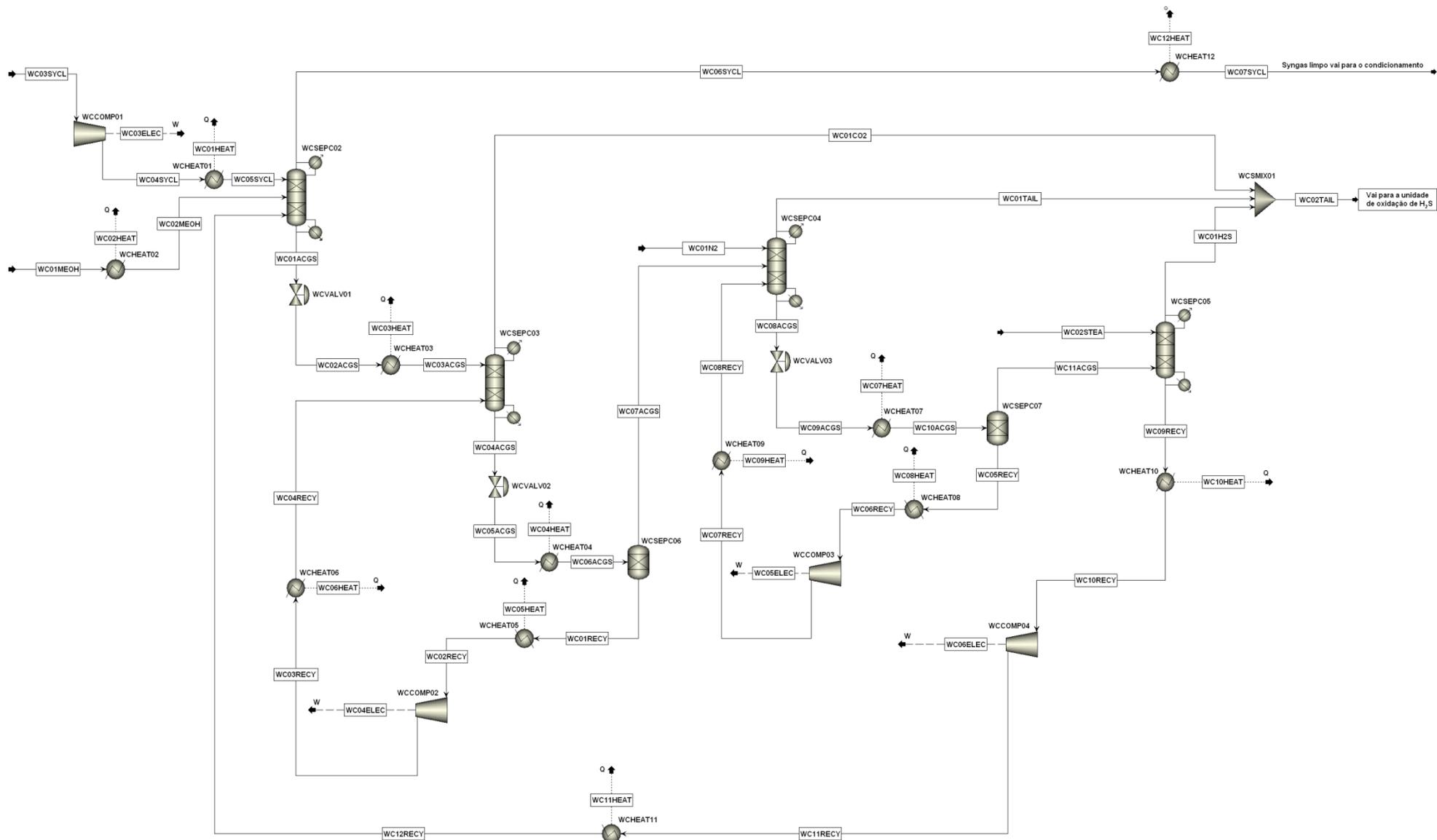


Figura 4.20 – Esquema do diagrama de fluxos realizado no Aspen Plus™ para o processo Rectisol para remoção dos gases ácidos.

Os fluxos WC01CO2, WC01TAIL e WC01H2S são misturados no misturador (WCSMIX01) para formar o fluxo WC02TAIL que é enviado para a unidade de oxidação do H₂S. O esquema do diagrama de fluxos desse caso é bastante similar ao apresentado anteriormente para o processo de MDEA, porém antes da entrada do reator OXRSTC01 o fluxo WC02TAIL passa por um trocador de calor (OXHEAT01) para elevação da sua temperatura até 150 °C na saída (OX01TAIL). O consumo elétrico de auxiliares foi calculado com dados de Meerman *et al.* (2011), como sendo igual a 0,135 MJ/kg de H₂S oxidado, e a energia elétrica para a produção de O₂ é igual a 0,85 MJ/kg O₂ (Zhu *et al.*, 2016; Chakroun e Ghoniem, 2015).

O fluxo OX01OXYG que representa o O₂ é comprimido no compressor OXCOMP01 até 10 bar (Turton *et al.*, 2012). O fluxo OX02OXYG entra no reator estequiométrico OXRSTC01, de tal forma que é assumido que 100% do H₂S e 100% do metanol existentes no gás residual de processo recuperado são oxidados para a formação de SO₂, CO₂ e H₂O. O reator opera a 2,0 bar e 1200°C (Turton *et al.*, 2012). Os gases de exaustão (OX01FLGS) entram em um trocador de calor (OXHETS01) para a redução da sua temperatura e geração de vapor. A bomba (OXPUMP01) bombeia H₂O (OX02WATE) a 22 bar em contra-corrente, gerando vapor na saída do trocador (OX01STEAM). A temperatura de saída dos gases de exaustão (OX02FLGS) foi limitada a 160 °C, os quais são liberados na atmosfera através de uma chaminé. O diagrama de fluxos da oxidação é mostrado na Figura 4.21. As configurações dos blocos das operações unitárias são detalhadas na Tabela A.8.

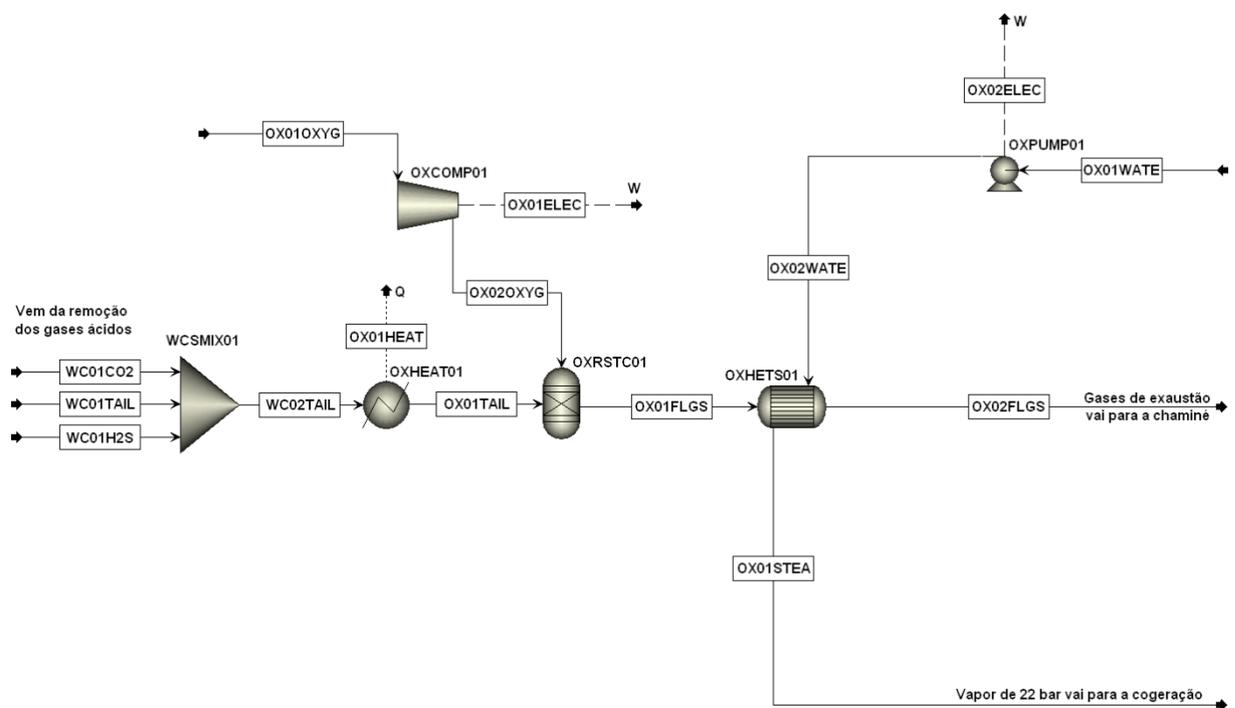


Figura 4.21 – Diagrama de fluxos do Aspen Plus™ para o processo de oxidação do H₂S.

4.4.3 Limpeza a frio do syngas e remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol para gaseificação em LA

Será considerado que a limpeza a frio do syngas para a gaseificação em LA será análoga a mostrada na seção anterior (processo Rectisol para gaseificação em LFC), porém considera-se que será gerado vapor de média pressão (40 bar) no trocador de calor WCHETS01 durante o resfriamento do syngas. Outra alteração diz respeito as perdas de carga, considera-se que as perdas de carga do ciclone e do lavador de gases são respectivamente iguais a 0,5 bar e 1,0 bar (Wolf, 2004).

A energia requerida para a compressor do syngas depois do lavador de gases no compressor WCCOMP01 será menor do que a energia gasta no caso anterior, visto que a pressão de gaseificação do LA é 40 bar, contudo devido as perdas de carga do ciclone e do lavador de gases a pressão na entrada do processo Rectisol será um pouco inferior a 40 bar. Os blocos das operações unitárias do processo Rectisol para este caso, bem como o diagrama de fluxos do Aspen Plus™ são análogos aos apresentados na Figura 4.20, e além disso, os parâmetros de configuração dos blocos unitários também serão análogos aos mostrados na Tabela A.7.

A gaseificação em LA opera em uma faixa de temperatura maior do que a gaseificação em LFC, resultando em menores vazões de CO₂, portanto na avaliação do processo Rectisol de remoção de CO₂/H₂S para a gaseificação em LA, em alguns casos analisados a taxa de remoção de CO₂ poderá ser igual a 100%, e o mesmo será emitido na chaminé no processo de remoção.

4.4.4 Limpeza do syngas para gaseificação em LA

O sistema de limpeza a seco realizado por meio da manutenção das elevadas temperaturas do syngas ainda está em desenvolvimento tecnológico, e diversas alternativas tecnológicas têm sido testadas com sucesso em plantas piloto existentes mundo (Leibold *et al.*, 2008). Todavia, o maior entrave da utilização desses dispositivos ainda é o elevado custo de instalação e de operação. O outro grande empecilho está relacionado a inexistência de materiais e catalisadores que suportem altas temperaturas (Woolcock e Brown, 2013). Portanto, considera-se neste trabalho que o sistema de limpeza a quente será empregado somente para a gaseificação de LA, em virtude das maiores temperaturas de operação, em contraste com a gaseificação em LFC, a qual possui menores potenciais para a recuperação da

energia térmica do syngas, devido a suas menores temperaturas. A Figura 4.22 mostra a configuração do sistema de limpeza a quente que será simulado neste trabalho.

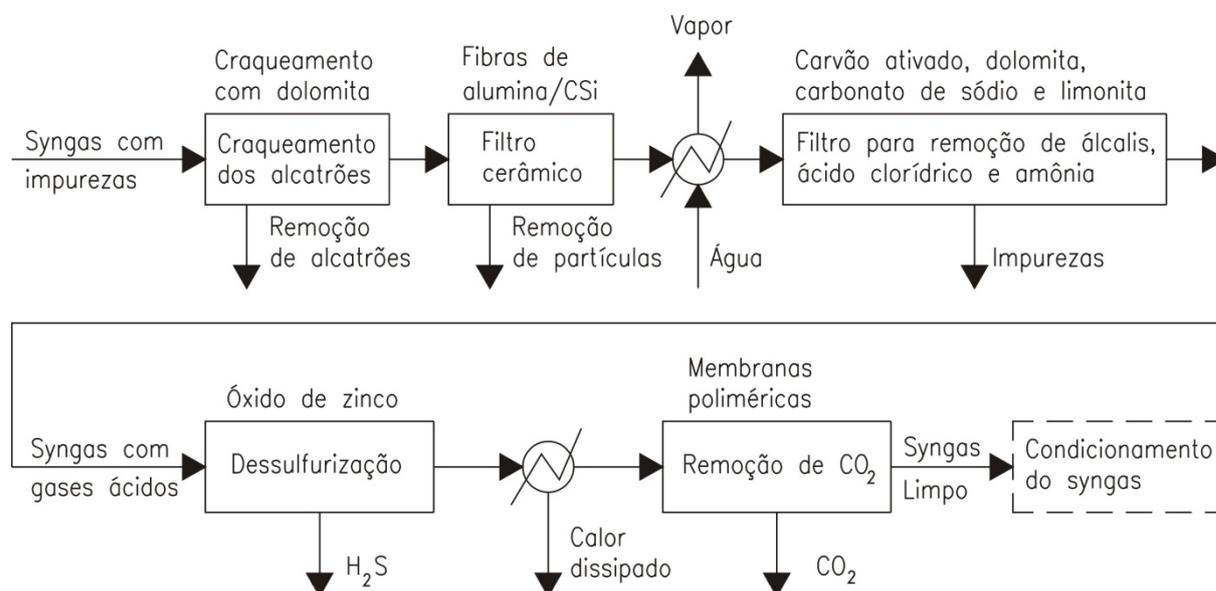


Figura 4.22 – Esquema geral do sistema de limpeza a quente para gaseificação em LA simulado neste trabalho.

A dessulfurização do syngas com altas temperaturas é realizada através de adsorção química com óxidos de metais (titânio, níquel ou zinco) que são regenerados por meio de reações químicas. O sorvente à base de ZnO é o principal candidato para ser usado em reatores de leito fixo, LFB e/ou LFC para a remoção de compostos de enxofre do syngas à elevadas temperaturas, já que ele é capaz de reduzir as concentrações de H₂S até a 10 ppm. Durante a regeneração dos sorventes libera-se SO₂, que pode ser usado no processamento de H₂SO₄ ou enxofre elementar no processo Claus. Leitos de óxido de zinco (ZnO) operam em uma temperatura ótima de adsorção de 500 °C (Couling *et al.*, 2011; Prakash, 2009; Hamelinck e Faaij, 2001; Jothimurugesan e Gangwal, 1998).

O processo de captura do H₂S é realizado em um reator de transporte (semelhante a um reator de craqueamento catalítico em refinarias de petróleo) com regeneração do adsorventes compostos por óxidos metálicos, conforme mostrado na Figura 4.23. O syngas é introduzido no reator de dessulfurização, entrando em contato com o ZnO, formando ZnS e H₂O. Logo em seguida, o syngas é enviado ao reator de regeneração onde o ZnS formado reage com o O₂ adicionado, constituindo uma reação altamente exotérmica e com a formação de ZnO e SO₂, conforme mostrado nas Reações R4.7 e R4.8. Depois do processo de regeneração do sorvente, o syngas volta novamente para o reator de admissão, saindo pela parte superior do reator isento de concentrações de H₂S, todavia antes de ser encaminhado para a próxima seção o

syngas passa por um filtro para eliminar possíveis partículas de sorventes. As partículas sólidas de sorventes (ZnO) devem ser separadas por um ciclone e enviadas para o reator de dessulfurização, onde ocorre o reaproveitamento do sorvente (Dou *et al.*, 2012; Giuffrida *et al.*, 2010; Pan *et al.*, 2005).

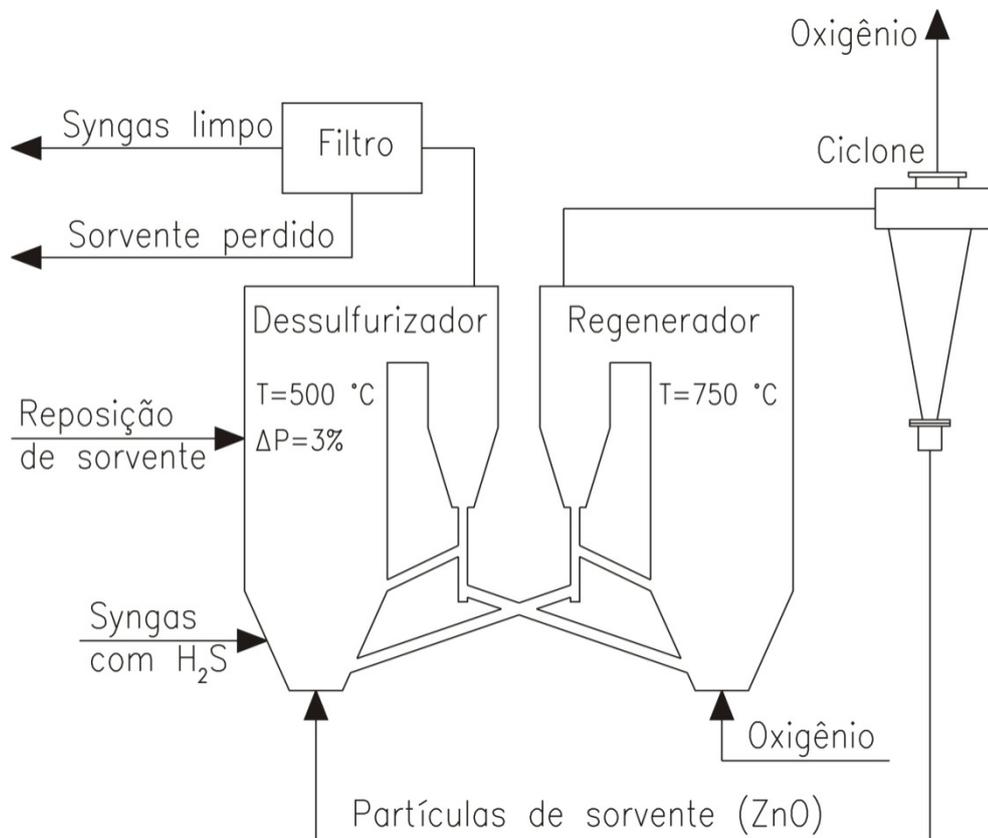
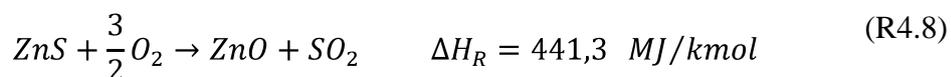


Figura 4.23 – Reator de transporte para captura de H₂S (Dou *et al.*, 2012).



A performance dos óxidos de metais, especialmente o ZnO, é limitada pela instabilidade térmica a altas temperaturas, e diminui consideravelmente com a desativação química e formação de produtos indesejáveis, tais como, o sulfato de zinco (ZnSO₄) que não pode ser regenerado no processo, por isso, a operação desse sistema requer bastante precaução para se evitar a formação de ZnSO₄ (Reações R4.9 e R4.10). Se essas reações ocorrerem no sistema o H₂S não será adsorvido, porque a capacidade de adsorção do sorvente é drasticamente reduzida, e o material sólido formado funciona como um transportador de O₂ do regenerador para o dessulfurizador, onde ocorrerá a decomposição do ZnSO₄ em ZnS, com a consequente

oxidação do syngas, por isso este processo é danoso para a remoção de H₂S (Song, 2003; Jothimurugesan e Gangwal, 1998). Os parâmetros de operação do sistema de dessulfurização são mostrados na Tabela 4.9.

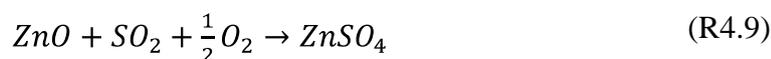


Tabela 4.9 – Parâmetros de operação da unidade de dessulfurização (Giuffrida *et al.*, 2013; Giuffrida *et al.*, 2010).

Parâmetros	Unidade	Valor
Taxa de remoção de H ₂ S do syngas	%	99,0
Relação molar ZnO/ZnS	–	1,0
Temperatura de entrada do reator de dessulfurização	°C	500
Pressão na entrada no reator de dessulfurização	bar	35,0
Perda de sorvente	%	0,1
Temperatura no reator de regeneração	°C	750
Fração molar de O ₂ no fluxo de regeneração	%	4,0
Relação molar de ZnS/ZnO no sorvente regenerado	–	0,1
Perda de carga após o filtro de syngas	%	3,0
Consumo de energia elétrica	MJ/kg H ₂ S	5,34

A remoção de CO₂ será realizada por membranas poliméricas, as quais podem ser fabricadas em unidades modulares acopláveis, com áreas superficiais variáveis, que podem ser incrementadas conforme a necessidade para proporcionar uma maior eficiência na remoção de CO₂. O transporte de gases ao longo de uma membrana polimérica é explicado pelo mecanismo de difusão. O fluxo gasoso é governado pela forças motrizes: gradientes de pressão, temperatura, concentração e força eletromotiva, que estão inter-relacionadas e produzem um movimento dos gases através da criação de um gradiente em seu potencial químico. O fluxo (J) de um componente i é descrito por meio da Equação 4.16:

$$J_i = L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (4.16)$$

Onde $d\mu_i/dx$ é o gradiente do potencial químico do componente i e L_i é um coeficiente de proporcionalidade, ligado ao somatório das forças presente no fluxo. Se somente as forças geradas pelos gradientes de pressão e concentração forem analisadas, o potencial químico (μ_i) pode ser escrito como:

$$d\mu_i = RTd \ln(\gamma_i c_i) + v_i dp \quad (4.17)$$

Onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura, γ_i é o coeficiente de atividade que depende da atividade (a) e da concentração do componente i , c_i é a concentração molar (mol/mol) do componente i , v_i é o volume molar do componente i e p é a pressão. Integrando a Equação 4.16 com relação a concentração, pressão e considerando a pressão de referência igual a p_o e a pressão de saturação igual a p_{isat} , tem-se:

$$d\mu_i = \mu_i^0 + RTd \ln(\gamma_i c_i) + RT \left(\frac{p}{p_{isat}} \right) \quad (4.18)$$

O esquema de análise da separação de CO_2 através de módulos de membranas poliméricas é mostrado na Figura 4.24. O syngas na alimentação é introduzido no módulo da membrana com uma vazão u_{ent} e uma pressão p_{ent} (tipicamente 50 bar) e se difunde ao longo da membrana para o lado em que os gases são permeados, o qual é mantido com uma pressão menor (p_p). A espessura da membrana (t) é da ordem de micrômetros (μm), mas as fibras são fortes o suficiente para suportar fluxos com elevadas pressões de entrada e sua deformação é considerada negligenciável. O desempenho e eficiência das membranas poliméricas é baseado nas condições de entrada do fluxo e nas especificações técnicas dos módulos (permeabilidade, seletividade, diâmetro, quantidade de fibras). O fluxo das espécies permeadas representado pela Figura 4.24 é representado pela Equação 4.19.

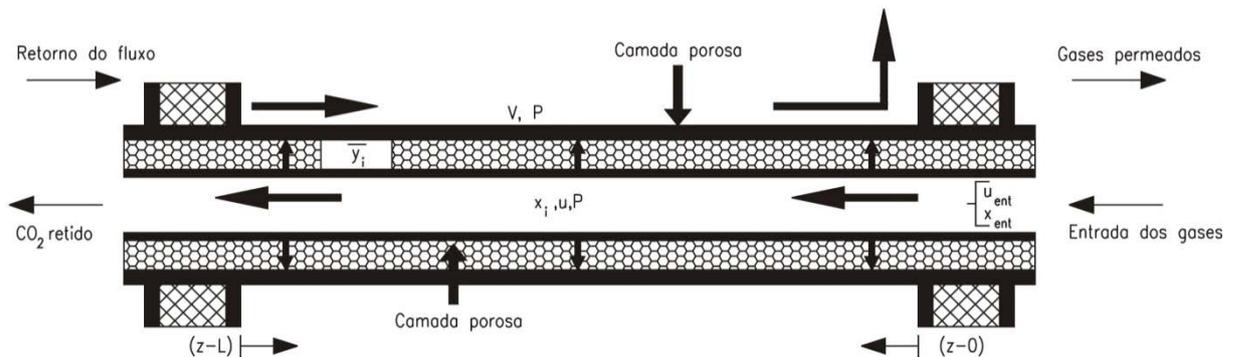


Figura 4.24 – Processo de separação de membranas em fluxo contra-corrente (Prakash, 2009).

$$\frac{d(ux_i)}{dz} = -\pi D_0 N P_i (p_{ent} x_i - p_{per} y_i) \quad (4.19)$$

Onde u é a vazão, x_i é a concentração das espécies retidas, z é o comprimento da membrana, D_0 é o diâmetro da fibra, N é o número de fibras, P_i é a permeabilidade da membrana, p_{ent} é a pressão de entrada do syngas, p_{per} é a pressão do gás permeado e y_i é a

fração molar do fluxo permeado na interface da membrana. Considera-se que as permeabilidades são independentes da pressão e da concentração.

Considera-se que a simulação da remoção de CO₂ será realizada através de um bloco no Aspen Plus™ denominado *User Models*, que possibilita a inclusão das variáveis para a remoção do CO₂ através dos módulos de membranas. O código desenvolvido em Fortran para a inclusão no bloco DCUSER01 foi baseado nas equações apresentadas em Couling *et al.* (2011) e Prakash (2009) e é mostrado no Anexo B.

O bloco desenvolvido calcula a eficiência de remoção de CO₂ para cada caso analisado, com base nos parâmetros mostrados na Tabela 4.10. As membranas poliméricas possuem alta seletividade e alta permeabilidade para o CO₂, variando de 3650–9710 Barrer (Barrer é uma unidade de permeabilidade equivalente a 10⁻¹¹ cm³ de O₂). Os parâmetros adotados na simulação permitem uma eficiência que varia entre 85 a 95% de remoção de CO₂ do syngas.

Tabela 4.10 – Parâmetros de projeto e operação dos módulos de membranas (Lock *et al.*, 2015; Couling *et al.*, 2011; Prakash, 2009).

Parâmetro	Unidade	Valor
Pressão de alimentação do fluxo de syngas	bar	50,0
Temperatura de alimentação do fluxo de syngas	°C	210
Queda de pressão do fluxo permeado	bar	5,0
Diâmetro externo das membranas	µm	200
Diâmetro interno das membranas	µm	80
Número de fibras por módulo	–	10 ⁸
Viscosidade do gás na entrada	Pa.s	0,00002
Permeabilidade do CO ₂	Barrer	3650

Na Figura 4.25 apresenta-se o esquema geral do diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a limpeza a seco (quente) dos gases. A descrição detalhada das características dos fluxos e dos blocos de operações unitárias são mostrados no Anexo D.3. A descrição detalhada dos blocos das operações unitárias é mostrada na Tabela A.9.

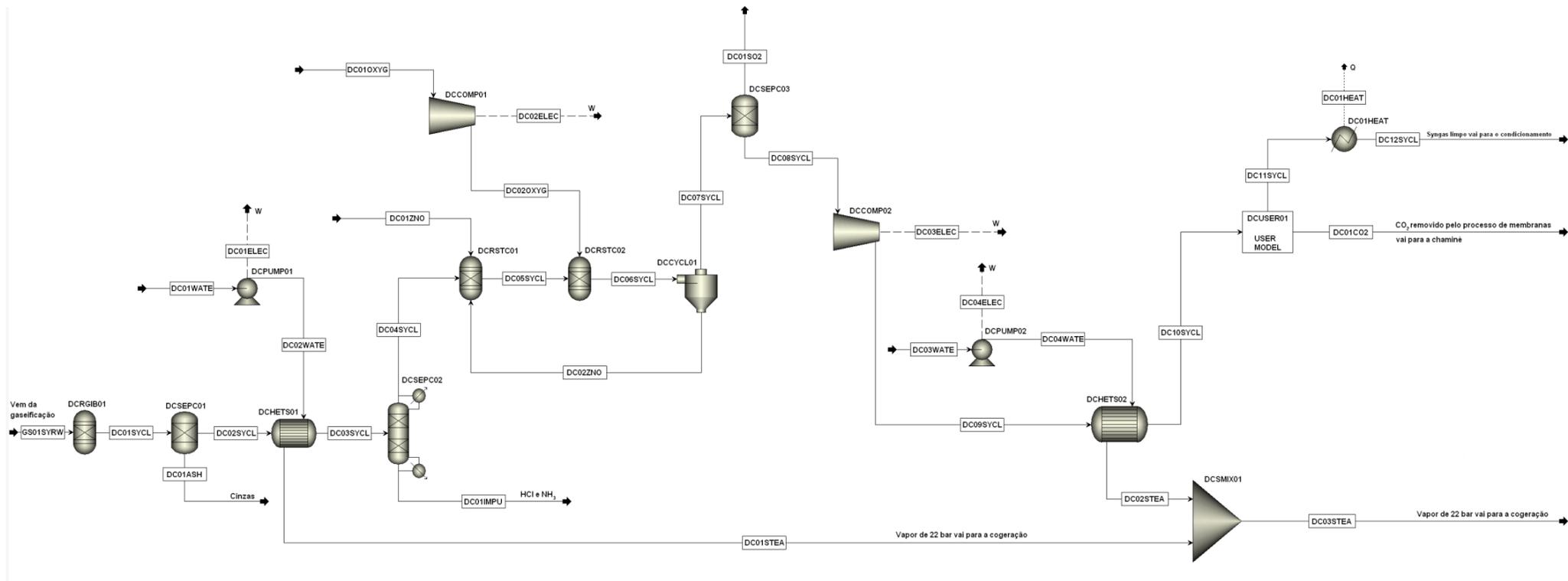
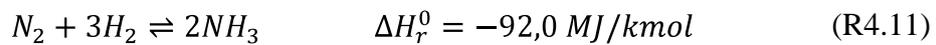


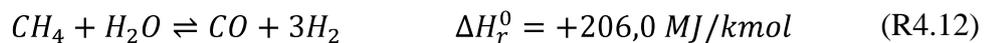
Figura 4.25 – Esquema do diagrama de fluxos realizado no Aspen Plus™ para o processo de limpeza a quente do syngas para a gaseificação em LA.

4.5 ÁREA 500: CONDICIONAMENTO DO SYNGAS

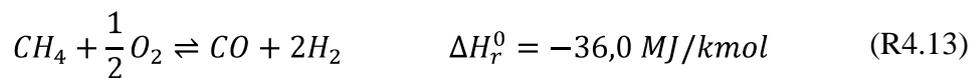
Diferentemente da gaseificação e da limpeza do syngas, os métodos de reforma já são conhecidos desde 1800 para a produção de gases combustíveis provenientes de hidrocarbonetos gasosos pesados para aquecimento e iluminação nas cidades, e logo em seguida o processo foi bastante detalhado na literatura com a introdução da síntese de Haber–Bosch em 1909 para a produção de NH_3 , conforme mostrado na Reação R4.11, que se constitui em uma reação química catalisada com ferro a uma pressão de 250 bar e uma temperatura de 450 °C (Häring, 2008).



O N_2 usado nesse processo é proveniente do ar atmosférico, já o H_2 utilizado poder ser obtido na reação entre o CH_4 , que é o principal constituinte do gás natural, e o vapor, conforme mostrado através da Reação R4.12:



A Reação R4.12, denominada de reforma a vapor é endotérmica e deve ser realizada em um reator bastante extenso na presença de um catalisador de níquel é uma tecnologia amplamente desenvolvida para a produção industrial de H_2 . Outra forma de se produzir H_2 através do CH_4 é a partir da oxidação parcial (Reação R4.13) e da reforma autotérmica, que é uma combinação entre a reforma a vapor a oxidação parcial (Liu *et al.*, 2010).



Portanto, a reforma autotérmica é a reação de gás natural ou hidrocarbonetos líquidos para a produção de syngas a altas pressões e temperaturas. A reação é exotérmica e catalisadores metálicos são empregados. A reforma autotérmica também utiliza vapor, e a planta inclui o reformador, reator de *shift* e purificação de H_2 . O reator de reforma autotérmica é muito mais compacto do que o reator de reforma a vapor. A Tabela 4.11 mostra os parâmetros de operação da reforma a vapor, reforma autotérmica e oxidação parcial. Neste trabalho serão avaliados dois tipos de processos para a reforma de hidrocarbonetos (CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6) presentes no syngas: reforma a vapor e oxidação parcial. Informações

adicionais sobre os processos de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica podem ser obtidos em Liu *et al.*, 2010 e Häring, 2008.

Tabela 4.11 – Parâmetros de operação dos processos de reforma a vapor e reforma autotérmica (Tunå, 2013; Eide e Bailey, 2005).

Parâmetros	Unidade	Reforma a vapor	Reforma autotérmica	Oxidação parcial
Tipo de catalisador	–	Níquel	Níquel	–
Pressão	bar	15–40	20–80	25–80
Temperatura	°C	750–1000	900–1200	1150–1600
Reação	–	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2\text{H}_2$
Entalpia	MJ/kmol	+206,0	Exotérmica	–35,7
Relação H ₂ /CO	kmol/kmol	3,0–6,0	1,8–3,7	1,5–2,0

4.5.1 Reforma a vapor do syngas

Considera-se que os hidrocarbonetos restantes dos processo de limpeza serão formados por C₂H₄ e C₂H₆ em pequenas concentrações, e concentrações maiores de CH₄. Os catalisadores usados nesse processo são envenenados por compostos de enxofre, NH₃ e álcalis, por isso é necessário realizar a remoção desses compostos nas etapas anteriores. O reformador a vapor é um reator composto por vários tubos preenchidos com os catalisadores metálicos de níquel. Uma fornalha, que queima gás natural ou outro tipo de combustível, fornece o calor necessário para as reações endotérmicas ocorrerem. O reator é mantido em uma temperatura entre 500 e 900 °C, e com pressões acima de 15 bar (Liu *et al.*, 2010).

Embora a estequiometria evidencie que se utiliza 1 kmol de H₂O por cada kmol de CH₄ para a formação de 1 kmol de CO e 3 kmol de H₂, na prática emprega-se maiores razões Vapor/Carbono (S/C), tipicamente na faixa de 1,5 a 3,0, com a finalidade de se reduzir o risco de deposição de carbono na superfície dos catalisadores que ficam dentro dos tubos do reator. O syngas que sai do reformador é resfriado até 350 °C, e em seguida é enviado a próxima seção (etapa de *Shift*) que faz o ajuste da relação molar H₂/CO (Liu *et al.*, 2010).

Neste trabalho será considerado que a reforma a vapor será aplicada tanto para os dois processos de limpeza do syngas (MDEA/Rectisol) proveniente da gaseificação de LFC, quanto para os dois processos de limpeza do syngas (Rectisol/remoção à quente dos contaminantes) provenientes da gaseificação em LA. Obviamente, que quanto maior for a temperatura de gaseificação (gaseificação em LA), menor será a concentração de CH₄, C₂H₄ e

C₂H₆. Considera-se que o syngas vindo do sistema de limpeza passará por uma válvula redutora de pressão (SRVALV01) para redução do pressão do syngas para 15 bar que é a pressão de operação do reator de reforma (Asp, 2007). Em seguida, o syngas passa em um trocador de calor (SRHEAT01) para o ajuste da temperatura do mesmo para 800 °C, que é a temperatura de entrada requerida pelo reformador (SRRGIB01), que será representado por um reator de equilíbrio de Gibbs para a realização das reações de reforma dos hidrocarbonetos (Reações R4.12, R4.14 e R4.15). Será considerado que a taxa de conversão dos hidrocarbonetos em CO e H₂ será de 100%, e que a relação S/C será igual a 3,0, ou seja, 3,0 kmol de H₂O para cada kmol de carbono presente nos hidrocarbonetos, e a perda de carga do reformador é igual a 1,0 bar (Reyes Valle *et al.*, 2013; Asp, 2007; Hamelinck, 2004).



A energia térmica necessária para atender os requisitos das reações endotérmicas será contabilizado através da introdução do fluxo SR02HEAT, que deve vir da queima de um combustível em uma fornalha. A queima do combustível não será modelada neste trabalho, determinou-se a energia térmica necessária para a execução desse processo baseada nas entalpias das reações químicas e da energia térmica requerida para a execução do processo, que é igual a 21 kW_{th}/MW_{th} do combustível na entrada (Turpeinen *et al.*, 2008).

A bomba SRPUMP01 bombeia H₂O (SR02WATE) para o trocador de calor SRHEAT02, visando a geração de vapor, cuja energia térmica necessária é representada pelo fluxo SR03HEAT. O vapor gerado (SR01STEAM) é enviado ao reator de reforma (SRRGIB01) a 15 bar e 600 °C. O reator de reforma é configurado para operar em 800 °C e 15 bar (Asp, 2007). Na saída o syngas (SR03SYSR) passa por um trocador de calor (SRHEAT04) para resfriamento até 350 °C no fluxo de saída (SR04SYSR) que é encaminhado para seção da reação de deslocamento gás-água (seção de *Shift*). A Figura 4.26 mostra o diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para reforma a vapor do syngas.

Como a temperatura de operação da gaseificação em LA é maior do que a temperatura de operação em LFC, haverá uma menor concentração de CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ no syngas produzido, o que é refletido na menor quantidade de energia necessária para a conversão desses compostos em H₂ e CO. De maneira geral, devido ao caráter endotérmico das reações de reforma a vapor, esse processo irá apresentar um consumo de energia térmica maior do que a oxidação parcial, em decorrência do caráter exotérmico das reações de conversão dos

hidrocarbonetos. A oxidação parcial dos hidrocarbonetos libera parte da energia necessária para a condução do próprio processo, entretanto ela apresenta um maior consumo de eletricidade do que o processo de reforma a vapor. A Tabela A.10 mostra a descrição detalhada dos blocos de operações unitárias empregados na reforma a vapor do syngas.

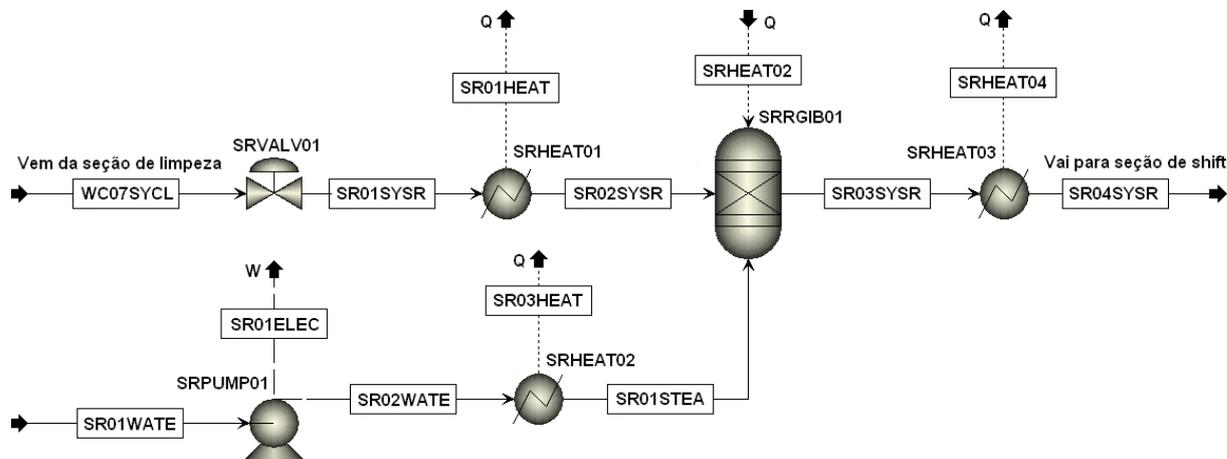


Figura 4.26 – Esquema do diagrama de fluxos realizado no Aspen Plus™ para a reforma a vapor do syngas.

4.5.2 Oxidação parcial do syngas

A oxidação parcial de hidrocarbonetos é um processo que não envolve catalisadores, que é mais usada para hidrocarbonetos mais pesados, tais como, óleos combustíveis de alto peso molecular ou carvão betuminoso. A oxidação parcial pode ser usada para a produção de syngas (CO e H₂), conforme mostrado na Reação 4.13, todavia na oxidação parcial também pode haver a formação de CO₂, dependendo das condições de pressão e temperatura do reator. Normalmente, a oxidação parcial é feita com O₂ puro, sendo que a reação é altamente exotérmica e deve ser realizada em um reator de oxidação parcial, tendo como vantagens maior produção de H₂ e um menor consumo energético. Não se utiliza catalisadores devido a alta temperatura produzida na difusão da chama, o que torna a fase gasosa mais homogênea. São usados queimadores especiais desenvolvidos para garantir uma boa mistura e conversão completa do CH₄ em CO e H₂ (Liu *et al.*, 2010; Häring, 2008).

Os reatores de oxidação parcial possuem temperaturas na faixa de 1000–1600 °C e pressões de 25–80 bar. A eficiência de produção nas unidades de oxidação parcial é de 70–90%. O reator de oxidação parcial é mais compacto do que um reformador a vapor, mas tipicamente é menos eficiente, porque as temperaturas exigem a queima de combustível auxiliar. A principal vantagem da oxidação parcial é que ela pode operar com qualquer tipo de

combustível, e a menor formação de NO_x e SO_x . O custo de capital da oxidação parcial é mais elevado do que a reforma a vapor, e além disso, pode haver problemas relacionados a formação de fuligem e carbono não queimado (Liu *et al.*, 2010; Amann *et al.*, 2009).

Da mesma que o processo anterior de reforma a vapor considera-se que o processo de oxidação parcial será aplicado tanto para os dois processos de limpeza do syngas (MDEA/Rectisol) proveniente da gaseificação de LFC, quanto para os dois processos de limpeza do syngas (Rectisol/remoção à quente dos contaminantes) provenientes da gaseificação em LA. Neste trabalho será considerado que se inclui uma quantidade de O_2 igual a 0,6 kmol de O_2 /kmol de Carbono presente nos hidrocarbonetos e 0,15 kmol de vapor/kmol de Carbono presente nos hidrocarbonetos (Hanika *et al.*, 2011). A temperatura e a pressão do reator de oxidação parcial serão iguais a 1300 °C e 30 bar, e a perda de carga do reator é igual 0,5 bar (Reyes Valle *et al.*, 2013; Hamelinck, 2004). A energia térmica liberada nas reações de oxidação é contabilizada pelo fluxo PO04HEAT.

Considera-se que o syngas que vem da seção de limpeza entra na válvula redutora de pressão POVALV01 para redução da pressão do fluxo na saída (PO01SYPO) até 30 bar. Logo em seguida, esse syngas entra no trocador de calor POHEAT01 para aquecimento até 1300 °C no fluxo de saída (PO02SYPO). O oxigênio (PO01OXYG) entra no compressor POCOMP01 para compressão até 30 bar na sua saída PO02OXYG, depois esse fluxo entra no trocador de calor POHEAT02 para aquecimento até 1300 °C na saída (PO03OXYG). O fluxo de H_2O (PO01WATE) entra na bomba POPUMP01 para bombeamento até 22 bar na saída (PO02WATE), esse fluxo de H_2O comprimida entra no trocador de calor POHEAT03 para a geração de vapor (PO01STEAM). Os fluxos de syngas (PO02SYPO), O_2 (PO03OXYG) e vapor (PO01STEAM) entram no reator de oxidação parcial (PORGIB01) onde ocorrem as reações de oxidação parcial (Reação R4.13) e as Reações R4.16 e R4.17. Considera-se que o reator de oxidação parcial é simulado como sendo um reator de equilíbrio de Gibbs (PORGIB01), que calcula a composição dos produtos da oxidação parcial baseado na minimização da energia livre de Gibbs dos produtos, conforme as condições de pressão e temperatura fornecidas. Considera-se que o processo tem uma eficiência de conversão igual a 100% e perda de carga do reator de oxidação parcial é de 0,5 bar (Hamelinck, 2004).



Considera-se que o consumo específico de energia elétrica para a produção de O_2 é igual a $0,85 \text{ MJ/kg } O_2$ (Zhu *et al.*, 2016; Chakroun e Ghoniem, 2015). O fluxo de syngas depois da reforma (PO03SYPO) entra em um trocador de calor (POHEAT04) para o resfriamento da temperatura até $350 \text{ }^\circ\text{C}$ na saída (PO04SYPO). A Figura 4.27 mostra o diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a oxidação parcial do syngas, e a descrição detalhada dos blocos de unidades de operação é mostrada na Tabela A.11.

Para o primeiro caso analisado (gaseificação em LFC com limpeza dos gases através de MDEA) haverá uma alteração no diagrama de fluxos da Figura 4.27. A pressão do fluxo que sai do processo de limpeza de MDEA será igual a $27,5 \text{ bar}$, isso exige que o bloco que representa a válvula redutora de pressão seja excluído, e em seu lugar seja incluído um bloco de compressor (POCOMP03) para compressão do syngas até 30 bar na saída (PO01SYPO), o qual terá um consumo de eletricidade, representado pelo fluxo PO03ELEC (não mostrado na Figura 4.27).

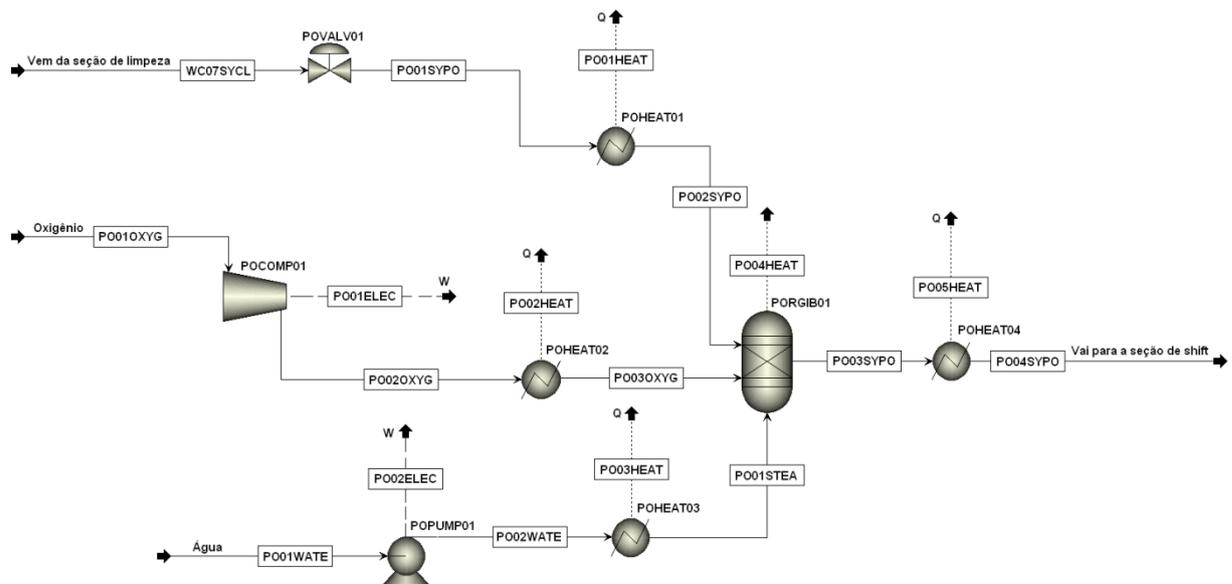
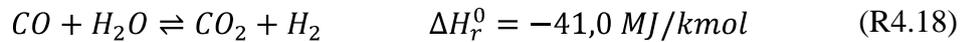


Figura 4.27 – Diagrama de fluxos realizado no Aspen Plus™ para o processo de oxidação parcial do syngas.

4.5.3 Seção de *Shift* (reação de deslocamento gás-água)

A seção da reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift reaction*) é uma formada por uma unidade que realiza uma reação química (Reação R4.18) usada para fazer o ajuste da relação molar de H_2/CO , que é indispensável para a síntese catalítica dos combustíveis. Como a gaseificação de biomassa, principalmente a gaseificação em LA, produz uma pequena vazão

de H₂ no syngas em relação ao CO, deve-se converter parte desse CO em H₂ e CO₂ pela adição de vapor. Esta reação é exotérmica, e é catalisada por catalisadores de ferro/cromo (Fe₃O₄-Cr₂O₃), cobre/zinco (CuO-ZnO) suportado por alumina (Al₂O₃) ou cobalto/molibdênio (Co-Mo) suportado em Al₂O₃ (Liu *et al.*, 2010).



O deslocamento do equilíbrio é dependente da temperatura, sendo favorecido a baixa temperatura para a direção dos reagentes com a formação de CO. Por este motivo, a reação global é geralmente dividida em duas etapas. A primeira etapa opera em altas temperaturas entre 350–550 °C, e converte a maior parte do volume de CO em CO₂ com uma velocidade de reação rápida. A segunda etapa da reação opera a uma temperatura mais baixa entre 150–350 °C, necessária para aumentar a taxa de conversão da reação. Filtros de proteção são instalados para proteger os catalisadores, e isoladores são usados para manter a temperatura alta o suficiente para prevenir a condensação da H₂O. Basicamente existem dois tipos de plantas de *shift*: *sour shift* e *sweet shift*. (Jeremy, 2012; Boyano *et al.*, 2011).

A *sour shift* utiliza catalisadores de Co-Mo que são tolerantes a contaminações de compostos de enxofre (H₂S, COS, SO₂), por isso este tipo de unidade é incluída antes da seção de limpeza e remoção dos contaminantes do syngas, conforme mostrado na Figura 4.28. Além disso, caso o COS esteja presente no syngas ele é convertido dentro do reator de *sour shift*, conforme mostrado na Reação R4.19:

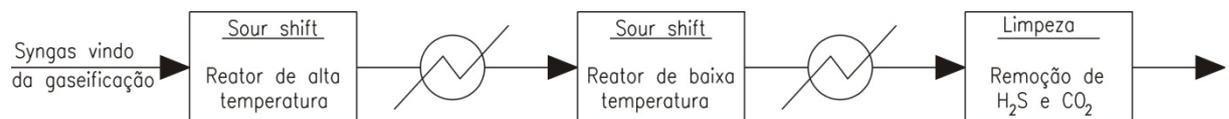


Figura 4.28 – Esquema de funcionamento da *sour shift* (Haldor Topsøe, 2009).

As unidades de *shift* possuem um reduzido consumo de energia, além disso, os catalisadores usados na *sour shift* permitem uma operação com uma baixa taxa de injeção de vapor, o que proporciona a operação com uma reduzida relação de Vapor/Monóxido de Carbono (S/CO). O maior benefício da utilização de uma menor vazão de vapor reside no fato da redução global do tamanho da planta: redução das dimensões de reatores, vasos de pressão, tubulações, etc. (Haldor Topsøe, 2009).

Alguns trabalhos enfocam a utilização da *sour shift* para o ajuste da relação da relação H₂/CO do syngas para a produção de combustíveis (Perales *et al.*, 2011 e Tock *et al.*, 2010), porém esse não é o método mais usual. O tipo predominante de plantas para a realização da reação de deslocamento gás-água é o *sweet shift*, o qual será simulado neste trabalho, porque conforme observado anteriormente, a remoção dos compostos de enxofre foi realizada na seção de limpeza, ou seja, anteriormente à seção de *shift*.

Em reatores de *sweet shift* os compostos de enxofre do syngas devem ser removidos previamente, conforme mostrado na Figura 4.29. Os reatores de *sweet shift* são mais baratos do que os de *sour shift*, além disso, os catalisadores usados no processo de *sweet shift* também possuem um menor custo, porque não precisam ser fabricados com metais nobres, sendo possível a utilização de catalisadores de ferro (para altas temperaturas) ou cobre (para baixas temperaturas), os quais não são tolerantes a compostos de enxofre (Haldor Topsøe, 2009).

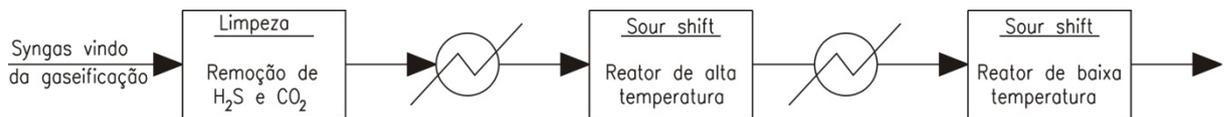


Figura 4.29 – Esquema de funcionamento da *sweet shift* (Haldor Topsøe, 2009).

A reação de deslocamento gás-água é limitada pelo equilíbrio, portanto a concentração de CO no syngas após a reação depende da composição do syngas na entrada e da temperatura. Portanto, a constante de equilíbrio descrita nas Equações 4.20 e 4.21 é uma função exclusivamente da temperatura, sendo que a pressão não influencia no seu cálculo (Trop *et al.*, 2014; Jeremy, 2012; Clausen, 2011; Liu *et al.*, 2010).

$$K_p = \frac{CO_2 \cdot H_2}{CO \cdot H_2O} \quad (4.20)$$

$$K_p = \begin{cases} \exp(-4,3701 + 4604/t[K]) & T = 250 \text{ }^\circ\text{C} \\ \exp(-4,2939 + 4546/t[K]) & T = 440 \text{ }^\circ\text{C} \\ \exp(-3,67 + 3971/t[K]) & T = 750 - 1050 \text{ }^\circ\text{C} \end{cases} \quad (4.21)$$

A uma dada temperatura, para a obtenção de uma maior conversão de CO, uma maior quantidade de vapor deve ser adicionada. Em reatores de *sweet shift* industriais adiciona-se vapor, de tal maneira que a relação molar S/CO varia entre 2,0–3,0. Todavia, para se conseguir atingir uma baixa taxa de CO não reagido na reação deve-se aumentar a relação S/CO, conforme mostrado na Figura 4.30 (Jeremy, 2012). Cada tipo de processo de conversão do syngas para a produção de um determinado tipo de combustível possui uma condição

ótima da composição do syngas, dada em função da relação molar H_2/CO : metanol e Líquidos FT relação molar $H_2/CO=2,05$ (Tijmensen *et al.*, 2002; Trop *et al.*, 2014) e DME relação molar $H_2/CO=1,00$ (Clausen, 2011).

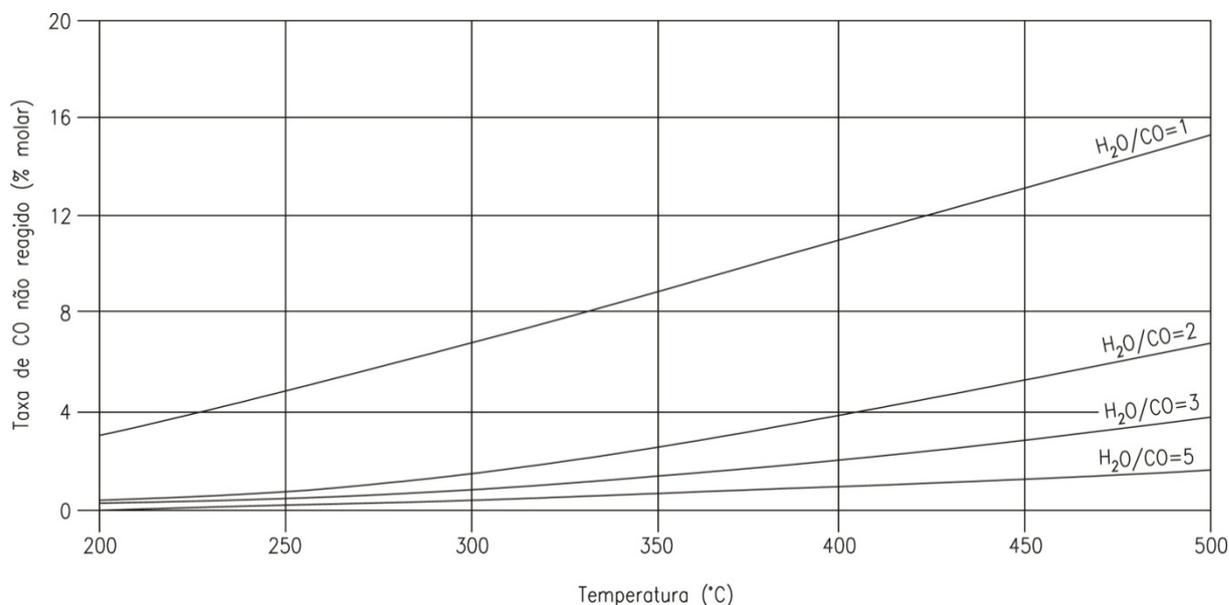


Figura 4.30 – Efeito da relação S/CO e temperatura na taxa de CO não reagido para composições típicas do syngas (Jeremy, 2012)

Portanto, os requerimentos energéticos da seção de *shift* são diferentes para cada um dos combustíveis produzidos. A aplicação da seção de *shift* será desnecessária em alguns casos específicos, nos quais a gaseificação foi realizada com O_2 e vapor, visto que a reação de deslocamento gás-água foi potencializada durante o processo de gaseificação devido a introdução de vapor. Considera-se que o diagrama de fluxos desse processo foi realizado conforme proposto por Boyano *et al.* (2011) e Jeremy (2012). O sistema é formado por dois reatores de equilíbrio, um para simular a primeira etapa da reação de *shift* (alta temperatura), e outro reator para simular a segunda etapa da reação de *shift* (baixa temperatura). O syngas vindo da reforma a vapor e/ou oxidação parcial entra na válvula redutora de pressão (SHVALV01), para redução da pressão de 29,0 bar para 20,0 bar no fluxo de saída (SH01SYSH). Em seguida esse fluxo de syngas entra no reator de equilíbrio SHREQU01 onde ocorre a primeira etapa da reação de *shift*. Os parâmetros de operação desse reator são 20 bar e 350 °C (Boyano *et al.*, 2011).

O fluxo de H_2O (SH02WATE) é bombeado pela bomba SHPUMP01 até 22 bar, e esse fluxo entra no trocador de calor SHHEAT01 para geração de vapor (SH01STEAM) com 350 °C na saída, o qual é introduzido no reator de equilíbrio (SHREQU01). Na saída do reator o syngas (SH02SYSH) é resfriado até 200 °C por meio do trocador de calor (SHHEAT02). O

fluxo de syngas resfriado (SH03SYSH) entra no segundo reator de equilíbrio (SHREQU02) para a realização da segunda etapa da reação de *shift*. Os parâmetros de operação desse reator de equilíbrio são 200 °C e 20 bar (Boyano *et al.*, 2011). O fluxo de syngas com a relação molar de H₂/CO ajustada (SH04SYSH) segue para a seção de síntese, mostrada posteriormente. Os fluxos SH02HEAT e SH04HEAT representam a energia térmica liberada na seção de shift, porque a reação é exotérmica. De maneira geral, esta seção irá ter um pequeno consumo de eletricidade na bomba, e geração de energia térmica devido a liberação de energia da reação de *shift*. O diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a seção de *shift* é mostrado na Figura 4.31. Os parâmetros de operação e a descrição detalhada dos blocos das operações unitárias da seção de shift são mostrados na Tabela A.12.

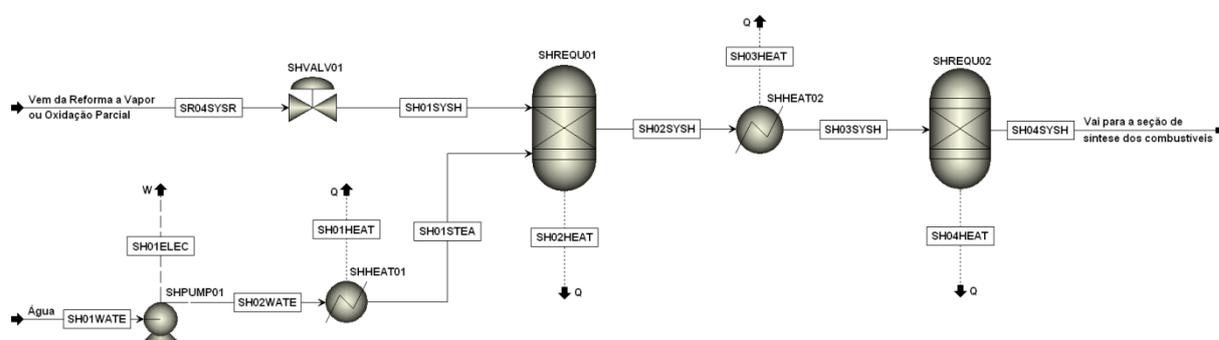


Figura 4.31 – Diagrama de fluxos do Aspen Plus™ para seção de *shift*.

4.6 ÁREA 600: SÍNTESE DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS

Neste trabalho será considerado a produção de três combustíveis diferentes: metanol, dimetil éter (DME) e Líquidos Fischer–Tropsch (LFT), porém em cenários exclusivos (individuais), mutuamente excludentes, ou seja, no primeiro cenário considera-se somente a produção de metanol, no segundo cenário apenas a produção de DME e no terceiro cenário exclusivamente a produção de LFT. Os três processos de produção de combustíveis são formados por unidades similares, formadas pela compressão do syngas, aquecimento, reação de síntese em um reator de equilíbrio, resfriamento do combustível produzido junto com o syngas não reagido, evaporação parcial (separação *flash*) e separação da fração líquida remanescente em um separador de componentes, conforme mostrado na Figura 4.32. Além disso, será considerado que 50% do syngas vindo da seção de *shift* é enviado para seção de síntese, e 50% do syngas segue para a seção de geração de calor e eletricidade (cogeração), conforme mostrado na Figura 4.32.

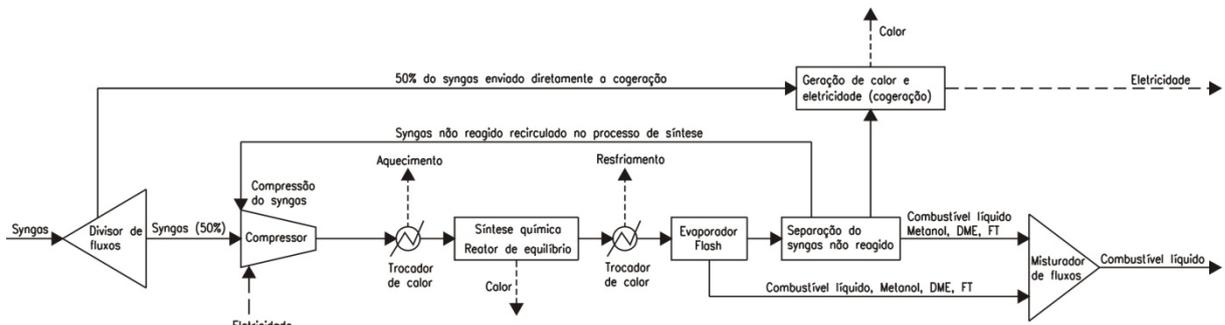


Figura 4.32 – Esquema geral do processo de síntese de combustíveis líquidos e geração de energia (cogeração) através do reciclo do syngas não reagido.

Os diagramas de fluxo serão similares, porém os parâmetros de operação (pressão e temperatura) de cada cenário são diferentes. Podem ser empregados diversos tipos de reatores para a produção desses combustíveis (reatores de leito fixo, de leito fluidizado, de fase líquida, de leito de lama, etc.). No último estágio do processo de síntese, o gás não reagido (*off gas*), que é emitido juntamente com o combustível produzido no mesmo fluxo, deve ser separado e novamente reciclado no início do processo. Este esquema de configuração do diagrama de fluxos empregado visa a máxima conversão do syngas em combustíveis (*full conversion mode*). Existe uma outra configuração oposta a esta que visa a máxima geração de potência, nesse tipo de esquema o syngas não reagido é enviado diretamente para a combustão em uma turbina a gás para a geração de eletricidade (*once through mode*).

4.6.1 Síntese de metanol

O aumento da concentração de metanol na gasolina aumenta a octanagem da mesma, permitindo que os motores possam operar com altas taxas de compressão, contribuindo assim para o aumento da eficiência térmica e redução do consumo de combustível, além disso, as emissões de CO e hidrocarbonetos são reduzidas em média 30%, porém as emissões de NO_x aumentam em torno de 10% (Yanju *et al.*, 2008). Entretanto, as maiores desvantagens associadas a produção, distribuição e uso do metanol são: altos custos de investimento, baixo PCI se comparado gasolina e etanol, alta toxicidade e elevado potencial de corrosão (Caula, 2011).

A síntese de metanol envolve a utilização de catalisadores adequados de modo a se obter uma maior seletividade e conversão do syngas no produto principal. Um dos catalisadores comercialmente disponíveis para a produção de metanol é o Cu/ZnO. Além disso, a composição do syngas, a pressão e a temperatura do reator são os parâmetros mais

importantes da síntese de metanol, a fim de se assegurar a melhor seletividade e eficiência de conversão do syngas em metanol (Trop *et al.*, 2014). A Tabela 4.12 apresenta as faixas de operação para diversos tipos de catalisadores usados na síntese de metanol.

Tabela 4.12 – Catalisadores heterogêneos para a síntese do metanol (Lee, 1990).

Tipo de processo	Catalisador	Temperatura (°C)	Pressão (bar)
Nissui-Topsøe	CuO-ZnO-Cr ₂ O ₃	230-260	100-150
Basf	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	200-350	50-250
ICI	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	220-280	50-100
Lurgi	CuO-ZnO	230-250	40-50
Mitsubishi Gas Chemical	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	250-275	50-120

Aproximadamente 0,3% do metanol produzido reage para formar produtos secundários como o DME, formaldeídos ou alcoóis superiores. As reações de formação do metanol são exotérmicas (Reações R4.20 e R4.21), produzindo uma redução considerável no volume molar dos reagentes. As reações de formação do metanol são exotérmicas, portanto o equilíbrio químico é favorecido para elevadas pressões e menores temperaturas (Clark *et al.*, 2007; Hamelinck e Faaij, 2001).



Para melhorar a eficiência de produção de metanol a concentração de H₂, CO e CO₂ devem ser otimizadas (Equação 4.22) e a concentração de materiais inertes (N₂, CH₄, O₂, etc.) deve ser minimizada.

$$R = \frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} = 2 \quad (4.22)$$

A estequiometria das Reações R4.20 e R4.21 é satisfeita quando o valor de *R* é no mínimo igual a 2,03. Durante a síntese ocorre a acumulação de H₂ no *looping* de reciclagem, por isso o índice de reciclagem do syngas deve ser igual a 3 a 4 vezes (Hamelinck e Faaij, 2001).

Os reatores de fase gasosa são limitados a cerca de 16% de CO no fluxo de entrada, a fim de limitar a conversão por cada passagem do gás, para evitar o aquecimento do reator e a desativação dos catalisadores (Figura 4.33). Os reatores de síntese de metanol operam com

temperaturas de 200–300 °C e pressões de 50–100 °C. Somente uma porção de CO no syngas de entrada é convertida em metanol em uma passagem através do reator, por isso o syngas não reagido deve ser reciclado com uma taxa de reciclagem em torno de 2,3 a 6,0. O metanol bruto produzido é resfriado até cerca de 30 °C e enviado a uma coluna de destilação para extração dos vários subprodutos produzidos: alcoóis (etanol, propanol, álcool isopropílico, butanol, propileno glicol, etc.), H₂O, DME, etc. A purificação é obtida na destilação de vários estágios, cujos requerimentos energéticos variam de acordo com a pureza final do metanol (Clausen, 2011; Asp, 2007; Barrañon, 2006).

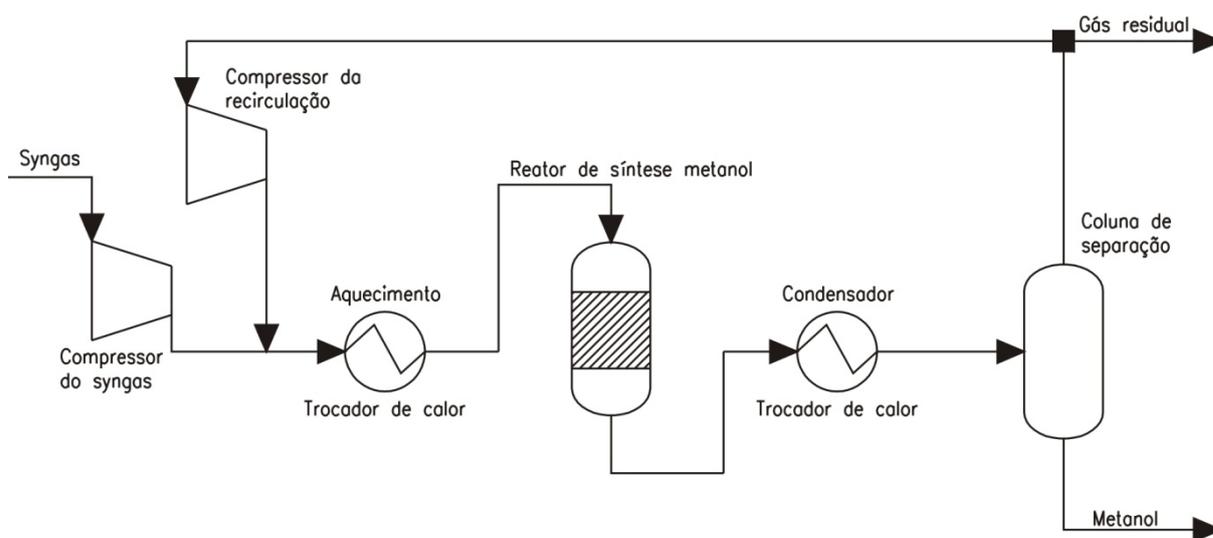


Figura 4.33 – Processo de produção do metanol com recirculação (Clausen, 2011).

Em processos industriais a separação pode ser realizada usando 3 ou 4 colunas de destilação. A primeira coluna é usada para a separação de compostos voláteis (CO, CO₂, CH₄ e DME). Somente H₂O e etanol são deixados para a remoção após a primeira coluna. Geralmente usa-se 2 colunas, uma para extração da H₂O e outra para a separação do etanol. Devido as propriedades similares do metanol e do etanol eles fazem uma mistura azeotrópica que não se separa por diferenças de temperaturas, portanto usa-se substâncias orgânicas para o seqüestro do etanol, restando apenas o metanol (Trop *et al.*, 2014).

Neste trabalho considera-se que o syngas vindo da seção de *shift* entra divisor de fluxos (MESPLT01) que faz a divisão igualitária dos fluxos de syngas. O fluxo de syngas ME01SYNG vai para a seção de cogeração. O fluxo de syngas ME02SYNG segue para a síntese de metanol, entrando primeiramente em um misturador (MESMIX01), que faz a mistura com o fluxo de syngas não reagido no processo de síntese e que é reciclado (ME10SYNG).

O compressor centrífugo (MECOMP01) realiza a compressão do fluxo ME03SYNG até 90 bar (Hamelinck, 2004) no fluxo de saída (ME04SYNG). A eletricidade consumida pelo compressor é representada pelo fluxo ME01ELEC. Em seguida, o syngas entra em um trocador de calor (MEHEAT01) para resfriamento até a temperatura de 250 °C, que é a temperatura do reator de síntese do metanol (Hamelinck, 2004), e o calor dissipado é representado pelo fluxo ME01HEAT. O fluxo de syngas ME05SYNG entra no reator de equilíbrio de Gibbs (MERGIB01) onde ocorre a síntese do metanol, o qual opera a 90 bar e 250 °C. O fluxo ME02HEAT representa a energia térmica liberada no processo de síntese, já que o processo é exotérmico. Na saída do reator o fluxo ME01MEOH contém metanol na fase gasosa e gases não reagidos no processo e vapor. Esse fluxo entra em um trocador de calor MEHEAT02 para resfriamento até 30 °C na saída (ME02MEOH), com liberação de calor (ME03HEAT). O fluxo ME02MEOH entra em um separador *flash*, que opera a 30 °C e 10 bar, para a realização da primeira etapa de separação, cuja função é a extração da fase líquida de metanol e da fase gasosa, que contém gases não reagidos.

A fase gasosa contém gases residuais, tais como, H₂O, H₂, CO, CO₂, além de DME, etanol e metanol na fase de vapor, os quais não são separados no *flash*. O fluxo ME06SYNG passa por uma válvula redutora de pressão (MEVALV01) para redução da pressão até 1,0 bar na saída (ME07SYNG). O fluxo de gases entra em um trocador de calor (MEHEAT03) para aquecimento até 60 °C, com o objetivo de ser introduzido em uma coluna separadora. Esse processo simula a extração do fluxo de metanol vaporizado, água e uma pequena fração de componentes voláteis do syngas em um separador de componentes (MESEPC01). Os componentes mais voláteis (ME10SYNG) são recirculados de volta ao misturador MESMIX01. Considera-se que a taxa de recirculação é igual a 95% do syngas, visando o aumento da taxa de conversão do syngas em metanol (Trop *et al.*, 2014).

O outro fluxo (ME09SYNG) que sai do separador MESEPC01 segue para outro separador (MESEPC02) que faz a junção entre o fluxo de metanol líquido (ME03MEOH) que foi extraído no separador *flash* (MEFLSH01) e os fluxos de metanol separado do fluxo ME09SYNG, dando origem ao fluxo final de metanol ME04MEOH. O fluxo ME11SYNG é combinado com os 50% de syngas separado no início (ME01SYNG) e segue para a cogeração. Considera-se que a energia térmica gasta para a purificação do metanol é igual a 0,51 MJ/kg (Clausen, 2011). A Figura 4.34 mostra o diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a produção de metanol e a Tabela A.13 mostra a descrição dos blocos das unidades de operação unitárias em detalhes.

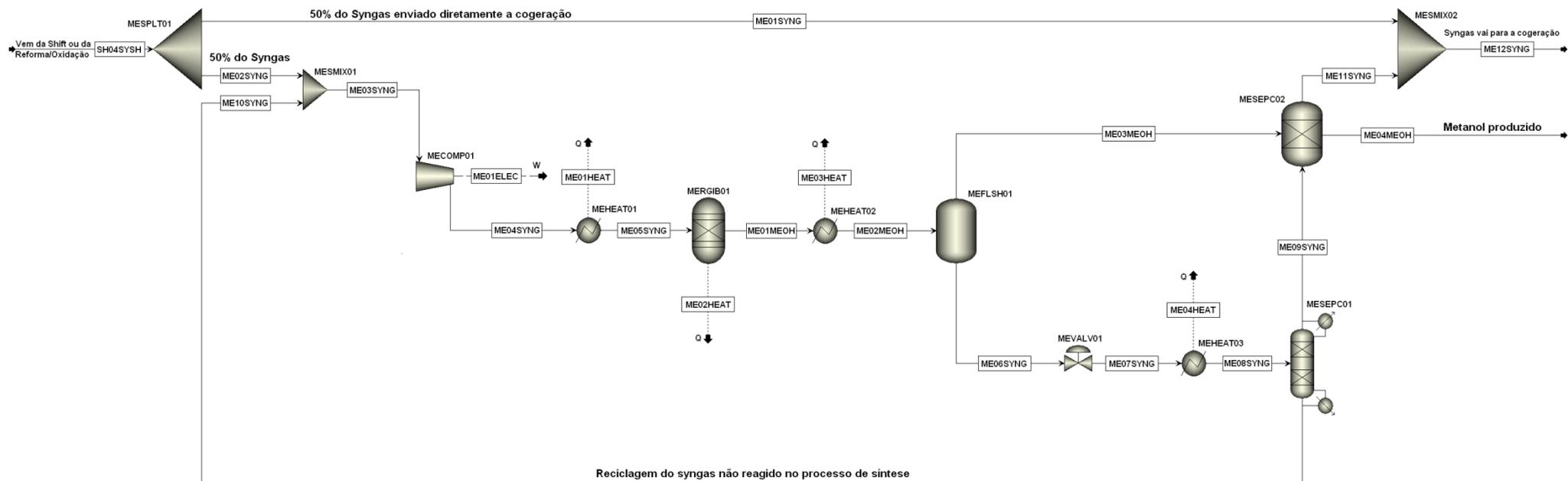


Figura 4.34 – Diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a simulação da síntese de metanol.

4.6.2 Síntese de DME

O DME é produzido por desidratação de CH₃OH ou então diretamente através do syngas (Reação R4.22).



O processo de produção de DME é bastante similar ao do metanol, inclusive durante a produção do metanol, uma pequena quantidade de DME é formada. Entretanto, os catalisadores utilizados e as condições de operação são do processo de síntese do DME são diferentes. Conforme, mostrado anteriormente, a condição ótima de operação para a relação molar de H₂/CO para a síntese de DME é igual a 1,0.

Neste trabalho considera-se que o diagrama de fluxos da produção de DME é similar ao desenvolvido para a síntese de metanol, com algumas pequenas modificações. O syngas vindo da seção de shift é dividido no divisor de fluxos DMSPLT01, sem que 50% vai diretamente para a cogeração (DM01SYNG) e 50% segue para a síntese de DME (DM02SYNG). O compressor comprime o syngas (DM03SYNG) até 60 bar na saída (DM04SYNG), consumindo eletricidade (DM01ELEC). O fluxo de syngas (DM04SYNG) precisa ser resfriado até 260 °C antes de entrar no reator de síntese (DM05SYNG). As reações de produção do DME são realizadas em um reator de equilíbrio de Gibbs (DMRGIB01), de tal forma que, como o processo é exotérmico libera-se calor (DM02HEAT). O fluxo DM01DME possui DME na fase gasosa, juntamente gases não reagidos no processo de síntese, os quais devem ser separados do DME e recirculados. Em seguida, o fluxo DME01DME vai passar sucessivamente por dois trocadores de calor (DMHEAT02 e DMHEAT03). A diferença entre o metanol e o DME é que a separação do DME ocorre a -35 °C (Clausen, 2011).

Em relação à volatilidade, ressalta-se que o metanol possui ponto de ebulição de 64 °C a 1 bar. Quando comparado ao etanol hidratado combustível (ponto de ebulição de 77°C a 1 bar), por exemplo, verifica-se que o metanol é mais volátil. Por sua vez, o ponto de ebulição do DME é de -25 °C, o que faz com que este possa ser liquefeito na temperatura ambiente. O trocador de calor DMHEAT02 resfria os componentes gasosos (DM02DME) até 5 °C, e o segundo trocador de calor DMHEAT03 resfria os componentes gasosos (DM03DME) até -35 °C. Em seguida, o fluxo DM03DME entra em um evaporador flash, que faz a separação da fase líquida (DM04DME) da fase gasosa (DM06SYNG).

O fluxo DM06SYNG entra em uma válvula redutora de pressão (DMVALV01) para redução da pressão até 6 bar na saída (DM07SYNG). Em seguida, esse fluxo é aquecido no

trocador de calor DMHEAT04, através de um fluxo de calor (DM05HEAT). Os componentes mais voláteis (DM09SYNG) são extraídos na coluna de separação DMSEPC01, e uma parcela de gás contendo DME e vapor seguem para outra coluna (DMSEPC02). No separador de componentes DMSEPC02 adiciona-se o fluxo de DME líquido, o qual foi extraído anteriormente no separador flash, resultando no fluxo de DME líquido DM06DME, e no fluxo de syngas DM12SYNG.

O fluxo de syngas DM12SYNG é enviado ao separador simples DMSEPC03 que recicla 95% do syngas, enviando o syngas remanescente para a cogeração (DM13SYNG). O fluxo de syngas não reagido no processo (DM13SYNG) é combinado com o fluxo contendo 50% do syngas separado no início (DM01SYNG) em um misturador de fluxos (DMSMIX03) e enviado à seção de cogeração (DM14SYNG). Os fluxos de syngas não reagidos que são recirculados no processo (DM09SYNG e DM10SYNG) são combinados em um misturador de fluxos (DMSMIX02) e enviados novamente ao misturador de fluxos DMSMIX01. O diagrama de fluxos do processo de produção de DME é mostrado na Figura 4.35. A Tabela A.14 mostra a descrição detalhada dos blocos das unidades de operação unitárias do processo de produção de DME. Considera-se que a energia térmica consumida para a destilação do DME é igual a 1,10 MJ/kg (Clausen, 2011).

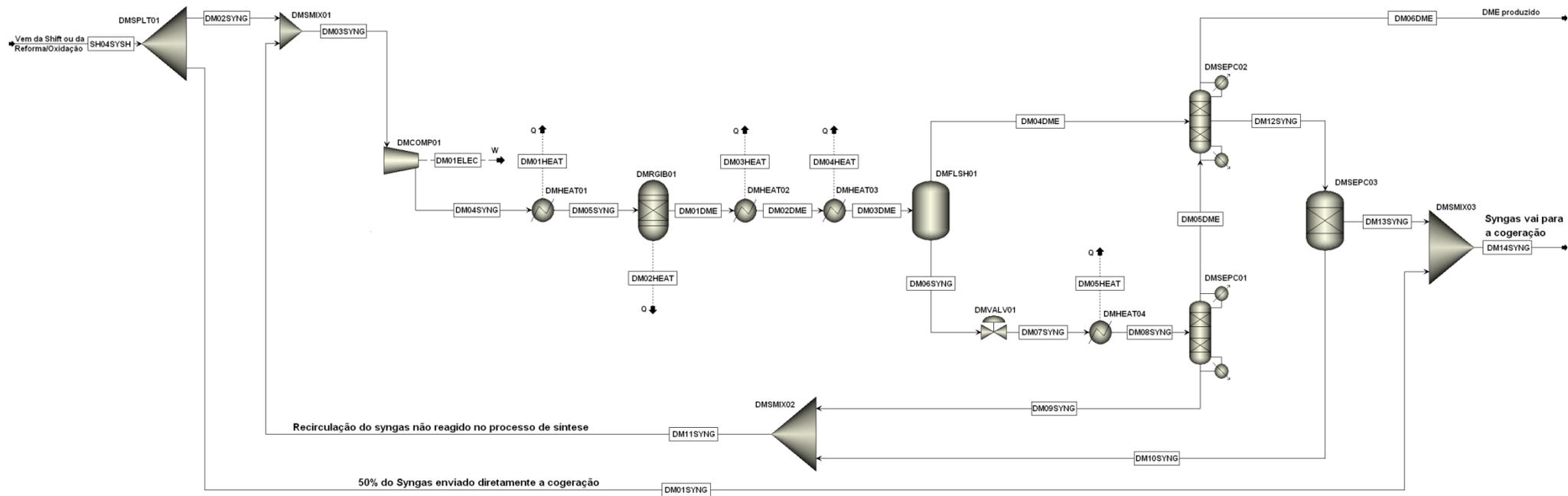
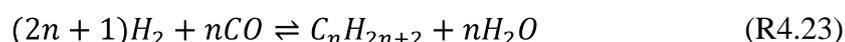


Figura 4.35 – Diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a simulação da síntese de DME.

4.6.3 Líquidos Fischer–Tropsch (FT)

A seção de Líquidos Fischer-Tropsch (LFT) converte o syngas para alcanos lineares e 1-alceno. O processo consiste em um reator de FT, trocadores de calor, separador *flash* e colunas para a purificação do produto produzido. Durante a reação de FT aproximadamente 20% da energia química é convertida em calor, que pode ser recuperado. Este calor pode ser recuperado para a geração de vapor de baixa/média pressão. A principal reação de FT é catalisada por ferro, rutênio ou cobalto (Meerman *et al.*, 2011).

O processo de FT da origem a uma mistura de hidrocarbonetos que vão desde compostos com um átomo de carbono como o CH₄, até grandes cadeias de hidrocarbonetos como gasolina, diesel ou hidrocarbonetos mais pesados. Na verdade não é possível produzir somente um composto, por isso os produtos da síntese FT são geralmente referidos como Líquidos Fischer-Tropsch (LFT), porque na realidade forma-se uma mistura diversa de compostos. O resultado é uma mistura de hidrocarbonetos com uma composição que pode ser descrita pela distribuição estatística de Anderson–Schulz–Flory (Meerman *et al.*, 2011; Ng, 2011; Swanson *et al.*, 2010; Tijmensen *et al.*, 2002). Os produtos produzidos são descritos através da Reação R4.23. A fração molar dos componentes é dada através da Equação 4.23:



$$W_n = \alpha^{n-1}(1 - \alpha)^2n \quad (4.23)$$

O valor de α é incrementado com altas temperaturas, baixas pressões e baixa relação molar H₂/CO, ou então a utilização de catalisadores de rutênio e cobalto ao invés de ferro (Leibbrandt *et al.*, 2013); Kreutz *et al.*, 2008; Boerrigter, 2006). A máxima produção de gasolina é atingida para $\alpha=0,76$; e a máxima produção de diesel é atingida para $\alpha=0,88$, mas para esses valores de α grandes quantidades de alcenos são produzidos. Os valores da fração molar dos componentes produzidos para $\alpha=0,76$ e $\alpha=0,88$ são mostrados na Tabela 4.13.

Considera-se que não haverá reciclo do syngas no sistema, o que se denominada de sistema “*once through*” porque o gás combustível produzido na síntese FT (*off gas*) será enviado para a cogeração. Devido ao elevado custo de catalisadores de cobalto, rutênio e níquel será considerado a utilização de catalisadores de ferro, o que se reflete na escolha das condições de operação e formação dos produtos da síntese FT. Os reatores de FT mais avançados leito fixo ou leito de lama podem ser usados tanto na opção de um passo sem recirculação (*once through*) como na opção com reciclo do syngas.

Tabela 4.13 – Fração molar de hidrocarbonetos produzida na síntese FT para $\alpha=0,76$ (maximização da produção gasolina) e $\alpha=0,88$ (maximização da produção de diesel).

Reação química	$W_n (\alpha=0,76)$	$W_n (\alpha=0,88)$	Produto produzido
$1CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 1H_2O$	0,057600	0,014400	Gás
$2CO + 5H_2 \rightleftharpoons C_2H_6 + 2H_2O$	0,087552	0,025344	Gás
$3CO + 7H_2 \rightleftharpoons C_3H_8 + 3H_2O$	0,099809	0,033454	Gás
$4CO + 9H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10} + 4H_2O$	0,101140	0,039253	Gás
$5CO + 11H_2 \rightleftharpoons C_5H_{12} + 5H_2O$	0,096083	0,043178	Gasolina
$6CO + 13H_2 \rightleftharpoons C_6H_{14} + 6H_2O$	0,087628	0,045596	Gasolina
$7CO + 15H_2 \rightleftharpoons C_7H_{16} + 7H_2O$	0,077697	0,046812	Gasolina
$8CO + 17H_2 \rightleftharpoons C_8H_{18} + 8H_2O$	0,067485	0,047079	Gasolina
$9CO + 19H_2 \rightleftharpoons C_9H_{20} + 9H_2O$	0,057700	0,046609	Gasolina
$10CO + 21H_2 \rightleftharpoons C_{10}H_{22} + 10H_2O$	0,048724	0,045573	Gasolina
$11CO + 23H_2 \rightleftharpoons C_{11}H_{24} + 11H_2O$	0,040733	0,044115	Gasolina
$12CO + 25H_2 \rightleftharpoons C_{12}H_{26} + 12H_2O$	0,033772	0,042350	Diesel
$13CO + 27H_2 \rightleftharpoons C_{13}H_{28} + 13H_2O$	0,027805	0,040374	Diesel
$14CO + 29H_2 \rightleftharpoons C_{14}H_{30} + 14H_2O$	0,022758	0,038262	Diesel
$15CO + 31H_2 \rightleftharpoons C_{15}H_{32} + 15H_2O$	0,018531	0,036075	Diesel
$16CO + 33H_2 \rightleftharpoons C_{16}H_{34} + 16H_2O$	0,015023	0,033863	Diesel
$17CO + 35H_2 \rightleftharpoons C_{17}H_{36} + 17H_2O$	0,012131	0,031662	Diesel
$18CO + 37H_2 \rightleftharpoons C_{18}H_{38} + 18H_2O$	0,009762	0,029501	Diesel
$19CO + 39H_2 \rightleftharpoons C_{19}H_{40} + 19H_2O$	0,007831	0,027403	Diesel
$20CO + 41H_2 \rightleftharpoons C_{20}H_{42} + 20H_2O$	0,006265	0,025384	Diesel
$21CO + 43H_2 \rightleftharpoons C_{21}H_{44} + 21H_2O$	0,004999	0,023455	Ceras leves
$22CO + 45H_2 \rightleftharpoons C_{22}H_{46} + 22H_2O$	0,003980	0,021623	Ceras leves
$23CO + 47H_2 \rightleftharpoons C_{23}H_{48} + 23H_2O$	0,003163	0,019893	Ceras leves
$24CO + 49H_2 \rightleftharpoons C_{24}H_{50} + 24H_2O$	0,002508	0,018267	Ceras leves
$25CO + 51H_2 \rightleftharpoons C_{25}H_{52} + 25H_2O$	0,001986	0,016745	Ceras leves
$26CO + 53H_2 \rightleftharpoons C_{26}H_{54} + 26H_2O$	0,001569	0,015325	Ceras leves
$27CO + 55H_2 \rightleftharpoons C_{27}H_{56} + 27H_2O$	0,001239	0,014005	Ceras leves
$28CO + 57H_2 \rightleftharpoons C_{28}H_{58} + 28H_2O$	0,000976	0,012781	Ceras leves
$29CO + 59H_2 \rightleftharpoons C_{29}H_{60} + 29H_2O$	0,000768	0,011649	Ceras leves
$30CO + 61H_2 \rightleftharpoons C_{30}H_{62} + 30H_2O$	0,000604	0,010604	Ceras leves

Os processos de produção de gasolina e diesel são análogos, portanto o diagrama de fluxos de ambos os processos é o mesmo, a única alteração é em relação aos valores de probabilidade de crescimento da cadeia de hidrocarbonetos (α), que depende da razão de propagação e da razão de terminação. Os valores de α para a produção de frações de gasolina e diesel são mostrados na Tabela 4.13. Considera-se que 50% do syngas (FT01SYNG) vindo da seção de *shift* é enviado a seção de cogeração e 50% (FT02SYNG) segue para a síntese FT. O syngas (FT02SYNG) deve ser comprimido até 25 bar pelo compressor FTCOMP01, que consome energia elétrica (FT01ELEC). Em seguida, o syngas (FT03SYNG) é resfriado até 220 °C (FT04SYNG) pelo trocador de calor FTHEAT01, com liberação de energia térmica (FT01HEAT). O syngas entra no reator estequiométrico FTRSTC01 onde ocorrem as reações de síntese de hidrocarbonetos mostradas na Tabela 4.13. O processo é exotérmico liberando em média 165 MJ/kmol de produto FT produzido (FT02HEAT). O fluxo FT01FTL na saída do reator FTRSTC01 é composto por uma mistura de hidrocarbonetos que estão na fase gasosa e syngas não reagido, portanto é preciso reduzir a temperatura do fluxo para que ocorra a separação da fração dos componentes na purificação. O fluxo FT01FTL entra em um trocador de calor para resfriamento até 20 °C, logo o fluxo FT02FTL passa por uma válvula redutora de pressão (FTVALV01) para redução da pressão até a pressão atmosférica.

O fluxo FT03FTL entra em um separador *flash* para separação das frações líquidas e gasosas. O fluxo FT04FTL contém syngas não reagido, a fração gasosa produzida na síntese FT que é volátil e foi separada no separador *flash* e vapor. O vapor é condensado na coluna FTSEPC01, e os gases volatilizados (FT02OFGS) na coluna são combinados no misturador de fluxos FTSMIX01 para formar o fluxo FT05SYNG, que segue para a cogeração. A fração líquida resultante (FT05FTL) é separada em uma série de colunas separadoras FTSEPC02, FTSEPC03 e FTSEPC04 que simulam o fracionamento dos hidrocarbonetos.

O separador de componentes FTSEPC02 separa a última fração de gases combustíveis (FT01OFGS) que foram extraídos juntamente com os hidrocarbonetos líquidos (FT05FTL), restando apenas líquidos (FT06FTL). A fração correspondente à gasolina/querosene (C₅–C₁₁), representada pelo fluxo FT01GASL é extraída no separador de componentes FTSEPC03. A fração correspondente ao diesel (C₁₂–C₂₀), representado pelo fluxo FT01DIES é extraída no separador de componentes FTSEPC04. O último fluxo extraído corresponde aos hidrocarbonetos de cadeia longa (C₂₁–C₃₀), representado pelo fluxo FT01WAXE, que também é extraído no separador de componentes FTSEPC04. Considera-se que a energia térmica consumida para a destilação das frações de hidrocarbonetos é igual a 1,95 MJ/kg (Horiuchi *et al.*, 2006).

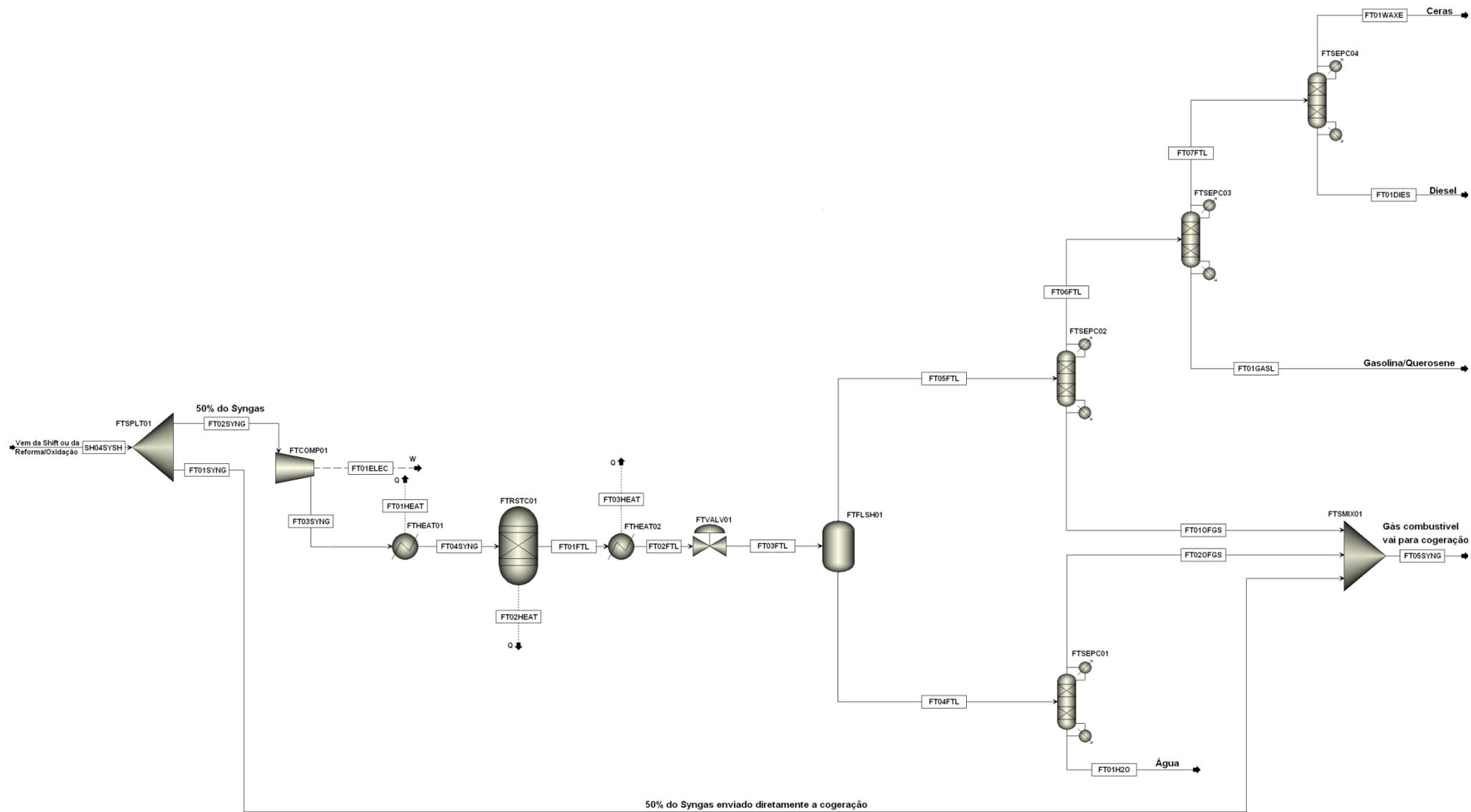


Figura 4.36 – Diagrama de fluxos desenvolvido no Aspen Plus™ para a simulação da síntese FT.

4.7 ÁREA 700: GERAÇÃO DE ENERGIA

Considera-se que os cálculos referentes a geração de eletricidade através do ciclo combinado serão executados no software GateCycle, que foi desenvolvido pela empresa *General Electric* (GE). Este software determina o desempenho tanto de plantas de ciclo combinado, plantas com caldeira que usam combustível fóssil, centrais nucleares, sistemas de cogeração, centrais combinadas de calor e eletricidade, ciclos avançados de turbina a gás, etc., tanto no ponto de projeto como fora do ponto de projeto (*off-design*). O software possui bibliotecas de turbinas a gás, turbinas a vapor, trocadores de calor, caldeiras, economizadores, superaquecedores, economizadores, condensadores, bombas, válvulas, ejetores, etc.

Segundo Correa Neto (2001) o syngas proveniente da gaseificação de biomassa possui um PCI que varia entre 5–9 MJ/Nm³, e em geral as turbinas a gás são projetadas para operar com gás natural que possui um PCI que varia entre 35–40 MJ/Nm³, portanto algumas adaptações devem ser realizadas para que a turbina possa operar com esses gases. Por isso, operando com um gás de baixo valor de PCI a turbina possui uma potência em torno de 20–25% da potência nominal, em função das adaptações realizadas, sendo que uma das principais alterações é o aumento da câmara de combustão para acomodar um maior volume de combustível e ar. O maior fluxo de gases compensa o baixo valor do PCI dos gases, portanto se usa um volume de ar de 6 a 8 vezes maior do que o necessário para a combustão. Entretanto, esse procedimento causa um efeito prejudicial que é a diminuição da eficiência do ciclo.

Portanto, selecionou-se no banco de dados do GateCycle turbinas a gás adaptadas para operar com um gás de baixo PCI, de tal forma que as turbinas a gás mais indicadas são as da Siemens da linha SGT (SGT-600, SGT-700 e SGT-800) que possuem uma eficiência nominal de 30,5 a 37,5% e (Siemens, 2009).

Portanto, para cada caso o modelo da turbina a gás foi selecionado em função da potência térmica de entrada do syngas. Todos os parâmetros referentes ao compressor, a câmara de combustão e a turbina são determinados através do modelo de turbina selecionado no banco de dados do GateCycle.

Considera-se que a temperatura de descarga da turbina será igual a 540 °C, que corresponde a temperatura de entrada dos gases na caldeira de recuperação, e a temperatura de saída dos gases da caldeira foi fixada em 160 °C. A eficiência da caldeira está diretamente relacionada com a temperatura de saída dos gases de escape. Quanto menor a temperatura, maior a eficiência, porém, existe uma relação de custo-benefício entre o custo das superfícies

de troca de calor da caldeira de recuperação com a temperatura de exaustão, quanto menor a temperatura de escape maior será o custo com o material para a realização das trocas térmicas, por isso escolheu-se esse valor de 160 °C. O sistema simulado é mostrado na Figura 4.37.

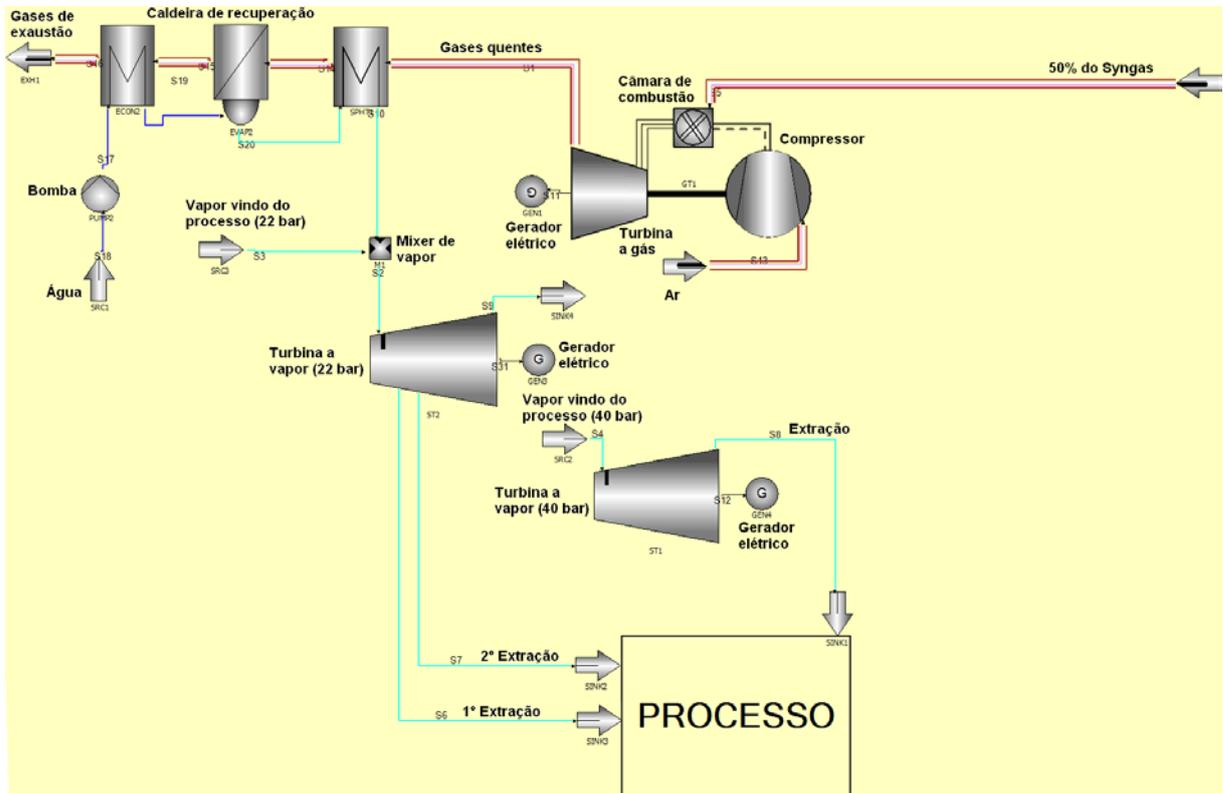


Figura 4.37 – Esquema simplificado de simulação do ciclo combinado no software GateCycle.

No caso mais geral analisado (gaseificação em leito arrastado com remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol), em que ocorre a geração de dois níveis de vapor (40 bar e 22 bar) considera-se que o vapor de 40 bar é introduzido diretamente na seção da turbina a vapor de média pressão, já o vapor de 22 bar que também é gerado na limpeza é introduzido em um misturador de fluxos para ser combinado com o vapor de 22 bar que é produzido na caldeira de recuperação. Em todos os outros casos analisados gera-se apenas vapor de 22 bar, portanto nesses casos, o fluxo de vapor de 40 bar e a seção da turbina a vapor de 40 bar foram excluídos do diagrama, restando apenas a seção de 22 bar.

As extrações também são configuradas de acordo com a demanda dos processos relatados anteriormente. O vapor de baixa ou de média pressão rejeitado pelas turbinas pode ser aproveitado em um processo industrial quando o mesmo necessitar de vapor a um nível relativamente baixo de temperatura, geralmente inferior a 200°C. Entretanto, quando se necessita de uma temperatura maior, como é em alguns casos analisados neste trabalho, deve-

se utilizar um reaquecedor. Portanto, na turbina foram incluídas as extrações de vapor que são utilizadas nos processos de gaseificação (quando a gaseificação utiliza vapor), limpeza e condicionamento (reforma a vapor, oxidação parcial e *shift*). Como as necessidades das extrações para o atendimento do processo industrial é que determinam as vazões de saída de vapor, no caso da geração ser maior que o consumo, o controle da pressão foi feito pela inclusão de um fluxo de vapor de 1,5 bar, que pode ser usado em outro processo industrial (integração de processos).

Capítulo 5

RESULTADOS

Neste capítulo serão mostrados os resultados da simulação realizada para cada uma das etapas do processamento e para cada combustível. Deve-se observar a notação utilizada neste trabalho, os fluxos de energia térmica (MW_{th}) são positivos quando são consumidos por um equipamento (trocadores de calor, reatores, etc.) e negativos quando são gerados por esses equipamentos. Os fluxos de eletricidade (MW_{el}) são positivos quando são consumidos e gerados por um determinado equipamento (compressores, bombas, etc.), porém nesse caso haverá a indicação se ele está sendo consumido ou produzido.

5.1 ÁREA 100: PRÉ-TRATAMENTO

5.1.1 Secagem

A Tabela 5.1 mostra as vazões mássicas iniciais de bagaço e palha, bem como a vazão mássica de gases quentes usados para a secagem, a vazão de biomassa seca, a vazão de água

evaporada e a vazão de gases de exaustão. A Tabela 5.2 mostra os parâmetros calculados para os cenários avaliados.

Tabela 5.1 – Balanço de massa para a secagem do bagaço e da palha.

Alternativa	Vazão mássica de entrada (kg/s)		Vazão mássica de gases quentes (kg/s)	Vazão mássica biomassa seca (kg/s)		H ₂ O evaporada (kg/s)	Vazão de gases quentes saída (kg/s)
	Bagaço	Palha		Bagaço	Palha		
C1	3,333	9,722	167,111	1,844	9,182	2,029	169,142
C2	11,000	9,722	265,244	6,087	9,182	5,453	270,702
C3	18,000	9,722	354,844	9,960	9,182	8,580	363,431

Tabela 5.2 – Parâmetros calculados para os cenários avaliados.

Parâmetros	Símbolo	Unidade	C1	C2	C3
Temperatura de saída dos gases	T^{sai}	°C	213,56	199,21	193,29
Vazão de biomassa úmida na entrada	\dot{m}_{bio}	kg/s	13,056	20,722	27,722
Vazão de biomassa seca	$\dot{m}_{bioseca}$	kg/s	11,026	15,269	19,142
Vazão mássica de H ₂ O evaporada	\dot{m}_{H_2O}	kg/s	2,030	5,453	8,580
Energia utilizada para vaporização da H ₂ O	\dot{Q}_{H_2O}	MW _{th}	5,686	15,283	24,045
Calor sensível da biomassa seca	$\dot{Q}_{bioseca}$	MW _{th}	2,871	3,674	4,449
Consumo total de energia térmica para secagem	\dot{Q}_{th}	MW _{th}	9,648	20,048	29,432
Consumo de energia elétrica (sopradores)	\dot{E}_{el}	MW _{el}	1,222	1,940	2,595
Energia total consumida na secagem	\dot{E}_{tot}	MW	10,870	21,988	32,027
Consumo específico de energia térmica	ε_{SCTE}	MJ/kg _{H₂O}	4,753	3,677	3,430
Consumo específico de energia total	ε_{SEU}	MJ/kg _{bioseca}	0,986	1,440	1,673
Eficiência de secagem	η_{sec}	%	78,7	86,2	89,0
Perdas de calor na secagem	\dot{E}_{per}	MW	2,31	3,03	3,53

Os resultados calculados para o PCI da biomassa seca a 10% (15,35 MJ/kg) apresentam similaridade com os resultados encontrados na literatura (Gebreegziabher *et al.*, 2013; Svoboda *et al.*, 2009a; Meirelles, 1984). Uma alternativa para a otimização do processo de secagem seria a integração entre a secagem e a torrefação, conforme proposto por Joshi *et al.* (2015), Batidzirai *et al.* (2013), Uslu *et al.* (2008), Bergman *et al.* (2005a). Considerou-se que o calor latente de evaporação da H₂O é igual a 2,80 MJ/kg H₂O (Gebreegziabher *et al.*, 2013) e o consumo de energia elétrica para a secagem 0,026 kWh/kg biomassa (Smeets *et al.*, 2009).

Nesse caso, o gás proveniente da torrefação da biomassa é queimado em conjunto com uma parte da biomassa para gerar o calor necessário para os processos de secagem e torrefação. Contudo, esse gás é extremamente difícil de se manusear, uma vez que ele contém

uma grande quantidade de H₂O, líquidos condensáveis de baixo peso molecular, aldeídos, cetonas, partículas e, por consequência, possui um baixo poder calorífico. Além disso, existe uma significativa falta de informações confiáveis, devido a sigilo industrial sobre a composição dos gases da torrefação, por isso nesse trabalho esse tipo de configuração não foi simulada.

A Figura 5.1 mostra a variação da eficiência de secagem (η_{sec}) e da temperatura de saída dos gases (T^{sai}) em função da vazão de biomassa úmida na entrada. A Figura 5.2 mostra a variação do consumo específico de energia total (ϵ_{SEU}) e do consumo específico de energia térmica (ϵ_{SCTE}) em função da temperatura de saída (T^{sai}). A Figura 5.3 mostra a variação das perdas de calor na secagem (\dot{E}_{per}) e da energia total requerida para a secagem em função da vazão de biomassa seca na saída ($\dot{m}_{bioseca}$) e a Figura 5.4 mostra o incremento do PCI do bagaço e da palha em função da redução da umidade.

Os cálculos realizados mostram que o PCI do bagaço é incrementado em 51%, quando a umidade passa de 50% para 10%, e o PCI da palha é incrementado em 13% quando a umidade passa de 15% para 10%, conforme mostrado na Figura 5.4. Os resultados mostrados apresentam similaridade com os resultados encontrados na literatura (Meirelles, 1984).

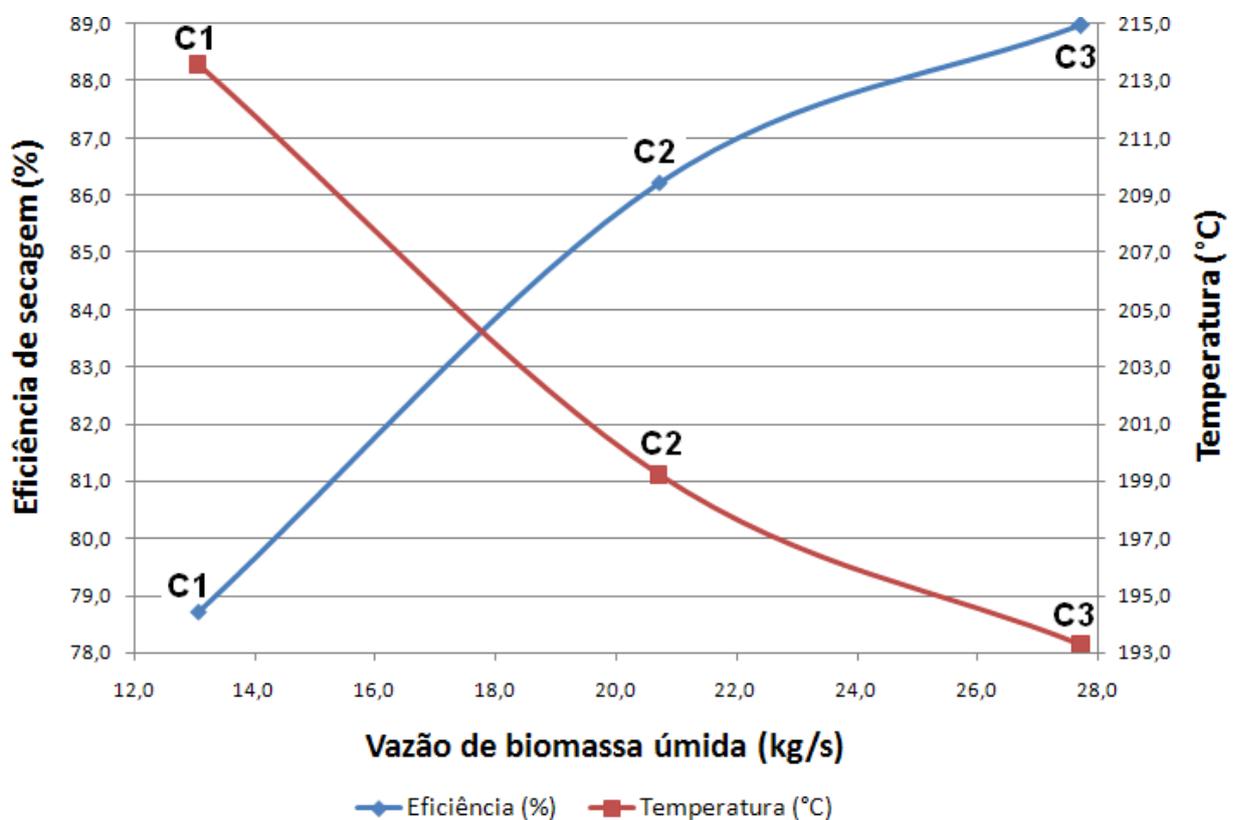


Figura 5.1 – Temperatura e eficiência de secagem em função da vazão de biomassa úmida dos cenários analisados.

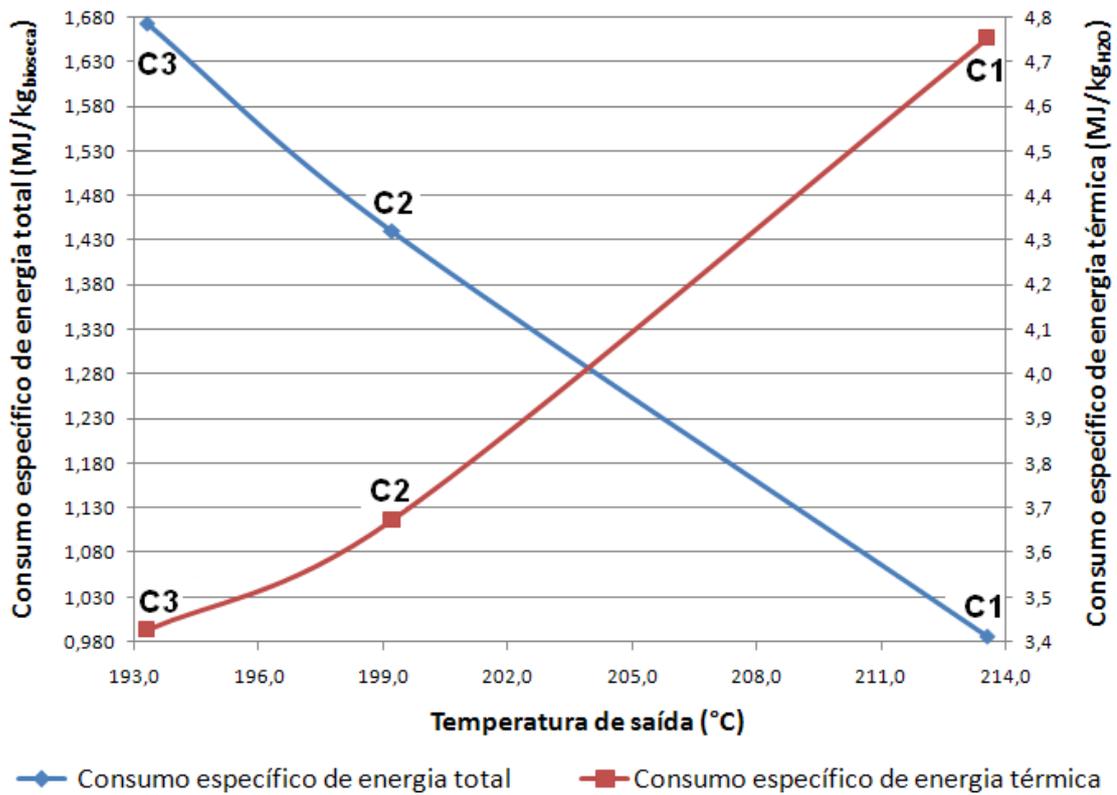


Figura 5.2 – Consumo específico de energia total e consumo específico de energia térmica em função da temperatura de secagem para os cenários analisados.

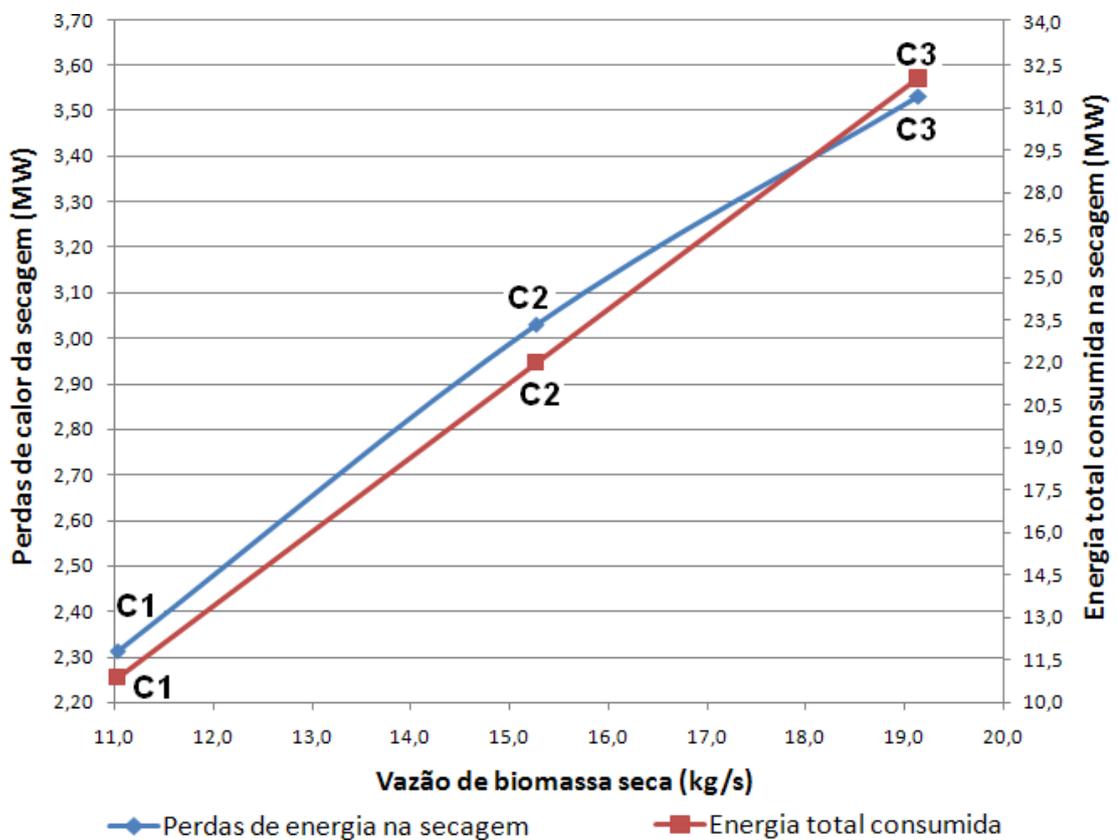


Figura 5.3 – Perdas de calor da secagem e energia total consumida em função da vazão de biomassa seca.

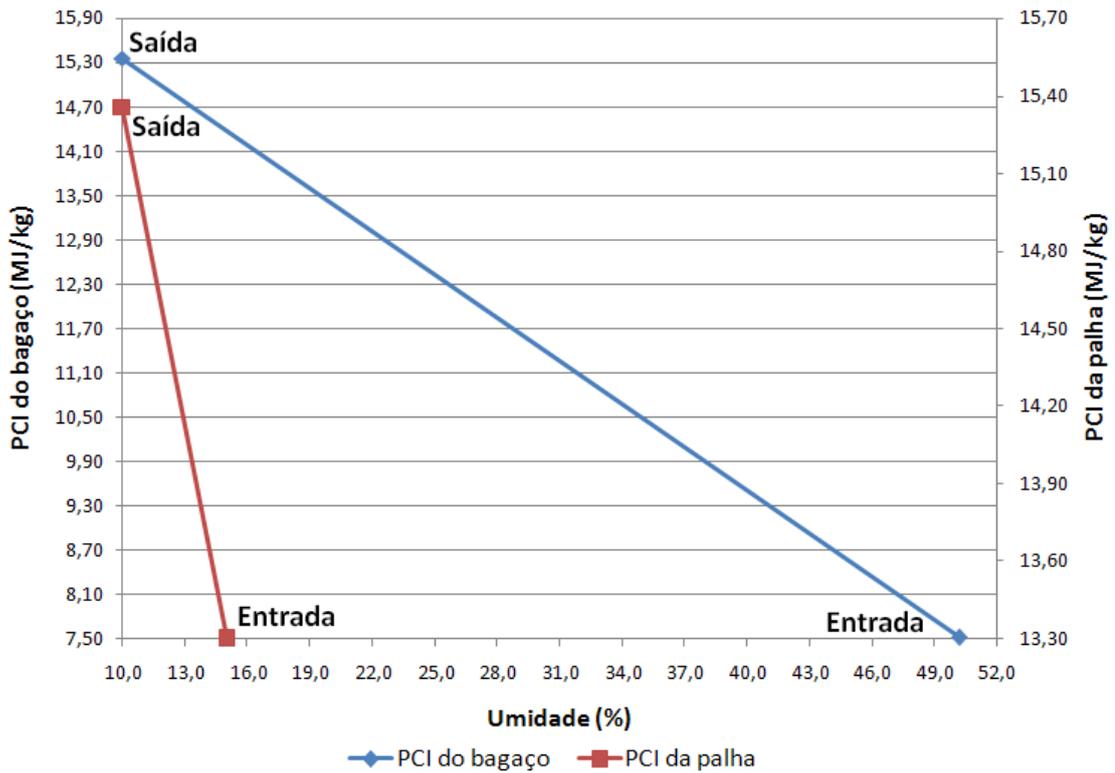


Figura 5.4 – PCI do bagaço e da palha em função da umidade de entrada e de saída.

Os resumos dos resultados obtidos para os balanços de massa e energia do processo de secagem são mostrados nas Figuras 5.5, Figura 5.6 e Figura 5.7.

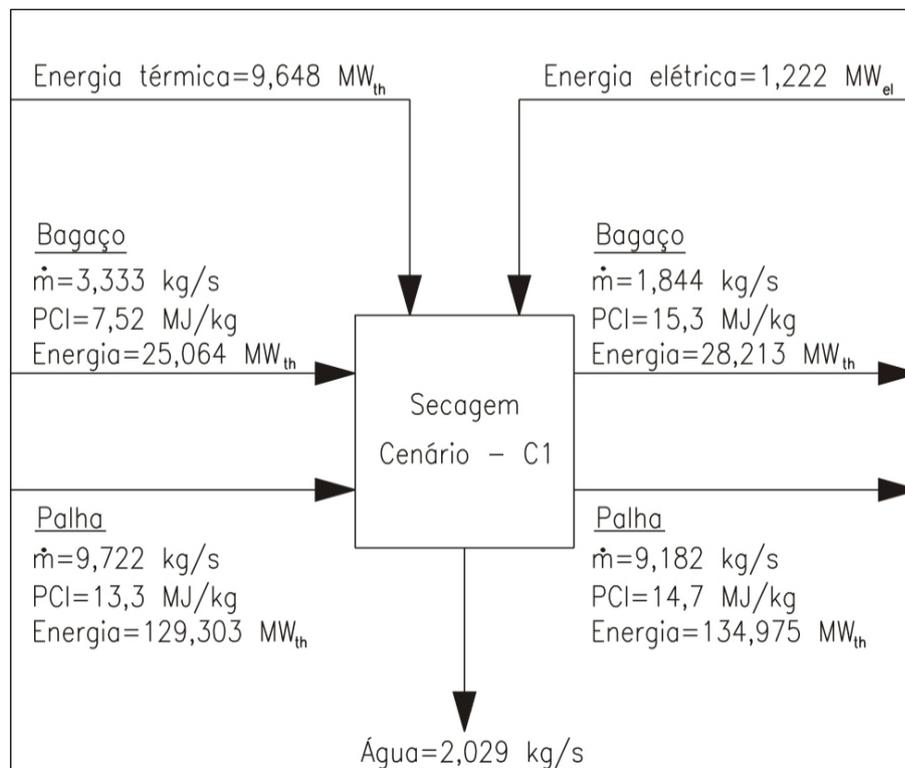


Figura 5.5 – Balanço de massa e energia para o processo de secagem do cenário C1.

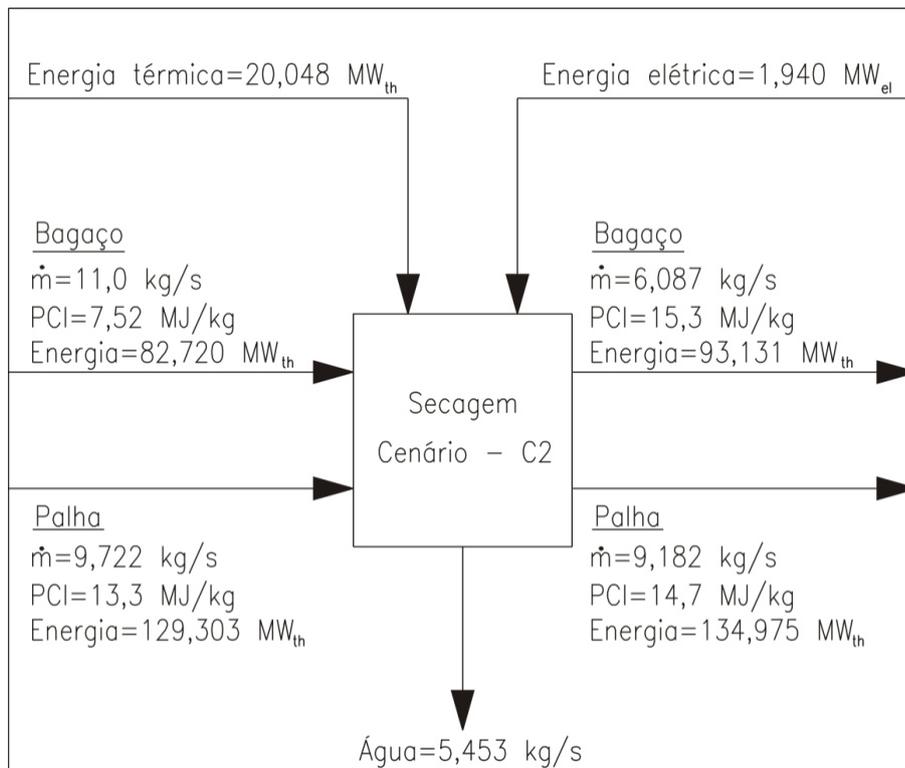


Figura 5.6 – Balanço de massa e energia para o processo de secagem do cenário C2.

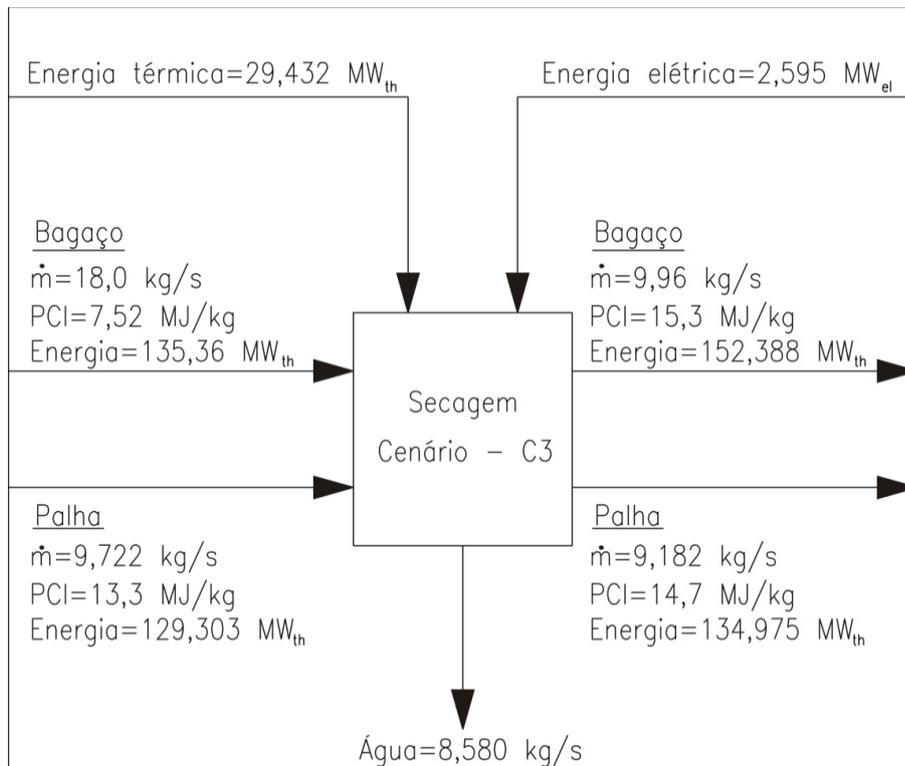


Figura 5.7 – Balanço de massa e energia para o processo de secagem do cenário C3.

As figuras mostram os resultados das vazões mássicas de palha e bagaço secas no fluxo de saída DR02BDRY. A H₂O evaporada sai juntamente com os gases de exaustão no fluxo

DR01FLGS. Conforme mostrado na Tabela 5.1, a vazão de gases quentes no fluxo DR01FLGS é igual a 169,14 kg/s para o cenário C1, 270,70 kg/s para o cenário C2 e 363,43 para o cenário C3.

5.1.2 Torrefação

Durante a torrefação diferentes produtos são formados dependendo das condições da torrefação, todavia do ponto de vista químico, o principal objetivo é remover parte do O_2 da biomassa usada como matéria-prima, produzindo um produto torrefeito com menor relação atômica O/C do que a biomassa original. A Figura 5.8 mostra o gráfico das relações atômicas H/C e O/C da biomassa torrefeita em relação ao bagaço e palha usados como matéria-prima, e comparados com outros combustíveis.

A Figura 5.8 apresenta um valor médio das vazões de consideradas em todos os cenários avaliados. A relação O/C média da biomassa torrefeita é de 0,36; e a relação média de H/C é igual a 1,01. Os dados obtidos neste trabalho para a torrefação possuem boas correlações com os valores reportados na literatura para a torrefação de biomassa (Chen *et al.*, 2012). Considera-se que a temperatura de torrefação é igual a 250 °C durante 1 hora e o consumo de energia é de 1,35 MJ/kg de biomassa (Adams *et al.*, 2015).

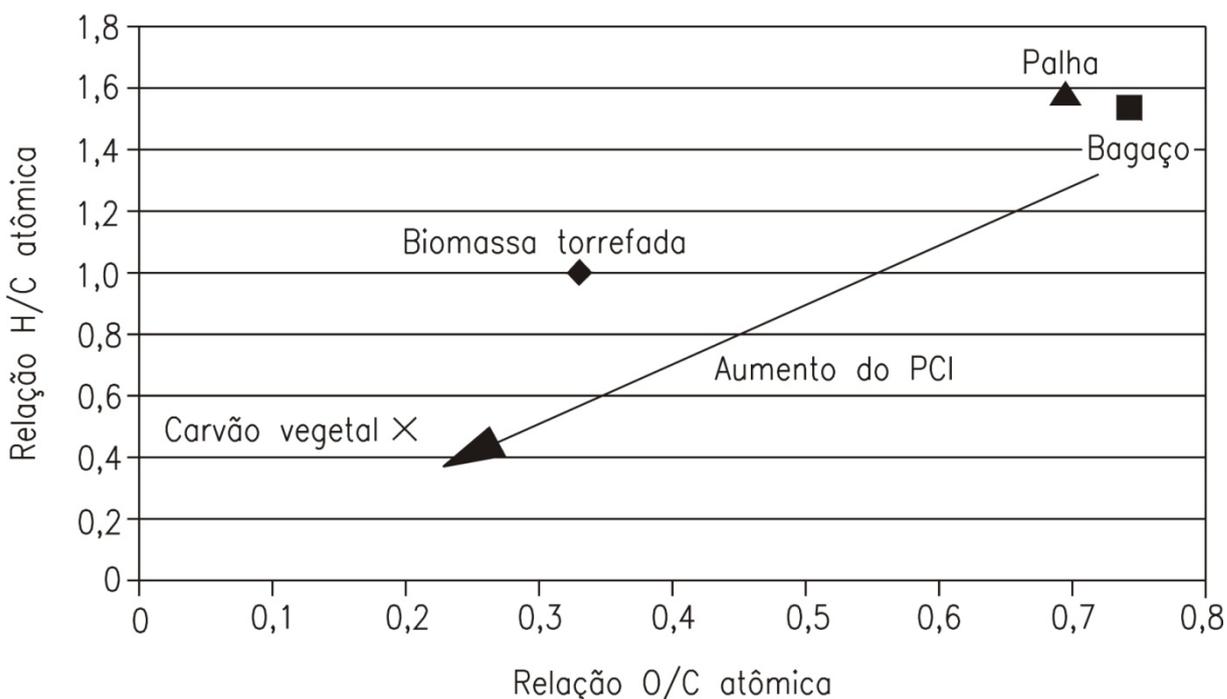


Figura 5.8 – Diferenças na composição entre o bagaço de cana (50% de umidade), palha de cana (10% de umidade) e biomassa torrefada (2,0% umidade).

Portanto, o consumo de energia térmica para o cenário C1 é igual a 14,885 MW_{th}, para o cenário C2 é de 20,613 MW_{th} e o para o cenário C3 é de 25,842 MW_{th}. Considerando que para a torrefação do bagaço para 1 hora e 250 °C são formados 78,9% de sólidos, 10,7% de líquidos, 10,4 % de gases a formação dos produtos formados na torrefação é mostrada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 – Formação de produtos da torrefação para os cenários analisados.

Cenários avaliados	Cenário C1 (kg/s)	Cenário C2 (kg/s)	Cenários C3 (kg/s)
Sólidos	8,700	12,047	15,103
Líquidos	1,180	1,634	2,048
Gases	1,146	1,588	1,991
Somatório	11,026	15,269	19,142

A Tabela 5.4 mostra os resultados obtidos nas simulações realizadas no Aspen Plus™ para o balanço de massa da torrefação após o reator estequiométrico TRRSTC01 no fluxo TR02BTOR na saída desse reator.

Tabela 5.4 – Resultados obtidos para a composição química de todos os produtos obtidos na torrefação (TR02BTOR) para os cenários analisados.

Componente	Fórmula química	Cenário – C1 (kg/s)	Cenário – C2 (kg/s)	Cenário – C3 (kg/s)
Carbono	C	3,908	5,447	6,784
Hidrogênio	H ₂	0,491	0,684	0,852
Oxigênio	O ₂	2,740	3,820	4,757
Nitrogênio	N ₂	0,060	0,082	0,103
Enxofre	S	0,010	0,014	0,017
Cloro	Cl ₂	0,002	0,003	0,003
Água	H ₂ O	1,617	2,239	2,807
Dióxido de carbono	CO ₂	0,765	1,059	1,328
Monóxido de carbono	CO	0,318	0,440	0,551
Metano	CH ₄	0,036	0,049	0,062
Etano	C ₂ H ₆	0,029	0,040	0,050
Ácido acético	C ₂ H ₄ O ₂	0,251	0,348	0,436
Metanol	CH ₄ O	0,149	0,206	0,258
Ácido fórmico	CH ₂ O ₂	0,093	0,129	0,162
Ácido lático	C ₃ H ₆ O ₃	0,078	0,079	0,137
Acetona	C ₃ H ₆ O	0,035	0,036	0,061

Tabela 5.4 – Resultados obtidos para a composição química de todos os produtos obtidos na torrefação (TR02BTOR) para os cenários analisados (*continuação*).

Componente	Fórmula química	Cenário – C1 (kg/s)	Cenário – C2 (kg/s)	Cenário – C3 (kg/s)
Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	0,020	0,020	0,035
Fenol	C ₆ H ₆ O	0,017	0,018	0,031
Metil acetato	C ₃ H ₆ O ₂	0,014	0,014	0,025
Benzeno	C ₆ H ₆	0,006	0,006	0,011
Cinzas	-	0,387	0,536	0,672
Somatório	-	11,026	15,269	19,142

Conforme evidenciado anteriormente, para o cálculo dessas composições foram usados dados da distribuição percentual dos gases condensáveis e gases não condensáveis extraídos de: Koppejan *et al.*, 2012; Malhotra, 2011; Tumuluru *et al.*, 2011; Prins *et al.*, 2006. O fluxo de biomassa torrefeita representado pelo fluxo TR02BTOR é enviado a um separador de componentes (TRSEPC01) para a separação da biomassa torrefeita (TR03BTOR) e dos gases condensáveis e não condensáveis (TR01GTOR). O processo de separação foi feito de acordo com dados experimentais de torrefação baseados em Chen *et al.*, 2012 e Pimchuai *et al.*, 2010. Portanto, a Tabela 5.5 apresenta a composição da biomassa torrefeita do fluxo TR03BTOR, na saída do separador de fluxos TRSEPC01.

Tabela 5.5 – Composição da biomassa torrefeita (TR03BTOR) para os cenários analisados.

componentes	Fórmula	Cenário – C1		Cenário – C2		Cenário – C3	
		Vazão mássica (kg)	Percentual (%)	Vazão mássica (kg)	Percentual (%)	Vazão mássica (kg)	Percentual (%)
Carbono	C	3,908	53,44	5,447	54,02	6,784	55,60
Hidrogênio	H ₂	0,491	6,71	0,684	6,79	0,852	6,98
Oxigênio	O ₂	2,300	31,45	3,100	30,75	3,500	28,69
Nitrogênio	N ₂	0,060	0,81	0,082	0,82	0,103	0,85
Enxofre	S	0,010	0,14	0,014	0,14	0,017	0,14
Cloro	Cl ₂	0,002	0,03	0,003	0,03	0,003	0,03
Água	H ₂ O	0,155	2,12	0,216	2,14	0,269	2,21
Cinzas	-	0,387	5,29	0,536	5,32	0,672	5,51
Somatório	-	7,312	100,00	10,082	100,00	12,201	100,00
Poder calorífico (PCI)	MJ/kg	21,574		21,927		22,886	

Portanto, através dos cálculos efetuados é possível observar que houve um incremento do PCI da biomassa torrefeita que possui em torno de 2% de umidade final (PCI varia em

torno de 21,0 a 22,0 MJ/kg), em relação a ao PCI da biomassa seca que possuía 10% de umidade final (PCI varia em torno de 14,0 a 15,0 MJ/kg). Isso se deve ao aumento percentual dos teores de carbono da biomassa torrefeita, que variam entre 53,0 e 55,0%, enquanto na biomassa seca variam entre 45,0 e 47,0%. Da mesma forma, verifica-se uma diminuição dos teores percentuais de oxigênio da biomassa seca (43,0 a 45,0% de oxigênio) para a biomassa torrefeita (28,0 a 31,0%). Além disso, a extração da H₂O aderida (adsorvida) à parede celular da biomassa melhora as características combustíveis da biomassa torrefeita, transformando-a em um produto com características parecidas ao carvão vegetal (ver Figura 5.8). A Tabela 5.6 apresenta os parâmetros energéticos do processo de torrefação.

Tabela 5.6 – Balanço de energia térmica do processo de torrefação.

Parâmetros calculados	Unidade	Cenário – C1	Cenário – C2	Cenário – C3
<i>Energias consideradas na entrada do processo de torrefação</i>				
Energia térmica usada no processo de torrefação	MW _{th}	14,885	20,613	25,842
Energia elétrica usada para a torrefação	MW _{el}	0,219	0,302	0,366
Energia térmica da biomassa seca no processo de torrefação ($\dot{m}_{bioseca} * PCI_{bioseca}$)	MW _{th}	169,316	234,471	293,945
Energia sensível da biomassa seca no processo de torrefação ($\dot{m}_{bioseca} * c_{P_{bioseca}} * \Delta T$)	MW _{th}	4,374	6,057	7,593
Energia térmica total da biomassa seca no processo de torrefação	MW _{th}	188,575	261,141	327,380
<i>Energias consideradas na saída do processo de torrefação</i>				
Energia térmica da biomassa torrefeita ($\dot{m}_{biot} * PCI_{biot}$)	MW _{th}	157,749	221,068	279,232
Energia sensível da biomassa torrefeita ($\dot{m}_{biot} * c_{P_{biot}} * \Delta T$)	MW _{th}	2,061	2,841	3,439
Energia térmica dos gases da torrefação ($\dot{m}_{gastor} * PCI_{gastor}$)	MW _{th}	16,371	21,464	28,423
Energia sensível dos gases da torrefação ($\dot{m}_{gastor} * c_{gastor} * \Delta T$)	MW _{th}	2,218	3,060	3,971
Energia total na saída da torrefação	MW _{th}	178,399	248,433	315,065
Perdas de calor da torrefação	MW _{th}	10,176	12,708	12,315
Eficiência térmica do processo (η_{tor})	%	94,6	95,1	96,2
Rendimento mássico Y_{mas}	–	66,3	66,0	63,7
Rendimento energético (Y_{energ})	–	93,2	94,3	95,0

Para os cálculos da Tabela 5.6 foi considerado que o c_p da biomassa seca é igual a 1,7630 kJ/kg.K e o c_p da biomassa torrefeita é igual a 1,2526 kJ/kg.K (Guo *et al.*, 2013). O

PCI e o calor específico dos gases condensáveis e não condensáveis é apresentado no Capítulo 4. A vazão total de gases condensáveis e não condensáveis da torrefação para o cenário C1 é igual a 3,714 kg/s, e o seu PCI médio calculado foi igual a 4,408 MJ/kg; para o cenário C2 a vazão mássica de gases é de 5,187 kg/s e o PCI médio de 4,138 MJ/kg e para o cenário a vazão de gases é de 6,941 kg/s e o PCI médio de 4,095 MJ/kg. A energia elétrica necessária para atender o cenário C1 é igual a 0,219 MW_{el}, para o cenário C2 igual a 0,302 MW_{el} e para o cenário C3 de 0,366 MW_{el}. As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 mostram um resumo dos balanços de massa e energia do processo de torrefação para os cenários analisados.

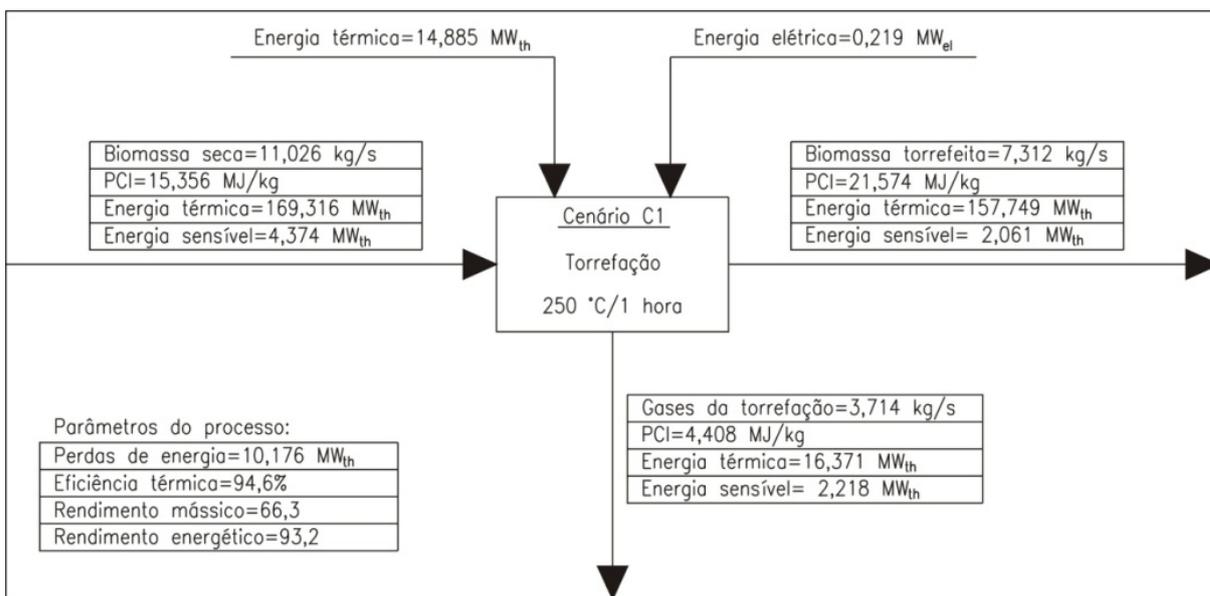


Figura 5.9 – Balanço de massa e energia para o processo de torrefação do cenário C1.

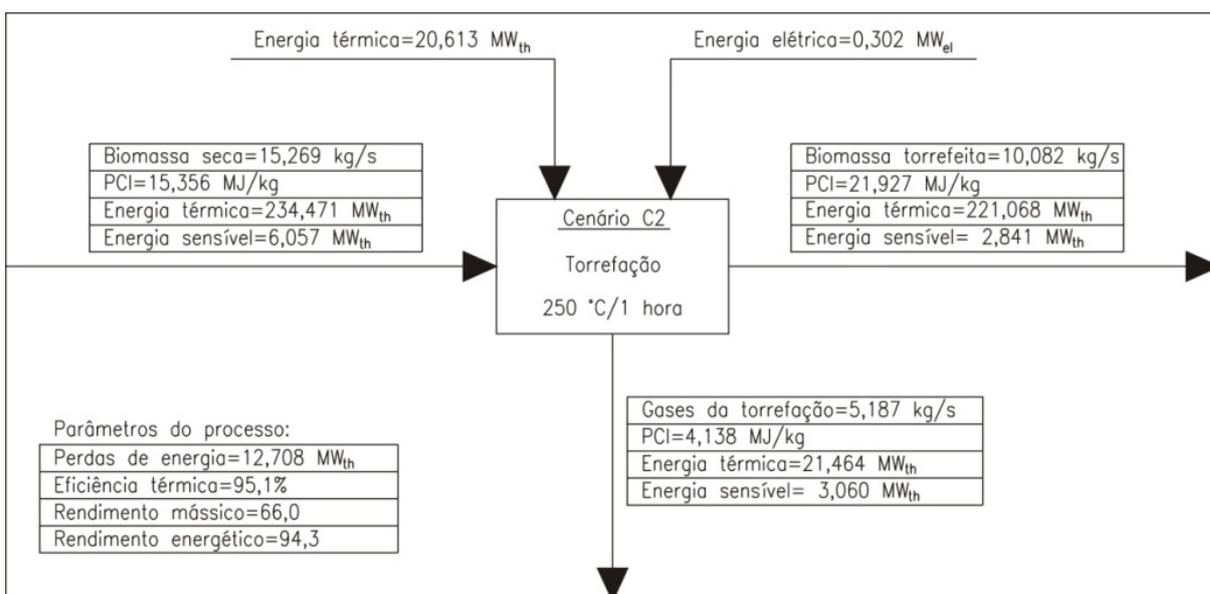


Figura 5.10 – Balanço de massa e energia para o processo de torrefação do cenário C2.

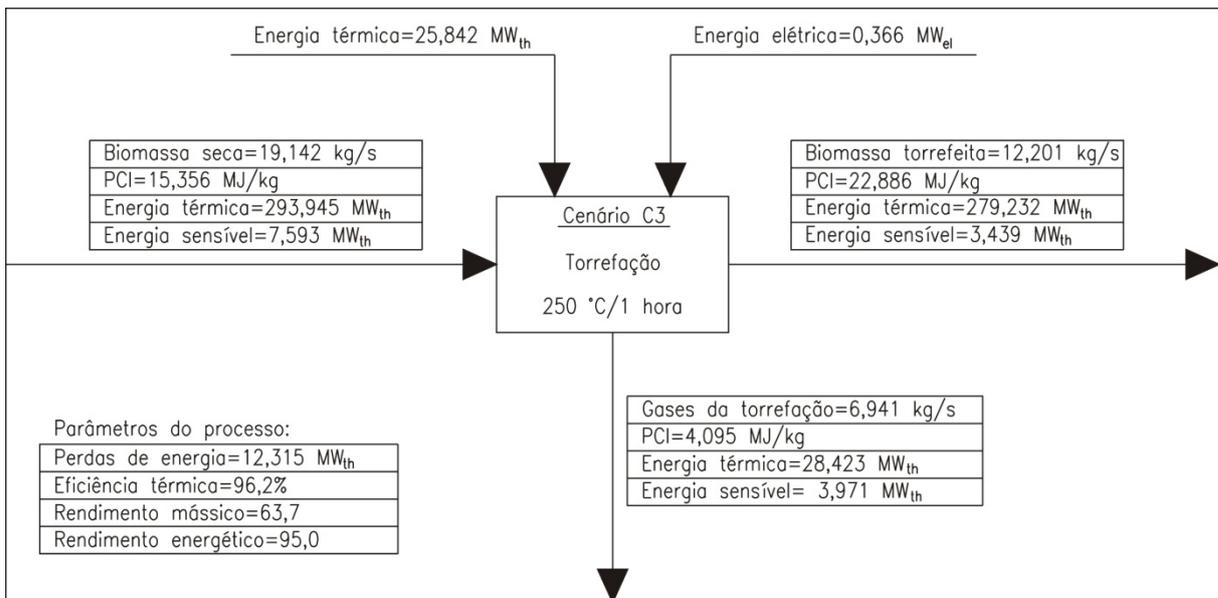


Figura 5.11 – Balanço de massa e energia para o processo de torrefação do cenário C3.

5.1.3 Trituração da biomassa torrefeita

Neste trabalho considera-se que para a gaseificação em LFC as partículas deverão ser trituradas até 3,0 mm de diâmetro em um triturador do tipo moinho de martelo (Caula, 2011). Segundo Mani *et al.* (2004) o consumo elétrico para a trituração da biomassa até 3 mm é de 23,85 kWh/t (0,08586 MJ_{el}/kg). Considera-se que para a gaseificação em LA as partículas da biomassa torrefeita anteriormente deverão ser trituradas até 0,1 mm em um pulverizador do tipo de peneira vibratória. Segundo Kobayashi *et al.* (2008) o consumo elétrico para pulverização da biomassa até 0,1 mm é de 70 kWh/t (0,252 MJ_{el}/kg). A Tabela 5.7 mostra a potência elétrica necessária para a redução do tamanho das partículas da biomassa torrefeita.

Tabela 5.7 – Potência elétrica requerida pelos sistemas de trituração analisados para redução do tamanho das partículas de biomassa para a gaseificação.

Cenários	Unidade	Leito Fluidizado Circulante (LFC)	Leito Arrastado (LA)
		Diâmetro da partícula igual a 3,0 mm	Diâmetro da partícula igual a 0,1 mm
Cenário – C1	MW _{el}	0,628	1,843
Cenário – C2	MW _{el}	0,866	2,541
Cenário – C3	MW _{el}	1,048	3,075

A próxima seção (ÁREA 200:UNIDADE DE SEPARAÇÃO DE AR) contendo os resultados referentes aos consumos energéticos da produção de oxigênio serão mostradas nos itens que usam oxigênio: gaseificação e reforma do syngas.

5.2 ÁREA 300: GASEIFICAÇÃO

5.2.1 Leito Fluidizado Circulante (LFC)

O modelo de gaseificação em LFC desenvolvido foi validado com os resultados de Siedlecki (2011) e Campoy *et al.* (2009). Siedlecki (2011) realizou testes de gaseificação em LFC em uma planta piloto de 100 kWth que possui uma vazão mássica de 20 kg/h localizada na Universidade Técnica de Delft (TUDelft) na Holanda, na qual houve variação do tipo de biomassa (serragem, madeira de demolição e palha), do tipo de leito (quartzo, olivina e magnesita) e das vazões de mássicas de O₂/vapor. Os produtos da gaseificação foram analisados continuamente, inclusive os constituintes com menor participação percentual na composição do gás, como os alcatrões.

Campoy *et al.* (2009) apresentaram resultados para a gaseificação autotérmica em leito fluidizado para diversas condições de operação com ar, O₂ e vapor como agentes de gaseificação. A relação de equivalência dos testes variou de 0,24 a 0,38 e a relação vapor-biomassa (SB) variou de 0 a 0,63. A Tabela 5.8 apresenta a composição da biomassa utilizada nestes estudos e também as condições operacionais de cada um deles.

As Figuras 5.12 e 5.13 mostram a comparação da composição volumétrica do syngas obtido através dos testes experimentais com os simulados pelo modelo em Aspen Plus™. Pode-se observar que os dados possuem uma correlação satisfatória com os dados experimentais, apresentando um desvio médio de 16% em relação aos testes experimentais de Siedlecki (2011), e um desvio médio de 12% dos dados experimentais de Campoy *et al.* (2009).

Através da comparação dos resultados obtidos anteriormente entre o modelo desenvolvido em Aspen Plus™ e os testes experimentais de gaseificação de biomassa em LFC pode-se concluir que o modelo de equilíbrio desenvolvido fornece uma concentração ligeiramente maior de H₂ e CO do que os testes, e uma concentração um pouco menor de CO₂. A maior diferença percentual foi em relação ao CH₄, isso se deve ao fato de que os modelos de equilíbrio assumem que todas as reações atingem uma condição de equilíbrio permanente, sem fazer quaisquer considerações com respeito aos aspectos cinéticos envolvidos.

Os resultados evidenciam que as diferenças obtidas entre os resultados do modelo e os testes experimentais são aceitáveis, de tal maneira que o modelo desenvolvido pode ser

considerado confiável para fins de determinação do balanço de massa e energia do processo de gaseificação, que em verdade, é o objetivo principal deste trabalho.

Caso o objetivo do trabalho fosse a determinação de perfis de temperatura do reator, distribuição e tamanho das partículas em cada ponto do gaseificador, parâmetros de fluidização e transporte das espécies químicas, detalhamento da cinética química das reações, etc. outros tipos de modelo deveriam ter sido desenvolvido. Dessa forma, o modelo desenvolvido pode ser capaz de prever o desempenho do gaseificador sob diversas condições operacionais diferentes.

Tabela 5.8 – Composição da biomassa e condições experimentais nos estudos utilizados como referência.

Parâmetro	Unidade	Siedlecki (2011)	Campoy <i>et al.</i> (2009)
Tipo de biomassa		Pellets de madeira	Pellets de madeira
Análise imediata			
Carbono fixo	%	13,61	19,5
Voláteis	%	86,39	80,0
Umidade	%	8,10	6,3
Cinzas	%	0,344	0,50
Análise elementar			
Carbono	%	47,0	49,5
Hidrogênio	%	6,13	5,8
Nitrogênio	%	0,203	2,0
Enxofre	%	0,0203	0,10
Oxigênio	%	46,3	42,1
Condições operacionais			
Vazão mássica de biomassa	kg/h	10,4	21,6
Vazão de ar	kg/h	0,77	14,87
Vazão de oxigênio	kg/h	4,40	5,35
Vazão de vapor	kg/h	10,8	2,1
Vazão de nitrogênio	kg/h	1,74	–
Pressão do reator	bar	1,013	1,013
Temperatura média do leito	°C	825	840
ER	–	0,35	0,32
SB	–	1,0	0,10
Eficiência fria do gaseificador	%	72,0	67,0
Conversão de carbono	%	89,0	97,0

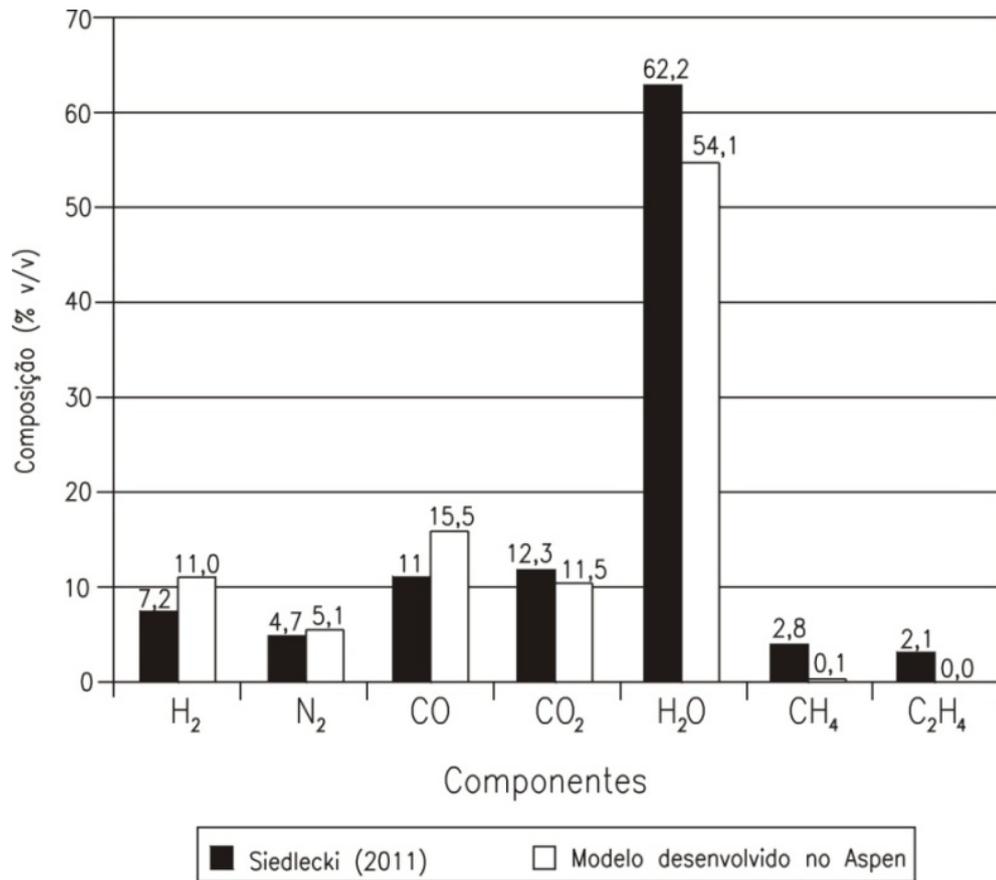


Figura 5.12 – Resultados de comparação do modelo desenvolvido no Aspen Plus™ com os dados dos testes experimentais de Siedlecki (2011).

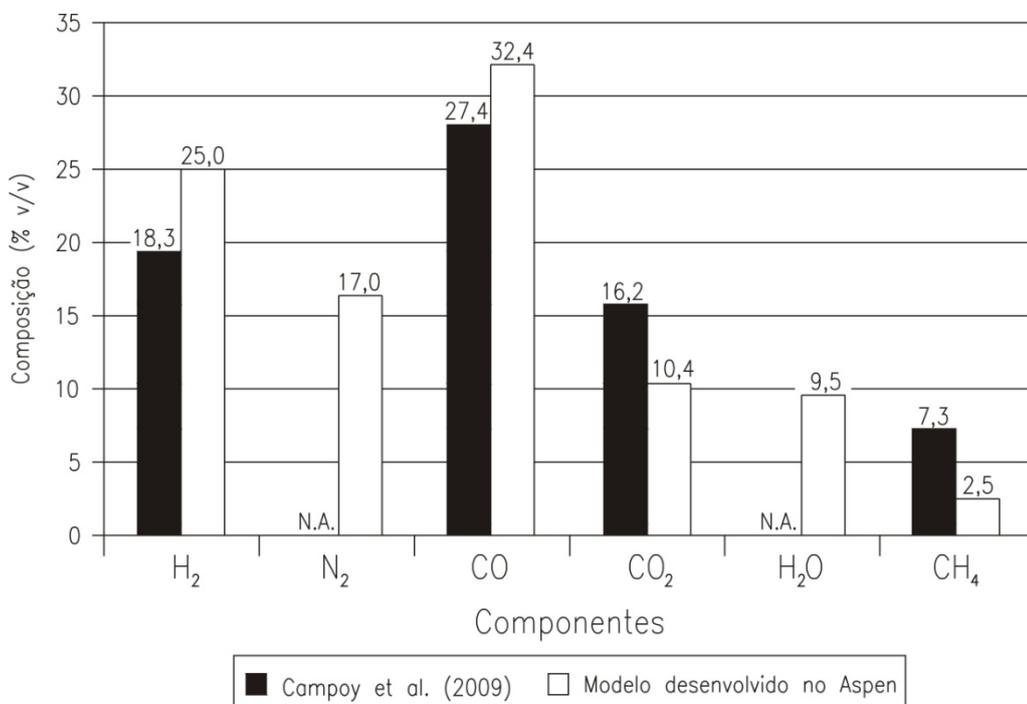


Figura 5.13 – Resultados de comparação do modelo desenvolvido no Aspen Plus™ com os dados dos testes experimentais de Campoy *et al.* (2009).

As condições de operação do processo são tipicamente governadas por um número de parâmetros característicos, tais como, temperatura, Relação de Equivalência (ER) e Razão Vapor–Biomassa (SB). Estas variáveis podem, em teoria, ter uma ampla faixa de variação, porém na prática esses parâmetros podem ser variados dentro de uma pequena faixa de variação. Os valores reais de variação dos parâmetros característicos da gaseificação são mostrados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Resumo da faixa de variação das principais parâmetros operacionais da gaseificação.

Parâmetro	Unidade	Valor mínimo	Valor máximo
Relação de equivalência (ER)	–	0,10	0,55
Razão de vapor-biomassa (SB)	–	0	2,0

Esses valores apresentados na Tabela 5.9 são importantes, porque nos próximos itens serão apresentados gráficos que descrevem a composição do syngas (% molar) em função da relação de equivalência para diferentes valores de Relação Vapor–Biomassa (SB=0, SB=1, SB=2). Realizou-se uma análise de sensibilidade para verificação da influencia da variação dos parâmetros na composição do syngas. Os resultados da análise de sensibilidade dos parâmetros realizada neste trabalho possui similaridade com os resultados apresentados na literatura para a avaliação do processo de gaseificação no Aspen Plus™: Fu *et al.* (2013), Niu *et al.* (2013), Ardila *et al.* (2012), Damartzis *et al.* (2012), Hannula e Kurkela (2010), Doherty *et al.* (2009), Nikoo e Mahinpey (2008).

- **CENÁRIO C1**

Para o cenário C1 as condições de operação são mostradas na Tabela 5.10 para a primeira condição analisada, sem a introdução de vapor (SB=0), ou seja, considerando somente a gaseificação com o agente oxidante (95% de O₂ e 5% de N₂). A Tabela 5.11 apresenta os valores para a segunda condição analisada, ou seja, gaseificação da biomassa para a introdução de vapor (SB=1) e a Tabela 5.12 para a terceira condição avaliada de SB=2. Conforme mostrado no Capítulo 4, as temperaturas de gaseificação foram interpoladas dos gráficos fornecidos pelo programa computacional desenvolvido por Nascimento (2015). As conversões de carbono foram interpoladas dos trabalhos realizados por Van der Drift e Van der Meijden (2002) e Timmer (2008) e as outras condições foram calculadas.

Tabela 5.10 – Parâmetros de entrada para a gaseificação com oxigênio e sem vapor (SB=0).

ER	Conversão de carbono (%)	Temperatura (°C)	Vazão de agente oxidante (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)
0,10	86,74	400	1,1125	0
0,15	87,65	450	1,6836	0
0,20	88,56	500	2,2646	0
0,25	89,48	550	2,8558	0
0,30	90,39	600	3,4566	0
0,35	91,31	650	4,0678	0
0,40	92,22	700	4,6886	0
0,45	93,13	750	5,3192	0
0,50	94,0	800	5,9604	0
0,55	94,96	850	6,6109	0

Tabela 5.11 – Parâmetros de entrada para a gaseificação com oxigênio e com vapor (SB=1).

ER	Conversão de carbono (%)	Temperatura (°C)	Vazão de agente oxidante (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)
0,10	86,74	350	1,1125	6,7939
0,15	87,65	400	1,6836	6,8294
0,20	88,56	450	2,2646	6,8650
0,25	89,48	500	2,8558	6,9009
0,30	90,39	550	3,4566	6,9365
0,35	91,31	600	4,0678	6,9725
0,40	92,22	650	4,6886	7,0080
0,45	93,13	700	5,3192	7,0436
0,50	94,05	750	5,9604	7,0795
0,55	94,96	800	6,6109	7,1151

Tabela 5.12 – Parâmetros de entrada para a gaseificação com oxigênio e com vapor (SB=2).

ER	Conversão de carbono (%)	Temperatura (°C)	Vazão de agente oxidante (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)
0,10	86,74	290	1,1125	13,5877
0,15	87,65	340	1,6836	13,6589
0,20	88,56	390	2,2646	13,7300
0,25	89,48	440	2,8558	13,8019
0,30	90,39	490	3,4566	13,8730
0,35	91,31	540	4,0678	13,9449
0,40	92,22	590	4,6886	14,0160
0,45	93,13	640	5,3192	14,0872
0,50	94,05	690	5,9604	14,1591
0,55	94,96	740	6,6109	14,2302

As Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 abaixo mostram os resultados da composição molar (que é análoga a composição volumétrica) do gás produzido na gaseificação em função da variação de ER e da temperatura para diversas condições de SB (SB=0, SB=1, SB=2).

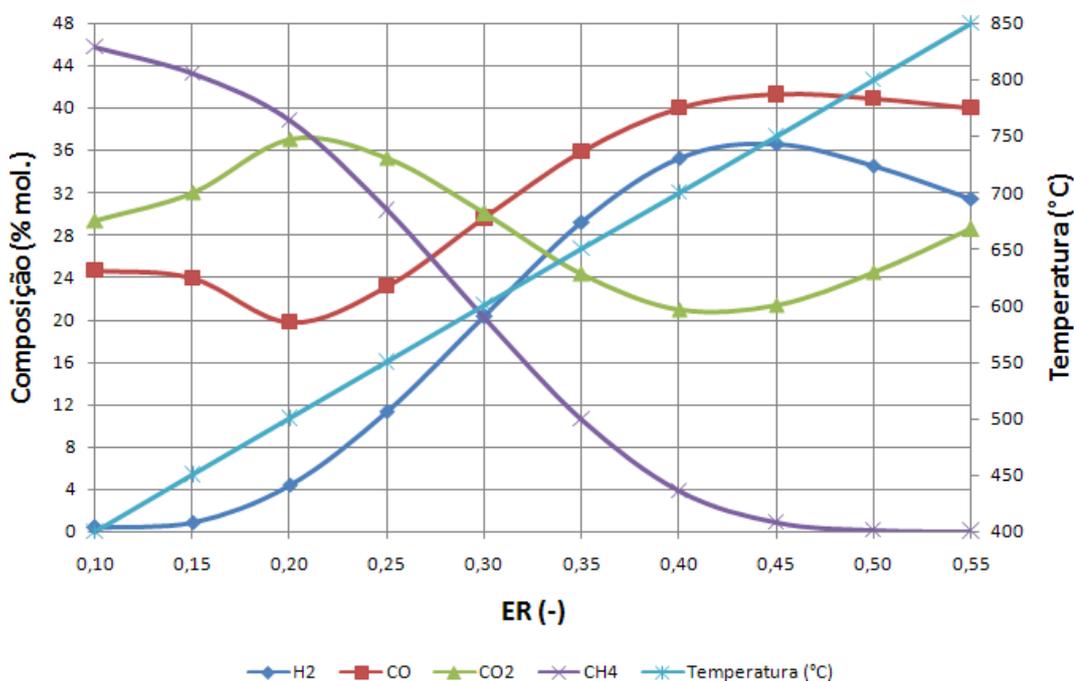


Figura 5.14 – Composição do gás produzido na gaseificação em LFC em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=0 para o cenário C1.

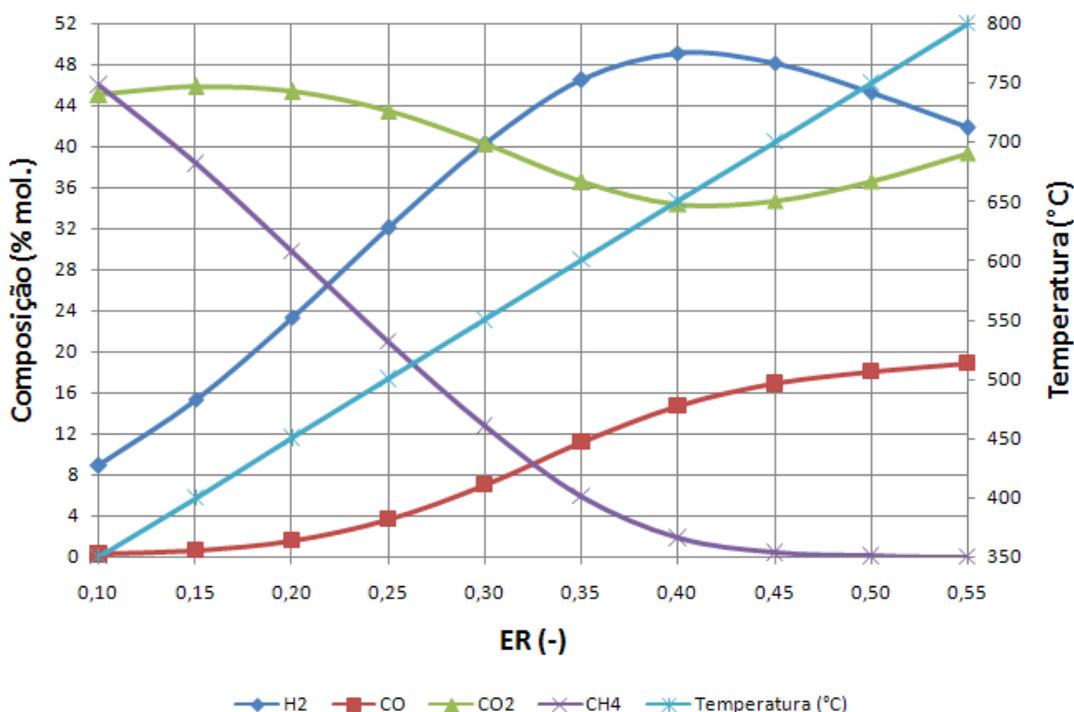


Figura 5.15 – Composição do gás produzido na gaseificação em LFC em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=1 para o cenário C1.

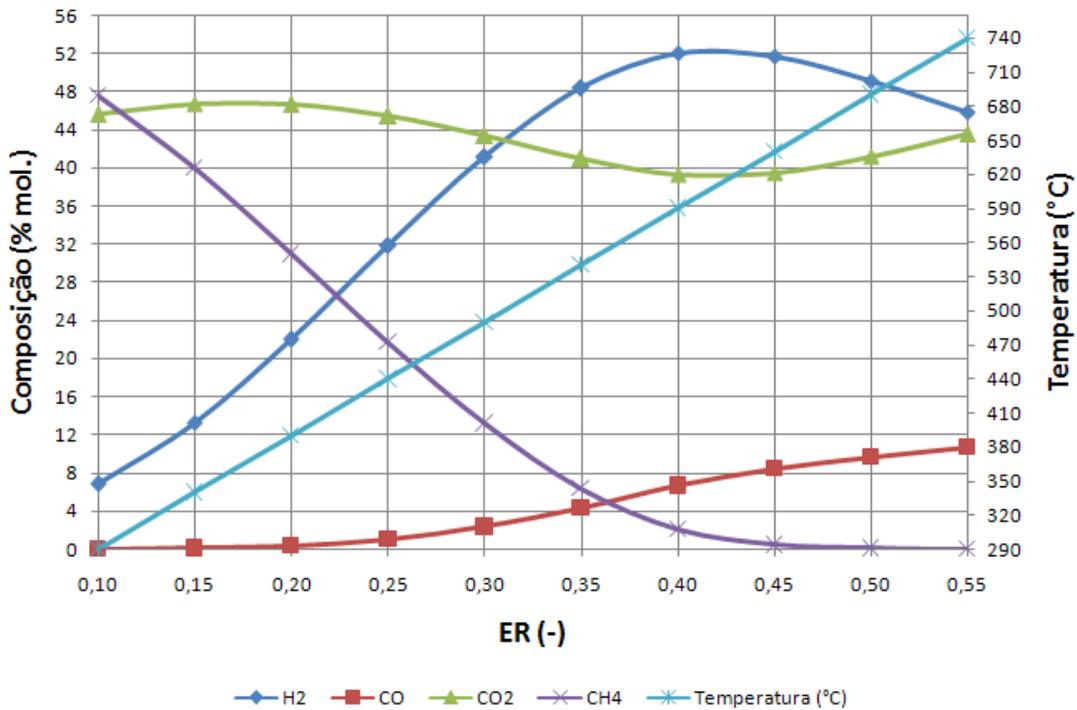


Figura 5.16 – Composição do gás produzido na gaseificação em LFC em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=2 para o cenário C1.

As figuras acima mostram a composição do gás seco e livre de N₂ produzido na gaseificação. Observa-se que as concentrações de H₂ e CO são maiores do que quando se utiliza ar atmosférico (21% de O₂ e 79% de N₂) como agente de gaseificação, uma vez que não ocorre a diluição dos produtos com N₂. As concentrações de N₂ não foram mostradas porque são baixas, sendo provenientes do N₂ da biomassa e da quantidade residual de N₂ introduzida juntamente com o O₂ (5% molar N₂). Pode-se observar que com o incremento da quantidade de vapor adicionado (SB=0, SB=1, SB=2) a temperatura de gaseificação diminui, isso se reflete nas concentrações dos componentes do gás. Com o aumento das vazões de vapor as concentrações de H₂ e CO₂ aumentam, e as concentrações de CO diminuem. Por exemplo, tomando como base uma relação de equivalência ER=0,30 para SB=0, as concentrações são iguais a H₂=20%, CO₂=31%, CO=29%, para SB=1 as concentrações são iguais a H₂=40%, CO₂=40%, CO=8% e para SB=2 as concentrações são iguais a H₂=42%, CO₂=44%, CO=4%.

Com o incremento da quantidade de O₂ adicionada ao gaseificador, fica claramente evidenciado, que a partir do ponto em que ER=0,40, a conversão do carbono presente na biomassa é maximizada, devido as reações de oxidação (combustão), promovendo um aumento das concentrações de CO₂ e H₂O, enquanto as concentrações de CH₄ diminuem. As concentrações de H₂O não são mostradas nas figuras, mas foram calculadas no modelo. De maneira geral, para as três condições analisadas (SB=0, SB=1 e SB=2), para valores de ER

entre 0,20 e 0,45 a reação de Boudouard ($C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$), que é endotérmica, irá desempenhar grande influência no processo. Dessa forma, a concentração de CO_2 apresenta uma leve tendência de declínio no intervalo $0,20 > ER > 0,45$, enquanto a concentração de CO é incrementada nesse intervalo de ER, esse processo vai reduzir a quantidade de *char* (carbono) disponível no gaseificador.

A concentração de CH_4 diminui rapidamente com o incremento de ER, porque com a redução do *char* disponível, a reação de metanação ($C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$) é desfavorecida. A quantidade de H_2 produzido aumenta até em torno de $ER=0,40$, depois com o incremento do ER essa concentração de H_2 começa a ser rapidamente reduzida, porque o H_2 formado durante as típicas condições de redução (ausência de O_2), reage com o O_2 adicional fornecido na gaseificação, formando H_2O ($H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$), contribuindo para a elevação da concentração de H_2O . Comportamento similar foi observado por Chen *et al.* (2013) e Haryanto *et al.* (2009), na qual os autores relatam que a concentração do H_2 primeiramente aumenta para temperaturas menores e depois começa a declinar ligeiramente. Em geral, um aumento de ER e da temperatura conduz a uma diminuição da concentração de CH_4 , e um aumento das concentrações de CO_2 e H_2O . A Figura 5.17 mostra o PCI em base mássica do gás produzido na gaseificação em função da variação de ER para as três condições de gaseificação com vapor avaliadas.

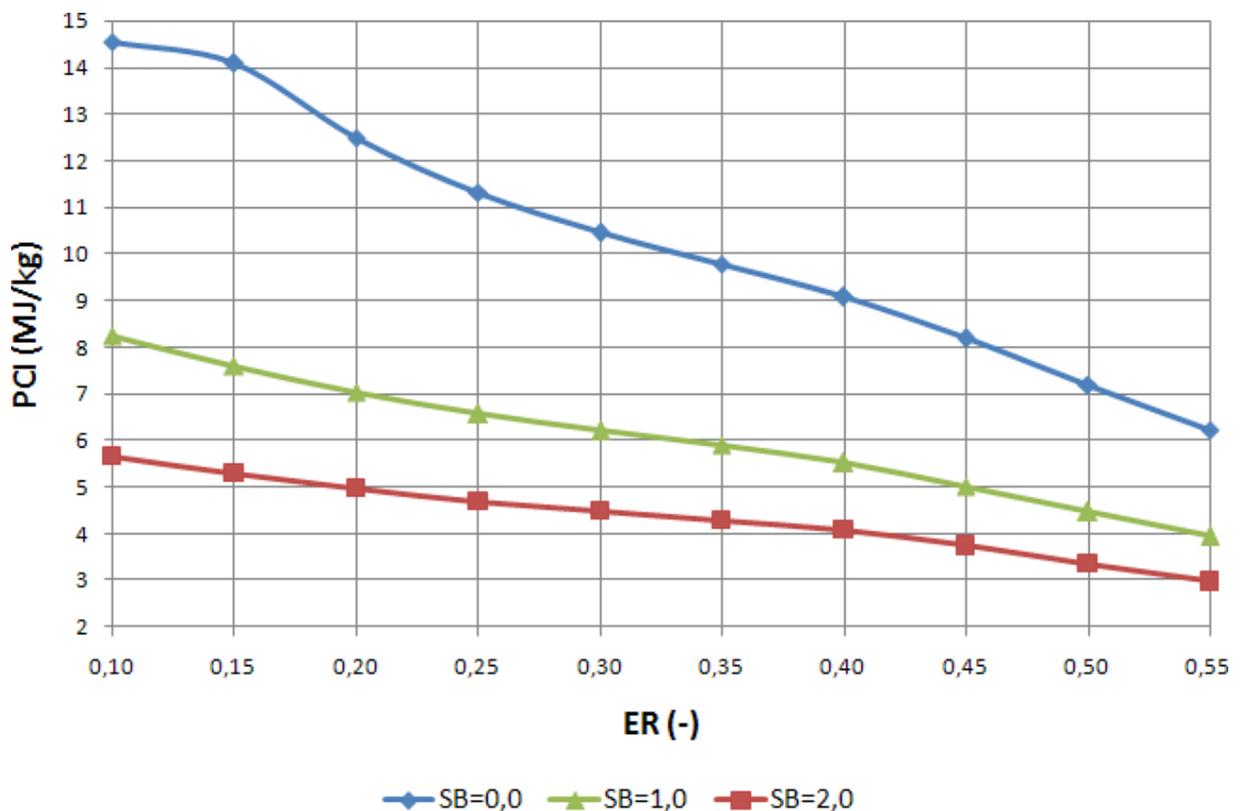


Figura 5.17 – PCI em base mássica do gás produzido na gaseificação para o cenário C1.

As reações endotérmicas e de reforma a vapor do CH_4 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$) são limitadas pela falta de energia, fazendo com que a pirólise seja dominante, dessa forma, para valores de $0,10 < \text{ER} < 0,20$ as concentrações de CO_2 aumentam de forma acentuada para a condição $\text{SB}=0$, e para os outros casos nos quais $\text{SB}=1$ e $\text{SB}=2$ de forma mais gradual. A Figura 5.18 mostra o PCI do gás em base volumétrica em função da variação de ER para as três condições de gaseificação com vapor analisadas.

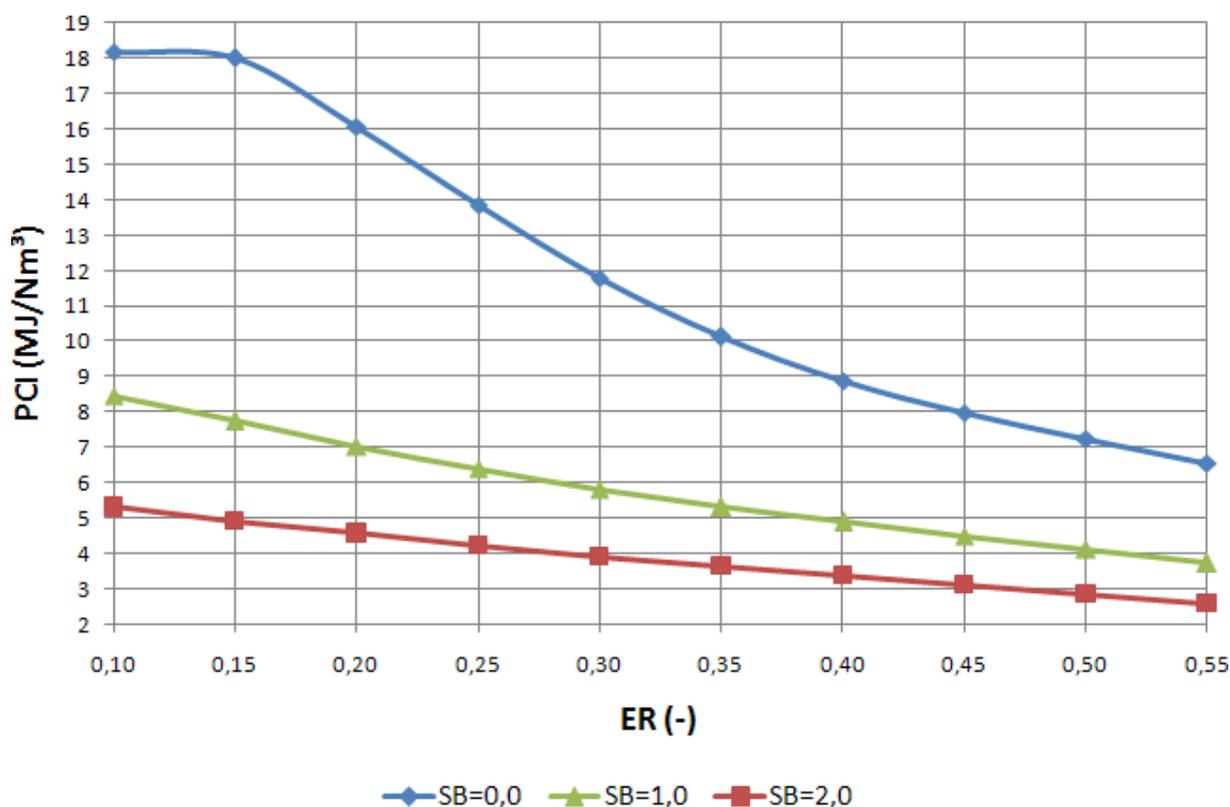


Figura 5.18 – PCI em base volumétrica do gás produzido na gaseificação para o cenário C1.

Portanto, pode-se concluir que a maior quantidade de vapor de H_2O adicionada à gaseificação aumenta consideravelmente a concentração de H_2 no gás da gaseificação, porém o PCI do gás é reduzido devido a diluição dos gases combustíveis (H_2 , CO e CH_4) na maior vazão de vapor que sairá juntamente com os produtos gasosos formados na gaseificação. A Figura 5.19 apresenta os resultados para o consumo total de energia (energia da biomassa torrefeita gaseificada, energia elétrica para produção, compressão do O_2 e bombeamento da H_2O e energia térmica para aquecimento do O_2 e da H_2O para geração de vapor), não incluindo as perdas para a realização da gaseificação em LFC para o cenário C1. A Figura 5.20 apresenta a eficiência à frio da gaseificação em LFC para o cenário C1. A Figura 5.21 mostra a eficiência global da gaseificação, considerando toda a energia produzida (syngas) e toda a energia consumida (biomassa, térmica, elétrica e perdas).

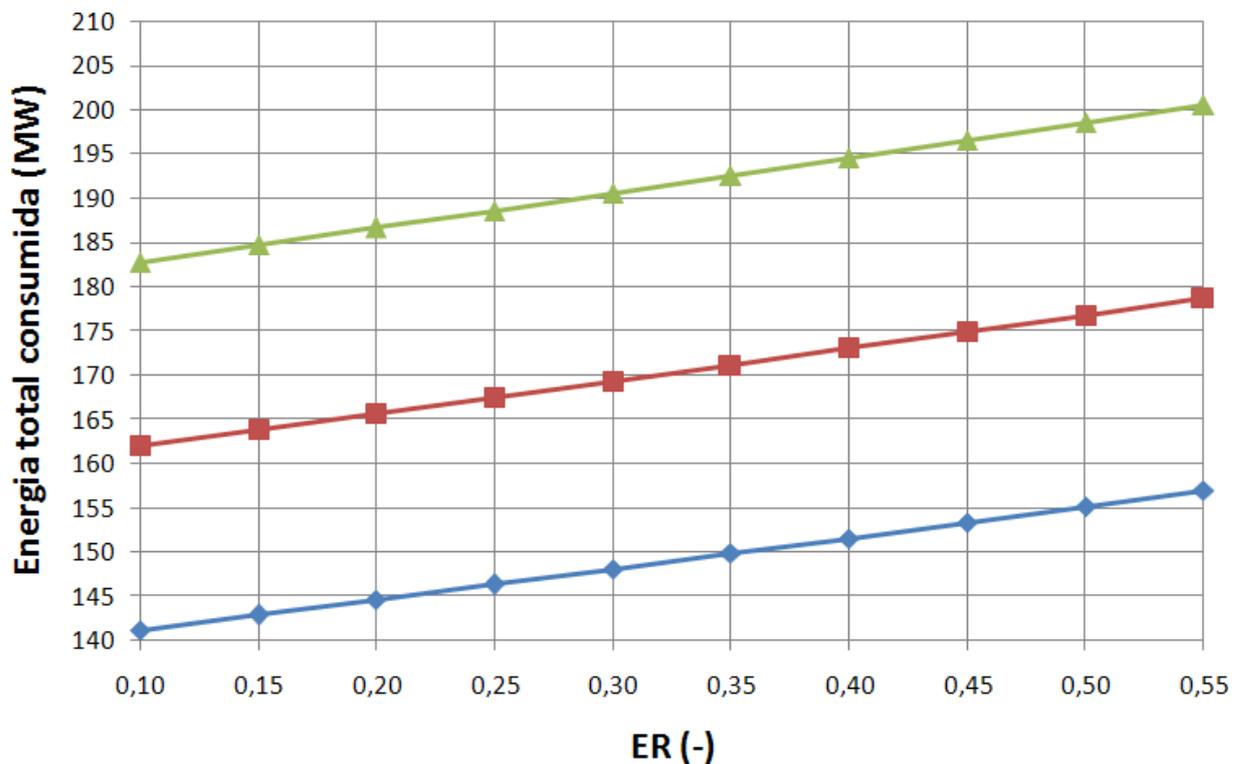


Figura 5.19 – Consumo total de energia (elétrica+térmica) para a realização da gaseificação para o cenário C1.

A Tabela 5.13, mostrada abaixo, apresenta os resultados do consumo energético total da gaseificação de biomassa torrefeita para o cenário C1 considerando: o consumo de energia elétrica (MW_{el}) para a produção do O_2 (não mostrado no diagrama de fluxos da Figura 4.7), o consumo de energia elétrica (MW_{el}) para a compressão do O_2 (fluxo GS02ELEC da Figura 4.7), consumo de energia elétrica (MW_{el}) para o bombeamento da H_2O (fluxo GS01ELEC da Figura 4.7), o consumo de energia térmica (MW_{th}) para o aquecimento do O_2 (fluxo GS02HEAT), o consumo de energia térmica (MW_{th}) para a geração de vapor no trocador de calor (fluxo GS01HEAT), para os casos em que $SB=1$ e $SB=2$. Além disso, também são mostradas as perdas de calor (MW_{th}) da gaseificação (não mostradas no diagrama de fluxos da Figura 4.7) e a energia térmica ($\dot{m}_{syng} \cdot PCI_{syng}$) contida no syngas produzido na gaseificação (fluxo GS01SYRW).

Deve-se observar que para o cenário C1 além do consumo de energia elétrica mostrado na Tabela 5.13 foi calculado que o consumo adicional de energia elétrica para os equipamentos auxiliares e utilidades para a realização da gaseificação em LFC é igual a 1,136 MW_{el} , para ambos os casos com vapor e sem vapor.

Tabela 5.13 – Consumo de energia (elétrico e térmico) da gaseificação, perdas de calor e energia térmica do syngas para o cenário C1.

ER	Consumo de energia elétrica (MW _{el})			Consumo de energia térmica (MW _{th})		Perdas de calor (MW _{th})	Energia térmica do syngas (MW _{th})
	Produção de O ₂	Compressão do O ₂	Bombeamento da H ₂ O	Aquecimento do O ₂	Produção de vapor (aquecimento da H ₂ O)		
SB=0							
0,10	0,904	0,075	0,0	0,003	0,0	2,80	115,05
0,15	1,368	0,113	0,0	0,004	0,0	2,83	119,84
0,20	1,840	0,152	0,0	0,006	0,0	2,85	113,87
0,25	2,320	0,191	0,0	0,007	0,0	2,88	110,32
0,30	2,809	0,232	0,0	0,009	0,0	2,90	108,57
0,35	3,305	0,273	0,0	0,011	0,0	2,92	107,83
0,40	3,810	0,314	0,0	0,012	0,0	2,95	106,12
0,45	4,322	0,357	0,0	0,014	0,0	2,97	101,15
0,50	4,843	0,399	0,0	0,015	0,0	3,00	93,64
0,55	5,372	0,443	0,0	0,017	0,0	3,02	85,32
SB=1							
0,10	0,904	0,075	0,0017	0,003	20,82	2,80	121,06
0,15	1,368	0,113	0,0018	0,004	20,92	2,83	116,51
0,20	1,840	0,152	0,0018	0,006	21,03	2,85	112,55
0,25	2,320	0,191	0,0018	0,007	21,14	2,88	109,48
0,30	2,809	0,232	0,0019	0,009	21,25	2,90	107,48
0,35	3,305	0,273	0,0019	0,011	21,36	2,92	106,08
0,40	3,810	0,314	0,0019	0,012	21,47	2,95	103,22
0,45	4,322	0,357	0,0020	0,014	21,58	2,97	97,41
0,50	4,843	0,399	0,0020	0,015	21,69	3,00	89,99
0,55	5,372	0,443	0,0020	0,017	21,80	3,02	82,05
SB=2							
0,10	0,904	0,075	0,0031	0,003	41,63	2,80	120,74
0,15	1,368	0,113	0,0031	0,004	41,85	2,83	116,05
0,20	1,840	0,152	0,0031	0,006	42,07	2,85	111,90
0,25	2,320	0,191	0,0032	0,007	42,29	2,88	108,51
0,30	2,809	0,232	0,0032	0,009	42,51	2,90	105,95
0,35	3,305	0,273	0,0032	0,011	42,73	2,92	103,89
0,40	3,810	0,314	0,0033	0,012	42,94	2,95	100,93
0,45	4,322	0,357	0,0033	0,014	43,16	2,97	95,43
0,50	4,843	0,399	0,0033	0,015	43,38	3,00	88,22
0,55	5,372	0,443	0,0034	0,017	43,60	3,02	80,43

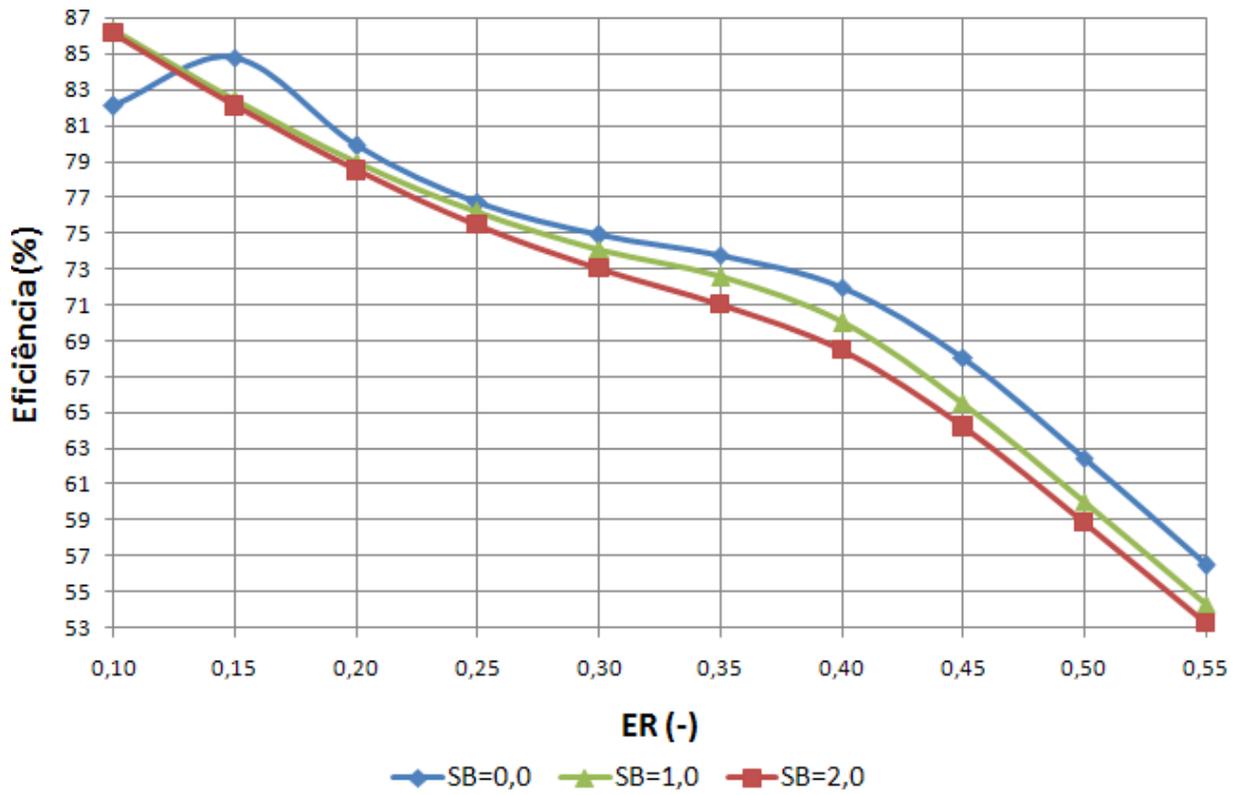


Figura 5.20 – Eficiência à frio da gaseificação para o cenário C1.

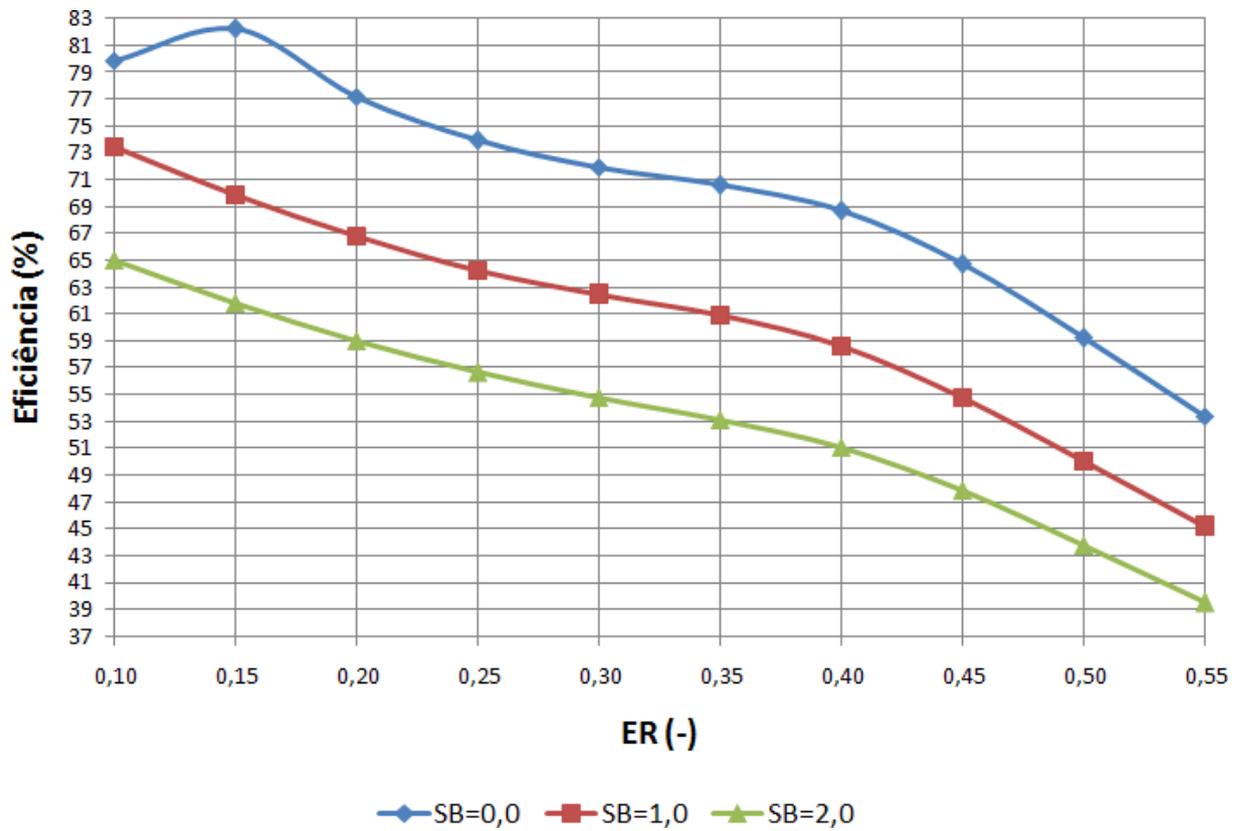


Figura 5.21 – Eficiência global da gaseificação para o cenário C1.

- **CENÁRIO C2**

Para o cenário C2 as condições de operação são mostradas no Anexo E, na Tabela E.1. Os resultados obtidos apresentam similaridade com os mostrados anteriormente para o cenário C1 e são mostrados no Anexo E, nas Figuras E.1 até E.8. A Tabela 5.14 apresenta os resultados do consumo energético total da gaseificação de biomassa torrefeita para o cenário C2.

- **CENÁRIO C3**

Para o cenário C3 as condições de operação são mostradas no Anexo E, na Tabela E.2. Os resultados obtidos apresentam similaridade com os mostrados anteriormente para o cenário C1 e são mostrados no Anexo E, nas Figuras E.9 até E.16. A Tabela 5.15 apresenta os resultados do consumo energético total da gaseificação de biomassa torrefeita para o cenário C3.

Tabela 5.14 – Consumo de energia (elétrico e térmico) da gaseificação, perdas de calor e energia térmica do syngas para o cenário C2.

ER	Consumo de energia elétrica (MW _{el})			Consumo de energia térmica (MW _{th})		Perdas de calor (MW _{th})	Energia térmica do syngas (MW _{th})
	Produção de O ₂	Compressão do O ₂	Bombeamento da H ₂ O	Aquecimento do O ₂	Produção de vapor (aquecimento da H ₂ O)		
SB=0							
0,10	1,269	0,105	0	0,004	0	3,93	166,59
0,15	1,921	0,158	0	0,006	0	3,97	169,53
0,20	2,583	0,214	0	0,008	0	4,00	162,41
0,25	3,257	0,269	0	0,010	0	4,03	158,65
0,30	3,943	0,325	0	0,013	0	4,07	157,05
0,35	4,639	0,383	0	0,015	0	4,10	155,81
0,40	5,347	0,441	0	0,017	0	4,13	151,63
0,45	6,066	0,500	0	0,019	0	4,17	142,81
0,50	6,797	0,561	0	0,022	0	4,20	131,70
0,55	7,538	0,622	0	0,024	0	4,24	119,91
SB=1							
0,10	1,269	0,105	0,0022	0,004	29,64	3,93	171,37
0,15	1,921	0,158	0,0022	0,006	29,80	3,97	165,81
0,20	2,583	0,214	0,0022	0,008	29,96	4,00	161,41
0,25	3,257	0,269	0,0023	0,010	30,12	4,03	158,54
0,30	3,943	0,325	0,0023	0,013	30,27	4,07	156,86
0,35	4,639	0,383	0,0023	0,015	30,43	4,10	154,15
0,40	5,347	0,441	0,0024	0,017	30,59	4,13	147,42
0,45	6,066	0,500	0,0024	0,019	30,74	4,17	137,63
0,50	6,797	0,561	0,0024	0,022	30,90	4,20	126,80
0,55	7,538	0,622	0,0024	0,024	31,06	4,24	115,53
SB=2							
0,10	1,269	0,105	0,0040	0,004	59,29	3,93	170,86
0,15	1,921	0,158	0,0040	0,006	59,60	3,97	165,18
0,20	2,583	0,214	0,0041	0,008	59,91	4,00	160,55
0,25	3,257	0,269	0,0041	0,010	60,23	4,03	157,15
0,30	3,943	0,325	0,0041	0,013	60,54	4,07	154,67
0,35	4,639	0,383	0,0042	0,015	60,86	4,10	151,42
0,40	5,347	0,441	0,0042	0,017	61,18	4,13	144,70
0,45	6,066	0,500	0,0042	0,019	61,49	4,17	135,08
0,50	6,797	0,561	0,0043	0,022	61,81	4,20	124,44
0,55	7,538	0,622	0,0043	0,024	62,12	4,24	113,36

Tabela 5.15 – Consumo de energia (elétrico e térmico) da gaseificação, perdas de calor e energia térmica do syngas para o cenário C3.

ER	Consumo de energia elétrica (MW _{el})			Consumo de energia térmica (MW _{th})		Perdas de calor (MW _{th})	Energia térmica do syngas (MW _{th})
	Produção de O ₂	Compressão do O ₂	Bombeamento da H ₂ O	Aquecimento do O ₂	Produção de vapor (aquecimento da H ₂ O)		
SB=0							
0,10	1,611	0,133	0	0,005	0	4,97	213,32
0,15	2,438	0,201	0	0,008	0	5,02	216,89
0,20	3,278	0,270	0	0,010	0	5,06	208,32
0,25	4,133	0,341	0	0,013	0	5,10	204,18
0,30	5,002	0,413	0	0,016	0	5,14	202,62
0,35	5,885	0,485	0	0,019	0	5,18	200,67
0,40	6,782	0,565	0	0,022	0	5,23	192,57
0,45	7,692	0,635	0	0,025	0	5,27	181,61
0,50	8,618	0,711	0	0,027	0	5,31	167,22
0,55	9,556	0,788	0	0,030	0	5,35	152,19
SB=1							
0,10	1,611	0,133	0,0026	0,005	35,77	4,97	217,90
0,15	2,438	0,201	0,0026	0,008	35,97	5,02	211,09
0,20	3,278	0,270	0,0026	0,010	36,16	5,06	205,93
0,25	4,133	0,341	0,0027	0,013	36,36	5,10	202,90
0,30	5,002	0,413	0,0027	0,016	36,56	5,14	201,20
0,35	5,885	0,485	0,0027	0,019	36,75	5,18	197,27
0,40	6,782	0,565	0,0028	0,022	36,95	5,23	187,81
0,45	7,692	0,635	0,0028	0,025	37,14	5,27	175,01
0,50	8,618	0,711	0,0028	0,027	37,34	5,31	161,15
0,55	9,556	0,788	0,0029	0,030	37,54	5,35	146,78
SB=2							
0,10	1,611	0,133	0,0047	0,005	71,54	4,97	218,71
0,15	2,438	0,201	0,0047	0,008	71,93	5,02	212,44
0,20	3,278	0,270	0,0048	0,010	72,33	5,06	207,70
0,25	4,133	0,341	0,0048	0,013	72,72	5,10	204,53
0,30	5,002	0,413	0,0049	0,016	73,11	5,14	201,66
0,35	5,885	0,485	0,0049	0,019	73,51	5,18	195,70
0,40	6,782	0,565	0,0050	0,022	73,90	5,23	185,01
0,45	7,692	0,635	0,0051	0,025	74,29	5,27	172,06
0,50	8,618	0,711	0,0051	0,027	74,68	5,31	158,36
0,55	9,556	0,788	0,0051	0,030	75,07	5,35	144,21

5.2.2 Leito Arrastado (LA)

O modelo de gaseificação em LA desenvolvido neste trabalho foi validado com os resultados de Zheng e Furinsky (2005), que usaram dados reais para simular um modelo de gaseificação de carvão mineral em LA para os gaseificadores Shell e Texaco, os quais são mostrados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 – Dados de entrada da composição da biomassa e condições experimentais do estudo avaliado (Zheng e Furinsky, 2005).

Análise imediata			Análise elementar			Condições operacionais		
Carbono fixo	%	47,9	Carbono	%	69,71	PCS do carvão	MJ/kg	29,40
Voláteis	%	32,5	Hidrogênio	%	4,8	Vazão de carvão	kg/s	30,22
Umidade	%	8,9	Nitrogênio	%	1,4	Relação O ₂ /Carvão	–	0,9
Cinzas	%	10,7	Enxofre	%	3,64	Relação Vapor/Carvão	–	0,09
			Oxigênio	%	7,83	Pressão	bar	30,0
			Relação H/C	–	0,82	Temperatura	°C	2000,0

A Figura 5.22 mostra a comparação da composição molar do syngas obtido por Zheng e Furinsky (2005) com o modelo desenvolvido em Aspen Plus™. Pode-se observar que os dados possuem um bom ajuste com os dados apresentados, com um desvio médio de 6,9%.

Em geral, os modelos desenvolvidos em Aspen Plus™ para a gaseificação em LA possuem maior exatidão devido as altas temperaturas e pressões do reator de gaseificação, que fazem com que a conversão de carbono seja de aproximadamente 100%, promovendo melhores condições para que os componentes alcancem o equilíbrio químico, portanto a composição final calculada no modelo em Aspen Plus™ fica mais próximo da realidade. Kunze e Spliethoff (2011) relataram que o desvio médio dos modelos de gaseificação de LA no Aspen Plus™ é de aproximadamente 5%.

Da mesma forma que para a gaseificação em LFC realizou-se uma análise da variação dos parâmetros de ER e SB para determinar a influência dos parâmetros de operação na distribuição dos produtos finais da gaseificação e do consumo total de energia necessário para a gaseificação. Os valores de ER foram variados de 0,10 até 0,55, e os valores de SB considerados são SB=0, SB=1 e SB=2.

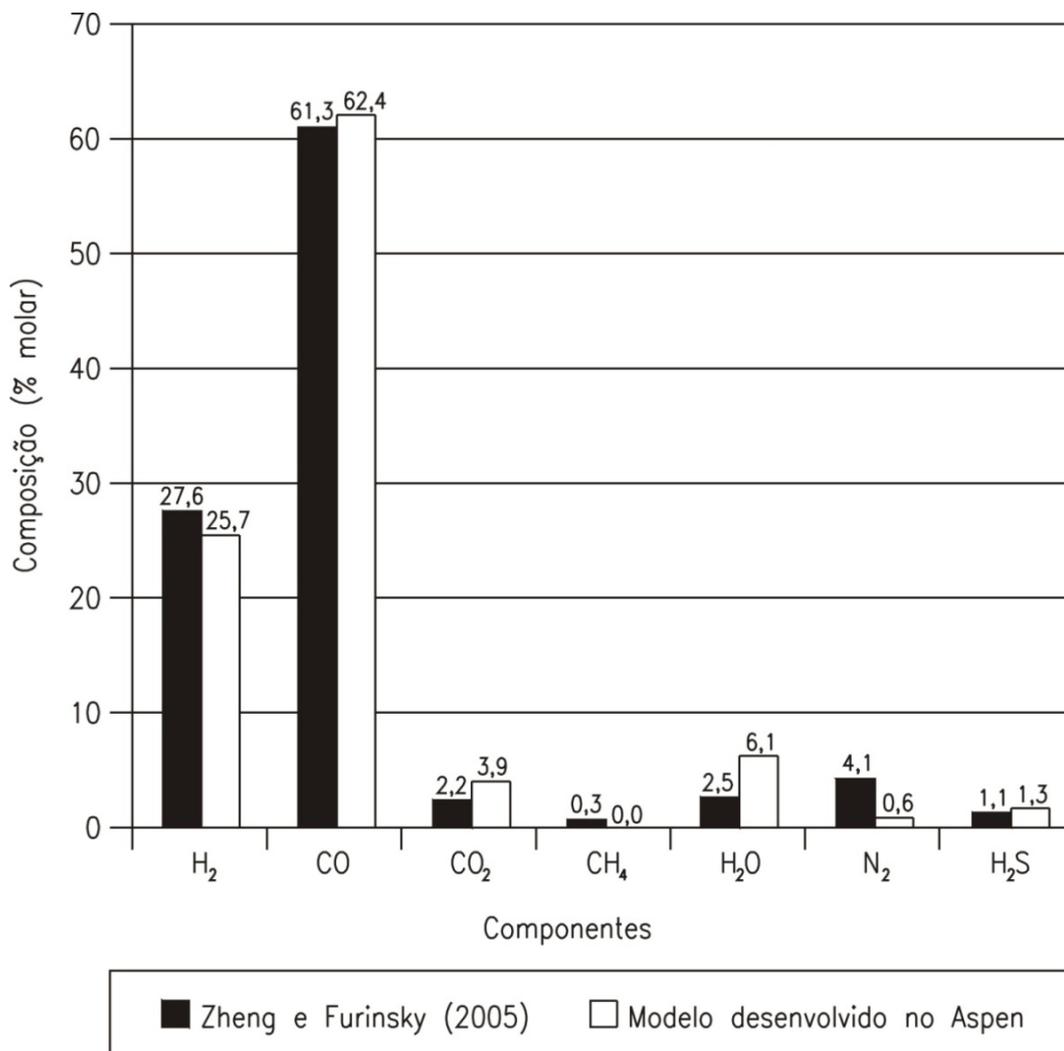


Figura 5.22 – Resultados de comparação do modelo desenvolvido no Aspen Plus™ com dados da literatura do gaseificador Shell.

- **CENÁRIO C1**

Para o cenário C1 da gaseificação em LA os parâmetros de entrada são mostrados na Tabela 5.17 para a primeira condição analisada, sem a introdução de vapor (SB=0), ou seja, considerando somente a gaseificação com o agente oxidante (95% de O₂ e 5% de N₂). A Tabela 5.18 apresenta os valores para a segunda condição analisada, ou seja, gaseificação da biomassa para a introdução de vapor (SB=1) e a Tabela 5.19 para a terceira condição avaliada de SB=2.

Considera-se que pressão de operação será de 40 bar. Os valores de variação de temperatura de gaseificação bem como da conversão de carbono da biomassa foram obtidos através de Martelli *et al.* (2011), Consonni *et al.* (2009), Larson *et al.*, (2006a), Larson *et al.* (2006b).

Tabela 5.17 – Parâmetros de entrada da gaseificação em LA com O₂ e SB=0 (cenário C1)

ER	Conversão de carbono (%)	Temperatura (°C)	Vazão de agente oxidante (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)
0,10	92,51	785	1,1753	0
0,15	93,27	827	1,7754	0
0,20	94,03	871	2,3837	0
0,25	94,78	916	3,0001	0
0,30	95,54	964	3,6249	0
0,35	96,30	1014	4,2580	0
0,40	97,06	1065	4,8994	0
0,45	97,81	1119	5,5486	0
0,50	98,57	1176	6,2065	0
0,55	99,33	1234	6,8726	0

Tabela 5.18 – Parâmetros de entrada da gaseificação em LA com O₂ e SB=1 (cenário C1).

ER	Conversão de carbono (%)	Temperatura (°C)	Vazão de agente oxidante (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)
0,10	92,51	731	1,1753	7,0193
0,15	93,27	773	1,7754	7,0490
0,20	94,03	817	2,3837	7,0787
0,25	94,78	862	3,0001	7,1081
0,30	95,54	910	3,6249	7,1378
0,35	96,30	960	4,2580	7,1675
0,40	97,06	1011	4,8994	7,1972
0,45	97,81	1065	5,5486	7,2265
0,50	98,57	1122	6,2065	7,2562
0,55	99,33	1180	6,8726	7,2859

Tabela 5.19 – Parâmetros de entrada da gaseificação em LA com O₂ e SB=2 (cenário C1).

ER	Conversão de carbono (%)	Temperatura (°C)	Vazão de agente oxidante (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)
0,10	92,51	656	1,1753	14,0387
0,15	93,27	698	1,7754	14,0981
0,20	94,03	742	2,3837	14,1575
0,25	94,78	787	3,0001	14,2161
0,30	95,54	835	3,6249	14,2755
0,35	96,30	885	4,2580	14,3349
0,40	97,06	936	4,8994	14,3943
0,45	97,81	990	5,5486	14,4529
0,50	98,57	1047	6,2065	14,5123
0,55	99,33	1105	6,8726	14,5717

As Figuras 5.23, 5.24 e 5.25 abaixo mostram os resultados da composição molar (que é análoga a composição volumétrica) do gás produzido na gaseificação em função da variação de ER e da temperatura para diversas condições de SB (SB=0, SB=1, SB=2).

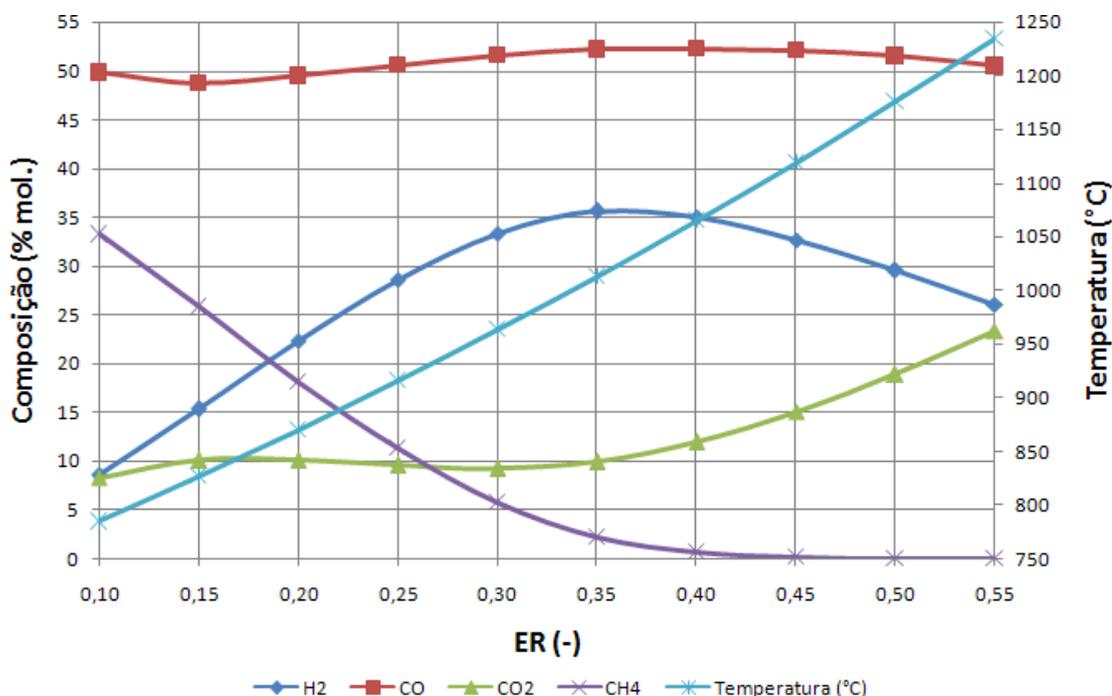


Figura 5.23 – Composição do gás produzido na gaseificação em LA em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=0 para o cenário C1.

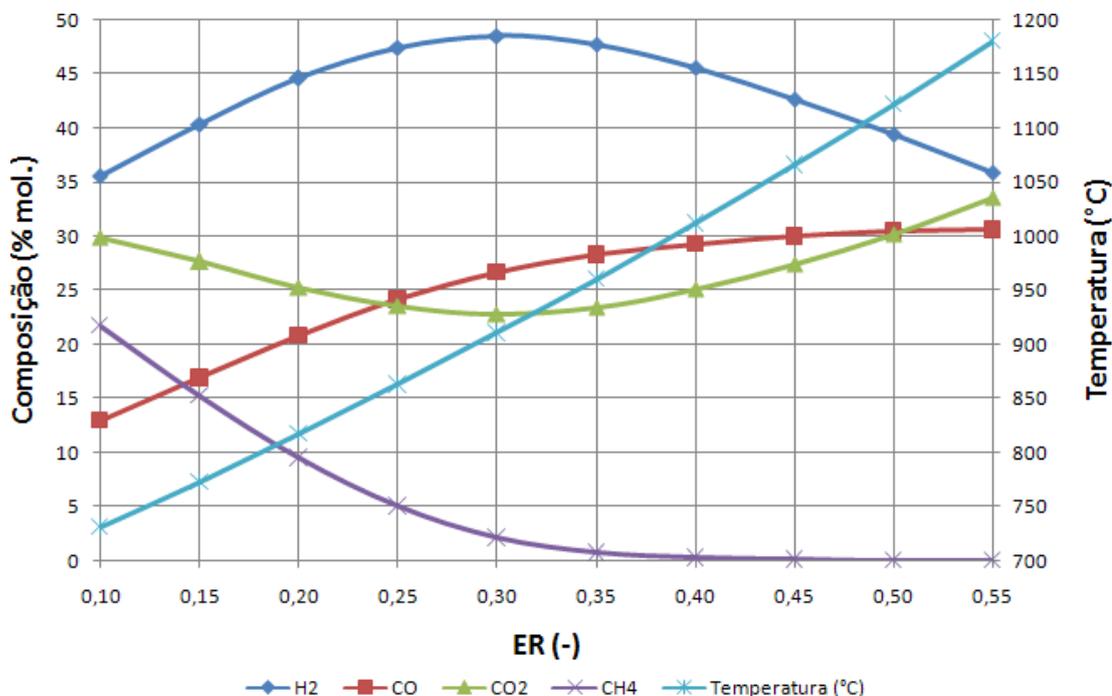


Figura 5.24 – Composição do gás produzido na gaseificação em LA em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=1 para o cenário C1.

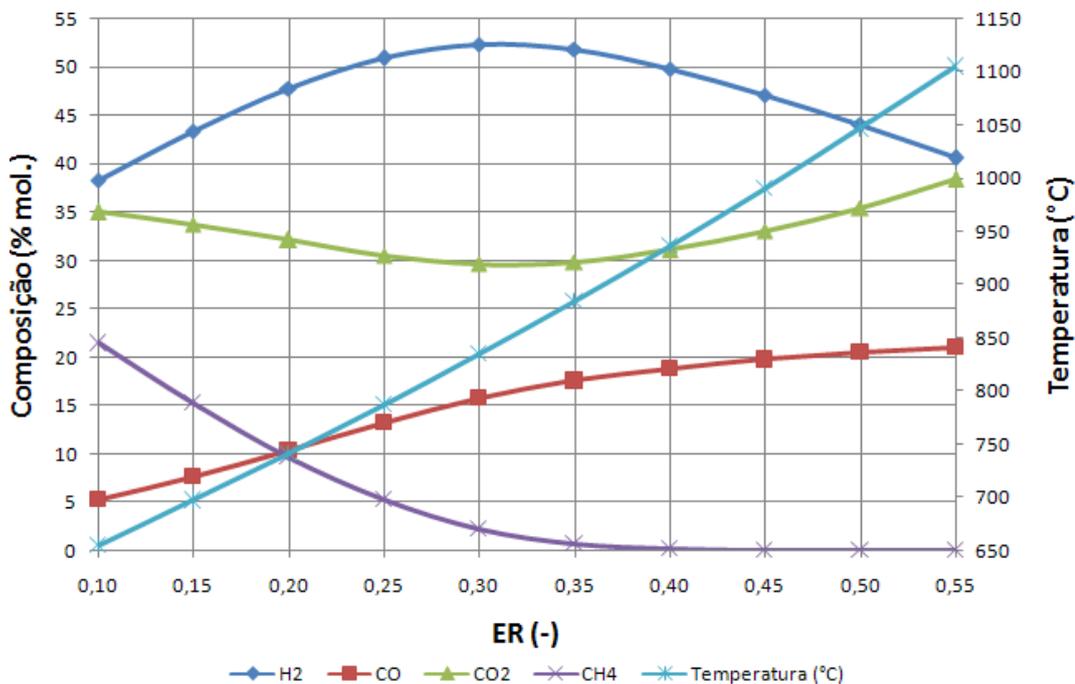


Figura 5.25 – Composição do gás produzido na gaseificação em LA em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=2 para o cenário C1.

Ao se comparar os valores de concentrações dos gases provenientes da gaseificação em LA com os valores das concentrações da gaseificação em LFC observa-se uma redução das concentrações de CH₄. Para gaseificação em LFC e SB=0 a concentração de CH₄ começa em ER=0,10 com 46% e depois cai próximo a zero somente quando ER=0,50, já para LA a concentração em ER=0,10 é igual a 33% e cai próximo a zero quando ER=0,40. Esse comportamento é devido ao aumento da pressão e temperatura de gaseificação. As concentrações de CO são maiores para gaseificação em LA em comparação com a gaseificação em LFC para todos os intervalos de ER (0,10<ER<0,55) para SB=0. As concentrações começam em 50% para ER=0,10, sobem até 53% no intervalo entre 0,35<ER<0,45 e depois voltam para 50% para ER=0,55.

As concentrações de CO₂ são menores para a gaseificação em LA do que para a gaseificação em LFC. Para LA as concentrações de CO₂ começam em 8% (ER=0,10) se mantém em 10% para 0,15<ER<0,35, e depois atingem 25% para ER=0,55. As concentrações de H₂ para a gaseificação em LA seguem a mesma curva de tendência da gaseificação em LFC, inclusive o valor máximo atingido é o mesmo (36%), porém há um deslocamento da curva. Para LFC o valor máximo é atingido para ER=0,45, e para LA ele é atingido para ER=0,35 e depois cai até 25% para ER=0,55.

O mesmo comportamento é repetido para as condições de SB=1. A gaseificação com maiores temperaturas e pressões conduz a maiores valores de CO, porque para a gaseificação

em LFC a concentração máxima atingida de CO é de 19% para ER=0,55, já para LA é possível atingir 31% quando ER=0,55. Considerando SB=1 a concentração de CO₂ para LA é menor para todas as faixas de ER analisadas, ela começa em 28% para ER=0,10, depois cai até 22% para ER=0,30 e depois volta subir até 35% para ER=0,55. A concentração de H₂ segue a mesma tendência, tanto para LFC quanto LA, porém o valor máximo de 48% para LA é atingido antes (ER=0,30), em comparação a gaseificação em LFC (ER=0,40). Considerando a gaseificação em LA, para SB=2 as curvas são semelhantes às curvas para SB=1, entretanto os valores absolutos das concentrações são menores para CH₄ e CO, e ligeiramente maiores para H₂ e CO₂. A Figura 5.26 mostra o PCI em base mássica do gás produzido na gaseificação de LA em função da variação de ER.

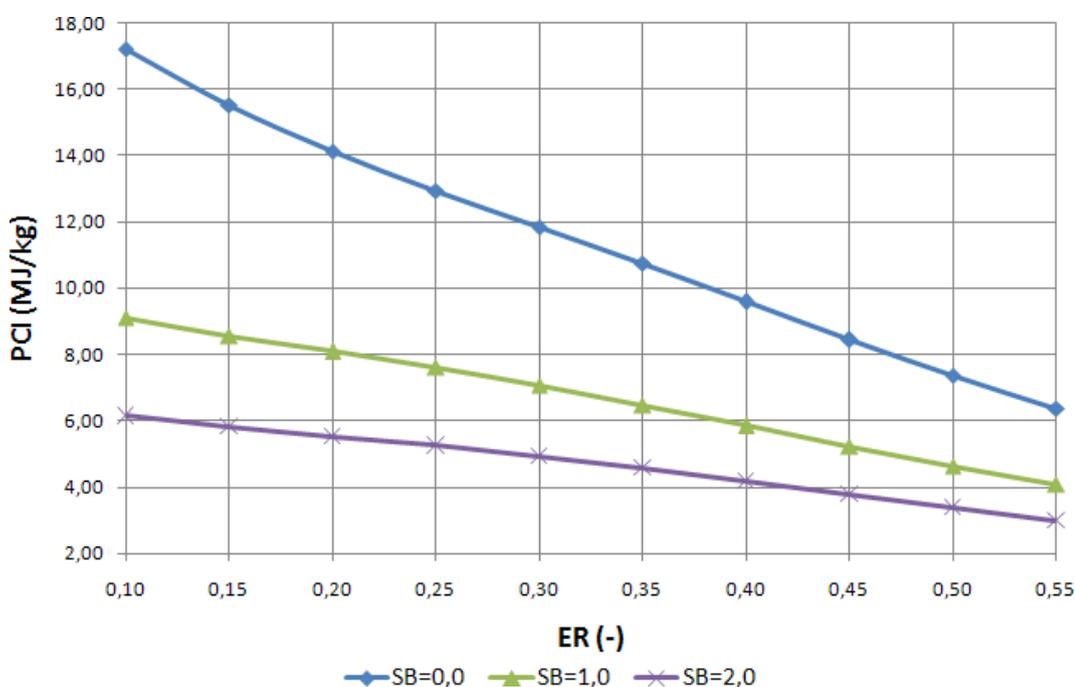


Figura 5.26 – PCI do syngas da gaseificação em LA em base mássica para o cenário C1.

A Figura 5.27 mostra o PCI do gás em base volumétrica em função da variação de ER para a gaseificação em LA. Pode-se concluir que os valores de PCI do syngas para gaseificação em LFC são semelhantes aos valores de PCI para a gaseificação em LA. Os valores estão de acordo com Zhang (2010) que indicou que o syngas produzido por gaseificação em LFC pode variar entre 7–14 MJ/Nm³ e para LA pode variar entre 11–19 MJ/Nm³. Segundo Basu (2010) quando se utiliza O₂ puro, como os casos analisados neste trabalho, o valor do PCI pode variar entre 10–15 MJ/Nm³, todavia uma grande quantidade de energia é consumida na separação e compressão do O₂.

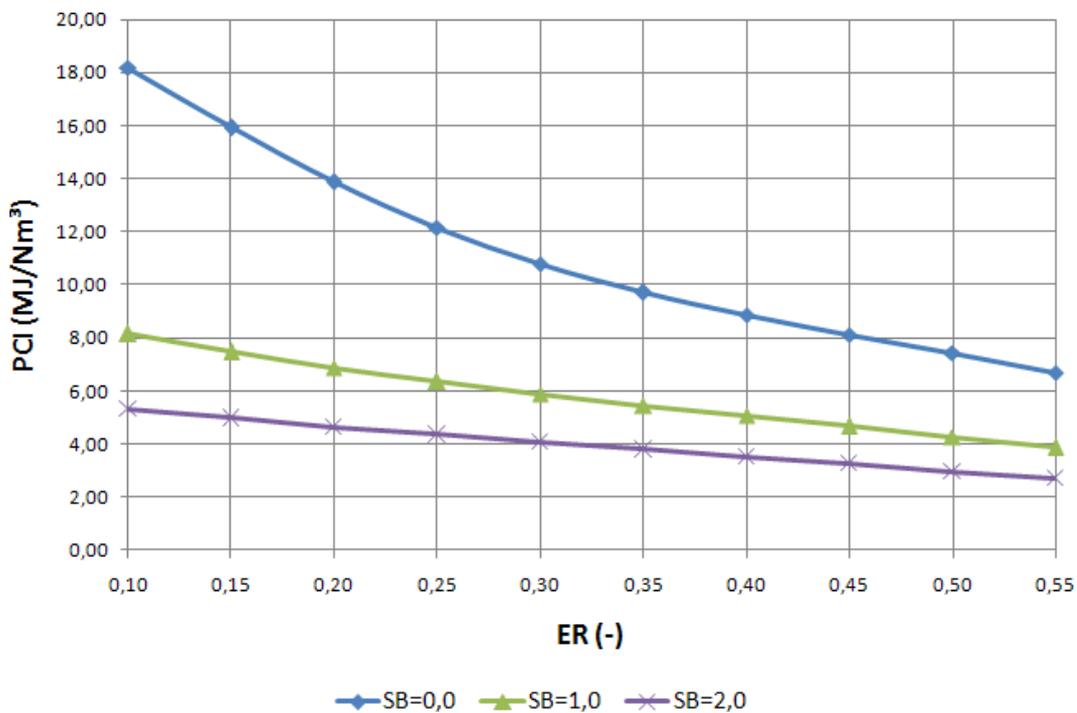


Figura 5.27 – PCI do syngas da gaseificação em LA em base volumétrica para o cenário C1.

Ao se comparar os valores do PCI em base mássica da gaseificação em LFC e LA (Figuras 5.17 e 5.26) e do PCI em base volumétrica (Figuras 5.18 e 5.27) pode-se observar que os valores são parecidos, porém a energia térmica do syngas proveniente da gaseificação em LA é maior devido a maior vazão de gases. Considerando o cenário C1 para toda faixa de variação de ER ($0,10 < ER < 0,55$) e SB ($0 < SB < 2$) a energia do syngas da gaseificação em LA é em média $13,8 \text{ MW}_{\text{th}}$ maior do que a energia obtida na gaseificação em LFC, para o cenário C2 a energia do syngas é em média $17,3 \text{ MW}_{\text{th}}$ maior para a gaseificação em LA, e para o cenário C3 a energia do syngas é em média $23,7 \text{ MW}_{\text{th}}$ maior para a gaseificação em LA.

Entretanto, pode-se observar que o consumo energético total para a gaseificação em LA é maior do que a gaseificação em LFC em função da compressão do O_2 até 40 bar. Para o cenário C1 o consumo energético total para a gaseificação em LA é em média 12,6 MW maior do que para a gaseificação em LFC, para o cenário C2 o consumo energético é em média 16,6 MW maior para a gaseificação em LA e para o cenário C3 o consumo energético é em média 20,7 MW maior para a gaseificação em LA. Contudo, mesmo tendo um consumo energético maior, a eficiência global que considera a energia produzida dividida pela energia total consumida (energia da biomassa torrefeita, energia elétrica, energia térmica e perdas) do processo ainda é maior para a gaseificação em LA, considerando todas faixas de variação de ER e SB: em média 3,6% maior para o cenário C1, em média 3,1% maior para o cenário C2 e em média 2,8% maior para o cenário C3.

A Figura 5.28 apresenta os resultados para o consumo total de energia (energia da biomassa torrefeita, energia térmica e elétrica não incluindo as perdas) para a realização da gaseificação em LA para o cenário C1. A Figura 5.29 apresenta a eficiência à frio da gaseificação em LA para o cenário C1.

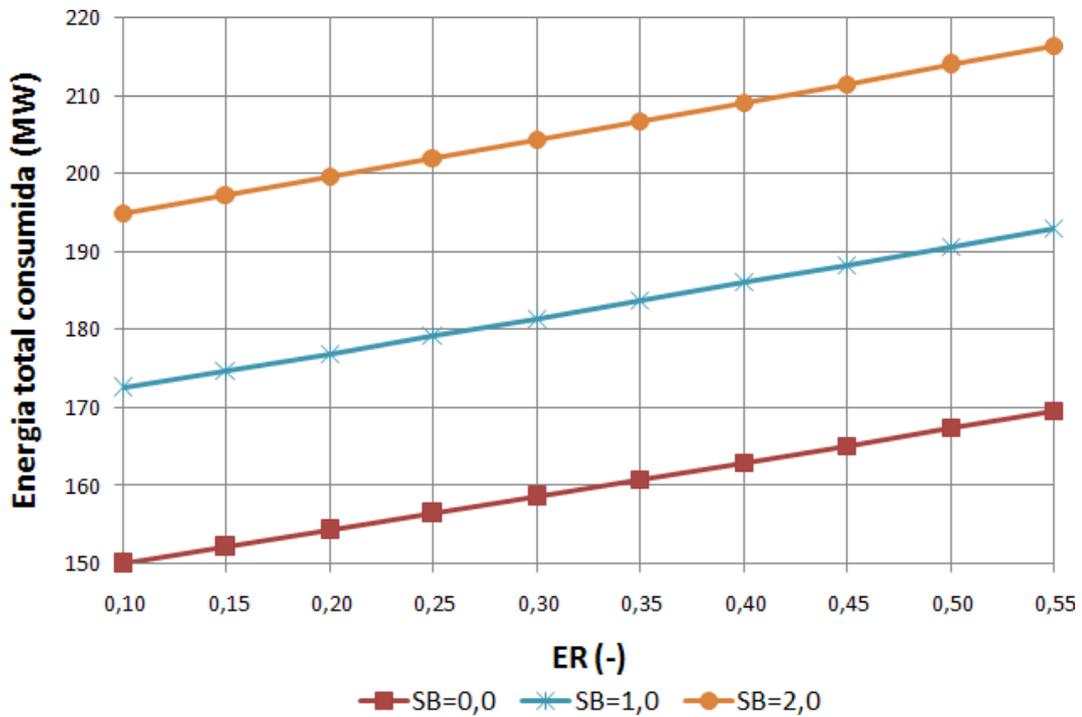


Figura 5.28 – Consumo total de energia (elétrica+térmica) para a realização da gaseificação em LA para o cenário C1.

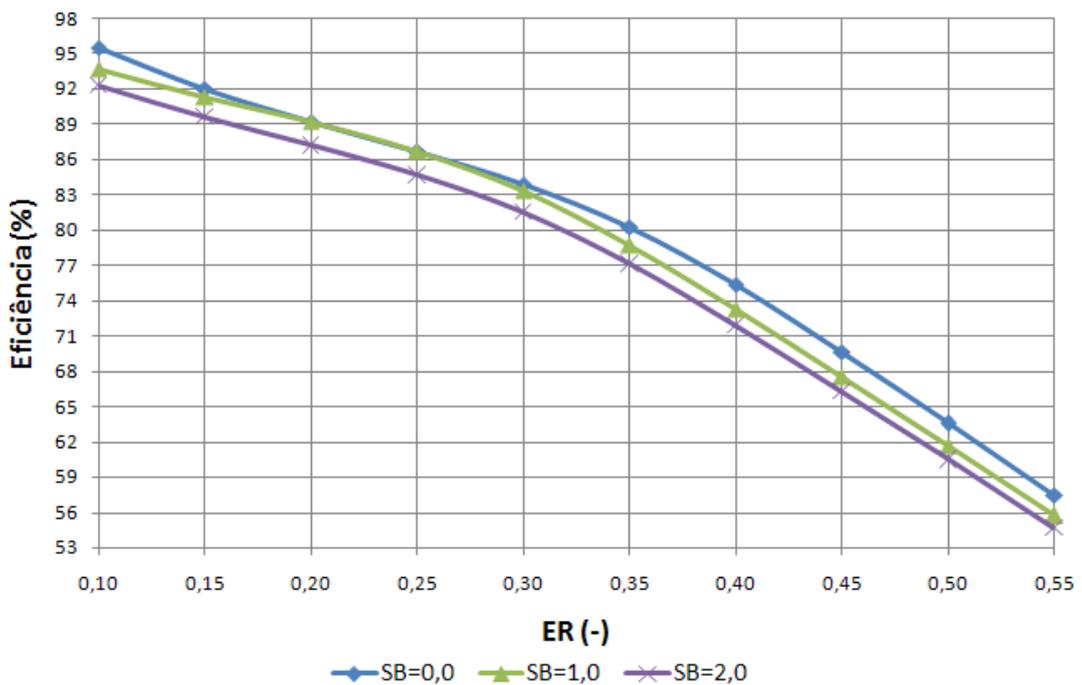


Figura 5.29 – Eficiência à frio da gaseificação em LA para o cenário C1.

A Figura 5.30 apresenta a eficiência global da gaseificação em LA, considerando a energia produzida (syngas) e toda a energia consumida (energia da biomassa, energia térmica, elétrica e perdas).

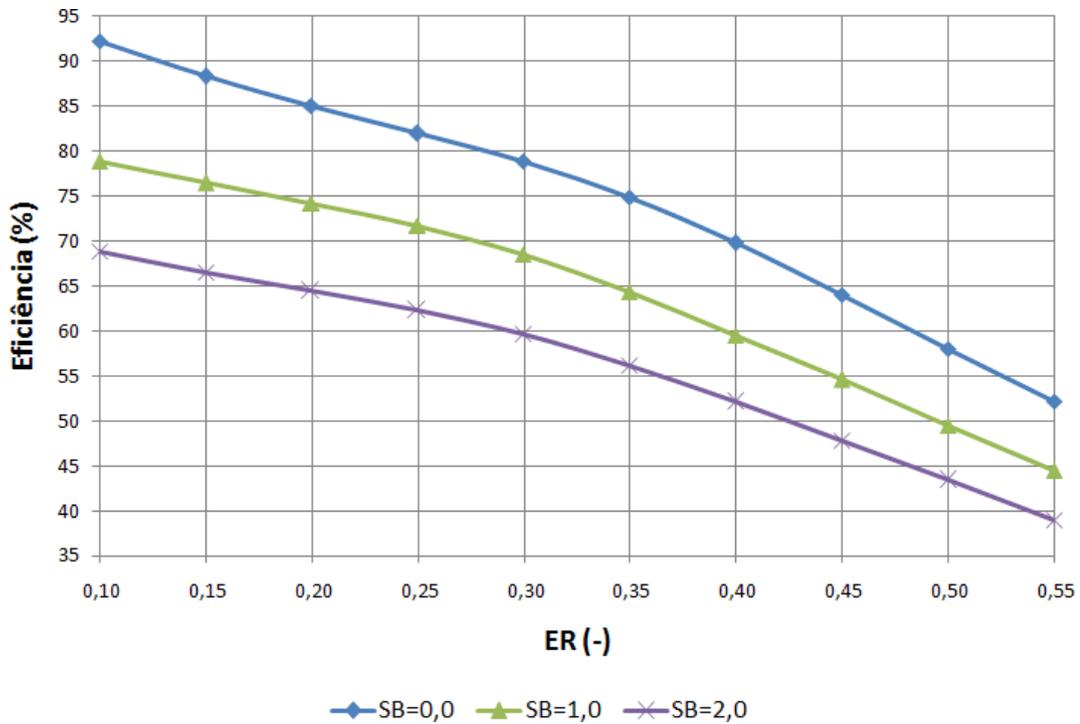


Figura 5.30 – Eficiência global (elétrica+térmica) da gaseificação em LA para o cenário C1.

A Tabela 5.20 apresenta os resultados energéticos da gaseificação em LA de biomassa torrefeita para o cenário C1, considerando todos os consumos de energia (elétrica+térmica), perdas e a energia contida no gás produzido. Da mesma forma que para os casos da gaseificação em LFC, deve-se observar que para o cenário C1, além do consumo de energia elétrica mostrado na Tabela 5.20 foi calculado que o consumo adicional de energia elétrica para os equipamentos auxiliares e utilidades para a realização da gaseificação em LA é igual a 1,278 MW_{el}, para ambos os casos com vapor e sem vapor.

Tabela 5.20 – Consumo de energia (elétrico e térmico) da gaseificação, perdas de calor e energia térmica do syngas para o cenário C1.

ER	Consumo de energia elétrica (MW _{el})			Consumo de energia térmica (MW _{th})		Perdas de calor (MW _{th})	Energia térmica do syngas (MW _{th})
	Produção de O ₂	Compressão do O ₂	Bombeamento da H ₂ O	Aquecimento do O ₂	Produção de vapor (aquecimento da H ₂ O)		
SB=0							
0,10	0,955	0,658	0	0,584	0	2,96	141,09
0,15	1,443	0,993	0	0,882	0	2,98	136,96
0,20	1,937	1,334	0	1,184	0	3,00	133,71
0,25	2,438	1,678	0	1,490	0	3,02	130,73
0,30	2,945	2,028	0	1,800	0	3,04	127,41
0,35	3,460	2,382	0	2,115	0	3,06	122,65
0,40	3,981	2,741	0	2,433	0	3,08	115,86
0,45	4,509	3,104	0	2,756	0	3,10	107,74
0,50	5,043	3,472	0	3,082	0	3,12	99,05
0,55	5,584	3,845	0	3,413	0	3,14	90,09
SB=1							
0,10	0,955	0,658	0,0708	0,584	22,44	2,96	138,40
0,15	1,443	0,993	0,0710	0,882	22,54	2,98	135,90
0,20	1,937	1,334	0,0712	1,184	22,63	3,00	133,64
0,25	2,438	1,678	0,0715	1,490	22,73	3,02	130,76
0,30	2,945	2,028	0,0717	1,800	22,82	3,04	126,47
0,35	3,460	2,382	0,0719	2,115	22,92	3,06	120,25
0,40	3,981	2,741	0,0722	2,433	23,01	3,08	112,70
0,45	4,509	3,104	0,0724	2,756	23,11	3,10	104,52
0,50	5,043	3,472	0,0726	3,082	23,20	3,12	96,04
0,55	5,584	3,845	0,0729	3,413	23,30	3,14	87,34
SB=2							
0,10	0,955	0,658	0,1242	0,584	44,90	2,96	136,42
0,15	1,443	0,993	0,1246	0,882	45,09	2,98	133,33
0,20	1,937	1,334	0,1251	1,184	45,28	3,00	130,63
0,25	2,438	1,678	0,1255	1,490	45,47	3,02	127,68
0,30	2,945	2,028	0,1259	1,800	45,66	3,04	123,69
0,35	3,460	2,382	0,1264	2,115	45,85	3,06	117,86
0,40	3,981	2,741	0,1268	2,433	46,04	3,08	110,57
0,45	4,509	3,104	0,1273	2,756	46,23	3,10	102,57
0,50	5,043	3,472	0,1277	3,082	46,42	3,12	94,26
0,55	5,584	3,845	0,1281	3,413	46,61	3,14	85,71

- **CENÁRIO C2**

Para o cenário C2 as condições de operação são mostradas no Anexo F, na Tabela F.1. Os resultados obtidos apresentam similaridade com os mostrados anteriormente para o cenário C1 e são mostrados no Anexo F, nas Figuras F.1 até F.8. A Tabela 5.21 apresenta os resultados do consumo energético total da gaseificação de biomassa torrefeita para o cenário C2.

- **CENÁRIO C3**

Para o cenário C3 as condições de operação são mostradas no Anexo F, na Tabela F.2. Os resultados obtidos apresentam similaridade com os mostrados anteriormente para o cenário C1 e são mostrados no Anexo F, nas Figuras F.9 até F.16. A Tabela 5.22 apresenta os resultados do consumo energético total da gaseificação de biomassa torrefeita para o cenário C3.

Tabela 5.21 – Consumo de energia (elétrico e térmico) da gaseificação, perdas de calor e energia térmica do syngas para o cenário C2.

ER	Consumo de energia elétrica (MW _{el})			Consumo de energia térmica (MW _{th})		Perdas de calor (MW _{th})	Energia térmica do syngas (MW _{th})
	Produção de O ₂	Compressão do O ₂	Bombeamento da H ₂ O	Aquecimento do O ₂	Produção de vapor (aquecimento da H ₂ O)		
SB=0							
0,10	1,340	0,923	0	0,819	0	4,14	198,40
0,15	2,025	1,394	0	1,237	0	4,17	193,31
0,20	2,718	1,872	0	1,661	0	4,20	189,40
0,25	3,421	2,355	0	2,091	0	4,23	185,63
0,30	4,133	2,846	0	2,526	0	4,26	180,65
0,35	4,855	3,343	0	2,967	0	4,28	173,17
0,40	5,586	3,846	0	3,414	0	4,31	162,98
0,45	6,326	4,355	0	3,866	0	4,34	151,30
0,50	7,076	4,872	0	4,325	0	4,37	139,02
0,55	7,835	5,394	0	4,789	0	4,40	126,40
SB=1							
0,10	1,340	0,923	0,0914	0,819	30,94	4,14	194,05
0,15	2,025	1,394	0,0917	1,237	31,07	4,17	191,54
0,20	2,718	1,872	0,0920	1,661	31,20	4,20	189,11
0,25	3,421	2,355	0,0923	2,091	31,33	4,23	185,26
0,30	4,133	2,846	0,0927	2,526	31,47	4,26	178,57
0,35	4,855	3,343	0,0930	2,967	31,60	4,28	169,26
0,40	5,586	3,846	0,0933	3,414	31,73	4,31	158,38
0,45	6,326	4,355	0,0936	3,866	31,86	4,34	146,79
0,50	7,076	4,872	0,0939	4,325	31,99	4,37	134,82
0,55	7,835	5,394	0,0942	4,789	32,13	4,40	122,56
SB=2							
0,10	1,340	0,923	0,1629	0,819	273,872	4,14	191,30
0,15	2,025	1,394	0,1635	1,237	277,88	4,17	187,84
0,20	2,718	1,872	0,1641	1,661	281,92	4,20	184,83
0,25	3,421	2,355	0,1647	2,091	285,97	4,23	181,04
0,30	4,133	2,846	0,1653	2,526	290,07	4,26	174,85
0,35	4,855	3,343	0,1659	2,967	294,20	4,28	166,01
0,40	5,586	3,846	0,1665	3,414	298,37	4,31	155,45
0,45	6,326	4,355	0,1670	3,866	302,55	4,34	144,09
0,50	7,076	4,872	0,1676	4,325	306,78	4,37	132,33
0,55	7,835	5,394	0,1682	4,789	311,05	4,40	120,28

Tabela 5.22 – Consumo de energia (elétrico e térmico) da gaseificação, perdas de calor e energia térmica do syngas para o cenário C3.

ER	Consumo de energia elétrica (MW _{el})			Consumo de energia térmica (MW _{th})		Perdas de calor (MW _{th})	Energia térmica do syngas (MW _{th})
	Produção de O ₂	Compressão do O ₂	Bombeamento da H ₂ O	Aquecimento do O ₂	Produção de vapor (aquecimento da H ₂ O)		
SB=0							
0,10	1,700	1,170	0	1,0390	0	5,24	251,41
0,15	2,567	1,768	0	1,5691	0	5,27	246,78
0,20	3,446	2,373	0	2,1064	0	5,31	244,16
0,25	4,337	2,986	0	2,6506	0	5,34	241,20
0,30	5,239	3,607	0	3,2021	0	5,38	234,43
0,35	6,153	4,236	0	3,7609	0	5,41	222,28
0,40	7,079	4,874	0	4,3266	0	5,45	207,71
0,45	8,016	5,519	0	4,8991	0	5,48	192,42
0,50	8,965	6,172	0	5,4792	0	5,52	176,78
0,55	9,925	6,834	0	6,0664	0	5,55	160,79
SB=1							
0,10	1,700	1,170	0,1067	1,0390	37,40	5,24	245,46
0,15	2,567	1,768	0,1071	1,5691	37,56	5,27	246,06
0,20	3,446	2,373	0,1075	2,1064	37,71	5,31	246,29
0,25	4,337	2,986	0,1079	2,6506	37,89	5,34	241,28
0,30	5,239	3,607	0,1083	3,2021	38,06	5,38	230,27
0,35	6,153	4,236	0,1086	3,7609	38,22	5,41	216,67
0,40	7,079	4,874	0,1090	4,3266	38,39	5,45	202,21
0,45	8,016	5,519	0,1094	4,8991	38,55	5,48	187,29
0,50	8,965	6,172	0,1098	5,4792	38,71	5,52	172,05
0,55	9,925	6,834	0,1102	6,0664	38,88	5,55	156,47
SB=2							
0,10	1,700	1,170	0,1917	1,0390	74,81	5,24	242,02
0,15	2,567	1,768	0,1925	1,5691	75,14	5,27	241,08
0,20	3,446	2,373	0,1932	2,1064	75,47	5,31	240,96
0,25	4,337	2,986	0,1939	2,6506	75,80	5,34	236,72
0,30	5,239	3,607	0,1947	3,2021	76,13	5,38	226,30
0,35	6,153	4,236	0,1954	3,7609	76,46	5,41	213,05
0,40	7,079	4,874	0,1961	4,3266	76,79	5,45	198,86
0,45	8,016	5,519	0,1968	4,8991	77,11	5,48	184,20
0,50	8,965	6,172	0,1976	5,4792	77,44	5,52	169,20
0,55	9,925	6,834	0,1983	6,0664	77,77	5,55	153,85

5.2.3 Definição dos cenários de gaseificação analisados

Conforme os resultados apresentados nos itens antecedentes podem existir inúmeras condições possíveis para a produção dos combustíveis por meio do syngas, que por sua vez, dependem das condições de operação do processo de gaseificação, em função das vazões de O_2 e vapor introduzidas no reator de gaseificação. Entretanto, conforme Siedlecki (2011) em termos práticos a variação destes parâmetros de operação é bem rígida, de tal forma que ER varia entre 0,20–0,40; e da mesma forma SB nunca é maior do que 1,0. Portanto, neste trabalho foram selecionadas duas condições típicas de operação para a gaseificação em LFC e LA, as quais são empregadas como padrão de referência para a avaliação dos cenários prospectivos de produção de combustíveis derivados do syngas. As condições de operação selecionadas são: ER=0,30/SB=0 e ER=0,30/SB=1,0.

Este procedimento é frequentemente realizado nos trabalhos que avaliam a produção de combustíveis de segunda geração através da gaseificação. As condições de operação selecionadas são mostradas em detalhes na Tabela 5.23, juntamente com a composição do gás e as variáveis calculadas do processo. Deve-se ressaltar que além de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , N_2 e H_2O o gaseificador produz outras substâncias que são consideradas contaminantes para os processos subsequentes de síntese, tais como, cinzas, H_2S , HCl , NH_3 , alcatrões, etc. Essas substâncias estão presentes no gás produzido na gaseificação em pequenas quantidades, entretanto, mesmo assim, precisam ser removidas.

As figuras mostradas abaixo apresentam os balanços de massa e energia do processo da gaseificação. As Figuras 5.31, 5.32 e 5.33 apresentam os balanços de massa e energia para o processo de gaseificação em LFC respectivamente para os cenários C1, C2 e C3. As Figuras 5.34, 5.35 e 5.36 apresentam os balanços de massa e energia para o processo de gaseificação em LA para os cenários C1, C2 e C3, respectivamente.

Tabela 5.23 – Parâmetros operacionais, composição do syngas produzido na gaseificação em LFC e LA e variáveis calculadas do processo.

Parâmetros operacionais	Unidade	Gaseificação em Leito Fluidizado Circulante (LFC)						Gaseificação em Leito Arrastado (LA)					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
Condições de gaseificação		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Vazão total de biomassa torrefeita	kg/s	7,312	7,312	10,082	10,082	12,201	12,201	7,312	7,312	10,082	10,082	12,201	12,201
Conversão de carbono	%	90,39	90,39	90,39	90,39	90,39	90,39	95,54	95,54	95,54	95,54	95,54	95,54
Carbono da biomassa não reagido	kg/s	0,3755	0,3755	0,5233	0,5233	0,6518	0,6518	0,1742	0,1742	0,2428	0,2428	0,3024	0,3024
Vazão de biomassa gaseificada	kg/s	6,9365	6,9365	9,5587	9,5587	11,5492	11,5492	7,1378	7,1378	9,8392	9,8392	11,8986	11,8986
Vazão de O ₂ (95%O ₂ +5% N ₂)	kg/s	3,4566	3,4566	4,8522	4,8522	6,1556	6,1556	3,6249	3,6249	5,0867	5,0867	6,4477	6,4477
Vazão de vapor	kg/s	0	6,9365	0	9,5587	0	11,5492	0	7,1378	0	9,8392	0	11,8986
Temperatura	°C	600	550	632	594	652	609	964	910	994	930	1099	1028
Pressão	bar	2	2	2	2	2	2	40	40	40	40	40	40
Composição do syngas													
H ₂	kg/s	0,1507	0,3984	0,2771	0,7111	0,3945	0,9396	0,3136	0,5904	0,4738	0,8410	0,7053	1,0894
CO	kg/s	3,0542	0,9585	5,4115	2,3267	7,7153	3,4416	6,7452	4,4973	9,8602	6,5969	12,8867	9,5291
CO ₂	kg/s	4,8743	8,6963	5,7469	11,7513	6,1063	14,1186	1,8941	6,0544	2,2470	8,0983	2,4115	8,5956
CH ₄	kg/s	1,1916	0,9988	1,3814	0,9596	1,5455	1,0727	0,4327	0,2038	0,4838	0,2201	0,2451	0,0660
N ₂	kg/s	0,2114	0,2110	0,2957	0,2951	0,3739	0,3732	0,2181	0,2173	0,3050	0,3040	0,3857	0,3851
H ₂ O	kg/s	0,5108	5,6661	0,7444	7,3713	0,8750	8,6133	0,7580	5,9355	1,0009	8,1485	1,0164	9,8833
H ₂ S	kg/s	0,0105	0,0105	0,0146	0,0146	0,0183	0,0183	0,0105	0,0105	0,0146	0,0146	0,0183	0,0183
NH ₃	kg/s	0,0002	0,0008	0,0003	0,0010	0,0004	0,0012	0,0012	0,0021	0,0016	0,0028	0,0017	0,0024
HCl	kg/s	0,0020	0,0020	0,0028	0,0028	0,0035	0,0035	0,0020	0,0020	0,0028	0,0028	0,0035	0,0035
C ₂ H ₆	kg/s	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000
Cinzas	kg/s	0,3870	0,3870	0,5359	0,5359	0,6719	0,6719	0,3870	0,3870	0,5359	0,5359	0,6719	0,6719
Outros componentes	kg/s	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003
Vazão total de syngas	kg/s	10,3931	17,3296	14,4109	23,9696	17,7048	29,2540	10,7627	17,9005	14,9259	24,7651	18,3463	30,2449
Vazão volumétrica gás	Nm ³ /s	9,205	18,489	13,628	26,877	17,468	33,362	11,832	21,512	16,826	30,019	21,976	37,555
Variáveis calculadas do processo													
Poder calorífico inferior (PCI)	MJ/kg	10,447	6,202	10,898	6,544	11,444	6,878	11,839	7,065	12,103	7,211	12,778	7,614
Poder calorífico inferior (PCI)	MJ/Nm ³	11,795	5,813	11,524	5,836	11,599	6,031	10,769	5,879	10,736	5,949	10,668	6,132
Energia produzida	MW _{th}	108,577	107,478	157,050	156,857	202,614	201,209	127,420	126,467	180,648	178,581	234,429	230,285
Energia da biomassa na entrada	MW _{th}	157,749	157,749	221,068	221,068	279,232	279,232	157,749	157,749	221,068	221,068	279,232	279,232
Energia térmica consumida	MW _{th}	0,009	21,259	0,013	30,283	0,016	36,576	1,800	24,620	2,526	33,996	3,202	41,262
Energia elétrica consumida	MW _{el}	4,177	4,179	5,860	5,863	7,425	7,428	6,251	6,323	8,770	8,863	11,108	11,216
Energia total consumida na gaseificação	MW	4,186	25,438	5,873	36,146	7,441	44,004	8,051	30,943	11,296	42,859	14,310	52,478
Perdas de calor	MW _{th}	2,900	2,900	4,066	4,066	5,142	5,142	3,037	3,037	4,257	4,257	5,379	5,379
Eficiência à frio da gaseificação	%	67,6	59,1	69,8	61,4	71,2	62,7	78,4	68,2	79,3	68,9	81,5	70,7
Eficiência global (elétrica+térmica)	%	65,9	57,8	68,0	60,0	69,4	61,3	75,5	66,0	76,3	66,6	78,4	68,3

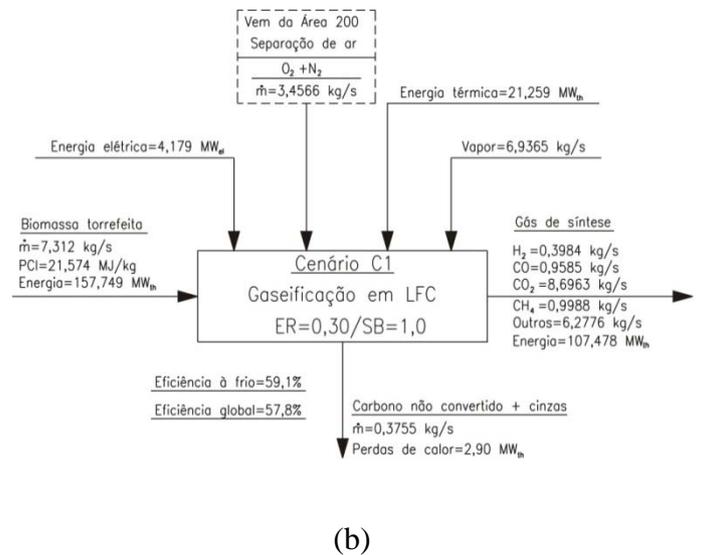
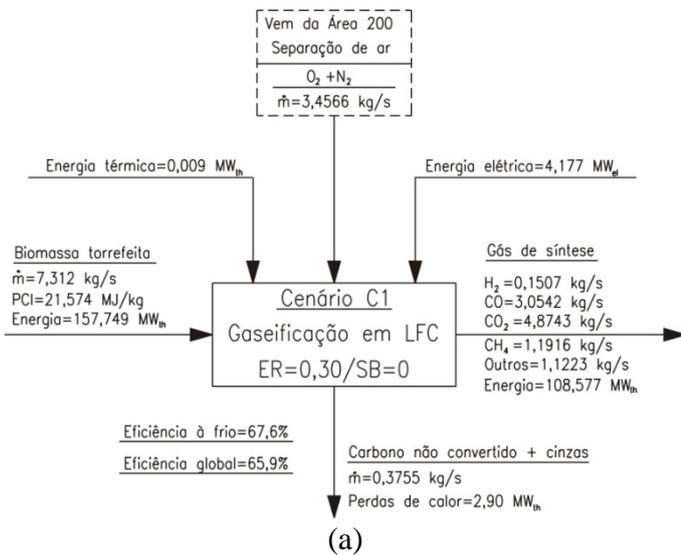


Figura 5.31 – Balanço de massa e energia da gaseificação em LFC para o cenário C1.

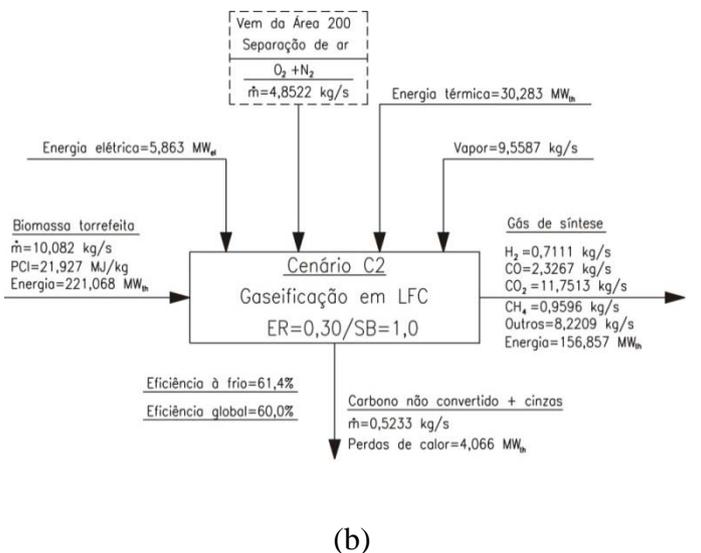
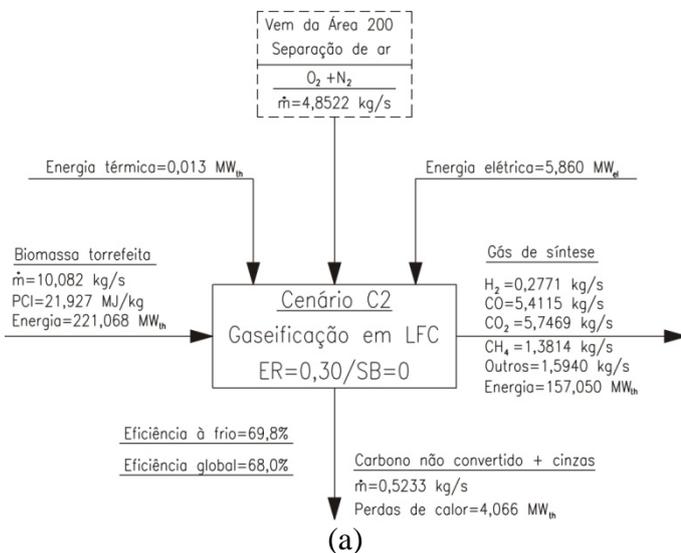


Figura 5.32 – Balanço de massa e energia da gaseificação em LFC para o cenário C2.

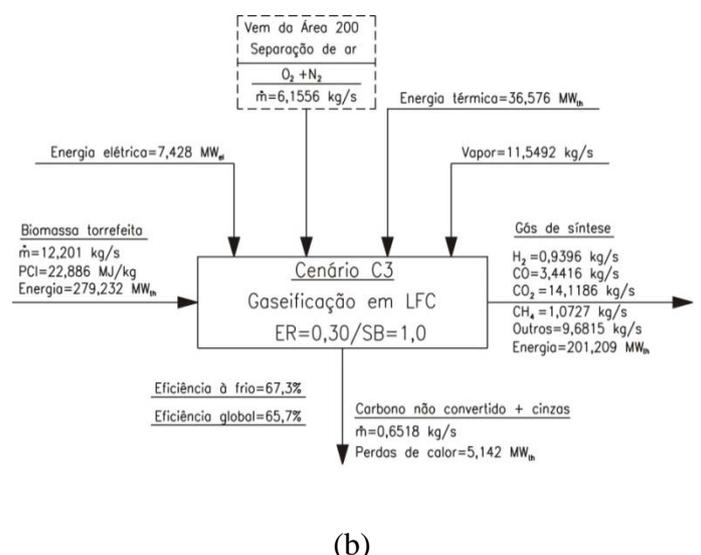
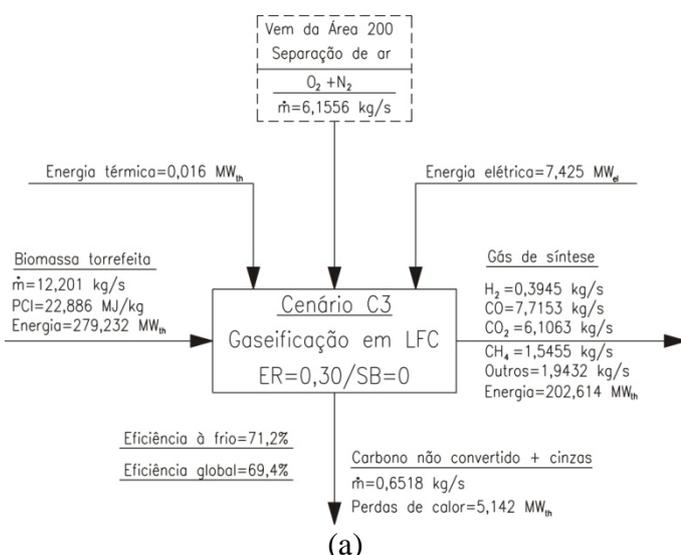


Figura 5.33 – Balanço de massa e energia da gaseificação em LFC para o cenário C3.

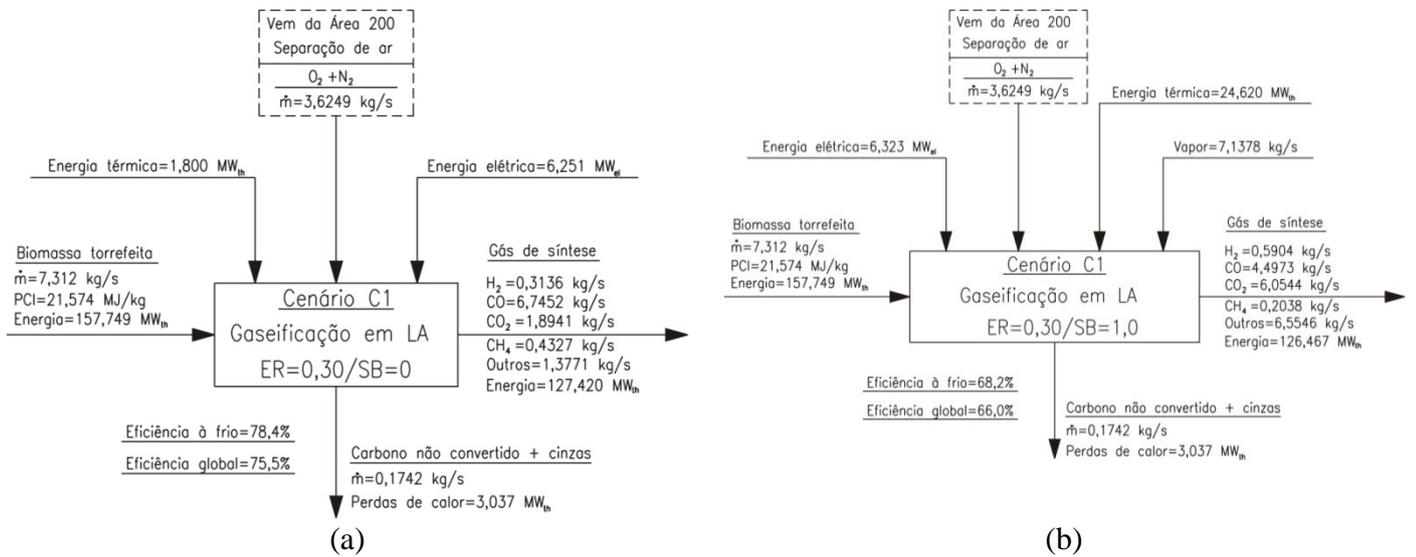


Figura 5.34 – Balanço de massa e energia da gaseificação em LA para o cenário C1.

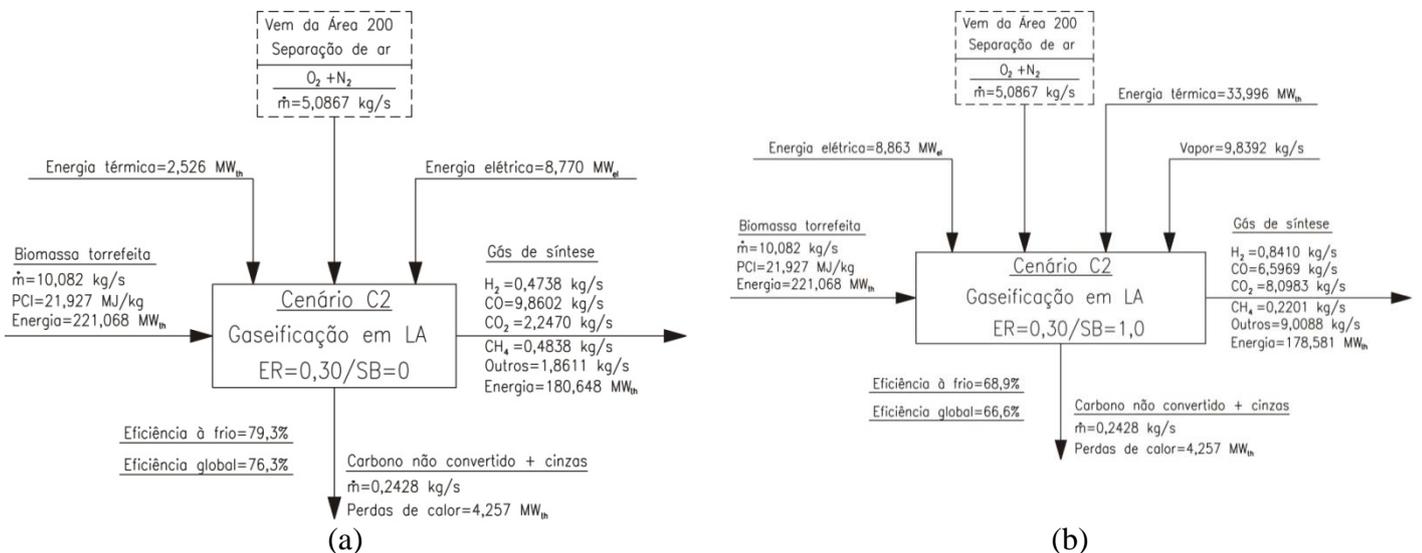


Figura 5.35 – Balanço de massa e energia da gaseificação em LA para o cenário C2.

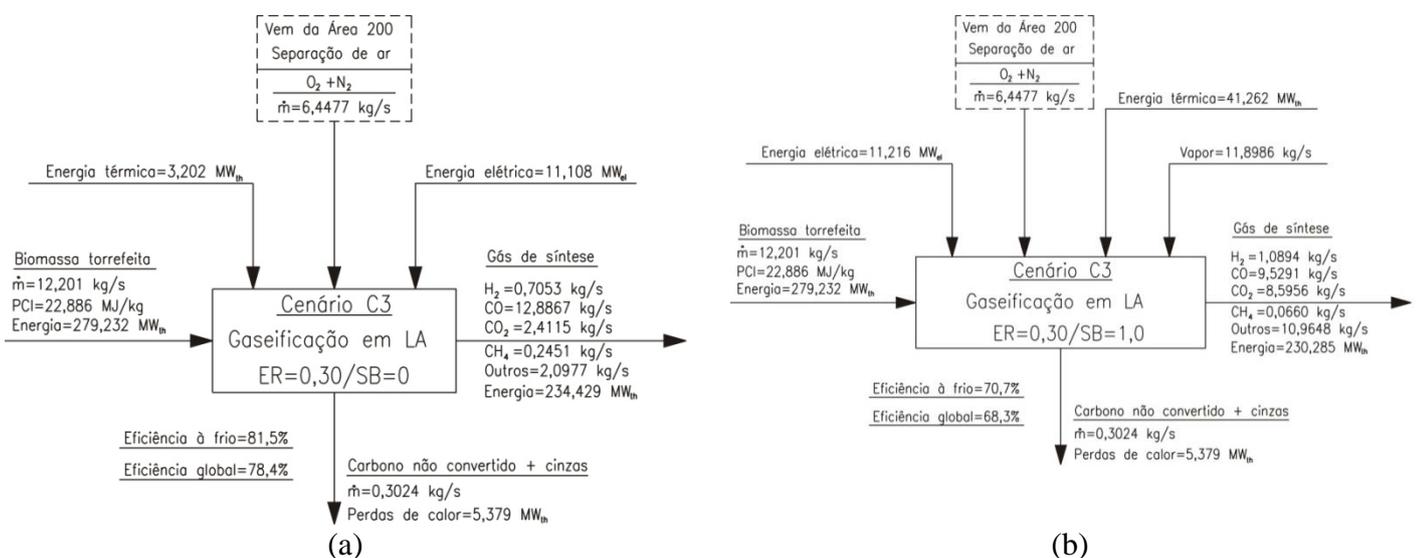


Figura 5.36 – Balanço de massa e energia da gaseificação em LA para o cenário C3.

5.3 ÁREA 400: LIMPEZA DO SYNGAS

5.3.1 Processo de aminas (MDEA) para LFC

Para o atendimento dos requerimentos de remoção de contaminantes do syngas produzido na gaseificação em LFC foram analisados dois sistemas: processo de aminas (MDEA) e processo de metanol refrigerado (Rectisol). Na Tabela G.1 (mostrada no Anexo G) são mostrados os principais parâmetros de operação do sistema de limpeza para remoção das partículas por meio de um ciclone, dos alcatrões através de um lavador de gases, além da compressão e resfriamento do syngas. As siglas entre parênteses colocadas à frente da denominação do parâmetro (vazão, pressão, temperatura, eficiência, etc.) da Tabela G.1, e das tabelas subsequentes mostradas no Anexo G, e também nesta seção representam os fluxos descritos nos diagramas de fluxos realizado no Aspen PlusTM mostrados na Figura 4.14.

O processo de remoção de gases ácidos que promove a remoção de H₂S e CO₂ presentes no syngas é realizado por aminas (MDEA) que possuem elevada seletividade para o H₂S. O processo de absorção é principalmente governado pela dissociação química do H₂S, processo este que é altamente influenciado pela pressão e temperatura de absorção e pH da solução de solvente. Dessa forma, a solução de MDEA e H₂O precisa ser constantemente reposta, conforme mostrado na Tabela G.2, que além disso, mostra também as condições de operação do sistema, bem como o consumo energético do processo. Deve-se ressaltar que neste estudo foi realizada uma análise preliminar sobre o processo de MDEA no Aspen PlusTM, baseada em cálculos preliminares de balanço de massa e energia extraídos de NREL (2009a). Na Tabela G.2 são mostrados os consumos de energia térmica total do processo de MDEA, que é composto pelo somatório dos fluxos WC02HEAT, WC03HEAT, WC04HEAT e WC05HEAT, além do consumo interno do processo de MDEA (não mostrado na Figura 4.14). O consumo de eletricidade total é composto pelo somatório dos fluxos WC04ELEC, WC05ELEC, além do consumo elétrico interno do processo de MDEA (não mostrado na Figura 4.14).

Depois que os gases ácidos são removidos, o fluxo de syngas segue para a próxima seção de condicionamento e o fluxo rico em H₂S é encaminhado para a seção de oxidação para a formação de SO₂. O processo pode ser executado por dois caminhos: processo a altas temperaturas que operam acima do ponto de orvalho do enxofre e processo a médias temperaturas que operam abaixo do ponto de orvalho. Neste caso, conforme relatado anteriormente realizou-se um processo acima do ponto de orvalho. O parâmetro de consumo

total de eletricidade é composto pela energia elétrica associada a produção de O₂, (não mostrado no diagrama de fluxos da Figura 4.16), eletricidade para compressão do O₂ (OX01ELEC), energia elétrica da bomba de H₂O (OX02ELEC) e a energia elétrica interna consumida pelo processo de oxidação (não mostrado na Figura 4.16). A Tabela G.3 mostra os valores dos parâmetros do processo de oxidação catalítica do H₂S resultante do processo de MDEA, bem como a energia térmica requerida para o aquecimento do syngas até a temperatura de 375 °C na saída do processo de limpeza (WC07HEAT).

A Tabela 5.24 apresenta a composição química do syngas na saída do sistema de limpeza, os parâmetros de pressão e temperatura do mesmo, as eficiências de remoção de CO₂ e H₂S, o consumo total de energia térmica, energia elétrica, a quantidade total de vapor gerada e que é enviada à seção de geração de energia e cogeração (Área 700) e as relações molares H₂/CO.

Tabela 5.24 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (WC07SYCL)							
Pressão do syngas (WC07SYCL)	bar	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5	27,5
Temperatura do syngas (WC07SYCL)	°C	375	375	375	375	375	375
Vazão de H ₂ (WC07SYCL)	kg/s	0,1507	0,3984	0,2771	0,7111	0,3945	0,9396
Vazão de CO (WC07SYCL)	kg/s	3,0542	0,9585	5,4115	2,3267	7,7153	3,4416
Vazão de CO ₂ (WC07SYCL)	kg/s	1,7863	4,6012	1,1701	5,4100	0,2034	5,9991
Vazão de CH ₄ (WC07SYCL)	kg/s	1,1916	0,9988	1,3814	0,9596	1,5455	1,0727
Vazão de N ₂ (WC07SYCL)	kg/s	0,2114	0,2110	0,2957	0,2951	0,3739	0,3732
Vazão de C ₂ H ₄ (WC07SYCL)	kg/s	8,59E-6	2,90E-7	1,45E-5	6,00E-7	2,13E-5	8,80E-7
Vazão de C ₂ H ₆ (WC07SYCL)	kg/s	1,12E-4	1,63E-5	1,17E-4	1,44E-4	1,26E-4	1,61E-5
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	14,997	18,574	21,865	28,470	28,548	36,383
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	5,254	7,641	7,882	11,883	10,305	15,316
Eficiência de remoção de CO ₂	%	63,4	47,1	79,6	54,0	96,7	57,5
Eficiência de remoção de H ₂ S	%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Relação H ₂ /CO molar	–	0,69	5,82	0,71	4,28	0,72	3,82
Vapor produzido (WC01STEa)	kg/s	2,94	5,04	4,50	7,88	5,84	10,08
Temperatura do vapor (WC01STEa)	°C	222	239	228	236	237	221
Pressão do vapor (WC01STEa)	bar	22	22	22	22	22	22

Deve-se notar que na Tabela 5.24 que a energia total (térmica ou elétrica) do sistema de limpeza é composta pelo somatório global das energias consumidas em todas as etapas do processo. Depois da saída do processo de limpeza o syngas ainda possui concentrações

significativas de CH_4 e concentrações baixas de C_2H_4 e C_2H_6 , as quais devem ser convertidas em H_2 e CO na seção de condicionamento do syngas (Área 500 Condicionamento do syngas). A relação molar H_2/CO fornece um indicativo importante sobre qualidade do syngas em relação aos requerimentos de síntese catalítica, por isso esta relação molar foi incluída na Tabela 5.24. A Figura 5.37 mostra uma comparação entre o somatório total das energias térmica e elétrica consumidas no sistema de limpeza do syngas (incluindo a remoção de partículas, alcatrões e gases ácidos) em função da vazão de gases ácidos ($\text{H}_2\text{S}+\text{CO}_2$) removida para os cenários avaliados.

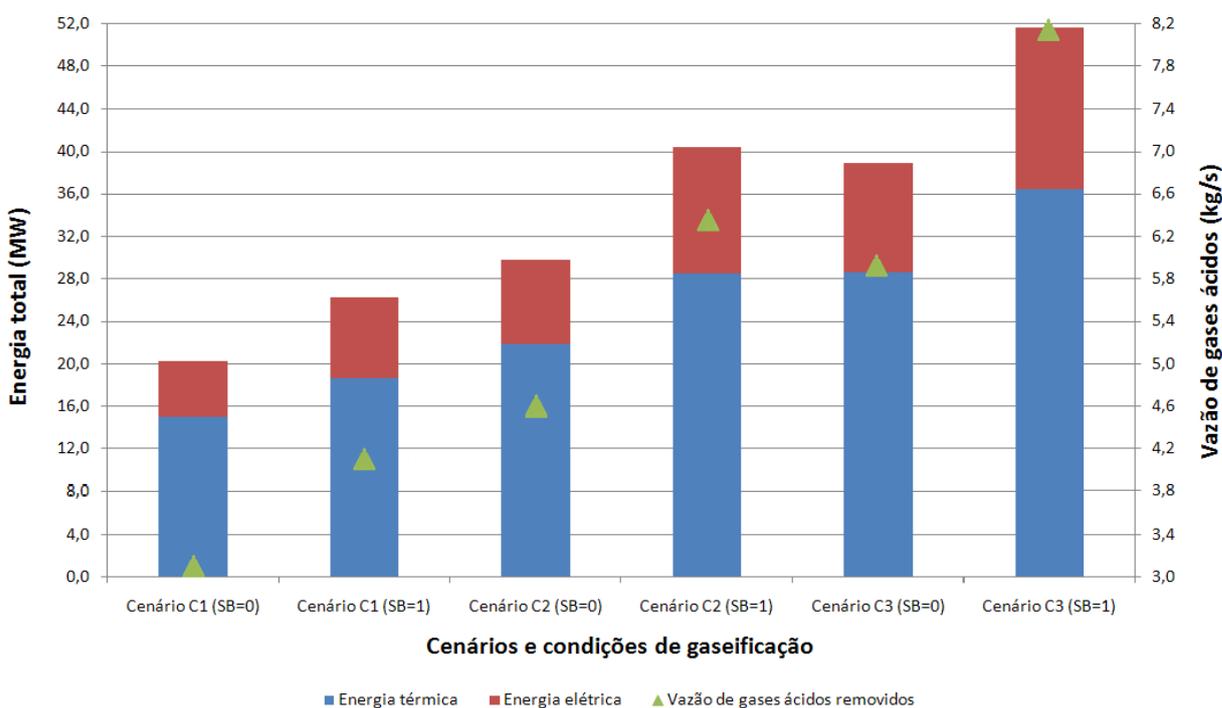


Figura 5.37 – Consumo de energia térmica, elétrica e vazão de gases ácidos removida através do processo de MDEA.

5.3.2 Processo de metanol refrigerado (Rectisol) para LFC

O diagrama de fluxos do processo Rectisol é similar ao processo de MDEA em relação à remoção de partículas (ciclone) e alcatrões (lavador de gases), portanto os parâmetros analisados são análogos os mostrados na Tabela G.1. Entretanto, os requerimentos em relação a pressão de operação são diferentes, dessa forma, os parâmetros do consumo de eletricidade para a compressão (WC03ELEC) e a energia térmica para o resfriamento do syngas (WC01HEAT) do processo Rectisol de remoção dos gases ácidos apresentado previamente na Figura 4.20 são mostrados na Tabela G.5. Existem diversas configurações possíveis para o

processo Rectisol, dependendo dos requerimentos, especificações e de fatores de escala de utilização.

Neste trabalho foi utilizada uma configuração simplificada do processo Rectisol baseada em determinações de balanço de massa e energia previamente estabelecidos por Larson *et al.* (2006a,b). O solvente metanol é completamente miscível com água, e isto reduz suas as perdas, e além disso, a solução CH₃OH–H₂O possui alta estabilidade térmica e química. Os principais parâmetros de controle do processo são pressão, temperatura e concentração de solvente na solução, que não apresenta propriedades corrosivas e não causa problemas de degradação em equipamentos e catalisadores. A Tabela 5.25 apresenta a composição do syngas na saída do processo Rectisol, os consumos energéticos (térmico e elétrico), eficiências de remoção de CO₂ e H₂S, relação molar H₂/CO e vazões e parâmetros de vapor produzido.

Tabela 5.25 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo Rectisol.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (WC07SYCL)							
Pressão de saída do syngas (WC07SYCL)	bar	39	39	39	39	39	39
Temperatura do syngas (WC07SYCL)	°C	375	375	375	375	375	375
Vazão de H ₂ (WC07SYCL)	kg/s	0,1507	0,3984	0,2771	0,7111	0,3945	0,9396
Vazão de CO (WC07SYCL)	kg/s	3,0542	0,9585	5,4115	2,3267	7,7153	3,4416
Vazão de CO ₂ (WC07SYCL)	kg/s	1,7193	4,5130	1,0705	5,2720	0,0751	5,8224
Vazão de CH ₄ (WC07SYCL)	kg/s	1,1916	0,9988	1,3814	0,9596	1,5455	1,0727
Vazão de N ₂ (WC07SYCL)	kg/s	0,2114	0,2110	0,2956	0,2951	0,3738	0,3732
Vazão de C ₂ H ₄ (WC07SYCL)	kg/s	8,59E-6	2,90E-7	1,45E-5	6,00E-7	2,13E-5	8,80E-7
Vazão de C ₂ H ₆ (WC07SYCL)	kg/s	1,12E-4	1,63E-5	1,17E-4	1,44E-5	1,26E-4	1,61E-5
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	3,475	3,462	4,366	4,929	5,235	6,014
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	7,374	10,960	10,759	16,759	13,652	21,446
Eficiência de remoção de CO ₂	%	64,7	48,1	81,4	55,1	98,7	58,7
Eficiência de remoção de H ₂ S	%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Relação H ₂ /CO molar	–	0,69	5,82	0,72	4,28	0,72	3,82
Vapor produzido (WC01STE+OX01STE)	kg/s	4,65	7,35	7,09	11,47	9,18	14,66
Temperatura (WC01STE+OX01STE)	°C	264	228	241	230	239	223
Pressão do vapor (WC01STE+OX01STE)	bar	22	22	22	22	22	22
Vapor consumido (WC02STE)	kg/s	0,623	0,827	0,924	1,280	1,192	1,639
Pressão (WC02STE)	bar	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Temperatura (WC02STE)	°C	180	180	180	180	180	180

Conforme pode ser visualizado na Tabela G.5 (Anexo G) no processo Rectisol há perdas de metanol, o qual precisa ser devidamente repostado, além disso, também nesta tabela também são mostrados os consumos energéticos e as vazões de CO₂ e H₂S removidas. Na Tabela G.5 o consumo total de energia térmica corresponde ao somatório dos fluxos WCHEAT02, WCHEAT03, WCHEAT04, WCHEAT05, WCHEAT06, WCHEAT07, WCHEAT08, WCHEAT09, WCHEAT10, WCHEAT11, além do consumo de energia térmica interno do processo Rectisol (não mostrado na Figura 4.20), para produção de vapor (não mostrado na Figura 4.20) e resfriamento do N₂. (não mostrado na Figura 4.20). O fluxo WCHEAT12 corresponde a energia térmica necessária para elevar a temperatura do syngas na saída do processo Rectisol e está incluído na Tabela G.6.

Ainda na Tabela G.5 o consumo total de energia elétrica corresponde ao somatório dos fluxos WCELEC04, WCELEC05, WCELEC06, além do consumo elétrico interno do processo Rectisol (não mostrado na Figura 4.20) e da energia elétrica para bombeamento da H₂O para geração de vapor (não mostrado na Figura 4.20) e para compressão do N₂ (não mostrado na Figura 4.20). A Tabela G.6 apresenta os parâmetros do processo de oxidação do H₂S (Figura 4.21), contemplando a energia térmica para aquecimento do gás residual (OX01HEAT), e a energia elétrica total composta pelo somatório da eletricidade para produção do O₂ (não mostrado na Figura 4.21), compressão do O₂ (OX01ELEC), bombeamento da H₂O (OX02ELEC), a energia interna do processo de oxidação (não mostrado na Figura 4.21) e a energia térmica consumida para aumentar a temperatura do syngas na saída da limpeza (WCHEAT12).

A Figura 5.38 mostra uma comparação entre a energia total (térmica e elétrica) consumida para a limpeza do syngas, incluindo a remoção de partículas, alcatrões e gases ácidos em função da vazão mássica de gases ácidos (H₂S e CO₂) removida para os cenários analisados. Ao se comparar a Figura 5.37 do processo de MDEA e a Figura 5.38 do processo Rectisol para a gaseificação em LFC é possível observar que as vazões de gases ácidos removidas são semelhantes, devido as eficiências de remoção.

O processo de remoção dos gases ácidos através de MDEA consome mais energia térmica do que o processo Rectisol, em virtude dos ciclos de aquecimentos e resfriamentos internos. Por outro lado, o processo Rectisol consome mais energia elétrica do que o processo de MDEA, devido principalmente a elevação do pressão do syngas na entrada do processo Rectisol, além disso, no processo Rectisol também consome-se energia elétrica para o ciclo interno do syngas nas seções de absorção (C1), concentração de H₂S (C2), *stripper* de CO₂ e regeneração de solvente (C4). Esses resultados estão de acordo com os valores reportados na

literatura (Jiang e Bhattacharyya, 2014; Hedström, 2014; He e Hägg, 2014; Cormos *et al.*, 2012; Padurean *et al.*, 2012).

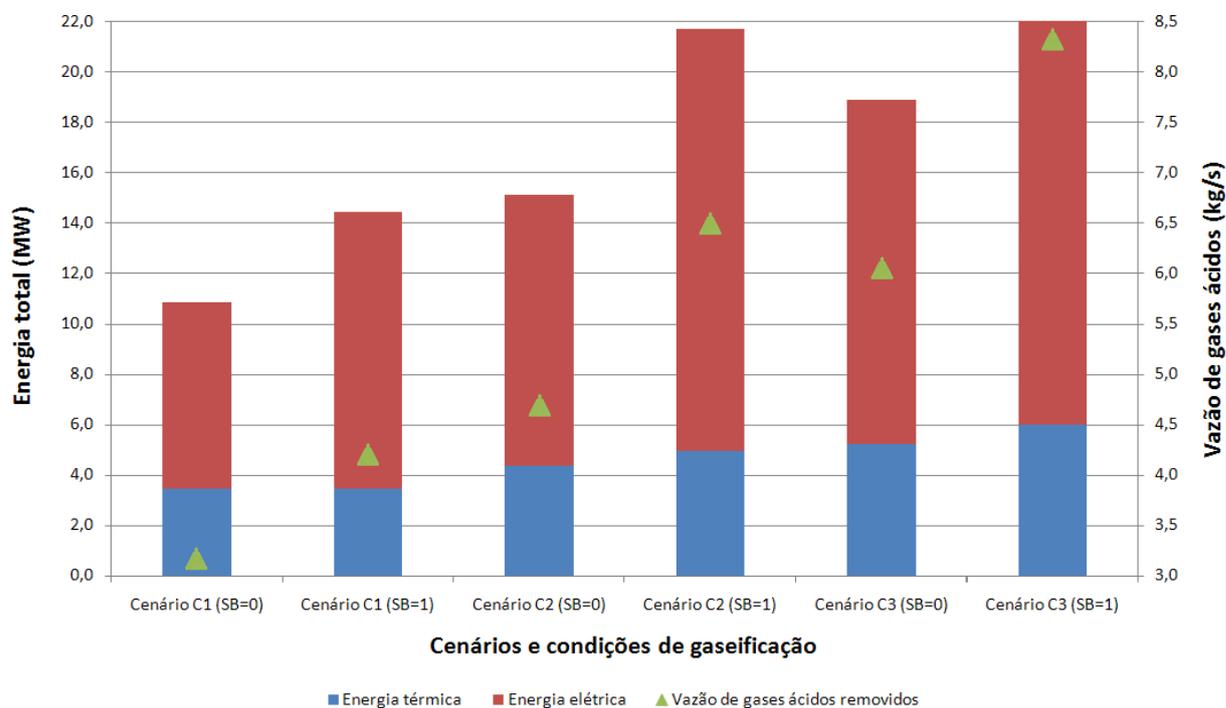


Figura 5.38 – Consumo de energia térmica, elétrica e vazão de gases ácidos removida através do processo Rectisol para gaseificação em LFC.

5.3.3 Processo de metanol refrigerado (Rectisol) para LA

A diferença da aplicação do processo Rectisol para a gaseificação de LA em relação à gaseificação de LFC é que no resfriamento do syngas gera-se vapor de 40 bar que é enviado diretamente à seção de cogeração (Área 700). Outra alteração significativa na comparação dos dois sistemas é que, neste caso a pressão de gaseificação em LA é de 40 bar, todavia antes da entrada do processo Rectisol a pressão será ligeiramente menor do que 40 bar devido as perdas de carga do sistema de limpeza (ciclone, lavador, etc.), conseqüentemente o consumo de eletricidade para a compressão do syngas antes da entrada do processo Rectisol será menor do que o sistema anterior (gaseificação em LFC). Por outro lado, neste caso, o consumo de energia térmica para aquecimento do syngas é maior do que o caso anterior para todos os casos analisados.

A Tabela G.7 (Anexo G) mostra os principais resultados do processo de limpeza do syngas proveniente da gaseificação em LA para a remoção de partículas através de um ciclone, da remoção de alcatrões no lavador de gases, bem como os parâmetros da

compressão e resfriamento do syngas antes do processo Rectisol. A Tabela G.8 mostra os parâmetros de operação e consumos energéticos do sistema Rectisol para a remoção dos gases ácidos do syngas provenientes da gaseificação em LA. A Tabela G.9 mostra os parâmetros do processo de oxidação do H₂S para o processo Rectisol para a gaseificação em LA. A Tabela 5.26 mostra um resumo geral dos resultados com a composição do syngas na saída do processo Rectisol para a gaseificação em LA, os consumos energéticos (térmico e elétrico), eficiências de remoção de CO₂ e H₂S, relação molar H₂/CO e vazões e parâmetros de vapor produzido.

Tabela 5.26 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (WC07SYCL)							
Pressão de saída do syngas (WC07SYCL)	bar	39	39	39	39	39	39
Temperatura do syngas (WC07SYCL)	°C	375	375	375	375	375	375
Vazão de H ₂ (WC07SYCL)	kg/s	0,3136	0,5902	0,4738	0,8410	0,7053	1,0894
Vazão de CO (WC07SYCL)	kg/s	6,7452	4,4983	9,8602	6,5969	12,8867	9,5291
Vazão de CO ₂ (WC07SYCL)	kg/s	0	0,9305	0	0,8826	0	0,2335
Vazão de CH ₄ (WC07SYCL)	kg/s	0,4327	0,2040	0,4838	0,2201	0,2451	0,0660
Vazão de N ₂ (WC07SYCL)	kg/s	0,2180	0,2173	0,3049	0,3039	0,3857	0,3850
Vazão de C ₂ H ₄ (WC07SYCL)	kg/s	1,10E-4	4,77E-6	1,42E-4	5,52E-6	1,05E-4	1,91E-6
Vazão de C ₂ H ₆ (WC07SYCL)	kg/s	1,40E-4	1,19E-5	1,38E-4	1,10E-5	4,09E-5	1,34E-6
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	6,190	9,298	8,483	12,871	10,859	16,202
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	1,215	2,481	1,686	3,390	2,108	3,923
Eficiência de remoção de CO ₂	%	100,0	84,6	100,0	89,1	100,0	97,3
Eficiência de remoção de H ₂ S	%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Relação H ₂ /CO molar	–	0,65	1,84	0,67	1,78	0,77	1,60
Vapor gerado no resfriamento (WC01STEAA)	kg/s	4,80	12,00	6,93	16,85	9,80	22,64
Temperatura do vapor (WC01STEAA)	°C	409	402	404	407	398	400
Pressão do vapor (WC01STEAA)	bar	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Vapor gerado na oxidação do H ₂ S (OX01STEAA)	kg/s	1,73	3,38	2,27	4,76	2,77	5,70
Temperatura do vapor (OX01STEAA)	°C	219	217	227	217	220	217
Pressão do vapor (OX01STEAA)	bar	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0	22,0
Vapor consumido (WC02STEAA)	kg/s	0,785	1,012	1,125	1,426	1,480	1,811
Pressão (WC02STEAA)	bar	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Temperatura (WC02STEAA)	°C	180	180	180	180	180	180

Nos casos nos quais somente se utiliza O₂ como agente de gaseificação a concentração de CO₂ produzida será bastante reduzida, em função das elevadas temperaturas de gaseificação, dessa forma, o processo Rectisol considerado neste caso é capaz de remover 100% das concentrações de CO₂. Entretanto, quando se emprega O₂ e vapor como agentes de gaseificação, as concentrações de CO₂ são elevadas devido a intensificação da reação de *shift*, e nesses casos, apesar da eficiência de remoção ser elevada, ainda restará uma concentração residual de CO₂. A Figura 5.39 mostra uma comparação entre a energia total (térmica e elétrica) consumida para a limpeza do syngas, incluindo a remoção de partículas, alcatrões e gases ácidos em função da vazão mássica de gases ácidos (H₂S e CO₂) removida para os cenários analisados. Nota-se que nos cenários C1, C2 e C3, para as condições nas quais SB=0 a vazão de gases ácidos removida é baixa em virtude da pequena taxa de formação CO₂, contudo quando SB=1 a concentração de CO₂ é incrementada, por isso a vazão de gases ácidos removidos aumenta, conforme mostrado na Figura 5.39.

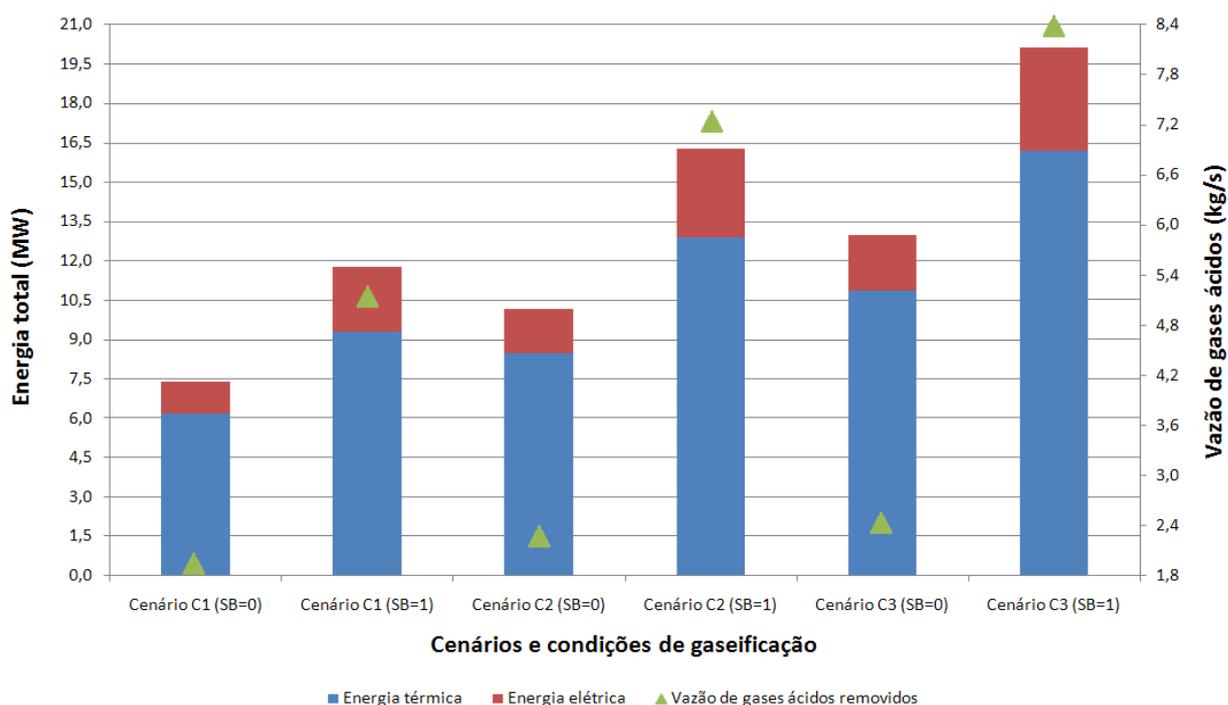


Figura 5.39 – Consumo de energia térmica, elétrica e vazão de gases ácidos removida através do processo Rectisol para gaseificação em LA.

5.3.4 Processo de limpeza a quente do syngas para LA

A Tabela G.10 mostra os parâmetros do processo de craqueamento catalítico dos alcatrões no bloco DCRGIB01 e de remoção das partículas em um filtro cerâmico poroso

composto por alumina e carvão de silício no bloco DCSEPC01 do diagrama de fluxos do Aspen Plus™. A Tabela G.11 apresenta os resultados para a redução da temperatura do syngas no trocador de calor DCHETS01 para a geração de vapor (DC01STEAM). A Tabela G.12 apresenta os resultados do filtro cilíndrico (DCSEPC02) composto por carvão ativado para a remoção de impurezas (álcalis, NH₃ e H₂O).

A Tabela G.13 mostra os parâmetros do processo de dessulfurização que opera em elevadas temperaturas, composto por um reator de dessulfurização (DCRSTC01) e um reator de regeneração (DCRSTC02) além do compressor de O₂ (DCCOMP01), do ciclone (DCCYCL01) além do separador de SO₂ (DCSEPC03).

A Tabela G.14 mostra os parâmetros da compressão do syngas até 50 bar pelo compressor DCCOMP02 antes da entrada do módulos de membranas (DCUSER01) para a remoção de CO₂, além disso, também são apresentados os resultados para a redução da temperatura do fluxo de syngas (DC09SYCL) no trocador de calor DCHETS02 para a geração de vapor de 22 bar no fluxo de saída (DC02STEAM). A Tabela G.15 mostra os parâmetros de vazão e eficiência de CO₂ removido do fluxo de entrada (DC10SYCL) através do processo de membranas poliméricas, além do consumo de energia térmica (DC01HEAT) para o aquecimento do syngas na saída (DC12SYCL) e os parâmetros do vapor produzido.

A Tabela 5.27 mostra o resumo geral dos resultados com a composição do syngas na saída do processo de remoção dos contaminantes operando à altas temperaturas, bem como os consumos energéticos (térmico e elétrico), eficiências de remoção de CO₂ e H₂S, relação molar H₂/CO e vazões e parâmetros de vapor produzido. Novamente, como na opção de limpeza anterior, nos casos nos quais somente se utiliza O₂ como agente de gaseificação a concentração de CO₂ produzida será bastante reduzida, em função das elevadas temperaturas de gaseificação, dessa forma, o processo de remoção a altas temperaturas considerado neste caso é capaz de remover mais de 90% das concentrações de CO₂.

Conforme esperado, observa-se que o sistema de remoção de contaminantes a altas temperaturas possui um consumo de energia elétrica e térmica inferior as demais opções analisadas neste trabalho, entretanto, conforme relatado nos Capítulos 2 e 4, estes equipamentos (filtros cerâmicos, dessulfurizador e membranas poliméricas) ainda se encontram em desenvolvimento, e espera-se que estejam disponíveis comercialmente no horizonte de médio–longo prazo.

Em relação ao processo de MDEA (gaseificação em LFC) o sistema de remoção dos contaminantes a altas temperaturas possui em média um consumo de energia térmica 6 vezes menor e 3 vezes menor de energia elétrica. Em relação ao sistema Rectisol (gaseificação em LFC) o consumo de energia térmica é similar, porém o consumo de energia elétrica do

sistema de limpeza a quente é em média 13 vezes menor. Em comparação com o sistema Rectisol, utilizado para a gaseificação em LA, o consumo de energia térmica do sistema de limpeza a quente é em média 6 vezes menor e o consumo de energia elétrica é em média 2 vezes menor.

Tabela 5.27 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo de limpeza a quente do syngas.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (DC12SYCL)							
Pressão de saída do syngas (DC12SYCL)	bar	45	45	45	45	45	45
Temperatura do syngas (DC12SYCL)	°C	375	375	375	375	375	375
Vazão de H ₂ (DC12SYCL)	kg/s	0,3162	0,5947	0,4774	0,8465	0,6936	1,0923
Vazão de N ₂ (DC12SYCL)	kg/s	0,2189	0,2182	0,3061	0,3052	0,3872	0,3866
Vazão de CO ₂ (DC12SYCL)	kg/s	0,1324	0,6067	0,2018	0,6491	0,1383	0,6881
Vazão de CO (DC12SYCL)	kg/s	6,7598	4,5064	9,8811	6,6094	13,2023	9,5377
Vazão de CH ₄ (DC12SYCL)	kg/s	0,4255	0,1939	0,4736	0,2074	0,2232	0,0591
Vazão de H ₂ O (DC12SYCL)	kg/s	5,52E-3	5,52E-3	7,64E-3	7,64E-3	9,58E-3	9,58E-3
Vazão de NH ₃ (DC12SYCL)	kg/s	3,38E-5	6,11E-5	4,58E-5	7,99E-5	4,83E-5	6,85E-5
Vazão de H ₂ S (DC12SYCL)	kg/s	1,05E-4	1,05E-4	1,46E-4	1,46E-4	1,83E-4	1,83E-4
Vazão de HCl (DC12SYCL)	kg/s	2,04E-5	2,04E-5	2,83E-5	2,83E-5	3,54E-5	3,54E-5
Vazão de C ₂ H ₄ (DC12SYCL)	kg/s	1,03E-4	4,27E-6	1,32E-4	4,90E-6	7,48E-5	1,61E-6
Vazão de C ₂ H ₆ (DC12SYCL)	kg/s	1,30E-4	1,04E-5	1,27E-4	9,53E-6	3,17E-5	1,07E-6
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	3,497	1,971	5,320	2,897	7,393	4,758
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	1,843	2,323	2,634	3,271	3,428	4,154
Eficiência de remoção de CO ₂	%	93,0	90,0	91,0	92,0	93,0	92,0
Eficiência de remoção de H ₂ S	%	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0
Relação H ₂ /CO molar	–	0,65	1,85	0,68	1,79	0,74	1,60
Vapor gerado (DC03STEA)	kg/s	6,92	10,21	9,98	14,57	13,55	20,14
Pressão do vapor (DC03STEA)	bar	22	22	22	22	22	22
Temperatura do vapor (DC03STEA)	°C	220	218	218	218	217	221

A Figura 5.40 mostra uma comparação entre a energia total (térmica e elétrica) consumida para a limpeza a quente do syngas, incluindo a remoção de partículas, alcatrões e gases ácidos em função da vazão mássica de gases ácidos (H₂S e CO₂) removida para os cenários analisados. Considerando os cenários C1, C2 e C3, para as condições em que SB=0 a vazão de gases ácidos removida é pequena devido a baixa taxa de formação de CO₂, porém quando SB=1 a concentração de CO₂ aumenta, por isso a vazão de gases ácidos removidos aumenta, e novamente, como na opção de limpeza analisada anteriormente.

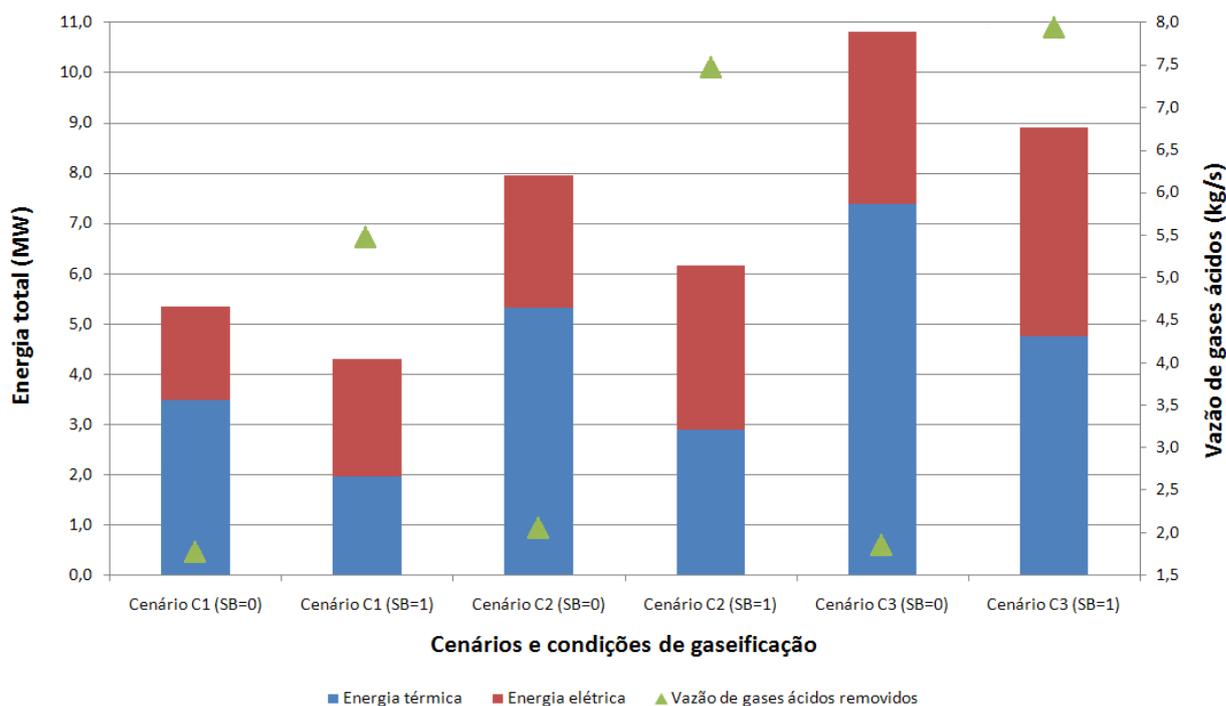


Figura 5.40 – Consumo de energia térmica, elétrica e vazão de gases ácidos removida através do processo de limpeza a quente do syngas para gaseificação em LA.

5.4 ÁREA 500: CONDICIONAMENTO DO SYNGAS

5.4.1 Reforma a vapor

Considera-se que a reforma a vapor é empregada para os dois tipos de gaseificação analisados (gaseificação em LFC e em LA) e para os quatro tipos de limpeza do syngas: MDEA, Rectisol (LFC), Rectisol (LA) e limpeza a quente do syngas. A reforma a vapor realiza o craqueamento dos hidrocarbonetos (CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6) através da introdução de vapor (SR01STEVA) em um reator de equilíbrio de Gibbs (SRRGIB01). O reator de equilíbrio é ajustado para operar na condição de equilíbrio químico restrito às espécies N_2 , H_2 , CO , CO_2 , H_2O . Como as reações são endotérmicas é necessário introduzir energia térmica (SRHEAT02) no reator para que as reações possam ocorrer.

O calor requerido pela reforma a vapor é fornecido pela combustão de um combustível provido externamente. O calor requerido para as reações de reforma é fornecido dentro do volume de controle. O processo de combustão do combustível requer a injeção de ar atmosférico, e os produtos da combustão saem na chaminé. Neste trabalho o processo de combustão não foi analisado com maiores detalhes, considerou-se a energia térmica

necessária para a condução da reforma a vapor, bem como para o aquecimento do syngas e geração de vapor e a energia dissipada no resfriamento do syngas. A eficiência global da reforma a vapor é calculada pela vazão do syngas multiplicado pelo seu PCI dividido pela energia térmica e elétrica requerida para a realização da reforma. Existe uma evidente correlação entre a Relação Vapor/Carbono (S/C) adicionada ao reformador e a eficiência do processo de reforma. A relação S/C pode variar de 2,0 até 5,0 sendo que quanto maior for a injeção de vapor, menor será a eficiência, por isso neste trabalho considerou-se S/C=3,0.

5.4.1.1 Reforma a vapor para gaseificação em LFC/MDEA

A Tabela 5.28 apresenta os resultados para a reforma a vapor para a gaseificação em LFC acoplado com o sistema MDEA para remoção dos gases ácidos presentes no syngas. Observa-se que a energia térmica do syngas sofre um incremento, por exemplo, para o cenário C1 e SB=0 a energia térmica do syngas na entrada da reforma (WC07SYCL) é igual a 108,572 MW_{th}, e na saída da reforma a vapor (SR04SYSR) é igual a 122,851 MW_{th}.

Tabela 5.28 – Composição do syngas e consumo de energia do processo de reforma a vapor para a gaseificação em LFC e remoção dos gases ácidos através do processo de MDEA.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (SR04SYSR)							
Pressão de saída do syngas (SR04SYSR)	bar	14	14	14	14	14	14
Temperatura do syngas (SR04SYSR)	°C	350	350	350	350	350	350
Vazão de H ₂ (SR04SYSR)	kg/s	0,6507	0,7002	0,8906	0,9729	1,1163	1,2339
Vazão de N ₂ (SR04SYSR)	kg/s	0,2112	0,2110	0,2959	0,2957	0,3744	0,3737
Vazão de CO ₂ (SR04SYSR)	kg/s	2,8944	2,9701	3,1943	3,2272	3,2415	3,5956
Vazão de CO (SR04SYSR)	kg/s	4,4297	3,7406	6,5354	5,3913	8,4803	6,8443
Vazão de H ₂ O (SR04SYSR)	kg/s	2,2302	2,9170	2,2827	3,0545	2,2372	3,3997
Energia antes da reforma (WC07SYCL)	MW _{th}	108,572	107,467	157,055	156,851	202,631	201,202
Energia depois da reforma (SR04SYSR)	MW _{th}	122,851	121,827	172,917	171,222	219,653	217,234
Aumento percentual da energia térmica	%	13,2	13,4	10,1	9,2	8,4	7,9
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	27,451	23,471	32,336	23,548	36,615	26,788
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	0,083	0,070	0,096	0,067	0,108	0,075
Eficiência global do processo de reforma	%	90,3	93,0	91,3	94,9	91,8	95,3
Relação H ₂ /CO molar	–	2,04	2,60	1,89	2,51	1,83	2,51
Vapor consumido (SR01STEAM)	kg/s	4,022	3,371	4,663	3,239	5,217	3,621

O consumo de energia térmica total para a realização desse processo é igual a 27,451 MW_{th} e de energia elétrica de 0,083 MW_{el} (somente para o acionamento da bomba), portanto a eficiência global desse processo é igual a 90,3%. Os parâmetros de pressão e temperatura do vapor consumido são 15 bar e 600 °C.

Conforme relatado na literatura por Hajjaji *et al.*, 2012 e Peng, 2012 a eficiência máxima do processo de reforma a vapor varia entre 80 e 90%. Entretanto, Ahmed e Krumpelt (2001) reportaram eficiências da ordem de 94% para a reforma a vapor de CH₄ para a geração de H₂. Os valores calculados neste trabalho foram obtidos através da aplicação do equilíbrio químico restrito das espécies envolvidas (H₂, CO, CO₂, H₂O) e o N₂ é considerado como inerte. Os modelos fundamentados no equilíbrio químico calculam a concentração teórica máxima possível de ser alcançada, e a distribuição de cada espécie química no fluxo do syngas reformado, obedecendo às restrições termodinâmicas e de transferência de calor e massa, por isso os valores de eficiência calculados são elevados.

Na saída da reforma a vapor (SR04SYSR) a relação molar H₂/CO é aumentada devido a maior formação de H₂, porque na reforma a vapor do CH₄ produz-se 1 kmol de CO para cada kmol de CH₄ e 3 kmol de H₂ para cada kmol de CH₄. Para os cenários C1, C2 e C3 os casos em que SB=0 consomem mais vapor do que os casos nos quais SB=1, porque durante a realização da gaseificação utilizou-se vapor, essa condição possibilitou que os hidrocarbonetos fossem craqueados, por isso se usa menos vapor nesses casos.

5.4.1.2 Reforma a vapor para gaseificação em LFC/Rectisol

Neste caso as características de condução da reforma a vapor, a composição do syngas reformado e os consumos energéticos para a realização do processo são semelhantes ao caso anterior, de tal forma que as condições de pressão e temperatura do equilíbrio são análogas as do caso anterior, o que muda um são as concentrações de CO₂, visto que as eficiências de remoção do processo Rectisol são diferentes do processo de MDEA. Os resultados da composição do syngas e dos consumos energéticos são apresentados na Tabela 5.29.

Relata-se que o consumo específico de energia para a condução do processo de reforma a vapor do CH₄ varia entre 12,30–13,80 MJ/Nm³ (Peng, 2012). Utilizou-se a equação de Peng-Robinson com funções alfa de Boston-Mathias (PR–BM) para a determinação das propriedades físicas dos componentes convencionais existentes no banco de dados do Aspen Plus™ (H₂, CO, CO₂, H₂O, N₂, O₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆) para a determinação do equilíbrio químico restrito das espécies. Em plantas de produção de H₂, o syngas reformado pode ser

purificado através do processo de adsorção através da variação de pressão (PSA), processos de separação através adsorventes do tipo de peneiras moleculares (zeólitas, sílica gel, óxido de alumínio ativado, carvão ativado, aluminossilicatos cristalinos, etc.). O vapor consumido deve ter 600° C e 15 bar.

Tabela 5.29 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo de reforma a vapor para a gaseificação em LFC e remoção dos contaminantes através do processo Rectisol.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (SR04SYSR)							
Pressão de saída do syngas (SR04SYSR)	bar	14	14	14	14	14	14
Temperatura do syngas (SR04SYSR)	°C	350	350	350	350	350	350
Vazão de H ₂ (SR04SYSR)	kg/s	0,6522	0,7021	0,8928	0,9761	1,1193	1,2382
Vazão de N ₂ (SR04SYSR)	kg/s	0,2105	0,2110	0,2946	0,2939	0,3729	0,3715
Vazão de CO ₂ (SR04SYSR)	kg/s	2,8590	2,9237	3,1441	3,1605	3,1792	3,5132
Vazão de CO (SR04SYSR)	kg/s	4,4100	3,7140	6,5047	5,3470	8,4392	6,7856
Vazão de H ₂ O (SR04SYSR)	kg/s	2,2176	2,8999	2,2630	3,0260	2,2107	3,3620
Energia antes da reforma (WC07SYCL)	MW _{th}	108,572	107,467	157,055	156,851	202,631	201,202
Energia depois da reforma (SR04SYSR)	MW _{th}	122,822	121,788	172,872	171,157	219,593	217,148
Aumento percentual da energia térmica	%	13,1	13,3	10,1	9,1	8,4	7,9
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	27,451	23,473	32,333	23,547	36,608	26,784
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	0,083	0,070	0,096	0,067	0,108	0,075
Eficiência global do processo de reforma	%	90,2	93,0	91,2	94,8	91,7	95,2
Relação H ₂ /CO molar	–	2,05	2,63	1,91	2,54	1,84	2,54
Vapor consumido (SR01STEAL)	kg/s	4,022	3,371	4,663	3,239	5,217	3,621

5.4.1.3 Reforma a vapor para gaseificação em LA/Rectisol

A Tabela 5.30 apresenta os resultados para a reforma a vapor para a gaseificação em LA acoplado com o sistema de remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol. Observa-se que a energia térmica do syngas sofre um incremento. Em todos os casos analisados como a temperatura de gaseificação é maior as concentrações de hidrocarbonetos (CH₄, C₂H₄, C₂H₆) são menores, esse comportamento é expresso na menor quantidade de energia necessária para o craqueamento dos hidrocarbonetos com finalidade de se produzir CO e H₂. Desse modo, o incremento percentual da energia térmica do syngas na saída da reforma é menor do que os casos apresentados anteriormente (gaseificação em LFC), além disso, a eficiência global do processo de reforma será maior do que a gaseificação em LA.

Tabela 5.30 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo de reforma a vapor para a gaseificação em LA e remoção dos contaminantes através do processo Rectisol.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (SR04SYSR)							
Pressão de saída do syngas (SR04SYSR)	bar	14	14	14	14	14	14
Temperatura do syngas (SR04SYSR)	°C	350	350	350	350	350	350
Vazão de H ₂ (SR04SYSR)	kg/s	0,5311	0,6593	0,7192	0,9195	0,8323	1,1146
Vazão de N ₂ (SR04SYSR)	kg/s	0,2180	0,2178	0,3053	0,3038	0,3857	0,3853
Vazão de CO ₂ (SR04SYSR)	kg/s	1,1862	0,7601	1,3752	0,7839	0,7559	0,2405
Vazão de CO (SR04SYSR)	kg/s	6,7461	4,9629	9,8301	7,0441	13,2197	9,6399
Vazão de H ₂ O (SR04SYSR)	kg/s	0,4894	0,5292	0,5272	0,5362	0,2430	0,1457
Energia antes da reforma (WC07SYCL)	MW _{th}	127,453	126,486	180,704	178,599	234,499	230,323
Energia depois da reforma (SR04SYSR)	MW _{th}	131,906	129,267	185,638	181,520	236,944	231,164
Aumento percentual da energia térmica	%	3,5	2,2	2,7	1,6	1,1	0,4
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	11,498	6,657	13,539	7,934	9,431	5,552
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	0,030	0,014	0,034	0,015	0,017	0,005
Eficiência global do processo de reforma	%	94,9	97,1	95,6	97,3	97,1	98,0
Relação H ₂ /CO molar	–	1,09	1,85	1,02	1,81	0,85	1,61
Vapor consumido (SR01STEa)	kg/s	1,461	0,689	1,634	0,743	0,828	0,223

5.4.1.4 Reforma a vapor para gaseificação em LA/Limpeza a quente

A Tabela 5.31 mostra os resultados para a reforma a vapor para a gaseificação em LA acoplado com o sistema de remoção dos gases ácidos à altas temperaturas. Os resultados apresentam similaridade com os do caso anterior, porém as magnitudes das vazões mássicas dos componentes do syngas são ligeiramente diferentes das vazões do caso anterior, todavia os consumos energéticos são semelhantes.

Tabela 5.31 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo de reforma a vapor para a gaseificação em LA e remoção dos contaminantes por meio da limpeza a quente.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (SR04SYSR)							
Pressão de saída do syngas (SR04SYSR)	bar	14	14	14	14	14	14
Temperatura do syngas (SR04SYSR)	°C	350	350	350	350	350	350
Vazão de H ₂ (SR04SYSR)	kg/s	0,5274	0,6675	0,7137	0,9250	0,8066	1,1017

Tabela 5.31 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo de reforma a vapor para a gaseificação em LA e remoção dos contaminantes por meio da limpeza a quente (continuação).

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (SR04SYSR)							
Vazão de N ₂ (SR04SYSR)	kg/s	0,2174	0,2162	0,3045	0,3016	0,3852	0,3831
Vazão de H ₂ O (SR04SYSR)	kg/s	0,5077	0,4409	0,5555	0,4665	0,2499	0,2503
Vazão de NH ₃ (SR04SYSR)	kg/s	0,0020	0,0029	0,0027	0,0041	0,0031	0,0048
Vazão de H ₂ S (SR04SYSR)	kg/s	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002
Vazão de CO ₂ (SR04SYSR)	kg/s	1,2479	0,6103	1,4707	0,6697	0,7797	0,4254
Vazão de CO (SR04SYSR)	kg/s	6,7932	4,8427	9,9009	6,9585	13,1839	9,8082
Energia antes da reforma (WC07SYCL)	MW _{th}	127,549	126,604	180,841	178,751	227,814	230,410
Energia depois da reforma (SR04SYSR)	MW _{th}	131,935	129,032	185,688	181,313	230,018	231,314
Aumento percentual da energia térmica	%	3,4	1,9	2,7	1,4	1,0	0,4
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	11,346	6,431	13,326	7,654	8,840	5,417
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	0,030	0,013	0,033	0,014	0,016	0,004
Eficiência global do processo de reforma	%	95,0	97,0	95,6	97,3	97,2	98,1
Relação H ₂ /CO molar	–	1,08	1,92	1,00	1,85	0,85	1,56
Vapor consumido (SR01STEAS)	kg/s	1,437	0,655	1,600	0,700	0,754	0,200

5.4.2 Oxidação parcial

Considera-se que a oxidação parcial é empregada para os dois tipos de gaseificação analisados (gaseificação em LFC e em LA) e para os quatro tipos de limpeza do syngas: MDEA, Rectisol (LFC), Rectisol (LA) e limpeza a quente do syngas. Na oxidação parcial se realiza o craqueamento dos hidrocarbonetos (CH₄, C₂H₄ e C₂H₆) através da introdução de O₂ (PO03OXYG) e vapor (PO01STEAS) em um reator de equilíbrio de Gibbs (PORGIB01). O reator de equilíbrio é ajustado para operar na condição de equilíbrio químico restrito às espécies N₂, H₂, CO, CO₂, H₂O. A oxidação pode ocorrer tanto por via térmica quanto por via catalítica, destacando-se, nesse segundo caso, o uso de catalisadores de níquel, rutênio e platina. A mistura de syngas gerada nessas reações apresenta uma relação H₂/CO baixa, em relação a reforma a vapor. Como desvantagem desse processo relata-se a necessidade de uma planta de produção de O₂.

A reforma a vapor produz uma mistura rica em H₂, em contraste com a oxidação parcial, a qual leva a formação de syngas com uma quantidade limitante de H₂. Além disso,

conforme mostrado anteriormente, a energia térmica do syngas é incrementada na saída do processo de reforma a vapor, devido ao aumento das concentrações de H_2 , já na oxidação parcial ela é reduzida, porque uma parcela do syngas é oxidada, e perde-se uma parte da energia do syngas.

A temperatura tem um efeito significativo na seletividade do syngas. A baixas temperaturas o CH_4 não é totalmente convertido, mesmo para razões $O_2/CH_4 > 0,8$, resultando em uma baixa produção de H_2 , portanto, a oxidação parcial requer temperaturas maiores do que $800\text{ }^\circ\text{C}$. Para se obter razões de $H_2/CO=2$ deve-se utilizar uma razão mínima de $O_2/CH_4=0,5$. A utilização de razões menores irá alterar a performance do catalisador, tendo em vista que irá favorecer a reação de combustão do CH_4 . Assim, a seletividade para a formação dos produtos desejados diminuirá, bem como a conversão do CH_4 , ocorrendo um aumento na formação de coque. A formação de depósitos de carbono deve ser minimizada, pois pode levar não só a uma desativação do catalisador, mas também ao entupimento do reator.

5.4.2.1 Oxidação parcial para gaseificação em LFC/MDEA

A Tabela 5.32 apresenta os resultados para a oxidação parcial para a gaseificação em LFC acoplado com o sistema MDEA para remoção dos gases ácidos presentes no syngas. Observa-se que a energia térmica do syngas sofre um decréscimo, por exemplo, para o cenário C1 e $SB=0$ a energia térmica do syngas na entrada da reforma (WC07SYCL) é igual a $108,572\text{ MW}_{th}$, e na saída da oxidação parcial (PO04SYPO) é igual a $103,234\text{ MW}_{th}$.

Ao se comparar a reforma e a oxidação parcial observa-se que o consumo de energia térmica é menor em todos os casos porque parte do syngas é oxidada, porém o consumo de energia elétrica é maior devido a produção e compressão do O_2 , por isso as eficiências são um pouco menores do que a reforma a vapor.

Considera-se que os parâmetros de pressão e temperatura do vapor consumido são 22 bar e $600\text{ }^\circ\text{C}$, e o O_2 deve ser comprimido a 30 bar para ser introduzido no reator de equilíbrio. Diferentemente da reforma a vapor, na oxidação parcial ocorre uma redução da energia térmica do syngas na saída, porque uma parcela do syngas é oxidada para fornecer a energia necessária para a execução do processo.

Tabela 5.32 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo de oxidação parcial para a gaseificação em LFC e remoção dos contaminantes pelo processo de MDEA.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (PO04SYPO)							
Pressão de saída do syngas (PO04SYPO)	bar	29	29	29	29	29	29
Temperatura do syngas (PO04SYPO)	°C	350	350	350	350	350	350
Vazão de H ₂ (PO04SYPO)	kg/s	0,3756	0,4664	0,5662	0,7341	0,7544	0,9646
Vazão de N ₂ (PO04SYPO)	kg/s	0,2774	0,2655	0,3715	0,3483	0,4587	0,4327
Vazão de CO ₂ (PO04SYPO)	kg/s	0,8106	1,1539	0,6597	1,1740	0,4280	1,2471
Vazão de CO (PO04SYPO)	kg/s	5,7560	4,8965	8,1486	6,6981	10,2710	8,3390
Vazão de H ₂ O (PO04SYPO)	kg/s	0,8677	1,8036	0,7519	2,1111	0,5156	2,3668
Energia antes da oxidação (WC07SYCL)	MW _{th}	108,572	107,467	157,055	156,851	202,631	201,202
Energia depois da oxidação (PO04SYPO)	MW _{th}	103,234	105,453	150,287	155,779	194,315	200,018
Redução percentual da energia térmica	%	4,9	1,9	4,3	0,7	4,1	0,6
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	6,780	7,469	10,424	11,870	13,836	15,471
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	2,169	1,898	2,568	1,952	2,915	2,237
Eficiência global do processo de oxidação	%	87,8	90,3	88,4	91,3	88,6	91,4
Relação H ₂ /CO molar	–	0,91	1,32	0,97	1,52	1,02	1,61
Vapor consumido (PO01STEAM)	kg/s	0,201	0,168	0,233	0,162	0,260	0,181
Oxigênio consumido (PO03OXYG)	kg/s	1,492	1,250	1,729	1,201	1,935	1,343

5.4.2.2 Oxidação parcial para gaseificação em LFC/Rectisol

Os resultados da composição do syngas e dos consumos energéticos são apresentados na Tabela 5.33. Para se ter uma ideia do sistema a redução percentual da energia do syngas varia de 5% (Cenário C1/SB=0) até 0,6% (Cenário C3/SB=1).

Em ambos os casos de oxidação parcial (LFC/MDEA e LFC/Rectisol) pode-se notar que a relação molar H₂/CO máxima alcançada é 1,63 para a gaseificação em LFC e remoção dos contaminantes pelo processo Rectisol, portanto, para a produção de metanol e líquidos Fischer-Tropsch, todos esses casos será preciso realizar o ajuste dessa relação na seção de *shift*. Além disso, de maneira geral, a eficiência global do processo para ambas configurações é ligeiramente menor do que a as configurações para a reforma a vapor, variando de 87% a 91%.

Tabela 5.33 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo de oxidação parcial para a gaseificação em LFC e remoção dos contaminantes pelo processo Rectisol.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (PO04SYPO)							
Pressão de saída do syngas (PO04SYPO)	bar	29	29	29	29	29	29
Temperatura do syngas (PO04SYPO)	°C	350	350	350	350	350	350
Vazão de H ₂ (PO04SYPO)	kg/s	0,3775	0,4691	0,5693	0,7386	0,7586	0,9705
Vazão de N ₂ (PO04SYPO)	kg/s	0,2767	0,2653	0,3703	0,3465	0,4572	0,4305
Vazão de CO ₂ (PO04SYPO)	kg/s	0,7867	1,1238	0,6287	1,1345	0,3925	1,2004
Vazão de CO (PO04SYPO)	kg/s	5,7290	4,8596	8,1056	6,6365	10,2128	8,2576
Vazão de H ₂ O (PO04SYPO)	kg/s	0,8504	1,7799	0,7243	2,0714	0,4782	2,3145
Energia antes da oxidação (WC07SYCL)	MW _{th}	108,572	107,467	157,055	156,851	202,631	201,202
Energia depois da oxidação (PO04SYPO)	MW _{th}	103,194	105,398	150,224	155,689	194,230	199,899
Redução percentual da energia térmica	%	5,0	1,9	4,3	0,7	4,1	0,6
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	6,939	7,682	10,656	12,194	14,132	15,883
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	2,005	1,680	2,324	1,614	2,600	1,805
Eficiência global do processo de oxidação	%	87,8	90,2	88,3	91,2	88,5	91,3
Relação H ₂ /CO molar	–	0,92	1,34	0,98	1,55	1,03	1,63
Vapor consumido (PO01STEА)	kg/s	0,201	0,168	0,233	0,162	0,260	0,181
Oxigênio consumido (PO03OXYG)	kg/s	1,492	1,250	1,729	1,201	1,935	1,343

5.4.2.3 Oxidação parcial para gaseificação em LA/Rectisol

A Tabela 5.34 apresenta os resultados para a oxidação parcial para a gaseificação em LA acoplado com o sistema de remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol. A oxidação parcial é exotérmica, e nessa configuração observa-se que as vazões de vapor e oxigênio são baixas, o que acarreta em um menor consumo de energia elétrica, por isso a oxidação parcial para gaseificação em LA é ideal para a produção de DME porque produz uma relação H₂/CO molar próxima a 1,0. Nesses casos como a concentração de hidrocarbonetos é baixa, quase não há variação da energia do syngas na saída da oxidação.

Tabela 5.34 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo de oxidação parcial para a gaseificação em LA e remoção dos contaminantes pelo processo Rectisol.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (PO04SYPO)							
Pressão de saída do syngas (PO04SYPO)	bar	29	29	29	29	29	29
Temperatura do syngas (PO04SYPO)	°C	350	350	350	350	350	350
Vazão de H ₂ (PO04SYPO)	kg/s	0,4182	0,6033	0,5907	0,8595	0,7646	1,0962
Vazão de N ₂ (PO04SYPO)	kg/s	0,2408	0,2272	0,3316	0,3154	0,3992	0,3880
Vazão de CO ₂ (PO04SYPO)	kg/s	0,1448	0,2081	0,1623	0,1990	0,0843	0,0557
Vazão de CO (PO04SYPO)	kg/s	7,4089	5,3142	10,6021	7,4163	13,2602	9,7575
Vazão de H ₂ O (PO04SYPO)	kg/s	0,1340	0,3875	0,1483	0,3783	0,0756	0,1026
Energia antes da oxidação (WC07SYCL)	MW _{th}	127,453	126,486	180,704	178,599	234,499	230,323
Energia depois da oxidação (PO04SYPO)	MW _{th}	125,046	126,091	178,013	178,083	233,133	230,143
Redução percentual da energia térmica	%	1,9	0,4	1,5	0,3	0,6	0,1
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	10,135	10,687	14,656	15,180	19,873	19,929
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	0,728	0,343	0,815	0,370	0,413	0,111
Eficiência global do processo de oxidação	%	90,4	91,7	90,7	91,7	91,5	91,9
Relação H ₂ /CO molar	–	0,78	1,58	0,77	1,61	0,76	1,56
Vapor consumido (PO01STEa)	kg/s	0,095	0,045	0,106	0,048	0,054	0,014
Oxigênio consumido (PO03OXYG)	kg/s	0,542	0,255	0,606	0,276	0,307	0,083

5.4.2.4 Oxidação parcial para gaseificação em LA/Limpeza a quente

A Tabela 5.35 mostra os resultados para a oxidação parcial da gaseificação em LA acoplado com o sistema de remoção dos gases ácidos à altas temperaturas. Os valores das vazões mássicas dos componentes do syngas são ligeiramente diferentes das vazões do caso anterior, todavia os consumos energéticos são semelhantes.

Tabela 5.35 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo de oxidação parcial para a gaseificação em LA e remoção dos contaminantes a altas temperaturas.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (PO04SYPO)							
Pressão de saída do syngas (PO04SYPO)	bar	29	29	29	29	29	29
Temperatura do syngas (PO04SYPO)	°C	350	350	350	350	350	350
Vazão de H ₂ (PO04SYPO)	kg/s	0,4150	0,6172	0,5858	0,8706	0,7435	1,0790
Vazão de N ₂ (PO04SYPO)	kg/s	0,2410	0,2284	0,3304	0,3151	0,3995	0,3886

Tabela 5.35 – Composição do syngas e consumo total de energia do processo de oxidação parcial para a gaseificação em LA e remoção dos contaminantes a altas temperaturas (continuação).

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Composição do syngas na saída do sistema de limpeza (PO04SYPO)							
Vazão de H ₂ O (PO04SYPO)	kg/s	0,1721	0,2810	0,2073	0,3027	0,1135	0,2728
Vazão de NH ₃ (PO04SYPO)	kg/s	0,0005	0,0008	0,0006	0,0011	0,0008	0,0013
Vazão de H ₂ S (PO04SYPO)	kg/s	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002
Vazão de CO ₂ (PO04SYPO)	kg/s	0,1888	0,1427	0,2307	0,1545	0,1266	0,1538
Vazão de CO (PO04SYPO)	kg/s	7,4672	5,1404	10,6902	7,2864	13,5995	9,9810
Energia antes da oxidação (WC07SYCL)	MW _{th}	127,549	126,604	180,841	178,751	227,814	230,410
Energia depois da oxidação (PO04SYPO)	MW _{th}	125,253	126,005	178,315	178,104	226,638	230,342
Redução percentual da energia térmica	%	1,8	0,5	1,4	0,4	0,5	0,1
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	10,171	10,671	14,710	15,185	19,349	20,009
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	0,716	0,326	0,797	0,349	0,376	0,121
Eficiência global do processo de oxidação	%	90,5	91,6	90,8	91,7	91,6	91,9
Relação H ₂ /CO molar	–	0,77	1,67	0,76	1,66	0,76	1,50
Vapor consumido (PO01STEAM)	kg/s	0,093	0,042	0,104	0,045	0,049	0,013
Oxigênio consumido (PO03OXYG)	kg/s	0,533	0,243	0,593	0,260	0,280	0,090

5.4.3 Seção de *Shift* (reação de deslocamento gás-água)

A seção de *shift* é necessária para o ajuste da relação H₂/CO molar. Para a produção de DME a relação H₂/CO deve ser igual a 1,0, e para a produção de metanol e líquidos FT a relação molar deve ser igual a 2,0. As Tabelas 5.36, 5.37, 5.38 e 5.39, mostram os resultados para a seção de *shift* dos esquemas de produção de combustíveis avaliados. As tabelas mostram a composição do syngas na saída (vazão mássica de H₂, CO, CO₂ e H₂O), a energia térmica contida no syngas na saída da seção de *shift*, a energia térmica liberada nesta seção, a energia elétrica consumida, a vazão mássica de vapor consumido e a relação H₂/CO na saída da seção de *shift* para os casos avaliados. A vazão de vapor consumida na seção de *shift* foi calculada através de um processo iterativo, visando se atingir uma relação H₂/CO=1 para produção de DME e H₂/CO=2 para a produção de metanol e líquidos FT.

Deve notar que os dois primeiros esquemas para a produção de DME (H₂/CO=1), ambos com a gaseificação em LFC e reforma a vapor, sendo o primeiro deles com remoção dos gases ácidos através do processo de MDEA, e o segundo com remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol não são mostrados nas tabelas porque a relação H₂/CO de todos

os casos avaliados é maior do que 1,0. Além disso, deve-se observar que nos casos em que existe um pequeno traço horizontal não foi preciso realizar os cálculos da *shift* porque os valores da relação H₂/O molar já é suficiente para a produção do combustível indicado (DME: H₂/CO>1,0 e metanol e líquidos FT: H₂/CO>2,0), portanto o syngas sai direto da reforma a vapor e/ou oxidação parcial e já introduzido na seção de síntese do combustível indicado.

A pressão e a temperatura de saída do syngas do processo de *shift* são respectivamente iguais a 20 bar e 200 °C, porque primeiramente o syngas passa pelo processo de *shift* de alta temperatura (*high temperature shift*) e depois segue para o processo de *shift* de baixa temperatura (*low temperature shift*), saindo a 20 bar e 200 °C, e logo em seguida sendo introduzido na seção de síntese de combustíveis. A pressão e a temperatura do vapor consumido são respectivamente iguais a 20 bar e 600 °C. A reação que ocorre na seção de *shift* é exotérmica, ocorrendo liberação de calor, por isso a energia térmica liberada é negativa, conforme a convenção de sinal adotada no início deste capítulo. A eficiência global do processo de *shift* para todos os casos avaliados a eficiência variou entre 97–99%, devido ao decréscimo da energia térmica do syngas e do consumo de energia elétrica.

Conforme pode ser visualizado nas tabelas abaixo, os esquemas que envolvem a reforma a vapor exigem um alto consumo de energia elétrica, enquanto que os esquemas que envolvem a oxidação parcial possuem um baixo consumo de eletricidade. A explicação para tal fato decorre do fato de que para a reforma a vapor haverá a necessidade de compressão do syngas na entrada para se atingir a pressão do reator de *shift*, enquanto que os esquemas envolvendo a oxidação parcial essa compressão não é necessária, e neste caso contabiliza-se somente a eletricidade do bombeamento da água.

Tabela 5.36 – *Shift* para a produção de DME ($H_2/CO=1$).

Parâmetro	Unidade	LA/Rectisol/Reforma a vapor (DME)						LA/Limpeza a quente/Reforma a vapor (DME)					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
H ₂	kg/s	–	–	–	–	0,9083	–	–	–	–	–	0,8800	–
CO	kg/s	–	–	–	–	12,5086	–	–	–	–	–	12,1644	–
CO ₂	kg/s	–	–	–	–	2,4140	–	–	–	–	–	2,3815	–
H ₂ O	kg/s	–	–	–	–	0,0043	–	–	–	–	–	0,0042	–
Energia térmica do syngas	MW _{th}	–	–	–	–	235,394	–	–	–	–	–	228,521	–
Energia térmica liberada	MW _{th}	–	–	–	–	-3,729	–	–	–	–	–	-3,549	–
Energia elétrica consumida	MW _{el}	–	–	–	–	2,305	–	–	–	–	–	2,320	–
Vapor consumido	kg/s	–	–	–	–	0,440	–	–	–	–	–	0,410	–
Relação H ₂ /CO	–	–	–	–	–	1,01	–	–	–	–	–	1,01	–
Parâmetro	Unidade	LFC/MDEA/Oxidação parcial (DME)						LFC/Rectisol/Oxidação parcial (DME)					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
H ₂	kg/s	0,3955	–	0,5783	–	–	–	0,3974	–	0,5803	–	–	–
CO	kg/s	5,4795	–	7,9801	–	–	–	5,4525	–	7,9526	–	–	–
CO ₂	kg/s	1,2450	–	0,9244	–	–	–	1,2211	–	0,8692	–	–	–
H ₂ O	kg/s	0,8699	–	0,7536	–	–	–	0,8526	–	0,7259	–	–	–
Energia térmica do syngas	MW _{th}	102,828	–	150,040	–	–	–	102,788	–	149,999	–	–	–
Energia térmica liberada	MW _{th}	-0,338	–	-0,169	–	–	–	-0,234	–	-0,139	–	–	–
Energia elétrica consumida	MW _{el}	0,004	–	0,004	–	–	–	0,004	–	0,004	–	–	–
Vapor consumido	kg/s	0,180	–	0,110	–	–	–	0,180	–	0,100	–	–	–
Relação H ₂ /CO	–	1,00	–	1,01	–	–	–	1,01	–	1,01	–	–	–

Tabela 5.37 – *Shift* para a produção de DME (H₂/CO=1) e metanol/Líquidos Fischer–Tropsch (H₂/CO=2).

Parâmetro	Unidade	LA/Rectisol/Oxidação parcial (DME)						LA/Limpeza a quente/Oxidação parcial (DME)					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
H ₂	kg/s	0,4798	–	0,6807	–	0,8878	–	0,4787	–	0,6790	–	0,8641	–
CO	kg/s	6,5517	–	9,3513	–	12,2799	–	6,5821	–	9,3946	–	11,9225	–
CO ₂	kg/s	1,4916	–	2,1276	–	2,7732	–	1,5795	–	2,2663	–	2,7616	–
H ₂ O	kg/s	0,0027	–	0,0038	–	0,0049	–	0,0028	–	0,0040	–	0,0049	–
Energia térmica do syngas	MW _{th}	123,787	–	176,176	–	230,620	–	123,953	–	176,412	–	224,175	–
Energia térmica liberada	MW _{th}	-1,179	–	-1,663	–	-2,280	–	-1,084	–	-1,767	–	-2,400	–
Energia elétrica consumida	MW _{el}	0,008	–	0,019	–	0,030	–	0,008	–	0,019	–	0,025	–
Vapor consumido	kg/s	0,420	–	0,660	–	1,030	–	0,400	–	0,630	–	0,970	–
Relação H ₂ /CO	–	1,02	–	1,01	–	1,00	–	1,01	–	1,00	–	1,01	–
Parâmetro	Unidade	LFC/MDEA/Reforma a vapor (Metanol/Líquidos FT)						LFC/Rectisol/Reforma a vapor (Metanol/Líquidos FT)					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
H ₂	kg/s	–	–	0,9105	–	1,1539	–	–	–	0,9116	–	1,1557	–
CO	kg/s	–	–	6,2601	–	7,9586	–	–	–	6,2446	–	7,9326	–
CO ₂	kg/s	–	–	3,6269	–	4,0613	–	–	–	3,5528	–	3,9751	–
H ₂ O	kg/s	–	–	2,2957	–	2,2516	–	–	–	2,2757	–	2,2249	–
Energia térmica do syngas	MW _{th}	–	–	172,512	–	218,887	–	–	–	172,489	–	218,848	–
Energia térmica liberada	MW _{th}	–	–	-1,933	–	-2,682	–	–	–	-1,939	–	-2,677	–
Energia elétrica consumida	MW _{el}	–	–	1,662	–	2,072	–	–	–	1,660	–	2,069	–
Vapor consumido	kg/s	–	–	0,190	–	0,350	–	–	–	0,180	–	0,340	–
Relação H ₂ /CO	–	–	–	2,02	–	2,01	–	–	–	2,03	–	2,02	–

Tabela 5.38 – *Shift* para a produção de metanol/Líquidos Fischer–Tropsch ($H_2/CO=2$).

Parâmetro	Unidade	LA/Rectisol/Reforma a vapor (Metanol/Líquidos FT)						LA/Limpeza a quente/Reforma a vapor (Metanol/Líquidos FT)					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
H_2	kg/s	0,6793	0,6790	0,9513	0,9514	1,2084	1,2094	0,6798	0,6805	0,9522	0,9547	1,1724	1,2092
CO	kg/s	4,6880	4,6896	6,6047	6,6013	8,3380	8,3222	4,6765	4,6611	6,5864	6,5460	8,1016	8,3148
CO ₂	kg/s	4,4199	1,1896	6,4429	1,4796	8,9667	2,3109	4,5736	0,8957	6,6785	1,3178	8,7650	2,7717
H ₂ O	kg/s	0,0157	0,5334	0,0228	0,5414	0,0319	0,0082	0,0163	0,4440	0,0237	0,4712	0,0312	0,0099
Energia térmica do syngas	MW _{th}	128,883	128,865	180,901	180,870	229,269	229,229	128,826	128,765	180,820	180,708	222,554	229,120
Energia térmica liberada	MW _{th}	-3,330	-1,337	-4,025	-2,141	-3,263	-3,707	-3,378	-1,290	-4,098	-2,065	-3,218	-3,933
Energia elétrica consumida	MW _{el}	1,260	1,163	1,752	1,620	2,166	2,044	1,266	1,162	1,762	1,613	2,107	2,072
Vapor consumido	kg/s	0,850	0,180	1,570	0,290	3,150	0,710	0,870	0,120	1,600	0,270	3,050	0,720
Relação H ₂ /CO	–	2,01	2,01	2,00	2,00	2,01	2,02	2,02	2,03	2,01	2,03	2,01	2,02
Parâmetro	Unidade	LFC/MDEA/Oxidação parcial (Metanol/Líquidos FT)						LFC/Rectisol/Oxidação parcial (Metanol/Líquidos FT)					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
H_2	kg/s	0,5303	0,5481	0,7703	0,8146	0,9989	1,0462	0,5281	0,5474	0,7703	0,8124	0,9989	1,0454
CO	kg/s	3,6064	3,7622	5,3130	5,5794	6,8737	7,2051	3,6364	3,7714	5,3125	5,6099	6,8730	7,2160
CO ₂	kg/s	4,1881	2,9360	5,1148	2,9317	5,7658	3,0286	4,0745	2,8336	5,0173	2,7474	5,6400	2,8370
H ₂ O	kg/s	0,0151	1,8141	0,0182	2,1216	0,0206	2,3776	0,0145	1,7900	0,0179	2,0812	0,0201	2,3246
Energia térmica do syngas	MW _{th}	100,077	103,787	146,122	154,136	189,325	198,353	100,121	103,800	146,122	154,181	189,324	198,369
Energia térmica liberada	MW _{th}	-3,092	-1,459	-3,852	-1,553	-3,966	-1,554	-2,999	-1,469	-3,875	-1,411	-3,862	-1,409
Energia elétrica consumida	MW _{el}	0,010	0,020	0,030	0,020	0,050	0,020	0,011	0,021	0,030	0,017	0,051	0,019
Vapor consumido	kg/s	0,530	0,740	1,090	0,730	1,690	0,740	0,510	0,710	1,090	0,670	1,690	0,680
Relação H ₂ /CO	–	2,04	2,02	2,01	2,03	2,02	2,02	2,02	2,02	2,01	2,01	2,02	2,01

Tabela 5.39 – Shift para a produção de metanol/Líquidos Fischer–Tropsch ($H_2/CO=2$).

Parâmetro	Unidade	LA/Rectisol/Oxidação parcial (Metanol/Líquidos FT)						LA/Limpeza a quente/Oxidação parcial (Metanol/Líquidos FT)					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
H_2	kg/s	0,6360	0,6584	0,9043	0,9314	1,1823	1,2018	0,6359	0,6594	0,9071	0,9330	1,1509	1,2013
CO	kg/s	4,3825	4,5484	6,2435	6,4181	8,1873	8,2894	4,3976	4,5538	6,2258	6,4199	7,9379	8,2820
CO_2	kg/s	4,8999	1,4113	7,0106	1,7674	9,2036	2,3623	5,0118	1,0643	7,2451	1,5160	9,0222	2,8233
H_2O	kg/s	0,0175	0,0050	0,0250	0,0063	0,0327	0,0084	0,0178	0,0038	0,0259	0,0054	0,0322	0,0100
Energia térmica do syngas	MW_{th}	120,600	124,966	171,611	176,617	224,609	227,987	120,745	125,143	171,758	176,832	218,322	227,846
Energia térmica liberada	MW_{th}	-1,617	-0,977	-2,143	-1,323	-2,378	-1,895	-1,731	-0,801	-2,307	-1,186	-2,439	-2,367
Energia elétrica consumida	MW_{el}	0,058	0,002	0,087	0,005	0,119	0,020	0,057	0,002	0,088	0,005	0,116	0,020
Vapor consumido	kg/s	1,830	0,110	2,680	0,270	3,690	0,850	1,820	0,100	2,690	0,260	3,560	0,830
Relação H_2/CO	–	2,02	2,01	2,01	2,02	2,01	2,01	2,01	2,01	2,02	2,02	2,01	2,02

5.5 Área 600: Síntese de combustíveis

5.5.1 Dimetil éter (DME)

A Tabela 5.40 mostra o somatório dos consumos energéticos da Área 100 de Pré-tratamento, Área 200 de Separação de Ar, Área 300 de Gaseificação, Área 400 de Limpeza do Syngas e Área 500 de Condicionamento do Syngas. O consumo energético inerente da Área 600 de Síntese é incluído nas Tabelas 5.41 e 5.42, que mostram os parâmetros do processo de produção de DME através da reforma a vapor e da oxidação parcial respectivamente.

Tabela 5.40 – Somatórios dos consumos energéticos para a produção de DME.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
LFC/MDEA/Reforma a vapor/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	66,990	87,837	94,875	122,962	120,453	155,021
Energia elétrica	MW _{el}	11,583	13,959	16,946	20,921	21,847	26,828
LFC/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	55,468	72,727	77,373	99,420	97,133	124,648
Energia elétrica	MW _{el}	13,703	17,278	19,823	25,797	25,194	32,958
LA/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	44,021	65,108	65,209	95,462	75,037	118,290
Energia elétrica	MW _{el}	10,780	12,102	15,273	17,051	21,574	21,180
LA/Limpeza a quente/Reforma a vapor/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	41,176	57,555	61,833	85,208	71,160	106,711
Energia elétrica	MW _{el}	11,408	11,943	16,220	16,931	22,908	21,410
LFC/MDEA/Oxidação parcial/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	45,981	71,835	72,794	111,284	97,674	143,704
Energia elétrica	MW _{el}	13,673	15,787	19,422	22,806	24,654	28,990
LFC/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	34,722	56,936	55,557	88,067	74,657	113,747
Energia elétrica	MW _{el}	15,629	18,888	22,055	27,344	27,686	34,688
LA/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	41,479	69,138	64,663	102,708	86,928	132,667
Energia elétrica	MW _{el}	11,486	12,431	16,073	17,406	19,695	21,286
LA/Limpeza a quente/Oxidação parcial/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	38,917	61,795	61,450	92,739	82,818	121,303
Energia elétrica	MW _{el}	12,102	12,256	17,003	17,266	20,973	21,527

Tabela 5.41 – Parâmetros do processo de produção de DME através da reforma a vapor.

Parâmetro	Unidade	LFC/MDEA/Reforma a vapor/Shift/DME						LFC/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/DME					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-23,614	-25,037	-30,060	-31,471	-39,989	-38,115	-23,522	-24,931	-29,932	-31,304	-39,689	-37,939
Energia elétrica gasta	MW _{el}	7,392	7,706	9,331	9,586	10,898	11,546	7,353	7,664	9,275	9,524	10,824	11,483
Vazão mássica DME	kg/s	1,493	1,421	2,164	2,060	2,801	2,639	1,493	1,420	2,165	2,058	2,802	2,636
Vazão volumétrica	L/s	2,243	2,135	3,252	3,096	4,209	3,966	2,244	2,134	3,253	3,093	4,210	3,961
Energia térmica do DME	MW _{th}	42,443	40,389	61,535	58,569	79,643	75,034	42,450	40,369	61,550	58,518	79,659	74,947
Vazão por safra	ML ³ /safra	34,887	33,199	50,581	48,143	65,466	61,677	34,893	33,182	50,593	48,101	65,479	61,605
Vazão/tonelada de cana	L/ton cana	16,15	15,37	23,42	22,29	30,31	28,55	16,15	15,36	23,42	22,27	30,31	28,52
DME/kg biomassa torrefeita	L/kg _{biotor}	0,307	0,292	0,323	0,307	0,345	0,325	0,307	0,292	0,323	0,307	0,345	0,325
DME/Nm ³ de syngas	L/Nm ³	0,244	0,115	0,239	0,115	0,241	0,119	0,244	0,115	0,239	0,115	0,241	0,119
Parâmetro	Unidade	LA/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/DME						LA/Limpeza a quente/Reforma a vapor/Shift/DME					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-23,587	-18,916	-32,557	-25,561	-40,988	-30,751	-25,057	-19,047	-34,339	-26,215	-41,285	-33,500
Energia elétrica gasta	MW _{el}	6,111	5,060	8,429	6,778	7,061	7,869	6,326	4,793	8,725	6,524	7,022	8,112
Vazão mássica DME	kg/s	1,748	1,710	2,466	2,420	3,114	3,150	1,689	1,643	2,391	2,327	2,952	3,024
Vazão volumétrica	L/s	2,627	2,569	3,705	3,636	4,680	4,733	2,537	2,468	3,593	3,496	4,436	4,544
Energia térmica do DME	MW _{th}	49,705	48,604	70,107	68,799	88,544	89,557	48,009	46,701	67,971	66,153	89,925	85,978
Vazão por safra	ML ³ /safra	40,857	39,951	57,627	56,552	72,782	73,614	39,463	38,387	55,871	54,377	68,986	70,673
Vazão/tonelada de cana	L/ton cana	18,92	18,50	26,68	26,18	33,70	34,08	18,27	17,77	25,87	25,17	31,94	32,72
DME/kg biomassa torrefeita	L/kg _{biotor}	0,359	0,351	0,368	0,361	0,384	0,388	0,347	0,338	0,356	0,347	0,364	0,372
DME/Nm ³ de syngas	L/Nm ³ syngas	0,222	0,119	0,220	0,121	0,213	0,126	0,214	0,115	0,214	0,116	0,202	0,121

Tabela 5.42 – Parâmetros da produção de DME para a oxidação parcial.

Parâmetro	Unidade	LFC/MDEA/Oxidação parcial/Shift/DME						LFC/Rectisol/ Oxidação parcial /Shift/DME					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-18,021	-18,643	-23,148	-24,250	-27,241	-29,411	-17,885	-18,456	-22,916	-23,966	-26,991	-29,056
Energia elétrica gasta	MW _{el}	3,746	2,782	4,719	3,615	3,807	4,384	3,716	2,757	4,666	3,578	3,766	4,338
Vazão mássica DME	kg/s	1,322	1,304	1,977	1,964	2,603	2,542	1,323	1,305	1,979	1,964	2,606	2,542
Vazão volumétrica	L/s	1,986	1,960	2,970	2,951	3,911	3,820	1,988	1,961	2,974	2,952	3,916	3,820
Energia térmica do DME	MW _{th}	37,574	37,080	56,196	55,829	74,004	72,273	37,612	37,104	56,271	55,850	74,091	72,282
Vazão por safra	ML ³ /safra	30,885	30,479	46,192	45,890	60,831	59,408	30,917	30,499	46,254	45,908	60,902	59,415
Vazão/tonelada de cana	L/ton cana	14,30	14,11	21,39	21,25	28,16	27,50	14,31	14,12	21,41	21,25	28,20	27,51
DME/kg biomassa torrefeita	L/kg _{biotor}	0,272	0,268	0,295	0,293	0,321	0,313	0,272	0,268	0,295	0,293	0,321	0,313
DME/Nm ³ de syngas	L/Nm ³	0,216	0,106	0,218	0,110	0,224	0,114	0,216	0,106	0,218	0,110	0,224	0,115
Parâmetro	Unidade	LA/Rectisol/ Oxidação parcial /Shift/DME						LA/Limpeza a quente/ Oxidação parcial /Shift/DME					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-18,684	-15,347	-26,633	-20,975	-34,818	-26,218	-19,495	-15,647	-27,796	-21,811	-34,994	-28,905
Energia elétrica gasta	MW _{el}	3,847	2,145	5,484	2,913	7,157	3,556	3,980	2,031	5,683	2,815	7,122	3,694
Vazão mássica DME	kg/s	1,633	1,692	2,322	2,403	3,037	3,145	1,590	1,625	2,261	2,308	2,881	3,014
Vazão volumétrica	L/s	2,454	2,543	3,489	3,611	4,564	4,725	2,389	2,441	3,398	3,468	4,329	4,529
Energia térmica do DME	MW _{th}	46,421	48,115	66,006	68,315	86,346	89,405	45,192	46,189	64,289	65,612	81,902	85,688
Vazão por safra	ML ³ /safra	38,158	39,550	54,256	56,154	70,976	73,490	37,147	37,966	52,844	53,932	67,323	70,434
Vazão/tonelada de cana	L/ton cana	17,67	18,31	25,12	26,00	32,86	34,02	17,20	17,58	24,46	24,97	31,17	32,61
DME/kg biomassa torrefeita	L/kg _{biotor}	0,336	0,348	0,346	0,358	0,374	0,387	0,327	0,334	0,337	0,344	0,355	0,371
DME/Nm ³ de syngas	L/Nm ³ syngas	0,207	0,118	0,207	0,120	0,208	0,126	0,202	0,113	0,202	0,116	0,197	0,121

Para se analisar a produção do combustível (DME, metanol, FT-Gasolina e FT-Diesel) será utilizado o conceito de eficiência na produção do combustível (*fuel efficiency*) que representa um termo relativo empregado para descrever o quão efetivo é o processo de conversão da biomassa no combustível. A *fuel efficiency* (eficiência do combustível) não leva em consideração a eletricidade cogenerada na Área 700 de Geração de Eletricidade, e pode ser definida como:

$$\eta_{comb} = \frac{\sum \dot{m}_{combustível} \cdot PCI_{combustível}}{\sum \dot{m}_{biomassa} \cdot PCI_{biomassa} + \sum \dot{E}_{th} + \sum \dot{E}_{el}} \quad (5.1)$$

Onde η_{comb} é a eficiência do combustível (%); $\dot{m}_{combustível}$ é a vazão mássica do combustível produzido (kg/s); $PCI_{combustível}$ é o PCI do combustível (MJ/kg); $\dot{m}_{biomassa}$ é a vazão da biomassa na entrada (kg/s); $PCI_{biomassa}$ é o PCI da biomassa (MJ/kg); \dot{E}_{th} é o somatório da energia térmica utilizada na produção do combustível (MW_{th}); \dot{E}_{el} é o somatório da energia elétrica utilizada na produção do combustível (MW_{el}).

Pode-se observar que no processo de produção de DME libera-se energia térmica (sinal negativo conforme convenção adotada) pelo fato de que o processo é exotérmico. De maneira geral, a energia elétrica consumida para a compressão do syngas até a pressão de síntese (60 bar) é maior para todos os casos da reforma a vapor do que para a oxidação parcial, porque a vazão mássica de syngas comprimida na entrada é maior para todos os casos. Verifica-se que a configuração em que é possível obter a maior vazão mássica de DME produzida é para a gaseificação em LA, com remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol, de tal maneira, que essa premissa é aplicável, tanto para os casos de reforma a vapor, quanto para os casos da oxidação parcial. Esse fato irá se refletir na eficiência térmica e na eficiência do combustível do processo de produção de DME, conforme pode ser visualizado nas Figuras 5.41 e 5.42.

As Figuras 5.41 e 5.42 mostram respectivamente a eficiência do combustível da produção de DME para a reforma a vapor e para a oxidação parcial. Deve-se notar que nesses valores calculados considera-se a utilização de somente 50% do syngas produzido, os outros 50% são encaminhados para a Área 700 de geração de eletricidade. Se a totalidade (100%) do syngas tivesse sido empregada a eficiência do combustível seria igual a aproximadamente o dobro da mostrada nas Figuras 5.53 e 5.54, conforme reportado na literatura para a produção de DME por: Tunã, 2013 (53%); Clausen, 2011 (44–59%); Higo e Dowaki, 2010 (39–57%); Naqvi *et al.*, 2010 (42–55%); Tock *et al.*, 2010 (53,5%); Consonni *et al.*, 2009 (55%). Outro fato interessante é que para todos os casos (SB=0 ou SB=1) de um mesmo cenário (C1, C2 ou

C3) os que empregaram somente O₂ como agente de gaseificação possuem maiores eficiências (térmica e do combustível) em relação aos que usam O₂ e vapor, devido principalmente a maior energia térmica do combustível (DME) obtido e a um menor consumo energético total de todas as etapas de produção (gaseificação, limpeza e condicionamento do syngas).

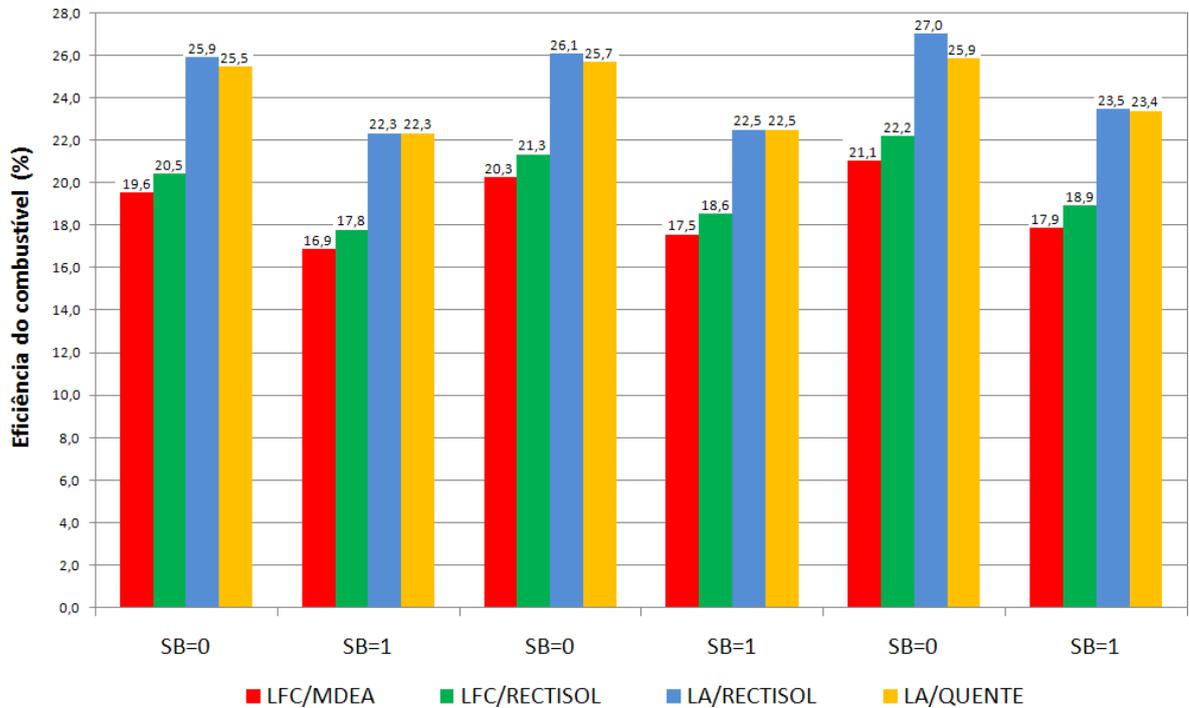


Figura 5.41 – Eficiência do combustível da produção de DME para a reforma a vapor.

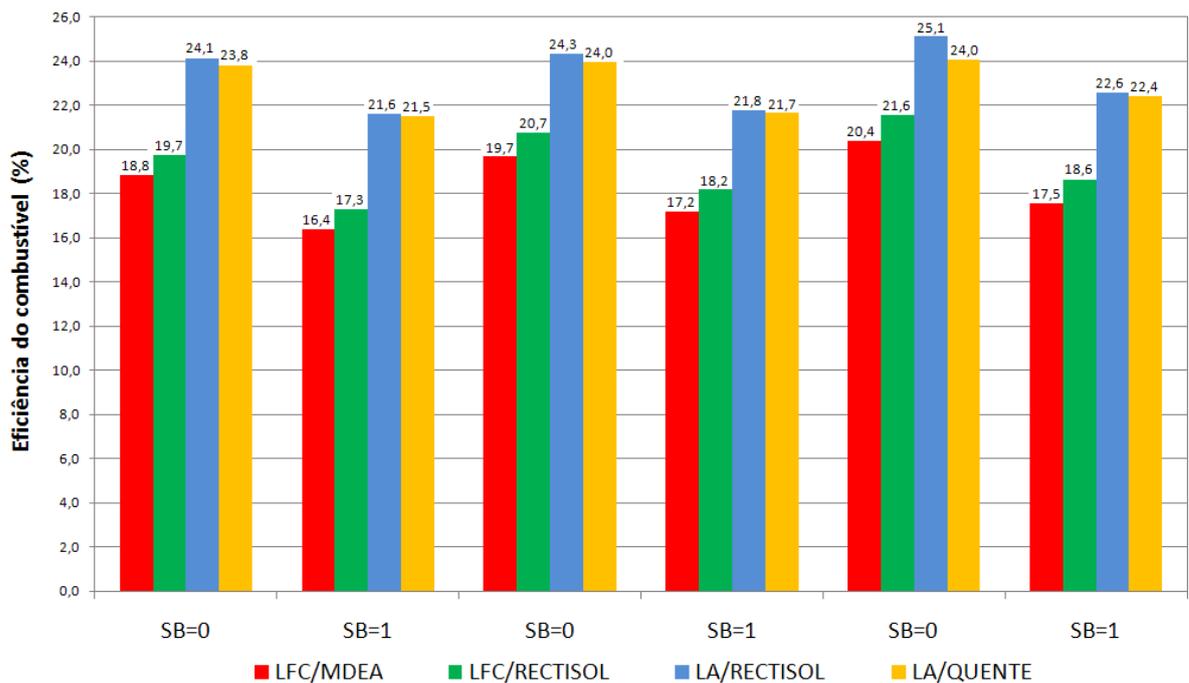


Figura 5.42 – Eficiência do combustível da produção de DME para a oxidação parcial.

A energia térmica do DME produzida corresponde a vazão mássica do DME multiplicada pelo seu PCI, que neste caso foi considerado como sendo igual a 28,43 MJ/kg (Park e Yoon, 2015). Conforme os cálculos realizados poderiam ser produzidos desde 30,479 milhões de litros de DME/safra no pior caso (gaseificação em LFC com remoção dos gases ácidos através do processo de MDEA e oxidação parcial) até 73,614 milhões/safra no melhor caso (gaseificação em LA seguida do processo Rectisol e reforma a vapor). A vazão de DME produzida por tonelada de cana aumenta de um cenário para outro (C3>C2>C1) em função da mudança de tecnologia adotada na produção de etanol de primeira geração.

A vazão de bagaço disponível é incrementada da seguinte forma: 3,33 kg/s (cenário C1), 11,0 kg/s (cenário C2) e 18,0 kg/s (cenário C3). Portanto quando se considera como base de referência 1,0 tonelada de cana, a quantidade de biomassa total disponível para produção do combustível de segunda geração é maior, resultando em uma maior produção de DME/tonelada de cana. A vazão de DME produzida por quilograma de biomassa torrefeita não sofre alterações significativas para diferentes casos (SB=0 ou SB=1) dentro do mesmo cenário (C1, C2, C3), porque a quantidade de biomassa é igual para ambos casos. Entretanto, a vazão de DME produzida por Nm³ sofre alterações significativas entre diferentes casos do mesmo cenário, em função do maior conteúdo de vapor para os casos nos quais SB=1. Por exemplo, para o cenário C1 (LFC/MDEA/reforma a vapor) quando SB=0 se produz 0,244 litros de DME por Nm³ de syngas, já para SB=1 se produz apenas 0,115 litros de DME por Nm³ de syngas, isso ocorre em virtude da maior concentração de vapor no syngas para SB=1.

5.5.2 Metanol

A Tabela 5.43 mostra o somatório dos consumos energéticos (energia térmica e energia elétrica) da Área 100 de Pré-tratamento (seções de secagem, torrefação e trituração), Área 200 de Unidade de Separação de Ar, Área 300 de Gaseificação (LFC e LA), Área 400 de Limpeza do Syngas (MDEA, Rectisol e Limpeza a Quente) e Área 500 de Condicionamento do Syngas (Reforma a Vapor, Oxidação Parcial e *Shift*). Os valores apresentados na Tabela 5.43 também são válidos para o processo de produção dos líquidos FT (FT-Gasolina e FT-Diesel), tanto para o caso em que $\alpha=0,76$ (priorização da produção de gasolina), quanto para $\alpha=0,88$ (priorização da produção de diesel). As Tabelas 5.44 e 5.45 mostram os parâmetros do processo de produção de metanol.

De acordo com os resultados calculados poderiam ser produzidos desde 38,975 milhões de litros de metanol/safra no pior caso (gaseificação em LFC com remoção dos gases ácidos

através do processo Rectisol e oxidação parcial) até 90,922 milhões de litros de metanol/safra no melhor caso (gaseificação em LA seguida do processo Rectisol e reforma a vapor). A vazão de metanol produzida por tonelada de cana aumenta de um cenário para outro (C3>C2>C1) em função da mudança de tecnologia adotada na produção de etanol de primeira geração.

Tabela 5.43 – Somatórios dos consumos energéticos para a produção de metanol.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
LFC/MDEA/Reforma a vapor/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	66,990	87,837	92,942	122,962	117,771	155,021
Energia elétrica	MW _{el}	11,583	13,959	18,608	20,921	23,919	26,828
LFC/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	55,468	72,727	75,434	99,420	94,456	124,648
Energia elétrica	MW _{el}	13,703	17,278	21,483	25,797	27,263	32,958
LA/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	40,691	63,771	61,184	93,321	75,503	114,583
Energia elétrica	MW _{el}	12,040	13,265	17,025	18,671	21,435	23,224
LA/Limpeza a quente/Reforma a vapor/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	37,798	56,265	57,735	83,143	71,491	102,778
Energia elétrica	MW _{el}	12,674	13,105	17,982	18,544	22,695	23,482
LFC/MDEA/Oxidação parcial/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	43,227	70,376	69,111	109,731	93,708	142,150
Energia elétrica	MW _{el}	13,679	15,807	19,448	22,826	24,704	29,010
LFC/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	31,957	55,467	51,821	86,656	70,795	112,338
Energia elétrica	MW _{el}	15,636	18,909	22,081	27,361	27,737	34,707
LA/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	41,041	68,161	64,183	101,385	86,830	130,772
Energia elétrica	MW _{el}	11,536	12,433	16,141	17,411	19,784	21,306
LA/Limpeza a quente/Oxidação parcial/Shift/DME							
Energia térmica	MW _{th}	38,270	60,994	60,910	91,553	82,779	118,936
Energia elétrica	MW _{el}	12,151	12,258	17,072	17,271	21,064	21,547

Para a realização dos cálculos considerou-se que o PCI do metanol neste trabalho é igual a 20,10 MJ/kg (Clausen, 2011). Observa-se que a energia elétrica consumida para a produção de metanol é maior do que para produção de DME, porque a pressão de entrada do syngas no reator de síntese do metanol é maior (90 bar). Entretanto, ao se comparar as energias térmicas liberadas pelos processos de produção de DME e metanol, observa-se que

para os cenários/casos de configurações análogas não há uma grande variação entre esses valores. De forma geral, as configurações de produção de metanol que empregam a reforma a vapor como alternativa de condicionamento, possuem uma eficiência do combustível maior que as alternativas que usam oxidação parcial, em virtude do menor consumo de energia e maior conteúdo de H₂ e CO no syngas.

Novamente, como na produção de DME, a configuração para a produção de metanol que apresentou a maior eficiência do combustível foi a gaseificação da biomassa em LA, acoplada com remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol e reforma a vapor do syngas para todos os cenários/casos analisados. A eficiência térmica é em média 2,0–3,0% maior do que a eficiência do combustível para todos os cenários/casos, visto que o consumo de energia elétrica não é considerado no cálculo da eficiência térmica da planta.

Apesar do PCI do metanol (20,10 MJ/kg) ser menor em comparação ao PCI do DME (28,43 MJ/kg) a energia térmica do combustível de todas as configurações do metanol avaliadas são maiores do que as configurações do DME, em virtude da maior vazão de metanol produzida em todos os cenários/casos. Essa característica é refletida nas maiores eficiências do combustível do metanol em relação ao DME para todos os cenários/casos, mesmo levando em conta que o consumo elétrico das configurações de produção de metanol são maiores do que às do DME. Por exemplo, para a configuração de gaseificação da biomassa em LFC seguido do processo Rectisol e reforma a vapor se produz 2,244 l/s de DME para SB=0, correspondendo a uma energia térmica do combustível de 42,45 MW_{th} e uma eficiência do combustível de 20,5%, por outro lado para esta mesma configuração se produz 2,985 l/s de metanol, que corresponde a uma energia térmica do combustível de 47,435 MW_{th} e uma eficiência do combustível de 22,6%.

Como no caso da produção de DME deve-se ressaltar que os valores de eficiências do combustível calculados consideram somente a utilização de somente 50% do syngas produzido, os outros 50% são encaminhados para a seção de geração de eletricidade. Se a totalidade (100%) do syngas tivesse sido empregada a eficiência do combustível seria igual a aproximadamente igual ao dobro da mostrada nas Figuras 5.43 e 5.44, de modo análogo aos dados reportados na literatura: 53–57% (Andersson *et al.*, 2014); 51% (Isaksson *et al.*, 2012); 44–51% (Caula, 2011); 45–56% (Clausen, 2011); 48,3–68,2% (Ng e Sadhukhan, 2011); 49,2% (Li *et al.*, 2008); 54% (Barrañon, 2006); 37,6–57,0% (Hamelinck, 2004).

Tabela 5.44 – Parâmetros do processo de produção de metanol através da reforma a vapor.

Parâmetro	Unidade	LFC/MDEA/Reforma a vapor/Shift/Metanol						LFC/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/Metanol					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-23,233	-24,954	-26,014	-31,719	-28,731	-38,765	-23,164	-24,871	-25,917	-31,614	-28,624	-38,658
Energia elétrica gasta	MW _{el}	10,012	10,481	8,721	12,995	10,049	15,738	9,950	10,414	8,646	12,930	9,968	15,687
Vazão mássica DME	kg/s	2,360	2,318	3,345	3,279	4,274	4,165	2,360	2,317	3,346	3,275	4,274	4,159
Vazão volumétrica	L/s	2,985	2,932	4,232	4,147	5,406	5,268	2,985	2,931	4,232	4,143	5,406	5,261
Energia térmica do DME	MW _{th}	47,434	46,590	67,243	65,900	85,897	83,711	47,435	46,566	67,248	65,836	85,899	83,604
Vazão por safra	ML ³ /safra	46,425	45,599	65,813	64,498	84,070	81,930	46,426	45,576	65,818	64,435	84,071	81,826
Vazão/tonelada de cana	L/ton cana	21,49	21,11	30,47	29,86	38,92	37,93	21,49	21,10	30,47	29,83	38,92	37,88
DME/kg biomassa torrefeita	L/kg _{biotor}	0,408	0,401	0,420	0,411	0,443	0,432	0,408	0,401	0,420	0,411	0,443	0,431
DME/Nm ³ de syngas	L/Nm ³	0,324	0,159	0,311	0,154	0,309	0,158	0,324	0,158	0,311	0,154	0,309	0,158
Parâmetro	Unidade	LA/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/Metanol						LA/Limpeza a quente/Reforma a vapor/Shift/Metanol					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-15,983	-14,572	-23,688	-19,880	-29,483	-24,039	-15,238	-13,187	-23,881	-18,156	-34,426	-23,132
Energia elétrica gasta	MW _{el}	6,166	4,460	8,939	5,886	12,029	6,719	5,762	3,421	8,491	4,551	10,981	6,394
Vazão mássica DME	kg/s	2,529	2,558	3,540	3,608	4,473	4,622	2,397	2,469	3,348	3,482	4,105	4,370
Vazão volumétrica	L/s	3,200	3,236	4,478	4,564	5,658	5,846	3,032	3,124	4,235	4,405	5,193	5,528
Energia térmica do DME	MW _{th}	50,842	51,420	71,162	72,528	89,907	92,898	48,172	49,633	67,301	69,997	82,509	87,838
Vazão por safra	ML ³ /safra	49,760	50,326	69,648	70,986	87,995	90,922	47,147	48,577	65,869	68,509	80,754	85,970
Vazão/tonelada de cana	L/ton cana	23,04	23,30	32,24	32,86	40,74	42,09	21,83	22,49	30,49	31,72	37,39	39,80
DME/kg biomassa torrefeita	L/kg _{biotor}	0,438	0,443	0,444	0,453	0,464	0,479	0,415	0,427	0,420	0,437	0,426	0,453
DME/Nm ³ de syngas	L/Nm ³ syngas	0,270	0,150	0,266	0,152	0,257	0,156	0,256	0,145	0,252	0,147	0,236	0,147

Tabela 5.45 – Parâmetros do processo de produção de metanol através da oxidação parcial.

Parâmetro	Unidade	LFC/MDEA/Oxidação parcial/Shift/Metanol						LFC/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/Metanol					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-13,571	-16,274	-18,751	-21,678	-23,388	-26,625	-13,504	-16,133	-18,655	-21,455	-23,242	-26,397
Energia elétrica gasta	MW _{el}	5,987	6,609	7,688	7,991	9,019	9,463	5,940	6,503	7,591	7,846	8,893	9,317
Vazão mássica DME	kg/s	1,940	1,988	2,852	2,980	3,720	3,847	1,939	1,990	2,855	2,982	3,724	3,849
Vazão volumétrica	L/s	2,454	2,515	3,608	3,769	4,706	4,866	2,453	2,517	3,611	3,771	4,710	4,868
Energia térmica do DME	MW _{th}	38,991	39,962	57,331	59,889	74,777	77,328	38,975	39,993	57,380	59,929	74,845	77,357
Vazão por safra	ML ³ /safra	38,161	39,112	56,112	56,615	73,186	75,684	38,146	39,142	56,160	58,654	73,253	75,711
Vazão/tonelada de cana	L/ton cana	17,67	18,11	25,98	27,14	33,88	35,04	17,66	18,12	26,00	27,15	33,91	35,05
DME/kg biomassa torrefeita	L/kg _{biotor}	0,336	0,344	0,358	0,374	0,386	0,399	0,335	0,344	0,358	0,374	0,386	0,399
DME/Nm ³ de syngas	L/Nm ³	0,267	0,136	0,265	0,140	0,269	0,146	0,266	0,136	0,265	0,140	0,270	0,146
Parâmetro	Unidade	LA/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/Metanol						LA/Limpeza a quente/Oxidação parcial/Shift/Metanol					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-15,869	-13,268	-22,603	-18,578	-29,464	-23,981	-15,156	-12,418	-21,558	-17,509	-29,252	-23,056
Energia elétrica gasta	MW _{el}	6,709	3,832	9,552	5,247	12,392	6,756	6,357	3,381	8,966	4,705	11,228	6,471
Vazão mássica DME	kg/s	2,345	2,513	3,335	3,559	4,366	4,594	2,195	2,374	3,137	3,365	4,003	4,333
Vazão volumétrica	L/s	2,966	3,179	4,219	4,501	5,522	5,811	2,777	3,003	3,968	4,256	5,063	5,481
Energia térmica do DME	MW _{th}	47,131	50,519	67,032	71,527	87,748	92,330	44,120	47,716	63,051	67,629	80,452	87,098
Vazão por safra	ML ³ /safra	46,129	49,445	65,606	70,005	85,881	90,366	43,182	46,701	61,710	66,190	78,741	85,246
Vazão/tonelada de cana	L/ton cana	21,36	22,89	30,37	32,41	39,76	41,84	19,99	21,62	28,57	30,64	36,45	39,47
DME/kg biomassa torrefeita	L/kg _{biotor}	0,406	0,435	0,418	0,446	0,453	0,476	0,380	0,411	0,394	0,422	0,415	0,449
DME/Nm ³ de syngas	L/Nm ³ syngas	0,251	0,148	0,251	0,150	0,251	0,155	0,235	0,140	0,236	0,142	0,230	0,146

Novamente para todos os casos (SB=0 ou SB=1) de um mesmo cenário (C1, C2 ou C3) os que empregaram somente O₂ como agente de gaseificação possuem maiores eficiências (térmica e do combustível) em relação aos que usam O₂ e vapor, devido principalmente a maior energia térmica do combustível (metanol) obtido e a um menor consumo energético total de todas as etapas de produção (gaseificação, limpeza e condicionamento do syngas). As Figuras 5.43 e 5.44 mostram respectivamente as eficiências do combustível da produção de metanol para a reforma a vapor e para a oxidação parcial.

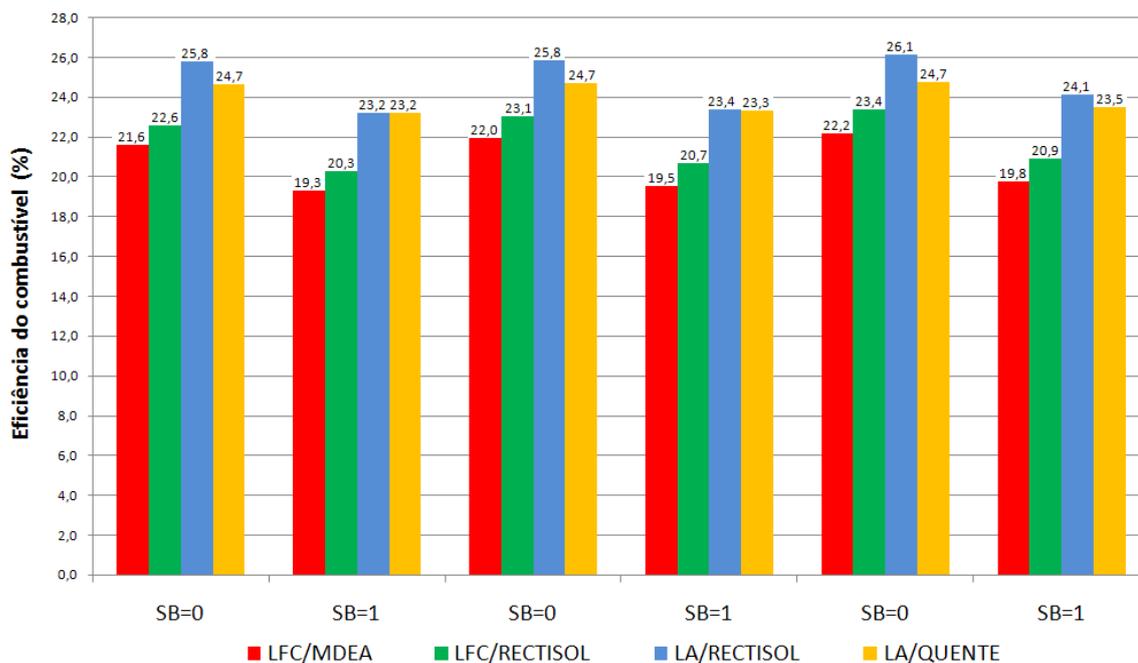


Figura 5.43 – Eficiência do combustível da produção de metanol para a reforma a vapor.

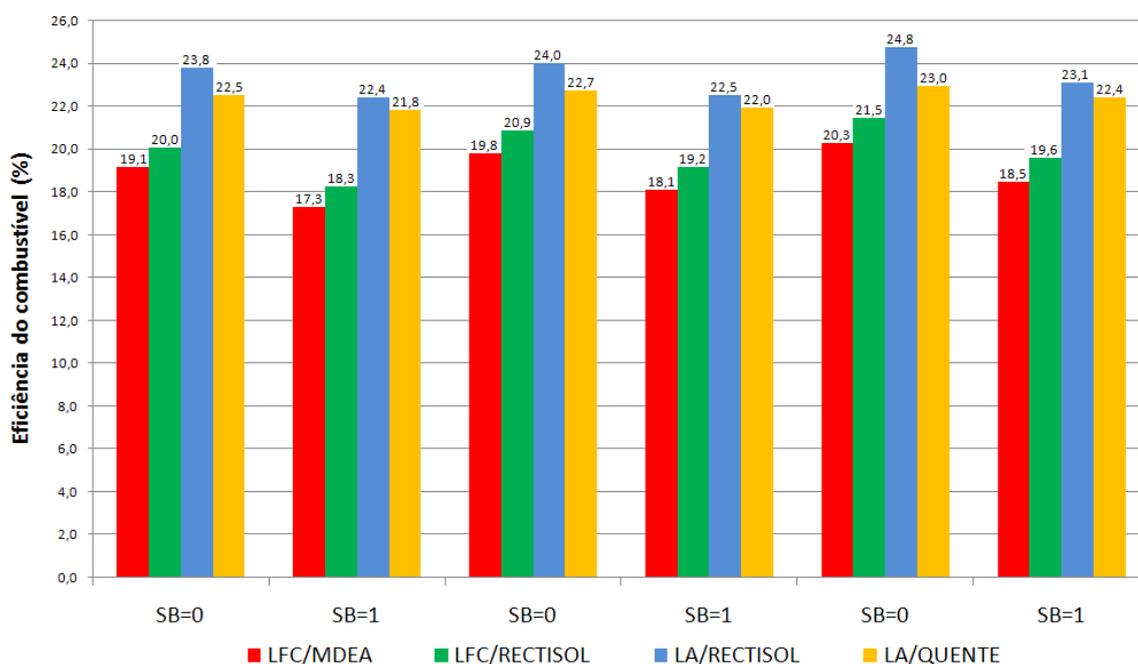


Figura 5.44 – Eficiência do combustível da produção de metanol para a oxidação parcial.

Deve-se ressaltar que o metanol possui uma maior eficiência do combustível para todas as configurações analisadas. Determinou-se que aproximadamente 100% do syngas enviado a seção de síntese (50% da vazão inicial de entrada) é convertido em metanol no modo de passagem direta (*once through*). Dessa forma, para essas configurações do metanol não irá restar syngas não reagido (*off gas*), portanto é preciso calcular se a energia elétrica gerada será suficiente para o atendimento dos requisitos elétricos da planta de metanol, esse contexto será verificado com maiores detalhes no próximo item na Área 700 (Geração de Eletricidade).

5.53 Líquidos FT-Gasolina

Nesse caso são mostrados os resultados dos cálculos referentes a produção líquidos FT, considerando que a probabilidade de crescimento da cadeia atinja o valor máximo para a geração de gasolina ($\alpha=0,76$). Deve-se ressaltar que o somatório da energia térmica e elétrica consumida nos processos a montante da síntese de FT-Gasolina (Área 100 de Pré-tratamento, Área 200 Unidade de Separação de Ar, Área 300 de Gaseificação, Área 400 de Limpeza do Syngas e Área 500 de Condicionamento do Syngas) são apresentados na Tabela 5.43 mostrada anteriormente no item de produção do metanol.

As Tabelas 5.46–5.49 apresentam os parâmetros calculados para a produção de líquidos FT com priorização para a gasolina. As duas primeiras linhas inseridas nessas tabelas correspondem a energia térmica total liberada e a energia elétrica consumida no processo de síntese de FT-Gasolina. Nessas tabelas também são mostradas as frações produzidas de gasolina/querosene (nafta) que é representada pela denominação C₅–C₁₁, diesel (olefinas) que é representado pela denominação C₁₂–C₂₀ e ceras paranífcas (hidrocarbonetos superiores) que são representadas pela denominação C₂₁–C₃₀. Nos cálculos efetuados no software Aspen Plus™ os componentes contidos nessas frações de combustíveis (C₅H₁₂, C₆H₁₄, C₇H₁₆, C₈H₁₈, C₉H₂₀,...,C₃₀H₆₂) são mostrados de forma individualizada, porém para facilitar a apresentação dos resultados optou-se por agrupá-las em frações de produtos com as mesmas características químicas de valor de venda comercial.

Para cada uma dessas frações específicas mostra-se a vazão mássica (kg/s) e volumétrica (L/s), a energia térmica do combustível (MW_{th}), o volume da fração de combustível produzida por safra (milhões de litros/safra), o volume da fração de combustível produzido por tonelada de cana (L/ton cana) e o volume da fração de combustível produzido por quilograma de biomassa torrefeita (L/kg_{biotor}).

Tabela 5.46 – Parâmetros do processo de produção de FT-Gasolina através da reforma a vapor.

Parâmetro	Unidade	LFC/MDEA/Reforma a vapor/Shift/FT-Gasolina						LFC/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/FT-Gasolina					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-32,080	-33,982	-44,170	-46,713	-54,981	-58,393	-32,037	-33,764	-44,182	-46,351	-55,014	-57,915
Energia elétrica gasta	MW _{el}	1,236	1,306	0,455	1,694	0,553	2,082	1,233	1,303	0,454	1,688	0,552	2,075
Vazão mássica (C ₅ -C ₁₁)	kg/s	0,513	0,473	0,718	0,681	0,910	0,865	0,514	0,469	0,719	0,676	0,912	0,858
Vazão volumétrica (C ₅ -C ₁₁)	L/s	0,776	0,715	1,086	1,031	1,377	1,309	0,778	0,710	1,088	1,022	1,379	1,297
Energia térmica (C ₅ -C ₁₁)	MW _{th}	22,865	21,062	31,991	30,356	40,544	38,537	22,915	20,912	32,030	30,107	40,609	38,207
Vazão por safra (C ₅ -C ₁₁)	ML ³ /safra	12,075	11,123	16,894	16,031	21,411	20,352	12,101	11,044	16,915	15,899	21,446	20,177
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /ton cana	L/ton cana	5,59	5,15	7,82	7,42	9,91	9,42	5,60	5,11	7,83	7,36	9,93	9,34
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,106	0,098	0,108	0,102	0,113	0,107	0,106	0,097	0,108	0,101	0,113	0,106
Vazão mássica (C ₁₂ -C ₂₀)	kg/s	0,170	0,157	0,238	0,226	0,301	0,287	0,170	0,155	0,238	0,224	0,302	0,284
Vazão volumétrica (C ₁₂ -C ₂₀)	L/s	0,265	0,244	0,371	0,352	0,470	0,447	0,266	0,242	0,371	0,349	0,471	0,443
Energia térmica (C ₁₂ -C ₂₀)	MW _{th}	7,506	6,914	10,502	9,965	13,310	12,651	7,522	6,865	10,515	9,883	13,331	12,543
Vazão por safra (C ₁₂ -C ₂₀)	ML ³ /safra	4,122	3,797	5,767	5,473	7,309	6,948	4,131	3,770	5,774	5,428	7,321	6,888
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /ton cana	L/ton cana	1,91	1,76	2,67	2,53	3,38	3,22	1,91	1,75	2,67	2,51	3,39	3,19
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,036	0,033	0,037	0,035	0,039	0,037	0,036	0,033	0,037	0,035	0,039	0,036
Vazão mássica (C ₂₁ -C ₃₀)	kg/s	0,024	0,022	0,034	0,032	0,043	0,041	0,024	0,022	0,034	0,032	0,043	0,041
Vazão volumétrica (C ₂₁ -C ₃₀)	L/s	0,040	0,037	0,056	0,053	0,071	0,067	0,040	0,036	0,056	0,053	0,071	0,067
Energia térmica (C ₂₁ -C ₃₀)	MW _{th}	1,130	1,041	1,581	1,500	2,004	1,905	1,132	1,034	1,583	1,488	2,007	1,888
Vazão por safra (C ₂₁ -C ₃₀)	ML ³ /safra	0,620	0,571	0,868	0,824	1,100	1,046	0,622	0,567	0,869	0,817	1,102	1,037
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /ton cana	L/ton cana	0,29	0,26	0,40	0,38	0,51	0,48	0,29	0,26	0,40	0,38	0,51	0,48
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,005	0,005	0,006	0,005	0,006	0,006	0,005	0,005	0,006	0,005	0,006	0,005
Eficiência térmica	%	16,6	13,9	16,9	14,5	17,1	14,7	17,8	14,9	18,1	15,6	18,4	15,9

Tabela 5.47 – Parâmetros do processo de produção de FT-Gasolina através da reforma a vapor.

Parâmetro	Unidade	LA/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/FT-Gasolina						LA/Limpeza a Quente/Reforma a vapor/Shift/FT-Gasolina					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-30,686	-31,096	-45,008	-45,259	-54,711	-54,046	-30,724	-31,012	-45,070	-45,287	-60,089	-54,081
Energia elétrica gasta	MW _{el}	0,313	0,291	0,442	0,400	0,570	0,494	0,315	0,285	0,445	0,396	0,554	0,499
Vazão mássica (C ₅ -C ₁₁)	kg/s	0,536	0,536	0,750	0,750	0,953	0,954	0,536	0,537	0,751	0,754	0,925	0,954
Vazão volumétrica (C ₅ -C ₁₁)	L/s	0,810	0,810	1,135	1,135	1,442	1,443	0,812	0,813	1,137	1,140	1,400	1,444
Energia térmica (C ₅ -C ₁₁)	MW _{th}	23,867	23,867	33,427	33,427	42,461	42,496	23,884	23,912	33,457	33,544	41,194	42,486
Vazão por safra (C ₅ -C ₁₁)	ML ³ /safra	12,604	12,604	17,653	17,653	22,424	22,442	12,623	12,642	17,682	17,735	21,771	22,461
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /ton cana	L/ton cana	5,84	5,84	8,17	8,17	10,38	10,39	5,84	5,85	8,19	8,21	10,08	10,40
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,111	0,111	0,113	0,113	0,118	0,119	0,111	0,111	0,113	0,113	0,115	0,118
Vazão mássica (C ₁₂ -C ₂₀)	kg/s	0,177	0,177	0,249	0,249	0,316	0,316	0,178	0,178	0,249	0,250	0,306	0,316
Vazão volumétrica (C ₁₂ -C ₂₀)	L/s	0,277	0,277	0,388	0,388	0,493	0,493	0,278	0,278	0,388	0,390	0,478	0,493
Energia térmica (C ₁₂ -C ₂₀)	MW _{th}	7,835	7,835	10,973	10,973	13,951	13,951	7,841	7,850	10,983	11,012	13,523	13,947
Vazão por safra (C ₁₂ -C ₂₀)	ML ³ /safra	4,303	4,303	6,026	6,026	7,662	7,673	4,318	4,318	6,039	6,058	7,435	7,662
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /ton cana	L/ton cana	1,99	1,99	2,79	2,79	3,55	3,55	2,00	2,00	2,80	2,80	3,44	3,55
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,038	0,038	0,038	0,038	0,040	0,040	0,038	0,038	0,039	0,039	0,039	0,040
Vazão mássica (C ₂₁ -C ₃₀)	kg/s	0,025	0,025	0,036	0,036	0,045	0,045	0,026	0,026	0,036	0,036	0,044	0,045
Vazão volumétrica (C ₂₁ -C ₃₀)	L/s	0,042	0,042	0,058	0,058	0,074	0,074	0,042	0,042	0,059	0,059	0,072	0,075
Energia térmica (C ₂₁ -C ₃₀)	MW _{th}	1,180	1,180	1,652	1,652	2,100	2,100	1,182	1,182	1,658	1,658	2,036	2,100
Vazão por safra (C ₂₁ -C ₃₀)	ML ³ /safra	0,647	0,647	0,907	0,907	1,153	1,153	0,656	0,656	0,919	0,919	1,126	1,164
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /ton cana	L/ton cana	0,30	0,30	0,42	0,42	0,53	0,53	0,30	0,30	0,43	0,43	0,52	0,54
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
Eficiência térmica	%	20,0	17,6	20,2	17,7	20,5	18,0	20,4	18,3	20,5	18,5	20,6	18,7

Tabela 5.48 – Parâmetros do processo de produção de FT-Gasolina através da oxidação parcial.

Parâmetro	Unidade	LFC/MDEA/Oxidação Parcial/Shift/FT-Gasolina						LFC/Rectisol/Oxidação Parcial/Shift/FT-Gasolina					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-24,041	-27,296	-34,821	-39,592	-45,057	-50,275	-23,937	-27,223	-34,812	-39,422	-45,045	-50,147
Energia elétrica gasta	MW _{el}	0,254	0,295	0,359	0,407	0,454	0,505	0,253	0,294	0,357	0,403	0,453	0,501
Vazão mássica (C ₅ -C ₁₁)	kg/s	0,418	0,432	0,608	0,643	0,788	0,825	0,417	0,432	0,608	0,641	0,788	0,825
Vazão volumétrica (C ₅ -C ₁₁)	L/s	0,633	0,654	0,919	0,972	1,192	1,248	0,630	0,653	0,919	0,969	1,192	1,247
Energia térmica (C ₅ -C ₁₁)	MW _{th}	18,633	19,258	27,065	28,624	35,098	36,761	18,557	19,235	27,067	28,547	35,100	36,733
Vazão por safra (C ₅ -C ₁₁)	ML ³ /safra	9,840	10,170	14,293	15,116	18,535	19,413	9,800	10,158	14,294	15,075	18,536	19,399
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /ton cana	L/ton cana	4,56	4,71	6,62	7,00	8,58	8,99	4,54	4,70	6,62	6,98	8,58	8,98
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,087	0,089	0,091	0,096	0,098	0,102	0,086	0,089	0,091	0,096	0,098	0,102
Vazão mássica (C ₁₂ -C ₂₀)	kg/s	0,139	0,143	0,201	0,213	0,261	0,273	0,138	0,143	0,201	0,212	0,261	0,273
Vazão volumétrica (C ₁₂ -C ₂₀)	L/s	0,216	0,223	0,314	0,332	0,407	0,426	0,215	0,223	0,314	0,331	0,407	0,426
Energia térmica (C ₁₂ -C ₂₀)	MW _{th}	6,117	6,322	8,885	9,397	11,522	12,068	6,092	6,314	8,885	9,371	11,523	12,059
Vazão por safra (C ₁₂ -C ₂₀)	ML ³ /safra	3,359	3,472	4,880	5,160	6,328	6,627	3,346	3,468	4,880	5,147	6,328	6,623
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /ton cana	L/ton cana	1,56	1,61	2,26	2,39	2,93	3,07	1,55	1,61	2,26	2,38	2,93	3,07
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,030	0,031	0,031	0,033	0,033	0,035	0,029	0,030	0,031	0,033	0,033	0,035
Vazão mássica (C ₂₁ -C ₃₀)	kg/s	0,020	0,020	0,029	0,030	0,037	0,039	0,020	0,020	0,029	0,030	0,037	0,039
Vazão volumétrica (C ₂₁ -C ₃₀)	L/s	0,033	0,034	0,047	0,050	0,061	0,064	0,032	0,034	0,047	0,050	0,061	0,064
Energia térmica (C ₂₁ -C ₃₀)	MW _{th}	0,921	0,952	1,338	1,415	1,735	1,817	0,917	0,951	1,338	1,411	1,735	1,815
Vazão por safra (C ₂₁ -C ₃₀)	ML ³ /safra	0,506	0,523	0,734	0,777	0,952	0,997	0,504	0,522	0,734	0,775	0,952	0,997
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /ton cana	L/ton cana	0,23	0,24	0,34	0,36	0,44	0,46	0,23	0,24	0,34	0,36	0,44	0,46
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,004	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
Eficiência térmica	%	14,8	13,4	15,1	14,0	15,4	14,2	15,7	14,5	16,3	15,2	16,7	15,5

Tabela 5.49 – Parâmetros do processo de produção de FT-Gasolina através da oxidação parcial.

Parâmetro	Unidade	LA/Rectisol/Oxidação Parcial/Shift/FT-Gasolina						LA/Limpeza a Quente/Oxidação Parcial/Shift/FT-Gasolina					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-28,816	-29,438	-40,980	-41,619	-53,579	-53,714	-28,826	-29,449	-41,123	-41,667	-56,162	-53,737
Energia elétrica gasta	MW _{el}	0,303	0,271	0,431	0,380	0,563	0,492	0,304	0,268	0,434	0,378	0,549	0,497
Vazão mássica (C ₅ -C ₁₁)	kg/s	0,502	0,519	0,713	0,735	0,933	0,948	0,502	0,520	0,716	0,736	0,908	0,948
Vazão volumétrica (C ₅ -C ₁₁)	L/s	0,759	0,786	1,079	1,111	1,411	1,434	0,759	0,787	1,082	1,114	1,374	1,434
Energia térmica (C ₅ -C ₁₁)	MW _{th}	22,346	23,133	31,776	32,725	41,542	42,229	22,343	23,169	31,871	32,782	40,440	42,210
Vazão por safra (C ₅ -C ₁₁)	ML ³ /safra	11,801	12,217	16,781	17,282	21,939	22,301	11,802	12,240	16,835	17,318	21,361	22,298
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /ton cana	L/ton cana	5,46	5,66	7,77	8,00	10,16	10,32	5,46	5,67	7,79	8,02	9,89	10,32
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,104	0,107	0,107	0,110	0,116	0,118	0,104	0,108	0,107	0,110	0,113	0,118
Vazão mássica (C ₁₂ -C ₂₀)	kg/s	0,166	0,172	0,236	0,243	0,309	0,314	0,166	0,172	0,237	0,244	0,301	0,314
Vazão volumétrica (C ₁₂ -C ₂₀)	L/s	0,259	0,268	0,368	0,379	0,482	0,490	0,259	0,269	0,370	0,380	0,469	0,490
Energia térmica (C ₁₂ -C ₂₀)	MW _{th}	7,336	7,594	10,431	10,743	13,638	13,863	7,335	7,606	10,463	10,762	13,276	13,857
Vazão por safra (C ₁₂ -C ₂₀)	ML ³ /safra	4,029	4,171	5,729	5,900	7,490	7,613	4,030	4,179	5,748	5,913	7,293	7,614
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /ton cana	L/ton cana	1,87	1,93	2,65	2,73	3,47	3,52	1,87	1,93	2,66	2,74	3,38	3,52
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,035	0,037	0,037	0,038	0,039	0,040	0,035	0,037	0,037	0,038	0,038	0,040
Vazão mássica (C ₂₁ -C ₃₀)	kg/s	0,024	0,025	0,034	0,035	0,044	0,045	0,024	0,025	0,034	0,035	0,043	0,045
Vazão volumétrica (C ₂₁ -C ₃₀)	L/s	0,039	0,040	0,055	0,057	0,072	0,074	0,039	0,041	0,056	0,057	0,071	0,074
Energia térmica (C ₂₁ -C ₃₀)	MW _{th}	1,104	1,143	1,570	1,617	2,053	2,087	1,104	1,145	1,575	1,620	1,999	2,086
Vazão por safra (C ₂₁ -C ₃₀)	ML ³ /safra	0,606	0,628	0,862	0,888	1,127	1,146	0,608	0,631	0,867	0,893	1,100	1,149
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /ton cana	L/ton cana	0,28	0,29	0,40	0,41	0,52	0,53	0,28	0,290	0,40	0,41	0,51	0,53
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,005	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,005	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
Eficiência térmica	%	18,5	16,5	18,6	16,6	19,2	17,0	18,8	17,2	18,9	17,2	19,1	17,6

As Figuras 5.45 e 5.46 mostram respectivamente as eficiências do combustível da produção de líquidos FT-Gasolina para a reforma a vapor e para a oxidação parcial.

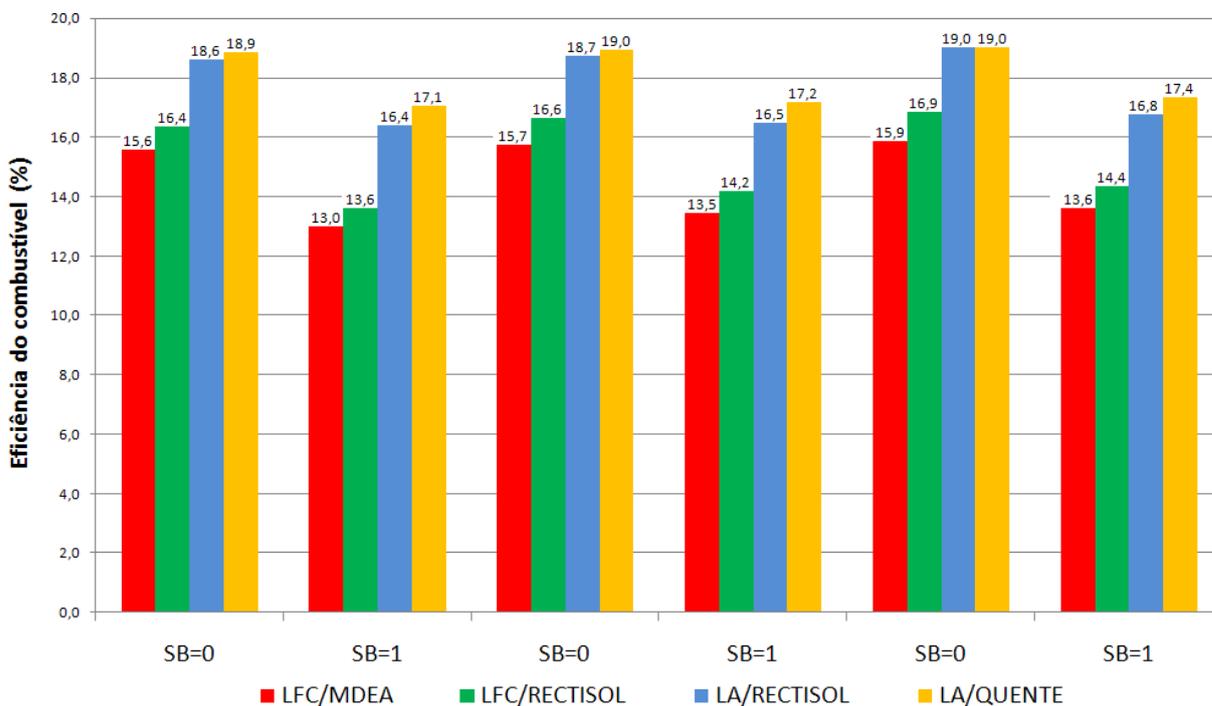


Figura 5.45 – Eficiência do combustível da produção de líquidos FT-Gasolina para a reforma a vapor.

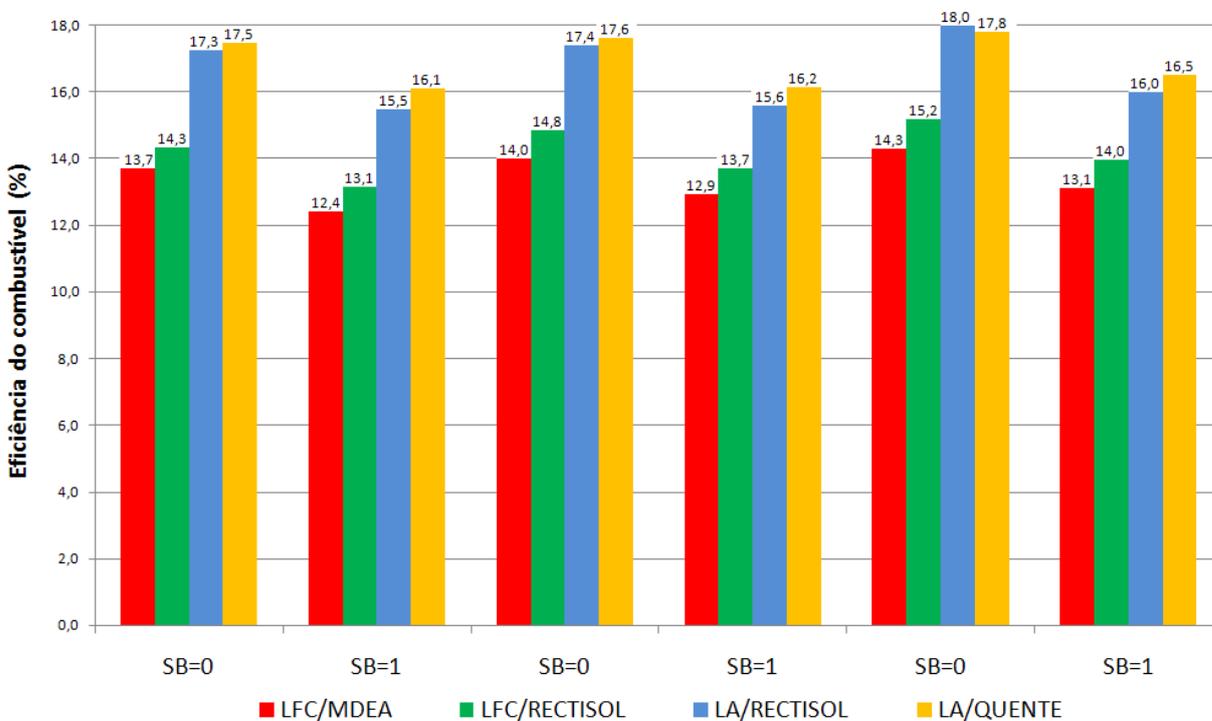


Figura 5.46 – Eficiência do combustível da produção de líquidos FT-Gasolina para a oxidação parcial.

O PCI médio da fração de gasolina/querosene é igual a 44,501 MJ/kg, o PCI médio da fração de diesel é igual a 44,211 MJ/kg e o PCI médio da fração de ceras parafínicas é igual a 46,50 MJ/kg. A composição, a vazão mássica e a energia térmica da fração gasosa (CH_4 , C_2H_4 , C_3H_8 , C_4H_{10}) formada na síntese será mostrada posteriormente no próximo item (Área 700 Geração de Eletricidade).

Ao se analisar as Figuras 5.45 e 5.46 observa-se que para todos os cenários/casos analisados as eficiências do combustível da produção de FT-Gasolina são menores do que às obtidas para produção de DME e metanol, em virtude do menor conteúdo energético do produto combustível obtido. Por exemplo, ao se comparar somente a produção de metanol e FT-Gasolina, os quais possuem os mesmos consumos energéticos a montante da seção de síntese, pode-se observar que para o cenário de gaseificação em LFC seguido do processo Rectisol e reforma a vapor do syngas a energia térmica do metanol obtido é igual a 47,435 MW_{th} para $\text{SB}=0$, resultando em uma eficiência do combustível de 22,6%, já a energia térmica total das frações de hidrocarbonetos produzidos é igual a 31,569 MW_{th} para $\text{SB}=0$ (22,915 MW_{th} da gasolina/querosene, 7,522 MW_{th} do diesel e 1,132 MW_{th} das ceras parafínicas), resultando em uma eficiência do combustível de 16,4%.

Conforme os cálculos realizados no pior cenário (gaseificação em LFC seguido de Rectisol e oxidação parcial) seria possível produzir 9,80 milhões de litros de gasolina-querosene/safra (18,557 MW_{th}); 3,346 milhões de litros de diesel/safra (6,092 MW_{th}) e 0,504 milhões de litros de ceras/safra (0,917 MW_{th}), resultando em uma eficiência de 14,8%. No melhor cenário (gaseificação em LA seguido de Rectisol e reforma a vapor) seria possível produzir 22,442 milhões de litros de gasolina-querosene/safra (42,496 MW_{th}), 7,673 milhões de litros de diesel/safra (13,951 MW_{th}) e 1,153 milhões de litros de ceras/safra (2,10 MW_{th}), resultando em uma eficiência do combustível de 19,0%.

Apesar dos valores de eficiências do combustível calculados serem inferiores aos do DME e metanol, deve-se salientar que a energia térmica do syngas para a geração de eletricidade será maior. Portanto, neste caso a eficiência do combustível é minimizada e a produção de eletricidade é maximizada, porque haverá uma maior quantidade de gás residual não reagido do processo de síntese, o qual deve ser adicionado a fração de gás combustível produzida nas reações de síntese (CH_4 , C_2H_4 , C_3H_8 e C_4H_{10}). Para se ter uma ideia, considerando a gaseificação em LFC seguida de Rectisol e reforma a vapor para $\text{SB}=0$ na produção de DME a energia térmica total do syngas disponível para a geração de eletricidade é de 72,707 MW_{th} , para o metanol de 66,195 MW_{th} e para FT-Gasolina de 79,66 MW_{th} .

Os valores de eficiências do combustível calculados consideram somente a utilização de somente 50% do syngas produzido, os outros 50% são encaminhados para a seção de geração de eletricidade, considerando o uso de 100% a eficiência poderia ser duplicada.

Atsonios *et al.* (2015) calcularam a eficiência para a produção de combustíveis de aviação e olefinas (gasolina) através da síntese FT e determinaram que o valor da eficiência é igual a 24,2% e 16,2% respectivamente. Em outro estudo, Haro *et al.* (2013) avaliaram a produção de olefinas leves através da gaseificação de óleos pirolíticos provenientes da biomassa. Os autores avaliaram três diferentes processos de síntese e determinaram uma eficiência do combustível igual a 35% para a produção de gasolina.

5.5.3 Líquidos FT-Diesel

São mostrados os resultados dos cálculos referentes a produção líquidos FT, considerando que a probabilidade de crescimento da cadeia atinja o valor máximo para a geração de diesel ($\alpha=0,88$). O somatório da energia térmica e elétrica consumida nos processos a montante da síntese de FT-Diesel (Área 100 de Pré-tratamento, Área 200 Unidade de Separação de Ar, Área 300 de Gaseificação, Área 400 de Limpeza do Syngas e Área 500 de Condicionamento do Syngas) são apresentados na Tabela 5.42 mostrada anteriormente no item de produção do metanol. As Tabelas 5.50–5.53 apresentam os parâmetros calculados para a produção de líquidos FT com priorização para o diesel. Os parâmetros analisados para produção de FT-Diesel incluídos nas Tabelas 5.50–5.53 são semelhantes aos da gasolina (Tabelas 5.46–5.49), o mesmo se aplica ao PCI das frações de combustíveis produzidos.

As Figuras 5.47 e 5.48 mostram os valores das eficiências do combustível da produção de líquidos FT-Diesel para a reforma a vapor e para a oxidação parcial respectivamente. De maneira geral, para todos os cenários/casos pode-se observar que quando $\alpha=0,88$ (FT-Diesel) obtêm-se um produto com maior conteúdo energético do que para $\alpha=0,76$ (FT-Gasolina), por isso as eficiências são mais altas. Considerando $\alpha=0,76$ para a configuração LFC/Rectisol/Reforma a vapor se produz 0,778 l/s de gasolina, 0,266 l/s de diesel e 0,040 l/s de ceras, essa fração de combustível formada possui uma energia térmica igual a 31,569 MW_{th} e uma eficiência de 16,4%, já considerando a mesma configuração para $\alpha=0,76$ se produz 0,521 l/s de gasolina, 0,531 l/s de diesel e 0,303 l/s de ceras, com uma energia térmica total de 38,868 MW_{th} e uma eficiência de 20,2%.

Tabela 5.50 – Parâmetros do processo de produção de FT-Diesel através da reforma a vapor.

Parâmetro	Unidade	LFC/MDEA/Reforma a vapor/Shift/FT-Diesel						LFC/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/FT-Diesel					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-32,353	-32,939	-42,455	-45,126	-52,265	-56,374	-32,378	-32,729	-42,460	-44,777	-52,288	-56,914
Energia elétrica gasta	MW _{el}	1,236	1,306	0,455	1,694	0,553	2,082	1,233	1,303	0,454	1,688	0,552	2,075
Vazão mássica (C ₅ -C ₁₁)	kg/s	0,345	0,336	0,483	0,485	0,612	0,615	0,346	0,334	0,483	0,481	0,613	0,610
Vazão volumétrica (C ₅ -C ₁₁)	L/s	0,520	0,507	0,727	0,730	0,922	0,927	0,521	0,503	0,728	0,724	0,923	0,919
Energia térmica (C ₅ -C ₁₁)	MW _{th}	15,352	14,966	21,479	21,570	27,222	27,383	15,385	14,859	21,505	21,393	27,266	27,148
Vazão por safra (C ₅ -C ₁₁)	ML ³ /safra	8,085	7,881	11,312	11,360	14,336	14,421	8,103	7,826	11,326	11,266	14,359	14,297
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /ton cana	L/ton cana	3,74	3,65	5,24	5,26	6,64	6,68	3,75	3,62	5,24	5,22	6,65	6,62
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,071	0,069	0,072	0,072	0,076	0,076	0,071	0,069	0,072	0,072	0,076	0,075
Vazão mássica (C ₁₂ -C ₂₀)	kg/s	0,337	0,329	0,472	0,474	0,598	0,602	0,338	0,326	0,472	0,470	0,599	0,596
Vazão volumétrica (C ₁₂ -C ₂₀)	L/s	0,530	0,516	0,741	0,744	0,939	0,945	0,531	0,513	0,742	0,738	0,940	0,936
Energia térmica (C ₁₂ -C ₂₀)	MW _{th}	14,904	14,529	20,853	20,941	26,428	26,584	14,937	14,426	20,878	20,769	26,471	26,356
Vazão por safra (C ₁₂ -C ₂₀)	ML ³ /safra	8,235	8,028	11,522	11,571	14,602	14,689	8,253	9,971	11,536	11,476	14,262	14,563
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /ton cana	L/ton cana	3,81	3,72	5,33	5,36	6,76	6,80	3,82	3,69	5,34	5,31	6,77	6,74
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,072	0,071	0,073	0,074	0,077	0,077	0,073	0,070	0,074	0,073	0,077	0,077
Vazão mássica (C ₂₁ -C ₃₀)	kg/s	0,183	0,179	0,257	0,258	0,325	0,327	0,184	0,178	0,257	0,256	0,326	0,324
Vazão volumétrica (C ₂₁ -C ₃₀)	L/s	0,302	0,295	0,423	0,425	0,536	0,539	0,303	0,293	0,424	0,421	0,537	0,535
Energia térmica (C ₂₁ -C ₃₀)	MW _{th}	8,527	8,313	11,931	11,981	15,121	15,210	8,546	8,254	11,945	11,883	15,145	15,080
Vazão por safra (C ₂₁ -C ₃₀)	ML ³ /safra	4,703	4,585	6,580	6,608	8,340	8,389	4,713	4,552	6,588	6,554	8,353	8,317
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /ton cana	L/ton cana	2,18	2,12	3,05	3,06	3,86	3,88	2,18	2,11	3,05	3,03	3,87	3,85
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,041	0,040	0,042	0,042	0,044	0,044	0,041	0,040	0,042	0,042	0,044	0,044
Eficiência térmica	%	20,5	18,1	20,7	18,8	20,8	19,0	21,9	19,3	22,2	20,3	22,4	20,6

Tabela 5.51 – Parâmetros do processo de produção de FT-Diesel através da reforma a vapor.

Parâmetro	Unidade	LA/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/FT-Diesel						LA/Limpeza a Quente/Reforma a vapor/Shift/FT-Diesel					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-27,912	-28,304	-41,124	-42,344	-49,780	-49,070	-27,948	-28,202	-40,184	-40,350	-54,305	-49,112
Energia elétrica gasta	MW _{el}	0,313	0,118	0,442	0,400	0,570	0,494	0,315	0,285	0,445	0,396	0,554	0,499
Vazão mássica (C ₅ -C ₁₁)	kg/s	0,360	0,360	0,504	0,504	0,641	0,641	0,361	0,361	0,505	0,507	0,622	0,642
Vazão volumétrica (C ₅ -C ₁₁)	L/s	0,543	0,543	0,760	0,760	0,966	0,966	0,546	0,547	0,765	0,767	0,942	0,972
Energia térmica (C ₅ -C ₁₁)	MW _{th}	16,025	16,018	22,443	22,444	28,509	28,533	16,036	16,055	22,464	22,522	27,659	28,526
Vazão por safra (C ₅ -C ₁₁)	ML ³ /safra	8,439	8,436	11,820	11,820	15,014	15,027	8,493	8,506	11,897	11,932	14,648	15,112
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /ton cana	L/ton cana	3,91	3,91	5,47	5,47	6,95	6,96	3,93	3,94	5,51	5,52	6,78	7,00
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,074	0,074	0,075	0,075	0,079	0,079	0,075	0,075	0,076	0,076	0,077	0,080
Vazão mássica (C ₁₂ -C ₂₀)	kg/s	0,352	0,352	0,493	0,493	0,626	0,627	0,352	0,353	0,494	0,495	0,608	0,627
Vazão volumétrica (C ₁₂ -C ₂₀)	L/s	0,553	0,552	0,774	0,774	0,983	0,984	0,550	0,551	0,771	0,773	0,949	0,979
Energia térmica (C ₁₂ -C ₂₀)	MW _{th}	15,558	15,551	21,789	21,790	27,678	27,700	15,569	15,587	21,809	21,865	26,852	27,694
Vazão por safra (C ₁₂ -C ₂₀)	ML ³ /safra	8,596	8,596	12,039	12,040	15,293	15,306	8,558	8,570	11,989	12,022	14,761	15,226
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /ton cana	L/ton cana	3,98	3,98	5,57	5,57	7,08	7,09	3,96	3,97	5,55	5,57	6,83	7,05
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,076	0,076	0,077	0,077	0,081	0,081	0,075	0,075	0,076	0,077	0,078	0,080
Vazão mássica (C ₂₁ -C ₃₀)	kg/s	0,191	0,191	0,268	0,268	0,341	0,341	0,192	0,192	0,269	0,269	0,331	0,341
Vazão volumétrica (C ₂₁ -C ₃₀)	L/s	0,316	0,316	0,442	0,442	0,562	0,562	0,316	0,316	0,442	0,443	0,544	0,562
Energia térmica (C ₂₁ -C ₃₀)	MW _{th}	8,901	8,897	12,467	12,467	15,836	15,849	8,908	8,918	12,478	12,510	15,363	15,845
Vazão por safra (C ₂₁ -C ₃₀)	ML ³ /safra	4,909	4,907	6,877	6,876	8,734	8,741	4,909	4,916	6,876	6,896	8,468	8,734
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /ton cana	L/ton cana	2,27	2,27	3,18	3,18	4,04	4,05	2,27	2,28	3,18	3,19	3,92	4,04
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,043	0,043	0,044	0,044	0,046	0,046	0,043	0,043	0,044	0,044	0,045	0,046
Eficiência térmica	%	24,2	21,3	24,4	21,6	24,8	21,8	24,7	22,2	24,7	22,3	24,8	22,6

Tabela 5.52 – Parâmetros do processo de produção de FT-Diesel através da oxidação parcial.

Parâmetro	Unidade	LFC/MDEA/Oxidação parcial/Shift/FT-Diesel						LFC/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/FT-Diesel					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-21,879	-25,067	-31,677	-36,268	-40,977	-46,000	-21,784	-24,997	-31,668	-36,107	-40,965	-45,874
Energia elétrica gasta	MW _{el}	0,254	0,295	0,359	0,407	0,454	0,505	0,253	0,294	0,357	0,403	0,453	0,501
Vazão mássica (C ₅ -C ₁₁)	kg/s	0,281	0,291	0,408	0,432	0,530	0,555	0,280	0,290	0,408	0,431	0,530	0,554
Vazão volumétrica (C ₅ -C ₁₁)	L/s	0,424	0,438	0,615	0,651	0,798	0,836	0,442	0,437	0,615	0,649	0,798	0,835
Energia térmica (C ₅ -C ₁₁)	MW _{th}	12,510	12,930	18,172	19,218	23,565	24,682	12,459	12,914	18,173	19,167	23,567	24,663
Vazão por safra (C ₅ -C ₁₁)	ML ³ /safra	6,588	6,809	9,570	10,121	12,411	12,998	6,562	6,801	9,571	10,094	12,411	12,989
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /ton cana	L/ton cana	3,05	3,15	4,43	4,69	5,75	6,02	3,04	3,15	4,43	4,67	5,75	6,01
Vazão de C ₅ -C ₁₁ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,058	0,060	0,061	0,065	0,065	0,069	0,058	0,060	0,061	0,064	0,065	0,068
Vazão mássica (C ₁₂ -C ₂₀)	kg/s	0,275	0,284	0,399	0,422	0,518	0,542	0,274	0,284	0,399	0,421	0,518	0,542
Vazão volumétrica (C ₁₂ -C ₂₀)	L/s	0,432	0,446	0,627	0,663	0,813	0,851	0,430	0,445	0,627	0,661	0,813	0,851
Energia térmica (C ₁₂ -C ₂₀)	MW _{th}	12,145	12,553	17,642	18,658	22,878	23,962	12,096	12,538	17,643	18,608	22,879	23,944
Vazão por safra (C ₁₂ -C ₂₀)	ML ³ /safra	6,711	6,936	9,748	10,309	12,641	13,240	6,683	6,928	9,748	10,281	12,642	13,230
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /ton cana	L/ton cana	3,11	3,21	4,51	4,77	5,85	6,13	3,09	3,21	4,51	4,76	5,85	6,12
Vazão de C ₁₂ -C ₂₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,059	0,061	0,062	0,066	0,067	0,070	0,059	0,061	0,062	0,066	0,067	0,070
Vazão mássica (C ₂₁ -C ₃₀)	kg/s	0,149	0,154	0,217	0,230	0,281	0,295	0,149	0,154	0,217	0,229	0,282	0,295
Vazão volumétrica (C ₂₁ -C ₃₀)	L/s	0,246	0,255	0,358	0,379	0,464	0,486	0,245	0,254	0,358	0,378	0,464	0,486
Energia térmica (C ₂₁ -C ₃₀)	MW _{th}	6,949	7,182	10,094	10,675	13,090	13,710	6,921	7,174	10,095	10,646	13,090	13,700
Vazão por safra (C ₂₁ -C ₃₀)	ML ³ /safra	3,833	3,961	5,567	5,888	7,219	7,561	3,817	3,956	5,567	5,872	7,220	7,556
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /ton cana	L/ton cana	1,77	1,83	2,58	2,73	3,34	3,50	1,77	1,83	2,58	2,72	3,34	3,50
Vazão de C ₂₁ -C ₃₀ /kg _{biotorrefeita}	L/kg _{biotor}	0,034	0,035	0,036	0,038	0,038	0,040	0,034	0,035	0,036	0,037	0,038	0,040
Eficiência térmica	%	18,0	16,4	18,4	17,0	18,8	17,3	19,1	17,7	19,8	18,4	20,2	18,8

Tabela 5.53 – Parâmetros do processo de produção de FT-Diesel através da oxidação parcial.

Parâmetro	Unidade	LA/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/FT-Diesel						LA/Limpeza a Quente/Oxidação parcial/Shift/FT-Diesel					
		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3		Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Energia térmica liberada	MW _{th}	-26,221	-26,733	-37,291	-37,789	-48,756	-48,772	-26,233	-26,735	-37,423	-37,826	-51,467	-48,803
Energia elétrica gasta	MW _{el}	0,303	0,271	0,431	0,155	0,563	0,492	0,304	0,268	0,434	0,378	0,549	0,497
Vazão mássica (C ₅ –C ₁₁)	kg/s	0,337	0,349	0,480	0,494	0,627	0,637	0,337	0,350	0,481	0,495	0,610	0,637
Vazão volumétrica (C ₅ –C ₁₁)	L/s	0,508	0,526	0,722	0,744	0,945	0,960	0,511	0,530	0,728	0,749	0,924	0,965
Energia térmica (C ₅ –C ₁₁)	MW _{th}	15,003	15,532	21,335	21,972	27,892	28,354	15,002	15,556	21,399	22,011	27,152	28,341
Vazão por safra (C ₅ –C ₁₁)	ML ³ /safra	7,901	8,180	11,236	11,571	14,689	14,932	7,941	8,236	11,327	11,653	14,373	15,004
Vazão de C ₅ –C ₁₁ /ton cana	L/ton cana	3,66	3,79	5,20	5,36	6,80	6,91	3,68	3,81	5,24	5,39	6,65	6,95
Vazão de C ₅ –C ₁₁ /kg _{biotorreifeita}	L/kg _{biotor}	0,069	0,072	0,072	0,074	0,077	0,079	0,070	0,072	0,072	0,074	0,076	0,079
Vazão mássica (C ₁₂ –C ₂₀)	kg/s	0,330	0,341	0,469	0,483	0,613	0,623	0,330	0,342	0,470	0,484	0,597	0,623
Vazão volumétrica (C ₁₂ –C ₂₀)	L/s	0,517	0,536	0,736	0,758	0,962	0,978	0,515	0,534	0,734	0,755	0,932	0,972
Energia térmica (C ₁₂ –C ₂₀)	MW _{th}	14,566	15,079	20,713	21,331	27,079	27,527	14,564	15,102	20,775	21,369	26,360	27,514
Vazão por safra (C ₁₂ –C ₂₀)	ML ³ /safra	8,048	8,332	11,444	11,786	14,962	15,209	8,004	8,300	11,417	11,7444	14,487	15,122
Vazão de C ₁₂ –C ₂₀ /ton cana	L/ton cana	3,73	3,86	5,30	5,46	6,93	7,04	3,71	3,84	5,29	5,44	6,71	7,00
Vazão de C ₁₂ –C ₂₀ /kg _{biotorreifeita}	L/kg _{biotor}	0,071	0,073	0,073	0,075	0,079	0,080	0,070	0,073	0,073	0,075	0,076	0,080
Vazão mássica (C ₂₁ –C ₃₀)	kg/s	0,179	0,186	0,255	0,262	0,333	0,339	0,179	0,186	0,256	0,263	0,324	0,339
Vazão volumétrica (C ₂₁ –C ₃₀)	L/s	0,296	0,306	0,420	0,433	0,549	0,559	0,295	0,306	0,421	0,433	0,534	0,558
Energia térmica (C ₂₁ –C ₃₀)	MW _{th}	8,334	8,627	11,851	12,205	15,493	15,749	8,333	8,641	11,886	12,226	15,082	15,742
Vazão por safra (C ₂₁ –C ₃₀)	ML ³ /safra	4,596	4,758	6,536	6,731	8,545	8,686	4,590	4,760	6,547	6,735	8,307	8,672
Vazão de C ₂₁ –C ₃₀ /ton cana	L/ton cana	2,13	2,20	3,03	3,12	3,96	4,02	2,12	2,20	3,03	3,12	3,85	4,01
Vazão de C ₂₁ –C ₃₀ /kg _{biotorreifeita}	L/kg _{biotor}	0,040	0,042	0,042	0,043	0,045	0,046	0,040	0,042	0,042	0,043	0,044	0,046
Eficiência térmica	%	22,4	20,0	22,6	20,1	23,3	20,7	22,8	20,8	23,0	20,9	23,2	21,4

Esse comportamento se conserva para todas as outras configurações avaliadas, entretanto deve-se notar que, apesar da produção de FT-Diesel possuir uma eficiência maior do que a FT-Gasolina, ela é menor do que as eficiências de produção do DME e do metanol.

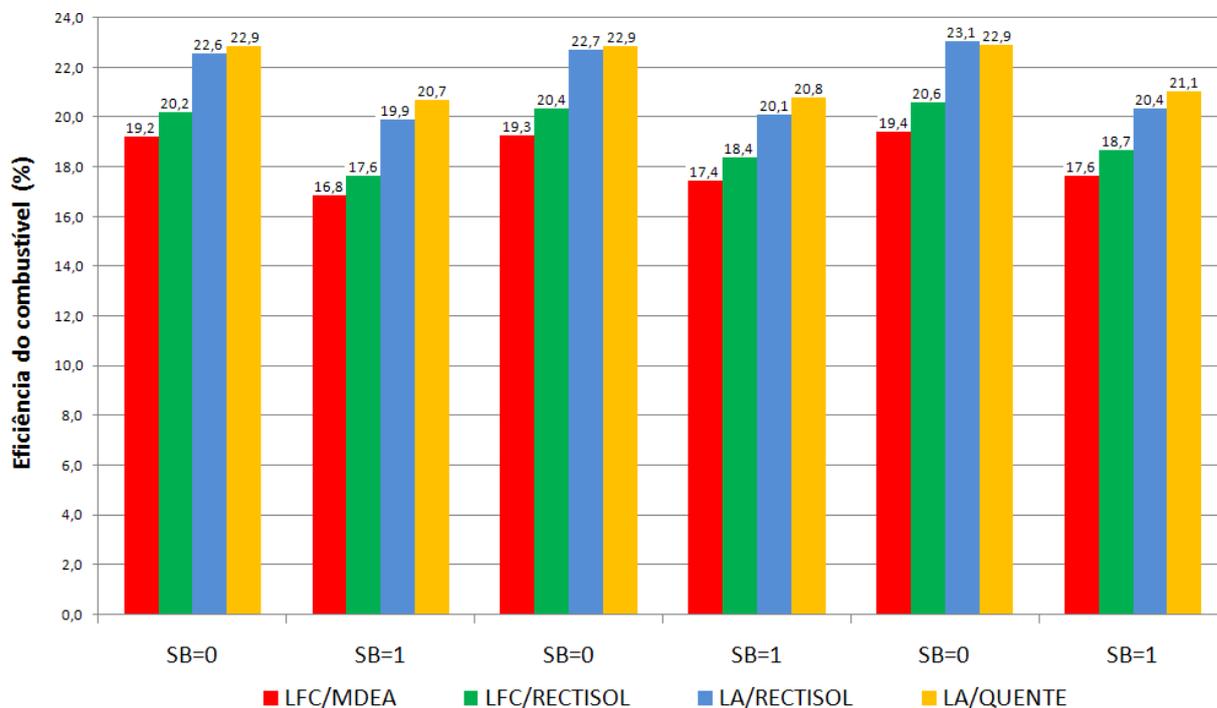


Figura 5.47 – Eficiência do combustível da produção de líquidos FT-Diesel para a reforma a vapor.

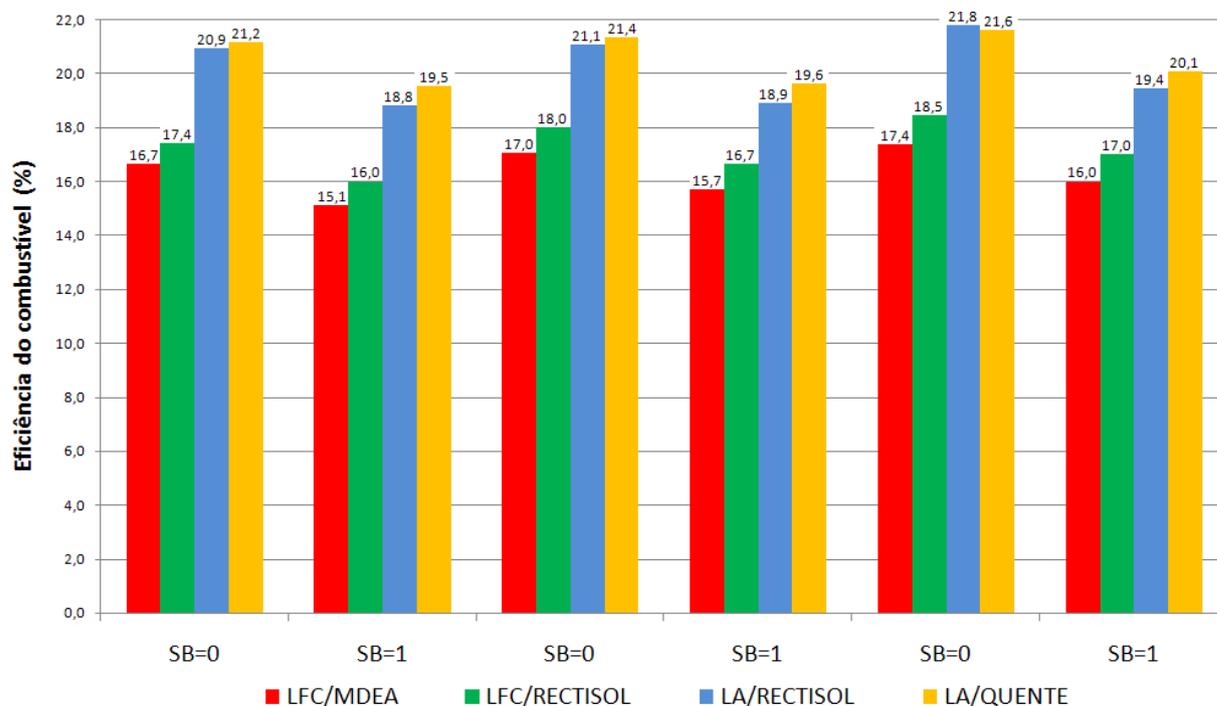


Figura 5.48 – Eficiência do combustível da produção de líquidos FT-Diesel para a oxidação parcial.

5.6 Área 700: Geração de energia

A eficiência global dos processos de produção dos combustíveis leva em consideração a eletricidade produzida, e pode ser definida como:

$$\eta_{global} = \frac{\sum \dot{m}_{combustível} \cdot PCI_{combustível} + \dot{E}_{el}}{\sum \dot{m}_{biomassa} \cdot PCI_{biomassa} + \sum \dot{E}_{th} + \sum \dot{E}_{el}} \quad (5.2)$$

As variáveis mostradas na Equação 5.2 são similares às mostradas na Equação 5.1, com exceção da (η_{global}) e da eletricidade gerada na cogeração que entra no numerador (\dot{E}_{el}). As Tabelas 5.54–5.61 mostram os indicadores de consumo de energia, o consumo de energia térmica por litro de combustível (MJ/L) e o consumo de energia elétrica por litro de combustível (kWh/L), a potência elétrica total gerada (MW_{el}), a potência elétrica excedente que pode ser despachada para rede elétrica (MW_{el}), a energia elétrica excedente por litro de combustível (kWh/L), a energia elétrica excedente por tonelada de cana-de-açúcar (kWh/ton) e a eficiência global de cada cenário. As Tabelas 5.54 e 5.55 mostram os parâmetros relatados para a produção de DME, as Tabelas 5.56 e 5.57 para a produção de metanol, as Tabelas 5.58 e 5.59 para a produção de líquidos FT-Gasolina e as Tabelas 5.60 e 5.61 para a produção de líquidos FT-Diesel.

Conforme convenção adotada no início deste capítulo o sinal negativo usado para a potência elétrica gerada e excedente significativa que a eletricidade é produzida. A potência elétrica consumida é considerada como sendo positiva. Entretanto, o sinal não é empregado na Equação 5.2, ele somente indica a potência elétrica gerada ou consumida.

Tabela 5.54 – Balanço energético para produção de DME através da reforma a vapor.

LFC/MDEA/Reforma a vapor/Shift/DME							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de DME	MJ/L _{DME}	19,3	29,4	19,9	29,6	19,1	29,5
Consumo de energia elétrica por litro de DME	kWh/L _{DME}	2,3	2,8	2,2	2,7	2,2	2,7
Potência elétrica produzida	MW _{el}	36,6	37,5	50,1	51,2	62,5	64,3
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	17,6	15,8	23,8	20,7	29,8	25,9
Energia elétrica exportada por litro de DME	kWh/L _{DME}	2,2	2,1	2,0	1,9	2,0	1,8
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	35,2	31,7	47,6	41,4	59,5	51,9
Eficiência global	%	36,5	32,6	36,8	32,9	37,6	33,2
LFC/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/DME							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de DME	MJ/L _{DME}	14,2	22,4	14,6	22,0	13,6	21,9
Consumo de energia elétrica por litro de DME	kWh/L _{DME}	2,6	3,2	2,5	3,2	2,4	3,1
Potência elétrica produzida	MW _{el}	37,4	38,2	51,1	52,3	63,7	65,6
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	16,3	13,3	22,0	17,0	27,7	21,2
Energia elétrica exportada por litro de DME	kWh/L _{DME}	2,0	1,7	1,9	1,5	1,8	1,5
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	32,7	26,5	44,0	34,0	55,4	42,3
Eficiência global	%	38,5	34,6	39,0	35,1	40,0	35,5
LA/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/DME							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de DME	MJ/L _{DME}	7,8	18,0	8,8	19,2	7,3	18,5
Consumo de energia elétrica por litro de DME	kWh/L _{DME}	1,8	1,9	1,8	1,8	1,7	1,7
Potência elétrica produzida	MW _{el}	37,8	37,7	52,7	52,4	66,9	64,9
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	20,9	20,5	29,0	28,6	38,3	35,9
Energia elétrica exportada por litro de DME	kWh/L _{DME}	2,2	2,2	2,2	2,2	2,3	2,1
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	41,8	41,1	58,0	57,1	76,5	71,7
Eficiência global	%	45,6	39,6	45,8	39,6	47,5	40,5
LA/Limpeza a quente/Reforma a vapor/Shift/DME							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de DME	MJ/L _{DME}	6,4	15,6	7,7	16,9	6,7	16,1
Consumo de energia elétrica por litro de DME	kWh/L _{DME}	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,8
Potência elétrica produzida	MW _{el}	36,5	35,8	50,8	49,6	62,8	62,2
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	18,8	19,1	25,9	26,1	32,9	32,7
Energia elétrica exportada por litro de DME	kWh/L _{DME}	2,1	2,1	2,0	2,1	2,1	2,0
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	37,5	38,1	51,7	52,3	65,7	65,4
Eficiência global	%	44,9	39,4	44,9	39,3	45,2	40,3

Tabela 5.55 – Balanço energético para produção de DME através da oxidação parcial.

LFC/MDEA/Oxidação parcial/Shift/DME							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de DME	MJ/L _{DME}	14,1	27,1	16,7	29,5	18,0	29,9
Consumo de energia elétrica por litro de DME	kWh/L _{DME}	2,4	2,6	2,3	2,5	2,0	2,4
Potência elétrica produzida	MW _{el}	29,7	31,5	42,2	45,6	53,7	58,0
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	12,3	12,9	18,1	19,2	25,2	24,6
Energia elétrica exportada por litro de DME	kWh/L _{DME}	1,7	1,8	1,7	1,8	1,8	1,8
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	24,6	25,9	36,1	38,4	50,5	49,3
Eficiência global	%	33,7	30,3	34,4	31,2	35,1	31,6
LFC/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/DME							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de DME	MJ/L _{DME}	8,5	19,6	11,0	21,7	12,2	22,2
Consumo de energia elétrica por litro de DME	kWh/L _{DME}	2,7	3,1	2,5	2,9	2,2	2,8
Potência elétrica produzida	MW _{el}	30,3	32,0	42,9	46,4	54,6	59,1
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	11,0	10,4	16,2	15,5	23,1	20,1
Energia elétrica exportada por litro de DME	kWh/L _{DME}	1,5	1,5	1,5	1,5	1,6	1,5
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	21,9	20,7	32,4	31,0	46,3	40,1
Eficiência global	%	35,6	32,2	36,5	33,3	37,4	33,8
LA/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/DME							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de DME	MJ/L _{DME}	9,3	21,2	10,9	22,6	11,4	22,5
Consumo de energia elétrica por litro de DME	kWh/L _{DME}	1,7	1,6	1,7	1,6	1,6	1,5
Potência elétrica produzida	MW _{el}	35,7	36,2	50,5	50,1	65,8	64,3
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	20,4	21,6	28,9	29,8	38,9	39,5
Energia elétrica exportada por litro de DME	kWh/L _{DME}	2,3	2,4	2,3	2,3	2,4	2,3
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	40,7	43,2	57,9	59,6	77,9	78,9
Eficiência global	%	42,7	37,9	42,9	37,7	44,3	38,8
LA/Limpeza a quente/Oxidação parcial/Shift/DME							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de DME	MJ/L _{DME}	8,1	18,9	9,9	20,5	11,0	20,4
Consumo de energia elétrica por litro de DME	kWh/L _{DME}	1,9	1,6	1,9	1,6	1,8	1,5
Potência elétrica produzida	MW _{el}	34,3	34,1	44,1	48,2	62,1	61,9
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	18,2	19,8	21,4	28,1	34,0	36,7
Energia elétrica exportada por litro de DME	kWh/L _{DME}	2,1	2,3	1,8	2,3	2,2	2,2
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	36,4	39,6	42,8	56,2	68,0	73,4
Eficiência global	%	41,9	37,4	40,4	37,6	42,3	38,6

Tabela 5.56 – Balanço energético para produção de Metanol através da reforma a vapor.

LFC/MDEA/Reforma a vapor/Shift/Metanol							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de MEOH	MJ/L _{MEOH}	14,7	21,4	15,8	22,0	16,5	22,1
Consumo de energia elétrica por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	2,0	2,3	1,8	2,3	1,7	2,2
Potência elétrica produzida	MW _{el}	31,8	34,3	44,3	47,6	59,2	59,8
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	10,2	9,9	17,0	13,7	25,2	17,2
Energia elétrica exportada por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	0,9	0,9	1,1	0,9	1,3	0,9
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	20,4	19,7	33,9	27,4	50,5	34,5
Eficiência global	%	36,1	33,5	36,4	33,7	37,4	33,9
LFC/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/Metanol							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de MEOH	MJ/L _{MEOH}	10,8	16,3	11,7	16,4	12,2	16,3
Consumo de energia elétrica por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	2,2	2,6	2,0	2,6	1,9	2,6
Potência elétrica produzida	MW _{el}	33,4	32,3	47,1	45,7	58,0	56,6
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	9,7	4,6	17,0	7,0	20,8	8,0
Energia elétrica exportada por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	0,9	0,4	1,1	0,5	1,1	0,4
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	19,5	9,2	33,9	13,9	41,5	15,9
Eficiência global	%	38,4	34,3	39,2	35,0	39,1	35,1
LA/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/Metanol							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de MEOH	MJ/L _{MEOH}	7,7	15,2	8,4	16,1	8,1	15,5
Consumo de energia elétrica por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	1,6	1,5	1,6	1,5	1,6	1,4
Potência elétrica produzida	MW _{el}	33,2	32,2	48,2	46,3	63,5	60,4
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	15,0	14,5	22,2	21,7	30,0	30,5
Energia elétrica exportada por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	1,3	1,2	1,4	1,3	1,5	1,4
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	30,0	28,9	44,5	43,5	60,1	60,9
Eficiência global	%	42,6	37,8	43,3	38,3	44,6	39,8
LA/Limpeza a quente/Reforma a vapor/Shift/Metanol							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de MEOH	MJ/L _{MEOH}	7,4	13,8	8,0	14,8	6,8	14,4
Consumo de energia elétrica por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	1,7	1,5	1,7	1,5	1,8	1,5
Potência elétrica produzida	MW _{el}	32,5	30,8	46,9	44,1	60,8	59,3
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	14,1	14,3	20,4	21,0	27,1	29,4
Energia elétrica exportada por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	1,3	1,3	1,3	1,3	1,5	1,5
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	28,1	28,5	40,9	42,0	54,2	58,8
Eficiência global	%	41,3	37,6	41,9	38,0	43,0	39,3

Tabela 5.57 – Balanço energético para produção de Metanol através da oxidação parcial.

LFC/MDEA/Oxidação parcial/Shift/Metanol							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de MEOH	MJ/L _{MEOH}	12,1	21,5	14,0	23,4	14,9	23,7
Consumo de energia elétrica por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	2,2	2,5	2,1	2,3	2,0	2,2
Potência elétrica produzida	MW _{el}	26,3	26,8	38,5	39,8	50,2	51,9
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	6,6	4,4	11,4	9,0	16,5	13,4
Energia elétrica exportada por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	0,8	0,5	0,9	0,7	1,0	0,8
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	13,3	8,8	22,7	18,0	33,0	26,9
Eficiência global	%	32,1	28,9	33,1	30,1	33,9	30,9
LFC/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/Metanol							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de MEOH	MJ/L _{MEOH}	7,5	15,6	9,2	17,3	10,1	17,7
Consumo de energia elétrica por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	2,4	2,8	2,3	2,6	2,2	2,5
Potência elétrica produzida	MW _{el}	26,9	27,3	39,2	40,3	52,2	53,9
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	5,3	1,9	9,5	5,1	15,6	9,9
Energia elétrica exportada por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	0,6	0,2	0,7	0,4	0,9	0,6
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	10,6	3,8	19,1	10,2	31,1	19,8
Eficiência global	%	33,9	30,7	35,1	32,1	36,4	33,3
LA/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/Metanol							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de MEOH	MJ/L _{MEOH}	8,5	17,3	9,9	18,4	10,4	18,4
Consumo de energia elétrica por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	1,7	1,4	1,7	1,4	1,6	1,3
Potência elétrica produzida	MW _{el}	31,4	30,8	45,5	44,0	60,0	57,7
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	13,2	14,5	19,8	21,3	27,8	29,6
Energia elétrica exportada por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	1,2	1,3	1,3	1,3	1,4	1,4
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	26,3	29,1	39,6	42,7	55,6	59,3
Eficiência global	%	39,7	36,1	40,3	36,4	41,7	37,6
LA/Limpeza a quente/Oxidação parcial/Shift/Metanol							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de MEOH	MJ/L _{MEOH}	8,3	16,2	9,9	17,4	10,6	17,5
Consumo de energia elétrica por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	1,9	1,4	1,8	1,4	1,8	1,4
Potência elétrica produzida	MW _{el}	31,1	30,6	44,9	43,9	58,1	57,7
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	12,6	15,0	18,9	21,9	25,8	29,7
Energia elétrica exportada por litro de MEOH	kWh/L _{MEOH}	1,3	1,4	1,3	1,4	1,4	1,5
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	25,2	29,9	37,7	43,8	51,6	59,4
Eficiência global	%	38,4	35,8	38,9	36,2	39,5	37,3

Tabela 5.58 – Balanço energético para produção de LFT-Gasolina através da reforma a vapor.

LFC/MDEA/Reforma a vapor/Shift/Líquidos FT-Gasolina							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	32,3	54,1	32,2	53,1	32,7	53,0
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	3,3	4,3	3,5	4,4	3,5	4,4
Potência elétrica produzida	MW _{el}	37,5	37,8	55,0	54,7	72,7	72,3
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	24,7	22,5	35,9	32,1	48,2	43,4
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	6,3	6,3	6,6	6,2	7,0	6,6
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	49,4	45,1	71,9	64,2	96,5	86,8
Eficiência global	%	34,1	29,9	35,4	31,0	36,5	32,1
LFC/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/Líquidos FT-Gasolina							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	21,6	39,4	20,6	37,3	20,5	36,9
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	3,8	5,2	4,0	5,4	4,0	5,4
Potência elétrica produzida	MW _{el}	38,2	38,7	55,8	54,9	71,6	71,3
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	23,3	20,1	33,9	27,4	43,8	36,3
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	6,0	5,7	6,2	5,3	6,3	5,6
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	46,5	40,2	67,7	54,8	87,6	72,5
Eficiência global	%	36,2	31,9	37,7	32,9	38,4	33,8
LA/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/Líquidos FT-Gasolina							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	8,9	29,0	10,2	30,4	10,4	30,1
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	3,0	3,3	3,1	3,4	3,0	3,3
Potência elétrica produzida	MW _{el}	41,1	40,3	59,0	57,8	76,1	74,6
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	28,7	26,7	41,5	38,7	54,1	50,9
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	7,1	6,6	7,3	6,8	7,5	7,0
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	57,5	53,5	83,1	77,5	108,2	101,8
Eficiência global	%	41,9	36,5	42,8	37,2	43,8	38,2
LA/Limpeza a quente/Reforma a vapor/Shift/Líquidos FT-Gasolina							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	6,3	22,3	8,0	23,8	5,8	24,2
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	3,2	3,3	3,2	3,3	3,3	3,3
Potência elétrica produzida	MW _{el}	39,4	38,5	56,5	55,2	71,2	71,6
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	26,4	25,1	38,1	36,3	48,0	47,6
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	6,5	6,2	6,7	6,3	6,8	6,6
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	52,8	50,2	76,1	72,5	95,9	95,2
Eficiência global	%	41,5	37,0	42,2	37,7	42,7	38,6

Tabela 5.59 – Balanço energético para produção de LFT-Gasolina através da oxidação parcial

LFC/MDEA/Oxidação parcial/Shift/Líquidos FT-Gasolina							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	21,8	47,3	26,8	51,8	29,3	52,8
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	4,4	4,9	4,3	4,8	4,2	4,7
Potência elétrica produzida	MW _{el}	31,5	32,1	45,7	48,1	58,9	61,7
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	17,6	16,0	25,9	24,9	33,7	32,2
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	5,5	4,9	5,6	5,1	5,6	5,1
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	35,1	32,0	51,8	49,7	67,5	64,4
Eficiência global	%	30,5	27,5	31,2	28,7	31,7	29,1
LFC/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/Líquidos FT-Gasolina							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	9,1	31,0	13,3	35,0	15,5	35,8
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	5,0	5,9	4,9	5,7	4,7	5,6
Potência elétrica produzida	MW _{el}	31,9	32,4	47,6	49,2	62,8	64,6
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	16,0	13,2	25,2	21,4	34,6	29,4
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	5,1	4,0	5,5	4,4	5,8	4,7
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	32,0	26,4	50,3	42,9	69,2	58,8
Eficiência global	%	32,2	29,2	33,8	30,8	34,9	31,8
LA/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/Líquidos FT-Gasolina							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	11,6	35,4	15,4	38,6	16,9	38,6
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	3,1	3,2	3,1	3,2	2,9	3,0
Potência elétrica produzida	MW _{el}	38,5	39,1	57,0	57,5	76,1	75,7
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	26,7	26,4	40,4	39,7	55,8	53,9
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	7,0	6,7	7,5	7,1	7,9	7,5
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	53,3	52,8	80,9	79,4	111,5	107,8
Eficiência global	%	38,8	34,5	40,0	35,4	41,9	36,8
LA/Limpeza a quente/Oxidação parcial/Shift/Líquidos FT-Gasolina							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	8,9	28,8	13,1	32,2	13,9	32,6
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	3,3	3,2	3,2	3,2	3,1	3,1
Potência elétrica produzida	MW _{el}	37,0	37,5	53,6	54,1	69,7	71,2
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	24,5	25,0	36,1	36,5	48,1	49,2
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	6,4	6,3	6,6	6,5	7,0	6,8
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	49,1	49,9	72,2	72,9	96,2	98,3
Eficiência global	%	38,5	35,0	39,1	35,5	40,1	36,8

Tabela 5.60 – Balanço energético para produção de LFT-Diesel através da reforma a vapor.

LFC/MDEA/Reforma a vapor/Shift/Líquidos FT-Diesel							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	25,6	41,7	26,7	41,0	27,3	40,9
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	2,6	3,2	2,8	3,3	2,8	3,3
Potência elétrica produzida	MW _{el}	36,8	43,6	44,3	39,6	44,7	66,1
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	24,0	28,3	25,2	17,0	20,2	37,2
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	4,9	6,0	3,7	2,5	2,3	4,3
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	48,0	56,7	50,5	34,0	40,5	74,4
Eficiência global	%	37,4	36,3	35,0	30,1	32,0	34,5

LFC/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/Líquidos FT-Diesel							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	17,0	30,6	17,4	29,0	17,6	28,3
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	3,1	3,9	3,2	4,1	3,2	4,1
Potência elétrica produzida	MW _{el}	36,2	35,6	51,8	50,3	67,1	65,1
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	21,3	17,0	29,9	22,8	39,9	30,1
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	4,4	3,6	4,4	3,4	4,5	3,5
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	42,5	34,0	59,7	45,6	78,6	60,1
Eficiência global	%	39,0	34,3	39,8	35,5	40,6	36,4

LA/Rectisol/Reforma a vapor/Shift/Líquidos FT-Gasolina							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	9,1	25,1	10,2	25,8	10,2	26,1
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	2,4	2,6	2,5	2,7	2,4	2,6
Potência elétrica produzida	MW _{el}	38,9	38,0	55,8	54,5	72,0	70,3
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	26,5	24,6	38,3	35,4	50,0	46,6
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	5,2	4,8	5,4	5,0	5,5	5,2
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	53,1	49,2	76,7	70,9	100,1	93,2
Eficiência global	%	44,4	38,8	45,2	39,6	46,3	40,4

LA/Limpeza a quente/Reforma a vapor/Shift/Líquidos FT-Gasolina							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	7,0	19,8	8,9	21,6	7,1	21,4
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	2,6	2,6	2,6	2,7	2,7	2,7
Potência elétrica produzida	MW _{el}	36,5	35,6	52,4	51,0	65,9	66,1
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	23,5	22,2	34,0	32,1	42,7	42,1
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	4,6	4,4	4,8	4,5	4,9	4,7
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	47,0	44,4	67,9	64,1	85,3	84,2
Eficiência global	%	43,6	39,0	44,2	39,6	44,7	40,5

Tabela 5.61 – Balanço energético para produção de LFT-Diesel através da oxidação parcial.

LFC/MDEA/Oxidação parcial/Shift/Líquidos FT-Diesel							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	19,4	39,8	23,4	43,4	25,4	44,2
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	3,5	3,9	3,4	3,8	3,4	3,8
Potência elétrica produzida	MW _{el}	30,1	30,6	45,0	46,3	59,4	60,8
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	16,2	14,5	25,2	23,1	34,2	31,3
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	4,1	3,5	4,4	3,8	4,6	4,0
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	32,3	29,0	50,4	46,1	68,5	62,6
Eficiência global	%	32,5	29,3	33,8	30,7	34,7	31,6
LFC/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/Líquidos FT-Diesel							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	9,3	26,8	12,6	30,0	14,4	30,6
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	4,0	4,7	3,9	4,6	3,8	4,5
Potência elétrica produzida	MW _{el}	29,6	30,2	44,1	45,5	58,3	59,7
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	13,7	11,0	21,7	17,7	30,1	24,5
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	3,5	2,7	3,8	2,9	4,0	3,1
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	27,4	22,0	43,3	35,5	60,2	49,0
Eficiência global	%	33,8	30,8	35,4	32,3	36,5	33,3
LA/Rectisol/Oxidação parcial/Shift/Líquidos FT-Diesel							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	11,2	30,3	14,3	32,9	15,5	32,8
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	2,5	2,6	2,5	2,5	2,3	2,4
Potência elétrica produzida	MW _{el}	36,4	36,9	52,9	53,1	70,6	70,2
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	24,6	24,2	36,3	35,5	50,3	48,4
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	5,2	4,9	5,4	5,1	5,7	5,4
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	49,1	48,4	72,7	71,1	100,5	96,8
Eficiência global	%	41,0	36,5	41,8	37,0	43,7	38,5
LA/Limpeza a quente/Oxidação parcial/Shift/Líquidos FT-Diesel							
Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Consumo de energia térmica por litro de FT	MJ/L _{FT}	9,1	25,0	12,5	27,7	13,1	28,1
Consumo de energia elétrica por litro de FT	kWh/L _{FT}	2,6	2,5	2,6	2,5	2,5	2,5
Potência elétrica produzida	MW _{el}	34,1	34,2	49,3	50,1	64,2	65,3
Potência elétrica excedente exportada para rede	MW _{el}	21,6	21,7	31,8	32,5	42,6	43,3
Energia elétrica exportada por litro de FT	kWh/L _{FT}	4,6	4,4	4,7	4,7	5,0	4,8
Energia elétrica exportada por tonelada de cana	kWh/ton	43,3	43,3	63,6	64,9	85,2	86,5
Eficiência global	%	40,3	36,5	40,9	37,3	41,8	38,4

“Quando você chegar no fim de sua corda, dê um nó e segure-se”

Franklin Delano Roosevelt

Capítulo 6

CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

6.1 CONCLUSÕES

O objetivo desta tese foi analisar a rota termoquímica para a produção de combustíveis líquidos: DME, metanol, líquidos Fischer–Tropsch com priorização de gasolina, líquidos Fischer–Tropsch com priorização de diesel e eletricidade em usinas de açúcar e álcool existentes atualmente no Brasil.

O aumento da percepção das consequências das mudanças climáticas globais e da dependência por energia fóssil tem justificado o interesse mundial pelo desenvolvimento de alternativas aos combustíveis de origem fóssil. Uma opção para aumentar a produção de combustíveis renováveis, com reduzidos impactos negativos sobre os recursos associados às terras agricultáveis é a produção de etanol a partir de resíduos de biomassa, através da rota termoquímica.

A viabilização técnico-econômica de combustíveis renováveis de segunda geração só será possível se forem realizados estudos da aplicação de novas tecnologias que possam ser aplicadas para a utilização do grande potencial de biomassa disponibilizada pelas usinas de açúcar de álcool existentes no Brasil atualmente. O Brasil é o segundo maior produtor de etanol do mundo, e sua produção é baseada unicamente na cana-de-açúcar em larga escala, a

qual oferece uma série de vantagens para a implementação das biorrefinarias, que são unidades produtivas semelhantes a uma refinaria de petróleo, porém a matéria-prima empregada é a biomassa.

Nesse aspecto a cana-de-açúcar poderia contribuir para o atendimento desse objetivo porque fornece uma grande quantidade de material lignocelulósico. Com a introdução de novas práticas agrícolas, como a colheita mecanizada a quantidade de biomassa excedente disponível será maior possibilitando novos usos. Nesse sentido, foram desenvolvidas simulações computacionais utilizando o software Aspen Plus™, visando a determinação dos balanços de massa e energia em cada operação do processo de produção de combustíveis líquidos. Previamente, uma análise das propriedades das substâncias que participam no processo foi realizada e verificou-se que substâncias inexistentes no banco de dados do Aspen Plus, tais como, bagaço, palha, cinzas devem ser incluídas como componentes não convencionais, por isso, foi preciso levantar todas as informações referentes a estes componentes.

Neste trabalho a rota termoquímica foi compreendida pela gasificação da biomassa, mas o sistema global é composto por uma série de subprocessos encadeados, alguns deles são comuns a todos os sistemas, como é o caso do pré-tratamento, que é composto pelas etapas de secagem, torrefação e trituração para redução das partículas para a gaseificação.

Foram avaliados duas diferentes tecnologias de gaseificação: a gaseificação em Leito Fluidizado Circulante (LFC) e a gaseificação em Arrastado (LA). Foram avaliados três diferentes casos, os quais se distinguem em função da vazão inicial de biomassa que entra no processo. As vazões mássicas de palha para cada um dos cenários são constantes (9,722 kg/s), visto que considerou-se que são produzidos 140 kg de palha por tonelada de cana. Entretanto, as vazões de bagaço são alteradas em virtude das diferentes tecnologias empregadas na fabricação do etanol de primeira, o que gera impactos no excedente de bagaço.

Considerou-se que os dois processos de produção dos combustíveis (etanol de primeira geração e os combustíveis avançados de segunda) são independentes, ou seja, não foi realizado a integração energética entre esses dois sistemas. Porém, de acordo com informações da literatura, estimou-se a vazão de bagaço disponível para uso nos processos de segunda geração baseado em três hipóteses distintas: a primeira é o sistema convencional com cogeração de 22 bar sem melhorias, resultando em um excedente de bagaço de 10%, o segundo cenário possui um sistema de cogeração de 65 bar resultando em um excedente de bagaço de 26% e o terceiro cenário é baseado na implantação de melhorias, como destilação de duplo-efeito e integração térmica, resultando em um excedente de bagaço de 54%.

Foram avaliados dois diferentes sistemas de limpeza e remoção dos gases ácidos para a gaseificação em LFC (MDEA e Rectisol) e dois para LA (Rectisol e limpeza a quente). Da mesma forma, analisou-se dois diferentes sistemas para o condicionamento do gás de síntese (reforma a vapor e oxidação parcial) e um tipo de tecnologia de ajuste da relação molar H_2/CO (*sweet shift*).

Considerou-se que a umidade final da biomassa no final do processo de secagem é de 10% e a eficiência da secagem para o cenário C1 foi de 78,7%, do cenário C2 86,2% e do cenário C3 89%. A torrefação considerada neste trabalho foi do tipo autotérmica, ou seja, sem aproveitamento dos gases obtidos na torrefação. Após a realização da torrefação obteve-se um produto sólido torrefeito com PCI em torno de 21,5 MJ/kg, com um rendimento mássico de sólidos de aproximadamente 66% e uma eficiência térmica em torno de 94%.

Na gaseificação foram selecionados dois casos para a análise posterior: $ER=0,30/SB=0$ e $ER=0,30/SB=1$. Em geral, verificou-se que quando se gaseifica a biomassa somente com O_2 a eficiência térmica é maior, resultando em um syngas com maior PCI e maior vazão de gases combustíveis (H_2 , CO , CH_4). Comportamento semelhante foi obtido por Sales Oliveira (2015) nos laboratórios do NEST/UNIFEI. Quando se adiciona vapor na gaseificação diminui-se a quantidade de alcatrões, e por consequência se produz um syngas mais limpo, porém a eficiência térmica da gaseificação é reduzida, este comportamento é amplamente difundido na literatura. A eficiência a frio da gaseificação em LFC para o caso $ER=0,30/SB=0$ ficou em torno de 69% e para o caso $ER=0,30/SB=1$ foi de aproximadamente 61%. Para a gaseificação em LA a eficiência a frio foi em torno de 79% para $ER=0,30/SB=0$ e 69% para $ER=0,30/SB=1$.

Em relação aos processos de limpeza avaliados pode-se afirmar que o sistema de limpeza a quente é o que possui o menor consumo de energia térmica e elétrica porque os contaminantes são removidos através de filtros cerâmicos, portanto o consumo de energia para aquecimento/resfriamento ou compressão não é necessário. Na comparação entre os processos Rectisol e MDEA, conforme os cálculos realizados neste trabalho foi possível observar que o primeiro possui um maior consumo de energia elétrica do que o segundo (para gaseificação em LFC), já o processo MDEA possui um maior consumo de energia térmica.

Em relação ao condicionamento foi demonstrado que para todos cenários a reforma a vapor possui um maior consumo de energia térmica maior do que a oxidação parcial. Entretanto, a oxidação parcial deve ser preterida em relação a reforma a vapor, porque uma parcela do syngas é oxidada, convertendo CO em CO_2 e fazendo com que a eficiência da seção reduzida para os casos envolvendo a oxidação parcial.

Finalmente, em relação aos combustíveis, quando se leva em conta somente a eficiência de produção do combustível (*fuel efficiency*) o metanol é combustível que possui a maior eficiência para os todos os cenários avaliados, em torno de 2–4% em média. Em seguida, o DME apresenta o segundo melhor desempenho, seguida do FT-Diesel ($\alpha=0,88$), e por último a FT-Gasolina ($\alpha=0,76$). Os esquemas que envolvem a produção de líquidos FT são realizados no modo de passagem direta (*once through*), por isso a eficiência na geração do combustível é reduzida, em comparação ao metanol e DME, quais possuem recirculação do syngas não reagido. Contudo, quando deve-se ressaltar que o potencial de energia excedente disponibilizada pelos líquidos FT é maior, em virtude do syngas não reagido e da fração gasosa do produto de hidrocarboneto produzida, o que faz com que a eficiência desses produtos seja similar a eficiência do DME e do metanol.

6.2 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a integração energética entre os processos produtivos de etanol de primeira geração e os combustíveis obtidos através da rota termoquímica.
- Maximizar a eficiência global dos sistemas através da variação do percentual de syngas enviado a síntese e o syngas enviado a geração de eletricidade.
- Desenvolver modelos baseado na cinética química para a gaseificação e síntese dos combustíveis, os quais, possuem são mais complexos porém possuem resultados mais precisos.
- Analisar com maiores detalhes a torrefação da biomassa e o possível uso do gás proveniente da torrefação.
- Avaliação pontual de cada etapa processo separadamente, visando o estabelecimento dos melhores parâmetros de operação (vazão, pressão e temperatura).

REFERÊNCIAS

Abdoulmoumine, N.; Adhikari, S.; Kulkarni, A.; Chattanathan, S. A review on biomass gasification syngas cleanup. *Applied Energy*; 155:294–307, 2015.

Adams, P.W.R.; Shirley, J.E.J.; McManus, M.C. Comparative cradle-to-gate life cycle assessment of wood pellet production with torrefaction. *Applied Energy*, 138:367–380, 2015.

Agar, D.; Wihersaari, M. Bio-coal, torrefied lignocellulosic resources–Key properties for its use in co-firing with fossil coal–Their status. *Biomass and Bioenergy*; 44:107–111, 2012.

Ahmed, S.; Krumpelt, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*; 26(4):291–301, 2001.

Alauddin, Z.A.B.Z.; Lahijani, P.; Mohammadi, M.; Mohamed, A.R. Gasification of lignocellulosic biomass in fluidized beds for renewable energy development: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9):2852–2862, 2010.

Alfadala, E.; Al-Musleh, E. Simulation of an acid gas removal process using methyldiethanolamine; an equilibrium approach. In: Proceedings of the 1st Annual Gas Processing Symposium. Alfadala, H.E.; Reklaitis, G.V.R.; El-Halwagi, M.M. (Eds.), Elsevier: pp.256–265, 2009.

Allam, R.J.; Castle-Smith, H.; Smith, A.R.; Sorensen, J.C.; Stein, V.E. Air Separation Units, Design and Future Development. In: Proceedings of the XIII International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy (ECOS). Enschede, Holanda, 1877–1888 pp., 5–7 de julho de 2000.

Alves, M. Estudo de Sistemas de Cogeração em Usinas de Açúcar e Álcool, com Utilização do Bagaço e Palhada da Cana. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 114 pp., 2011.

Aly, O.F. Estudo para conversão de partes poluentes dos gases de combustão de termoelétrica a óleo em material-prima para fertilizante. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo, 184 pp., 2001.

Amann, J-M.; Kanniche, M.; Bouallou, C. Reforming natural gas for CO₂ pre-combustion capture in combined cycle power plant. *Clean Technologies and Environmental Policy*; 11(1):67–76, 2009.

Amarkhail, S.S. Air separation. Trabalho Final de Conclusão de Curso em Engenharia Química. Faculdade de Tecnologia Química e de Alimentos. Instituto de Engenharia Química e Meio Ambiente. Slovak University of Technology in Bratislava, 107 pp., 2010.

Andersson, J.; Lundgren, J.; Marklund, M. Methanol production via pressurized entrained flow biomass gasification – Techno-economic comparison of integrated vs. stand-alone production. *Biomass and Bioenergy*; 64:256–268, 2014.

Anis, S.; Zainal, A.A. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(5):2355–2377, 2011.

Aquino, A.S. Análise de rotas alternativas para sequestro químico de CO₂: Produção de metanol, gás de síntese e ácido acético. Projeto Final de Curso para o Título de Engenheiro Químico. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 75 pp., 2008.

Aravind, P.V.; de Jong, W. Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for Solid Oxide Fuel Cells. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(6):737–764, 2012.

Ardila, Y.C.; Figueroa, J.E.J.; Lunelli, B.H.; Maciel Filho, R.; Maciel, M.R.W. Syngas production from sugar cane bagasse in a circulating fluidized bed gasifier using Aspen Plus™: Modelling and simulation. *Computer Aided Chemical Engineering*; 30:1093–1097, 2012.

Arena, U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. *Waste Management*, 32(4):625–639, 2012.

Arnavat, M.P. Performance Modelling and Validation of Biomass Gasifiers for Trigeneration Plants. Tese de Doutorado. Universidade Rovira i Virgili. Tarragona:Itália, 227 pp., 2011.

Asp, B. Biomass–and coke oven gas based methanol production. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Departamento de Física Aplicada e Engenharia Mecânica. Divisão de Energia. Luleå University of Technology, 125 pp., 2007.

AspenTech. Aspen Hysys: simulation basis. Versão 2006, 2006.

Aspen Technology. Aspen Plus 12.1 User Guide. Advanced System for Process Engineering. AspenTech Driving Process Profitability. Aspen Technology, Inc. Ten Canal Park, 928 pp., 2003.

Barrañon, D.C.C. Methanol and Hydrogen Production Energy and Cost Analysis. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica de Luleå. Luleå:Suécia, 57 pp., 2006.

Basu, P. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. Elsevier/Academic Press: Kidlington(UK)/Burlington (MA), 365 pp., 2010.

Bates, R.B.; Ghoniem, A.F. Biomass torrefaction: Modeling of reaction thermochemistry. *Bioresource Technology*; 134:331–340, 2013.

Batidzirai, B.; Mignot, A.P.R.; Schakel, W.B.; Junginger, H.M.; Faaij, A.P.C. Biomass torrefaction technology: Techno-economic status and future prospects. *Energy*, 62(12):196–214, 2013.

Beheshti, S.M.; Ghassemi, H.; Shahsavan-Markadeh, R. Process simulation of biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor. *Energy Conversion and Management*; 94:345–352, 2015.

Berghel, J.; Renström, R. Basic design criteria and corresponding results performance of pilot-scale fluidized superheated atmospheric condition steam dryer. *Biomass and Bioenergy*, 23(2):103–112, 2002.

Bergman, P.C.A.; Boersma, A.R.; Zwart, R.W.R.; Kiel, J.H.A. Torrefaction for biomass co-firing in existing coal-fired power stations: “BIOCOAL”. Petten: Energy Research Centre (ECN) of The Netherlands. Report N° ECN-C-05-013, 71 pp., 2005a.

Bergman, P.C.A.; Boersma, A.R.; Kiel, J.H.A.; Prins, M.J.; Ptasinski, K.J.; Janssen, F.J.J.G. Torrefaction for entrained-flow gasification of biomass. Technological Report, Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), ECN-C--05-067, 50 p., 2005b.

Berndes, G.; Hoogwijk, M.; van den Broek, R. The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies. *Biomass and Bioenergy*, 25(1):1–28, 2003.

Bhattacharyya, D.; Turton, R.; Ziltney, S.E. Steady-state simulation and optimization of an integrated gasification combined cycle power plant with CO₂ capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50:1674–1690, 2011.

Bocci, E.; Di Carlo, A.; McPhail, S.J.; Gallucci, K.; Foscolo, P.U.; Moneti, M.; Villarini, M.; Carlini, M. Biomass to fuel cells state of the art: A review of the most innovative technology solutions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39:21876–21895, 2014.

Boerrigter H. Economy of Biomass-to-Liquids (BTL) plants. Na engineering assessment. ECN-C--06-019. Energy Research Centre of the Netherlands (ECN), Pettern. The Netherlands, May 2006.

Bonsu, A.K.; Eiland, J.D.; Gardner, B.F.; Powell, C.A.; Rogers, L.H.; Booras, G.S.; Breault, R.W.; Salazar, N. Impact of CO₂ capture on transport gasifier IGCC power plant. Southern Company Services–Power System Development Facility. Electric Power

Institute (EPRI). National Energy Technology Laboratory (NETL). International Technical Conference on Coal Utilization and Fuel Systems, Clearwater, FL, 21–25, Maio, 2006.

Boston, P.M.; Mathias, P.M. Proceedings of the 2nd International Conference on Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Process Industries, West Berlin, March, pp. 823–849, 1980.

Boyano, A.; Blanco–Marigorta, A.M.; Morosuk, T.; Tsatsaronis, G. Exergoenvironmental analysis of a steam methane reforming process for hydrogen production. *Energy*; 36:2202–2214, 2011.

Braga, R.M. Pirólise rápida catalítica do capim elefante utilizando materiais mesoporosos e óxidos metálicos para desoxigenação em bio-óleo. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2012.

Brammer, J.G.; Bridgwater, A.V. Drying Technologies for an integrated gasification bio-energy plant. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 3(4):243–289, 1999.

Breault, R.W. Gasification process old and new: A basic review of the major technologies. *Energies*, 3(2):216–240, 2010.

Campoy, M.; Gómez – Barea, A.; Vidal, F.B.; Ollero, P. Air – steam gasification of biomass in a fluidized bed: Process optimization by enriched air. *Fuel Processing Technology*; 90(5):677–685, 2009.

Carpentieri, M.; Corti, A.; Lombardi, L. Life cycle assessment (LCA) of an integrated biomass gasification combined cycle (IBGCC) with CO₂ removal. *Energy Conversion and Management*; 46:1790–1808, 2005.

Caula, A.S. Are European bioenergy targets achievable? An evaluation based on thermoeconomic and environmental indicators. Tese de Doutorado. Technische Universiteit Eindhoven (Eindhoven University of Technology), 283 pp., 2011.

Çengel, Y.A.; Boles, M.A. Thermodynamics: An engineering approach. McGraw-Hill Education, Boston, 1024 pp., 2014.

Centeno, F.; Mahkamov, K.; Lora, E.E.S.; Andrade, R.V. Theoretical and experimental investigations of a downdraft biomass gasifier-spark ignition engine power system. *Renewable Energy*; 37:97–108, 2012.

CGEE. Centro de Gestão Estratégicas. Bioetanol combustível: uma oportunidade para o Brasil. Brasília:CGEE, 536 pp., 2009.

Chakroun, N.W.; Ghoniem, A.F. Techno-economic assessment of sour gas oxy-combustion water cycles for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gases*; 36:1–12, 2015.

Chen, W-H.; Peng, J.; Bi, X.T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 44:847–866, 2015.

Chen, C.; Jin, Y-Q.; Yan, J-H.; Chi, Y. Simulation of municipal solid waste gasification in two different types of fixed bed reactors. *Fuel*; 103:58–63, 2013.

Chen, W-H.; Du, S-W.; Tsai, C-H.; Wang, Z-Y. Torrefied biomasses in a drop tube furnace to evaluate their utility in blast furnaces. *Bioresource Technology*, 111(5):433–438, 2012.

Chew, J.J.; Doshi, V. Recent advances in biomass pretreatment–Torrefaction Fundamentals and technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8):4212–4222, 2011.

Clausen, L. Maximizing biofuel production in a thermochemical biorefinery by adding electrolytic hydrogen and by integrating torrefaction with entrained flow gasification. *Energy*; 85:94–104, 2015.

Clausen, L. Integrated torrefaction vs. external torrefaction – A thermodynamic analysis for the case of thermochemical biorefinery. *Energy*, 77:597–607, 2014.

Clausen, L. Design of novel DME/methanol synthesis plants based on gasification of biomass. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. Technical University of Denmark (DTU). Departamento de Engenharia Mecânica. Dinamarca, 319 pp., 2011.

Consonni, S.; Katofsky, R.E.; Larson, E.D. A gasification-based biorefinery for the pulp and paper industry. *Chemical Engineering Research and Design*; 87:1293–1317, 2009.

Cooper, D.; Alley, F.C. Air Pollution Control: A design Approach. Waveland Pr Inc: Illinois, 839 pp., 2010.

Cormos, C-C. Integrated assessment of IGCC power generation technology with carbon capture and storage (CCS). *Energy*; 42:434–445, 2012.

Cornelissen, R.L.; Hirs, G.G. Exergy analysis of cryogenic air separation. *Energy Conversion and Management*, 39(16–18):1821–1826, 1998.

Couhert, C.; Salvador, S.; Commandré, J-M. Impact of torrefaction on syngas production from wood. *Fuel*, 88(11):2286–2290, 2009.

Couling, D.J.; Prakash, K.; Green, W.H. Analysis of membrane and adsorbent processes for warm syngas cleanup in integrated gasification combined–cycle power with CO₂ capture and sequestration. *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 50:11313–11336, 2011.

Crago, C.L.; Khanna, M.; Barton, J.; Giuliani, E.; Amaral, W. Competitiveness of Brazilian sugarcane ethanol compared to Us corn ethanol. *Energy Policy*, 38(11):7404–7415, 2010.

Cummer, K.R.; Brown, R.C. Ancillary equipment for biomass gasification. *Biomass and Bioenergy*, 23(2):113–128, 2002.

Custódio, A.F. Proposição de um processo intensificado e via tecnologia verde para a obtenção de acetato de etila. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Campinas, São Paulo, 186 pp., 2007.

Damartzis, Th.; Michailos, S.; Zabaniotou, A. Energetic assessment of a combined heat and power integrated biomass gasification–internal combustion engine system by using Aspen Plus®. *Fuel Processing Technology*, 95(3):37–44, 2012.

Dayton, D. A review of the literature on catalytic biomass tar destruction. Milestone completion report NREL/TP-510-32815, 2002.

de Lasa, H.; Salaiques, E.; Mazumder, J.; Lucky, R. Catalytic gasification of biomass: Catalysts, thermodynamics and kinetics. *Chemical Reviews*, 111(9):5404–5433, 2011.

Demirbas, M.F. Biorefineries for biofuel upgrading: A critical review. *Applied Energy*, 86(Supplement 1):S151–S161, 2009.

Deng, J.; Wang, G-j.; Kuang, J-h.; Zhang, Y-l.; Luo, Y-h. Pretreatment of agricultural residues for co-gasification via torrefaction. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86:331–337, 2009.

Dias, M.O.S.; Modesto, M.; Ensinas, A.V.; Nebra, S.A.; Maciel Filho, R.; Rossell, C.E.V. Improving bioethanol production from sugarcane: evaluation of distillation, thermal integration and cogeneration systems. *Energy*, 36(6):3691–3703, 2011.

Dias, M.O.S.; Ensinas, A.V.; Nebra, S.A.; Maciel Filho, R.; Rossell C.E.V.; Maciel, M.R.W. Production of bioethanol and other bio-based materials from sugarcane bagasse: Integration to conventional bioethanol production process. *Chemical Engineering Research and Design*; 87:1206–1216, 2009.

Dias, M.O.S. Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 282 pp., 2008.

Doassans–Carrère, N.; Muller, S.; Mitzkat, M. REVE – a new industrial technology for biomass torrefaction: pilot studies. *Fuel Processing Technology*, 126:155 – 162, 2014.

Doherty, W.; Reynolds, A.; Kennedy, D. The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation. *Biomass and Bioenergy*, 33(9):1158–1167, 2009.

Dou, B.; Wang, C.; Chen, H.; Song, Y.; Xie, B.; Xu, Y.; Tan, C. Research progress of hot gas filtration, desulphurization and HCl removal in coal-derived fuel gas: A review. *Chemical Engineering Research and Design*; 90:1901–1917, 2012.

Dry, M.E. Fischer–Tropsch synthesis – Industrial. In: I.T. Horváth (Ed.). *Encyclopedia of Catalysis*. Hoboken, N.J.:Wiley-Interscience, 2010.

Dudgeon, R. An Aspen plus Model of Biomass Torrefaction. University Turbine Systems Research (UTSR) Fellowship. EPRI, Final Report Presentation, August 26, 2009.

E4Tech. Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes. NNFCC Project 09/008. DECC/NNFCC/E4Tech. 126 pp., Junho de 2009.

Eide, L.I.; Bailey, D.W. Precombustion decarbonisation processes. *Oil & Gas Science and Technology*; 60(3):475–484, 2005.

Ekbo, T.; Hjerpe, C.; Hagström, M.; Hermann, D. Pilot study of Bio-jet A–1 fuel production for Stockholm–Arlanda Airport. SYS08-831. Värmeforsk service AB, 2008.

Ensinas, A.V.; Modesto, M.; Nebra, S.A.; Serra, L. Reduction of irreversibility generation in sugar and ethanol production from sugarcane. *Energy*, 34(5):680–688, 2009.

Erfani, A.; Boroojerdi, S.; Dehghani, A. Simulation of an operational amine based CO₂ removal plant as an example of CO₂ capture at coal-fired power plants. *Petroleum & Coal*; 57(1):85–92, 2015.

Faaaj, A.; van Ree, R.; Waldheim, L.; Olsson, E.; Oudhuis, A.; van Wijk, Ad.; Turkenburg, Daey–Ouwens, C.; Turkenburg, W. Gasification of biomass wastes and residues for electricity production. *Biomass and Bioenergy*; 12(6):387–407, 1997.

Fagernäs, L.; Brammer, J.; Wilén, C.; Lauer, M.; Verhoeff, F. Drying of biomass for second generation synfuel production. *Biomass and Bioenergy*, 34(9):1267–1277, 2010.

Farias, L.T. Avaliação da produção integrada de hidrogênio e metanol para redução de emissões de carbono no refino de petróleo. Dissertação em Planejamento Energético. Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE). Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ/COPPE, 280 pp., 2014.

Fathi, M.; Bjorgum, E.; Rokstad, O.A. Partial oxidation of methane to synthesis gas: Elimination of gas phase oxygen. *Catalysis Today*, 63:489–497, 2000.

Felfli, F.F.; Luengo, C.A.; Soler, B. Torrefação de biomassa: Características, Aplicações e perspectivas. In: 3º Encontro de Energia no Meio Rural (AGRENER), 2000, Campinas, 2003.

Field, R.P.; Brasington, R. Baseline flowsheet model for IGCC with carbon capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50:11306–11312, 2011.

Fjellerup, J.; Ahrenfeldt, J.; Henriksen, U.; Gøbel, B. Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in Gasification. Biomass Gasification Group. Department of Mechanical Engineering. Technical University of Denmark, 60 pp., 2005.

Francois, J.; Abdelouahed, L.; Mauviel, G.; Patisson, F.; Mirgaux, O.; Rogaume, C.; Rogaume, Y.; Feidt, M.; Dufour, A. Detailed process modeling of a wood gasification combined heat and power plant. *Biomass and Bioenergy*; 51:68–82, 2013.

Fu, Z.; Zhang, Y.; Liu, H.; Zhang, B.; Li, B. Simulation analysis of biomass gasification in an autothermal gasifier using Aspen Plus. In: Qi, H.; Zhao, B. (eds.). *Cleaner Combustion and Sustainable World*, 479–483 pp., 2013.

Furtado, J.L.B. Desenvolvimento de um novo catalisador monolítico à base de nanofibras de carbono para a produção de combustíveis limpos através da síntese Fischer-Tropsch. Tese de Doutorado em Engenharia e Tecnologias Espaciais. Instituto de Pesquisas Espaciais, 254 pp., 2009.

Galindo, A.L.; Lora, E.E.S.; Andrade, R.V.; Giraldo, S.Y.; Jaén, R.L.; Cobas, V.M. Biomass gasification in a downdraft gasifier with a two-stage air supply: Effect of operating conditions on gas quality. *Biomass and Bioenergy*; 61:236–244, 2014.

Gangadharan, P.; Kanchi, K.C.; Lou, H.H. Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. *Chemical Engineering Research and Design*; 90:1956–1968, 2012.

Gassner, M.; Maréchal, F. Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. *Biomass and Bioenergy*; 33:1587–1604, 2009a.

Gassner, M.; Maréchal, F. Thermodynamic comparison of the FICFB and Viking gasification concepts. *Energy*; 34:1744 – 1753, 2009b.

Gatti, M.; Martelli, E.; Maréchal, F.; Consonni, S. Review modeling. Heat Integration, and improved schemes of Rectisol – based processes for CO₂ capture. *Applied Thermal Engineering*; 70:1123–1140, 2014.

Gebreegziabher, T.; Oyedun, A.O.; Hui, C.W. Optimum biomass drying for combustion – A modeling approach. *Energy*; 53:67–73, 2013.

Ghassemi, H.; Shahsavan-Markadeh, R. Effects of various operational parameters on biomass gasification process; a modified equilibrium model. *Energy Conversion and Management*; 79:18–24, 2014.

Giuffrida, A.; Romano, M.C.; Lozza, G. Efficiency enhancement in IGCC power plants with air-blown gasification and hot gas clean-up. *Energy*; 53:221–229, 2013.

Giuffrida, A.; Romano, M.C.; Lozza, G.G. thermodynamic assessment of IGCC power plants with hot fuel gas desulfurization. *Applied Energy*; 87:3374–3383, 2010.

Gómez-Barea, A.; Leckner, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(4):444–509, 2010.

Gonzalez, M.I.; Kraushaar-Czarnetzki, B.; Schaub, G. Process comparison of biomass-to-liquid (BtL) routes Fischer-Tropsch synthesis and methanol to gasoline. *Biomass Conversion and Biorefinery*; 1(4):229–243, 2011.

Guo, W.; Lim, C.J.; Bi, X.; Sokhansanj, S.; Melin, S. Determination of effective thermal conductivity and specific heat capacity of wood pellets. *Fuel*; 103:347–355, 2013.

Gustafsson, E. Characterization of particulate matter from atmospheric fluidized bed biomass gasifiers. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. School of Engineering, Linnaeus University, Gothenburg, 84 pp., 2011.

Hajjaji, N.; Pons, M–N.; Houas, A.; Renaudin V. Exergy analysis: An efficient tool for understanding and improving hydrogen production via the steam methane reforming process. *Energy Policy*; 42:392–399, 2012.

Hamelinck, C.N. Outlook for Advanced Biofuels. Tese de Doutorado. Universidade de Utrecht. Utrecht:Holanda, 232 pp., 2004.

Hamelinck, C.N.; Faaij, A.P.C.; den Uil, H.; Boerrigter, H. Production of FT transportationfuels from biomass; technical options, process analysis and optimization, and development potential. *Energy*, 29(11):1743–1771, 2004.

Hamelinck, C.N.; Faaij, A.P.C. Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass. Utrecht, Dept. of Science, Technology and Society, Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, Utrecht University: 94 pp., 2001.

Hanika, J.; Lederer, J.; Tukač, V.; Veselý, V.; Kováč, D. Hydrogen production via synthetic gas by biomass/oil partial oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 176–177:286–290, 2011.

Hannula, I.; Kurkela, E. A semi-empirical model for pressurized air-blown fluidized-bed gasification of biomass. *Bioresource Technology*; 101:4608–4615, 2010.

Häring, H–W. Industrial gases processing. 1st ed. Munique: Wiley–VCH Verlag GmbH & Co; 296 pp., 2008.

Haro, P.; Trippe, F.; Stahl, R.; Henrich, E. Bio-syngas to gasoline and olefins via DME–A comprehensive techno-economic assessment. *Applied Energy*; 108:54–65, 2013.

Haryadi, Hardianto, T.; Pasek, A.D.; Suwono, A.; Azhari, R.; Ardiansyah, W. The AspenTM software simulation of a peat torrefaction system using RYield and SSplit block as

reactor model. Proceedings of International Symposium on Sustainable Energy and Environmental Protection (ISSEEP), Yogyakarta, Indonesia, 2009.

Haryanto, A.; Fernando, S.D.; Lester, D.; Pordesino, L.O.; Adhikari, S. Upgrading of syngas derived from biomass gasification: A thermodynamic analysis. *Biomass and Bioenergy*, 33(5):882–889, 2009.

Hasler, P.; Nussbaumer, Th. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. *Biomass and Bioenergy*, 16(6):385–395, 1999.

Hassuani, S.J.; Leal, M.R.L.V.; Macedo, I.C. Biomass power generation: Sugar cane bagasse and trash. Série Caminhos para Sustentabilidade. Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento (PNUD). Centro de Tecnologia Canavieira (CTC). Piracicaba: PNUD-CTC, 216 pp., 2005.

He, Z.; Hägg, M-B. Energy efficient process for CO₂ capture from flue gas with novel fixed-site-carrier membranes. *Energy Procedia*; 63:174–185, 2014.

Hedström, J. Simulation and assessment of carbon capture processes applied to a pulp mill. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química Sustentável. Programa de Engenharia Química Inovativa e Sustentável. Departamento de Energia e Meio Ambiente. Divisão de Tecnologia. Chalmers University of Technology, Gothenburg, Suécia, 110 pp., 2014.

Hegarty, M.E.S.; O'Connor, A.M.; Ross, J.R.H. Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metal. *Catalysis Today*; 42:225 – 232, 1998.

Hernández, J.J.; Aranda-Almansa, G.; Bula, A. Gasification of biomass wastes in an entrained flow gasifier: Effect of the particle size and the residence time. *Fuel Processing Technology*, 91(6):681–692, 2010.

Heyne, S.; Harvey, S. Production of Synthetic Natural Gas from biomass - process integrated drying. 22nd International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems (ECOS). Foz do Iguacu, Brazil, 1877–1886, 2009.

Higo, M.; Dowaki, K. A life cycle analysis on a bio-DME production system considering the species of biomass feedstock in Japan and Papua New Guinea. *Applied Energy*; 87:58–67, 2010.

Higman, C.; van der Burgt, M. Gasification. Elsevier/Gulf Professional Publishing: Burlington(MA)/Linacre House(UK), 2nd edition, 435 pp., 2008.

Hofbauer, H.; Rauch, R.; Ripfel-Nitsche, K. Gas Cleaning for Synthesis Applications. Vienna University, 2007.

Holmberg, H. Biofuel drying as a concept to improve the energy efficiency of an industrial CHP plant. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. Universidade Tecnológica de Helsinki. Departamento de Engenharia Mecânica, Helsinki:Suécia, 58 pp., 2007.

Holmgren, K.M.; Berntsson, T.; Andersson, E.; Rydberg, T. System aspects of biomass gasification with methanol synthesis – Process concepts and energy analysis. *Energy*; 45:817–828, 2012.

Horiuchi, K.; Yanagimoto, K.; Kataoka, K.; Nakaiwa, M. Energy-saving characteristics of heat integrated distillation column technology applied to multi-component petroleum distillation. Institution of Chemical Engineers (IChemE) Symposium Series, n° 152, 172–180 pp., 2006.

Huber, G.W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, 106(9):4044–4098, 2006.

Ibrahim, R.H.H.; Darvell, L.I.; Jones, J.M.; Williams, A. Physicochemical characterization of torrefied biomass. *Journal o Analytical and Applied Pyrolysis*; 103:21–30, 2013.

Isaksson, J.; Pettersson, K.; Mahmoudkhani, M.; Asblad, A.; Berntsson, T. Integration of biomass gasification with Scandinavian mechanical pulp and paper mill–Consequences for mass and energy balances and global CO₂ emissions. *Energy*; 44:420–428, 2012.

Jang, D–H.; Yoon, S–P.; Kim, H–T.; Choi, Y–C.; Lee, C. Simulation analysis of hybrid coal gasification according to various conditions in entrained–flow gasifier. *International Journal of Hydrogen Energy*; 40:2162–2172, 2015.

Jenkins, B.M.; Baxter, L.L.; Miles Jr., T.R.; Miles, T.R. Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*, 54(1–3):17–46, 1998.

Jiang, Y.; Bhattacharyya, D. Plant–wide modeling of an indirect coal–biomass to liquids (CBTL) plant with CO₂ capture and storage (CCS). *International Journal of Greenhouse Gas Control*; 31:1–15, 2014.

Johansson, D.; Franck, P–A.; Berntsson, T. Hydrogen production from biomass gasification in the oil refining industry – A system analysis. *Energy*, 38(1):212–227, 2012.

Jones, D.; Bhattacharyya, D.; Turton, R.; Zitney, S.E. Optimal design and integration of an air separation unit (ASU) for an integrated gasification combined cycle (IGCC) Power plant with CO₂ capture. *Fuel Processing Technology*, 92(9):1685–1695, 2011.

Jones, D.; Bhattacharyya, D.; Turton, R.; Zitney, S.E. Rigorous kinetic modeling and optimization study of a modified Claus unit for an integrated gasification combined cycle

(IGCC) power plant with CO₂ capture. *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 51(5):2362–2375, 2012.

Joshi, Y.; de Vries, H.; Woudstra, T.; de Jong, W. Torrefaction: Unit operation modelling and process simulation. *Applied Thermal Engineering*; 74:83–88, 2015.

Jothimurugesan, K.; Gangwal, S.K. Regeneration of zinc titanate H₂S sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 37:1929–1933, 1998.

Junginger, M.; Faaij, A.; Rosillo-Calle, F.; Wood, J. The growing role of biofuels – opportunities, challenges and pitfalls. *International Sugar Journal*, 108(1295):618–629, 2006.

Kawecki, D. Fuel Preparation. In: *Combustion Engineering Issues for Solid Systems*. Miller, B.G.; Tillman D.A. (eds.). Boston, MA:Academic Press, pp. 199–240, 2008.

Kirkels, A.F.; Verbong, G.P.J. Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(1):471–481, 2011.

Knoef, H.A.M. Handbook of Biomass Gasification. BTG Biomass Gasification Group, Enschede, The Netherlands, 378 pp., 2005.

Kobayashi, N.; Guilin, P.; Kobayashi, J.; Hatano, S.; Itaya, Y.; Mori, S. A new pulverized biomass utilization technology. *Powder Technology*; 180:272–283, 2008.

Kong, X.; Zhong, W.; Du, W.; Qian, F. Compartment modeling of coal gasification in an entrained flow gasifier: A study on the influence of operating conditions. *Energy Conversion and Management*; 82:202–211, 2014.

Koppejan, J.; Sokhansanj, S.; Melin, S.; Madrali, S. Status overview of torrefaction technologies. IEA Bioenergy Task 32. Final Report. Enschede. The Netherlands, 61 pp., 2012.

Korbee, R.; Eenkhoorn, S.; Heere, P.G.T.; Kiel, J.H.A. Co-gasification of coal and biomass waste in entrained-flow gasifiers –Phase 2: exploratory lab-scale experimentation. Report N° ECN-C–98–056; 1998. ECN Brandstoffen, Conversie & Milieu, 62 pp., 1998.

Koytsoumpa, E.I.; Atsonios, K.; Panapoulos, K.D.; Karellas, S.; Kakaras, E.; Karl, J. Modelling and assessment of acid gas removal processes in coal-derived SNG production. *Applied Thermal Engineering*; 74:128–135, 2015.

Kreutz, T.G.; Larson, E.D.; Liu, G.; Williams, R.H. Fischer-Tropsch fuels from coal and biomass. In: XXV Annual International Pittsburgh Coal Conference. Pittsburgh, Pennsylvania (EUA), 86 pp., 29 Setembro–2 Outubro, 2008.

Kunze, C.; Spliethoff, H. Modelling comparison and operation experiences of entrained flow gasifier. *Energy Conversion and Management*, 52:2135–2141, 2011.

Kunze, C. Spliethoff, H. Modelling of an IGCC plant with carbon for 2020. *Fuel Processing Technology*, 91:934–941, 2010.

Kuo, P.-C.; Wu, W.; Chen, W.-H. Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. *Fuel*; 117:1231–1241, 2014.

Larson, E.D.; Jin, H.; Celik, F.E. Large-scale gasification-based coproduction of fuels and electricity from switchgrass. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3(2):174–194, 2009.

Larson, E.D.; Consonni, S.; Katofsky, R.E.; Iisa, K.; Frederik, W.J. A Cost-Benefit Assessment of Gasification-Based Biorefining in the Kraft Pulp and Paper Industry. United States Department of Energy Report (DOE). DE-FC26-04NT42260. Washington, DC:US Department of Energy, Volume 1: Main Report, 164 pp., 2006a.

Larson, E.D.; Consonni, S.; Napoletano, S.; Katofsky, R.E.; Iisa, K.; Frederick, W.J.; Xun, W. A Cost-Benefit Assessment of Gasification-Based Biorefining in the Kraft Pulp and Paper Industry. United States Department of Energy Report (DOE). DE-FC26-04NT42260. Washington, DC: US Department of Energy, Volume 2: Detailed Biorefinery Design and Performance Simulation, 145 pp., 2006b.

Le, C.D. Gasification of biomass; An investigation of key challenges to advance acceptance of the technology. Tese de Doutorado. Universidade de Bath, 324 pp., 2012.

Leal, M.R.L.V.; Galdos, M.V.; Scarpore, F.V.; Seabra, J.E.A.; Walter, A.; Oliveira, C.O.F. Sugarcane straw availability, quality, recovery and energy use: A literature review. *Biomass and Bioenergy*, 53(6):11–19, 2013.

Lee, J.; Park, S.; Seo, H.; Kim, M.; Kim, S.; Chi, J.; Kim, K. Effects of burner type on a bench-scale entrained flow gasifier and conceptual modeling of the system with Aspen Plus. *Korean Journal of Chemical Engineering*; 29(5):574 – 582, 2012.

Leibbrandt, N.H.; Aboyade, A.O.; Knoetze, J.H.; Görgens, J.F. Process efficiency of biofuel production via gasification and Fischer-Tropsch synthesis. *Fuel*; 109:484–492, 2013.

Leibold, H.; Hornung, A.; Seifert, H. HTHP syngas cleaning concept of two stage biomass gasification for FT synthesis. *Powder Technology*; 180:265–270, 2008.

Lettner, F.; Timmerer, H.; Haselbacher, P. Biomass gasification – State of the art description. Deliverable 8. Grant agreement n° EIE/06/078/SI2.447511. Guideline for safe and eco-friendly biomass gasification Intelligent Energy–Europe (IEE), 91 pp., 2007.

Li, J.; Zhang, X.; Pawlak-Kruczek, H.; Yang, W.; Kruczek, P.; Blasiak, W. Process simulation of co-firing torrefied biomass in a 220 MWe coal-fired power plant. *Energy Conversion and Management*; 84:503–511, 2014.

Li, H.; Chen, Q.; Zhang, X.; Finney, K.N.; Sharifi, V.N.; Swithenbank, J. Evaluation of a biomass drying process using waste from process industries: A case study. *Applied Thermal Engineering*, 35(3):71–80, 2012.

Li, F.; Fan, L.-S. Clean coal conversion processes – progress and challenges. *Energy & Environmental Science*; 1:248–267, 2008.

Li, H.; Hong, H.; Gao, L.; Jin, H. Performance analysis of a new biomass-based polygeneration system for power and methanol. *International Journal of Green Energy*; 5:297–312, 2008b.

Lima Neto, E.P. Perspectivas de reestruturação das indústrias da química e da energia: a via metanol. Tese de Doutorado em Ciências. Escola de Química. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 195 pp., 2009.

Lisboa, H.M.; Schirmer, W.N. Metodologia, de Controle da Poluição Atmosférica. Controle de Poluição Atmosférica – ENS/UFSC. Primeira versão – Novembro Outubro, 2007.

Liu, M.; Aravind, P.V. The fate of tars under solid oxide fuel cell conditions: A review. *Applied Thermal Engineering*; 70:687–693, 2014.

Liu, M. Biomass-powered Solid Oxide Fuel Cells: Experimental and Modeling Studies for System Integrations. Tese de Doutorado. Universidade Tecnológica de Delft. Faculty of Mechanical, Maritime and Materials Engineering. Process and Energy Department. Delft:Holanda, 190 pp., 2013.

Liu, K.; Song, C.; Subramani, V. Hydrogen and syngas production and purification technologies. American Institute of Chemical Engineers and John Wiley & Sons: New Jersey, 8533 pp., 2010.

Lock, S.S.M.; Ahmad, F.; Shariff, A.M. Modeling, simulation and economic analysis of CO₂ capture from natural gas using concurrent, countercurrent and radial crossflow hollow fiber membrane. *International Journal of Greenhouse Gas Control*; 36:114–134, 2015.

Lora, E.E.S.; Rocha, M.H.; Escobar, J.C.P.; Venturini, O.J.; Renó, M.L.G.; Almazán, O.O. The sugar and alcohol industry in the biofuels and cogeneration era: A paradigm change (part I). *Zuckerindustrie (Sugar Industry)*, 139(1):28–36, 2014a.

Lora, E.E.S.; Rocha, M.H.; Escobar, J.C.P.; Venturini, O.J.; Renó, M.L.G.; Almazán, O.O. The sugar and alcohol industry in the biofuels and cogeneration era: A paradigm change (part II). *Zuckerindustrie (Sugar Industry)*, 139(2):97–104, 2014b.

Lora, E.E.S.; Rocha, M.H.; Venturini, O.J.; Cobas, V.M.; Sotomonte, C.R. Biomassa *in natura* Combustão e Acionadores Primários. In: Lora, E.E.S.; Venturini, O.J. (eds.). Biocombustíveis. Editora Interciência:Rio de Janeiro, 47–172 pp., 2012.

Lora, E.E.S. Prevenção e Controle da Poluição nos Setores, Industrial e de Transporte. Editora Interciência:Rio de Janeiro, 2º edição, 478 pp., 2002.

Lu, Y.; Lee, T. Influence of the feed gas composition on the Fischer–Tropsch synthesis in commercial operations. *Journal of Natural Gas Chemistry*; 16(4):329–341, 2007.

Macedo, I.C.; Seabra, J.E.A.; Silva, J.E.A.R. Green house gases emissions in the production and use of ethanol sugarcane in Brazil: The 2005/2006 averages and prediction for 2020. *Biomass and Bioenergy*; 32:582–595, 2008.

Makwana, J.P.; Joshi, A.K.; Athawale, G.; Singh, D.; Mohanty, P. Air gasification of rice husk in bubbling fluidized bed reactor with bed heating by conventional charcoal. *Bioresource Technology*; 178:45–52, 2015.

Malhotra, R. Bio-Power from Low Value Biomass Through Torrefaction. ICAST Community Powered Results. Interim Report for Colorado Department of Agriculture, 143 pp., 2011.

Mani, S.; Tabil, L.G.; Sokhansanj, S. Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass. *Biomass and Bioenergy*; 27:339–352, 2004.

Maniatis, K. Progress in Biomass Gasification: An Overview. In: Bridgwater, A.V. (ed.). Progress in thermochemical biomass conversion, vol. 1. Londres: Blackwell Science, pp. 1–31, 2001.

Marques Filho, J. Estudo da fase térmica do processo Claus utilizando fluidodinâmica computacional. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, São Paulo, 76 pp., 2004.

Martelli, E.; Kreutz, T.; Carbo M.; Consonni, S.; Jansen D. Shell coal IGCCS with carbon capture: Conventional gas quench vs. innovative configurations. *Applied Energy*; 88:3978–3989, 2011.

Martínez, J.D.; Mahkamov, K.; Andrade, R.V.; Lora, E.E.S. Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines. *Renewable Energy*; 38:1–9, 2012.

Martínez, J.D.; Lora, E.E.S.; Andrade, R.V.; Jaén, R.L. Experimental study on biomass gasification in a double air stage downdraft reactor. *Biomass and Bioenergy*; 35:3465–3480, 2011.

Martínez, A.T.; Ruiz-Dueñas, F.J.; Martínez, M.J.; del Río, J.C.; Gutiérrez, A. Enzymatic delignification of plant cell wall: from nature to mill. *Current Opinion in Biotechnology*, 20(3):348–357, 2009.

Mazari, S.A.; Ali, B.S.; Jan, B.M.; Saeed, I.M.; Nizamuddin, S. An overview of solvent management and emissions of amine-based CO₂ capture technology. *International Journal of Greenhouse Gas Control*; 34:129–140, 2015.

Meerman, J.C.; Ramírez, A.; Turkenburg, W.C.; Faaij, A.P.C. Performance of simulated flexible integrated gasification polygeneration facilities. Part A: A technical-energetic assessment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(6):2563–2587, 2011.

Meirelles, A.J.A. Secagem de bagaço de cana em leito fluidizado. Tese de Doutorado em Engenharia de Alimentos e Agrícola. Faculdade de Engenharia de Alimentos e Agrícola. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 153 pp., 1984.

Melgar, A.; Pérez, J.F.; Laget, H.; Horillo, A. Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process. *Energy Conversion and Management*; 48:59–67, 2007.

Meza, J.; Gil, A.; Cortés, C.; González, A. Drying costs of woody biomass in a semi-industrial experimental rotary dryer. In: Proceedings of the 16th European Conference & Exhibition on Biomass for Energy, Biomass Resources, Valência, Espanha, 2–6 Junho de 2008.

Milne, T.A.; Evans, R.J.; Abatzoglu, N. Biomass Gasifier “Tars”: Their Nature, Formation and Conversion. National Renewable Energy Laboratory (NREL), Golden, CO, USA, Report no. NREL/TP-570-25357, 204 pp., 1998.

Mitta, N.R.; Ferrer-Nadal, S.; Lazovic, A.M.; Perales, J.F.; Velo, E.; Puigjaner, L. Modelling and simulation of a tyre gasification plant for synthesis gas production. *Computer Aided Chemical Engineering*, 21:1771–1776, 2006.

Mohan, D.; Pittman, C.U.; Steele, P. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy & Fuels*, 20(3):848–889, 2006.

Mondal, P.; Dang, G.S.; Garg, M.O. Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications – Recent developments. *Fuel Processing Technology*, 92(8):1395–1410, 2011.

Moran, M.J.; Shapiro, H.N. Fundamentals of Engineering Thermodynamics, sixth edition. Wiley, ISBN 0471787353, 2007.

Munder, B.; Grob, S.; Fritz, P.M. Selection of wash systems for sour gas removal. In: 4th International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies, 5 maio de 2010.

Nagel, F-P. Electricity from wood through the combination of gasification and solid oxide fuel cells: Systems analysis and proof-of-concept. Tese de Doutorado, ETH Zurich, Suíça, 352 pp., 2008.

Naik, S.N.; Goud, V.V.; Rout, P.K.; Dalai, A.K. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2):578–597, 2010.

Naimi, L.J.; Sokhansanj, S.; Mani, S.; Hoque, M.; Bi, T.; Womac, A.R.; Narayan, S. Cost and performance of woody biomass size reduction for energy production. In: Proceedings of the Annual Conference. American Society of Agricultural and Biological Engineers (ASABE). Paper N° 06-107, CSBE/SCGAB. Edmonton, Alberta, Canadá, 16–19 de julho, 13 pp., 2006.

Ng, K.S.; Sadhukhan, J. Process integration and economic analysis of bio-oil platform for the production of methanol and combined heat and power. *Biomass and Bioenergy*; 35:1153–1169, 2011.

Nakamura, S.; Siritwat, U.; Yoshikawa, K.; Kitano, S. Development of tar removal technologies for biomass gasification the by-products. *Energy Procedia*; 75:208–213, 2015.

Naqvi, M.; Yan, J.; Froling, M. Bio-refinery of DME or CH₄ production from black liquor gasification in pulp mills. *Bioresource Technology*; 101:937–944, 2010.

Nascimento, F.R.M. Modelagem de gaseificador co-corrente utilizando diferentes fluidos de gaseificação. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Instituto de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá, 190 pp., 2015.

NETL. Life Cycle Inventory Data – Unit Process: CBTL Plant Operation with Coal and SRWC Feed. United States Department of Energy (DOE). National Energy Technology Laboratory. Last Updated: February 2010.

Neves, D.; Thunman, H.; Matos, A.; Tarelho, L.; Gómez-Barea, A. Characterization and prediction of biomass products. *Progress and Energy and Combustion Science*, 37(5):611–630, 2011.

Ng, K.; Sadhukhan, J. Techno-economic performance analysis of bio-oil based Fischer-Tropsch and CHP synthesis platform. *Biomass and Bioenergy*, 35(7):3218–3234, 2011.

Nhuchhen, D.R.; Basu, P.; Acharya, B. A comprehensive review on biomass torrefaction. *International Journal of Renewable Energy & Biofuels*, DOI: 10.5171/2014.506376, 4:1–56, 2014.

Nikoo, M.B.; Mahinpey, N. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. *Biomass and Bioenergy*, 32(12):1245–1254, 2008.

Nikolopoulos, N.; Isemin, R.; Atsonios, K.; Kourkompas, D.; Kuzmin, S.; Mikhalev, A.; Nikolopoulos, A.; Agraniotis, M.; Grammelis, P.; Kakaras, E. Modeling of

wheat straw torrefaction as a preliminary tool for process design. *Waste and Biomass Valorization*; 4:409–420, 2013.

Niu, M.; Huang, Y.; Jin, B.; Wang, X. Simulation of syngas production from municipal solid waste gasification in a bubbling fluidized bed using Aspen Plus. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(42):14768–14775, 2013.

NREL. Survey and down-selection of acid gas removal systems for the thermochemical conversion of biomass to ethanol with a detailed analysis of an MDEA system. Task 1: Acid gas removal technology survey and screening for thermochemical ethanol synthesis. Task 2: Detailed MDEA process analysis. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Contract N° DE–AC36–08GO28308. Subcontract Report NREL/SR–5100–50482. Nexant Inc. San Francisco, California, 2009a.

NREL. Equipment design and cost estimation for small modular biomass systems, synthesis gas cleanup, and oxygen separation equipment. National Renewable Energy Laboratory (NREL). Contract N° DE–AC36–99GO10337. Subcontract Report NREL/SR–510–39945. Nexant Inc. San Francisco, California, 117 pp., 2009b.

Olivares Gómez, E. Estudo da Pirólise Rápida de Campim Elefante em Leito Fluidizado Borbulhante Mediante Caracterização dos Finos de Carvão. Tese de Doutorado. Faculdade de Engenharia Agrícola. Universidade Estadual de Campinas, 369 pp., 2002.

Olofsson, I.; Nordin, A.; Söderlind, U. Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels. Energy Technology & Thermal Process Chemistry. University of Umeå. Ingemar ISSN 1653-0551. ETPC Report 05-02, 90 pp., 2005.

Oreggioni, G.D.; Brandani, S.; Luberti, M.; Baykan, Y.; Friedrich, d.; Ahn, H. CO₂ capture from syngas by an adsorption process at a biomass gasification CHP plant: Its comparison with amine-based CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control*; 35:71–81, 2015.

Pach, M.; Zanzi, R.; Björnbom, E. Torrefied biomass as substitute for wood and charcoal. In: Ani, F.N. *et al.* (ed.). 6th Asian–Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization. Proceedings of the International Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 285–290 pp., 2002.

Padurean, A.; Cormos, C-C.; Agachi, P-S. Pre-combustion carbon dioxide capture by gas-liquid absorption for integrated gasification combined cycle power plants. *International Journal of Greenhouse Gas Control*; 7:1–11, 2012.

Palacios-Bereche, R.; Mosqueira-Salazar, K.J.; Modesto, M.; Ensinas, A.V.; Nebra, S.A.; Serra, L.M.; Lozano, M.-A. Exergetic analysis of the integrated first- and second-generation ethanol production from sugarcane. *Energy*, 62(1):46–61, 2013.

Palacios-Bereche, R. Modelagem e integração energética do processo de produção de etanol a partir da biomassa de cana-de-açúcar. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 287 pp., 2011.

Palfreyman, D.; Cottrell, A.; Scaife, P.; Wibberley, L. Techno-economics of Oxy-fueled PF Power Generation with CO₂ Capture. Part 3: Callide Oxyfuel Feasibility Study. Technology Assessment Report 77. Cooperative Research Centre for Coal in Sustainable Development (CCSD). QCAT Technology transfer Centre, 109 pp., 2006.

Palma, C.F. Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review. *Applied Energy*, 111(11):129–141, 2013.

Pan, Y.G.; Perales, J.F.; Puigjaner, L. Kinetic behavior of iron oxide sorbent in hot gas desulfurization. *Fuel*; 84:1105–1109, 2005.

Pang, S.; Mujumdar, A.S. Drying of woody biomass for bioenergy: Drying technologies and optimization for an integrated bioenergy plant. *Drying Technology*, 28(5):690–701, 2010.

Park, S.H.; Yoon, S.H. Injection strategy for simultaneous reduction of NO_x and soot emissions using two-stage injection in DME fueled engine. *Applied Energy*; 143:262–270, 2015.

Park, C.; Zahid, U.; Lee, S.; Han, C. Effect of process operating conditions in the biomass torrefaction: A simulation study using one-dimensional reactor and process model. *Energy*; 79:127–139, 2015.

Peduzzi, E.; Boissonnet, G.; Haarlemmer, G.; Dupont, C.; Maréchal, F. Torrefaction modelling for lignocellulosic biomass conversion processes. *Energy*; 70:58–67, 2014.

Peña, M.A.; Gómez, J.P.; Fierro, J.L.G. New Catalytic Routes for Syngas and Hydrogen Production. *Applied Catalysis A: General*; 144:7–57, 1996.

Peng, X.D. Analysis of the thermal efficiency limit of the steam methane reforming process. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:16385–16392, 2012.

Pimchuai, A.; Dutta, A.; Basu, P. Torrefaction of agriculture residue to enhance combustible properties. *Energy & Fuels*, 24(9):4638–4645, 2010.

Pondini, M.; Ebert, M. Process synthesis and design of low temperature Fischer-Tropsch crude production from biomass derived syngas. Dissertação de Mestrado em Sistemas de Energia Sustentável. Chalmers University of Technology. Departamento de

Energia e Meio Ambiente. Divisão de Calor e Geração de Energia, 86 pp., Göteborg, Suécia, 2013.

Posada, A.; Manousiouthakis, V.I. Heat and Power integration of methane reforming based hydrogen production. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(24):9113–9119, 2005.

Prabhansu; Karmakar, M.K.; Chandra, P.; Chatterjee, P.K. A review on the fuel gas cleaning technologies in gasification process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*; 3:689–702, 2015.

Prakash, K. Separation processes in integrated gasification combined cycle. Dissertação de Mestrado em Ciência da Computação para Otimização e Projeto de Sistemas. Escola de Engenharia. Massachusetts Institute of Technology (MIT). EUA, 137 pp., 2009.

Prins, M.J.; Ptasinski, K.J.; Janssen, F.J.J.G. More efficient biomass gasification via torrefaction. *Energy*, 31(15):3458–3470, 2006.

Qin, K.; Lin, W.; Jensen P.A.; Jensen, A.D. High-temperature entrained flow gasification of biomass. *Fuel*; 93:589–600, 2012.

Querol, E.; Gonzalez-Regueral, B.; Ramos, A.; Perez-Benedito, J.L. Novel application for exergy and Thermo-economic analysis of processes simulated with Aspen Plus®. *Energy*; 36:964–974, 2011.

Raibhole, V.; Sapali, S.N. Simulation and parametric analysis of cryogenic oxygen plant for biomass gasification. *Mechanical Engineering Research*; 2(2):97–107, 2012.

Ramzan, N.; Ashraf, A.; Naveed, S.; Malik, A. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen Plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste. *Biomass and Bioenergy*; 35:3962–3969, 2011.

Rane, S.; Borgm Ø.; Rytter, E.; Holmen, A. Relation between hydrocarbon selectivity and cobalt particle size for alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Applied Catalysis A: General*; 437–438:10–17, 2012.

Restrepo, S.Y.G. Avaliação de um sistema de limpeza integrado a um conjunto gaseificador de biomassa/célula SOFC. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 166 pp., 2013.

Reyes Valle, C.; Villanueva Perales, A.L.; Vidal-Barrero, F.; Gómez-Barea, A. Techno-economic assessment of biomass-to-ethanol by indirect fluidized bed gasification: Impact of reforming technologies and comparison with entrained flow gasification. *Applied Energy*; 109:254–266, 2013.

Rhyner, U. Reactive hot gas filter for biomass gasification. Tese de Doutorado em Ciências. Instituto Federal de Tecnologia de Zurique (ETH). Zurique, Suíça. Tese N° 21102, 182 pp., 2013.

Ribeiro, A.P.R.A. Estudo da eficiência de coleta em um lavador Venturi com injeção de líquido por multi-orifícios. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de São Carlos, 94 pp., 2005.

Rofouieraghi, P. Biomass gasification integrated into a reference Canadian kraft mill. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Departamento de Engenharia Química. Escola Politécnica de Montreal, Montreal, Canadá, 108 pp., 2012.

Rostrup-Nielsen, J.R. Catalytic Steam Reforming. In: *Catalysis: Science and Technology*. Anderson, J.R.; Boudart, M. (eds.). New York: Springer Verlag, vol.5, p.1-117, 1984.

Roussanaly, S.; Brunsvold, A.M.; Hognes, E.S.; Jakobsen, J.P.; Zhang, X. Integrated techno-economic and environmental assessment of amine-based capture. *Energy Procedia*; 37:2453–2461, 2013.

Salaices, E. Catalytic Steam Gasification of Biomass Surrogates: A Thermodynamic and Kinetic Approach – Steam Gasification of Biomass Surrogates over a Ni/ α -alumina Catalyst. Tese de Doutorado. The School of Graduate and Postdoctoral Studies. The University of Western Ontario. Ontario, Canada, 241 pp., 2010.

Sales Oliveira, C.A.V.B. Estudo experimental da gaseificação de eucalipto em gaseificador co-corrente de duplo estágio com ar, vapor e oxigênio para produção de gás de síntese. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. Instituto de Engenharia Mecânica. Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá, 199 pp., 2015.

Schuster, G.; Löffler, G.; Weigl, K.; Hofbauer, H. Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study. *Bioresource Technology*; 77:71–79, 2001.

Seabra, J.E.A.; Macedo, I.C. Comparative analysis for power generation and ethanol production from sugarcane residual biomass in Brazil. *Energy Policy*, 39(1):421–428, 2011.

Seabra, J.E.A.; Tao, L.; Chum, H.L.; Macedo, I.C. A techno-economic evaluation of the effects of centralized cellulosic ethanol and co-products refinery options with sugarcane Mill clustering. *Biomass and Bioenergy*, 34(8):1065–1078, 2010.

Sengupta, A.N. An assessment of grindability index of coal. *Fuel Processing Technology*; 76(1):1–10, 2002.

Shen, Y.; Yoshikawa, K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 21(5):371–392, 2013.

Shi, B.; Davis, B.H. Fischer–Tropsch synthesis: The paraffin to olefin ratio as a function of carbon number. *Catalysis Today*; 106(1):129–131, 2005.

Sie, B.; Krishna, R. Fundamentals and selection of advanced Fischer – Tropsch reactors. *Applied Catalysis*; 186:55–70, 1999.

Siedlecki, M. On the gasification of biomass in a steam–oxygen blown CFB gasifier with the focus on gas quality upgrading: technology background, experiments and mathematical modeling. Tese de Doutorado. Universidade Técnica de Delft (Delft University of Technology), 285 pp., 2011.

Siedlecki, M.; de Jong, W.; Verkooijen, A.H.M. Fluidized bed gasification as a mature and reliable technology for the production of bio-syngas and applied in the production of liquid transportation fuels—A review. *Energies*, 4(3):389–434, 2011.

Silaen, A. Comprehensive Modeling and Numerical Investigation of Entrained-flow Coal Gasifiers. Tese de Doutorado em Ciências Aplicadas. Graduate Faculty of the University of New Orleans, 179 pp., 2010.

Silveira, L.S. Desenvolvimento de uma estratégia de controle avançado para uma unidade recuperadora de propano. Dissertação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 109 pp., 2012.

Simeone, E.; Siedlecki, M.; Nacken, M.; Heidenreich, S.; de Jong, W. High temperature gas filtration with ceramic candles and ashes characterization during steam–oxygen blown gasification of biomass. *Fuel*, 108(6):99–111, 2013.

Smeets, E.M.W.; Lewandowski, I.M.; Faaij, A.P.C. The economical and environmental performance of miscanthus and switchgrass production and supply chains in a European setting. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*; 13(6–7):1230–1245, 2009.

Smeets, E. Possibilities and Limitations for Sustainable Bioenergy Production Systems. Tese de Doutorado. Universidade de Utrecht, Utrecht:Holanda, 307 pp., 2008.

Smith, A.R.; Klosek, J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. *Fuel Processing Technology*, 70(2):115–134, 2001.

Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M. Introdução à termodinâmica da engenharia química. 5ª Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2000.

Song, H.; Starfelt, F.; Daianova, L.; Yan, J. Influence of drying process on the biomass-based polygeneration system of bioethanol, power and heat. *Applied Energy*; 90:32–37, 2012.

Song, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*; 86(1-4):211-263, 2003.

Sosa-Anao, J.H.; Nebra, S.A. Bagasse dryer role in the energy recovery of water tube boilers. *Drying Technology*; 27:587-594, 2009.

Sosa-Arnao, J.H. Caldeiras Aquatubulares de Bagaço – Estudo do Sistema de Recuperação de Energia. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia Mecânica. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 233 pp., 2007.

Spath, P.L.; Dayton, D.C. Preliminary screening-technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. National Renewable Energy Laboratory (NREL), NREL/TP-510-34929, Colorado (EUA), 142 pp., 2003.

Ståhl, M.; Granström, J.; Berghel, J.; Renström, R. Industrial processes for biomass drying and their effects on the quality properties of wood pellets. *Biomass and Bioenergy*, 27(6):621-628, 2004.

Staudt, P.B. Nova equação cúbica de estado para a predição do equilíbrio líquido-vapor de misturas complexas envolvendo polímeros e oleos. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 138 pp., 2010.

Steynberg, A.; Dry, M. Fischer-Tropsch Technology. Chemical, Petrochemical & Process: Elsevier, 722 pp., 2004.

Sun, L.; Smith, R. Rectisol wash process simulation and analysis. *Journal of Cleaner Production*; 39:321-328, 2013.

Sun, C.; Larpudomlert, R.; Thepwatee, S. Coal Conversion and Utilization for Reducing CO₂ Emissions from a Power Plant. Final Report. Integrative Design of Energy & Mineral Engineering Systems, 74 pp., 2011.

Svoboda, K.; Martinec, J.; Pohorely, M.; Baxter, D. Integration of biomass drying with combustion/gasification technologies and minimization of emissions of organic compounds. *Chemical Papers*; 63(1):15-25, 2009a.

Svoboda, K.; Pohorely, M.; Hartman M.; Martinec J. Pretreatment and feeding of biomass for pressurized entrained flow gasification. *Fuel Processing Technology*; 90:629-635, 2009b.

Swanson, R.M.; Platon, A.; Satrio, J.A.; Brown, R.C. Techno-economic analysis of biomass-to-liquids production based on gasification. *Fuel*, 89(S1):S11-S19, 2010.

Sylvia, P. Introduction to Aspen Plus. Based on Aspen Plus 10.1. December 1999. Aspen Technology, Inc. Reach Your True Potential, 432 pp., 2001.

Syu, F-S.; Chiueh, P-T. Process simulation of rice straw torrefaction. *Sustainable Environment Resource*; 22(3):177–183, 2012.

Szarblewski, M.S.; Schneider, R.C.S.; Machado, E.L. Métodos para a remoção de sulfeto de hidrogênio de efluentes gasosos aplicáveis a reatores anaeróbios. *Revista Jovens Pesquisadores*, Santa Cruz do Sul, 1:62–74, 2012.

Tapasvi, D.; Kempegowda, R.S.; Tran, K-Q.; Skreiberg, Ø.; Grønli, M. A simulation study on the torrefied biomass gasification. *Energy Conversion and Management*; 90:446–457, 2015.

Teixeira, A.C.S.C. Avaliação de catalisadores de reforma a vapor de gás natural por meio de ensaio catalítico padrão e caracterização físico-química, Dissertação de mestrado, São Paulo, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 164 pp., 1993.

Tijmensen, M.J.A.; Faaij, A.P.C.; Hamelinck, C.N.; van Hardeveld, M.R.M. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification. *Biomass and Bioenergy*, 23(2):129–152, 2002.

Timmer, K. Carbon conversion during bubbling fluidized bed gasification of biomass. Tese de Doutorado. Iowa State University, 173 pp., 2008.

Tisdale, J. Simulations and Modeling of Biomass Gasification Processes. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT). Massachusetts:EUA, 172 pp., 2002.

Tock, L.; Gassner, M.; Maréchal, F. Thermochemical production of liquid fuels from biomass: Thermo-economic modeling, process design and process integration analysis. *Biomass and Bioenergy*, 34(12):1838–1854, 2010.

Toonssen, R. Sustainable power from biomass: Comparison of technologies for centralized or decentralized fuel cell systems. Tese de Doutorado. Universidade Tecnológica de Delft. Faculty of Mechanical, Maritime and Materials Engineering. Process and Energy Department, Delft:Holanda, 260 pp., 2010.

Tôrrres, L.F. Aplicação de Softwares de Simulação na Avaliação Técnica e Econômica de Biorrefinarias de Cana-de-açúcar. Dissertação em Engenharia Química. Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo, 53 pp., 2014.

Tremel, A.; Becherer, D.; Fendt, S.; Gaderer, M.; Spliethoff, H. Performance of entrained flow and fluidized bed biomass gasifiers on different scales. *Energy Conversion and Management*, 69(5):95–106, 2013.

Trippe, F.; Fröhling, M.; Schultmann, F.; Stahl, R.; Henrich, E. Techno-economic assessment of gasification as a process step within biomass-to-liquid (BtL) fuel and chemicals production. *Fuel Processing Technology*, 92(11):2169–2184, 2011.

Trop, P.; Anicic B.; Goricanec, D. Production of methanol from a mixture of torrefied biomass and coal. *Energy*, 77:125–132, 2014.

Tumurulu, J.S.; Sokhansanj, S.; Hess, J.R.; Wright, C.T.; Boardman, R.D. A review on biomass torrefaction process and product properties for energy applications. *Industrial Biotechnology*; 7(5):384–401, 2011.

Tunå, P. Generation of synthesis gas for fuels and chemicals production. Tese de Doutorado. Lund University. Departamento de Engenharia Química. Suécia, 88 pp., 2013.

Turpeinen, E.; Raudaskoski, R.; Pongrácz, E.; Keiski, R.L. Thermodynamic analysis of conversion of alternative hydrocarbon-based feedstocks to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*; 33(22):6635–6643, 2008.

Turton, R.; Bailie, R.C.; Whiting, W.B.; Shaeiwitz, J.A.; Bhattacharyya, D. Analysis, synthesis and design of chemical processes. Upper Sadle River: Prentice Hall International Series, 4° ed., 1104 pp., 2012.

Tyurina, E.A.; Skripchenko, O.V. Combined production of synthetic liquid fuel and electricity from coal using H₂S and CO₂ removal systems. *Energy Reports*; 1:50–56, 2015.

Ull-Haque, I.; Trimm, D.L. EP-470626. Assignee: Haldor Topshoe AS, 1992.

Umeki, K. Modelling and simulation of biomass gasification with high temperature steam in an updraft fixed-bed gasifier. Tese de Doutorado. Instituto de Tecnologia de Tóquio. Tóquio:Japão, 122 pp., 2009.

Uslu, A.; Faaij, A.P.C.; Bergman, P.C.A. Pre-treatment technologies, and their effect on international bioenergy supply chain logistics. Techno-economic evaluation of torrefaction fast pyrolysis and pelletisation. *Energy*, 33(8):1206–1223, 2008.

Valderrama, J.O. The state of the cubic equations of state. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42(8): 1603–1618, 2003.

van der Drift, A.; Boerrigter, H.; Coda, B.; Cieplik, M.K.; Hemmes, K. Entrained flow gasification of biomass – Ash behavior, feeding issues, and system analyses. Report N° ECN-04-039. Petten:Energy Research Centre of The Netherlands. ECN Biomass, 58 pp., 2004.

van der Drift, A.; van der Meijden, C. Ways to increase the carbon conversion of a CFB gasifier. In: Proceedings of the 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection. Amsterdam, The Netherlands, 17–21 June, 2002.

van der Drift, A.; van Doorn, J.; Vermeulen, J.W. Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification. *Biomass and Bioenergy*, 20(1):45–56, 2001.

Van der Laan, G.P.; Beenackers, A.A.C.M. Alpha-olefin readsorption product distribution model for the gas-solid Fischer-Tropsch synthesis. *Studies in Surface Science and Catalysis*; 119,179–183, 1998.

Van der Meijden, C.M.; Hubert, J.V.; Rabou, L.P.L.M. The production of synthetic natural gas (SNG): A comparison of three wood gasification systems for energy balance and overall efficiency. *Biomass and Bioenergy*, 34(3):302–311, 2010.

van der Stelt, M.J.C.; Gerhauser, H.; Kiel, J.H.A.; Ptasiński, K.J. Biomass upgrading by torrefaction for the production of biofuels: A review. *Biomass and Bioenergy*, 35(9):3748–3762, 2011.

van Vliet, O.P.R.; Faaij, A.P.C.; Turkenburg, W.C. Fischer-Tropsch diesel production in a well-to-wheel perspective: A carbon, energy flow and cost analysis. *Energy Conversion and Management*, 50(4):855–876, 2009.

Vargas, R.C. Biorefinerías para la producción de biocombustibles de segunda generación. Tese de Doutorado em Engenharia e Produção Industrial. Instituto de Engenharia. Universidade Politécnica de Valência, Valência, Espanha, 158 pp., 2012.

Vasconcelos, N. Reforma a vapor do metano em catalisadores À base de níquel promovidos com nióbia. Dissertação de Mestrado em Química. Universidade Federal Fluminense, 94 pp., 2006.

Wang, L.; Hanna, M.A.; Weller, C.L.; Jones, D.D. Technical and economical analyses of combined heat and power generation from distillers grains and corn stover in ethanol plants. *Energy Conversion and Management*; 50:1704–1713; 2009.

Weiland, F.; Nordwaeger, M.; Olofsson, I.; Wiinikka, H.; Nordin, A. Entrained flow gasification of torrefied wood residues. *Fuel Processing Technology*; 125:51–58, 2014.

Williams, R.H.; Larson, E.D.; Katofsky, R.E.; Chen, J. Methanol and hydrogen from biomass for transportation. *Energy for Sustainable Development*, 1(5):18–34, 1995.

Wolf, J. CO₂ mitigation in advanced power cycles. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Department of Chemical Engineering and Technology Energy Processes. Royal Institute of Technology (KTH). Estocolmo, Suécia, 142 pp., 2004.

Woolcock, P.J.; Brown, R.C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and Bioenergy*, 52:54–84, 2013.

Wright, M.M.; Brown, R.C. Comparative economics of biorefineries based on the biochemical and thermochemical platforms. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 1(1):49–56, 2007.

Wu, W.; Liou Y-C.; Zhou Y-Y. Multiobjective optimization of a hydrogen production system with low CO₂ emissions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51:2644–2651, 2012.

Xu, F.; Linnebur, K.; Wang, D. Torrefaction of conservation reserve program biomass: A techno-economic evaluation. *Industrial Crops and Products*; 61:382–387, 2014.

Xu, C.; Donald, J.; Byambajav, E.; Ohtsuka, Y. Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar NH₃ from biomass gasification. *Fuel*; 89:1784–1795, 2010.

Zhang, Y.; Zhao, Y.; Gao, X.; Li, B.; Huang, J. Energy and exergy analyses of syngas produced from rice husk gasification in an entrained flow reactor. *Journal of Cleaner Production*; 95:273–280, 2015a.

Zhang, X.; Cha, M.S. Partial oxidation of methane in a temperature-controlled dielectric barrier discharge reactor. *Proceedings of the Combustion Institute*; 35:3447–3454, 2015b.

Zhang, W. Automotive fuels from biomass via gasification. *Fuel Processing Technology*; 91(8):866–876, 2010.

Zheng, L.; Furinsky, E. Comparison of Shell, Texaco, BGL and KRW gasifiers as part of IGCC plant computer simulations. *Energy Conversion and Management*; 46(11–12):1767–1779, 2005.

Zheng, H. Corn stover steam gasification. Tese de Doutorado. Departamento de Bioprodutos e Engenharia de Biosistemas. Universidade de Minnesota, Twin Cities, 276 pp., 2013.

Zhou, W.; Zhu, B.; Chen, D.; Zhao, F.; Fei, W. Technoeconomic assessment of China's indirect coal liquefaction projects with different CO₂ capture alternatives. *Energy*; 36:6559–6566, 2011.

Zhu, L.; Zhang, Z.; Fan, J.; Jiang, P. Polygeneration of hydrogen and power based on coal gasification integrated with a dual chemical looping process: Thermodynamic investigation. *Computers and Chemical Engineering*; 84:302–312, 2016.

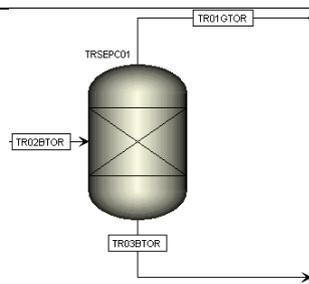
ANEXO A – DESCRIÇÕES DETALHADAS DOS BLOCOS DAS OPERAÇÕES UNITÁRIAS

Tabela A.1 – Descrição dos blocos de operações unitárias para o processo de secagem do bagaço e da palha até 10% de umidade final.

Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	Mixer	DRSMIX01	Executa mistura entre os fluxos de bagaço e palha	P=1 bar T=25°C
	RStoic	DRRSTC01	Simula a perda de H ₂ O do bagaço e da palha	P=1 bar Perdas de calor=0,0
	Flash2	DRSEPF01	Simula a separação dos gases da combustão e da H ₂ O do fluxo de biomassa seca	P=1 bar Perdas de calor=0,0

Tabela A.2 – Descrição dos blocos de operações unitárias para o processo de torrefação da biomassa.

Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	RYield	TRRYIE01	Executa a decomposição da biomassa em seus constituintes fundamentais	P= 1 bar T=180 °C
	RStoic	TRRSTC01	Simula as reações químicas de formação dos gases condensáveis e não condensáveis da torrefação	P=1 bar T=250°C



Sep2

TRSEPC01

Simula a separação da biomassa sólida seca dos gases formados

100% de eficiência de separação

Tabela A.3 – Descrição dos blocos de operações unitárias do modelo de gaseificação em Leito Fluidizado Circulante (LFC).

Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	Pump	GSPUMP01	Simula a compressão da água para a geração de vapor	P=2 bar Eficiência=80%
	Heater	GSHEAT01	Simula o aquecimento e geração de vapor	P=2 bar T=300 °C Martelli <i>et al.</i> (2011)
	Sep	GSSEPC01	Simula a conversão de carbono da gaseificação	Conversão de carbono varia de acordo com a Figura 4.8
	RGibbs	GSRIGB01	Simula a gaseificação da biomassa pela minimização da energia livre de Gibbs	P=2,0 bar Temperatura=Varia de acordo com a Figura 4.9
	Compr	GSCOMP01	Simula a compressão do oxigênio para a gaseificação	P=2 bar Eficiência=89%
	Heater	GSHEAT02	Simula o aquecimento do oxigênio usado na gaseificação	P=2,0 bar T=100 °C Martelli <i>et al.</i> (2011)

Tabela A.4 – Descrição dos blocos de operações unitárias do modelo de gaseificação em Leito Arrastado (LA).

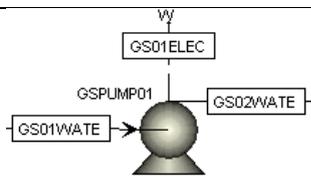
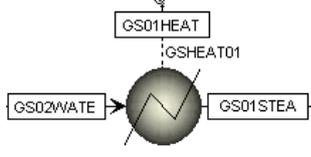
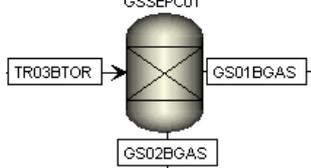
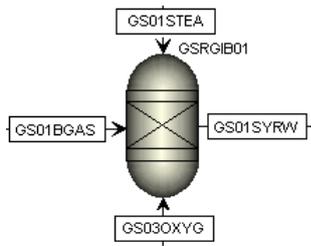
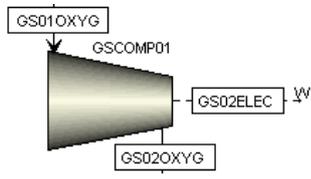
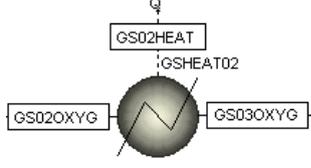
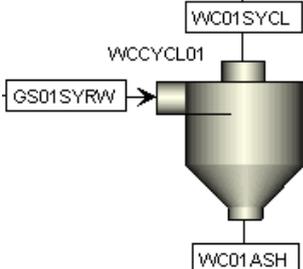
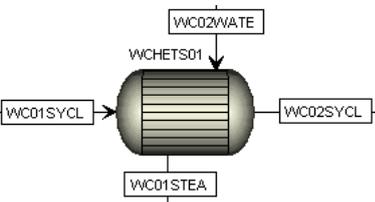
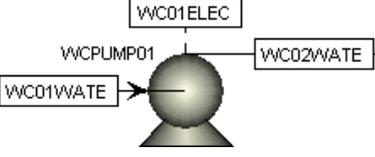
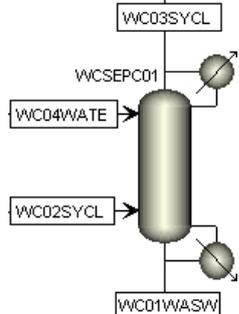
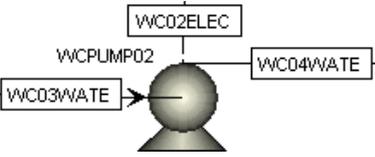
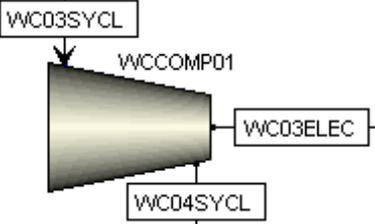
Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	Pump	GSPUMP01	Simula a compressão da água para a geração de vapor	P=40 bar Eficiência=80%
	Heater	GSHEAT01	Simula o aquecimento e geração de vapor	P=40 bar T=300 °C Martelli <i>et al.</i> (2011)
	Sep	GSSEPC01	Simula a conversão de carbono da gaseificação	Conversão de carbono varia de acordo com a Figura 4.10
	RGibbs	GSRIGB01	Simula a gaseificação da biomassa pela minimização da energia livre de Gibbs	P=40 bar Temperatura=Varia de acordo com a Figura 4.11
	Compr	GSCOMP01	Simula a compressão do oxigênio para a gaseificação	P=40 bar Eficiência=89%
	Heater	GSHEAT02	Simula o aquecimento do oxigênio usado na gaseificação	P=40 bar T=100 °C Martelli <i>et al.</i> (2011)

Tabela A.5 – Descrição dos blocos de operações unitárias da limpeza do syngas para remoção de partículas (ciclone), alcatrões (lavador de gases) e remoção dos gases ácidos (processo de MDEA) para a gaseificação em LFC.

Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	Cyclone	WCCYCL01	Bloco que simula um ciclone para separação de partículas com eficiência de 80%. Perda de carga=0,1 bar.	<p>Eficiência de correlação: Leith-Licht</p> <p>Diâmetro: 2,0 m</p> <p>Nº de ciclones: 6</p>
	HeatX	WCHETS01	Bloco que simula um trocador de calor contracorrente para a troca de calor entre os gases e a água.	<p>Temperatura do fluxo quente na saída: 130 °C</p>
	Pump	WCPUMP01	Bloco que simula a compressão de água para a troca de calor com os gases quentes para a geração de vapor	<p>P=22 bar</p> <p>Eficiência=80%</p>
	Sep2	WCSEPC01	Bloco que simula o equipamento de lavagem dos gases para remoção de partículas, álcalis e amônia ($Q_L/Q_G=2 \text{ L/m}^3$)	<p>Split fraction=1 (gases não condensáveis)</p> <p>Perda de carga=0,5 bar</p>
	Pump	WCPUMP02	Bloco que simula a compressão de água para a aspersão no lavador de gases	<p>P=2,0 bar</p> <p>Eficiência=80%</p>
	Compr	WCCOMP01	Bloco que simula um compressor centrífugo de múltiplos estágios para compressão do gás	<p>P=28 bar</p> <p>Eficiência isentrópica=89%</p>

	Heater	WCHEAT01	<p>Bloco que simula um trocador de calor para o resfriamento dos gases antes da unidade de separação por aminas</p>	<p>P=28 bar T=35 °C</p>
	Mixer	WCSMIX01	<p>Simula a mistura dos fluxos de água e MDEA antes do bombeamento</p>	P=1 bar
	Pump	WCPUMP03	<p>Bloco que simula a compressão de água para a aspersão no lavador de gases</p>	<p>P=28 bar Eficiência=80%</p>
	Sep2	WCSEPC02	<p>Bloco que simula o absorvedor de gases ácidos (H₂S, CO₂ e H₂O) através de MDEA (modelo simplificado)</p>	<p>Configurado conforme Figura 4.13</p>
	Valve	WCVALV01	<p>Bloco que simula uma válvula redutora de pressão</p>	<p>Pressão de saída= 2,0 bar</p>
	Heater	WCHEAT02	<p>Simula o aquecimento do fluxo de MDEA rico</p>	<p>P=2,0 bar T=180 °C</p>
	HeatX	WCHETS02	<p>Simula um trocador de calor contra-corrente para a troca de calor entre os gases e a água.</p>	<p>Temperatura do fluxo quente na saída: 110 °C</p>
	Sep2	WCSEPC03	<p>Bloco que simula o regenerador de gases ácidos (H₂S, CO₂ e H₂O) através de MDEA (modelo simplificado)</p>	<p>Split fraction=1,0 H₂S, CO₂, H₂O MDEA=0</p>

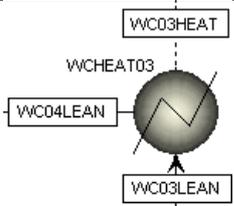
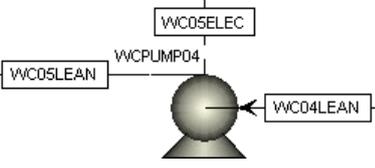
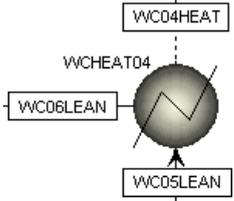
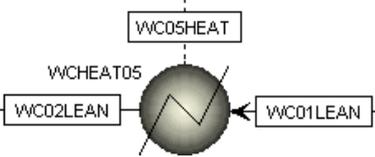
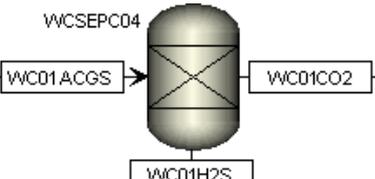
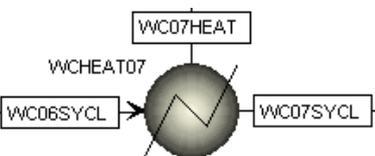
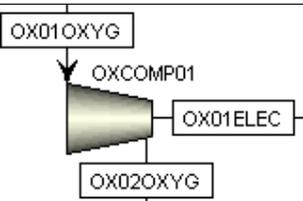
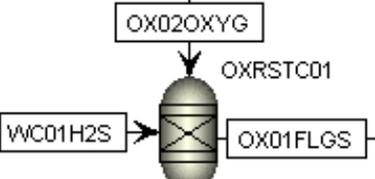
	Heater	WCHEAT03	Simula a eliminação da fração de vapor do fluxo de MDEA	P=2,0 bar Fração de vapor=0 O software calcula a temperatura de saída
	Pump	WCPUMP04	Bloco que simula a compressão do fluxo de MDEA pobre para o regenerador	P=28 bar Eficiência=80%
	Heater	WCHEAT02	Simula o resfriamento da MDEA pobre que entra no absorvedor	P=28,0 bar T=35,0 °C
	Heater	WCHEAT05	Simula a eliminação da fração de vapor do fluxo de MDEA na saída do regenerador	P=2,0 bar Fração de vapor=0 O software calcula a temperatura de saída
	Sep	WCSEPC04	Bloco que simula a separação dos fluxos de H ₂ S e CO ₂ dos gases ácidos	Split fraction H ₂ S=1
	Heater	WCHEAT07	Bloco que simula o aquecimento do syngas limpo para a próxima unidade	T=375 °C P=27,5 bar ΔP=0,5 bar (Absorvedor)

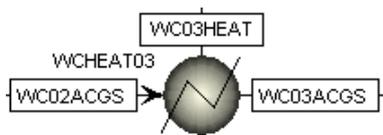
Tabela A.6 – Descrição dos blocos de operações unitárias para a oxidação do H₂S do processo de remoção dos gases ácidos através de aminas.

Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	Compr	OXCOMP01	Bloco que simula um compressor centrífugo para compressão do oxigênio	P=10 bar Eficiência isentrópica=89%
	RStoic	OXRSTC01	Bloco que simula a combustão do H ₂ S, conforme a reação. $2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	P=2 bar T=1200 °C (Turton <i>et al.</i> , 2012)

	HeatX	OXHETS01	Bloco que simula um trocador de calor para redução da temperatura dos gases de exaustão e geração de vapor	Temperatura de saída dos gases=160 °C (Aly, 2001).
	Pump	OXPLUMP01	Bloco que simula o bombeamento de água para o trocador de calor	P=22 bar Eficiência=80%

Tabela A.7 – Descrição dos blocos de operações unitárias da limpeza do syngas para remoção de partículas (ciclone), alcatrões (lavador de gases) e remoção dos gases ácidos (processo Rectisol) para a gaseificação em LFC.

Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	Compr	WCCOMP01	Bloco que simula um compressor centrífugo de múltiplos estágios para compressão do gás	P=40 bar Eficiência isentrópica=89%
	Heater	WCHEAT01	Bloco que simula um trocador de calor simples para o resfriamento dos gases	P=40 bar T=-35 °C
	Heater	WCHEAT02	Bloco que simula um trocador de calor para o resfriamento do metanol	P=40 bar T=-35 °C
	Sep2	WCSEPC02	Bloco que simula o absorvedor de gases ácidos (C1)	Split fraction= CO ₂ =0/H ₂ S=0/ CH ₄ O=0/Outros componentes do syngas=0,74478
	Valve	WCVALV01	Simula uma válvula redutora de pressão	P _{saída} =3,0 bar

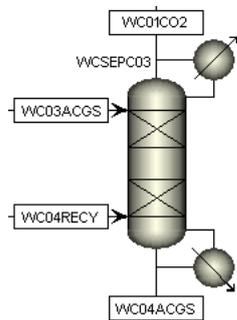


Heater

WCHEAT03

Bloco que simula um trocador de calor para a elevação da temperatura do syngas ácido

P=3 bar
T=-28 °C

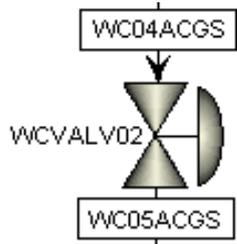


Sep2

WCSEPC03

Bloco que simula o concentrador de H₂S (C2)

Split fraction=
CO₂=0,9971/H₂S=0,0018/
CH₄O=0,0011/Outros
componentes do syngas=0

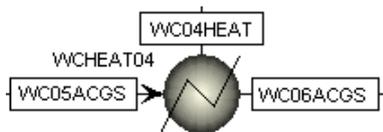


Valve

WCVALV02

Simula uma válvula redutora de pressão

P_{saída}=2,0 bar

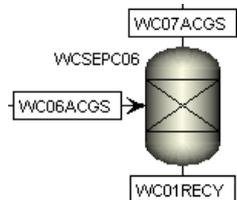


Heater

WCHEAT04

Simula um trocador de calor para a redução da temperatura do syngas ácido antes do *stripper* de CO₂

P=2,0 bar
T=-45 °C

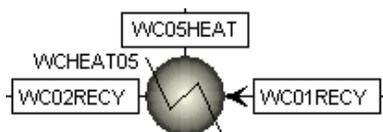


Sep

WCSEPC06

Bloco que simula a divisão dos fluxos para a reciclagem do syngas

Split fraction=0,4

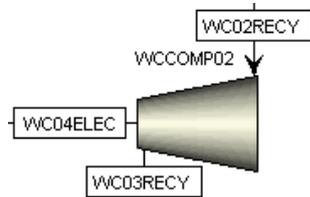


Heater

WCHEAT05

Bloco que simula um trocador de calor para ajuste da fração de vapor

P=2,0 bar
Fração de vapor=1

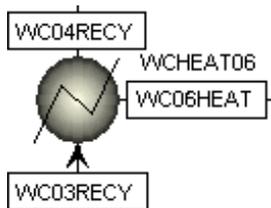


Compr

WCCOMP02

Bloco que simula um compressor para compressão do syngas ácido na reciclagem

P= 3,0 bar
Eficiência
isentrópica=89%

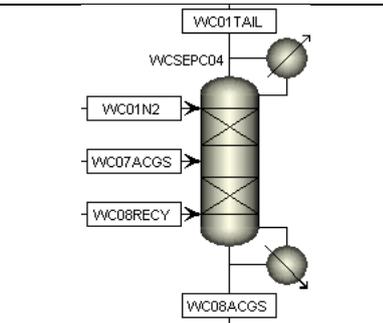


Heater

WCHEAT06

Bloco que simula um trocador de calor para o ajuste da temperatura do fluxo reciclado

P=3,0 bar
T=-28 °C

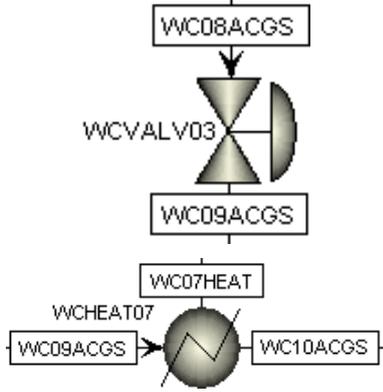


Sep2

WCSEPC04

Bloco que simula o *stripper* de CO₂ (C3)

Split fraction=
 CO₂=0,4999/H₂S=0,0014/
 CH₄O=0,0006/N₂=0,4981/
 Outros componentes do
 syngas=0



Valve

WCVALV03

Simula uma válvula redutora de pressão

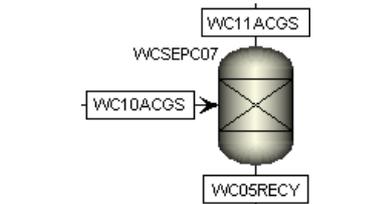
P_{saída}=1,2 bar

Heater

WCHEAT07

Simula um trocador de calor para aumento da temperatura do syngas antes do regenerador de solvente

P=1,2 bar
 T=60 °C

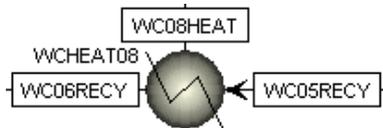


Sep

WCSEPC07

Bloco que simula a divisão dos fluxos para a reciclagem

Split fraction=0,15

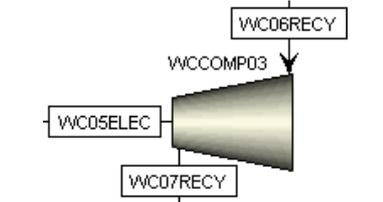


Heater

WCHEAT08

Bloco que simula um trocador de calor para ajuste da fração de vapor

P=1,2 bar
 Fração de vapor=1



Compr

WCCOMP03

Bloco que simula um compressor para compressão do syngas ácido na reciclagem

P= 2,0 bar
 Eficiência
 isentrópica=89%



Heater

WCHEAT09

Bloco que simula um trocador de calor para o ajuste da temperatura do fluxo reciclado

P=2,0 bar
 T=-45 °C

	Sep2	WCSEPC05	Bloco que simula o regenerador de solvente (C4)	<i>Split fraction=</i> $CO_2=0,5403/H_2S=0,4427/$ $CH_4O=0,017/$ Outros componentes do syngas=0
	Heater	WCHEAT10	Bloco que simula um trocador de calor para ajuste da fração de vapor	$P=1,2$ bar Fração de vapor=1
	Compr	WCCOMP04	Bloco que simula um compressor para compressão do syngas ácido na reciclagem	$P=40$ bar Eficiência isentrópica=89%
	Heater	WCHEAT11	Bloco que simula um trocador de calor para o ajuste da temperatura do fluxo reciclado	$P=40$ bar $T=-35$ °C
	Heater	WCHEAT12	Bloco que simula um trocador de calor para o ajuste da temperatura final do syngas limpo	$\Delta P=-1$ bar $T=375$ °C
	Mixer	WCSMIX01	Bloco que simula um misturador de fluxos	$\Delta P=0$ bar

Tabela A.8 – Descrição dos blocos de operações unitárias para a oxidação do H₂S do processo de remoção dos gases ácidos através do processo Rectisol.

Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	Heater	OXHEAT01	Bloco que simula um trocador de calor para o ajuste da temperatura dos fluxos vindos do processo Rectisol	$P=2,0$ bar $T=150$ °C

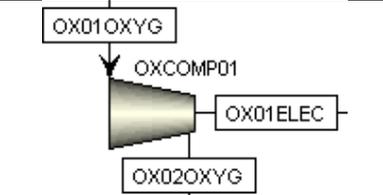
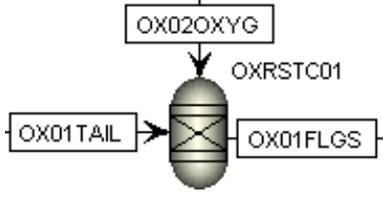
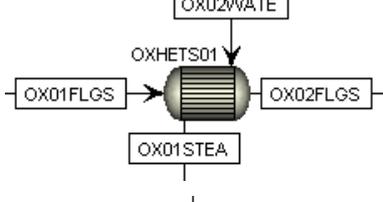
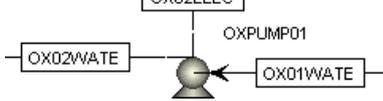
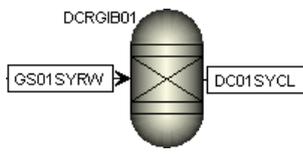
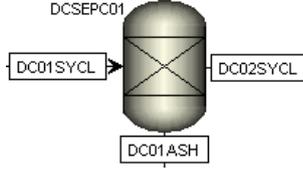
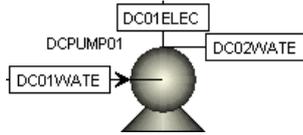
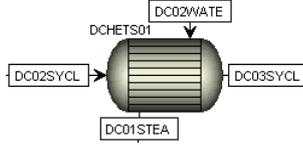
	Compr	OXCOMP01	Bloco que simula um compressor centrífugo para compressão do oxigênio	P=10 bar Eficiência isentrópica=89%
	RStoic	OXRSTC01	Bloco que simula a combustão do H ₂ S/CH ₄ O $H_2S + 1,5 O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$ $CH_4O + 1,5 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	P=2 bar T=1200 °C (Turton <i>et al.</i> , 2012)
	HeatX	OXHETS01	Bloco que simula um trocador de calor para redução da temperatura dos gases de exaustão e geração de vapor	Temperatura de saída dos gases=160 °C (Aly, 2001).
	Pump	OXPUMP01	Bloco que simula o bombeamento de água para o trocador de calor	P=22 bar Eficiência=80%

Tabela A.9 – Descrição dos blocos de operações unitárias para o processo de limpeza a quente do syngas para a gaseificação em LA.

Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	RGibbs	DCRGIB01	Bloco que representa um reator baseado na minimização da energia livre de Gibbs que simula um reator adiabático para o craqueamento dos alcatrões	$\Delta T=0$ (adiabático) $\Delta P=0,6$ bar Equilíbrio químico = H ₂ , N ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ O, C ₂ H ₄ , NH ₃ , HCl
	Sep	DCSEPC01	Bloco representando um separador de componentes que simula um filtro cerâmico para a separação das cinzas	Split fraction Cinzas=0,99 $\Delta P=1,2$ bar
	Pump	DCPUMP01	Bloco que simula uma bomba para a compressão da água com a finalidade de trocar calor com os gases e gerar vapor	P=22 bar Eficiência=80%
	HeatX	DCHETS01	Bloco que simula um trocador de calor para redução da temperatura dos gases de exaustão e geração de vapor	Temperatura de saída dos gases=500 °C

	Sep2	DCSEPC02	<p>Bloco que simula um filtro cilíndrico poroso composto por carvão ativado suportado com dolomita, carbonato de sódio e limonita para a remoção de álcalis e amônia</p>	<p>Split fraction $\text{NH}_3=0,97$ $\text{HCl}=0,99$ $\Delta P=0,9$ bar</p>
	RStoic	DCRSTC01	<p>Bloco que representa um reator estequiométrico que é usado para representar o reator de dessulfurização dos gases: $\text{H}_2\text{S} + \text{ZnO} \rightarrow \text{ZnS} + \text{H}_2\text{O}$</p>	<p>P=35 bar T=500 °C</p>
	RStoic	DCRSTC02	<p>Bloco que representa um reator estequiométrico que é usado para representar o reator de regeneração gases: $\text{ZnS} + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_2$</p>	<p>P=35 bar T=750 °C</p>
	Compr	DCCOMP01	<p>Bloco que simula um compressor centrífugo para compressão do oxigênio</p>	<p>P=35 bar Eficiência isentrópica=89%</p>
	Cyclone	DCCYCL01	<p>Bloco que simula um ciclone para a separação de ZnO para a recirculação para o reator estequiométrico</p>	<p>Split fraction $\text{ZnO}=1$</p>
	Sep	DCSEPC03	<p>Bloco que representa um separador de componentes que simula um filtro para a separação do SO₂ do fluxo de syngas</p>	<p>Split fraction $\text{SO}_2=1$</p>
	Compr	DCCOMP02	<p>Bloco que simula um compressor centrífugo para compressão do syngas na pressão requerida pelo processo de membrana</p>	<p>P=50 bar Eficiência isentrópica=89%</p>
	Pump	DCPUMP02	<p>Bloco que simula uma bomba para a compressão da água com a finalidade de trocar calor com o syngas para a geração de vapor</p>	<p>P=22 bar Eficiência=80%</p>

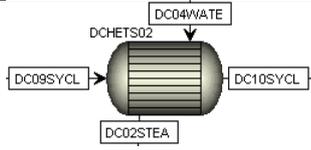
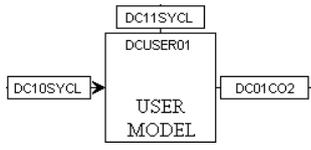
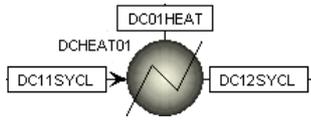
	HeatX	DCHETS02	Bloco que simula um trocador de calor para redução da temperatura dos gases de exaustão e geração de vapor	Temperatura de saída dos gases=210 °C
	User Model	DCUSER01	Bloco de modelo do usuário para simular a remoção de CO ₂ através de membranas poliméricas (consultar Anexo B)	
	Heater	DCHEAT01	Bloco que simula um trocador de calor para aquecimento do syngas	ΔP=0 bar T=375 °C

Tabela A.10 – Descrição dos blocos de operações unitárias da reforma a vapor do syngas.

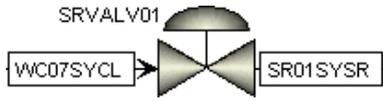
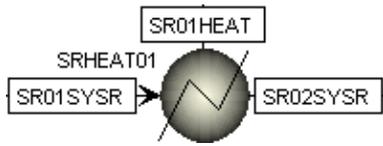
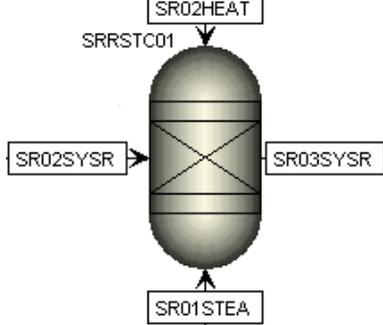
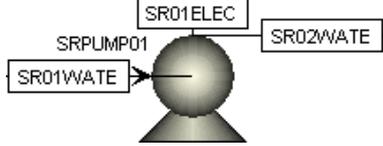
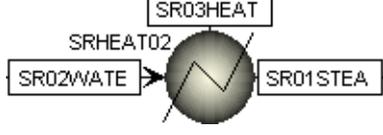
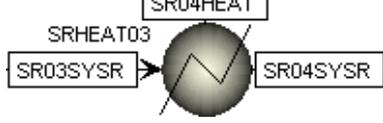
Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	Valve	SRVALV01	Válvula para a redução da pressão do syngas antes do reformador	P=15 bar
	Heater	SRHEAT01	Bloco que simula um trocador de calor para aquecimento do syngas antes do reformador	T=800 °C P=15 bar
	RStoic	SRRSTC01	Reator estequiométrico que simula o reator de reforma dos hidrocarbonetos: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3 \text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 5 \text{H}_2$	T=800 ° ΔP=1,0 bar
	Pump	SRPUMP01	Simula o bombeamento de água para a geração de vapor	P=15 bar Eficiência=80%
	Heater	SRHEAT02	Bloco que simula o aquecimento da água e a sua transformação em vapor	P=15 bar T=600 °C
	Heater	SRHEAT03	Bloco que simula o resfriamento do syngas na saída do reformador	ΔP=0 bar T=350 °C

Tabela A.11 – Descrição dos blocos de operações unitárias da oxidação parcial do syngas.

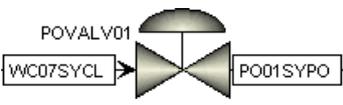
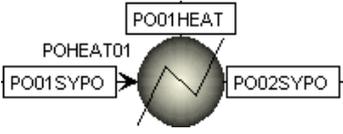
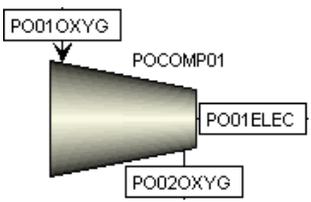
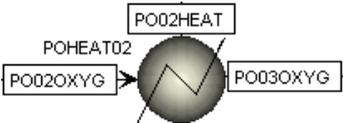
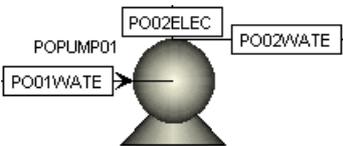
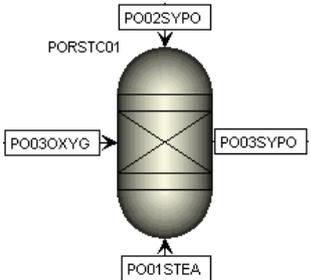
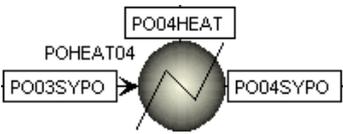
Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	Valve	POVALV01	Bloco que representa uma válvula para a redução da pressão do syngas antes do reator de oxidação parcial	P=30 bar
	Heater	POHEAT01	Bloco que simula um trocador de calor para aquecimento do syngas antes da entrada no reator de oxidação parcial	T=1300 °C P=30 bar
	Compr	POCOMP01	Bloco que simula um compressor centrífugo para compressão do oxigênio	P=30 bar Eficiência isentrópica=89%
	Heater	POHEAT02	Bloco que simula um trocador de calor para aquecimento do oxigênio antes da entrada no reator de oxidação parcial	T=1300 °C P=30 bar
	Pump	POPUMP01	Bloco que simula o bombeamento de água para a geração de vapor	P=22 bar Eficiência=80%
	RStoic	PORSTC01	Reator estequiométrico que simula o reator de oxidação parcial dos hidrocarbonetos: $\text{CH}_4 + 0,5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 2 \text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$ $\text{C}_2\text{H}_6 + 2 \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 5 \text{H}_2\text{O}$	T=1300 ° $\Delta P=0,5 \text{ bar}$
	Heater	POHEAT04	Bloco que simula um trocador de calor para resfriamento do syngas na saída do reator de oxidação parcial	T=350 °C $\Delta P=0 \text{ bar}$

Tabela A.12 – Descrição dos blocos de operações unitárias da seção de *shift*.

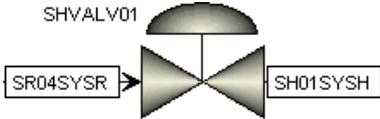
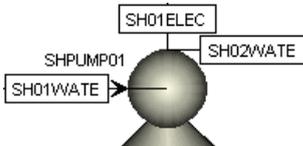
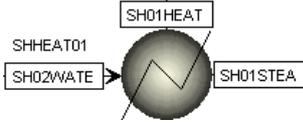
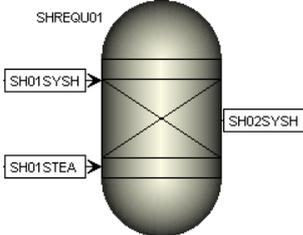
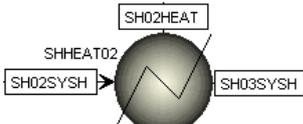
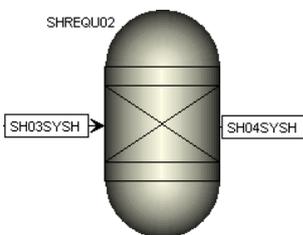
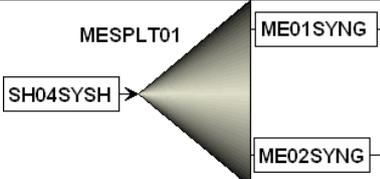
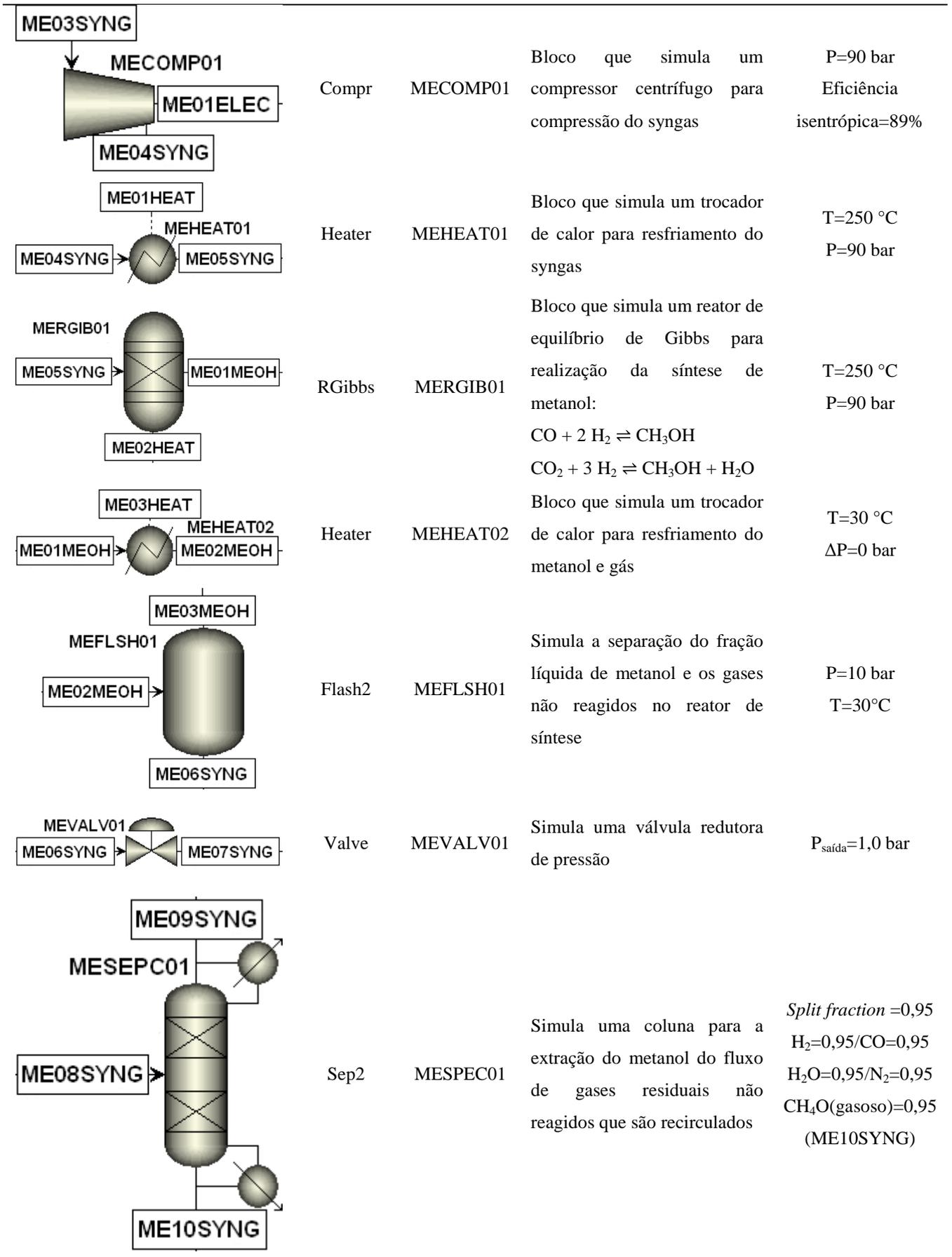
Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	Valve	SHVALV01	Bloco que representa uma válvula para a redução da pressão do syngas antes do reator de equilíbrio	P=20 bar
	Pump	SHPUMP01	Bloco que simula o bombeamento de água para a geração de vapor	P=22 bar Eficiência=80%
	Heater	SHHEAT01	Bloco que simula um trocador de calor para aquecimento da água para a geração de vapor	T=350 °C P=22 bar
	REquil	SHREQU01	Bloco que simula um reator de equilíbrio para realização da primeira etapa da reação de deslocamento: $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	T=350 °C P=20 bar
	Heater	SHHEAT02	Bloco que simula um trocador de calor para resfriamento do syngas para ser introduzido no segundo reator de equilíbrio	T=200 °C P=20 bar
	REquil	SHREQU01	Bloco que simula um reator de equilíbrio para realização da segunda etapa da reação de deslocamento: $CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	T=200 °C P=20 bar

Tabela A.13 – Descrição dos blocos de operações unitárias para a síntese de metanol.

Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	Splitter	MESPLT01	Bloco que simula a separação dos fluxos (50% da vazão de entrada para cada fluxo na saída)	<i>Split fraction</i> =0,5



Compr MECOMP01 Bloco que simula um compressor centrífugo para compressão do syngas P=90 bar Eficiência isentrópica=89%

Heater MEHEAT01 Bloco que simula um trocador de calor para resfriamento do syngas T=250 °C P=90 bar

RGibbs MERGIB01 Bloco que simula um reator de equilíbrio de Gibbs para realização da síntese de metanol: $CO + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_3OH$ $CO_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O$ T=250 °C P=90 bar

Heater MEHEAT02 Bloco que simula um trocador de calor para resfriamento do metanol e gás T=30 °C ΔP=0 bar

Flash2 MEFLSH01 Simula a separação do fração líquida de metanol e os gases não reagidos no reator de síntese P=10 bar T=30°C

Valve MEVALV01 Simula uma válvula redutora de pressão P_{saída}=1,0 bar

Sep2 MESPEC01 Simula uma coluna para a extração do metanol do fluxo de gases residuais não reagidos que são recirculados *Split fraction* =0,95 H₂=0,95/CO=0,95 H₂O=0,95/N₂=0,95 CH₄O(gasoso)=0,95 (ME10SYNG)

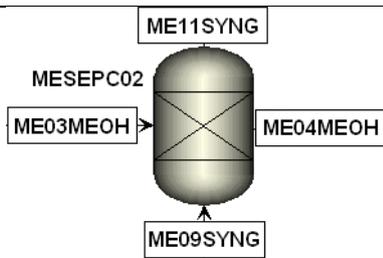
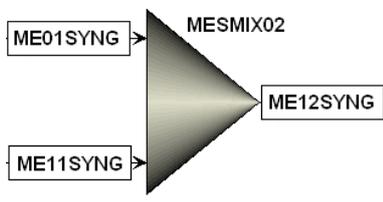
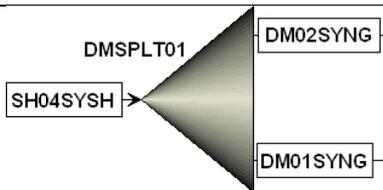
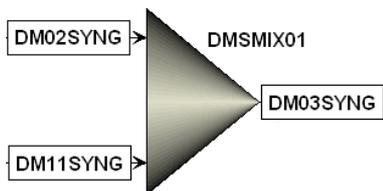
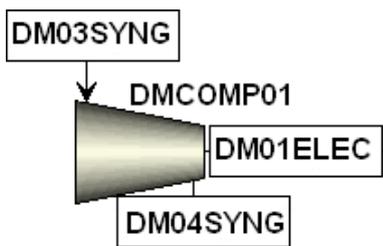
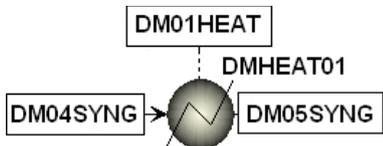
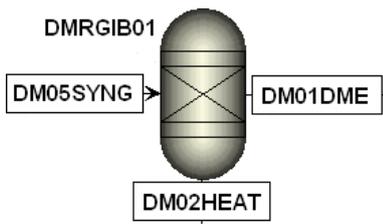
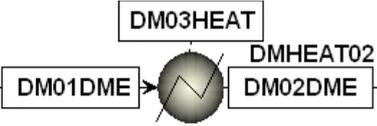
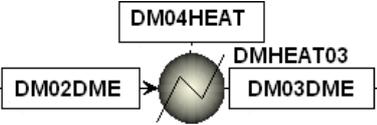
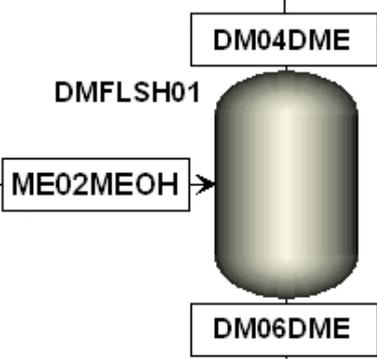
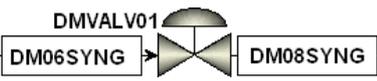
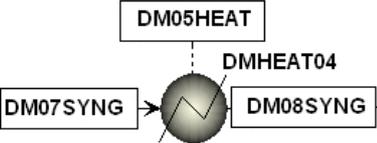
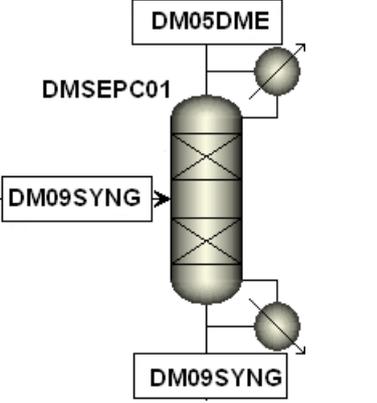
	Sep	MESEPC02	Bloco que simula um separador simples para remoção da fração de syngas contida no metanol	Split fraction CH ₄ O=1 Outros componentes=0 (ME04MEOH)
	Mixer	MESMIX02	Bloco que simula um misturador de fluxos do syngas não reagido e da parcela de 50% dividido inicialmente	ΔP=0 bar

Tabela A.14 – Condições de operação para a produção de DME.

Bloco	Nome do Aspen Plus	Nome do bloco	Descrição	Parâmetros de operação
	Splitter	DMSPLT01	Bloco que simula a separação dos fluxos (50% da vazão de entrada para cada fluxo na saída)	Split fraction=0,5
	Mixer	DMSMIX01	Bloco que simula um misturador de fluxos	ΔP=0 bar
	Compr	DMCOMP01	Bloco que simula um compressor centrífugo para compressão do syngas	P=60 bar Eficiência isentrópica=89%
	Heater	DMHEAT01	Bloco que simula um trocador de calor para resfriamento do syngas	T=260 °C P=60 bar
	RGibbs	DMRGIB01	Bloco que simula um reator de equilíbrio de Gibbs para realização da síntese de DME: $4 \text{H}_2 + 2 \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	T=260 °C P=60 bar

	Heater	DMHEAT02	<p>Bloco que simula um trocador de calor para resfriamento do DME em fase gasosa e do syngas não reagido no processo de síntese</p> <p>$T=5\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta P=0\text{ bar}$</p>
	Heater	DMHEAT03	<p>Bloco que simula um trocador de calor para resfriamento do DME em fase gasosa e do syngas não reagido no processo de síntese</p> <p>$T=-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta P=0\text{ bar}$</p>
	Flash2	DMFLSH01	<p>Bloco que simula a separação do fluxo de DME e os gases voláteis residuais não reagidos do syngas no processo de síntese</p> <p>$\Delta P=0\text{ bar}$ $T=-35\text{ }^{\circ}\text{C}$</p>
	Valve	DMVALV01	<p>Bloco que representa uma válvula para a redução da pressão do fluxo</p> <p>$P=6\text{ bar}$</p>
	Heater	DMHEAT4	<p>Bloco que simula um trocador de calor para aquecimento do syngas</p> <p>$T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\Delta P=0\text{ bar}$</p>
	Sep2	DMSEPC01	<p><i>Split fraction =0,95</i></p> <p>Bloco que simula uma coluna para a extração do DME do fluxo de gases residuais</p> <p>$H_2=0,95/CO=0,95$ $H_2O=0,95/N_2=0,95$ $CH_4O(\text{gasoso})=0,95$ (DM09SYNG)</p>

ANEXO B – CÓDIGOS DE CÁLCULO DESENVOLVIDOS EM FORTRAN

Tabela B.1 – Definição dos parâmetros de secagem do bagaço

Nome da variável	Definição da variável
H2OIN	Compattr-Var Stream=DR01BAGS Substream=NCPSD Component=BAGASSE Attribute=PROXANAL Element=1
H2ODRY	Block-Var Block=DRRSTC01 Variable=COMPATT Sentence=COMP-ATTR ID1=NCPSD ID2=BAGASSE ID3=PROXANAL Element=1
CONV	Block-Var Block=DRRSTC01 Variable=CONV Sentence=CONV ID1=1
Bloco de execução de cálculo no Fortran	
H2ODRY = 10.0	
CONV = (H2OIN - H2ODRY) / (100 - H2ODRY)	
Sequência de execução	
Antes do bloco de operação	DRRSTC01

Tabela B.2 – Definição dos parâmetros de secagem da palha

Nome da variável	Definição da variável
H2OENT	Compattr-Var Stream=DR01TRAS Substream=NCPSD Component=TRASH Attribute=PROXANAL Element=1
H2OSEC	Block-Var Block=DRRSTC01 Variable=COMPATT Sentence=COMP-ATTR ID1=NCPSD ID2=TRASH ID3=PROXANAL Element=1
CONVER	Block-Var Block=DRRSTC01 Variable=CONV Sentence=CONV ID1=2
Bloco de execução de cálculo no Fortran	
H2OSEC = 10.0	
CONVER = (H2OENT - H2OSEC) / (100 - H2OSEC)	
Sequência de execução	
Antes do bloco de operação	DRRSTC01

Tabela B.3 – Definição dos parâmetros para a decomposição do bagaço em seus constituintes principais.

Nome da variável	Definição da variável
ULT	Compattr-Vec Stream=DR02BDRY Substream=NCPSD Component=BAGASSE Attribute=ULTANAL
WATER	Compattr-Var Stream=DR02BDRY Substream=NCPSD Component=BAGASSE Attribute=PROXANAL Element=1
H2O	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=H2O ID2=MIXED
ASH	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=ASH ID2=NCPSD
CARB	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=C ID2=CIPSD
H2	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=H2 ID2=MIXED
N2	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=N2 ID2=MIXED
CL2	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=CL2 ID2=MIXED
SULF	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=S ID2=MIXED
O2	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=O2 ID2=MIXED
Bloco de execução de cálculo no Fortran	
COMENTÁRIO: FACT IS THE FACTOR TO CONVERT THE ULTIMATE ANALYSIS TO A WET BASIS	
$\text{FACT} = (100 - \text{WATER}) / 100$ $\text{H2O} = \text{WATER} / 100$ $\text{ASH} = \text{ULT}(1) / 100 * \text{FACT}$ $\text{CARB} = \text{ULT}(2) / 100 * \text{FACT}$ $\text{H2} = \text{ULT}(3) / 100 * \text{FACT}$ $\text{N2} = \text{ULT}(4) / 100 * \text{FACT}$ $\text{CL2} = \text{ULT}(5) / 100 * \text{FACT}$ $\text{SULF} = \text{ULT}(6) / 100 * \text{FACT}$ $\text{O2} = \text{ULT}(7) / 100 * \text{FACT}$	
Sequência de execução	
Antes do bloco de operação	TRRYIE01

Tabela B.4 – Definição dos parâmetros para a decomposição da palha em seus constituintes principais.

Nome da variável	Definição da variável
ULT	Compattr-Vec Stream=DR02BDRY Substream=NCPSD Component=TRASH Attribute=ULTANAL
WATER	Compattr-Var Stream=DR02BDRY Substream=NCPSD Component=TRASH Attribute=PROXANAL Element=1
H2O	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=H2O ID2=MIXED
ASH	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=ASH ID2=NCPSD
CARB	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=C ID2=CIPSD
H2	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=H2 ID2=MIXED
N2	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=N2 ID2=MIXED
CL2	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=CL2 ID2=MIXED
SULF	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=S ID2=MIXED
O2	Block-Var Block=TRRYIE01 Variable=MASS-YIELD Sentence=MASS-YIELD ID1=O2 ID2=MIXED

Bloco de execução de cálculo no Fortran

COMENTÁRIO: FACT IS THE FACTOR TO CONVERT THE ULTIMATE ANALYSIS TO A WET BASIS.

$$\text{FACT} = (100 - \text{WATER}) / 100$$

$$\text{H2O} = \text{WATER} / 100$$

$$\text{ASH} = \text{ULT}(1) / 100 * \text{FACT}$$

$$\text{CARB} = \text{ULT}(2) / 100 * \text{FACT}$$

$$\text{H2} = \text{ULT}(3) / 100 * \text{FACT}$$

$$\text{N2} = \text{ULT}(4) / 100 * \text{FACT}$$

$$\text{CL2} = \text{ULT}(5) / 100 * \text{FACT}$$

$$\text{SULF} = \text{ULT}(6) / 100 * \text{FACT}$$

$$\text{O2} = \text{ULT}(7) / 100 * \text{FACT}$$

Sequência de execução

Antes do bloco de operação	TRRYIE01
----------------------------	----------

Tabela B.5 – Remoção do CO₂

Este bloco descreve a separação de CO₂ no bloco USER2. O código do programa em Fortran mostrado neste anexo foi extraído de Couling *et al.* (2011) e implementado no Fortran para a realização do cálculo do percentual de separação de CO₂ do fluxo gasoso em membranas. Criou-se um bloco no Aspen Plus chamando USER2 e implementou-se este código. Os resultados foram usados na tese para se determinar a eficiência de CO₂ no processo de membranas.

Função CO2_poly(mu,Do,Di,L,N,comp,T,Pf,uf,vswp,p,perm, xf,yswp)

% Separação multicomponente de CO₂ em membranas

% Entradas:

% mu é a viscosidade do gás (Pa-s)

% Do diâmetro externo da membrana (m)

% Di diâmetro interno da membrana (m)

% L comprimento axial máximo da membrana (m)

% N Número de fibras da membrana

% comp é o número de componentes do gás

% T é a temperatura do gás na membrana (K)

% Pf é a pressão de entrada do gás (Pa)

% uf é a vazão molar de entrada do gás (kmol/s)

% vswp é o fluxo molar retido na membrana (kmol/s)

% p é a pressão do permeado (Pa)

% perm é a permeabilidade de cada componente (kmol/m-s-Pa)

% xf é a composição do fluxo de alimentação (fração molar) [yH₂O yH₂ yCO₂ yN₂]

% yswp é a composição do gás retida nas membranas (-)

J = perm/(Do - Di); % permeância, kmol/m²-s-Pa

h = 3; % h = índice de CO₂

rec = 0; % recuperação inicial da difusividade máxima das espécies

purity = 1; % inicializando a pureza da máxima difusividade das espécies

R = 8.314; % Constante universal dos gases, J/mol-K

% Inicializando o índice de contagem, ou seja, do *looping*

i = 1;

```

%inicializando o comprimento, fluxo molar de permeado e vazão molar de fluxo retido na
%membrana
len(i,1) = 0;
v(i) = vswp;      % v é o que é permeado, u é o que fica retido na membrana

%composição permeada sobre a superfície total da membrana
xi(1,:) = xf;      % xi são as frações molares de componentes retidos
P(i) = Pf;        % P is é a pressão de retenção
lambda = p/P;

%Criação de uma estimativa inicial para fração molar de componentes permeados baseado
%nas permeabilidades relativas de cada espécie (4 componentes: H2//CO2/N2/H2O)

if J(1)/J(3) >= 50
    y0 = [1 0 0 0];
elseif J(1)/J(3) <= 0.02
    y0 = [0 0 1 0];
else
    y0 = [0.5 0 0.5 0];
end
options = optimset('TolFun',10^-10,'TolX',10^-10);

%Cálculo da fração molar de permeado e da pureza do permeado no primeiro elemento da
%membrana
[yi(1,:), fval] = fsolve(@nle,y0,options);
purity(1) = yi(end,h)/(1-yi(end,1));

function f = nle(y)
%Ajuste das equações para se calcular a fração molar dos componentes permeados sobre
toda %a membrana. Essas equações foram extraídas da literatura de Chowdhury, M.H.; Feng,
X.; %Douglas, P.; Croiset. E. A new numerical approach for a detailed multicomponent gas
%separation membrane model and Aspen Plus simulation. Chemical Engineering &
%Technology, 28(7), 2005.
    f(1) = y(1) - (J(1) * xi(i,1) * sum(y./J))/(1 - lambda + lambda * J(1) * sum(y./J));
    f(2) = y(2) - (J(2) * xi(i,2) * sum(y./J))/(1 - lambda + lambda * J(2) * sum(y./J));

```

```

f(3) = y(3) - (J(3) * xi(i,3) * sum(y./J))/(1 - lambda + lambda * J(3) * sum(y./J));
% f(4) = y(4) - (J(4) * xi(i,4) * sum(y./J))/(1 - lambda + lambda * J(4) * sum(y./J));
f(4) = 1 - y(1) - y(2) - y(3) - y(4);
end

```

```

% Cálculo da vazão molar e no primeiro ponto

```

```

u = uf;
flux(1,1) = J(3)*(Pf*xf(3) - p*yi(3));

```

```

function M = mass(z,v)

```

```

%Matriz mássica das equações mostradas acima

```

```

M = [1 0 0 0 0 0;
      v(2)/v(1) 1 0 0 0 0;
      v(3)/v(1) 0 1 0 0 0;
      v(4)/v(1) 0 0 1 0 0;
      0 1 1 1 1 0;
      0 0 0 0 0 1];

```

```

end

```

```

function dfdz = dae(z,v)

```

```

% sistema de membrana; 6 variáveis são u, x1 (yH2O), x2 (yH2),

```

```

% x3(yCO2), x4 (yN2), and P (pressão do permeado)

```

```

dudz = -pi*Do*N* sum(J.*(v(6)*v(2:5) - p*yi(i,:)));

dx1dz = -( pi*Do*N*J(1) * (v(6)*v(2) - p*yi(i,1)) )/v(1);
dx2dz = -( pi*Do*N*J(2) * (v(6)*v(3) - p*yi(i,2)) )/v(1);
dx3dz = -( pi*Do*N*J(3) * (v(6)*v(4) - p*yi(i,3)) )/v(1);
% dx4dz = -( pi*Do*N*J(4) * (v(6)*v(5) - p*yi(i,4)) )/v(1);
dx4dz = 0;
dPdz = - 128*R*T*mu* (uf - v(1))/(pi*Di^4*N*v(6));
% dPdz = 0;
dfdz = [dudz; dx1dz; dx2dz; dx3dz; dx4dz; dPdz];

```

```

end

```

```

% b0 é a estimativa inicial para u, xi e P. Vec é o operador vetor para fazer a resolução para
% todos os pontos ao longo do comprimento L. Baseado no método da solução de

```

Chowdhury, %é preciso melhorar o refinamento do cálculo discretizando as iterações.

```
b0 = [u; xf(1); xf(2); xf(3); xf(4); P];
```

```
options = odeset('Mass',@mass,'MStateDep','strong','MassSingular','no');
```

```
[z vec] = ode15s(@dae,[0 L], b0, options);
```

```
b(1,:) = vec(1,:);
```

```
len(i+1,1) = z(2);
```

```
i = i+1;
```

```
theta = v/uf; % Estágio de corte (erro relativo o programa converge até este ponto)
```

```
% Depois da primeira iteração, o critério de parada, critérios: comprimento do reator
```

```
% (L)/alcance do diferencial de pressão (baixo para essas considerações)/alcance da pureza
```

```
% desejada das espécies difundidas/alcance da recuperação desejada das espécies difundidas
```

```
ybulk = zeros(i,comp);
```

```
while ( ((L-len(i)) > 10^-2) && (P(i-1)*xi(end,h)-p*yi(end,h)) > 1000 && purity(i-1) > 0.95  
&& rec(i-1) < 0.9265)
```

```
    % Update u, xi, P
```

```
    u(i,1) = vec(2,1);
```

```
    v(i,1) = uf - u(i,1) + vswp;
```

```
    theta = v/uf;
```

```
    xi(i,:) = vec(2,2:5);
```

```
    P(i,1) = vec(2,6);
```

```
    lambda = p/P(i,1);
```

```
    y0 = yi(i-1,:);
```

```
    options = optimset('TolFun',10^-10,'TolX',10^-10);
```

```
% Resolva para as frações molares do permeado no próximo ponto da seção das  
membranas
```

```
[yi(i,:), fval] = fsolve(@nle,y0,options);
```

```
flux(i,1) = J(3)*(b(i-1,6)*b(i-1,3) - p*yi(i,3));
```

```
% Verificação do conteúdo da concentração de permeado usando o balanço de massa
```

```
%(verificação do balanço se os cálculos efetuados estão corretos)
```

```

for k = 1:comp
if (v(1)==0)    % if no sweep gas

    ybulk(1,:) = yi(1,:);
    ybulk(i,k) = (uf*xf(k) - u(end).*xi(end,k))/v(end);

    %Correct for numerical noise
    if (ybulk(i,k) >= 1 || ybulk(i,k) < 0)
        ybulk(i,:) = ybulk(i-1,:);
        break
    end

    if ybulk(1,k) >= 1
        ybulk(1,:) = ybulk(2,:);
    end

else
    ybulk(:,k) = (uf*xf(k)*ones(i,1) + vswp*yswp(k)*ones(i,1) - u.*xi(:,k))./v;
end
end

% cálculo do fluxo molar das espécies difundidas no permeado
F_perm = ybulk(end,:)*v(end);

% Cálculo da recuperação (deve ser usado como um critério de parada da integração)
rec(i) = 1 - xi(end,h)*u(end)/(xf(h)*uf);

% Cálculo da pureza em base seca (outro critério de parada)
purity(i) = ybulk(end,h)/(1-ybulk(end,1));
options = odeset('Mass',@mass,'MStateDep','strong','MassSingular','no');
b0 = b(i-1,:);
[z vec] = ode15s(@dae,[len(i) L], b0, options);
[m n] = size(vec);
if m > 2
    b(i,:) = vec(2,:);
    len(i+1) = z(2);
end

```

```

else
    break
end
i = i + 1;
end

```

Valores de entrada da simulação

Parâmetros de entrada da simulação	Valor	Unidade
Comprimento máximo do reator de membranas	60	m
Pressão de entrada	50	bar
Temperatura de entrada	≈680	°C
Pressão do permeado	1,05	bar
Diâmetro externo da membrana	2,00E-04	m
Diâmetro interno da membrana	8,00E-05	m
Viscosidade do gás na entrada	2,00E-05	Pa s
Número de fibras da membrana	1,00E+8	-
Número de componentes	4	(H ₂ /H ₂ O/N ₂ /CO ₂)

ANEXO C – EQUACIONAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO QUÍMICO DO GASEIFICADOR

O PCI em base mássica (MJ/kg) do syngas produzido é dado pela Equação C.1.

$$\begin{aligned}
 PCI_{syng} = & 119,950x_{H_2} + 10,112x_{CO} + 50,016x_{CH_4} + 50,989x_{C_2H_2} + \\
 & + 50,387x_{C_2H_4} + 31,321x_{C_2H_6} + 47,523x_{C_3H_6}
 \end{aligned} \quad (C.1)$$

Considerando que o gaseificador esteja em regime permanente, o balanço de massa do volume de controle do gaseificador é apresentado nas Equações C.2–C.5, conforme calculado por Ghassemi e Shahsavan-Markadeh (2014); Kuo *et al.* (2014); Melgar *et al.* (2007) e Schuster *et al.* (2001).

$$\frac{dm}{dt} = \sum_i^n m_i^{ent} - \sum_j^m m_j^{sai} \quad (C.2)$$

$$\frac{dm_{tot}}{dt} = 0 \quad (C.3)$$

$$m_{tot} = \sum_{i=1}^n m_i \quad (C.4)$$

$$\frac{dm_i}{dt} = \sum_{j=1}^m m_{i,reação\ j} \quad (C.5)$$

Onde m é a massa do componente e t o tempo. No estado total de equilíbrio termoquímico a energia livre de Gibbs do sistema é igual a zero. Para o volume de controle do gaseificador, a energia livre de Gibbs dos produtos pode ser calculada de acordo com as Equações C.6 e C.7, sujeita ao balanço das espécies químicas envolvidas.

$$G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (C.6)$$

$$G = \sum_{j=1}^S G_j^0 n_j^C + \sum_{j=S+1}^C \sum_{l=1}^P G_{jl} n_{jl} \quad (C.7)$$

Onde G é a energia livre de Gibbs do sistema, n e μ são respectivamente o número de moles da espécie química i , e os potenciais químicos da substância química i . O balanço atômico pode ser expresso de acordo com a Equação C.8, e o potencial químicos das substâncias é definido de acordo com a Equação C.9. Onde a_k é o número de átomos do elemento k na reação, P , T , R e n_{tot} são respectivamente a pressão, a temperatura, a constante universal dos gases e o número total de moles.

$$a_k = \sum_{j=1}^S m_{jk} n_j^C + \sum_{j=S+1}^C \sum_{l=1}^P m_{jk} n_{jl} \quad k = 1, 2, 3, \dots, E \quad (C.8)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad (C.9)$$

Os potenciais químicos podem ser calculados de acordo com a Equação C.10, para a fase gasosa ($i=1, 2, 3, \dots, NG$), e para a fase condensada ($i=NG+1, \dots, NS$). Em relação as variáveis NG é o número de espécies gasosas e NS é o número de espécies totais participantes da reação. O símbolo “°” sobrescrito significa que essas propriedades devem estar nas condições padrões, ou seja, resultando na energia de Gibbs de formação das espécies (ΔG°) a uma dada temperatura, que pode ser calculada através da Equação C.11:

$$\mu_i = \begin{cases} \mu_i^\circ + RT \ln \frac{n_i}{n_{tot}} + RT \ln \frac{P}{P^\circ} & i = 1, 2, 3, \dots, NG \\ \mu_i^\circ & i = NG + 1, \dots, NS \end{cases} \quad (C.10)$$

Na Equação 4.26 ΔH° e ΔS° são respectivamente as entalpias e entropias de formação a uma dada temperatura.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (C.11)$$

Quando a composição das espécies químicas está em equilíbrio químico e de fases, a energia livre de Gibbs do sistema é mínima (Equação C.12). Portanto, os modelos estequiométricos fazem o ajuste dos parâmetros sob a condição restrita de satisfação do balanço atômico. Para a resolução da Equação C.12, deve-se fazer uma otimização para se encontrar o ponto de mínimo. Em problemas de otimização, o método dos multiplicadores de Lagrange permite encontrar extremos (máximos e mínimos) de uma função de uma ou mais variáveis suscetíveis a uma ou mais restrições especificadas.

O método dos Multiplicadores de Lagrange converte problemas de minimização com restrições, em problemas sem restrição, através da inserção de um novo parâmetro, denominado multiplicador de Lagrange (λ), conforme mostrado na Equação C.13. A Equação C.14 mostra que o número de moles total é igual ao somatório do número de moles de cada componente na reação.

$$\sum_{i=1}^{NS} a_{ji} n_i - b_j^0 = 0 \quad (\text{C.12})$$

$$\left(\mu_i + \sum_{j=1}^{NE} \lambda_j a_{ji} \right) = 0 \quad (\text{C.13})$$

$$n_{tot} = \sum_{i=1}^{NS} n_i \quad (\text{C.14})$$

Nas equações anteriores a_{ji} e b_j^0 são respectivamente o número de átomos do elemento j nas espécies i , e o número de moles do elemento j na reação. NE é o número total de elementos e λ é o multiplicador de Lagrange. De acordo com a primeira lei da termodinâmica, o balanço de energia entre os reagentes e os produtos é calculado de acordo com as Equações C.15–C.17:

$$\sum_{ent} \dot{H}_R + \dot{Q}_{reac} = \sum_{sai} \dot{H}_P \quad (\text{C.15})$$

$$\sum_{ent} \dot{H}_R + \dot{Q}_{reac} = \dot{H}_{bio} + \dot{H}_{ar} + \dot{H}_{vapor} \quad (\text{C.16})$$

$$\sum_{sai} \dot{H}_P = \dot{H}_{syng} + \dot{H}_{cinzas} + \dot{H}_{vapor} \quad (C.17)$$

Onde $\sum_{ent} \dot{H}_R$ e $\sum_{sai} \dot{H}_P$ são respectivamente as taxas de variação das entalpias dos reagentes e dos produtos. Considera-se que todos os componentes que entram na Equação 4.30 estão a 25 °C, e os produtos formados estão na temperatura de gaseificação. A variável \dot{Q}_{reac} é a taxa de variação do calor de reação. Nas Equações C.16 e C.17 as variáveis \dot{H}_{bio} , \dot{H}_{ar} , \dot{H}_{vapor} , \dot{H}_{syng} , \dot{H}_{cinzas} são respectivamente o calor de formação da biomassa, ar, vapor, syngas e cinzas. Assumindo o comportamento de gás ideal, as entalpias são dependentes da temperatura e podem ser calculadas por meio da entalpia de cada espécie a uma dada temperatura, conforme mostrado na Equação C.18:

$$H_{R,P} = \sum_{R,P} n_i \bar{h}_{f,298}^0 + \sum_{R,P} n_i \int_{298}^{T_i} c_{pi} dT \quad (C.18)$$

Onde $\bar{h}_{f,298}^0$ e c_{pi} são respectivamente as entalpias de formação das espécies químicas i e os calores específicos. As propriedades termodinâmicas das espécies químicas em função da temperatura podem ser determinadas por polinômios conforme mostrado em Çengel e Boles, 2014; Moran e Shapiro, 2007. A entalpia de formação da biomassa ($\bar{h}_{f,bio}^0$) é dada pela Equação C.19:

$$\bar{h}_{f,bio}^0 = PCI_{bio} + \sum_k n_k \bar{h}_{f,k}^0 \quad (C.19)$$

Onde $\bar{h}_{f,k}^0$ é a entalpia de formação do produto k quando ocorre combustão da biomassa. O valor do PCI da biomassa torrefeita (PCI_{bio}) que entra do gaseificador depois do processo de torrefação é conhecido, e pode ser determinado através da composição de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre, cinzas e unidade da biomassa torrefeita.

ANEXO D – DESCRIÇÃO DOS BLOCOS DE OPERAÇÕES UNITÁRIAS E DOS FLUXOS DOS PROCESSOS DE LIMPEZA DO SYNGAS

D.1 MDEA

O fluxo de gás produzido na gaseificação (GS01SYRW) entra em um ciclone (WCCYCL01), que remove as partículas sólidas com tamanhos de até 5 μm de diâmetro por meio de ação de forças centrífugas, o qual possui uma elevada eficiência separação das partículas (80%) e baixa perda de carga ($\Delta P=0,10$ bar). Os principais parâmetros de cálculo e desempenho do ciclone foram extraídos e Cooper e Alley (2010).

Como o syngas produzido na gaseificação LFC vai possuir uma temperatura que varia de 550 a 652°C (dependo do cenário e da vazão de vapor) deve ser feito o aproveitamento da energia térmica do mesmo para a geração de vapor de média pressão, por isso ele segue para o trocador de calor (WCHETS01). A bomba (WCPUMP01) bombeia H_2O (WC02WATE) a 22 bar e 25 °C para o trocador de calor em fluxo contra-corrente com os gases de entrada, os quais saem no fluxo WC02SYCL a 130 °C, que é a temperatura mínima para não haver condensação dos alcatrões e entupimento da tubulação (Francois *et al.*, 2013). O fluxo WC01ELEC representa a energia elétrica necessária para o acionamento da bomba. Além disso, o processo foi otimizado de forma a se obter a máxima vazão de vapor possível para cada cenário descrito, a fim de maximizar a geração de energia elétrica posteriormente.

Os gases entram em um separador de componentes (WCSEPC01) que representa o lavador de gases do tipo Venturi, que possui uma perda de carga maior do que os lavadores convencionais. A bomba (WCPUMP02) bombeia H_2O (WC04WATE) para aspersão no lavador e remoção das substâncias solúveis em H_2O (partículas restantes, alcatrões, álcalis e NH_3). O fluxo WC02ELEC representa o consumo de energia para o acionamento da bomba do lavador. A taxa de circulação de H_2O do lavador é ajustada para uma relação Q_L/Q_G igual a 2, ou seja, para cada m^3 de gás sujo utiliza-se 2,0 litros de H_2O pulverizada no lavador. O efluente líquido formado é representado pelo fluxo WC01WASW, e o mesmo deve ser encaminhado para uma estação de tratamento de efluentes líquidos (não mostrado na Figura 4.14). Considera-se que a perda de carga (ΔP) do lavador é igual 0,5 bar. Os parâmetros de cálculo e desempenho do lavador de gases também foram efetuados de acordo com os dados reportados em Cooper e Alley (2010).

Os gases na saída do lavador (WC03SYCL) devem ser comprimidos para a captura dos gases ácidos. Todos os condensados devem ser extraídos do fluxo WC03SYCL, antes do mesmo entrar no compressor (WCCOMP01). O fluxo de gás resfriado é comprimido até 28,0 bar (NREL, 2009) na saída, em um compressor centrífugo de múltiplos estágios com eficiência isentrópica de 89% (Reyes Valle *et al.*, 2013). A pressão de descarga de 28,0 bar é requerida para os processos de separação dos gases ácidos do fluxo gasoso posteriormente, conforme mostrado na Figura 4.14 (NREL, 2009).

Considera-se a utilização de MDEA como amina (amina terciária), porque ela possui uma elevada seletividade de remoção de H₂S/CO₂, além disso, ela é uma amina muito estável em relação à degradação química, sendo que ela é a menos corrosiva, dentre todas as aminas primárias, secundárias e terciárias. O diagrama de fluxos do processo de remoção de gases ácidos através das aminas possui um absorvedor, onde o syngas contendo os gases ácidos é introduzido, e um regenerador ou *stripper* onde ocorre a regeneração do solvente rico. No *stripper* ocorre a separação do H₂S e do CO₂, conforme mostrado na Figura 4.14 (Woolcock e Brown, 2013; Korens *et al.*, 2002).

O reaquecedor fornece o calor para a regeneração do solvente. Todavia, esta é a descrição simplificada do processo, o qual pode apresentar diversas variações dependendo do fornecedor. que pode empregar diferentes vazões de entrada do syngas, pressões, temperaturas, tipos de solventes, formas de reaquecimento, etc. Como a concentração de CO₂ no syngas é sempre maior do que a de H₂S, o CO₂ deve ser separado antes do H₂S para promover o aumento da concentração de H₂S no fluxo de gases ácidos separado no regenerador. Os processos de separação através das aminas possuem baixos consumos de eletricidade, em relação aos solventes físicos (processos Rectisol e Selexol), porém os processos de aminas possuem altos consumos de energia térmica em forma de vapor para a regeneração das aminas no reaquecedor (Padurean *et al.*, 2012; Cormos, 2012; Li e Fan, 2008; Kanniche e Bouallou, 2007; Carpentieri *et al.*, 2005).

O absorvedor para remoção dos gases ácidos será representada por um separador de componentes (WCSEPC02). Os gases devem entrar a 35 °C (Giuffrida *et al.*, 2013), portanto antes de entrar no separador, os gases passam por um trocador de calor (WCHEAT01), porque a compressão dos gases não é adiabática, e dessa forma, a temperatura do fluxo de saída (WC04SYCL) da compressão aumenta. O fluxo de calor WC01HEAT representa a energia térmica que é dissipada no trocador de calor (WCHEAT01).

Os fluxos de reposição de H₂O (WC05WATE) e de MDEA (WC01MDEA) são introduzidos na bomba (WCPUMP03) através do misturador de fluxos (WCSMIX01) e são bombeados para o absorvedor (WCSEPC02). O fluxo WC04ELEC representa o consumo de

energia elétrica da bomba. O absorvedor opera a 35 °C e 28 bar, e nele ocorre a separação dos fluxos de syngas limpo (WC06SYCL) e o fluxo de MDEA enriquecida (WC01RICH) com CO₂, H₂S e H₂O. A taxa de separação foi calculada conforme estipulado na Figura 4.13., baseado nos dados reportados por NREL (2009). O fluxo de MDEA enriquecida (WC01RICH) passa por uma válvula redutora de pressão (WCVALV01) para redução do valor de sua pressão, de 28 bar para 2 bar (que é a pressão de entrada do regenerador). Em seguida, o fluxo de MDEA rica (WC02RICH) entra no trocador de calor (WCHEAT02) onde ocorre o aquecimento do fluxo WC01RICH até 180 °C, com a introdução de energia térmica (WC02HEAT).

O fluxo de MDEA aquecido (WC03RICH) é carregado com as espécies CO₂, H₂S e H₂O segue para o trocador de calor de fluxo cruzado (WCHETS01), cuja configuração foi especificar uma temperatura de saída de 110 °C (NREL, 2006) do fluxo de MDEA rica (WC04RICH). Neste equipamento ocorre o reaquecimento do fluxo de MDEA pobre (WC02LEAN) que está saindo do regenerador (WCSEPC03), bem como a redução da temperatura do fluxo de MDEA rica (WC04RICH) até 110 °C, que é a temperatura de entrada requerida pelo regenerador (WCSEPC03). O regenerador também foi modelado como um separador de componentes. No regenerador (WCSEPC03) as espécies H₂S, CO₂ e H₂O são separadas no fluxo de gases ácidos (WC01ACGS) e o fluxo de MDEA pobre (WC01LEAN), que é isento de espécies contaminantes deve ser regenerado no trocador de calor (WCHEAT05).

Em seguida, o fluxo de MDEA pobre (WC03LEN) passa por um trocador de calor (WCHEAT03), cuja configuração no Aspen Plus™ foi especificada para que a fração de vapor do fluxo de saída (WC04LEAN) do trocador de calor (WCHEAT03) seja igual a zero. Dessa forma, no fluxo WC04LEAN só vai existir MDEA em forma líquida, já que este fluxo é bombeado pela bomba WCPUMP04 até se atingir novamente a pressão de entrada requerida pelo absorvedor (28 bar). Portanto, no fluxo de saída da bomba (WC05LEAN) só existe MDEA líquida pressurizada a 28 bar, depois esse fluxo passa por um trocador de calor (WC04HEAT) para o ajuste da temperatura de entrada requerida pelo absorvedor, que é igual a 35 °C.

O gases ácidos (WC01ACGS) entram em um condensador (WCSEPC04) modelado como um separador de componentes simples, que separa o CO₂ (WC01CO2) do H₂S/H₂O (WC01H2S). O fluxo de H₂S (WC01H2S) é enviado para uma planta de oxidação do H₂S com O₂ para a formação de SO₂ (não mostrada na Figura 4.14), cujo diagrama de fluxos no Aspen Plus™ será descrito posteriormente. O fluxo WC01CO2 é enviado para a chaminé e emitido para a atmosfera.

D.2 Rectisol

A configuração deste sistema é semelhante a mostrada anteriormente, portanto os gases na saída do lavador (WC03SYCL) também devem ser comprimidos para a captura dos gases ácidos, porém a pressão de compressão deve ser igual a 40 bar em um compressor com 89% de eficiência. A pressão de descarga de 40 bar é requerida pelo processo Rectisol para remoção dos gases ácidos (Babu *et al.*, 2015; Sun e Smith, 2013).

O syngas deve entrar no sistema Rectisol a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Koytsoumpa *et al.*, 2015), portanto antes de entrar no separador, o fluxo de syngas da saída do compressor (WC04SYCL) deve passar por um trocador de calor (WCHEAT01). O fluxo WC01HEAT simboliza o calor dissipado no trocador de calor. A remoção dos gases ácidos (CO_2 e H_2S) será realizada por quatro separadores de componentes (WCSEPC02, WCSEPC03, WCSEPC04 e WCSEPC05) ligados em série, sendo que dois separadores simulam os absorvedores e os outros dois separadores simulam os regeneradores. No primeiro separador de componentes (WCSEPC02) que representa o absorvedor de gases ácidos (C1) entram os fluxos de syngas refrigerado (WC05SYCL), metanol refrigerado (WC02MEOH) e o fluxo de syngas reciclado do regenerador de solvente (WC12RECY). O fluxo WC06SYCL contém o syngas limpo extraído no absorvedor de gases ácidos (WCSEPC02).

O fluxo WC01ACGS será composto por uma parcela de syngas não extraído no absorvedor e pelos gases ácidos, o qual entra em uma válvula redutora de pressão (WCVALV01) para diminuição da pressão de saída (WC02ACGS) para 3,0 bar. O fluxo WC02ACGS entra em um trocador de calor (WCHEAT03) para elevação do valor da temperatura de $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$. No concentrador de H_2S (C2) constituído pelo bloco WCSEPC03 entram os fluxos de syngas ácido (WC03ACGS) e o fluxo de syngas ácido reciclado (WC04RECY). Neste bloco é extraído o fluxo WC01CO₂, que representa o CO_2 separado no concentrador de H_2S , já que durante a absorção, o metanol rico em gases ácidos é acumulado para o aumento da concentração de H_2S para posterior separação, contudo como o CO_2 é o componente mais volátil, ele é obtido quase puro no fluxo WC01CO₂ separado (concentração de CO_2 igual a 99%).

O fluxo WC04ACGS contendo syngas e gases ácidos é extraído no concentrador de gases ácidos (WCSEPC03), o qual passa por uma válvula redutora de pressão (WCVALV02) com o objetivo de diminuir a pressão para 2,0 bar, e por um trocador de calor (WCHEAT04),

que possui a finalidade de reduzir a temperatura do fluxo WC06ACGS para $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. O separador simples WCSEPC06 incluído no diagrama de fluxos tem como objetivo a divisão da corrente WC06ACGS em duas novas correntes, a corrente WC07ACGS que é enviada ao *stripper* de CO_2 (WCSEPC04) e a corrente WC01RECY que entra no *looping* da reciclagem de syngas ácido. O fluxo WC01RECY entra em um trocador de calor (WCHEAT05), que é fixado para que na saída do fluxo WC02RECY só exista vapor, ou seja, o bloco deve ser ajustado para que a fração de vapor seja igual a 1,0 no fluxo de saída (WC02RECY), de tal maneira que o software determina a temperatura de saída. O fluxo de syngas ácido reciclado (WC02RECY) é comprimido até 3,0 bar no compressor WCCOMP02, e a temperatura do fluxo comprimido resultante (WC03RECY) é ajustada para $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ no fluxo de saída (WC04RECY), o qual é reintroduzido no separador concentrador de gases ácidos C2 (WCSEPC03).

O fluxo WC07SYCL entra no *stripper* de CO_2 (C3), representado pelo bloco WCSEPC04, juntamente com um fluxo de N_2 (WC01N2) e o fluxo de syngas ácido reciclado no processo (WC08RECY). No *stripper* de CO_2 (WCSEPC04) são separados os gases residuais do processo (WC01TAIL), que são compostos basicamente por CO_2 , N_2 e vapores residuais de metanol e H_2S , além do syngas ácido (WC08ACGS), que passa pela válvula redutora de pressão (WCVLV03) para redução da pressão de saída (WC09ACGS) para 1,2 bar, e passa também pelo trocador de calor WCHEAT07, visando um aumento expressivo da temperatura do fluxo WC10ACGS para $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, que é a temperatura requerida na entrada do regenerador de solvente (WCSEPC05). O separador simples WCSEPC07 divide o fluxo WC10ACGS em dois novos fluxos: o fluxo WC11ACGS que é enviado ao regenerador de solventes (C4) e o fluxo WC05RECY que entra no *looping* da reciclagem de syngas ácido. O procedimento é análogo ao descrito anteriormente para o concentrador de H_2S (C2), porém o syngas ácido (WC06RECY) deve ser comprimido até 2,0 bar no compressor WCCOMP03, e resfriado até $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ no trocador de calor WCHEAT09, antes de ser reintroduzido no separador WCSEPC04.

O fluxo de syngas (WC11ACGS) rico em H_2S segue para o regenerador de solvente (C4), representado pelo bloco WCSEPC05, onde finalmente ocorre a separação do fluxo de H_2S (WC01H2S) no regenerador de solvente através de aquecimento direto com vapor (WC02STEAM). O fluxo WC09RECY representa o syngas limpo que é novamente reciclado para o absorvedor de gases ácidos (WCSEPC03), porém antes de entrar no absorvedor este fluxo passa por um trocador de calor (WCHEAT10), que é fixado para que na saída do fluxo WC10RECY só exista vapor, ou seja, o bloco deve ser ajustado para que a fração de vapor seja igual a 1,0 no fluxo WC10RECY, de tal maneira que o software calcula a temperatura de

saída. Logo em seguida, o syngas passa por um compressor (WCCOMP04) para elevar a pressão de 1,2 bar até 40 bar no fluxo WC11RECY, e depois finalmente passa por outro trocador de calor (WCHEAT11) para redução da temperatura até -35 °C, que é a temperatura requerida na entrada do absorvedor de gases ácidos (WCSEPC02).

Na saída do processo Rectisol o syngas limpo (WC06SYCL) deve passar obrigatoriamente por um trocador de calor (WCHEAT12) para seu aquecimento. Considera-se que a temperatura de saída do fluxo do syngas (WC07SYCL) deverá ser igual a 375 °C. O fluxo de calor WC12HEAT representa a energia térmica necessária para elevar a temperatura do syngas de -35 °C até 375 °C. Os fluxos WC01CO2, WC01TAIL e WC01H2S são reunidos e introduzidos em um misturador de fluxos (WCSMIX01) resultando em apenas um fluxo na saída (WC02TAIL) que é conduzido a unidade de oxidação do H₂S, que será mostrada posteriormente.

D.3 Limpeza a quente

Considera-se que a concentração de alcatrões presentes no fluxo de syngas (GS01SYRW) produzido na gaseificação de LA será pequena, em virtude dos cálculos de equilíbrio químico realizado no Aspen Plus™ para temperaturas elevadas. Dessa maneira, a remoção dos alcatrões será realizado em um reator de equilíbrio de Gibbs (DCRGIB01) adiabático, que simula o craqueamento dos alcatrões em um filtro catalítico cilíndrico de reforma dos alcatrões, o qual contém um tubo interno poroso preenchido com o catalisador, neste caso se prevê a utilização de dolomita, cuja fórmula molecular é CaMg(CO₃)₂.

A grande vantagem do craqueamento catalítico para remoção dos alcatrões é que ele não requer aportes externos de energia para a quebra das moléculas de hidrocarbonetos, isso aumenta o seu potencial de utilização, porque contribui para a redução dos custos associados a operação em elevadas temperaturas. Por outro lado, os catalisadores ainda devem superar alguns desafios tecnológicos, tais como, a desativação (envenenamento), a fragmentação e as deposições de carbono. Considera-se que a eficiência de remoção dos alcatrões para este caso nesses casos atinge 100% (Xu *et al.*, 2010), o consumo de dolomita deve ser igual a 0,04 kg_{dolomita}/kg_{biomassa} (Faaij *et al.*, 1997) e a perda de carga nesses tipos de equipamentos é igual a 0,6 bar (Prabhansu *et al.*, 2015).

Logo em seguida, o fluxo de saída (DC01SYCL) do reator DCRGIB01 entra em um separador para eliminação de cinzas e partículas. Considera-se que a remoção das partículas será feita em um separador de componentes (DCSEPC01), que simula a filtração das partículas em um filtro cerâmico poroso composto por alumina e carvão de silício (CSi).

Estes tipos de filtros são bastante eficientes, além disso metais (ferro, níquel, cobalto, etc.) podem ser incorporados nesses filtros para aumentar a atividade catalítica, e reduzir a formação de torta de filtro. Considera-se que a eficiência de remoção das partículas nesse tipo de filtro é igual a 99% (Woolcock e Brown, 2013), a perda de carga no fluxo de gás é de 1,2 bar (Rhyner, 2013). As cinzas são separadas no fluxo DC01ASH e o syngas isento de partículas segue para o próximo bloco de operação unitária.

Os processos de remoção de álcalis, HCl, NH₃ e compostos de enxofre operam na faixa de temperatura entre 500–600 °C, portanto o syngas deve obrigatoriamente passar por um trocador de calor (DCHETS01) para redução da sua temperatura, e o aproveitamento da energia térmica do syngas para a geração de vapor de média pressão. A bomba (DCPUMP01) bombeia H₂O (DC02WATE) a 22 bar e 25 °C para o trocador de calor em fluxo contracorrente com os gases de entrada, os quais saem no fluxo DC03SYCL a 500 °C, que é a temperatura de operação dos processos de remoção de álcalis, HCl, NH₃ e H₂S (Giuffrida *et al.*, 2013; Woolcock e Brown, 2013; Aravind e de Jong, 2012; Giuffrida *et al.*, 2010). O fluxo DC01ELEC representa a energia elétrica necessária para o acionamento da bomba. Além disso, o processo foi otimizado de forma a se obter a máxima vazão de vapor possível para cada cenário descrito, a fim de maximizar a geração de energia elétrica posteriormente.

Os gases entram em um separador de componentes (DCSEPC02), que simula a remoção dos álcalis, HCl e NH₃ em um filtro cilíndrico poroso composto por carvão ativado suportado com os sorventes utilizados para a adsorção: dolomita (CaMg(CO₃)₂), carbonato de sódio (Na₂CO₃) e limonita (Fe₂O₃NH₂O). Essa combinação no filtro de carvão ativado promove a decomposição da NH₃ em H₂ e N₂ e a transformação do HCl em NaCl, CO₂, H₂O. O filtro de carvão ativado possui uma área superficial maior e uma elevada porosidade, o que permite um melhor contato entre o syngas e os sorventes internos. Considera-se que a eficiência na remoção e decomposição da NH₃ é igual a 97% (Tsubouchi *et al.*, 2007; Tsubouchi *et al.*, 2005) e a eficiência de remoção e transformação do HCl em NaCl, H₂O e CO₂ é igual a 99% (Dou *et al.*, 2012; Newby *et al.*, 2001). A perda de carga no filtro é igual a 0,9 bar (Newby *et al.*, 2001). O fluxo DC01IMPU representa as impurezas do syngas que são adsorvidas no filtro poroso, e o fluxo DC04SYCL representa o syngas que entra no próximo bloco de operação unitária.

A pressão de operação é próxima da pressão de entrada do syngas, o que é suficiente para fluidizar os óxidos sorventes no reator de dessulfurização, onde o H₂S é removido. Considera-se que a o fluxo DC04SYCL entra no reator de dessulfurização, o qual será simulado como sendo um reator estequiométrico (DCRSTC01) que opera 500°C com uma perda de carga igual $\Delta P=3,0\%$, além disso, considera-se que a taxa de reação de conversão do

H₂S com o sorvente ZnO será igual a 99% (Giuffrida *et al.*, 2010). O reator recebe a reposição de sorvente (ZnO) através do fluxo DC01ZNO. O fluxo de saída (DC05SYCL) do reator estequiométrico (DCRSTC01) contendo os componentes do syngas, além do ZnS e H₂O formados é encaminhado para outro reator estequiométrico (DCRSTC02) que simula a regeneração de sorvente. Considera-se a introdução de O₂ (DC02OXYG) no reator de regeneração (DCRSTC02), o qual é comprimido pelo compressor DCCOMP01.

Considera-se que essa reação é exotérmica e a temperatura de regeneração do fluxo DC06SYCL na saída do reator DCRSTC02 é igual a 750 °C (Giuffrida *et al.*, 2010). O fluxo DC06SYCL contendo os componentes do syngas, além dos produtos formados na regeneração (ZnO e SO₂) segue para um ciclone (DCCYCL01), que realiza a separação do sorvente regenerado (DC02ZNO), fazendo o retorno desse fluxo para o reator estequiométrico DCRSTC01. O outro fluxo na saída do ciclone (DC07SYCL) segue para o separador de componentes DCSEPC04, que realiza a separação do SO₂ (DC01SO2), o qual é enviado a uma chaminé e liberado para a atmosfera, já o fluxo DC08SYCL que representa o syngas isento de H₂S segue para a unidade de remoção de CO₂. Nesse caso não é preciso instalar uma unidade de oxidação do H₂S, porque ao final do processo o H₂S presente no syngas é obrigatoriamente convertido em SO₂.

Considera-se que o syngas (DC08SYCL) entra em um compressor (DCCOMP02) que irá comprimir o syngas até a 50,0 bar na saída (DC09SYCL). O fluxo DC03ELEC representa o consumo de eletricidade do compressor. O fluxo DC09SYCL segue para um trocador de calor (DCHETS02) para o ajuste da temperatura do syngas na saída (DC10SYCL) em 210 °C, que é a temperatura requerida pelo processo de remoção por membranas. Nesse bloco de unidade será feito o aproveitamento da energia térmica do syngas para a geração de vapor de média pressão (22 bar). A bomba (DCPUMP02) bombeia H₂O (DC04WATE) a 22 bar para o trocador de calor em fluxo contra-corrente com os gases de entrada, os quais saem no fluxo DC10SYCL a 210 °C, que é a temperatura de operação das membranas poliméricas. A bomba DCPUMP02 consome energia elétrica, representada pelo fluxo DC04ELEC.

O fluxo DC10SYCL segue para o bloco de modelo do usuário (DCUSER01), que foi desenvolvido em Fortran com as equações extraídas de Couling *et al.* (2011) para o processo de remoção de CO₂ através de membranas. O fluxo de CO₂ extraído (DC01CO2) é enviado a chaminé para emissão na atmosfera. O syngas (DC11SYCL) depois de passar pelo bloco DCUSER01 passa pelo trocador de calor DCHEAT01 para aquecimento até 375 °C, saindo no fluxo DC12SYCL.

ANEXO E – GASEIFICAÇÃO EM LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE (LFC)

Tabela E.1 – Condições para a gaseificação da biomassa torrefeita em LFC com oxigênio e vapor (SB=0, SB=1 e SB=2) para o cenário C2.

ER	Conversão de carbono (%)	SB=0			SB=1			SB=2		
		Temperatura (°C)	Vazão de oxigênio (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)	Temperatura (°C)	Vazão de oxigênio (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)	Temperatura (°C)	Vazão de oxigênio (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)
0,10	86,74	436	1,5620	0	398	1,5620	9,3599	340	1,5620	18,7198
0,15	87,65	485	2,3637	0	447	2,3637	9,4095	390	2,3637	18,8189
0,20	88,56	534	3,1792	0	496	3,1792	9,4590	440	3,1792	18,9180
0,25	89,48	583	4,0089	0	545	4,0089	9,5091	490	4,0089	19,0182
0,30	90,39	632	4,8522	0	594	4,8522	9,5587	540	4,8522	19,1174
0,35	91,31	681	5,7097	0	643	5,7097	9,6088	590	5,7097	19,2176
0,40	92,22	730	6,5807	0	692	6,5807	9,6584	640	6,5807	19,3167
0,45	93,13	779	7,4654	0	740	7,4654	9,7079	690	7,4654	19,4159
0,50	94,05	828	8,3647	0	789	8,3647	9,7580	740	8,3647	19,5161
0,55	94,96	877	9,2772	0	838	9,2772	9,8076	790	9,2772	19,6152

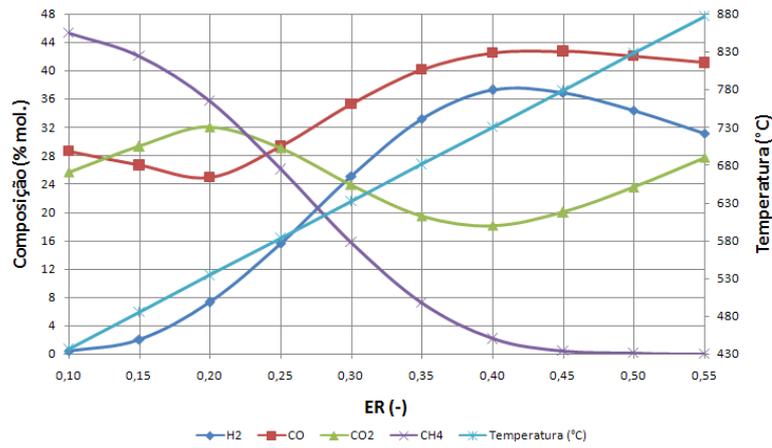


Figura E.1 – Composição do gás produzido na gaseificação em LFC em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=0 para o cenário C2.

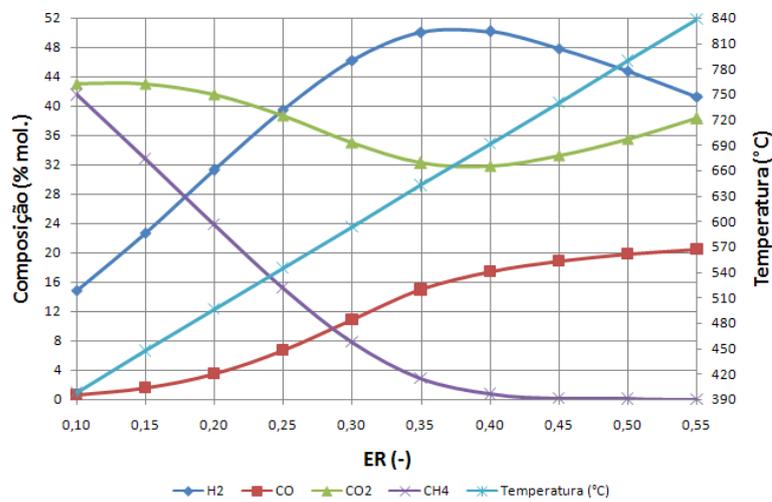


Figura E.2 – Composição do gás produzido na gaseificação em LFC em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=1 para o cenário C2.

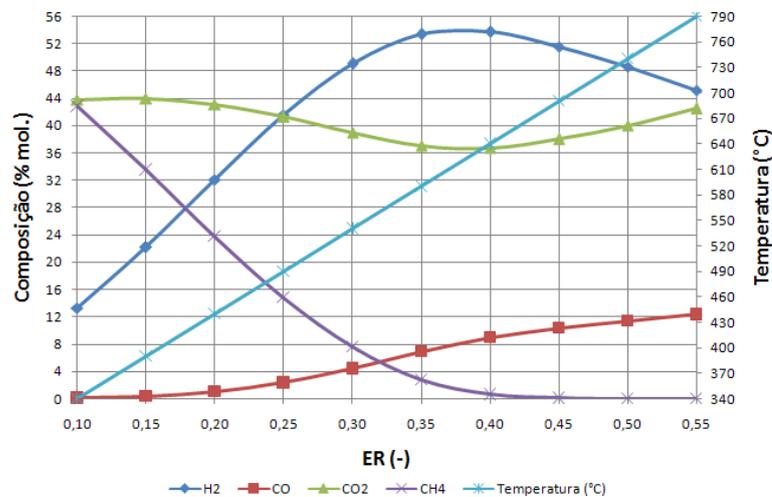


Figura E.3 – Composição do gás produzido na gaseificação em LFC em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=2 para o cenário C2.

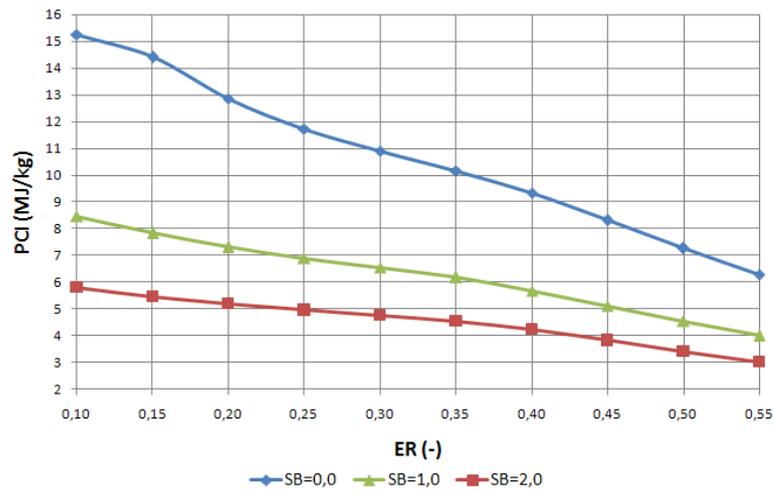


Figura E.4 – PCI do syngas da gaseificação em LFC para o cenário C2 em base mássica.

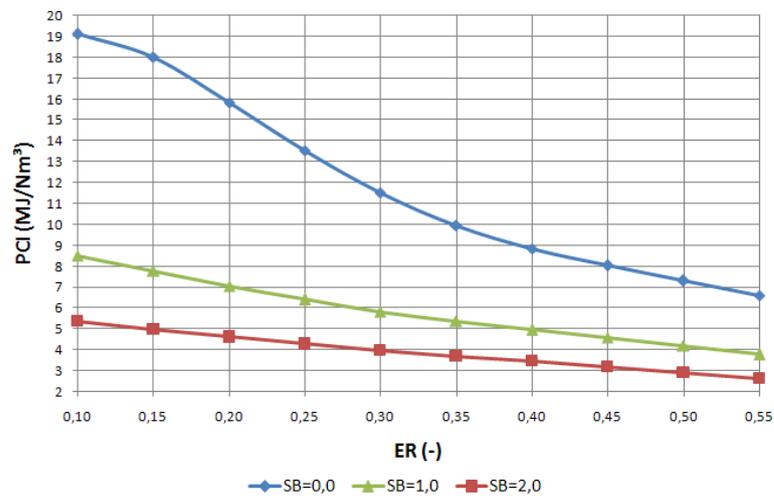


Figura E.5 – PCI do gás produzido na gaseificação em LFC para o cenário C2 em base volumétrica.

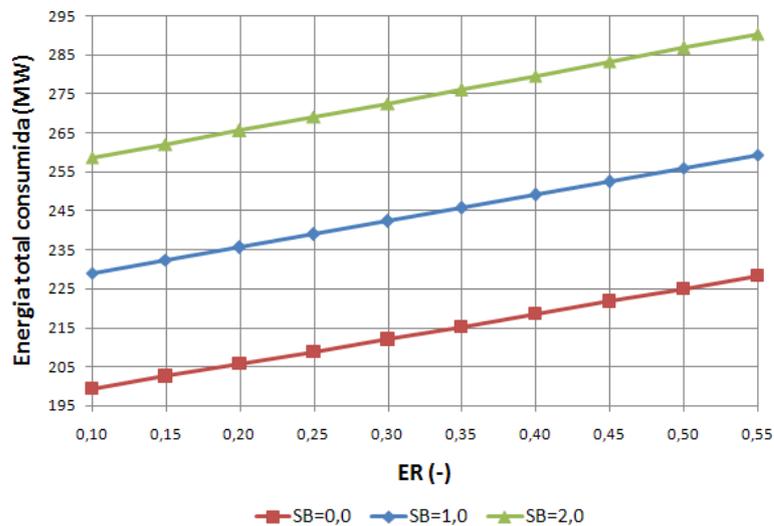


Figura E.6 – Consumo total de energia (elétrica+térmica) para a realização da gaseificação em LFC para o cenário C2.

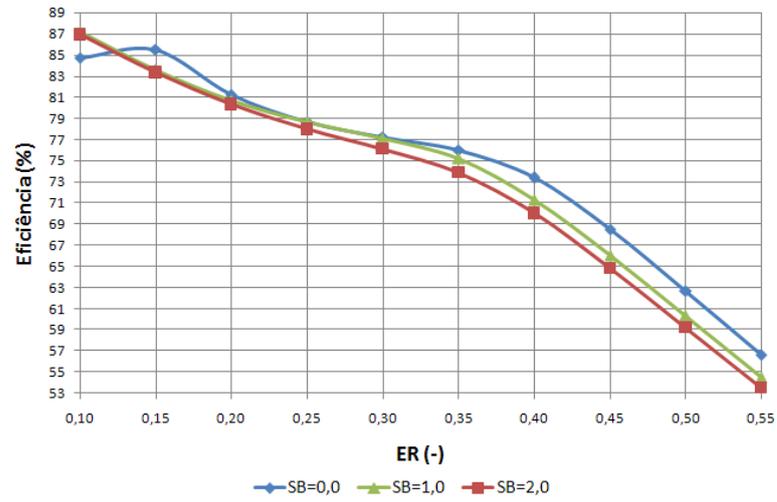


Figura E.7 – Eficiência à frio da gaseificação em LFC para o cenário C2.

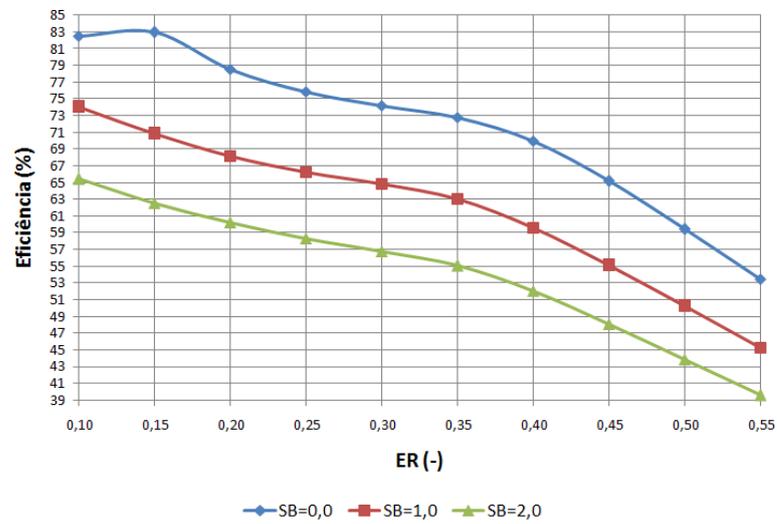


Figura E.8 – Eficiência global da gaseificação em LFC para o cenário C2.

Tabela E.2 – Condições para a gaseificação da biomassa torrefeita em LFC com oxigênio e vapor (SB=0, SB=1 e SB=2) para o cenário C3.

ER	Conversão de carbono (%)	SB=0			SB=1			SB=2		
		Temperatura (°C)	Vazão de oxigênio (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)	Temperatura (°C)	Vazão de oxigênio (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)	Temperatura (°C)	Vazão de oxigênio (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)
0,10	86,74	452	1,9829	0	409	1,9829	11,3016	377	1,9829	22,6032
0,15	87,65	502	3,0001	0	459	3,0001	11,3633	427	3,0001	22,7267
0,20	88,56	552	4,0346	0	509	4,0346	11,4251	477	4,0346	22,8501
0,25	89,48	602	5,0867	0	559	5,0867	11,4875	527	5,0867	22,9749
0,30	90,39	652	6,1556	0	609	6,1556	11,5492	577	6,1556	23,0984
0,35	91,31	702	7,2425	0	659	7,2425	11,6116	627	7,2425	23,2232
0,40	92,22	752	8,3459	0	709	8,3459	11,6734	677	8,3459	23,3467
0,45	93,13	802	9,4666	0	759	9,4666	11,7351	727	9,4666	23,4702
0,50	94,05	852	10,6054	0	809	10,6054	11,7975	777	10,6054	23,5950
0,55	94,96	902	11,7606	0	859	11,7606	11,8592	827	11,7606	23,7185

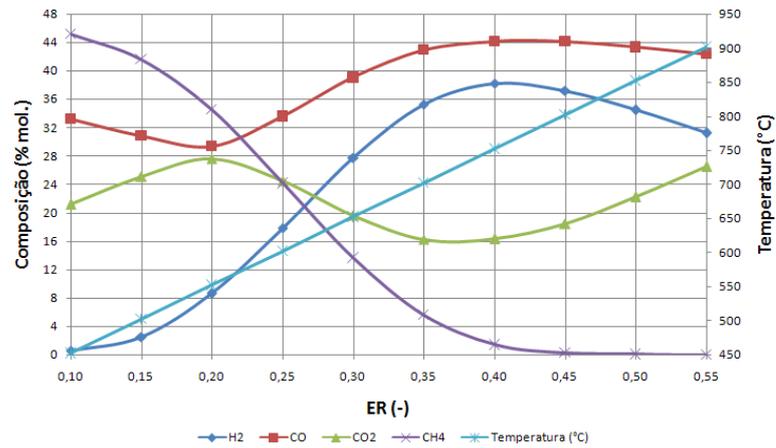


Figura E.9 – Composição do gás produzido na gaseificação em LFC em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=0 para o cenário C3.

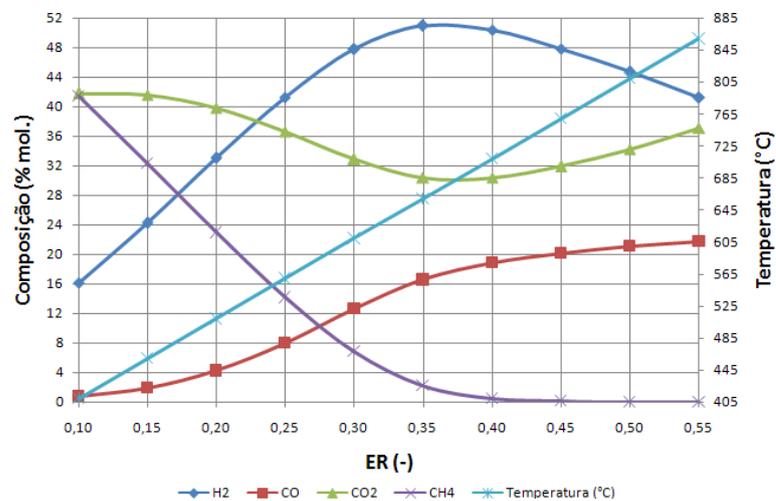


Figura E.10 – Composição do gás produzido na gaseificação em LFC em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=1 para o cenário C3.

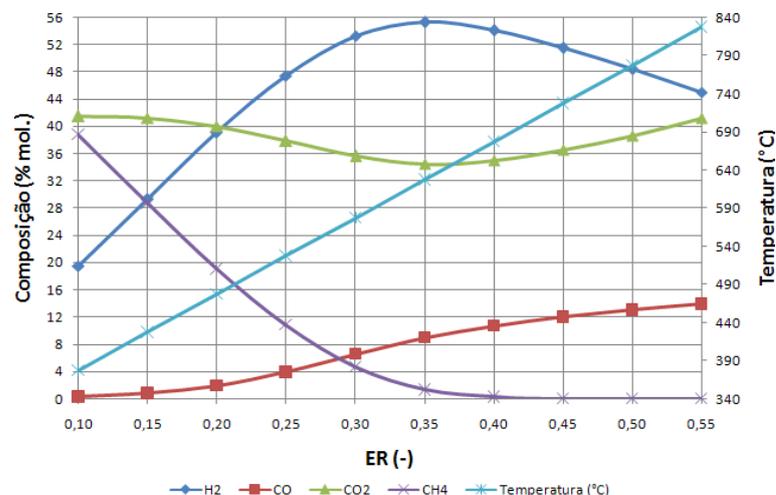


Figura E.11 – Composição do gás produzido na gaseificação em LFC em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=2 para o cenário C3.

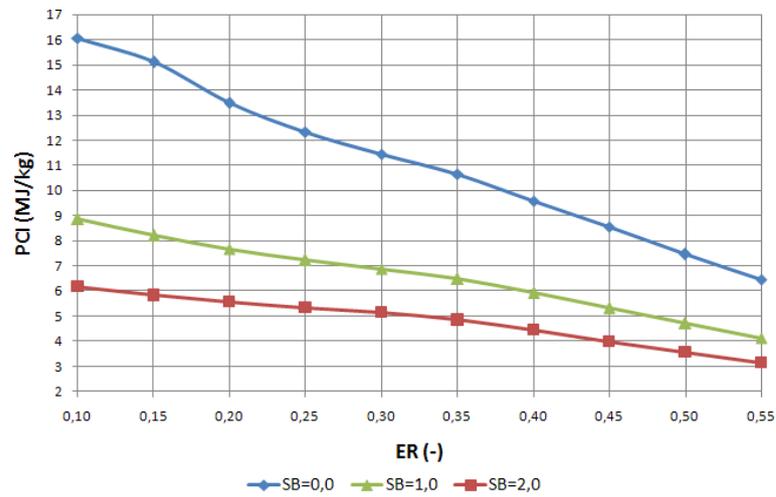


Figura E.12 – PCI do syngas da gaseificação em LFC para o cenário C3 em base mássica.

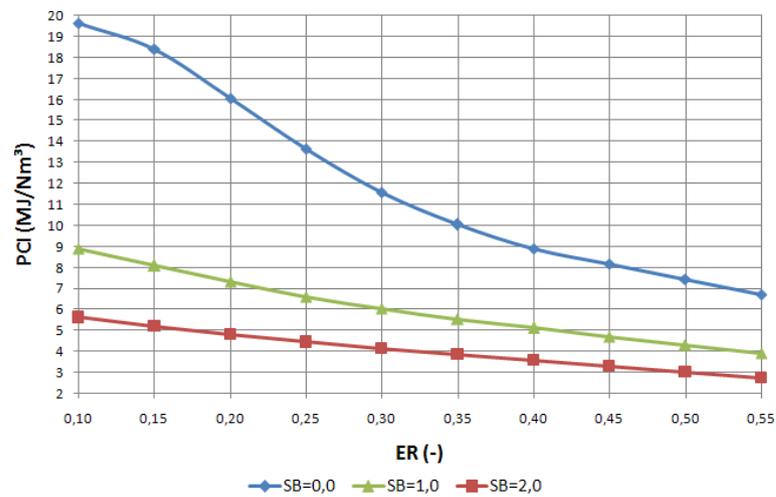


Figura E.13 – PCI do gás produzido na gaseificação em LFC para o cenário C3 em base volumétrica.

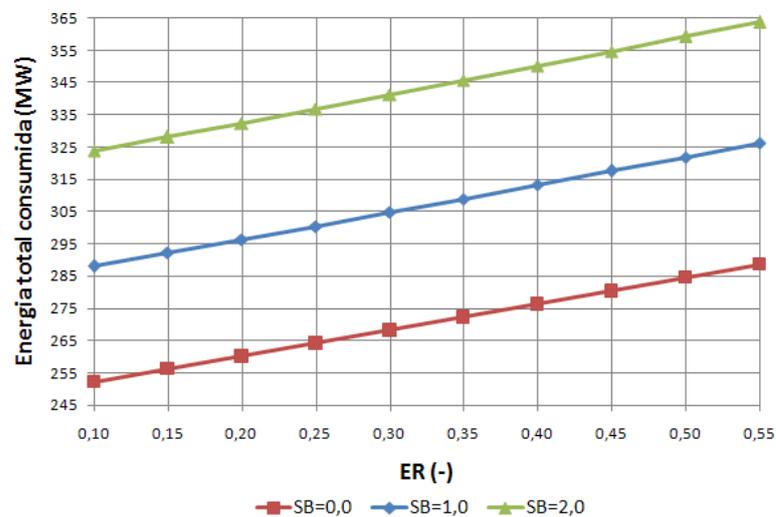


Figura E.14 – Consumo total de energia (elétrica+térmica) para a realização da gaseificação em LFC para o cenário C3.

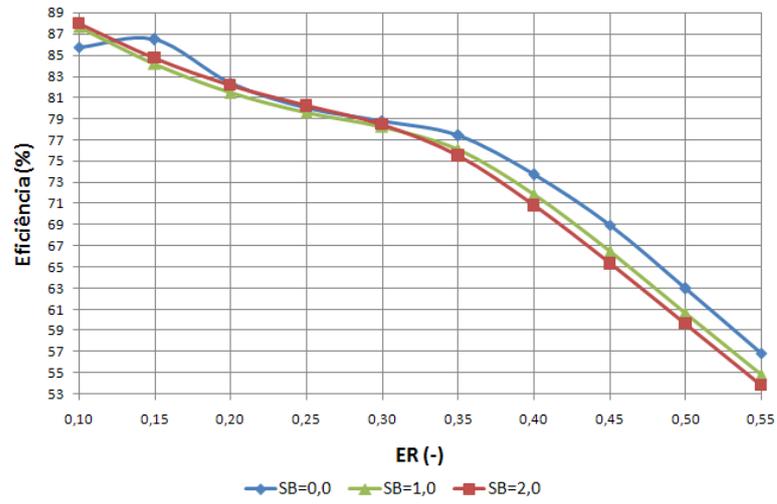


Figura E.15 – Eficiência à frio da gaseificação em LFC para o cenário C3.

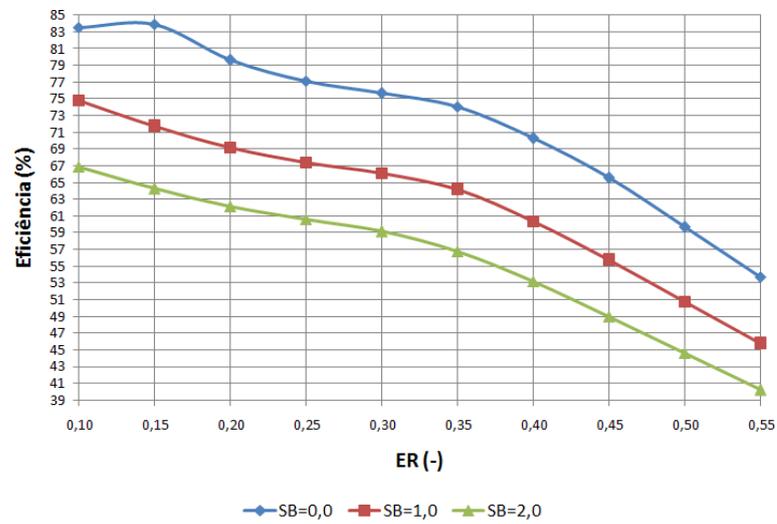


Figura E.16 – Eficiência global da gaseificação para o cenário C3.

ANEXO F – GASEIFICAÇÃO EM LEITO ARRASTADO (LA)

Tabela F.1 – Condições para a gaseificação da biomassa torrefeita em LA com oxigênio e vapor (SB=0, SB=1 e SB=2) para o cenário C2.

ER	Conversão de carbono (%)	SB=0			SB=1			SB=2		
		Temperatura (°C)	Vazão de oxigênio (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)	Temperatura (°C)	Vazão de oxigênio (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)	Temperatura (°C)	Vazão de oxigênio (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)
0,10	92,51	795	1,6496	0	731	1,6496	9,6742	656	1,6496	19,3483
0,15	93,27	845	2,4917	0	781	2,4917	9,7156	706	2,4917	19,4311
0,20	94,03	895	3,3453	0	831	3,3453	9,7570	756	3,3453	19,5139
0,25	94,78	945	4,2101	0	881	4,2101	9,7978	806	4,2101	19,5956
0,30	95,54	994	5,0867	0	930	5,0867	9,8392	855	5,0867	19,6784
0,35	96,30	1044	5,9748	0	980	5,9748	9,8806	905	5,9748	19,7612
0,40	97,06	1094	6,8745	0	1030	6,8745	9,9220	955	6,8745	19,8440
0,45	97,81	1144	7,7851	0	1080	7,7851	9,9628	1005	7,7851	19,9257
0,50	98,57	1194	8,7078	0	1130	8,7078	10,0042	1055	8,7078	20,0085
0,55	99,33	1244	9,6420	0	1180	9,6420	10,0456	1105	9,6420	20,0913

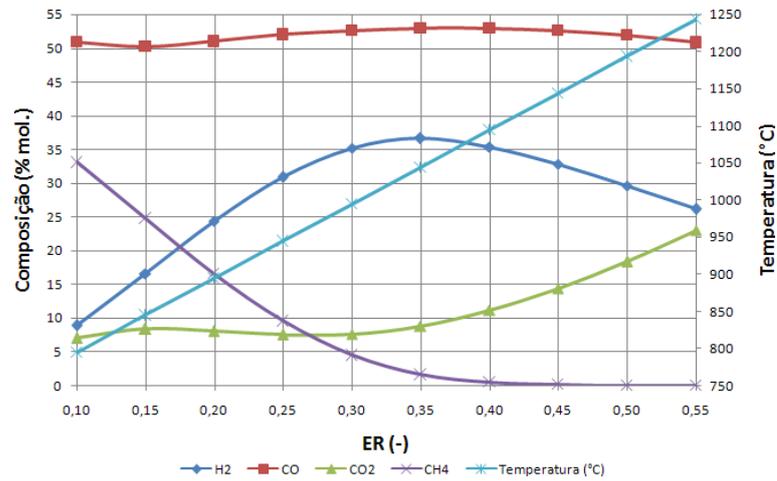


Figura F.1 – Composição do gás produzido na gaseificação em LA em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=0 para o cenário C2.

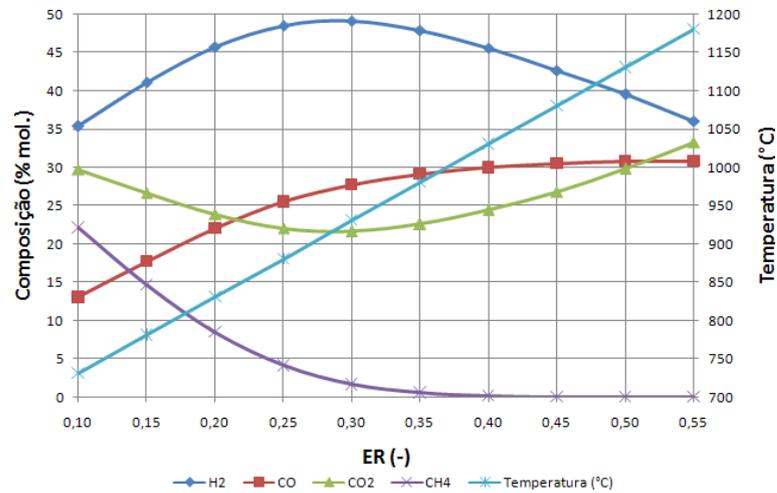


Figura F.2 – Composição do gás produzido na gaseificação em LA em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=1 para o cenário C2.

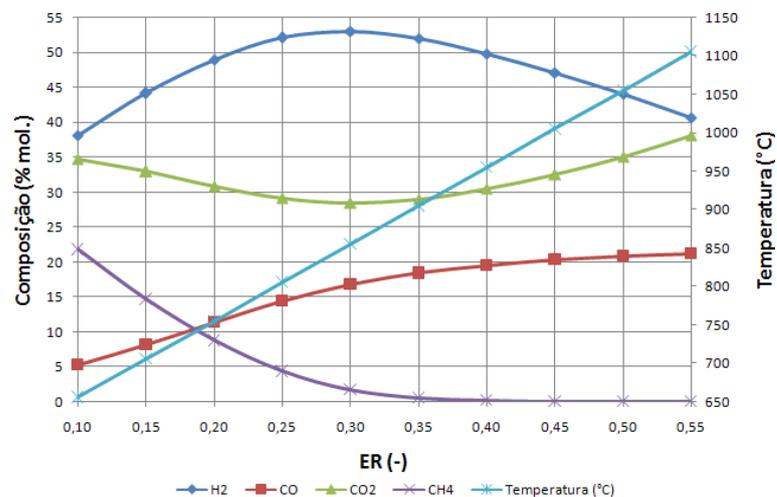


Figura F.3 – Composição do gás produzido na gaseificação em LA em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=2 para o cenário C2.

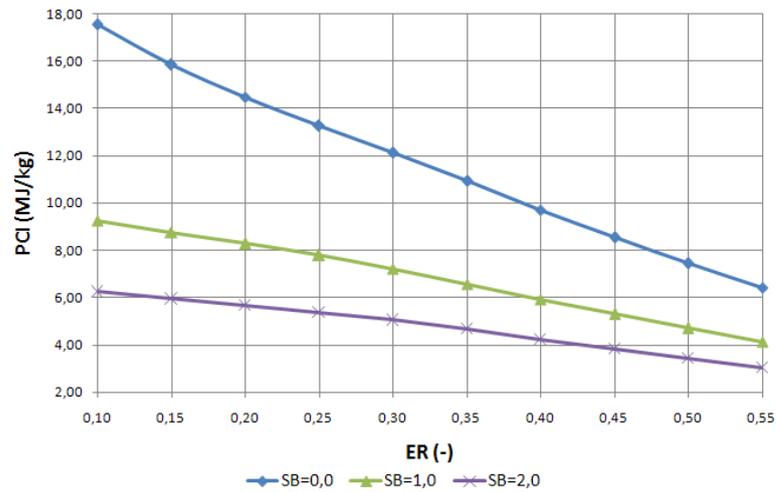


Figura F.4 – PCI do syngas da gaseificação da biomassa em LA para o cenário C2 em base mássica.

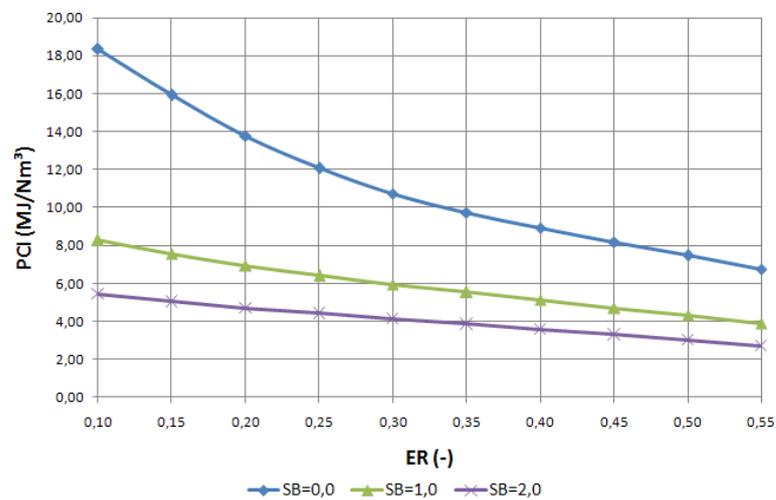


Figura F.5 – PCI do syngas da gaseificação em LA para o cenário C2 em base volumétrica.

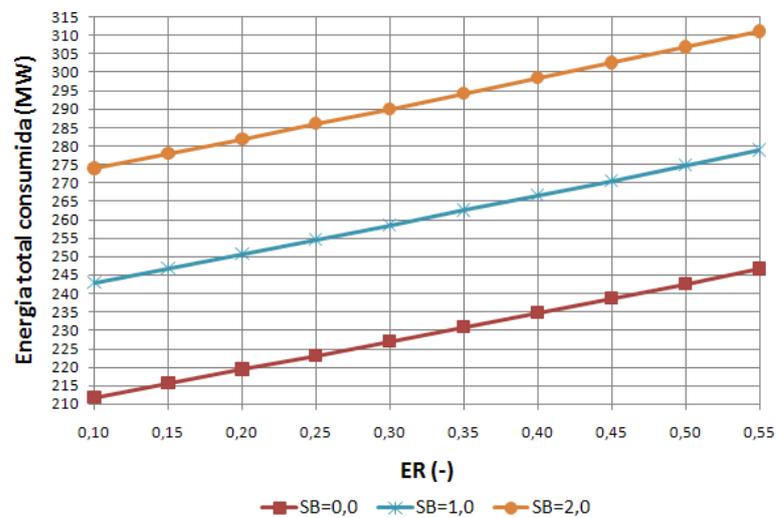


Figura F.6 – Consumo total de energia (elétrica+térmica) para a realização da gaseificação em LA para o cenário C2.

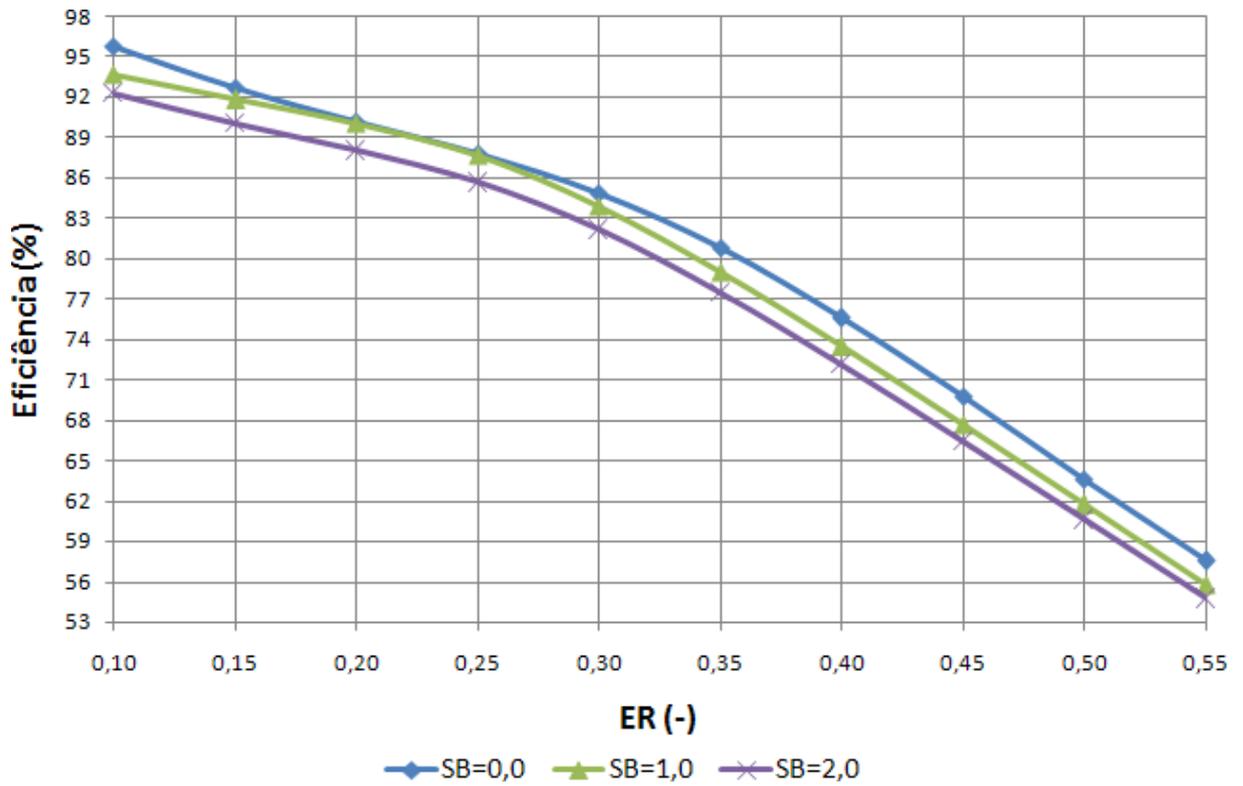


Figura F.7 – Eficiência à frio da gaseificação em LA para o cenário C2.

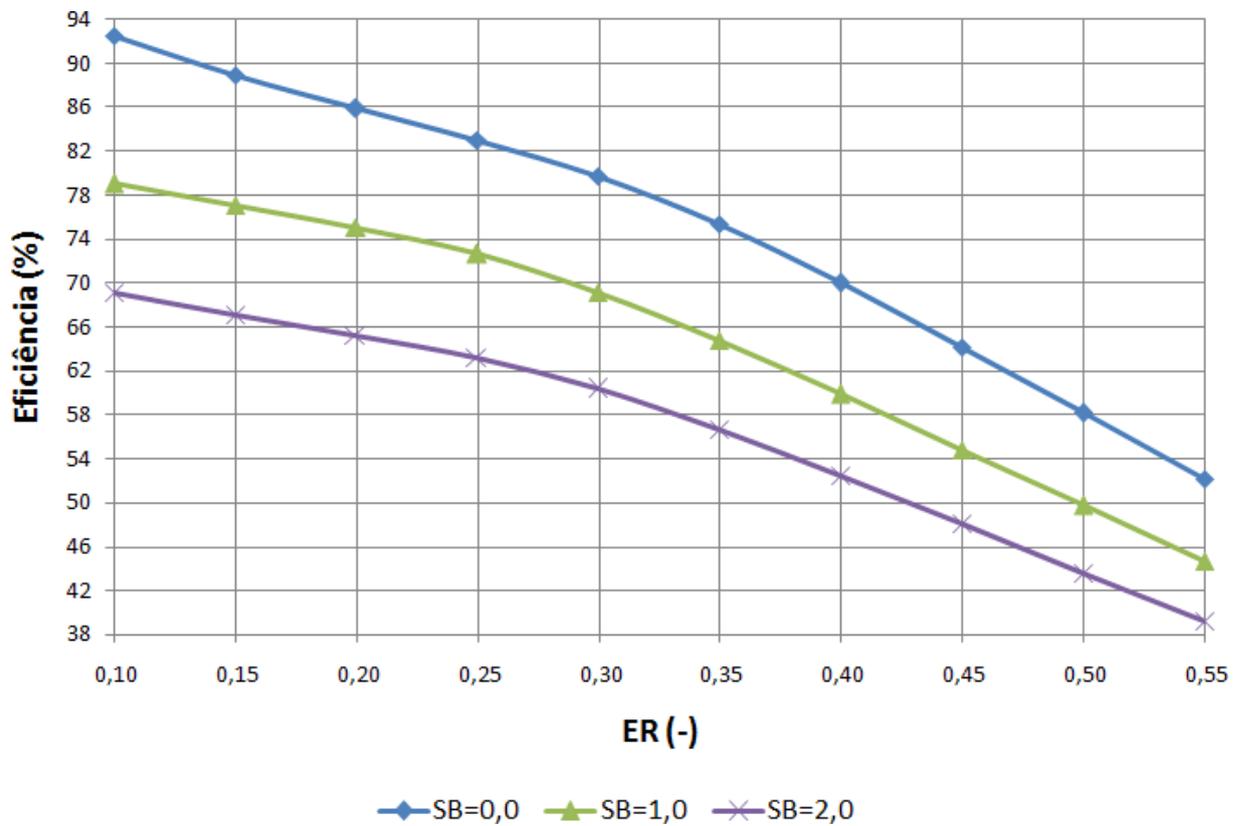


Figura F.8 – Eficiência global (elétrica+térmica) da gaseificação em LA para o cenário C2.

Tabela F.2 – Condições para a gaseificação da biomassa torrefeita em LA com oxigênio e vapor (SB=0, SB=1 e SB=2) para o cenário C3.

ER	Conversão de carbono (%)	SB=0			SB=1			SB=2		
		Temperatura (°C)	Vazão de oxigênio (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)	Temperatura (°C)	Vazão de oxigênio (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)	Temperatura (°C)	Vazão de oxigênio (kg/s)	Vazão de vapor (kg/s)
0,10	92,51	802	2,0920	0	731	2,0920	11,6930	656	2,0920	23,3861
0,15	93,27	876	3,1595	0	805	3,1595	11,7446	730	3,1595	23,4892
0,20	94,03	950	4,2414	0	879	4,2414	11,7961	804	4,2414	23,5923
0,25	94,78	1025	5,3372	0	954	5,3372	11,8470	879	5,3372	23,6941
0,30	95,54	1099	6,4477	0	1028	6,4477	11,8986	953	6,4477	23,7972
0,35	96,30	1173	7,5727	0	1102	7,5727	11,9501	1027	7,5727	23,9003
0,40	97,06	1247	8,7119	0	1176	8,7119	12,0017	1101	8,7119	24,0034
0,45	97,81	1321	9,8647	0	1250	9,8647	12,0526	1175	9,8647	24,1052
0,50	98,57	1395	11,0327	0	1324	11,0327	12,1041	1249	11,0327	24,2083
0,55	99,33	1470	12,2150	0	1399	12,2150	12,1557	1324	12,2150	24,3114

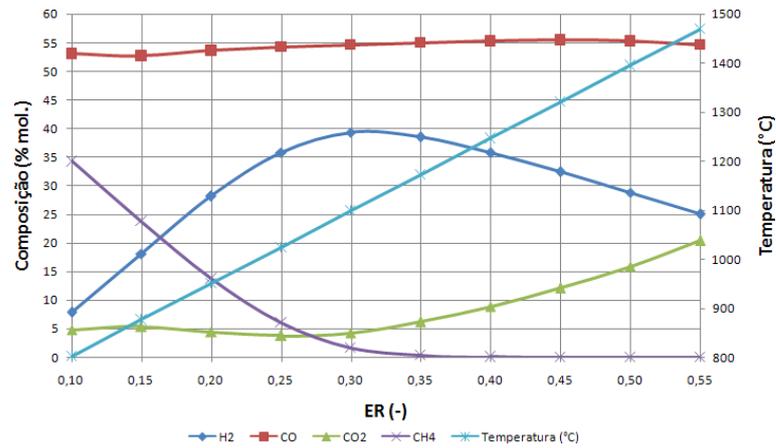


Figura F.9 – Composição do gás produzido na gaseificação em LA em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=0 para o cenário C3.

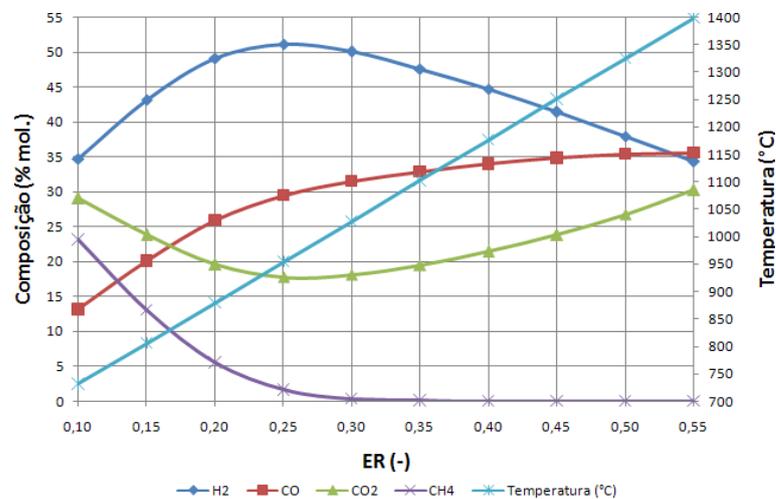


Figura F.10 – Composição do gás produzido na gaseificação em LA em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=1 para o cenário C3.

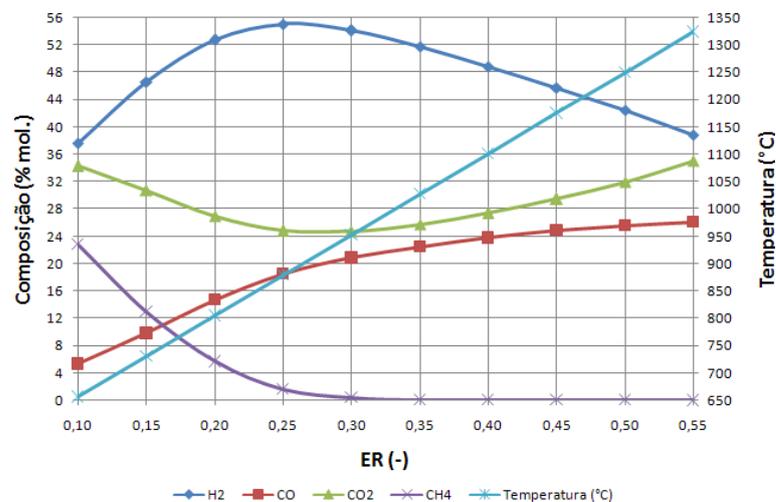


Figura F.11 – Composição do gás produzido na gaseificação em LA em função da variação da relação de equivalência e da temperatura para SB=2 para o cenário C3.

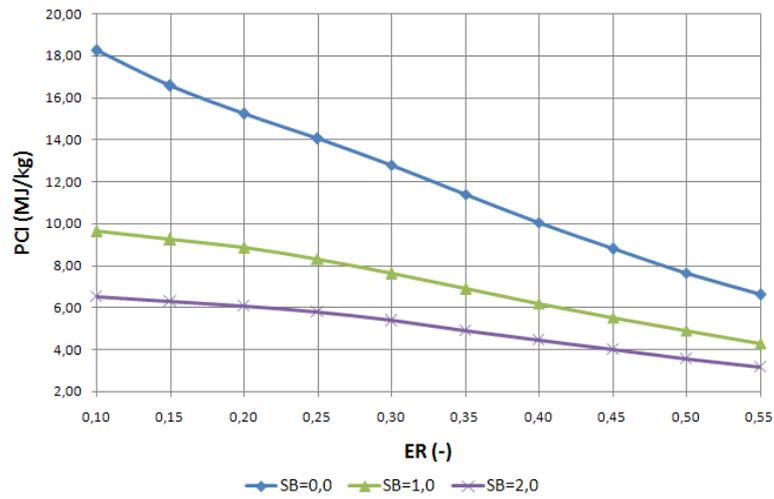


Figura F.12 – PCI do syngas da gaseificação em LA para o cenário C3 em base mássica.

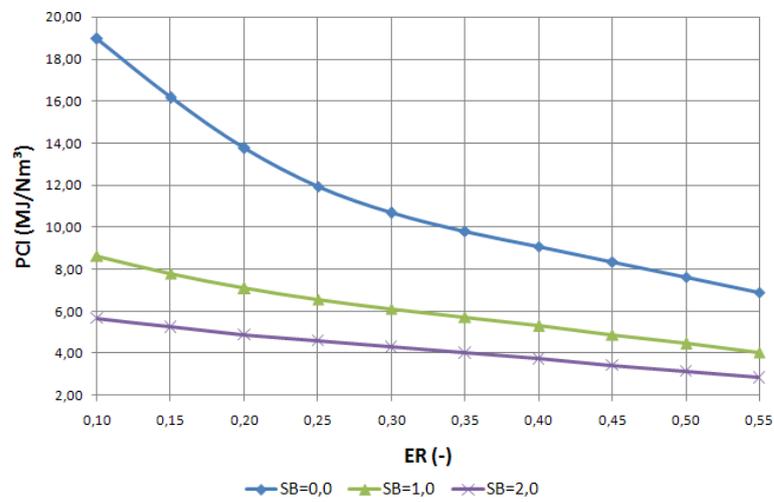


Figura F.13 – PCI do gás produzido na gaseificação em LA para o cenário C3 em base volumétrica.

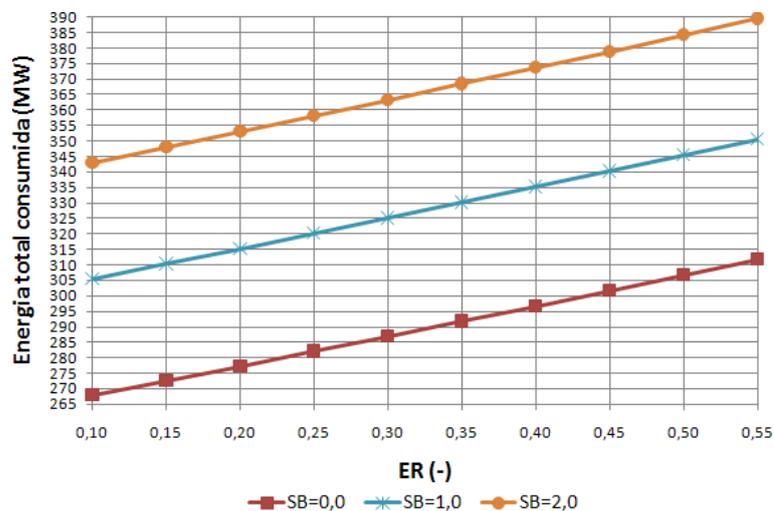


Figura F.14 – Consumo total de energia (elétrica+térmica) para a realização da gaseificação em LA para o cenário C3.

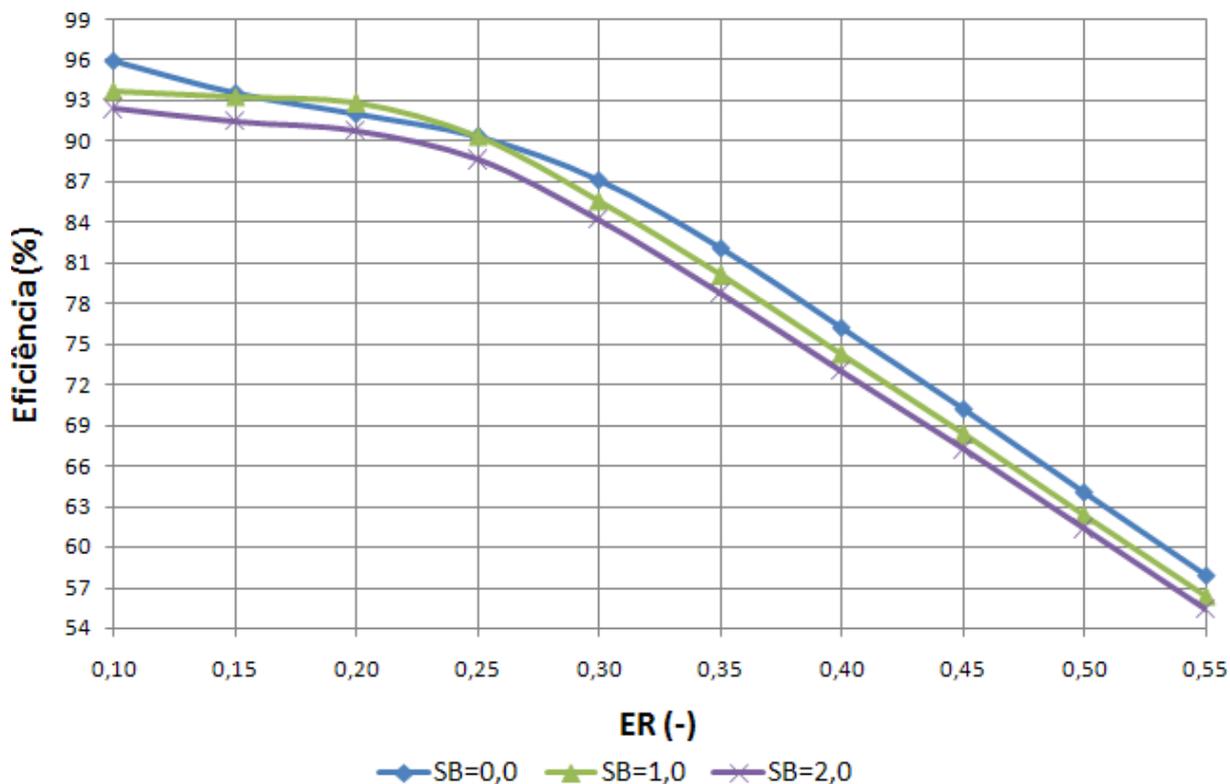


Figura F.15 – Eficiência à frio da gaseificação em LA para o cenário C3.

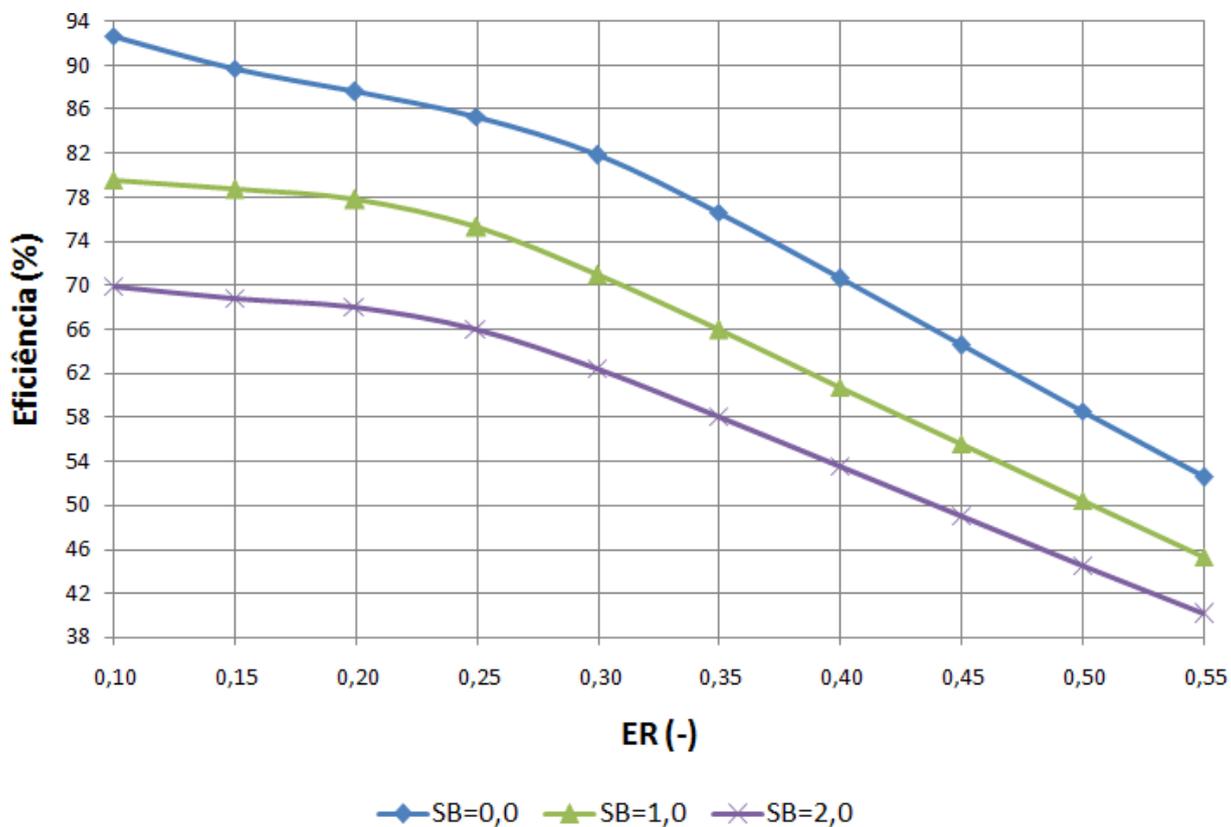


Figura F.16 – Eficiência global (elétrica+térmica) da gaseificação em LA para o cenário C3.

ANEXO G – RESULTADOS DA LIMPEZA DO SYNGAS

G.1 Remoção de partículas (ciclones), remoção de alcatrões (lavador de gases) e remoção de gases ácidos (processo de MDEA) para gaseificação em Leito Fluidizado Circulante

Tabela G.1 – Principais resultados para os processos de remoção das partículas (ciclone), alcatrões (lavador de gases), compressão e resfriamento do syngas.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Ciclone							
Eficiência do ciclone	%	80	80	80	80	80	80
Pressão dos gases na saída (WC01SYCL)	bar	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Vazão mássica de cinzas (WC01ASH)	kg/s	0,3096	0,3096	0,4287	0,4287	0,5375	0,5375
Redução da temperatura do syngas (geração de vapor)							
Temperatura do syngas (WC02SYCL)	°C	130	130	130	130	130	130
Vazão de gases (WC02SYCL)	kg/s	10,006	16,943	13,875	23,434	17,033	28,582
Vazão de vapor gerado (WC01STEA)	kg/s	2,6	4,6	4,0	7,2	5,2	9,2
Temperatura do vapor (WC01STEA)	°C	264	228	241	230	239	223
Pressão do vapor (WC01STEA)	bar	22	22	22	22	22	22
Eficiência da bomba	%	80	80	80	80	80	80
Consumo de eletricidade (WC01ELEC)	MW _{el}	0,0080	0,0142	0,0124	0,0223	0,0161	0,0285
Lavador de gases							
Temperatura de saída (WC03SYCL)	°C	49	87	48	83	47	81
Pressão de saída (WC03SYCL)	bar	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Vazão de água (WC04WATE)	kg/s	13,294	17,630	19,704	27,301	25,413	34,955
Vazão efluentes gerados (WC01WASW)	m ³ /s	0,0165	0,0288	0,0245	0,0427	0,0315	0,0535
Consumo de eletricidade (WC02ELEC)	MW _{el}	0,0020	0,0026	0,0029	0,0040	0,0786	0,1081
Compressão do syngas e resfriamento							
Vazão comprimida (WC04SYCL)	kg/s	9,493	11,274	13,127	16,059	16,154	19,964
Pressão de saída do syngas (WC04SYCL)	bar	28	28	28	28	28	28
Temperatura na compressão (WC04SYCL)	°C	400	464	418	479	429	483
Eficiência do compressor	%	89	89	89	89	89	89
Consumo de eletricidade (WC03ELEC)	MW _{el}	4,9283	7,2172	7,4016	11,2327	9,6130	14,3813
Energia térmica dissipada (WC01HEAT)	MW _{th}	-5,2386	-8,2759	-7,8078	-12,6878	-10,0857	-16,1485

Tabela G.2 – Parâmetros de operação do sistema de aminas (MDEA) e consumos energéticos.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Processo de remoção de gases ácidos através das aminas (MDEA)							
Temperatura de entrada (WC05SYCL)	°C	35	35	35	35	35	35
Pressão de entrada (WC05SYCL)	bar	28	28	28	28	28	28
Vazão de entrada (WC05SYCL)	kg/s	9,493	11,274	13,127	16,059	16,154	19,964
Taxa de circulação de MDEA	kg/s	29,419	39,013	43,603	60,414	56,237	77,353
Taxa de reposição de MDEA (WC01MDEA)	kg/s	0,0145	0,0193	0,0216	0,0299	0,0278	0,0382
Taxa de circulação de água	kg/s	31,229	41,414	46,286	64,132	59,697	82,113
Taxa de reposição de água (WC05WATE)	kg/s	0,4011	0,5319	0,5945	0,8237	0,7668	1,0547
Vazão de H ₂ S removida (WC01H2S)	kg/s	0,01055	0,01055	0,01461	0,01461	0,01831	0,01831
Vazão de CO ₂ removida (WC01CO2)	kg/s	3,08796	4,09509	4,57686	6,34148	5,90298	8,11948
Consumo total de energia térmica	MW _{th}	19,1586	25,4067	28,3964	39,3439	37,2290	50,3751
Consumo total de eletricidade	MW _{el}	0,2782	0,3689	0,4123	0,5713	0,5318	0,7315
Eficiência de remoção de H ₂ S	%	100	100	100	100	100	100
Eficiência de remoção de CO ₂	%	63,4	47,1	79,6	54,0	96,7	57,5
Vazão de CO ₂ emitida na chaminé	kg/s	3,0880	4,0951	4,5769	6,3415	5,9030	8,1195

Tabela G.3 – Parâmetros do processo de oxidação do H₂S para o processo de aminas (MDEA) e energia térmica requerida para o aquecimento do syngas.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Processo de oxidação do H ₂ S							
Vazão de O ₂ para oxidação (OX01OXYG)	kg/s	0,0311	0,0311	0,0431	0,0431	0,0539	0,0539
Eficiência do compressor	%	89	89	89	89	89	89
Temperatura do O ₂ (OX02OXYG)	°C	320	320	320	320	320	320
Pressão do O ₂ (OX02OXYG)	bar	10	10	10	10	10	10
Energia elétrica consumida (OX01ELEC)	MW _{el}	0,0088	0,0088	0,0122	0,0122	0,0153	0,0153
Temperatura do reator de oxidação	°C	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Pressão do reator de oxidação	bar	2	2	2	2	2	2
Vazão de gases após o reator (OX01FLGS)	kg/s	0,4431	0,5740	0,6527	0,8821	0,8397	1,1278
Temperatura dos gases após o trocador de calor (OX02FLGS)	°C	160	160	160	160	160	160
Vazão de vapor gerador (OX01STEAM)	kg/s	0,34	0,44	0,50	0,68	0,64	0,88
Pressão do vapor (OX01STEAM)	bar	22	22	22	22	22	22
Temperatura do vapor (OX01STEAM)	°C	222	239	228	236	237	221
Consumo total de eletricidade	MW _{el}	0,0290	0,0294	0,0403	0,0409	0,0506	0,0514

Tabela G.3 – Parâmetros do processo de oxidação do H₂S para o processo de aminas (MDEA) e energia térmica requerida para o aquecimento do syngas (continuação).

Vazão de gases liberados pela chaminé na saída do processo de oxidação de H ₂ S (OX02FLGS)							
N ₂ (OX02FLGS)	kg/s	0,0014	0,0014	0,0019	0,0019	0,0024	0,0024
O ₂ (OX02FLGS)	kg/s	0,0149	0,0149	0,0206	0,0206	0,0258	0,0258
H ₂ O (OX02FLGS)	kg/s	0,4070	0,5380	0,6027	0,8321	0,7771	1,0653
SO ₂ (OX02FLGS)	kg/s	0,0198	0,0198	0,0275	0,0275	0,0344	0,0344
Consumo de energia necessária para o aumento da temperatura do syngas no fluxo de saída (WC07SYCL)							
Consumo de energia térmica (WC07HEAT)	MW _{th}	1,0770	1,4434	1,2759	1,8142	1,4047	2,1560

G.2 Remoção de partículas (ciclone), remoção de alcatrões (lavador de gases) e remoção de gases ácidos (processo Rectisol) para gaseificação em Leito Fluidizado Circulante

Tabela G.4 – Parâmetros de compressão e resfriamento do syngas antes da entrada do processo Rectisol.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Compressão do syngas e resfriamento para o processo Rectisol							
Vazão comprimida (WC04SYCL)	kg/s	9,4930	11,2737	13,1274	16,0586	16,1540	19,9640
Pressão de saída do syngas (WC04SYCL)	bar	40	40	40	40	40	40
Temperatura na compressão (WC04SYCL)	°C	454	522	476	541	491	547
Eficiência do compressor	%	89	89	89	89	89	89
Consumo de eletricidade (WC03ELEC)	MW _{el}	5,7737	8,4333	8,6745	13,1438	11,3059	16,8785
Energia térmica dissipada (WC01HEAT)	MW _{th}	-7,1333	-11,0951	-10,5388	-16,5940	-13,6158	-21,1865

Tabela G.5 – Parâmetros de operação e consumos energéticos do sistema de Rectisol para remoção dos gases ácidos do syngas proveniente da gaseificação em LFC.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Processo de remoção de gases ácidos através do processo Rectisol							
Absorvedor (C1)							
Taxa de reposição de CH ₃ OH (WC02MEOH)	kg/s	0,0128	0,0171	0,0190	0,0263	0,0245	0,0337
Temperatura de entrada (WC05SYCL)	°C	-35	-35	-35	-35	-35	-35
Pressão de entrada (WC05SYCL)	bar	40	40	40	40	40	40
Volume de gás na entrada (WC05SYCL)	m ³ /s	0,1616	0,2100	0,2485	0,3455	0,3267	0,4469

Tabela G.5 – Parâmetros de operação e consumos energéticos do sistema de Rectisol para remoção dos gases ácidos do syngas proveniente da gaseificação em LFC (*continuação*).

Concentrador de H ₂ S (C2)							
Temperatura de entrada (WC03ACGS)	°C	-28	-28	-28	-28	-28	-28
Pressão de entrada (WC03ACGS)	bar	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Vazão de syngas na entrada (WC03ACGS)	m ³ /s	1,1955	1,8351	1,6089	2,6532	1,9307	3,2947
Vazão de syngas na entrada (WC03ACGS)	kg/s	9,4930	11,2737	13,1274	16,0586	16,1540	19,9640
Vazão de CO ₂ removida (WC01CO2)	kg/s	2,0245	2,6848	3,0007	4,1576	3,8701	5,3233
Vazão de H ₂ S removida (WC01CO2)	kg/s	0,0028	0,0038	0,0042	0,0058	0,0054	0,0074
Vazão de CH ₃ OH removida (WC01CO2)	kg/s	0,0016	0,0022	0,0024	0,0033	0,0031	0,0043
Stripper de CO ₂ (C3)							
Temperatura de entrada (WC07SYCL)	°C	-45	-45	-45	-45	-45	-45
Pressão de entrada (WC07SYCL)	bar	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Vazão de syngas na entrada (WC07SYCL)	m ³ /s	0,9416	1,3998	1,2427	1,9691	1,4700	2,4198
Vazão de syngas na entrada (WC07SYCL)	kg/s	7,4769	8,5999	10,1391	11,9182	12,2999	14,6627
Taxa de reposição de N ₂ (WC01N2)	kg/s	0,4649	0,6166	0,6891	0,9548	0,8888	1,2225
Vazão de CO ₂ removida (WC01TAIL)	kg/s	0,7335	0,9727	1,0871	1,5063	1,4021	1,9286
Vazão de H ₂ S removida (WC01TAIL)	kg/s	0,0016	0,0021	0,0024	0,0033	0,0030	0,0042
Vazão de CH ₃ OH removida (WC01TAIL)	kg/s	0,0006	0,0009	0,0010	0,0013	0,0012	0,0017
Vazão de N ₂ removida (WC01TAIL)	kg/s	0,4652	0,6169	0,6895	0,9553	0,8893	1,2232
Regenerador de solvente (C4)							
Temperatura de entrada (WC11ACGS)	°C	60	60	60	60	60	60
Pressão de entrada (WC11ACGS)	bar	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Vazão de vapor (WC02STEA)	kg/s	0,6234	0,8267	0,9240	1,2802	1,1917	1,6392
Temperatura do vapor (WC02STEA)	°C	180	180	180	180	180	180
Pressão do vapor (WC02STEA)	bar	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Vazão syngas na entrada (WC11ACGS)	m ³ /s	1,9046	2,9914	2,3443	4,0074	2,6156	4,8178
Vazão syngas na entrada (WC11ACGS)	kg/s	6,7409	7,6239	9,0482	10,4068	10,8931	12,7275
Vazão de CO ₂ removida (WC01H2S)	kg/s	0,3964	0,5256	0,5875	0,8140	0,7577	1,0422
Vazão de H ₂ S removida (WC01H2S)	kg/s	0,0061	0,0047	0,0081	0,0055	0,0099	0,0067
Vazão de CH ₃ OH removida (WC01H2S)	kg/s	0,0106	0,0140	0,0156	0,0217	0,0202	0,0277
Água decantada (WC01H2S)	kg/s	0,6239	0,8267	0,9248	1,2813	1,1927	1,6406
Vazão total de CO ₂ removida	kg/s	3,1544	4,1831	4,6753	6,4779	6,0299	8,2941
Vazão total de CH ₃ OH removida	kg/s	0,0128	0,0171	0,0190	0,0263	0,0245	0,0337
Vazão total de H ₂ S removida	kg/s	0,0105	0,0106	0,0147	0,0146	0,0183	0,0183
Vazão total de N ₂ removida	kg/s	0,4652	0,6169	0,6895	0,9553	0,8893	1,2232
Total de água decantada	kg/s	0,6239	0,8267	0,9248	1,2813	1,1927	1,6406
Eficiência de remoção de CO ₂	%	64,7	48,1	81,4	55,1	98,7	58,7
Eficiência de remoção de H ₂ S	%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Consumo de energia térmica total	MW _{th}	7,4024	9,4094	10,7672	14,7592	13,8705	19,1247
Consumo de energia elétrica total	MW _{el}	1,5005	2,4030	1,9406	3,4299	2,0873	4,2283

Tabela G.6 – Parâmetros do processo de oxidação do H₂S para o processo Rectisol para a gaseificação em LFC.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Processo de oxidação do H ₂ S							
Vazão de gases ácidos (WC02TAIL)	kg/s	4,27	5,66	6,32	8,76	8,15	11,21
Vazão de O ₂ para oxidação (OX01OXYG)	kg/s	0,0712	0,0843	0,1026	0,1255	0,1307	0,1596
Eficiência do compressor	%	89	89	89	89	89	89
Pressão do O ₂ comprimido (OX02OXYG)	bar	10	10	10	10	10	10
Temperatura do O ₂ (OX02OXYG)	°C	320	320	320	320	320	320
Temperatura do reator de oxidação	°C	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Pressão do reator de oxidação	bar	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Vazão de gases após o reator (OX01FLGS)	kg/s	4,3381	5,7394	6,4257	8,8809	8,2854	11,3694
Temperatura dos gases após o trocador de calor (OX02FLGS)	°C	160	160	160	160	160	160
Vazão de vapor gerador (OX01STEAM)	kg/s	2,05	2,75	3,09	4,27	3,98	5,46
Pressão do vapor (OX01STEAM)	bar	22	22	22	22	22	22
Temperatura do vapor (OX01STEAM)	°C	241	223	218	218	219	220
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	0,0893	0,1065	0,1289	0,1590	0,1644	0,2022
Consumo de energia térmica (OX01HEAT)	MW _{th}	1,8283	2,5691	2,4907	3,8786	3,1459	4,8961
Vazão de gases liberados pela chaminé na saída do processo de oxidação de H ₂ S (OX03FLGS)							
Vazão de N ₂ (OX02FLGS)	kg/s	0,4683	0,6206	0,6940	0,9608	0,8950	1,2302
Vazão de O ₂ (OX02FLGS)	kg/s	0,0341	0,0403	0,0490	0,0600	0,0625	0,0763
Vazão de H ₂ O (OX02FLGS)	kg/s	0,6439	0,8521	0,9539	1,3186	1,2299	1,6881
Vazão de SO ₂ (OX02FLGS)	kg/s	0,0198	0,0198	0,0275	0,0275	0,0344	0,0344
Vazão de CO ₂ (OX02FLGS)	kg/s	3,1797	4,2065	4,7014	6,5140	6,0636	8,3404
Consumo de energia necessária para o aumento da temperatura do syngas no fluxo de saída (WC12SYCL)							
Consumo de energia térmica (WC12HEAT)	MW _{th}	1,3776	2,5788	1,6473	2,8848	1,8346	3,1801

G.3 Remoção de partículas, remoção de alcatrões e remoção de gases ácidos por meio do processo Rectisol para gaseificação em Leito Arrastado

Tabela G.7 – Principais resultados para os processos de remoção das partículas (ciclone), alcatrões (lavador de gases), compressão e resfriamento do syngas.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Ciclone							
Eficiência do ciclone	%	80	80	80	80	80	80
Pressão dos gases na saída (WC01SYCL)	bar	39,5	39,5	39,5	39,5	39,5	39,5
Vazão mássica de cinzas (WC01ASH)	kg/s	0,3096	0,3096	0,4287	0,4287	0,5375	0,5375
Redução da temperatura do syngas (geração de vapor)							
Temperatura do syngas (WC02SYCL)	°C	130	130	130	130	130	130
Vazão de gases (WC02SYCL)	kg/s	10,3756	17,5074	14,3900	24,2292	17,6744	29,5730
Vazão de vapor gerado (WC01STEAM)	kg/s	4,80	12,00	6,93	16,85	9,80	22,64
Temperatura do vapor (WC01STEAM)	°C	409	402	404	407	398	400
Pressão do vapor (WC01STEAM)	bar	40	40	40	40	40	40
Eficiência da bomba	%	80	80	80	80	80	80
Consumo de eletricidade (WC01ELEC)	MW _{el}	0,0276	0,0689	0,0398	0,0968	0,0563	0,1300
Lavador de gases							
Temperatura de saída (WC03SYCL)	°C	123	124	123	124	117	124
Pressão de saída (WC03SYCL)	bar	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0	36,0
Vazão de água (WC04WATE)	kg/s	0,8055	1,0384	1,1537	1,4630	1,5342	1,8577
Vazão efluentes gerados (WC01WASW)	m ³ /s	1,6447	7,0502	2,2666	9,7244	2,6900	11,8818
Consumo de eletricidade (WC02ELEC)	MW _{el}	0,0043	0,0055	0,0061	0,0078	0,0081	0,0099
Compressão do syngas e resfriamento							
Vazão comprimida (WC04SYCL)	kg/s	9,6144	11,5727	13,3846	16,0750	16,6528	19,6835
Pressão de saída do syngas (WC04SYCL)	bar	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Temperatura na compressão (WC04SYCL)	°C	136	136	136	136	130	137
Eficiência do compressor	%	89	89	89	89	89	89
Consumo de eletricidade (WC03ELEC)	MW _{el}	0,1889	0,2429	0,2709	0,3425	0,3516	0,4359
Energia térmica dissipada (WC01HEAT)	MW _{th}	-2,6029	-3,4645	-3,6881	-4,8520	-4,6034	-6,0588

Tabela G.8 – Parâmetros de operação e consumos energéticos do sistema de Rectisol para remoção dos gases ácidos do syngas proveniente da gaseificação em LA.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Processo de remoção de gases ácidos através do processo Rectisol							
Absorvedor (C1)							
Taxa de reposição de CH ₃ OH (WC02MEOH)	kg/s	0,0161	0,0208	0,0231	0,0293	0,0304	0,0372
Temperatura de entrada (WC05SYCL)	°C	-35	-35	-35	-35	-35	-35
Pressão de entrada (WC05SYCL)	bar	40	40	40	40	40	40
Volume de gás na entrada (WC05SYCL)	m ³ /s	0,2243	0,2853	0,3232	0,4035	0,4291	0,5177
Concentrador de H ₂ S (C2)							
Temperatura de entrada (WC03ACGS)	°C	-28	-28	-28	-28	-28	-28
Pressão de entrada (WC03ACGS)	bar	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Vazão de syngas na entrada (WC03ACGS)	m ³ /s	1,0358	1,7390	1,4316	2,4024	1,8237	2,8632
Vazão de syngas na entrada (WC03ACGS)	kg/s	9,6144	11,5727	13,3846	16,0750	16,6528	19,6835
Vazão de CO ₂ removida (WC01CO2)	kg/s	1,8941	3,2873	2,2470	4,6312	2,4115	5,8812
Vazão de H ₂ S removida (WC01CO2)	kg/s	0,0036	0,0046	0,0051	0,0065	0,0067	0,0082
Vazão de CH ₃ OH removida (WC01CO2)	kg/s	0,0020	0,0027	0,0029	0,0037	0,0039	0,0047
Stripper de CO ₂ (C3)							
Temperatura de entrada (WC07SYCL)	°C	-45	-45	-45	-45	-45	-45
Pressão de entrada (WC07SYCL)	bar	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Vazão de syngas na entrada (WC07SYCL)	m ³ /s	1,0439	1,7348	1,5207	2,3770	2,0317	2,7537
Vazão de syngas na entrada (WC07SYCL)	kg/s	7,7308	8,2990	11,1527	11,4629	14,2611	13,8266
Taxa de reposição de N ₂ (WC01N2)	kg/s	0,5856	0,7550	0,8387	1,0636	1,1038	1,3507
Vazão de CO ₂ removida (WC01TAIL)	kg/s	0	1,1910	0	1,6778	0	2,1307
Vazão de H ₂ S removida (WC01TAIL)	kg/s	0,0020	0,0026	0,0029	0,0036	0,0038	0,0046
Vazão de CH ₃ OH removida (WC01TAIL)	kg/s	0,0008	0,0010	0,0012	0,0015	0,0015	0,0019
Vazão de N ₂ removida (WC01TAIL)	kg/s	0,5859	0,7553	0,8392	1,0641	1,1044	1,3514
Regenerador de solvente (C4)							
Temperatura de entrada (WC11ACGS)	°C	60	60	60	60	60	60
Pressão de entrada (WC11ACGS)	bar	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Vazão de vapor (WC02STEA)	kg/s	0,7852	1,0122	1,1246	1,4261	1,4800	1,8110
Temperatura do vapor (WC02STEA)	°C	180	180	180	180	180	180
Pressão do vapor (WC02STEA)	bar	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8	4,8
Vazão syngas na entrada (WC11ACGS)	m ³ /s	2,5530	3,6301	3,7186	4,9475	4,9665	5,6255
Vazão syngas na entrada (WC11ACGS)	kg/s	7,7277	7,1041	11,1481	9,7795	14,2552	11,6887
Vazão de CO ₂ removida (WC01H2S)	kg/s	0	0,6436	0	0,9067	0	0,3503
Vazão de H ₂ S removida (WC01H2S)	kg/s	0,0050	0,0034	0,0066	0,0045	0,0078	0,0055
Vazão de CH ₃ OH removida (WC01H2S)	kg/s	0,0133	0,0171	0,0190	0,0241	0,0250	0,0306
Água decantada (WC01H2S)	kg/s	0,7859	1,0131	1,1255	1,4273	1,4812	1,8125

Tabela G.8 – Parâmetros de operação e consumos energéticos do sistema de Rectisol para remoção dos gases ácidos do syngas proveniente da gaseificação em LA (continuação).

Vazão total de CO ₂ removida	kg/s	1,8941	5,1219	2,2470	7,2157	2,4115	8,3622
Vazão total de CH ₃ OH removida	kg/s	0,0161	0,0208	0,0231	0,0293	0,0304	0,0372
Vazão total de H ₂ S removida	kg/s	0,0106	0,0106	0,0146	0,0146	0,0183	0,0183
Vazão total de N ₂ removida	kg/s	0,5859	0,7553	0,8392	1,0641	1,1044	1,3514
Total de água decantada	kg/s	0,7859	1,0131	1,1255	1,4273	1,4812	1,8125
Eficiência de remoção de CO ₂	%	100,0	84,6	100,0	89,1	100,0	97,3
Eficiência de remoção de H ₂ S	%	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Consumo de energia térmica total	MW _{th}	2,8043	8,9706	3,1280	12,6008	3,1225	14,1602
Consumo de energia elétrica total	MW _{el}	0,8937	2,0409	1,2280	2,7710	1,5103	3,1318

Tabela G.9 – Parâmetros do processo de oxidação do H₂S para o processo Rectisol para a gaseificação em LA.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Processo de oxidação do H ₂ S							
Vazão de gases ácidos (WC02TAIL)	kg/s	3,2926	6,9216	4,2495	9,7511	5,0458	11,5815
Vazão de O ₂ para oxidação (OX01OXYG)	kg/s	0,0817	0,0963	0,1155	0,1349	0,1493	0,1706
Eficiência do compressor	%	89	89	89	89	89	89
Pressão do O ₂ comprimido (OX02OXYG)	bar	10	10	10	10	10	10
Temperatura do O ₂ (OX02OXYG)	°C	320	320	320	320	320	320
Temperatura do reator de oxidação	°C	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Pressão do reator de oxidação	bar	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Vazão de gases após o reator (OX01FLGS)	kg/s	3,3743	7,0179	4,3650	9,8860	5,1951	11,7522
Temperatura dos gases após o trocador de calor (OX02FLGS)	°C	160	160	160	160	160	160
Vazão de vapor gerador (OX01STEAM)	kg/s	1,73	3,38	2,27	4,76	2,77	5,70
Pressão do vapor (OX01STEAM)	bar	22	22	22	22	22	22
Temperatura do vapor (OX01STEAM)	°C	219	217	227	217	220	217
Consumo total de energia elétrica	MW _{el}	0,1000	0,1223	0,1407	0,1714	0,1812	0,2156
Consumo de energia térmica (OX01HEAT)	MW _{th}	2,3721	2,6188	3,3290	3,5566	4,3000	5,2964
Vazão de gases liberados pela chaminé na saída do processo de oxidação de H ₂ S (OX03FLGS)							
Vazão de N ₂ (OX02FLGS)	kg/s	0,5895	0,7596	0,8443	1,0701	1,1109	1,3589
Vazão de O ₂ (OX02FLGS)	kg/s	0,0390	0,0460	0,0552	0,0645	0,0714	0,0816
Vazão de H ₂ O (OX02FLGS)	kg/s	0,8096	1,0421	1,1593	1,4680	1,5251	1,8640
Vazão de SO ₂ (OX02FLGS)	kg/s	0,0198	0,0198	0,0275	0,0275	0,0344	0,0344
Vazão de CO ₂ (OX02FLGS)	kg/s	1,8941	5,1219	2,2470	7,2157	2,4115	8,3622
Consumo de energia necessária para o aumento da temperatura do syngas no fluxo de saída (WC12SYCL)							
Consumo de energia térmica (WC12HEAT)	MW _{th}	3,6168	1,1727	5,7142	1,5652	8,0400	2,8045

G.4 Remoção de partículas, remoção de alcatrões e remoção de gases ácidos por meio do processo de limpeza à quente dos gases

Tabela G.10 – Parâmetros do processo de craqueamento catalítico dos alcatrões e remoção das partículas em um filtro cerâmico.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Craqueamento catalítico dos alcatrões							
Eficiência de remoção dos alcatrões	%	100	100	100	100	100	100
Temperatura de entrada (GS01SYRW)	°C	964	910	994	930	1099	1028
Pressão de entrada (GS01SYRW)	bar	40	40	40	40	40	40
Vazão de entrada dos gases (GS01SYRW)	kg/s	10,763	17,900	14,926	24,765	18,346	30,245
Temperatura de saída (DC01SYCL)	°C	959	907	989	927	1082	1027
Pressão de saída (DC01SYCL)	bar	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4	39,4
Vazão de saída dos gases (DC01SYCL)	kg/s	10,763	17,900	14,926	24,765	18,346	30,245
Consumo de olivina	kg/s	0,286	0,286	0,394	0,394	0,476	0,476
Remoção das partículas em um filtro cerâmico poroso composto por alumina e carbetto de silício							
Temperatura de saída do filtro (DC02SYCL)	°C	959	907	989	927	1082	1027
Pressão de saída do filtro (DC02SYCL)	bar	38,2	38,2	38,2	38,2	38,2	38,2
Vazão de cinzas separadas (DC01ASH)	kg/s	0,383	0,383	0,531	0,531	0,665	0,665

Tabela G.11 – Parâmetros da redução de temperatura do syngas e geração de vapor.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Redução da temperatura do syngas (geração de vapor)							
Temperatura de saída (DC03SYCL)	°C	500	500	500	500	500	500
Pressão de saída (DC03SYCL)	bar	38,2	38,2	38,2	38,2	38,2	38,2
Vazão de saída dos gases (DC03SYCL)	kg/s	10,380	17,517	14,395	24,234	17,681	29,580
Pressão do vapor gerado (DC01STEA)	bar	22	22	22	22	22	22
Temperatura do vapor (DC01STEA)	°C	221	218	218	218	218	218
Vazão de vapor gerado (DC01STEA)	kg/s	3,07	5,23	4,57	7,62	6,77	11,59
Eficiência da bomba	%	80	80	80	80	80	80
Consumo de eletricidade (DC01ELEC)	MW _{el}	0,0095	0,0162	0,0141	0,0236	0,0209	0,0358

Tabela G.12 – Parâmetros do filtro cilíndrico poroso composto por carvão ativado suportado com sorventes para a remoção de álcalis.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Filtro para remoção de álcalis							
Vazão de H ₂ O removida (DC01IMPU)	kg/s	0,7512	5,9191	0,9915	8,1280	1,1699	9,8735
Vazão de NH ₃ removida (DC01IMPU)	kg/s	0,0011	0,0020	0,0015	0,0026	0,0016	0,0022
Vazão de HCl removida (DC01IMPU)	kg/s	0,0020	0,0020	0,0028	0,0028	0,0035	0,0035
Pressão de saída (DC04SYCL)	bar	37,3	37,3	37,3	37,3	37,3	37,3
Temperatura de saída (DC04SYCL)	°C	500	500	500	500	500	500

Tabela G.13 – Parâmetros do processo de dessulfurização.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Reator de dessulfurização							
Vazão de H ₂ S na entrada (DC04SYCL)	kg/s	0,0105	0,0105	0,0146	0,0146	0,0183	0,0183
Vazão ZnO adicionada (DC01ZNO)	kg/s	0,0302	0,0302	0,0419	0,0419	0,0525	0,0525
Reator de regeneração							
Vazão de ZnS produzida (DC05SYCL)	kg/s	0,0299	0,0299	0,0414	0,0414	0,0518	0,0518
Pressão de saída (DC06SYCL)	bar	35	35	35	35	35	35
Temperatura de saída (DC06SYCL)	°C	750	750	750	750	750	750
Vazão de O ₂ adicionada (DC02OXYG)	kg/s	0,0185	0,0185	0,0256	0,256	0,0320	0,0320
Compressão do oxigênio							
Vazão de O ₂ adicionada (DC02OXYG)	kg/s	0,0185	0,0185	0,0256	0,256	0,0320	0,0320
Pressão de compressão (DC02OXYG)	bar	35	35	35	35	35	35
Temperatura do O ₂ (DC02OXYG)	°C	556	556	556	556	556	556
Eficiência do compressor	%	89	89	89	89	89	89
Consumo de energia (DC02ELEC)	MW _{el}	0,0098	0,0098	0,0135	0,0135	0,0169	0,0169
Consumo de energia para a produção de O ₂	MW _{el}	0,0157	0,0157	0,0217	0,0217	0,0272	0,0272
Filtro de separação do SO ₂ no regenerador							
Vazão de SO ₂ removida (DC01SO2)	kg/s	0,0196	0,0196	0,0272	0,0272	0,0341	0,0341
Vazão de H ₂ S na entrada (DC04SYCL)	kg/s	0,0105	0,0105	0,0146	0,0146	0,0183	0,0183
Vazão de H ₂ S na saída (DC08SYCL)	kg/s	1,05E-4	1,05E-4	1,46E-4	1,46E-4	1,83E-4	1,83E-4
Vazão de H ₂ S removida	kg/s	0,0104	0,0104	0,0145	0,0145	0,0181	0,0181
Eficiência de remoção de H ₂ S	%	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0	99,0
Temperatura de saída (DC08SYCL)	°C	750	750	750	750	750	750
Pressão de saída (DC08SYCL)	bar	35	35	35	35	35	35
Consumo de eletricidade no processo	MW _{el}	0,0558	0,0558	0,0772	0,0772	0,0968	0,0968

Tabela G.14 – Parâmetros para compressão do syngas antes da entrada do sistema de membranas e redução da temperatura do syngas para a geração de vapor.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Compressão do syngas							
Vazão de syngas (DC09SYCL)	kg/s	9,617	11,586	13,388	16,090	16,492	19,687
Pressão de compressão (DC09SYCL)	bar	50	50	50	50	50	50
Temperatura de saída (DC09SYCL)	°C	868	850	869	851	871	854
Eficiência do compressor	%	89	89	89	89	89	89
Consumo de eletricidade (DC03ELEC)	MW _{el}	1,7398	2,2103	2,4904	3,1130	3,2448	3,9508
Redução da temperatura do syngas (geração de vapor)							
Temperatura de saída (DC10SYCL)	°C	210	210	210	210	210	210
Pressão de saída (DC10SYCL)	bar	50	50	50	50	50	50
Vazão de syngas (DC10SYCL)	kg/s	9,617	11,586	13,388	16,090	16,492	19,687
Vazão de vapor gerado (DC02STEAA)	kg/s	3,85	4,98	5,41	6,95	6,78	8,55
Temperatura do vapor (DC02STEAA)	°C	218	218	217	218	217	224
Pressão do vapor (DC02STEAA)	bar	22	22	22	22	22	22
Eficiência da bomba	%	80	80	80	80	80	80
Consumo de eletricidade (DC04ELEC)	MW _{el}	0,0119	0,0154	0,0167	0,0215	0,0210	0,0264

Tabela G.15 – Parâmetros para remoção do CO₂ através do processo de membranas poliméricas, aquecimento do syngas e vapor produzido.

Parâmetro	Unidade	Cenário C1		Cenário C2		Cenário C3	
		SB=0	SB=1	SB=0	SB=1	SB=0	SB=1
Membranas poliméricas para remoção de CO ₂							
Vazão de CO ₂ na entrada (DC10SYCL)	kg/s	1,8908	6,0672	2,2421	8,1136	1,9761	8,6011
Vazão de CO ₂ removida (DC11SYCL)	kg/s	1,7585	5,4605	2,0403	7,4645	1,8378	7,9130
Eficiência de remoção	%	93,0	90,0	91,0	92,0	93,0	92,0
Consumo de energia necessária para o aumento da temperatura do syngas no fluxo de saída (DC12SYCL)							
Consumo de energia térmica (DC01HEAT)	MW _{th}	3,4971	1,9707	5,3196	2,8967	7,3933	4,7577
Vapor produzido							
Vazão de vapor (DC03STEAA)	kg/s	6,92	10,21	9,98	14,57	13,55	20,14
Pressão de compressão (DC03STEAA)	bar	22	22	22	22	22	22
Temperatura de saída (DC03STEAA)	°C	220	218	218	218	217	221