

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Diogo Josué de Souza Santos

**Avaliação Termodinâmica e Econômica da Síntese de Amônia, Gás Natural
e Metanol Através da Rota de Gaseificação de Biomassa no Contexto do
Brasil**

Área de concentração: Térmica, Fluidos e Máquinas de Fluxo

Orientador: Prof. Dr. José Carlos Escobar Palácio

Coorientador: Prof. Dr. Osvaldo José Venturini

Fevereiro de 2024

Itajubá – MG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Diogo Josué de Souza Santos

Avaliação termodinâmica e econômica da síntese de amônia, gás natural e metanol através da rota de gaseificação de biomassa no contexto do Brasil

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia em Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Térmica, Fluidos e Máquinas de Fluxo

Banca examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Modesto da Silva – UFABC

Prof. Dr. Rogério José da Silva - UNIFEI

Prof. Dr. José Carlos Escobar Palacio (Orientador) - UNIFEI

Prof. Dr. Osvaldo José Venturini (Coorientador) - UNIFEI

Dr. Alisson Aparecido Vitoriano Julio - UNIFEI

Fevereiro de 2024

Itajubá – MG

Dedido esse trabalho à minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, pela saúde e inspiração para conseguir caminhar e superar todos os desafios que aparecem durante esse percurso.

Aos meus pais, Andreilson Josué dos Santos e Roliane Aparecida de Souza por todo apoio, confiança, motivação e amor que sempre me deram. Por acreditarem que eu conseguiria realizar meus sonhos.

Ao restante de minha família, Andrea, Maria Clara, Mateus e Ariel, com certeza vocês fizeram parte desse trabalho, servindo de inspiração nos momentos de dificuldade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Carlos, pela orientação, amizade e todo o carinho que teve comigo ao longo desses anos de convívio. Todo o suporte nos momentos de dúvida, agradeço também pela disponibilidade e pelo incentivo nas suas palavras. Agradeço também ao meu coorientador, Prof. Dr. Osvaldo, que sempre se fez presente em momentos de dúvidas e principalmente servir de exemplo de profissional com suas aulas excepcionais.

Ao meu amigo Alisson que deu todo o suporte para elaboração desse trabalho, todas as dúvidas resolvidas, agradeço imensamente pelo tempo dedicado na construção desse trabalho.

Quero deixar um agradecimento especial também para a Marcella, que nos momentos difíceis se fez presente com incentivo, companhia e determinação para construção desse trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoa de Nível Superior (CAPES), à Agência Alemã de Cooperação Internacional através do edital GIZ, ao Centro de Hidrogênio Verde (CH₂V), à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) Projeto RED 00090-21 e no Projeto APQ 02372/23 pelo apoio financeiro e finalmente ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) Projeto .

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou, sobre aquilo que todo mundo vê.”

Resumo

Essa pesquisa explora o potencial da síntese de combustíveis sintéticos e da produção de amônia no Brasil através do bagaço de cana-de-açúcar e o Resíduo Sólido Urbano, ambas biomassas consideradas como importantes no cenário energético brasileiro pelo Programa Nacional de Energia 2030 e 2050. Os estudos de caso consideram primeiramente uma gaseificação com 2 diferentes agentes da gaseificação, apenas com ar e outro com ar e vapor adicionados simultaneamente para a obtenção do hidrogênio, que será utilizado para a síntese dos demais produtos. As plantas são analisadas pelo indicador termodinâmico de 1ª lei para determinação da eficiência geral sem considerar um cenário de aproveitamento térmico por regeneração. Também são analisados os custos nivelados de H₂, NH₃, GNS e CH₃OH a fim de quantificar a produção desses produtos através de uma rota renovável perante às rotas convencionais de energia fóssil. Observa-se que a gaseificação utilizando a adição de ar e vapor favorece a produção de hidrogênio em todos os cenários avaliados, reduzindo os custos nivelados e obtendo maiores eficiências da planta. O aumento na produtividade de hidrogênio tem por consequência obtenção de amônia, GNS e metanol com menores custos de produção e maiores eficiências.

Palavras-chaves: Biomassa, hidrogênio, combustível sintético, amônia gaseificação.

Abstract

This research explores the potential for synthesizing synthetic fuels and producing ammonia in Brazil using sugarcane bagasse and solid urban waste, both biomasses considered important in the Brazilian energy scenario by the National Energy Program 2030 and 2050. The case studies first consider gasification with 2 different gasification agents, with air only and another with air and steam added simultaneously to obtain hydrogen, which will be used to synthesize the other products. The plants are analyzed using the 1st law thermodynamic indicator to determine the overall efficiency without considering a scenario of thermal use by regeneration. The levelized costs of H_2 , NH_3 , GNS and CH_3OH are also analyzed in order to quantify the viability of these products through a renewable route compared to conventional fossil energy routes. It can be seen that gasification using the addition of air and steam favors hydrogen production in all the scenarios evaluated, reducing levelized costs and obtaining higher plant efficiencies. The increase in hydrogen productivity results in the production of ammonia, GNS and methanol with lower production costs and higher efficiencies.

Keywords: Biomass, hydrogen, synthetic fuel, ammonia, gasification.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista De Tabelas	xiv
Lista De Abreviações	xvii
1. Introdução	21
1.1 Contextualização.....	21
1.2 Motivação	22
1.3 Justificativa	23
1.4 Objetivos Gerais	24
1.5 Estrutura do trabalho.....	25
2. Revisão Bibliográfica	27
2.1. Biomassa.....	27
2.2. Processo de gaseificação.....	27
2.3 Tipos de Gaseificadores.....	28
2.3.1 Gaseificador de Leito Fixo, Contracorrente (“ <i>up draft</i> ”)	28
2.3.2 Gaseificador de Leito Fixo, Co-corrente (“ <i>Downdraft</i> ”).....	29
2.3.3 Gaseificador de Fluxo Cruzado	31
2.3.4 Gaseificador de Leito Fluidizado	31
2.4 Agentes da Gaseificação	32
2.5 Escala dos Gaseificadores.....	34
2.6 Parâmetros importantes da Gaseificação	35
2.6.1 Temperatura de gaseificação.	36
2.6.2 Razão de Equivalência.....	36
2.6.3 Composição Elementar da Biomassa	37
2.6.4 Umidade	37
2.6.5 Agente da Gaseificação	38
2.6.6 Limitações da Gaseificação	39
2.7 Modelos de Gaseificação de Biomassa.....	39
2.8 Descrição dos softwares de Simulação.....	42
2.8.1 Aspen Plus®.....	42
2.8.2 Aspen Hysys.....	44
2.9 Produção de H ₂ a partir da Gaseificação	46
2.10 Impactos Ambientais	47
2.11 Alternativas para aproveitamento do H ₂	48

2.12	Uso de Hidrogênio para Produção de Amônia	48
2.13	Aplicações da Amônia	49
2.14	Classificação da Amônia	50
2.14.1	Amônia Cinza	51
2.14.2	Amônia Azul	52
2.14.3	Amônia Verde	53
2.15	Processos de Produção da Amônia	53
2.16	Impactos Ambientais na Produção de Amônia	55
2.17	Comparação dos Custos da Produção de Amônia	57
2.18	Gás Natural Sintético	58
2.19	Produção do GNS	61
2.20	Aproveitamento do Hidrogênio para Produção de Gás Natural Sintético	63
2.21	Custo da produção do gás natural sintético.....	64
2.22	Metanol	66
2.23	Processos de Síntese de Metanol	68
2.24	Metanol a partir da Gaseificação de Biomassa	69
2.25	Impacto Ambiental da Gaseificação de Biomassa na Síntese de Metanol	70
2.26	Custo da Síntese de Metanol.....	70
3	Metodologia.....	72
3.1	Fluxograma de pesquisa.....	72
3.2	Descrição do fluxograma de pesquisa.....	74
3.2.1	Fluxograma de processos	74
3.3	Análise econômica	75
4	Gaseificação de Biomassa para Produção de Hidrogênio (H₂) Erro! Indicador não definido.	
4.1	Planta de Gaseificação de Biomassa..... Erro! Indicador não definido.	
4.1.1	Estudos de caso..... Erro! Indicador não definido.	
4.1.1.1	Cenário 2 - Gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar... Erro! Indicador não definido.	
4.1.1.2	Cenário 2 - Gaseificação do CDRSU..... Erro! Indicador não definido.	
4.2	Simulação da planta de gaseificação..... Erro! Indicador não definido.	
4.2.1	Especificação dos Componentes	Erro! Indicador não definido.
4.2	Etapas do Processo de Modelagem e Simulação	Erro! Indicador não definido.
4.2.1	Etapa 1: Pré-tratamento/secagem.	Erro! Indicador não definido.
4.2.2	Etapa 2: Separação da biomassa.....	Erro! Indicador não definido.
4.2.3	Temperatura de gaseificação	Erro! Indicador não definido.

- 4.2.4 Etapa 3: Gaseificação **Erro! Indicador não definido.**
- 4.2.5 Etapa 4: Resfriamento **Erro! Indicador não definido.**
- 4.2.6 Etapa 5: Limpeza **Erro! Indicador não definido.**
- 4.2.7 Etapa 6: WSG **Erro! Indicador não definido.**
- 4.2.8 Etapa 7: Separação do hidrogênio **Erro! Indicador não definido.**
- 4.2.9 Etapa 8: CCS **Erro! Indicador não definido.**
- 4.3 Indicadores de Desempenho **Erro! Indicador não definido.**
- 4.3.1 Eficiência de 1º Lei **Erro! Indicador não definido.**
- 4.3.2 Produtividade específica de combustível obtido na planta **Erro! Indicador não definido.**
- 4.4 Validação do Modelo **Erro! Indicador não definido.**
- 4.4.1 Modelo químico de Zainal et al. (2001) **Erro! Indicador não definido.**
- 4.4.2 NEST UNIFEI **Erro! Indicador não definido.**
- 4.5 Resultados da planta de gaseificação **Erro! Indicador não definido.**
- 4.5.1 Análise da Influência dos Parâmetros de Operação na Composição do Gás e na Eficiência do Gaseificador **Erro! Indicador não definido.**
- 4.5.2 Cenário 1 - Caso A **Erro! Indicador não definido.**
- 4.5.3 Cenário 1 - Caso B **Erro! Indicador não definido.**
- 4.5.4 Cenário 2 - Caso E **Erro! Indicador não definido.**
- 4.5.5 Cenário 2 - Caso F **Erro! Indicador não definido.**
- 4.6 Comparação de Resultados: Composição do Gás de Síntese. **Erro! Indicador não definido.**
- 4.7 Análise dos parâmetros de operação nas etapas de limpeza, WGS e PSA que favorecem a Produção de Hidrogênio **Erro! Indicador não definido.**
- 4.8 Vazão de hidrogênio específico produzido **Erro! Indicador não definido.**
- 4.9 Demandas térmicas e elétricas do sistema **Erro! Indicador não definido.**
- 4.10 Análise Econômica da Planta de gaseificação. **Erro! Indicador não definido.**
- 4.11 Análise do custo de produção de hidrogênio em Função da Capacidade da Planta **Erro! Indicador não definido.**
- 4.12 Conclusões **Erro! Indicador não definido.**
- 5 Síntese de Amônia pela Rota da Gaseificação de Biomassa Erro! Indicador não definido.**
- 5.1 Estado da Arte da Síntese de Amônia **Erro! Indicador não definido.**
- 5.2 Estudos de caso da síntese de amônia. **Erro! Indicador não definido.**
- 5.2.1 Cenário 1 – Síntese de amônia – Bagaço de cana-de-açúcar **Erro! Indicador não definido.**
- 5.2.2 Cenário 2 – Síntese de amônia - CDRSU **Erro! Indicador não definido.**

5.3	Planta de Síntese de Amônia	Erro! Indicador não definido.
5.3.1	Obtenção do Nitrogênio.....	Erro! Indicador não definido.
5.3.2	Obtenção do Hidrogênio.....	Erro! Indicador não definido.
5.3.3	Misturador de Hidrogênio e Nitrogênio	Erro! Indicador não definido.
5.3.4	Reator de síntese de amônia	Erro! Indicador não definido.
5.4	Planta de Síntese de Amônia através da Gaseificação de Biomassa .	Erro! Indicador não definido.
5.5	Modelo de Síntese de Amônia	Erro! Indicador não definido.
5.5.1	Misturador	Erro! Indicador não definido.
5.5.2	Sistema de Compressão	Erro! Indicador não definido.
5.5.3	Reator de Síntese de Amônia.....	Erro! Indicador não definido.
5.5.4	Separador de amônia dos gases não convertidos.	Erro! Indicador não definido.
5.5.5	Separador	Erro! Indicador não definido.
5.5.6	Amônia produzida na planta.....	Erro! Indicador não definido.
5.6	Demandas Térmicas e Elétricas do Sistema	Erro! Indicador não definido.
5.7	Validação dos Resultados com a Literatura.....	Erro! Indicador não definido.
5.8	Análise Econômica	Erro! Indicador não definido.
5.9	Análise do custo de produção da Amônia em Função da Capacidade da Planta.	Erro! Indicador não definido.
5.10	Conclusões	Erro! Indicador não definido.
6	Síntese de gás natural sintético	Erro! Indicador não definido.
6.1	Planta de síntese de gás natural sintético	Erro! Indicador não definido.
6.2	Estudos de caso da síntese de metanol.....	Erro! Indicador não definido.
6.2.1	Cenário 1 – Síntese de gás natural sintético – bagaço de cana-de-açúcar....	Erro! Indicador não definido.
6.2.2	Cenário 2 – Síntese de gás natural sintético – CDRSU.....	Erro! Indicador não definido.
6.3	Insumos da planta de Gás Natural Sintético	Erro! Indicador não definido.
6.3.1	Obtenção do Hidrogênio.....	Erro! Indicador não definido.
6.3.2	Obtenção do Dióxido de Carbono	Erro! Indicador não definido.
6.4	Planta de Síntese de Gás Natural Sintético	Erro! Indicador não definido.
6.4.1	Modelagem da Planta	Erro! Indicador não definido.
6.4.2	Componentes utilizados na síntese de GNS	Erro! Indicador não definido.
6.4.2.1	Misturador.....	Erro! Indicador não definido.
6.4.2.2	Reator RPluG no Aspen Plus® v11.....	Erro! Indicador não definido.
6.5	Síntese de Gás Natural	Erro! Indicador não definido.

6.5.1	Validação da Cinética Química do GNS	Erro! Indicador não definido.
6.6	Produtividade de GNS	Erro! Indicador não definido.
6.7	Demandas térmicas e elétricas	Erro! Indicador não definido.
6.8	Análise econômica	Erro! Indicador não definido.
6.9	Análise do custo de produção de GNS em Função da Capacidade da Planta.....	Erro! Indicador não definido.
6.10	Conclusões	Erro! Indicador não definido.
7	Síntese de Metanol pela rota da Gaseificação de Biomassa	Erro! Indicador não definido.
7.1	Estudos de caso da síntese de metanol.....	Erro! Indicador não definido.
7.1.1	Cenário 1 – Síntese de metanol - Bagaço de cana-de-açúcar	Erro! Indicador não definido.
7.1.2	Cenário 2 – Síntese de metanol – CDRSU	Erro! Indicador não definido.
7.2	Insumos da Síntese de Metanol	Erro! Indicador não definido.
7.2.1	Planta de Produção de Hidrogênio	Erro! Indicador não definido.
7.2.2	Planta de Captura de CO ₂	Erro! Indicador não definido.
7.3	Planta de Síntese de Metanol	Erro! Indicador não definido.
7.3.1	Modelagem da planta de metanol em Aspen Plus® v11.....	Erro! Indicador não definido.
7.3.2	Componentes utilizados na síntese de metanol ...	Erro! Indicador não definido.
7.3.2	Compressão de Hidrogênio e Dióxido de Carbono	Erro! Indicador não definido.
7.3.3	Misturador de gases	Erro! Indicador não definido.
7.3.4	Reator de Síntese de Metanol	Erro! Indicador não definido.
7.4	Vazão mássica de Metanol obtido	Erro! Indicador não definido.
7.5	Validação da síntese de metanol.....	Erro! Indicador não definido.
7.6	Demandas Térmicas e Elétricas	Erro! Indicador não definido.
7.7	Análise econômica	Erro! Indicador não definido.
7.8	Análise do custo de produção de metanol em Função da Capacidade da Planta.	Erro! Indicador não definido.
7.9	Conclusão.....	Erro! Indicador não definido.
8	Conclusões.....	Erro! Indicador não definido.
8.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	Erro! Indicador não definido.
9	Referências bibliográficas.....	80

Lista de Figuras

Figura 2.1. Gaseificar de leito fixo contracorrente.....	29
Figura 2.2. Gaseificar de leito fixo contracorrente.....	30
Figura 2.3. Gaseificar de leito fixo contracorrente.....	31
Figura 2.4. Dois tipos de gaseificadores de leito fluidizado a) leito borbulhante; b) circulante. Fonte: Adaptado de (GÓMEZ-BAREA; LECKNER, 2010).	32
Figura 2.5. Produção da amônia cinza baseada no hidrogênio cinza a partir do gás natural. Fonte: Adaptado de Gezerman (2022).....	52
Figura 2.6. Produção da amônia azul baseada no hidrogênio azul a partir do gás natural.	52
Figura 2.7. Produção da amônia verde baseada no hidrogênio verde a partir da eletrólise da água.....	53
Figura 2.8. Custo nivelado da amônia para diferentes rotas de produção. Adaptado de Arora et al. (2016).....	57
Figura 2.9. Reatores de síntese de gás natural sintético.	61
Figura 2.10. Formação de metanol em função da temperatura e pressão.....	69
Figura 3.1. Fluxograma da pesquisa desenvolvida para os cenários avaliados.	74
Figura 3.2. Fluxograma de processos para obtenção do hidrogênio e dióxido de carbono.	75
Figura 4.1 Planta de gaseificação de bagaço de cana.	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.2. Definição dos modelos avaliados para produção do hidrogênio a partir da planta de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.3. Definição dos modelos avaliados para produção do hidrogênio a partir da planta de gaseificação de CDRSU.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.4. Conversão do RSU em CDRSU.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.5 - Planta de gaseificação de biomassa em Aspen Plus® v11.	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.6 - Processo de secagem da biomassa.	Erro! Indicador não definido.
Figura 4.7 - Separação da umidade da corrente de biomassa seca.	Erro! Indicador não definido.

- Figura 4.8 - Configuração do sistema de decomposição da biomassa seca na composição elementar. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.9 - Gaseificador e agente da gaseificação. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.10 - Resfriamento do gás de síntese por trocador de calor. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.11 - Remoção de impurezas e H₂S presentes no gás de síntese. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.12 - Representação dos reatores de alta e baixa temperatura responsáveis por realizar a reação de Shift. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.13 - Método de separação do hidrogênio do gás de síntese. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.14 - Planta de captura e armazenamento de dióxido de carbono no Aspen Hysys ® v11. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.15. Composição molar do gás de síntese e temperatura de gaseificação em função da variação da razão de equivalência para o bagaço de cana-de-açúcar. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.16. Composição molar do gás de síntese e eficiência a frio em função da variação da razão de equivalência. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.17. Concentração molar de hidrogênio a seco no gás de síntese. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.18. Composição molar do gás de síntese e temperatura de gaseificação em função da variação da razão de equivalência para o bagaço de cana-de-açúcar. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.19. Composição molar do gás de síntese e eficiência a frio em função da variação da razão de equivalência para o bagaço de cana-de-açúcar. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.20. Comportamento da eficiência de gaseificação a frio em função da razão de equivalência e agente da gaseificação. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.21. Concentração molar de hidrogênio a seco no gás de síntese para o bagaço de cana-de-açúcar. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.22. Composição molar do gás de síntese e temperatura de gaseificação em função da variação da razão de equivalência para o CDRSU. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.23. Composição molar do gás de síntese e eficiência a frio em função da variação da razão de equivalência para o CDRSU. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.24. Concentração molar de hidrogênio a seco no gás de síntese para CDRSU. ... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.25. Composição molar do gás de síntese e temperatura de gaseificação função da variação da razão de equivalência para o CDRSU. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.26. Composição molar do gás de síntese e temperatura de gaseificação função da variação da razão de equivalência para o CDRSU. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.27. Concentração molar de hidrogênio a seco no gás de síntese para CDRSU com ar e vapor. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.28. Vazão mássica específica de hidrogênio produzido na planta para diferentes biomassas. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.29. Eficiência da produção de hidrogênio com e sem captura de carbono. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.30. Distribuição dos custos por equipamentos na planta de gaseificação. **Erro! Indicador não definido.**

- Figura 4.31. Custo nivelado de hidrogênio pela rota de gaseificação de biomassa. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.32. Análise de sensibilidade do custo nivelado de hidrogênio em função da capacidade térmica de gaseificação. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 4.33. Análise de sensibilidade do custo nivelado de hidrogênio em função da capacidade da planta. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.1. Custo das principais rotas de síntese de amônia. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.2. Eficiências das rotas de síntese de amônia. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.3. Definição dos modelos avaliados para síntese de amônia a partir da gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.4. Definição dos modelos avaliados para síntese de amônia a partir da gaseificação do CDRSU. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.5. Etapas do processo de síntese de amônia. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.6. Unidade de separação de nitrogênio. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.7. Etapas da planta de síntese de amônia através da rota de gaseificação de biomassa. Fonte: Adaptado de Rosseti et al. (2023). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.8. Modelo desenvolvido para síntese de amônia através da rota de gaseificação em Aspen Plus®. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.9. Processo de mistura de hidrogênio, nitrogênio e gases não convertidos do reator. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.10. Sistema de compressão. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.11. Reator de síntese de amônia (REquiL). **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.12. Processo de separação da amônia dos gases não convertidos. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.13. Separação da dos gases de reciclo e da purga para fechar o balanço de massa na simulação. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.14. Produção específica de amônia produzida nos casos de estudo simulados. .. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.15. Conversão de nitrogênio na reação de síntese de amônia. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.16. Percentual de custo dos equipamentos no CAPEX **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.17. Custo nivelado da produção de amônia para os estudos de casos avaliados e custo nivelado da amônia convencional de 0,7 US\$/kgH₂ representado pela linha preta tracejada. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.18. Análise de sensibilidade do custo nivelado de amônia em função da capacidade de gaseificação para o bagaço de cana-de-açúcar. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 5.19. Análise de sensibilidade do custo nivelado de amônia em função da capacidade de gaseificação. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.1. Etapas do processo de produção do gás natural sintético. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.2. Definição dos modelos avaliados para síntese de gás natural sintético a partir da gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.3. Definição dos modelos avaliados para síntese de gás natural sintético a partir da gaseificação do CDRSU. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.4. Rota de conversão de bagaço de cana-de-açúcar em gás natural sintético. **Erro! Indicador não definido.**

- Figura 6.5. Sequência de blocos de simulação da planta de gaseificação e metanação para obtenção do gás natural sintético..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.6. Misturador de dióxido de carbono e hidrogênio na razão 4:1. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.7. Reator isotérmico da simulação da síntese de gás natural sintético..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.8. Conversão de dióxido de carbono no reator de síntese de GNS. ... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.9. Conversão de dióxido de carbono no reator de síntese de GNS. ... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.10. Vazão mássica de gás natural sintético por kg de biomassa seca. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.11. Custo nivelado de GNS para uma planta de gaseificação com capacidade de 3600 kg/s de biomassa seca. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.12. Análise de sensibilidade do custo do GNS para o bagaço de cana-de-açúcar. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 6.13. Análise de sensibilidade do custo do GNS para o CDRSU. . **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.1. Definição dos modelos avaliados para síntese de metanol a partir da gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.2. Definição dos modelos de síntese de metanol a partir da gaseificação de CDRSU. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.3. Planta de síntese de metanol a partir de hidrogênio e dióxido de carbono. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.4. Modelo de síntese de metanol em Aspen Plus® v11. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.5. Processo de compressão do hidrogênio..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.6. Processo de compressão do dióxido de carbono e dos gases não convertidos. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.7. Mistura dos gases de síntese do metanol e trocador de calor.. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.8. Síntese de metanol para variações na temperatura do reator de síntese..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.9. Síntese de metanol para variações da pressão do reator de síntese. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.10. Produtividade de metanol obtido. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.11. Custo nivelado do metanol..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.12. Custo nivelado do metanol em função da capacidade da planta de síntese a partir do bagaço de cana-de-açúcar. **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.13. Custo nivelado do metanol em função da capacidade da planta de síntese a partir do CDRSU..... **Erro! Indicador não definido.**
- Figura 7.14. Custo nivelado do metanol..... **Erro! Indicador não definido.**

Lista De Tabelas

Tabela 1.1. Parâmetros ambientais na produção de hidrogênio para diferentes rotas de produção. Adaptado de Ji & Wang (2021).	23
Tabela 2.1. Composição do gás de síntese a partir de diferentes agentes da gaseificação. Adaptado de (PANG, 2016).	33
Tabela 2.2. Faixa de aplicação dos diferentes tipos de gaseificadores. Adaptado de Krigmont (1999).	35
Tabela 2.3. Estudos aplicados à gaseificação e seus modelos. Fonte: Elaborado pelo autor. ...	41
Tabela 2.4. Blocos de equipamentos utilizados na modelagem de gaseificação de biomassa. ...	43
Tabela 2.5. Blocos de simulação no Aspen Hysys®	45
Tabela 2.6. Industrias que utilizam da amônia em seus produtos. Adaptado de Modak (2002.)	50
Tabela 2.7. Classificação da amônia pela rota de síntese. Adaptado de Kojima; Yamaguchi, (2022).	51
Tabela 2.8. Rotas de produção de amônia. Adaptado de Wang et al. (2022).....	54
Tabela 2.9. Estudos de casos da síntese de amônia. Adaptado de Chisalita, Petrescu & Cormos (2020).	56
Tabela 2.10. Catalisadores da síntese de gás natural sintético. Adaptado de Kuznecova & Gusca (2017).	60
Tabela 2.11. Reatores de metanação em leito fixo. Adaptado de Kopyscinski, Schildhauer & Biollaz (2010).	62
Tabela 2.12. Reatores de metanação em leito Fludizado. Adaptado de Kopyscinski, Schildhauer & Biollaz (2010).	63
Tabela 2.13. Configuração das plantas de síntese de GNS e seus respectivos custos associados. Adaptado de (Katla-Milewska; Nazir; Skorek-Osikowska, 2024).....	65
Tabela 2.14. Características do metanol na aplicação como combustível. Adaptado de Verhelst et al. (2019).	67
Tabela 3.1. Parâmetros operacionais e econômicos da planta. Fonte: elaborado pelo autor....	76
Tabela 3.2. Composição dos custos do CAPEX. Fonte: elaborado pelo autor.....	77
Tabela 4.1. Composição imediata do bagaço cana-de-açúcar (TURN et al., 2006) e do Combustível Derivado do Resíduo Sólido Urbano (LUZ et al., 2015). Erro! Indicador não definido.	
Tabela 4.2. Etapas do pré-tratamento do RSU. Adaptado de Násner (2015).. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 4.3. Potência dos equipamentos do pré-tratamento de RSU. Adaptado de Caputo (2002).	Erro! Indicador não definido.
Tabela 4.4. Razão ar combustível estequiométrico das biomassas. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 4.5. Vazões mássicas de agentes da gaseificação. Para a simulação da gaseificação de 1 kg/s de biomassa seca. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 4.6. Definição das substâncias no Aspen Plus® v11. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 4.7. Parâmetros da simulação da secagem da biomassa. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 4.8. Parâmetros de simulação da separação da umidade. Erro! Indicador não definido.	
Tabela 4.9. Parâmetros de simulação do reator de gaseificação. Erro! Indicador não definido.	

- Tabela 4.10. Vazões mássicas dos agentes da gaseificação para a gaseificação de 1kg/s de bagaço de cana-de-açúcar. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.11. Vazões mássicas dos agentes da gaseificação para a gaseificação de 1 kg/s de CDRSU..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.12. Modelagem da separação das impurezas no Aspen Plus® **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.13. Princípios de tratamento de H₂S e seus respectivos sistemas. Adaptado de Da Silva Szarblewski, De Souza Schneider & Leandro Machado, (2012). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.14. Parâmetros do reator de alta e baixa temperatura. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.15. Parâmetros de simulação do compressor..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.16. Parâmetros da simulação da separação do hidrogênio. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.17. Parâmetros de operação da planta de captura de carbono. ... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.18. Validação dos resultados obtidos pelo modelo GIZ, Zainal e Alauddin para gaseificação de madeira..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.19. Comparação dos resultados obtidos por Salles et al. (2017) e o modelo desenvolvido..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.20. Composição do gás de síntese no ponto de maior produção de hidrogênio dos cenários avaliados..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.21. Conversão de monóxido de carbono e hidrogênio nos reatores de *shift*..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.22. Produtos da planta de gaseificação. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.23. Demandas térmicas e elétricas da planta de captura de carbono e gaseificação **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.24. Eficiência geral das plantas de gaseificação com e sem adição da planta de captura de carbono..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.25. Parâmetros de referências para o cálculo do custo dos equipamentos da planta. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 4.26. Custo nivelado de hidrogênio, capacidade de produção e custo total da planta. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.1. Tecnologias de separação de nitrogênio e suas especificações quanto a necessidade de pré-tratamento e utilização comercial. Adaptado de Kuo, Wang & Chen, (2012). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.2. Vazão molar estequiométrica de hidrogênio e nitrogênio na razão 3:1..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.3. Propriedades dos reagentes na entrada do misturador. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.4. Parâmetros de operação dos equipamentos considerando o equilíbrio químico. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.5. Condição de equilíbrio dos reagentes e produtos da reação Haber-Bosch..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.6. Parâmetros operacionais do sistema de compressão. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.7. Parâmetros de simular a reação de Haber-Bosch ... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.8. Insumos da planta de síntese de amônia. **Erro! Indicador não definido.**

- Tabela 5.9. Fração molar de gases obtidos através do reator nas simulações. . **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.10. Produtos da planta de síntese de amônia e gaseificação de biomassa. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.11. Cálculo das demandas térmicas e elétricas da planta de gaseificação para produção de hidrogênio. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.12. Eficiência geral obtida no processo de síntese de amônia através da gaseificação de biomassa. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.13. Validação do modelo GIZ com resultados da literatura. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.14. Custos de referência dos equipamentos adicionais para síntese de amônia. . **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5.15. Custo nivelado de amônia, capacidade de produção e custo total da planta. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.1. Equações da cinética química da síntese de GNS. Adaptado de Falbo et al. (2018). **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.2. Parâmetros adotados da cinética química da síntese de GNS. Adaptado de (FALBO et al., 2018)..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.3. Vazão mássica dos insumos e produtos da planta de GNS para gaseificação de 3600 kg/h de biomassa seca..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.4. Conversão do dióxido de carbono no reator de síntese de gás natural. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.5. Conversão do hidrogênio no reator de síntese de gás natural. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.6. Fluxo de metano e hidrogênio na planta..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.7. Demandas térmicas e elétricas para a planta de síntese de GNS... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.8. Eficiência geral do sistema biomassa – gás natural sintético com adição de captura de carbono..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.9. Custo do reator de síntese de GNS. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 6.10. Custo da planta de síntese de GNS e custo nivelado considerando a gaseificação de 3600 kg/h de biomassa..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 7.1. Parâmetros dos compressores da linha de hidrogênio e de dióxido de carbono da síntese de metanol..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 7.2. Parâmetros da cinética química da síntese de metanol. Adaptado de Van-Dal & Bouallou (2013)..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 7.3. Vazão mássica dos insumos da planta de síntese de metanol. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 7.4. Vazões mássicas obtidas na planta de metanol..... **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 7.5. Demandas térmicas e elétricas para síntese de metanol. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 7.6. Eficiência geral do sistema biomassa-metanol. **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 7.7. Equipamentos de referência para síntese de metanol a partir do CDRSU **Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 7.8. Custo nivelado do metanol. **Erro! Indicador não definido.**

Lista De Abreviações

°C	Celsius
AC	Razão estequiométrica
ANN	Redes Neurais Artificias
AP	Potencial de acidificação
Atm	Atmosfera
BASF	<i>Badische Anilin & Soda Fabrik</i>
CAPEX	Despesas de Capital
CCS	Captura e Armazenamento de Carbono
CDRSU	Combustível Derivado do Resíduo Sólido Urbano
CEPCI	Custo de plantas de Engenharia Química
CFD	Dinâmica computacional de fluidos
COP28	28° Conferência de Mudanças Climáticas da Organização das Nações Unidas
CPFD	Dinâmica Computacional de Partículas fluidas
EPC	Engineering, Procurement and Construction
FT	Fluxo Transportado
GEE	Gases de efeito estufa
GIZ	Gesellschaft Internationale Zusammenarbeit
GNS	Gás natural sintético
GWP	Potencial de Aquecimento Global
HB	Haber-Bosch
HCs	Hidrocarbonetos leves
IEA	Agência Internacional de Energia
IPCC	Painel intergovernamental sobre Mudanças Climáticas
LCOE	Custo Nivelado de Energia
LF	Leito Fluidizado
M	Milhões
MEA	Monoetanolamina
MJ	Mega-Joule
MPa	Mega Pascal

MW	Mega-Watts
MWh	MegaWatt hora
NEST	Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída
OPEX	Despesas operacionais
PFR	Reator de fluxo contínuo
PNE2030	Plano Nacional de Energia 2030
PNE2050	Plano Nacional de Energia 2050
PSA	Adsorção por Variação de Pressão
PtMEOH	Energia para Metanol
RE	Razão de equivalência
<i>RMS</i>	Erro médio Quadrático
RSU	Resíduo Sólido Urbano
TIR	Taxa interna de Retorno
TRL	Nível de prontidão tecnológica
UTES	Usinas Termelétricas
WSG	Deslocamento de Gás de Água

1. Introdução

1.1 Contextualização

A demanda global por energia deve aumentar 48 % nas próximas duas décadas devido ao crescimento populacional. Tal aumento da demanda por energia tem por consequência o acréscimo das emissões de gases de efeito estufa (CHELVAM et al., 2024), já que o mundo é extremamente dependente da energia fornecida pelos combustíveis fósseis. No ano de 2018, 81,21 % da energia total fornecida foi de fonte fóssil (31,49 % óleo, 26,88 % carvão e 22,84 % gás natural) (JI; WANG, 2021) e no ano de 2021, 80 % (NEUMANN et al., 2023).

Com o objetivo de abordar a tendência de aquecimento global, o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC) propôs a limitação do aumento da temperatura a não mais que 1,5 °C em relação aos níveis pré-industriais, buscando atingir emissões líquidas zero de CO₂ até 2050 (ABDINASIR HASSAN, 2023). Uma medida crucial para alcançar essa meta é a redução dos gases de efeito estufa originados a partir das atividades humanas (JI; WANG, 2021). Diante disso, surge o hidrogênio como um vetor energético promissor, de modo a desempenhar um papel crucial como portador de energia nos futuros sistemas energéticos globais. À medida que os recursos de combustíveis fósseis sejam cada vez mais prejudiciais e as preocupações ambientais crescem, há uma expectativa de que o hidrogênio se torne um portador de energia química cada vez mais significativo, podendo eventualmente se tornar o principal nesse aspecto (ROSEN; KOOHI-FAYEGH, 2016).

O hidrogênio de baixo carbono foi anunciado por muitos governos como uma de suas prioridades para alcançar a neutralidade de carbono até 2050 (SECK et al., 2023). A produção de hidrogênio quadruplicou desde os anos 1970. Em 2018 atingiu a produção de 117 Mt e em 2021 de 120 Mt, sendo produzido principalmente através de combustíveis fósseis, enquanto o hidrogênio de baixo carbono foi de apenas 0,7 Mt no ano de 2021 (SECK et al., 2023). Para que a produção de hidrogênio de baixo carbono ganhe destaque e aumente a capacidade produzida, o custo do kg de H₂ produzido através das fontes renováveis devem ser competitivos com as rotas convencionais (JI; WANG, 2021).

A bioenergia também é uma alternativa frente a descarbonização do setor energético, já que pode ser utilizada para diversas aplicações dentro dos setores de energia, tais como eletricidade a partir do biogás, combustíveis líquidos e, inclusive, para a produção de hidrogênio

(KHAN et al., 2023). Além desses, aparece também a amônia. Seu papel é como uma transportadora de energia climaticamente neutra e com capacidade de evitar emissões de CO₂ ao longo de toda sua cadeia de valor (MÜLLER et al., 2024), diferentemente dos derivados do hidrogênio verde (GNS e metanol), que liberam CO₂ na sua combustão quando utilizados como combustíveis. (MÜLLER et al., 2024).

1.2 Motivação

A biomassa tem um importante papel relacionado ao sequestro de carbono no mundo, já que da sua etapa de plantio até o momento da colheita, ela está diariamente sequestrando carbono da atmosfera para o seu processo de fotossíntese (MOREIRA et al., 2016). Por isso, a biomassa tem sido considerada a principal alternativa emergente com relação à rota de energia fóssil, contando que pode fornecer energia limpa com menores emissões de gases poluentes (LI; HANEKLAUS, 2021). Um aumento de 1 % no consumo de energia fóssil tem por consequência um acréscimo de 0,234 % em emissões de dióxido de carbono por pessoa, ao passo que um aumento de 1 % no consumo de energia renovável tem a capacidade de reduzir 0,285 % o consumo de dióxido de carbono per capita (LI; HANEKLAUS, 2021).

Indo ao encontro da redução das emissões, o mundo está em busca de alternativas para a produção de hidrogênio em valores competitivos, dado que essa substância tem um alto potencial ao ser utilizado como vetor energético sustentável (ROSEN; KOOHI-FAYEGH, 2016). Para isso, diferentes rotas de produção de H₂ vêm sendo desenvolvidas para cada vez mais reduzirem os impactos ambientais e possibilitarem alternativas para a independência dos combustíveis fósseis. Tais tecnologias são, por exemplo: eletrólise da água, foto-catálise, ciclos termoquímicos ou gaseificação de biomassa (YANG et al., 2023). Os custos relacionados a essas tecnologias ainda necessitam ser reduzidos para se mostrarem competitivos frente às rotas convencionais. A eletrólise apresenta custos de 5,73 – 8,54 US\$/kgH₂, ao passo que a gaseificação de biomassa está na faixa de 1,77 – 2,77 US\$/kgH₂ (JI; WANG, 2021). Além do menor custo monetário, a gaseificação de biomassa também apresenta um impacto ambiental reduzido comparado às demais rotas, obtendo valores de 3,54 kgCO₂eq e 22,5 gSO₂eq. Os outros valores de potencial de aquecimento global (GWP) e de potencial de acidificação (AP) são mostrados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1. Parâmetros ambientais na produção de hidrogênio para diferentes rotas de produção. Adaptado de Ji & Wang (2021).

Método de produção	Média de GWP [kgCO ₂ eq]	Média de AP [kgSO ₂ eq]
Reforma de metano	11,98	15,2
Reforma de metano com CCS	3,7	15,2
Gaseificação de carvão	22,99	59,7
Gaseificação de carvão com CCS	4,87	59,7
Gaseificação de biomassa	3,54	22,5
Eletrólise* (rede)	29,21	69
Eletrólise (biomassa)	2,7	29
Eletrólise (eólica)	1,08	4,3
Eletrólise (solar)	1,82	6,1

Eletrólise * (Rede) Ji & Wang (2021) consideram a fonte de eletricidade a rede elétrica da China que tem como grande uso de centrais termelétricas que impactam negativamente o parâmetro GWP.

Pela Tabela 1.1 é possível relacionar o uso da biomassa com a consequência de menores emissões de dióxido de carbono e de dióxido de enxofre principalmente pelo fato de que o gás de síntese é composto por hidrogênio, nitrogênio, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono (GALLUCCI et al., 2019).

1.3 Justificativa

A alternativa do uso da biomassa como fonte de energia tem crescido e chamado atenção para apresentar uma alternativa às fontes de combustíveis fósseis, devido às suas vantagens relacionadas às emissões de carbono neutro, facilidade de produção e manipulação. Além da versátil possibilidade da produção de um combustível sólido (carvão vegetal), líquido (amônia, metanol, etanol) ou gasoso (gás natural sintético) (VASSILEV; VASSILEVA; VASSILEV, 2015) em contraste com os combustíveis fósseis, os quais demandam tempo de formação maior

e também podem apresentar dificuldade de acesso na natureza superior ao da biomassa (RAYCHAUDHURI; GHOSH, 2016).

Neste estudo, foram selecionadas duas fontes de biomassa proeminentes: o bagaço da cana-de-açúcar e os Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), ambas destacadas no Plano Nacional de Energia 2030 (PNE 2030) e no Plano Nacional de Energia 2050 (PEN 2050). O bagaço de cana-de-açúcar é amplamente utilizado no Brasil para geração de energia em Usinas Termelétricas (UTES), principalmente devido a sua disponibilidade, já que há uma elevada produção de açúcar e etanol no país.

Conforme estabelecido pelo Instituto Brasileiro de Pesquisas e Estatísticas (IBGE) , em 2022, o Brasil produziu 742 milhões de toneladas de cana-de-açúcar. Parte desse volume, após ser utilizado na indústria de açúcar e álcool, pode ser convertida em resíduo de bagaço de cana-de-açúcar e explorada na produção de hidrogênio por meio da gaseificação desta biomassa. Ressalta-se que as regiões que lideram a produção de cana-de-açúcar no Brasil, com potencial para fornecer biomassa para as plantas de gaseificação, são as regiões do Sudeste e Nordeste, com destaque para São Paulo e Minas Gerais, conforme previsto no PNE 2030.

A produção de RSU no Brasil em 2018, segundo o PNE 2050, foi de 79,7 Mt, sendo que 60 % das cidades brasileiras encaminham 30 milhões de toneladas de RSU para locais inadequados. Em relação ao aproveitamento energético, 50 % de sua composição típica é de material orgânica, 40 % de embalagens e 10 % de inertes. Somente esse setor movimentou cerca de 28 bilhões de reais em 2018, com maior participação da iniciativa privada.

Dessa forma, o Brasil apresenta a possibilidade de exploração dos resíduos de bagaço de cana-de-açúcar e RSU para movimentar um mercado de produção de hidrogênio verde, que vem crescendo cada vez mais para reduzir os impactos ambientais associados às demandas energéticas no mundo.

1.4 Objetivos Gerais

Diante do potencial do uso da biomassa como forma de geração de energia no Brasil devido a sua elevada disponibilidade, variedade de resíduos agrícolas e climas favoráveis em sua vasta extensão territorial, é possível produzir um gás de síntese composto principalmente por monóxido de carbono, hidrogênio e metano. Este trabalho tem como objetivo geral realizar uma avaliação energética e econômica da produção de hidrogênio e outros produtos derivados a partir da gaseificação de biomassa considerando os benefícios que podem ser obtidos utilizando a tecnologia de captura de carbono.

Para que o objetivo principal possa ser alcançado é necessário cumprir com os objetivos específicos:

- i) Desenvolver um modelo termodinâmico de simulação de um sistema de gaseificação para a produção de hidrogênio a partir de bagaço de cana-de-açúcar e de Resíduos Sólidos Urbanos;
- ii) Desenvolver um modelo termodinâmico de simulação de um sistema de captura de carbono que possa ser integrado às diferentes alternativas de produção de hidrogênio e outros produtos;
- iii) Desenvolver um modelo termodinâmico de simulação para produção de amônia a partir do hidrogênio obtido na gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar e de Resíduos Sólidos Urbanos;
- iv) Desenvolver um modelo termodinâmico de simulação para produção de gás natural sintético a partir do hidrogênio obtido na gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar, de Resíduos Sólidos Urbanos e do dióxido de carbono capturado na planta;
- v) Desenvolver um modelo termodinâmico de simulação para produção de metanol a partir do hidrogênio obtido na gaseificação do bagaço de cana-de-açúcar, de Resíduos Sólidos Urbanos e do dióxido de carbono capturado na planta;
- vi) Avaliar energeticamente as diferentes rotas de produção consideradas;
- vii) Avaliar economicamente as diferentes rotas de produção consideradas utilizando o Custo Nivelado de Produção;
- viii) Definir a partir dos diferentes indicadores considerados quais são as rotas com os maiores benefícios.

1.5 Estrutura do trabalho

Junto da introdução do Capítulo 1, esta dissertação é estruturada por mais sete capítulos. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica dos processos de gaseificação, no qual são discutidos os efeitos do agente da gaseificação, tipo de gaseificador, razão de equivalência e temperatura da gaseificação na composição do gás de síntese para favorecer o aumento de hidrogênio. Nesta revisão também são abordados tópicos da produção de amônia, gás natural sintético e metanol por diferentes rotas de produção para avaliar os diferentes custos praticados pelas tecnologias que se baseiam em energia fóssil em relação aos processos renováveis.

No capítulo 3, a metodologia do estudo é apresentada, no qual são definidos os fluxogramas da pesquisa e a definição das biomassas a serem utilizadas. Também é apresentada a metodologia da análise financeira aplicada aos produtos da gaseificação.

O Capítulo 4 apresenta o estudo de caso das plantas de gaseificação de biomassa com diferentes agentes da gaseificação para obtenção de um gás de síntese com maior presença de hidrogênio em sua composição. Para isso, são apresentados os gráficos da produtividade e as demandas térmicas e elétricas para o cálculo da eficiência geral dos sistemas e seus resultados econômicos.

O Capítulo 5 apresenta o estudo de caso das plantas de síntese de amônia através do modelo de equilíbrio químico a partir do hidrogênio obtido pela rota da gaseificação de biomassa com diferentes agentes da gaseificação utilizando o Aspen Plus® v11, com o intuito de avaliar a melhor alternativa para se obter amônia com menor custo nivelado que substitua a síntese de amônia baseada na reforma do gás natural.

O Capítulo 6 apresenta o estudo de caso da planta de síntese de gás natural sintético a partir do hidrogênio produzido pela rota de gaseificação. Nesse capítulo é apresentada a cinética química da reação de Sabatier, bem como suas equações de equilíbrio cinético para inserção no Aspen Plus® v11 para simulação de síntese do gás natural sintético. Além disso, também são realizados os balanços de massa e energia para o cálculo da eficiência geral do sistema e o levantamento do custo nivelado do gás natural sintético em relação ao gás natural.

O Capítulo 7 apresenta o estudo de caso da planta de obtenção de metanol a partir do hidrogênio produzido pela rota de gaseificação. Nesse capítulo é apresentada a cinética química das reações de hidrogenação do monóxido de carbono, de hidrogenação do dióxido de carbono e da reação de deslocamento gás-água para implementação do modelo cinético no Aspen Plus® v11. Além disso, também são realizados os balanços de massa e energia para o cálculo da eficiência geral do sistema e o levantamento do custo nivelado do metanol através da gaseificação em relação às tecnologias convencionais.

E, por fim, o Capítulo 8 apresenta as principais conclusões do trabalho, bem como a listagem de sugestões para trabalhos futuros.

2. Revisão Bibliográfica

A revisão apresenta um conjunto de estudos que são compatíveis com os abordados neste trabalho quanto a aplicabilidade da biomassa na matriz energética do Brasil e a possibilidade de produzir insumos de baixa pegada de carbono para a síntese de combustíveis renováveis.

2.1. Biomassa

Biomassa é definida como a quantidade de matéria orgânica renovável, produzida por organismos vivos através da fotossíntese ou outras vias metabólicas, que pode ser utilizada como fonte de energia ou matéria-prima para a produção de biocombustíveis, produtos químicos e até materiais de construção (BRACMORT, 2013). A biomassa inclui, por exemplo, resíduos agrícolas, florestais, alimentares e urbanos, além de culturas energéticas.

Uma vez que a biomassa é considerada uma fonte de energia, estudos vêm sendo desenvolvidos para o aproveitamento dessa energia (PUIG-ARNAVAT; BRUNO; CORONAS, 2010) na forma de produção de calor, eletricidade e combustível (ARYAL; TANKSALE; HOADLEY, 2023; CHEN et al., 2024).

2.2. Processo de gaseificação

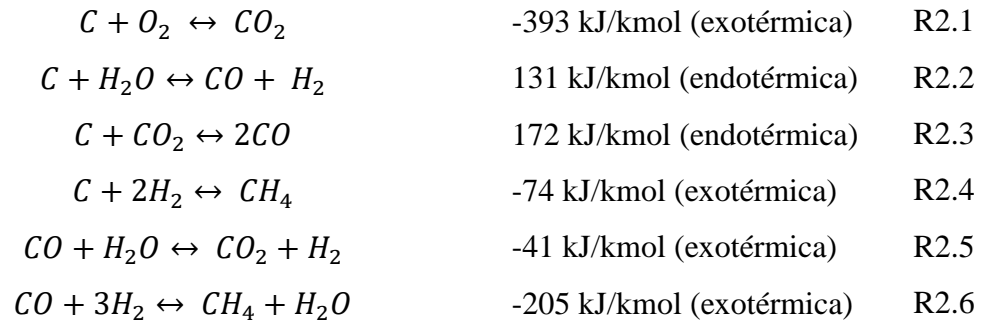
O processo de gaseificação pode ser definido em 4 fases: oxidação, secagem, pirólise e redução. Estas ocorrem no interior do gaseificador para realizar a conversão termoquímica da biomassa em um gás composto por diferentes substâncias (MOLINO; CHIANESE; MUSMARRA, 2016).

A gaseificação é um processo termoquímico que envolve a conversão de um combustível sólido em um gás combustível, em temperaturas entre 700 – 850 °C, chamado gás de síntese (ANEKE; WANG, 2017). O processo se diferencia dependendo do tipo de combustível utilizado e do agente oxidante empregado. Em geral, a gaseificação envolve as seguintes etapas:

- i. Secagem e pré-aquecimento;
- ii. Decomposição térmica;

- iii. Oxidação parcial;
- iv. Reações secundárias;
- v. Limpeza do gás.

No processo de gaseificação as reações básicas que permitem o processo são representadas pelas Reações R2.1, R2.2, R2.3, R2.4, R2.5 e R2.6.



Essas reações são reações reversíveis e dependem da temperatura e pressão (HAN et al., 2017).

2.3 Tipos de Gaseificadores

Para a gaseificação, existem diferentes gaseificadores que se diferenciam no aspecto construtivo, em relação à entrada de ar e de biomassa que alimentam o reator (KORDI; SEYYEDI, 2021). Susastriawan, Saptoadi & Purnomo (2017), explicam as vantagens, desvantagens e aspectos construtivos de cada um dos gaseificadores amplamente utilizados nessa rota de produção de energia.

2.3.1 Gaseificador de Leito Fixo, Contracorrente (“*up draft*”)

Neste gaseificador a alimentação de biomassa é feita pela parte superior do equipamento, enquanto o fluxo de gás flui na direção oposta. Ele possui alta eficiência térmica, uma vez que os gases da zona de combustão pré-aquecem o combustível a ser utilizado (KORDI; SEYYEDI, 2021). No entanto, é conhecido por produzir um gás com alto grau de impureza, uma vez que o alcatrão produzido na zona de pirólise não é craqueado na zona de combustão, pois é arrastado pelo gás produzido (Santos, 2003). O projeto da grelha é um elemento crucial para este tipo de equipamento, já que a mesma deve resistir a altas temperaturas e suportar diretamente a zona de combustão. Não é aconselhável usar de forma

direta o gás produzido por este tipo de gaseificador em motores de combustão interna, devido ao seu alto teor de alcatrão e voláteis (ANDRADE, 2007). A Figura 2.1 ilustra um gaseificador contracorrente.



Figura 2.1. Gaseificador de leito fixo contracorrente.
Fonte: Adaptado de Mishra & Upadhyay (2021).

Em um gaseificador de corrente ascendente, a biomassa é adicionada no topo, enquanto o ar é fornecido na parte inferior. A biomassa passa por secagem e pirólise na parte superior, liberando voláteis, alcatrão e carvão. A biomassa livre de voláteis desce para a zona de combustão, onde ocorre a oxidação, gerando gases de escape. Esses gases passam pela zona de redução, convertendo o carvão em gás de síntese. O gás de síntese passa por pirólise e secagem, fornecendo calor à biomassa. O calor gerado na combustão é usado pelas zonas de redução, pirólise e secagem. O gás de síntese resultante, saindo do topo do gaseificador, contém uma quantidade significativa de alcatrão e umidade (PATRA; SHETH, 2015).

2.3.2 Gaseificador de Leito Fixo, Co-corrente (“*Downdraft*”)

Este tipo de gaseificador é amplamente utilizado e difundido devido à sua capacidade de produzir gás relativamente livre de alcatrão (SINGH SIWAL et al., 2020). Nesse tipo de equipamento, a biomassa entra pela parte superior do reator, enquanto o ar é fornecido por cima ou lateralmente (JAHROMI et al., 2021). O gás gerado é direcionado para a parte inferior do

equipamento, onde passa por regiões de alta temperatura, possibilitando o craqueamento do alcatrão que é arrastado. Embora as zonas de reação nesse tipo de reator sejam bem distintas, como no gaseificador contracorrente, sua disposição é diferente. A biomassa passa, inicialmente, pela região de secagem, seguindo para a região de pirólise, zona de combustão e, finalmente, a redução (JAHROMI et al., 2021). No estágio de redução, o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H₂) são formados pela reação do carvão da zona de pirólise com o dióxido de carbono (CO₂) e água (H₂O) provenientes da zona de combustão.

Este tipo de gaseificador tem uma redução do diâmetro interno na região da zona de combustão, conhecida como garganta, onde os injetores de ar são posicionados de forma radial para garantir uma temperatura uniforme em toda a região, permitindo o craqueamento do alcatrão que passa por ela (ANDRADE, 2007). Na Figura 2.2, um gaseificador de leito fixo co-corrente foi ilustrado.

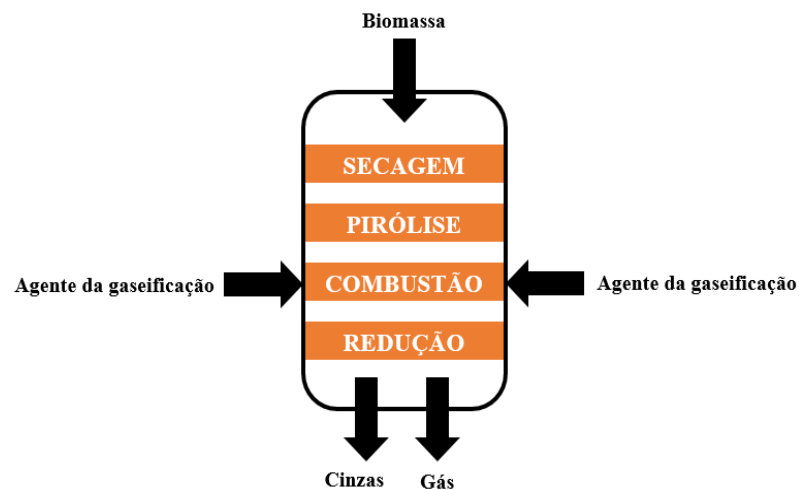


Figura 2.2. Gaseificar de leito fixo contracorrente.
Fonte: Adaptado de Mishra & Upadhyay (2021).

O gaseificador de contracorrente é mais apropriado para aplicações em pequena escala (ANEKE; WANG, 2017). Geralmente, estes possuem uma capacidade na faixa de 10 kW a 1 MW. Existem aplicações comerciais disponíveis para geração de energia em uma escala que varia de pequena a média, utilizando resíduos de madeira como matéria-prima (SUSASTRIAWAN; SAPTOADI; PURNOMO, 2017).

2.3.3 Gaseificador de Fluxo Cruzado

Esse tipo de gaseificador produz um gás com características intermediárias, mas requer uma taxa de fornecimento de ar maior em comparação com outros tipos. Além disso, apresenta uma resposta rápida a variações de carga e apresenta relativa facilidade para a construção, diante de seu peso reduzido (RAJVANSHI, 2014). No entanto, sua utilização é limitada pelo tipo de biomassa que pode ser utilizada, sendo sensível à umidade e à granulometria da biomassa (MISHRA; UPADHYAY, 2021). Na Figura 2.3 mostra-se como um gaseificador de fluxo cruzado tem seu modo de operação.

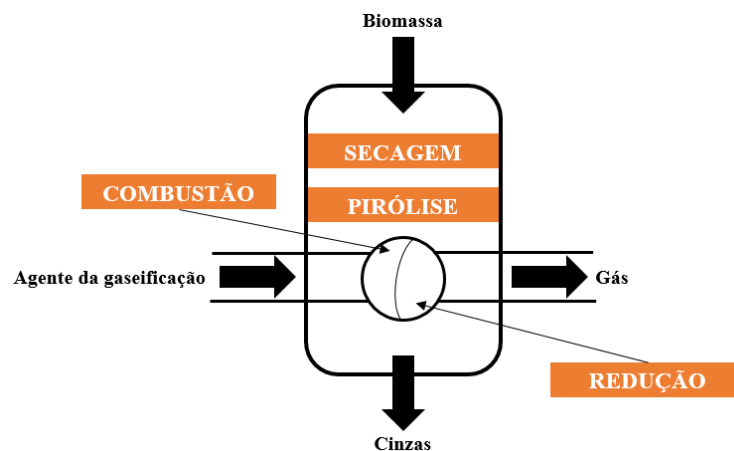


Figura 2.3. Gaseificar de leito fixo contracorrente.
Fonte: Adaptado de Mishra & Upadhyay (2021).

Dos gases produzidos que saem do topo do gaseificador de fluxo cruzado, espera-se alto teor de alcatrão com baixa eficiência energética global (SIDEK; SAMAD; SALEH, 2020).

2.3.4 Gaseificador de Leito Fluidizado

O gaseificador de leito fluidizado é caracterizado por um contato eficiente entre gás e sólido, permitindo uma circulação vigorosa das partículas envolvidas no processo. Isso favorece as reações envolvidas e permite uma uniformidade da temperatura do leito (MISHRA; UPADHYAY, 2021). Para operar, utiliza-se um leito de material como a areia, que é aquecido e mantido em suspensão por um fluido, geralmente ar (BARROS, 2017). O desempenho do equipamento depende das características da biomassa, do agente oxidante e dos parâmetros de operação, como temperatura do leito, velocidade superficial, pressão do reator e carga de biomassa.

Os gaseificadores de leito fluidizado podem ser do tipo borbulhante ou circulante. Nos borbulhantes, as partículas arrastadas pelo processo não são enviadas de volta para o leito e a biomassa é inserida diretamente na zona do leito. Nos circulantes, as partículas arrastadas são enviadas de volta para o leito, operando próximo ao regime de arraste pneumático e com maior conversão de carbono devido ao maior tempo de residência das partículas (BELGIORNO et al., 2003). Na Figura 2.4 são mostrados os dois tipos de reatores de leito fluidizado.

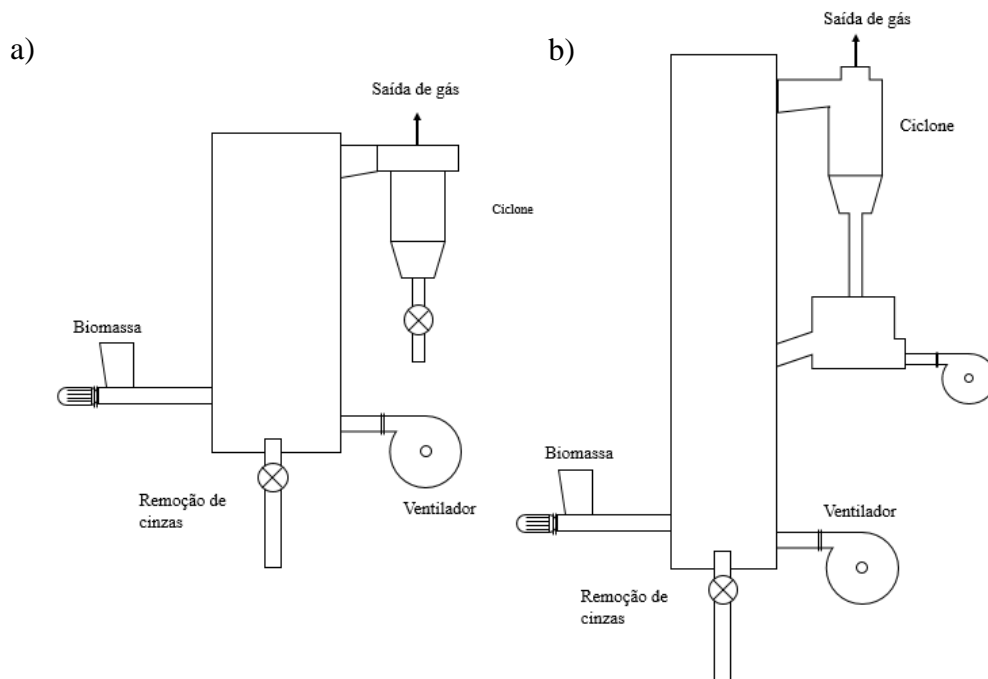


Figura 2.4. Dois tipos de gaseificadores de leito fluidizado a) leito borbulhante; b) circulante. Fonte: Adaptado de (GÓMEZ-BAREA; LECKNER, 2010).

O leito fluidizado é considerado o melhor devido à sua flexibilidade em termos de eficiência e tipos de combustíveis (SIDEK; SAMAD; SALEH, 2020).

2.4 Agentes da Gaseificação

A gaseificação é um processo termoquímico que transforma um material sólido em um gás contendo substâncias de alto poder calorífico. Essa transformação ocorre dentro de reatores na presença de um agente gaseificante como ar, vapor de água, oxigênio ou suas combinações, em razões de equivalência entre 0,2 e 0,4 (PTASINSKI, 2008). Os agentes da gaseificação podem ser diversos (SIDEK; SAMAD; SALEH, 2020):

- i) Gaseificação com ar;

- ii) Gaseificação com vapor;
- iii) Gaseificação com oxigênio;
- iv) Gaseificação com dióxido de carbono;
- v) Gaseificação com mistura dos anteriores.

Gallucci et al. (2019) realizaram testes experimentais com a gaseificação de cascas de avelã como biomassa para diferentes agentes de gaseificação para analisar os impactos dessa mudança. Os resultados mostram que a depender do agente de gaseificação o gás de síntese pode oferecer maior poder calorífico. A introdução de diferentes agentes da gaseificação traz consequências na composição do gás de síntese. A Tabela 2.1 mostra o intervalo de valores para cada substância dependendo do tipo de gaseificador e agente da gaseificação empregado.

Tabela 2.1. Composição do gás de síntese a partir de diferentes agentes da gaseificação.
Adaptado de (PANG, 2016).

Tipo de gaseificador	Agente da gaseificação	Composição do gás				
		H ₂ [%]	CO [%]	CO ₂ [%]	CH ₄ [%]	N ₂ [%]
Leito fluidizado	Ar	10 - 12	16 - 19	14 - 18	6 - 8	48 - 52
	Vapor	35 - 55	15 - 30	15 - 25	8 - 12	0
	Oxigênio	24 - 28	20 - 22	40 - 44	-	-
Leito fixo (Contra corrente)	Ar	19	23	12	5	41
Leito fixo (Co-corrente)	Ar	15 - 18	15 - 21	13 - 15	1 - 2	44 - 56
Fluxo cruzado	Oxigênio	28 - 33	20 - 25	46	2	-

A Tabela 2.1 mostra que a gaseificação com adição de vapor em gaseificadores de leito fluidizado obtém maior concentração molar de hidrogênio, indicando que essa rota pode ser uma alternativa para produção de hidrogênio.

A gaseificação com adição de vapor e oxigênio favorecem a produção de hidrogênio. Udomsirichakorn & Salam (2014) realizaram análises e mostraram que a gaseificação com

adição de vapor alcançam valores de produção específicas de hidrogênio de $60 \text{ gH}_2/\text{kg}_{\text{biomassaseca}}$ enquanto a gaseificação com ar obtém $30 \text{ gH}_2/\text{kg}_{\text{biomassaseca}}$ na temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para a gaseificação com adição de vapor e oxigênio com foco na obtenção de um gás de síntese rico em hidrogênio são necessário outros equipamentos na planta de gaseificação, tais como geradores de vapor, separador de oxigênio e unidade de recuperação de hidrogênio (MUELLERLANGER et al., 2007; SARA et al., 2016).

A gaseificação pode ser empregada para gerar um gás de síntese destinado à queima em motores a combustão, buscando obter maiores valores de poder calorífico em zonas específicas de razão de equivalência, uma vez que o gás composto é formado, principalmente, por monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e metano (BRIONES-HIDROVO et al., 2021). Nesses casos, o poder calorífico pode ser calculado através da Equação (2.1) a seguir.

$$PCI = 10768 \cdot H_2 + 12696 \cdot CO + 35866 \cdot CH_4 \quad (2.1)$$

Em que,

PCI é o poder calorífico inferior em kJ/kg;

CO é a concentração molar do monóxido de carbono presente no gás de síntese;

H₂ é a concentração molar de hidrogênio presente no gás de síntese;

CH₄ é a concentração molar de metano presente no gás de síntese.

2.5 Escala dos Gaseificadores

Os gaseificadores possuem uma faixa de operação distinta para cada um deles, devido ao seu aspecto construtivo (SUSASTRIAWAN; SAPTOADI; PURNOMO, 2017). Nesse sentido, Krigmont (1999) indicou a faixa de escala indicada para cada tipo de gaseificador, que é mostrada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Faixa de aplicação dos diferentes tipos de gaseificadores. Adaptado de Krigmont (1999).

Tipo de gaseificador	Capacidade
Leito fixo (Co-corrente)	1kW - 1 MW
Leito fixo (Contracorrente)	1,1 - 12 MW
Leito fluidizado borbulhante	1 - 50 MW
Leito fluidizado circulante	10 - 200 MW

A capacidade térmica de um gaseificador pode ser expressa pela Equação 2.2.

$$Cap = PCI_{bio} \cdot \dot{m}_{bio} \quad (2.2)$$

Onde,

Cap é a capacidade do gaseificador em MWt;

PCI_{bio} é o poder calorífico inferior da biomassa utilizada em kJ/kg;

\dot{m}_{bio} é a vazão mássica de biomassa gaseificada em kg/s.

Dessa forma, é possível escolher o gaseificador mais indicado para a planta de acordo com a capacidade de gaseificação.

2.6 Parâmetros importantes da Gaseificação

Durante a gaseificação, as biomassas são convertidas em um gás combustível chamado de gás de síntese, que pode ser usado para produzir eletricidade, calor ou produtos químicos (ARYAL; TANKSALE; HOADLEY, 2023; CHEN et al., 2024; LI et al., 2023). Um exemplo da gaseificação para geração de potência é a gaseificação com objetivo de produzir um gás para ser queimado como combustível complementar de sistemas de geração de potência. Nesse caso, valores de 3 a 25 % vêm sendo testados e aplicados, através da gaseificação somente com ar nas faixas de 800 a 1000 °C (CHEN et al., 2024).

A maximização dos parâmetros da gaseificação deve ser atentada para garantir um gás de síntese com a composição esperada, maior eficiência e menores gases poluentes (GHASSEMI; SHAHSAVAN-MARKADEH, 2014). Esses parâmetros incluem temperatura, relação ar-combustível, composição da biomassa, pressão, umidade e agente da gaseificação.

2.6.1 Temperatura de gaseificação.

A temperatura de gaseificação é a variável responsável por determinar o equilíbrio químico das reações que ocorrem no interior do gaseificador (KARAMARKOVIC; KARAMARKOVIC, 2010). Um modelo desenvolvido para o cálculo iterativo da temperatura de gaseificação é o de Nascimento (2015), em que a partir da composição elementar das biomassas, agente de gaseificação e razão de equivalência são realizadas iterações entre as entalpias de formação dos gases produzidos a fim de determinar essa temperatura de gaseificação no equilíbrio.

Foi observado por Mishra, Gautam & Sharma (2018) a relação entre a conversão do carbono durante a gaseificação. Conforme a temperatura de gaseificação aumenta, o tempo para a conversão do carbono diminui. No caso da gaseificação do carvão à 1350 °C, foi necessária a metade do tempo em comparação com a gaseificação na temperatura de 1050 °C.

2.6.2 Razão de Equivalência

A razão de equivalência (RE) refere-se à proporção estequiométrica entre o ar e o combustível, sendo uma variável crucial que influencia a composição do gás de produto. À medida que a RE aumenta e se aproxima de 1, a composição dos gases CO, CH₄ e H₂ diminui, ao passo que a do CO₂ aumenta (HAN et al., 2022). O aumento da RE induz reações de oxidação, intensificando a produção de CO₂ (HAN et al., 2022), como mostrado pela Reação R2.1. A RE é mostrada pela Equação (2.3).

$$RE = \frac{AC_{real}}{AC_{est}} \quad (2.3)$$

Onde,

RE é a razão de equivalência;

AC_{real} é a quantidade de ar real adicionada ao gaseificador;

AC_{est} é a quantidade de ar estequiométrica adicionada no gaseificador.

Ao realizar o cálculo estequiométrico para a razão AC_{est} , variando a razão de equivalência de 0 a 1 é possível estimar a quantidade de ar na entrada do gaseificador para cada uma das razões de equivalências analisadas.

A razão de equivalência tem papel fundamental na gaseificação. Upadhyay et al. (2019) realizaram um estudo para gaseificação de briquete de serragem como biomassa para um gaseificador co-corrente para 7 diferentes razões de equivalência. Nesse trabalho percebeu-se a relação direta entre o aumento da temperatura de gaseificação e o aumento da razão de equivalência. Também observou-se que a produção de alcatrão e material particulado reduziram conforme a razão de equivalência aumentou na faixa entre 0,24 e 0,386.

2.6.3 Composição Elementar da Biomassa

A composição elementar de biomassa engloba a descrição percentual da presença de elementos químicos específicos em uma amostra de biomassa. Os elementos usualmente analisados nessa composição incluem carbono (C), hidrogênio (H), oxigênio (O), nitrogênio (N), enxofre (S) e, em determinados contextos, outros elementos, como fósforo (P) (CARREIRA et al., 2023). Essa análise é essencial para compreender a natureza química da biomassa, desempenhando um papel fundamental em estudos relacionados à gaseificação, pirólise, combustão e outros processos de conversão de biomassa em energia (ZACHL et al., 2024). A composição elementar oferece informações cruciais sobre a quantidade de carbono disponível para a produção de gases combustíveis, além de informações sobre os impactos ambientais associados à queima ou tratamento térmico da biomassa (HOLATKO et al., 2023).

2.6.4 Umidade

A umidade da biomassa é medida em porcentagem de massa de água em relação à massa seca da biomassa. O teor de umidade da biomassa pode variar significativamente dependendo do tipo de biomassa e das condições ambientais em que esta é coletada e armazenada.

O teor de umidade da matéria-prima é um dos fatores que mais influenciam negativamente as propriedades dos *pellets*, como densidade aparente ou durabilidade mecânica durante o armazenamento e transporte (UNGUREANU et al., 2018). Nesse sentido, o aumento do teor de umidade provoca uma redução na temperatura de todas as zonas do gaseificador. Isso

ocorre porque o aumento do teor de umidade requer mais calor para vaporizar a umidade para vapor d'água, o que afeta diretamente a temperatura de todos os processos. (DEJTRAKULWONG; PATUMSAWAD, 2014).

2.6.5 Agente da Gaseificação

O agente da gaseificação é um material ou substância que é introduzido em um reator de gaseificação para facilitar a conversão de material carbonáceo em gás de síntese. O agente pode ser um gás (vapor d'água, oxigênio, dióxido de carbono, ar ou uma mistura desses gases), líquido ou sólido (GALLUCCI et al., 2019; SIDEK; SAMAD; SALEH, 2020a). O agente reage com o material carbonáceo para produzir o gás de síntese, que pode ser utilizado para produzir eletricidade, calor ou produtos químicos (ARYAL; TANKSALE; HOADLEY, 2023; CHEN et al., 2024).

A depender do agente de gaseificação, o gás de síntese terá diferentes composições de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano (PANG, 2016). Vapor d'água é amplamente utilizado na indústria para a gaseificação com o foco na produção de um gás com maiores teores de hidrogênio (ARYAL; TANKSALE; HOADLEY, 2023). A adição de vapor aumenta em até duas vezes a fração molar de hidrogênio presente no gás de síntese ao se comparar com a gaseificação apenas com ar (SARA et al., 2016).

Ghassemi & Shahasava-Markadeh (2014) verificaram através do modelo de equilíbrio químico (minimização da energia livre de Gibbs) a relação existente entre a composição de um gás de síntese com a variação da temperatura do reator, razão estequiométrica, umidade e agentes da gaseificação. Após os testes, concluíram que a gaseificação com oxigênio favorece o aumento do poder calorífico. Já o teor de umidade tem efeitos negativos na eficiência de gaseificação a frio, porém em maiores razões de equivalência, esse efeito negativo diminui.

Samani et al. (2022) estudaram a eficiência de produção de monóxido de carbono, hidrogênio, dióxido de carbono e metano em relação a variação da temperatura de gaseificação na faixa de 950 K a 1200 K. Os autores verificaram o comportamento de que em temperaturas mais elevadas, a produção de monóxido de carbono e hidrogênio é favorecida, enquanto temperaturas menores favorecem a produção de dióxido de carbono e metano. A geração de CO e H₂ é aprimorada por meio das reações endotérmicas de Boudouard e reforma do metano. E o aumento do CO₂ está relacionado com a reversão da reação exotérmica da água.

2.6.6 Limitações da Gaseificação

A gaseificação, apesar de suas vantagens notáveis na produção de gases combustíveis a partir de diversas fontes de biomassa, apresenta algumas limitações que precisam ser consideradas:

- i) Uma dificuldade relacionada à biomassa como matéria-prima reside no seu teor de umidade mais elevado. A elevada umidade na biomassa pode resultar em menor valor calorífico, eficiência química reduzida, provocar queima incompleta levando à carbonização parcial, aumentar os riscos biológicos e elevar o conteúdo de O_2 no produto (RUBINSIN et al., 2023);
- ii) A gaseificação de biomassa produz cinzas que contêm poluentes como hidrocarbonetos leves (HCs), benzeno, tolueno e xilenos (BTEX), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), dibenzo-p-dioxinas policloradas e dibenzofuranos (PCDD/Fs) (RUBINSIN et al., 2023);
- iii) Temperatura do reator: para que a gaseificação ocorra respeitando o equilíbrio químico e a minimização da energia livre de Gibbs, as temperaturas são da ordem de 600 – 800 °C (ABDOULMOUMINE; KULKARNI; ADHIKARI, 2014; KARAMARKOVIC; KARAMARKOVIC, 2010; SAMANI et al., 2022);
- iv) A gaseificação de biomassa para produção de hidrogênio enfrenta desafios tecnológicos, econômicos e ambientais. Pesquisas futuras devem empregar técnicas avançadas de processamento de dados para compreender melhor os parâmetros operacionais. No entanto, a complexidade na cadeia de suprimentos de biomassa residual dificulta a implementação em larga escala (GHODKE et al., 2023).

2.7 Modelos de Gaseificação de Biomassa

A modelagem da gaseificação de biomassa pode ser realizada de diferentes formas: de forma experimental, como realizada por De Sales et al. (2017); pode ser realizada através do modelo de equilíbrio químico pela minimização da energia livre de Gibbs, como realizada por Zainal et al. (2001); ou através de simulações, como a realizada por Samani et al. (2022).

De Sales et al. (2017) realizaram uma abordagem experimental da gaseificação, na qual verificaram a composição do gás de síntese a partir da variação dos agentes da gaseificação em diferentes razões de equivalências. Estudaram também a consequência da adição de vapor de

água na gaseificação, a mistura de vapor com ar e a condição da gaseificação apenas com vapor. Os resultados obtidos por De Sales et al. (2017) indicam que a gaseificação com vapor e oxigênio tem um importante incremento na fração molar de hidrogênio no gás de síntese, obtendo um valor duas vezes maior do que na gaseificação apenas com ar.

Zainal et al. (2001) realizaram uma modelagem do processo de gaseificação através do equilíbrio químico das reações a partir da minimização da energia livre de Gibbs. Tal modelo é capaz de identificar a composição do gás de síntese na saída do reator. Ao realizar esse modelo de equilíbrio químico, as dimensões geométricas do gaseificador não são consideradas, já que o modelo é adimensional. Zainal et al. (2001) foram capazes de identificar variações na composição do gás de síntese a partir das variações dos parâmetros importantes da gaseificação, tais como razão de equivalência, umidade e temperatura de gaseificação para diferentes tipos de biomassas.

Com relação às simulações, o *software* Aspen Plus® é amplamente utilizado pela indústria para simulação de processos termoquímicos, como por exemplo gaseificação de carvão ou de biomassa (FERNANDEZ-LOPEZ et al., 2017), tal que essa ferramenta permite utilizar de sua base de dados para simular processos através do uso em conjunto dos blocos disponíveis.

As simulações da gaseificação através de *softwares* têm como objetivo prever os resultados sem a necessidade da construção de uma planta física. No caso do estudo realizado por Samani et al. (2022), a simulação foi realizada através do software de dinâmica computacional de fluidos de partículas (CPFD) para simulação de um gaseificador de leito fluidizado com capacidade de 8MW. O método CPFD foi aplicado para simular reações e cinética de reações na gaseificação em leito fluidizado duplo. Os resultados obtidos mostraram que em temperaturas maiores, a composição do gás de síntese tem a produção de H₂ e CO aumentada devido às reações químicas endotérmicas de Boudouard (SAMANI et al., 2022), reforma a vapor de metano e deslocamento gás-água. Enquanto o aumento da temperatura pode levar a reação exotérmica de WGS na direção reversa para consumir mais CO₂ e gerar mais CO.

Diversos modelos têm sido utilizados na literatura para simular o processo de gaseificação em gaseificadores de fluxo descendente e ascendente, incluindo modelos termodinâmicos de equilíbrio, cinéticos, de dinâmica computacional de fluidos (CFD), de redes neurais artificiais (ANN) e modelos do Aspen Plus® (JAHROMI et al., 2021). A ferramenta de modelagem de simulação mais utilizada para o processo de gaseificação de biomassa é o Aspen Plus®, que possibilita a construção da planta de gaseificação em função dos blocos de reatores

do programa. Na Tabela 2.3 são mostrados os diversos trabalhos realizados na modelagem do processo de gaseificação de biomassa para produção de um gás de síntese para queima em motores e também como fonte de produção de hidrogênio.

Tabela 2.3. Estudos aplicados à gaseificação e seus modelos. Fonte: Elaborado pelo autor.

Autor	Modelo
Sotudeh-Gharebaagh et al. (1998)	Aspen Plus®
Zainal et al. (2001)	Equilíbrio químico matemático
Dalong Jiang et al. (2009)	Aspen Plus®
Yanan Zhang et al. (2009)	Equilíbrio químico matemático
Gai & Dong. (2012)	Experimental
Hernández et al. (2012)	Experimental
Chen et al. (2013)	Aspen Plus®
Andersson & Lundgren. (2014)	Aspen Plus®
Ghassemi & Shahsavan-Markadeh. (2014)	Aspen Plus®
Broer & Brown. (2016)	Aspen Plus®
Spallina et al. (2016)	Aspen Plus®
Yepes et al. (2016)	CFD
Kaushal & Tyagi. (2017)	Aspen Plus®
De Sales et al. (2017)	Experimental
Shahbaz et al. (2017)	Aspen Plus®
Aneke & Wang. (2017)	Aspen Plus®
Salkuyeh, Saville & Maclean. (2018)	Aspen Hysys®
Szima et al. (2019)	Aspen Hysys®
Xiang et al. (2019)	Aspen Plus
Chen et al. (2020)	Experimental
Uçar et al. (2020)	Aspen Plus®
Castillo santiago et al. (2021)	Aspen Plus®
Samani et al. (2022)	CFD
Han et al. (2022)	Experimental

O Aspen Plus® é uma ferramenta de modelagem e simulação, em regime permanente ou estacionário, que possibilita a criação de um modelo do processo e a previsão do comportamento do sistema, como as propriedades das correntes, condições operacionais e tamanho dos equipamentos. A flexibilidade do Aspen Plus® permite a descrição de processos que envolvem sólidos, líquidos e gases, tornando-o amplamente utilizado para cálculos de processos físicos, químicos e biológicos (JAHROMI et al., 2021).

Nos trabalhos realizados utilizando o Aspen Plus® é possível modelar a gaseificação e verificar de forma estacionária os efeitos da razão de equivalência e da temperatura de gaseificação dos diferentes agentes de gaseificação (ABDOULMOUMINE; KULKARNI; ADHIKARI, 2014). Para os casos de simulação e análise dinâmica, o Aspen Plus® possibilita o uso dos modelos cinéticos para transformação de massa, energia, momento e velocidades (JAHROMI et al., 2021). Násner et al. (2017) citaram que ao realizar a simulação no Aspen Plus® destacam-se algumas vantagens da gaseificação:

- i) Base de dados completa e amplas propriedades de diferentes substâncias químicas;
- ii) Balanços de massa e energia de fluidos e substâncias sólidas;
- iii) Especificar a composição da biomassa de estudo.

2.8 Descrição dos softwares de Simulação

A seguir, é realizado a descrição dos blocos de simulação utilizados na construção do modelo de gaseificação, e do modelo utilizado para realizar a captura de carbono dos gases produzidos pela gaseificação das biomassa.

2.8.1 Aspen Plus®

O Aspen Plus® é um software de modelagem de processos termoquímicos e termodinâmicos adequado para uma variedade de aplicações de sistemas em estado estacionário (YI; FENG; LI, 2012), além da possibilidade da simulação dos processos dinâmicos. A simulação em estado estacionário representa a planta em condições estacionárias, enquanto a simulação dinâmica é necessária para as estratégias de controle da planta, para as operações de inicialização e desligamento e para o treinamento do operador por meio da virtualização da planta (DE TOMMASO et al., 2020).

A Tabela 2.4 mostra os blocos de simulação existentes no Aspen Plus® que são utilizados na literatura para simular o modelo da gaseificação de biomassa.

Tabela 2.4. Blocos de equipamentos utilizados na modelagem de gaseificação de biomassa.


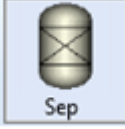






 <p>RStoic</p>	RStoic	<p>O reator RStoic no Aspen Plus® é fundamental para realizar cálculos estequiométricos e determinar condições de equilíbrio termodinâmico em processos químicos. Ele utiliza a estequiometria para garantir que as quantidades de reagentes e produtos estejam em conformidade com as proposições ideais.</p>
 <p>Sep</p>	Sep	<p>O separador tem a função de modelar processos industriais permitindo a segregação de diferentes fases de um sistema. Essa ferramenta facilita a análise de equilíbrio de fases.</p>
 <p>RYield</p>	RYield	<p>O reator RYield desempenha um papel importante ao modelar reações químicas, proporcionando uma estimativa precisa do rendimento de produtos. Por meio da integração de modelos cinéticos e termodinâmicos, o RYield determina as proporções dos produtos formados.</p>
 <p>RGibbs</p>	RGibbs	<p>O reator de Gibbs tem como finalidade determinar o equilíbrio químico e de fase por meio da minimização da energia livre de Gibbs, este reator não necessita da estequiometria da reação, necessita apenas de parâmetros de pressão e temperatura.</p>

Tabela 2.4. Blocos de equipamentos utilizados na modelagem de gaseificação de biomassa (continuação).





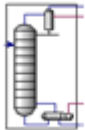
	Trocador de calor	É responsável por realizar as trocas térmicas entre fluxos de corrente de gases permitindo avaliar a eficiência da troca térmica e dimensionar o componente.
	Separador	É o equipamento responsável por realizar a remoção das impurezas e componentes indesejados da corrente de um gás de síntese. Atua eficientemente na segregação dessas substâncias, contribuindo para purificação do gás
	REquil	Simular um reator especificando os coeficientes estequiométricos, utilizado para simular o equilíbrio quando a cinética química é desconhecida.
	Compressor	O compressor desempenha o papel de aumentar a pressão da corrente de gás em um processo. Sua função envolve a transferência de energia para elevar a pressão do gás, viabilizando o transporte adequado ao longo do sistema.

2.8.2 Aspen Hysys®

Outra ferramenta utilizada para simular modelos termoquímicos é a versão Aspen Hysys®. O Aspen Hysys® é considerado uma ferramenta líder na indústria para modelagem de processos, sendo utilizada em estudos conceituais, planejamento estratégico, gestão de ativos, maximização e testes operacionais em diversas indústrias, como processamento de gás, refino de petróleo, produção de petróleo e gás e separação de ar (DE TOMMASO et al., 2020). Embora sua principal aplicação seja na indústria de processamento de petróleo e gás, o Aspen Hysys® foi desenvolvido para atender às necessidades de várias outras indústrias, incluindo plantas de etanol, indústria petrolífera, indústria química pesada, plantas de processamento de gás natural, indústria petroquímica, produção de gás de síntese, tratamento de gás ácido com dietanolamina e plantas de biodiesel (ZIÓŁKOWSKI et al., 2021).

Os blocos de simulação são utilizados para realizar a montagem da planta no *software* e possibilitar a realização da simulação sem a necessidade de uma planta física. A Tabela 2.5 apresenta os blocos disponíveis no Aspen Hysys® que foram utilizados no presente trabalho. Os parâmetros empregados em cada equipamentos serão discutidos com detalhes em cada capítulo que este seja utilizado.

Tabela 2.5. Blocos de simulação no Aspen Hysys®

	Misturador	O misturador desempenha o papel de combinar eficientemente correntes de diferentes composições. Sua função envolve a homogeneização de múltiplas correntes de entrada, facilitando a formação de misturas específicas
	Bomba	A bomba desempenha o papel de aumentar a pressão de corrente fluidas em um processo. Sua função envolve a transferência de energia para elevar a pressão do fluido, viabilizando o transporte adequado ao longo do sistema.
	Absorvedor de gás	O absorvedor de gás desempenha o papel na captura de carbono de facilitar a absorção seletiva de dióxido de carbono de correntes de gasosas. Sua função envolve a remoção do dióxido de carbono, permitindo a captura seletiva desse componente gasoso, geralmente associado a processos de mitigação de gases.
	Trocador de calor cruzado	Desempenha um papel associado a transferência eficiente de calor entre duas correntes de fluidos diferentes. Sua função é permitir a troca térmica entre duas ou mais correntes, permitindo que a energia térmica seja transferida de uma corrente para outra sem que haja o contato direto
	Regenerador	É um dispositivo utilizado para separar componentes voláteis de uma corrente líquida. Sua função é remover os componentes mais leves geralmente por aquecimento contribuindo para purificação ou recuperação seletiva de substâncias.

2.9 Produção de H₂ a partir da Gaseificação

Em processos de gaseificação, a utilização de reatores de deslocamento gás-água (WGS) é uma estratégia comum para aumentar a fração de hidrogênio no gás de síntese (GHODKE et al., 2023; RUBINSIN et al., 2023). Para que o gás de síntese possua um teor maior de hidrogênio, são adicionadas ao processo de gaseificação uma etapa com a função de converter o monóxido de carbono (CO). Essa etapa é conhecida como a adição de reatores de *shift*.

O processo comumente utilizado é com reator WGS, em que é adicionado uma quantidade de vapor no gás de síntese e tem como resultado a formação de hidrogênio e dióxido de carbono (MENDES et al., 2010). A reação de WGS é mostrada através da Reação R2.7.



Esses reatores são operados em altas temperaturas, o que permite converter aproximadamente 80% do CO presente no gás de síntese (MENDES et al., 2010). Posteriormente, um reator de baixa temperatura é utilizado para converter 95% do CO restante, resultando em uma composição final com maior fração de hidrogênio.

Para promover essa conversão, é comum adicionar vapor d'água ao reator de WSG. Mendes et al. (2010) indicam que a proporção ideal é de 40 % de corrente de gás seco em relação à corrente de vapor. Dessa forma, a adição do vapor de água favorece a reação e contribui para aumentar a produção de hidrogênio.

Para separar o hidrogênio da corrente de gás, é necessário utilizar um equipamento de separação por adsorção por variação de pressão (PSA). O PSA é um processo de separação de gases que utiliza adsorventes para remover seletivamente um ou mais componentes gasosos de uma corrente de gás de alimentação. O processo ocorre em ciclos que alternam entre adsorção e desadsorção (LUBERTI; AHN, 2022; MOTTA et al., 2018).

O PSA é capaz de separar cerca de 89% do hidrogênio presente na corrente de gás com elevado grau de pureza, atingindo valores superiores a 99,999% (SONG et al., 2015). Esse hidrogênio pode então ser utilizado em outras reações, como a produção de amônia, gás natural sintético ou em células de hidrogênio para geração de eletricidade. É importante ressaltar que a utilização do PSA requer um controle cuidadoso das condições operacionais para garantir uma separação eficiente do hidrogênio, com a menor perda possível de outros componentes do gás (LUBERTI; AHN, 2022).

2.10 Impactos Ambientais

Estudos na análise do ciclo de vida na produção de hidrogênio são realizados de modo a quantificar as emissões de CO₂ para a atmosfera. Dessa forma, a produção de hidrogênio de biomassa foi verificada com menor impacto ambiental quando comparada à rota convencional, reforma a vapor do metano, enquanto o GWP da rota da gaseificação de biomassa é de 0,405 kg CO₂ eq, para a rota da reforma de gás natural o GWP é de 10,56 kg CO₂ eq (SUSMOZAS; IRIBARREN; DUFOUR, 2013).

Com o intuito de reduzir os impactos ambientais da rota de produção de hidrogênio na província de *Guangdong Province* (China), até o ano de 2035 mais da metade do hidrogênio produzido será através de fontes renováveis de energia, reduzindo, assim, 65,7 % as emissões por tonelada de hidrogênio produzido (ZHENG; ZHAO; WANG, 2023).

A biomassa pode ser considerada neutra em termos de CO₂ com base no seu ciclo de vida, uma vez que o CO₂ libertado para a atmosfera vai ser absorvido. No entanto, em qualquer sistema de combustão de biomassa, a libertação é muito mais rápida do que a absorção, que pode demorar anos, dada a regeneração da biomassa (ZANCHI; PENA; BIRD, 2012). Embora este conceito seja intrigante e suscite mais discussões (EMENIKE et al., 2020), a combinação de Bioenergia com Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (BECCUS) aumenta o potencial de remoção de CO₂ da atmosfera e pode potencialmente resultar em emissões negativas se a quantidade de carbono sequestrado for superior à pegada de carbono da biomassa. Nesse contexto, como as tecnologias de gaseificação para H₂ e energia vêm ganhando atenção (ARNAIZ DEL POZO; CLOETE; JIMÉNEZ ÁLVARO, 2021), um interesse particular é a possibilidade de usar matéria-prima de biomassa para alcançar emissões negativas de CO₂, o que será crucial para as metas de emissão líquida zero de uma maneira econômica. Justificado por isso, explorar a biomassa brasileira para H₂ é interessante, uma vez que a alta disponibilidade e uso histórico de tais recursos. Portanto, a combinação do uso da biomassa com tecnologias CCUS pode impulsionar o caminho para as Emissões Negativas, e para a instituição do potencial de BECCUS previamente estimado (RESTREPO-VALENCIA; WALTER, 2023) para o Cenário Brasileiro.

Para mitigar os impactos ambientais das rotas de produção de hidrogênio relacionados às emissões de gases poluentes, a tecnologia de captura de carbono surge como uma opção, seja na forma de pré-combustão, pós-combustão ou oxi-combustão.

- i) Pós combustão: a captura do CO₂ é realizada após a combustão do combustível fóssil, geralmente utilizando solventes químicos como monoetanolamina (MEA) ou adsorventes para captura do CO₂ (MARX et al., 2011);
- ii) Pré combustão: A captura ocorre antes da combustão, no processo de produção de gás de síntese (ZAPP et al., 2012);
- iii) Oxi-combustível: A combustão é realizada com uma mistura de oxigênio puro e recirculação de CO₂, o que eleva a concentração do CO₂, facilitando sua captura (YADAV; MONDAL, 2022).

No entanto, sua implementação causa custos significativos. Por exemplo, o custo do hidrogênio cinza está situado entre US\$0,9 e US\$1,75/kg H₂, variando conforme a localização - os Estados Unidos, Rússia e o Oriente Médio apresentam custos mais baixos, enquanto a Europa e a China têm custos mais elevados. Antecipa-se que a adição de CCS a esses processos aumente os custos em aproximadamente 0,50 US\$/kg H₂, levando-os à faixa de US\$1,45–2,38/kg H₂ (MAC DOWELL et al., 2021).

2.11 Alternativas para aproveitamento do H₂

Com a crescente demanda por fontes de energia renovável, o hidrogênio tem ganhado destaque como alternativa para substituir combustíveis fósseis na geração e armazenamento de energia (DUARTE et al., 2022). Produtos que podem utilizar o hidrogênio produzido pela planta de gaseificação podem ser:

- i) Amônia;
- ii) Gás natural sintético (GNS);
- iii) Metanol.

Esses produtos oferecem um impacto considerável para o consumo energético global relacionado ao transporte, impactos ambientais e desenvolvimento de tecnologia para descarbonização da matriz energética e valorização do hidrogênio e do dióxido de carbono (NEMMOUR et al., 2023).

2.12 Uso de Hidrogênio para Produção de Amônia

A amônia (NH₃), também conhecida como amoníaco ou gás amoníaco, é um composto químico gasoso, incolor e alcalino em condições normais de temperatura e pressão. A amônia é amplamente utilizada na agricultura e em processos de limpeza, bem como em ciclos de

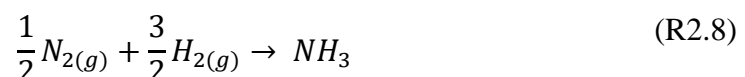
compressão em refrigeração (VALERA-MEDINA et al., 2018). Além disso, é um nutriente importante na produção de compostos orgânicos, pois fornece nitrogênio para a biossíntese (COSTA et al., 2009). No entanto, a exposição a altas concentrações de amônia pode ser extremamente perigosa para a saúde humana, resultando em irritação da pele, olhos e vias respiratórias, e até mesmo em danos graves ao sistema respiratório (AHMED et al., 2023).

Bicer et al. (2016) descreveram que 90 % de toda amônia produzida no mundo era através da tecnologia Haber-Bosch, cuja finalidade é a produção de amônia através da combinação de hidrogênio e nitrogênio em elevadas temperaturas e pressões na presença de um óxido de ferro catalizador (MODAK, 2002).

A amônia é uma alternativa promissora para o armazenamento de hidrogênio devido a sua alta densidade energética (VALERA-MEDINA et al., 2018). Diferentemente do hidrogênio, que precisa ser armazenado em pressões extremamente elevadas, da ordem de 200 bar (CHEN et al., 2024), a amônia permanece em estado líquido à temperatura ambiente e pressões de até 10 bar, o que reduz consideravelmente os custos de armazenamento (SALMON; BAÑARES-ALCÁNTARA, 2021). Além disso, a amônia é um composto estável e seguro para o transporte, e pode ser facilmente convertida de volta em hidrogênio para uso em células de combustível (AZIZ; WIJAYANTA; NANDIYANTO, 2020). Devido a essas vantagens, a amônia tem sido considerada uma opção promissora para o armazenamento e transporte de hidrogênio em larga escala.

O método conhecido como Haber-Bosch, em que nitrogênio e hidrogênio são combinados em altas pressões, da ordem de 150 - 200 bar, e elevadas temperaturas, da ordem de 500 °C, com acréscimo de um ferro catalisador (MODAK, 2002). Essa tecnologia foi amplamente utilizada para produção de amônia em escala industrial, fertilizantes e explosivos (BRIGHTLING, 2018).

A reação de Haber-Bosch pode ser vista na Reação R2.8.



Em que nitrogênio e hidrogênio são convertidos em amônia no interior de reatores em elevadas pressões e temperaturas (MODAK, 2002).

2.13 Aplicações da Amônia

No início dos anos 1980, Kalina propôs um ciclo termodinâmico que utiliza a mistura de água e amônia para geração de potência (KALINA, 1983). Este tipo de ciclo tem como vantagem a capacidade de permitir que fontes de baixo potencial térmico, tais como as fontes geotérmicas e solares, sirvam de fonte de calor para a mistura (água e amônia) operar no ciclo, resultando em uma maior eficiência de conversão de calor em energia (ZHANG; HE; ZHANG, 2012).

Existem diversos tipos de fertilizantes baseados na amônia como insumo principal: fertilizantes nitrogenados, nitrato fertilizantes e amida fertilizantes (ROY et al., 2004). A Tabela 2.6 mostra as rotas de uso da amônia.

Tabela 2.6. Industrias que utilizam da amônia em seus produtos. Adaptado de Modak (2002.)

Rotas de uso da amônia	
Indústrias	Produtos
Fertilizantes	Produção de amônia para fertilizantes
Química	Síntese de ácidos explosivos
Explosivos	Nitrato de amônia NH_4NO_3
Plásticos	Nylon, poliamidas
Refrigeração	Produção de gelo, plantas de refrigeração
Farmacêutica	Biossíntese, anti-malária, vitaminas B
Papel	Amônia hidrogenada NH_4HSO_3
Metalúrgica	Extração de níquel e zinco
Limpeza	Soluções de limpeza

É possível verificar da Tabela 2.6 a gama de industrias que a amônia tem participação e os diferentes produtos que a utilizam.

2.14 Classificação da Amônia

A classificação da amônia segue a classificação do hidrogênio, que é seu insumo principal junto do nitrogênio (KOJIMA; YAMAGUCHI, 2022). Logo, a amônia pode ser classificada de acordo com a sua rota de síntese. Nesse sentido, a classificação é feita com base nas emissões de gás carbônico liberadas durante a produção de hidrogênio (GEZERMAN, 2022). Na Tabela 2.7 são apresentadas as classificações mais comuns utilizadas para amônia.

Tabela 2.7. Classificação da amônia pela rota de síntese. Adaptado de Kojima; Yamaguchi, (2022).

Classificação da amônia	Característica
Cinza	Amônia cinza é produzida a partir de gás natural (tipicamente metano) por meio de um processo conhecido como reforma a vapor, separação do nitrogênio do ar e processo Haber-Bosch.
Azul	A amônia azul é semelhante à amônia cinza, mas com as emissões de CO ₂ capturadas e armazenadas.
Verde	A amônia verde é produzida reagindo o hidrogênio, gerado pela eletrólise da água, e nitrogênio separado do ar pelo processo de Haber-Bosch, tudo alimentado por energias renováveis.

O hidrogênio marrom/preto é produzido por meio de um processo de gaseificação de carvão, convertendo compostos à base de carbono em um gás de síntese composto principalmente por monóxido de carbono e hidrogênio. A gaseificação de carvão é considerada a abordagem mais prejudicial ao meio ambiente no critério GWP e AP para a produção de hidrogênio (KAKAVAND et al., 2023).

2.14.1 Amônia Cinza

Os sistemas de amônia cinza liberam todo o CO₂ gerado na atmosfera sem nenhum processo de captura (OH et al., 2024). Para a amônia considerada cinza são utilizadas rotas baseadas em combustíveis fósseis (MAYER et al., 2023) e as rotas de produção podem ser reforma a vapor de metano, reforma autotérmica ou um sistema híbrido de reforma a vapor e reforma autotérmica.

O hidrogênio utilizado é classificado como cinza e sua rota através do gás natural é representada pela Figura 2.5 a seguir.

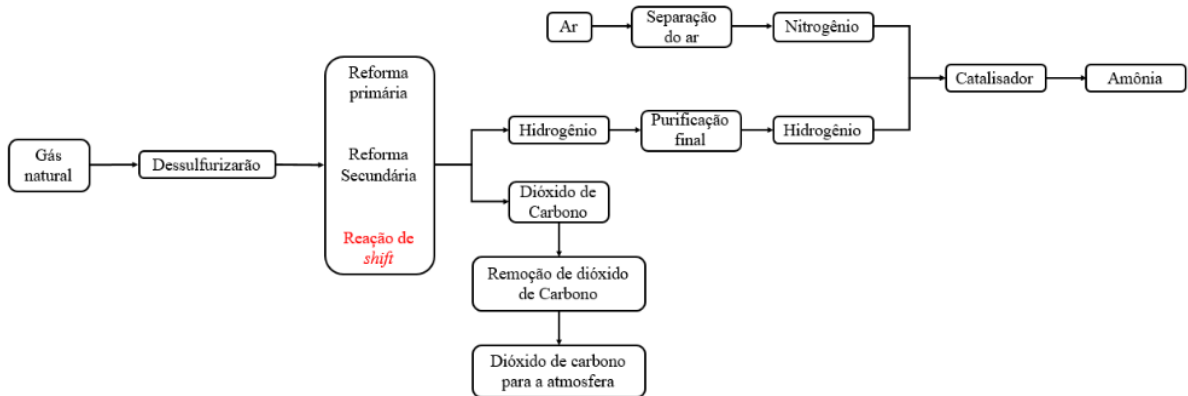


Figura 2.5. Produção da amônia cinza baseada no hidrogênio cinza a partir do gás natural. Fonte: Adaptado de Gezerman (2022).

Todo o CO₂ produzido pela planta é liberado para a atmosfera uma vez que não possui o sistema de captura de carbono.

2.14.2 Amônia Azul

O processo de produção de hidrogênio azul tem como objetivo assegurar emissões de carbono extremamente baixas durante a produção, sendo pelo menos 90% menores em comparação com as emissões durante o processo de produção de amônia marrom. Essa redução significativa é alcançada por meio da implementação de um processo de captura de carbono após a produção de hidrogênio. A Figura 2.6 a seguir, mostra a rota de produção de amônia azul.

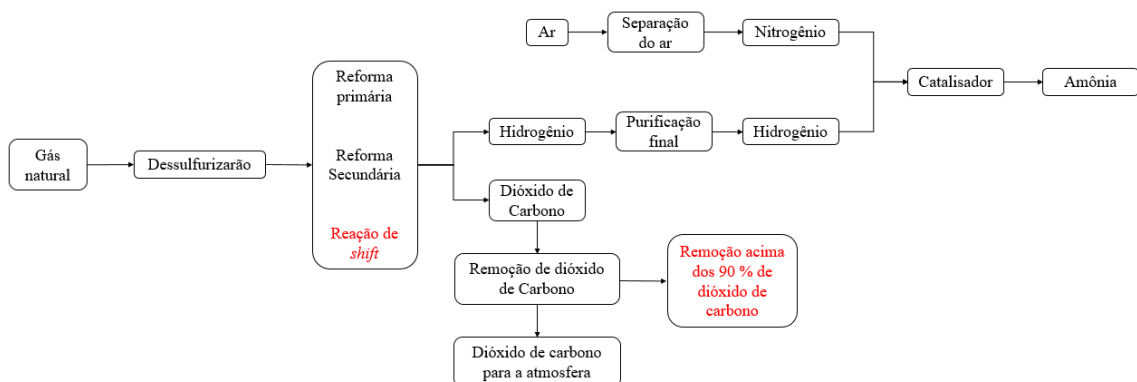


Figura 2.6. Produção da amônia azul baseada no hidrogênio azul a partir do gás natural. Fonte: Adaptado de Gezerman (2022).

Nessa rota, a utilização do sistema CCS é utilizado para capturar o dióxido de carbono. No entanto, o custo da planta de produção de amônia aumenta devido as demandas térmicas e elétricas das tecnologias de captura de carbono (MAYER et al., 2023).

2.14.3 Amônia Verde

A amônia verde é obtida por meio da rota de produção que envolve a eletrólise da água. Nesse contexto, é crucial que a fonte de energia elétrica fornecida à unidade de eletrólise provenha de fontes renováveis (KAKAVAND et al., 2023). A Figura 2.7 ilustra a rota de produção da amônia verde.

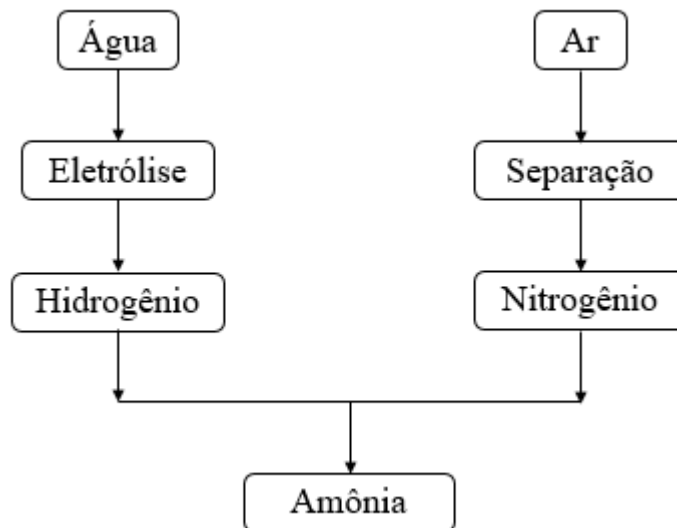


Figura 2.7. Produção da amônia verde baseada no hidrogênio verde a partir da eletrólise da água.
Fonte: Adaptado de Gezerman (2022).

Embora as fontes de energia renováveis apresentem uma competitividade de custos recorde, a natureza intermitente desses recursos energéticos reduz a sua confiabilidade (KAKAVAND et al., 2023).

2.15 Processos de Produção da Amônia

Wang et al. (2022) realizaram um comparativo entre as diversas rotas de produção de amônia, estabelecendo as vantagens e desvantagens entre o processo Haber-Bosch, termo

cíclico, eletroquímico, bioquímico e fotoquímico. As características de cada rota estão apresentadas na Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Rotas de produção de amônia. Adaptado de Wang et al. (2022).

Comparação dos métodos de produção de amônia					
Métodos	Temperatura [°C]	Pressão [Bar]	Fonte N ₂ -H ₂	Vantagem	Desvantagem
Haber-Bosch	325 - 525	150 - 350	Separação de ar - reforma de metano	Tecnologia com maturidade consolidada	Alto consumo energético e poluição ambiental
Termo ciclo	500 - 1300	Ambiente	Separação de ar - água	Baixo custo e não há necessidade de catalisadores	Elevada temperatura
Eletroquímico	-	Ambiente	Separação de ar - H ₂ e H ₂ O	Capacidade de integração com energia renovável	Baixa eficiência de Faraday
Bioquímico	Ambiente	Ambiente	N ₂ - hidreto metálico	Elevada eficiência elétrica e baixo consumo energético	Reação lenta
Fotoquímico	Ambiente	Ambiente	Separação do ar - H ₂ O	Pode ser combinada com a energia solar fotovoltaica e menos poluente	Reações cinéticas lentas

O processo Haber-Bosch é amplamente utilizado na indústria devido sua maturidade tecnológica e possibilidade de produção em larga escala (GHAVAM et al., 2021), enquanto as demais tecnologias são classificadas como média ou pequenas.

2.16 Impactos Ambientais na Produção de Amônia

Rotas de produção de amônia que empregam hidrogênio verde e hidrogênio azul apresentam uma redução significativa nas emissões de carbono em comparação com a abordagem convencional de "hidrogênio cinza", alcançando taxas de redução de 90,9% e 42,9%, respectivamente (REN et al., 2021). Os resultados evidenciam o potencial promissor das rotas hidrogênio verde e hidrogênio azul para redução dos impactos ambientais no mercado de amônia sintética na China (REN et al., 2021).

Bicer et al. (2016) realizaram um comparativo da produção de amônia através de diferentes rotas realizando uma análise de ciclo de vida para cada uma delas. Os resultados apontaram que os processos de produção de amônia indicam que métodos baseados em incineração de resíduos municipais e produção de amônia com base em energia hidrelétrica têm impactos ambientais mais baixos do que outros métodos selecionados. As emissões previstas de gases de efeito estufa (GHG) para métodos de produção de amônia com base em energia hidrelétrica, nuclear, biomassa e resíduos municipais são calculadas como 0,38 kg de CO₂-eq, 0,84 kg de CO₂-eq, 0,85 kg de CO₂-eq e 0,34 kg de CO₂-eq por kg de amônia. E ao analisar o indicador de toxicidade humana, a rota através da energia nuclear obteve valores superiores às demais rotas.

Chisalita, Petrescu & Cormos (2020) realizaram uma avaliação de qual etapa mais tem impacto no meio ambiente através do GWP. Foram definidos 4 cenários de síntese de amônia como mostrado na Tabela 2.9.

Tabela 2.9. Estudos de casos da síntese de amônia. Adaptado de Chisalita, Petrescu & Cormos (2020).

	Caso 1	Caso 2	Caso 3	Caso 4	Caso 4b
Produção de N ₂	Separação criogênica	Separação criogênica	Separação químico	Separação químico	Separação químico
Produção de H ₂	Reforma de metano	Reforma de metano	Separação química	Eletrólise	Eletrólise
Remoção de ácidos	Absorção MDEA	Absorção por chiller	Separação química	-	-
Síntese de NH ₃	Haber-Bosch	Haber-Bosch	Haber-Bosch	Haber-Bosch	Haber-Bosch
Fornecimento de eletricidade	Rede	Rede	Rede	Rede	Fonte renovável

Os resultados indicam que as etapas de maior impacto ambiental, segundo o GWP, são para os casos 1 e 2. A compressão e síntese de amônia somados representam 58,3% para o caso 1 e 58,9 % para o caso 2. A produção de hidrogênio através da reforma do metano é responsável por 36,7 % e 36,5% do GWP para esses casos. Já para os casos 3 e 4, o principal impacto no GWP é através da produção do hidrogênio, responsável por 84 % para o caso 3 e 94 % para o caso 4 devido a demanda do eletrolisador estar sendo conectada à rede de eletricidade não renovável.

O Caso 4 tem o consumo específico de energia mais elevado devido ao eletrólito (representando 95,69% do consumo total de energia dos processos principais), com a produção de nitrogênio contribuindo com uma pequena parcela, inferior a 1 %. No entanto, ao empregar fontes de energia renováveis na geração de eletricidade, observou-se uma diminuição nas emissões globais em comparação com os outros casos, conforme ilustrado pelo Caso 4b (CHISALITA; PETRESCU; CORMOS, 2020).

Diversos estudos são realizados em busca de uma redução do impacto ambiental na síntese de amônia, dos quais os resultados apontam que as rotas renováveis têm obtido os melhores resultados no GWP. No entanto, alguns custos estão associados a implementação dessas rotas.

2.17 Comparação dos Custos da Produção de Amônia

A rota de produção da amônia influencia diretamente no seu custo, principalmente devido ao consumo distinto de energia nas diferentes rotas. O caminho convencional de produção de amônia através do processo Haber-Bosch é da ordem de 600 US\$/t NH₃ produzida. No entanto, para produção da amônia verde baseada na eletrólise é da ordem de 1250 US\$/t NH₃ (SKORSTENGAARD; FRIGON, 2022). A Figura 2.8 a seguir apresenta o comparativo dos preços dos diferentes métodos de produção de amônia e mostra a principal barreira para o desenvolvimento de grandes escalas de produção de amônia verde, cujo custo é elevado comparado a outras rotas. A tecnologia de amônia verde é indicada para localidades nas quais sua energia seja fornecida principalmente por energia solar e eólica, diminuindo assim significativamente os custos de instalação (GEZERMAN, 2022).

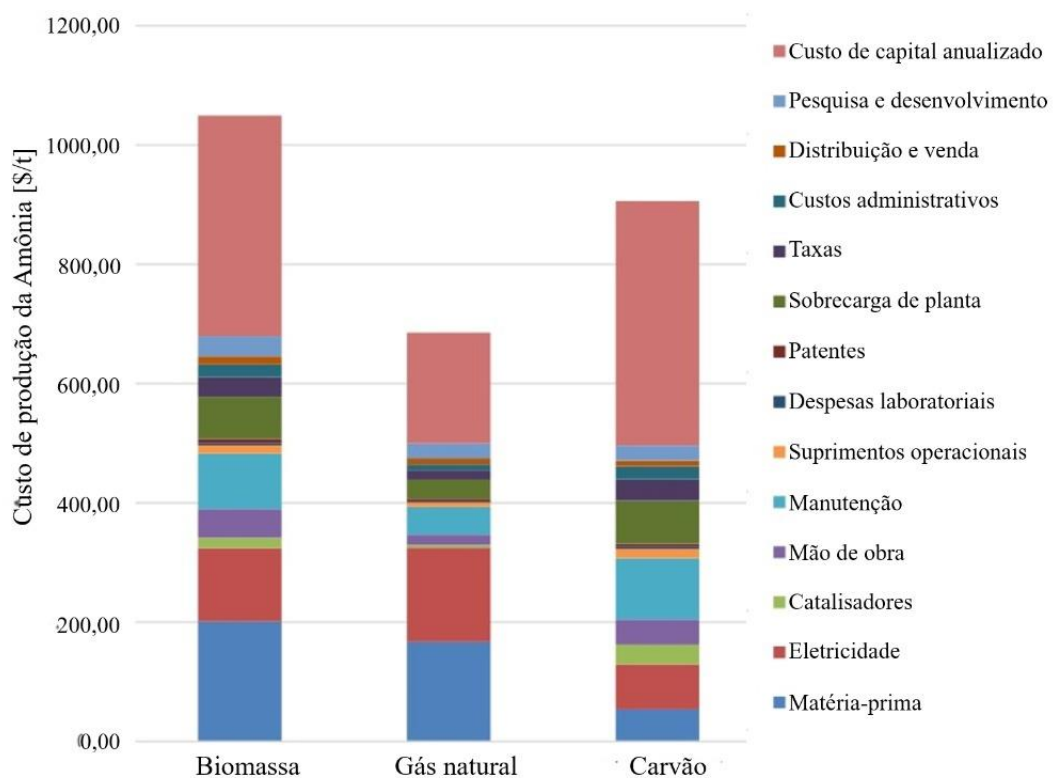


Figura 2.8. Custo nivelado da amônia para diferentes rotas de produção. Adaptado de Arora et al. (2016).

É possível perceber que as rotas renováveis não possuem um custo competitivo com as rotas convencionais. Enquanto a rota de síntese de amônia está na faixa dos 640 US\$/t NH₃, a rota proveniente da biomassa está com custos estimados da ordem de 1200 US\$/t NH₃.

2.18 Gás Natural Sintético

O gás natural sintético é o combustível fóssil que tem a sua combustão considerada a mais limpa e tem um papel fundamental no atendimento da demanda de energia no mundo, contribuindo com 24 % da energia e projetada para crescer 2 % ao ano até 2040 (VELUSWAMY et al., 2018). No sentido de amenizar a quantidade de gases poluentes no atendimento desse aumento da demanda de energia no planeta, avanços na aplicação de tecnologias para essa redução vem sendo desenvolvidos, uma delas é a utilização de combustíveis sintéticos (CHERWOO et al., 2023; YAN; INDERWILDI; KING, 2010).

A crescente demanda por redução de gases de efeito estufa e uma oferta segura, confiável e sustentável de energia impulsiona o desenvolvimento de tecnologias de energia renovável. Nesse contexto, a produção futura de energia renovável pode se beneficiar da promissora opção de produzir GNS a partir de biomassa (MOLINO; BRACCIO, 2015).

O GNS, em estado bruto, pode ser gerado a partir de biomassa por meio do processo de gaseificação (FENDT et al., 2012). A gaseificação clássica de biomassa seca, especialmente de madeira, é realizada juntamente com a purificação do gás para eliminar substâncias tóxicas para o catalisador, seguida pela metanação. A metanação hidrotérmica de biomassa úmida oferece a oportunidade de converter lodo de algas ou esterco (SCHILDHAUER; BIOLLAZ, 2015).

Em geral, o uso dos combustíveis fósseis são mais acessíveis em comparação com os combustíveis renováveis devido à exigência de processos mais dispendiosos para converter fontes renováveis em combustíveis utilizáveis para o fornecimento de energia. Por exemplo, o GNS tem um custo três vezes maior do que a aplicação direta do gás natural (GUILERA; RAMON MORANTE; ANDREU, 2018).

O GNS é um gás combustível que também pode ser obtido através da reação do gás de síntese, gás que possui em sua composição hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono, além de outros componentes (KATLA-MILEWSKA; NAZIR; SKOREK-OSIKOWSKA, 2024) para a formação do GNS. Nesse sentido, são levadas em consideração as Reações R2.9 e R2.10. A Reação R2.10 também é conhecida como reação de Sabatier.



O GNS é formado através de uma competição entre o monóxido de carbono e o dióxido de carbono (MOLINO; BRACCIO, 2015). No entanto, o ponto crucial para o desenvolvimento do processo reside na reação estequiométrica que não permite o consumo completo de CO e CO₂, o que, por sua vez, impacta a eficiência da produção de metano.

No reator em que ocorrem as reações de metanação, são utilizadas diversas substâncias para agirem como catalisadoras do processo para melhorar alguns parâmetros, como estabilidade da metanação, seletividade, temperatura ou até aceitar pequenas presenças de enxofre (KOYTSOUMPA; KARELLAS, 2018). Porém, tais substâncias podem apresentar também desvantagens relacionadas aos seus custos. O rutênio, por exemplo, tem um custo de 60 vezes o do ferro ao agir como catalisador da reação (KUNKES et al., 2015).

A Tabela 2.10 apresenta um compilado de catalisadores e suas respectivas consequências.

Tabela 2.10. Catalisadores da síntese de gás natural sintético. Adaptado de Kuznecova & Gusca (2017).

Catalisador	Vantagem	Desvantagens
Ródio	Adequado para processos de metanação em temperaturas mais baixas.	Significativamente mais caro em comparação com outros metais, como o Ni.
	Um elemento mais estável para metanação em comparação com o Ni (níquel).	
Ferro	Classificação de atividade mais alta em comparação com o Ni.	Classificação de seletividade baixa.
	Relativamente benéfico para o meio ambiente.	
	Mais econômico do que o Ni.	
	Capaz de operar em operações de metanação em alta temperatura (700-950°C).	
Níquel	Classificação de alta atividade.	Extremamente econômico em comparação com outros catalisadores, como Ru e Co.
	Classificação de alta seletividade.	
	Capaz de operar eficazmente em temperaturas moderadamente elevadas (500-700°C).	Vida útil curta.
Cobalto	Classificação de atividade próxima ao Ni.	Significativamente mais caro em comparação com outros catalisadores, como o Ni.
	Não requer indução de metal.	
Molibdênio	Classificação de alta seletividade.	Classificação de baixa atividade.
	Capaz de tolerar o enxofre no ambiente de reação.	

O papel essencial do reator na síntese de GNS decorre de sua posição central nas reações químicas que ocorrem durante o processo. No decorrer da síntese de GNS, ocorrem reações químicas tais como as apresentadas pelas Reações R2.9 e R2.10, que transformam matérias-primas, como hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono em produtos finais desejados, como metano e outros hidrocarbonetos (FALBO et al., 2018).

O projeto do reator visa criar as condições ideais para que essas reações químicas ocorram de maneira eficaz. Isso implica o controle preciso dos parâmetros de temperatura, pressão e composição dos reagentes, dentro do reator (KOYTSOUMPA; KARELLAS, 2018). O propósito do projeto do reator é otimizar a conversão das matérias-primas em produtos desejados, visando maximizar o rendimento e a eficiência geral do processo (QIN et al., 2020).

A Figura 2.9 a seguir mostra os diferentes tipos de reatores que podem ser utilizados para realizar a síntese do gás natural sintético.

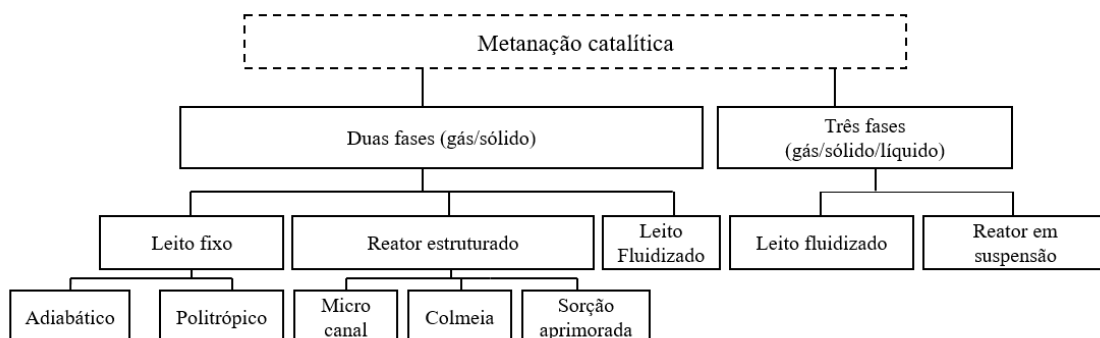


Figura 2.9. Reatores de síntese de gás natural sintético.

Fonte: Adaptado de Rönsch et al. (2016).

Os reatores de simulação são utilizados incluindo uma abordagem relacionada a cinética química das reações de síntese de GNS (FALBO et al., 2018; KOYTSOUMPA; KARELLAS, 2018; SCHILDHAUER; BIOLLAZ, 2015).

2.19 Produção do GNS

A síntese do gás natural sintético é pesquisada por muitos anos e foram realizadas diversas configurações com os tipos de reatores de metanação existentes (KOPYSCINSKI; SCHILDHAUER; BIOLLAZ, 2010). A Tabela 2.11 mostra os diversos reatores de metanação e algumas características das reações.

Tabela 2.11. Reatores de metanação em leito fixo. Adaptado de Kopyscinski, Schildhauer & Biollaz (2010).

Tipo de reator	Característica	Fonte
Lurgi	O gás de produto possui um alto teor de metano e o processo requer apenas dois reatores de leito fixo de metano com resfriamento e reciclagem de gás, no entanto estes reatores são simples	Rönsch et al. (2016)
TREMP	O processo possui elevada eficiência, baixo investimento e utiliza da razão molar de 3 para 1 de H ₂ e CO	Bolt, Dincer & Agelin-chaab, (2020)
Linde	O processo é capaz de produzir vapor a partir da reação exotérmica de metanação. Uma fração do vapor pode ser adicionada ao gás de síntese para reduzir a possibilidade de deposição de carbono antes de entrar no reator isotérmico e adiabático. No entanto, o processo não é comercialmente viável, embora pesquisadores continuem estudando o processo	Rönsch et al. (2016)
RMP	O processo pode operar na razão de 1 para 1, no entanto, o processo não possui a unidade WGS e não recicla os gases	Kopyscinski, Schildhauer & Biollaz, (2010)
ICI/Koppers	Tem um processo simples e utiliza de 3 reatores, no entanto, ainda é utilizado para pequenas escalas, plantas de larga escala não foram desenvolvidas	Kopyscinski, Schildhauer & Biollaz, (2010)

Na Tabela 2.12 a seguir são mostrados outros reatores com diferentes configurações.

Tabela 2.12. Reatores de metanação em leito Fludizado. Adaptado de Kopyscinski, Schildhauer & Biollaz (2010).

Bi-gás	O processo possui elevada conversão de monóxido de carbono entre 93 e 96 % em altas temperaturas de 1540 °C	KOPYSCINSKI, SCHILDHAUER & BIOLLAZ, (2010)
Comflux	é um processo viável economicamente, porém é realizado somente com o níquel como catalisador	Duret, Friedli & Maréchal, (2005)

2.20 Aproveitamento do Hidrogênio para Produção de Gás Natural Sintético

O GNS é uma alternativa para redução da emissão dos gases de efeito estufa para a atmosfera quando proveniente de forma direta do combustível fóssil, uma vez que seu valor energético é igual ao gás natural de origem fóssil, podendo ser utilizado sem grandes alterações em motores ou turbinas (MOLINO; BRACCIO, 2015). Dessa maneira, o GNS surge como uma ótima oportunidade de aproveitamento do hidrogênio associado à tecnologia de captura de carbono, a qual possibilita a utilização dos dois produtos com alto teor de pureza: dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio (H_2) para a produção de gás natural sintético (CH_4) e água (H_2O) através da reação de Sabatier mostrada na Equação R2.10. Diversos estudos são realizados na área para desenvolver um modelo de simulação da cinética química da reação (FALBO et al., 2018).

O Gás Natural Sintético pode substituir o gás natural em diversas aplicações, entre elas vale destacar as industriais:

- i) Indústrias químicas: o GNS pode ser utilizado como matéria prima na produção de produtos químicos, como metanol, amônia, ureia entre outros (BURROWS; GAO; BOLLAS, 2021);
- ii) Indústrias siderúrgicas: o GNS pode ser utilizado como fonte de energia na produção de aço, substituindo o gás natural convencional (PERPIÑÁN et al., 2023);

- iii) Indústrias cerâmicas: o GNS pode ser utilizado como fonte de energia na produção de cerâmica, substituindo o gás natural convencional (REPELE et al., 2013);
- iv) Indústrias de alimentos: o GNS pode ser utilizado como fonte de energia na produção de alimentos, como na secagem de grãos, por exemplo (DI SALVO; WEI, 2019);
- v) Industrias de papel e celulose: o GNS pode ser utilizado como fonte de energia na produção de papel e celulose, substituindo o gás natural convencional.

O gás natural sintético pode ser um substituto para o gás natural de origem fóssil devido às novas políticas europeias apontando um cenário de baixas emissões de dióxido de carbono (HUSSAIN et al., 2021).

2.21 Custo da produção do gás natural sintético

O hidrogênio e o dióxido de carbono utilizado na planta de síntese de GNS podem vir a ser produzidos por diversas fontes (DEVARAJ; SYRON; DONNELLAN, 2021). Os custos das plantas de síntese de gás natural sintético estão relacionados com os seus principais insumos: fonte de H₂ e CO₂ (KATLA-MILEWSKA; NAZIR; SKOREK-OSIKOWSKA, 2024). A Tabela 2.13 a seguir mostra alguns valores obtidos através de plantas de síntese de gás natural sintético a partir de diversas rotas.

Tabela 2.13. Configuração das plantas de síntese de GNS e seus respectivos custos associados. Adaptado de (Katla-Milewska; Nazir; Skorek-Osikowska, 2024).

Configuração da planta	Custo US\$/MWh	Ano	Fonte
Gaseificação eletrólise metanação	106 - 118	2014	Wagner, Wulf & Kaltschmitt. (2014)
Gaseificação eletrólise metanação	65 - 133	2015	Hannula et al. (2015)
Gaseificação eletrólise metanação	42 - 126	2017	Dahiru, Vuokila & Huuhtanen. (2022)
Gaseificação eletrólise metanação	72 - 102	2050	Götz et al. (2016)
Biogás eletrólise metanação	149 - 173	2014	Wagner, Wulf & Kaltschmitt. (2014)
Biogás eletrólise metanação	230 - 250	2019	Dahiru, Vuokila & Huuhtanen. (2022)
CCS metanação eletrólise	70 - 125	2018	Guilera, Ramon Morante & Andreu. (2018)
CCS metanação eletrólise	42,3 - 85,1	2030	Gorre, Ortloff & Van Leeuwen. (2019)
CCS metanação eletrólise	115	2020	(Dahiru, Vuokila & Huuhtanen. (2022)

A participação do eletrolisador no CAPEX das plantas de síntese de GNS aplicados paralelamente à tecnologia de gaseificação de biomassa estão na faixa de 47 a 55 %, já que

utiliza-se o eletrolisador para fornecer oxigênio à gaseificação, obtendo custos do GNS próximo dos 100 US\$/MWh (KATLA-MILEWSKA; NAZIR; SKOREK-OSIKOWSKA, 2024).

O custo do gás natural sintético produzido a partir da gaseificação de biomassa decresce à medida que se aumenta a capacidade da planta. Por exemplo, plantas com capacidade de 20 MWt produzem GNS com um custo estimado entre 76 e 107 US\$/MWh, enquanto plantas com capacidade de 150 MWt podem produzir GNS com um custo entre 59 e 97 US\$/MWh (GASSNER; MARÉCHAL, 2009).

2.22 Metanol

O metanol é um composto químico de forma molecular CH_3OH que apresenta um carbono ligado a uma hidroxila. É um líquido incolor, de elevada volatilidade e inflamável à temperatura ambiente (DOURARI et al., 2023).

O metanol pode ser produzido a partir de diversas matérias primas, tais como gás natural, carvão, biomassa ou gás de forno de coque (VERHELST et al., 2019; WEI et al., 2020; ZHEN; WANG, 2015). Cada uma das fontes citadas habilita a síntese de metanol, uma vez que monóxido de carbono e dióxido de carbono são fornecidos para hidrogenação (STUDT et al., 2015).

Com o intuito de reduzir as emissões de gases poluentes, a busca por um combustível com baixo teor de enxofre (SCHREIFELS; FU; WILSON, 2012) e menores emissões de dióxido de carbono vem sendo discutida (ZHOU; WANG, 2016). O metanol surge então como uma alternativa como combustível devido a diversidade da cadeia produtiva (WEI et al., 2020).

O metanol apresenta em sua composição algumas propriedades que chamam muita atenção para o seu uso como combustível (VERHELST et al., 2019), as quais são apresentadas na Tabela 2.14.

Tabela 2.14. Características do metanol na aplicação como combustível. Adaptado de Verhelst et al. (2019).

Propriedades do metanol
Alta entalpia de vaporização ("calor latente");
Baixa relação estequiométrica ar-combustível
Alta relação de energia específica
Alta velocidade de chama
Alta taxa de expansão molar
Baixa temperatura de combustão
Alta relação hidrogênio-carbono
Líquido à temperatura e pressão padrão

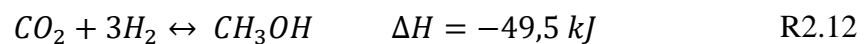
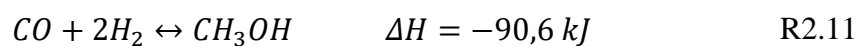
Entre as características apresentadas, o metanol apresenta uma queima com menores impactos ambientais devido às baixas emissões (ZHEN; WANG, 2015), o que favorece o seu uso perante os demais combustíveis. Além de apresentar o estado líquido nas condições normais de temperatura e pressão, impactando em uma redução nos custos no momento do armazenamento e transporte (VERHELST et al., 2019).

Para garantir que a produção de metanol se afaste da dependência de fontes de energia fóssil, predominantemente carvão e gás natural, é crucial que o monóxido de carbono e, principalmente, o dióxido de carbono, provenham de fontes renováveis com baixa emissão de CO₂, ou seja, obtidos por meio de um sistema de captura de dióxido de carbono diretamente da atmosfera (BOWKER, 2019).

A maior parte da produção de metanol, cerca de 70%, é direcionada para a fabricação de uma variedade de produtos químicos essenciais, incluindo formaldeído, ácido acético e plásticos. Simultaneamente, aproximadamente 30% do metanol é utilizado como combustível em uma ampla gama de aplicações, desde navios e veículos até fogões e caldeiras industriais (TABIBIAN; SHARIFZADEH, 2023). A utilização do metanol como combustível cresceu consideravelmente desde os anos 2000, sendo empregado tanto de forma direta quanto em misturas com gasolina devido à proximidade entre seus números de octana (YANJU et al., 2008).

2.23 Processos de Síntese de Metanol

O processo da Fábrica de Anilina e Soda de Baden (*Badische Anilin & Soda Fabrik* BASF) produzia metanol a partir do gás de síntese em temperaturas entre 300 – 400 °C, pressões de 10 – 25 MPa e utilizando catalisadores a base de óxido de zinco e óxido de cromo (VAN BENNEKOM et al., 2013). O processo é mostrado por SHELDON (2017) através das Reações R2.11 e R2.12 a seguir.



Ambos os processos liberam calor e resultam em uma redução no volume (exotérmicas). Dessa forma, o aumento da pressão e a diminuição da temperatura favorecem a formação de metanol, com a conversão máxima sendo determinada pela composição em equilíbrio (OTT et al., 2012). No interior do reator para síntese de metanol também deve ser considerada a reação endotérmica de WGS R2.7 (OTT et al., 2012).

Na produção de metanol, a hidrogenação do CO₂ assume uma importância superior em comparação com a hidrogenação do CO, conforme evidenciado por análises em vários catalisadores (KUNKES et al., 2015). A ausência de um efeito cinético isotópico inverso pronunciado na hidrogenação do CO no catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃ sugere que a formação de metanol a partir do CO₂ não segue um processo sequencial envolvendo as etapas de RWGS e hidrogenação do CO (KUNKES et al., 2015). Pelo contrário, a hidrogenação do formiato é identificada como a etapa determinante de velocidade (RDS) na síntese de metanol a partir do CO₂. Essa distinção ressalta a importância crucial da hidrogenação do CO₂ no âmbito geral da produção de metanol, oferecendo uma rota mais significativa para a obtenção eficiente desse componente químico essencial (KUNKES et al., 2015).

Lee et al. (2020) apontaram que a temperatura e a pressão no reator de síntese de metanol são parâmetros essenciais e que trazem consequência na formação do metanol. Foi observado que a temperatura e pressão de maior produção de metanol são de 490 °C na condição de 100 bar. Conforme ocorre a redução da pressão, na mesma temperatura, a formação de metanol é reduzida. Tal fenômeno pode ser observado pela Figura 2.10.

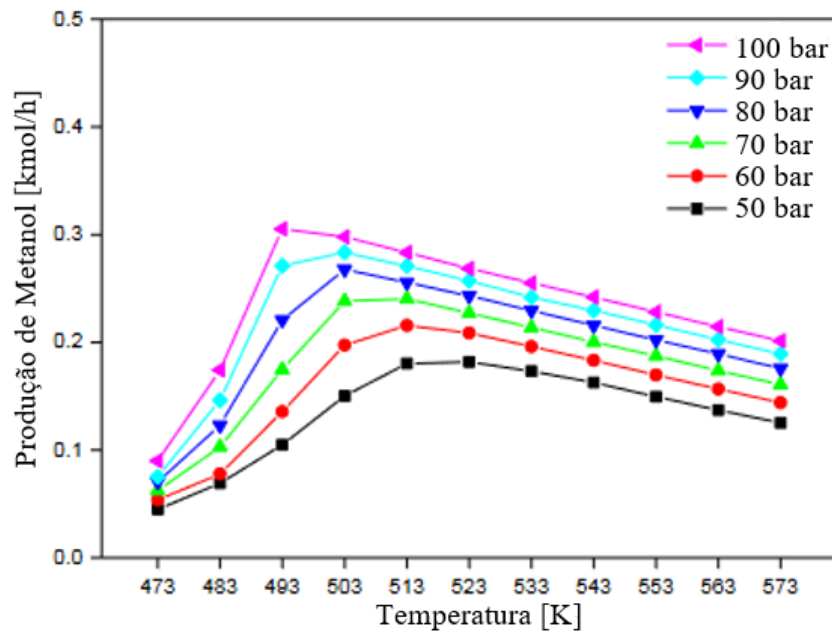


Figura 2.10. Formação de metanol em função da temperatura e pressão.
Fonte: Adaptado de Lee et al. (2020).

Em todos os cenários estudados, Lee et al. (2020) observaram uma melhoria no rendimento de MeOH em pressões de operação mais elevadas, sendo esse efeito menos pronunciado em temperaturas baixas (473 K) e mais evidente em temperaturas mais elevadas. A temperatura ideal do processo reciclado, na qual o rendimento máximo de MeOH é alcançado, foi identificada como 513 K a 50–60 bar, 503 K a 70 a 90 bar e 493 K a 100 bar.

2.24 Metanol a partir da Gaseificação de Biomassa

A biomassa é reconhecida como a quarta fonte de energia mais empregada, seguida pelo carvão, petróleo e gás natural, desempenhando um papel significativo no sistema de energia e demonstrando novas perspectivas recentemente (CALAZANS, 2017). Por não elevar os níveis de CO₂ na atmosfera durante o uso como fonte de energia, ou seja, por ser neutra em carbono, a biomassa é uma alternativa mais sustentável em comparação aos recursos fósseis (LEE et al., 2013). Dada a sua natureza renovável, a eficiente exploração e utilização da biomassa são de extrema importância para reduzir o consumo de recursos fósseis, superar escassez de energia e mitigar a poluição ambiental (NAIK et al., 2010).

A rota de síntese de metanol a partir de biomassa apresenta TRL e custo favoráveis, ao passo que a eficiência energética do sistema é moderado e, finalmente, a conversão do carbono é desfavorável (HARRIS et al., 2021).

Para efeito de comparação, Lonis, Tola & Cau. (2021) indicaram que a maturidade da tecnologia de produção de metanol possui um TRL de 7 quando o hidrogênio é obtido através da eletrólise. Isso indica que o domínio da tecnologia ainda não é comercializado em larga escala, porém vem desenvolvendo avanços na área para mitigar as emissões nas rotas de produção de insumos energéticos.

2.25 Impacto Ambiental da Gaseificação de Biomassa na Síntese de Metanol

O valor global do GWP do processo biomassa - metanol (BM) é negativo, o que significa que o processo BM resulta em emissões de GEE negativas ao longo de seu ciclo de vida, enquanto o processo carvão - metanol apresenta um GWP total de 274 kg CO₂ (LIU et al., 2020). Isso reflete principalmente as vantagens ambientais associadas aos processos BM. Durante o desenvolvimento das colheitas, ocorre a fixação do CO₂ atmosférico. A maior parte dos átomos de carbono presentes na biomassa é transferida para o metanol produzido, enquanto alguns são liberados na forma de emissões (LIU et al., 2020).

A síntese de metanol através da rota de gaseificação de madeira com adição de três novas etapas (leito de zinco, filtro de carbono e uma membrana zeolítica) no processo de limpeza durante a síntese do metanol em relação ao processo convencional trouxe uma redução no GWP de 63,1 kgCO₂eq para o valor de 48,2 kgCO₂eq (YADAV; MONDAL, 2022).

A síntese de metanol pode ser realizada a partir do gás de síntese obtido da gaseificação de biomassa. Renó et al. (2011) realizaram o estudo da rota de gaseificação de bagaço de cana de açúcar para posterior síntese de metanol, no qual os resultados obtidos em relação ao GWP foram de -2284 kgCO₂/kgmetanol, ou seja, essa rota contribui positivamente para redução dos impactos ambientais por ter emissões negativas.

Renó et al. (2011) também realizaram o cálculo da razão energética do metanol a partir de diferentes rotas e obteve a faixa de razão energética para o cenário biomassa - metanol de 12 – 26, enquanto a rota através do gás natural apresenta uma razão energética de 0,31.

2.26 Custo da Síntese de Metanol

O custo do metanol obtido através do hidrogênio de origem da gaseificação e do dióxido de carbono através da planta de captura de carbono MEA é mostrado pelo estudo de Lee et al. (2020), no qual o metanol produzido está entre 1,4 US\$/kWh para plantas de até 0,27 TPD de

capacidade de produção, enquanto para plantas com capacidade maior (100 TPD) o valor é de 0,48 kWh.

As rotas de produção de metanol por meio da gaseificação de biomassa foram examinadas, revelando um custo de produção na faixa de 300–400 US\$/tonelada de metanol (GALINDO CIFRE; BADR, 2007). Apesar dos custos superiores em relação ao metanol proveniente da tradicional reforma de gás natural (aproximadamente 100–200 US\$/tonelada, impulsionado pelos atuais preços reduzidos do gás natural), esses novos processos incorporam elementos ecologicamente vantajosos que merecem atenção (LERNER et al., 2018).

Abad et al. (2021) apresentam uma análise comparativa dos requisitos totais de energia no modelo Eletricidade-Metanol (PtMeOH), abrangendo aspectos elétricos, de aquecimento ou resfriamento. A maior parte, correspondendo a 44% do total, é consumida pelo sistema responsável por produzir o hidrogênio (eletrolisador), destacando-se como o modelo com a maior demanda energética. Em segundo lugar, a síntese de metanol consome pelo menos um terço dessa energia (ABAD et al., 2021). Ao comparar esse trabalho com outras pesquisas semelhantes, observa-se que o consumo de energia para essa abordagem é ligeiramente inferior ao observado em sistemas de eletrólise alcalina.

Zhang et al. (2020) avaliaram o custo do metanol produzido através de rotas baseadas em energia fóssil (carvão) e também a rota com adição de um separador químico de ar no qual o oxigênio separado é utilizado na planta de gaseificação de carvão. Os custos obtidos pelas rotas estão na faixa de 272,6 US\$/tMeOH para o cenário convencional e de 264 US\$/tMeOH para o cenário com adição do separador.

Poluzzi et al. (2022) realizaram uma análise dos custos do metanol utilizando a rota de gaseificação de biomassa por meio de diferentes tecnologias de gaseificação. Os resultados destacaram a significativa influência do custo da eletricidade, sendo que em cenários com um preço de MWh de 38,5 euros, o custo nivelado do metanol varia entre 545 e 582 euros por tonelada. Quando considera-se a operação aprimorada, com um preço de 34,3 euros/MWh, o custo nivelado do metanol fica na faixa de 484 a 535 euros por tonelada. O estudo enfatiza a importância da eletricidade, pois leva em consideração a produção de hidrogênio via eletrólise em momentos estrategicamente viáveis, respondendo diretamente aos custos dinâmicos da eletricidade.

3 Metodologia

O presente trabalho de dissertação tem como plano avaliar termodinamicamente e aspectos econômicos de uma planta de gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar e de combustível derivado de Resíduo Sólido Urbano com diferentes agentes gaseificantes aplicados no gaseificador para a produção de um gás de síntese com maior fração molar de hidrogênio em sua composição.

Neste capítulo serão explicados os cenários avaliados, bem como a aplicação do hidrogênio produzido na síntese dos demais combustíveis. Também serão abordados conceitos de análise econômica utilizados para realizar a análises de sensibilidade e definição dos cenários de maiores eficiências.

3.1 Fluxograma de pesquisa

Foi feito um fluxograma para uma visualização geral e melhor compreensão das etapas. Neste são compreendidas as etapas desde a definição das biomassas selecionadas até os produtos finais que utilizam o hidrogênio da gaseificação.

- I) **Definição das biomassas utilizadas:** nesta etapa são levantadas as biomassas utilizadas na planta de gaseificação com base no que o Plano Nacional de Energia 2030 e 2050 considera de maiores impactos no Brasil. Após a definição das biomassas, as composições elementares são inseridas no Aspen Plus® para que possam ser convertidas em uma substância convencional do *software* e suas propriedades físicas e químicas possam ser utilizadas da base de dados.
- II) **Definição dos agentes de gaseificação:** nesta etapa são propostos os diferentes tipos de agentes gaseificantes que serão aplicados no gaseificador para levantar as curvas de fração molar das substâncias hidrogênio, metano, nitrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono para razões de equivalência entre 0,2 a 0,5, que é praticado pela literatura. Os agentes de gaseificação utilizados são ar e, em um segundo cenário, ar e vapor juntos, considerando uma razão de vapor biomassa de 1. O cálculo da temperatura de gaseificação é realizado através do modelo desenvolvido por Nascimento (2015).

- III) **Definição da planta de gaseificação de biomassa:** Para simulação de um modelo de gaseificação baseado na minimização da energia livre de Gibbs através de modelos de equilíbrio químicos pré-estabelecidos no *software* pela equação de estado de Peng-Robinson, nesta etapa são definidos os blocos de reatores utilizados no Aspen Plus®.
- IV) **Definição dos parâmetros dos reatores de shift:** Aqui são definidos os parâmetros de temperatura e pressão dos reatores de alta e baixa temperatura, bem como a vazão mássica de vapor a ser adicionada no reator de *shift* para favorecimento da produção de hidrogênio.
- V) **Definição do método de separação de hidrogênio:** para simular o efeito de um PSA para realizar a separação de 89 % de todo hidrogênio produzido pela planta de gaseificação com elevado teor de pureza, são modelados, nesta seção, um conjunto de componentes (compressor e separador).
- VI) **Definição da captura de dióxido de carbono dos gases residuais da planta de gaseificação:** Nesta etapa os cenários que possuem o sistema CCS recebem os gases produtos da planta de gaseificação que, ao passarem pelo PSA, são direcionados para a compressão e armazenamento de 90 % do dióxido de carbono presente nessa corrente. O modelo de captura, sequestro e armazenamento do dióxido de carbono foi elaborado utilizando do *software* Aspen Hysys®, e é baseado no modelo desenvolvido por Julio (2023).
- VII) **Definição dos produtos derivados do hidrogênio verde:** após a obtenção do hidrogênio obtido pela planta de gaseificação de biomassa com e sem o processo de captura de carbono, são definidos os seus derivados: amônia, gás natural sintético e metanol.
- VIII) **Análise financeira:** nesta etapa são calculados o CAPEX e o OPEX das plantas para posterior cálculo do custo nivelado de cada um dos produtos das plantas (LCOH₂, LCONH₃, LCOGNS e LCOCH₃OH) através do levantamento dos custos das biomassas e dos custos associados aos equipamentos utilizados nas plantas de gaseificação (pré-tratamento, gaseificador, separador de cinzas, limpeza do gás, reatores WGS, PSA), síntese de amônia (sistema de compressão, separador criogênico de ar, reator), gás natural sintético (reator) e metanol (sistema de compressão, reator, coluna de separação) e suas respectivas demandas térmicas e elétricas .

3.2 Descrição do fluxograma de pesquisa

Elaborou-se um fluxograma da pesquisa para definição dos parâmetros termodinâmicos de cada etapa e as demandas térmicas e elétricas dos equipamentos das plantas para posterior análise econômica, o fluxograma da pesquisa é mostrado na Figura 3.1.

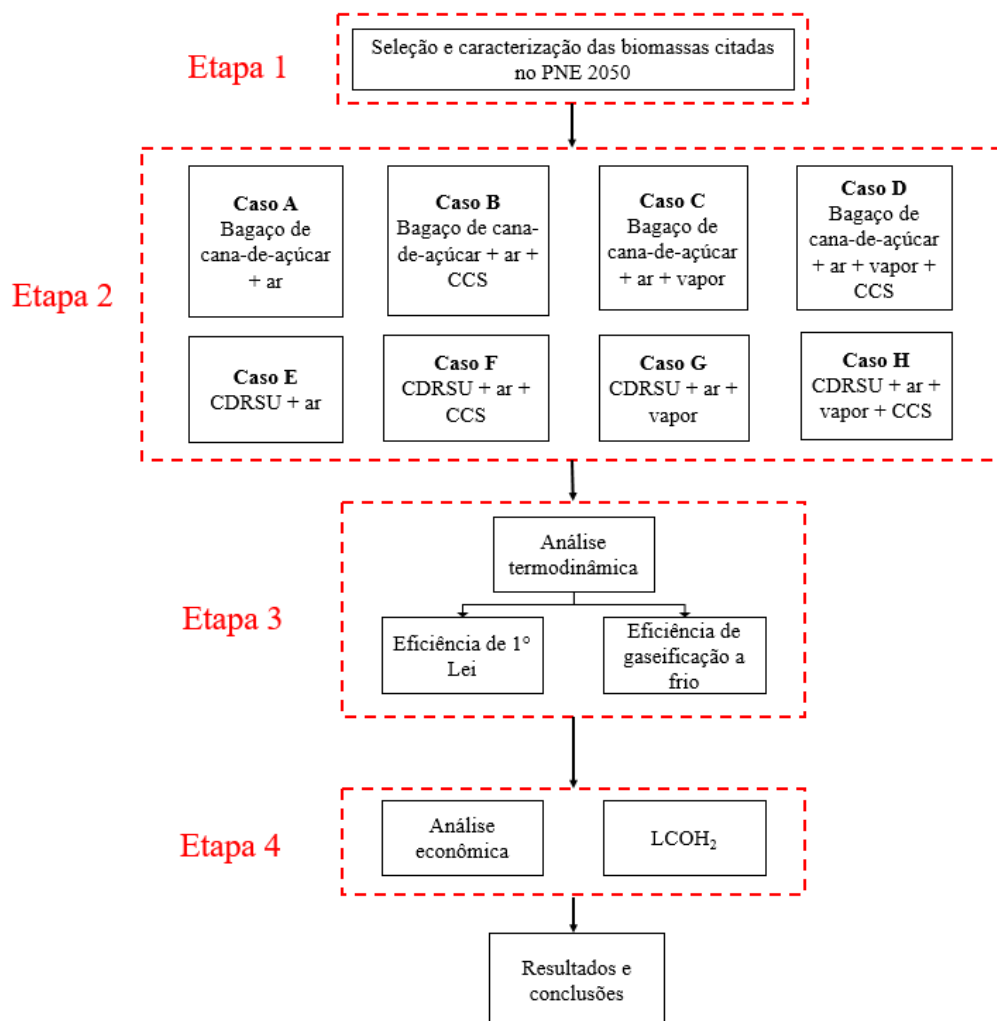


Figura 3.1. Fluxograma da pesquisa desenvolvida para os cenários avaliados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.2.1 Fluxograma de processos

Na Figura 3.2 é apresentado o fluxograma de processos que mostra os *softwares* utilizados de forma a se obter o hidrogênio e o dióxido de carbono para posterior utilização na síntese de amônia, metanol e GNS.

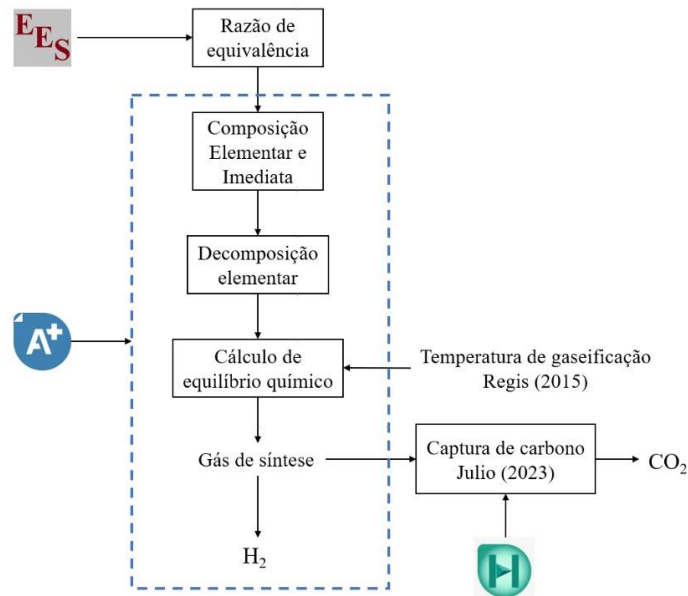


Figura 3.2. Fluxograma de processos para obtenção do hidrogênio e dióxido de carbono.
Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 Análise econômica

A exploração da análise econômica é de importância relevante na avaliação de projetos de engenharia, oferecendo uma compreensão holística dos elementos financeiros envolvidos na implementação e operação de sistemas e infraestruturas. Será explorada a interação dessas variáveis na formação dos custos de investimento, considerando elementos como inflação e variações nos custos associados a equipamentos e processos ao longo do tempo. Ao compreender a dinâmica dessas variáveis econômicas, será possível estabelecer o custo nivelado da produção de hidrogênio, amônia, GNS e metanol através da rota escolhida.

A avaliação econômica é realizada para os sistemas de referência considerados. De acordo com a prática estabelecida, uma taxa interna de retorno (TIR) de 10% é assumida (MUELLERLANGER et al., 2007). Os custos são divididos em Despesas de Capital (CAPEX) e Despesas Operacionais (OPEX) (SARA et al., 2016).

Na Tabela 3.1 a seguir verifica-se a disponibilidade de operação da planta, a vida útil do projeto e a taxa interna de retorno.

Tabela 3.1. Parâmetros operacionais e econômicos da planta. Fonte: elaborado pelo autor.

Parâmetros	
Taxa de juros - i (%)	10%
Vida útil - t (anos)	20
Horas de operação (h/ano)	6912

A vida útil da planta é de 20 anos e também foi considerado que a planta tem um fator de utilização de 80 % das horas de operação do ano, já que foi assumido que nos 20 % restante do período a planta está em manutenção e não irá operar na produção de hidrogênio.

O somatório dos custos dos equipamentos é expresso pela Equação 3.1.

$$EPC = \sum (EPC_{old} \cdot \left(\frac{Cap}{Cap_{old}}\right)^n \cdot \frac{CEPCI}{CEPCI_{old}}) \quad (3.1)$$

Onde,

EPC É o somatório dos custos dos equipamentos [US\$];

EPC_{old} É o custo do equipamento no ano de referência [US\$];

Cap É o fator de escala do em uso do equipamento;

Cap_{old} É o fator de escala de referência;

$CEPCI$ É o valor da inflação no período analisado;

$CEPCI_{old}$ É o valor da inflação do período de referência.

O *Chemical Engineering Plant Cost Index* ou CEPCI, é um índice utilizado na engenharia química e em setores relacionados para rastrear as mudanças nos custos de construção de plantas industriais ao longo do tempo. Esta é uma ferramenta valiosa na análise econômica de projetos e no ajuste de valores de investimento para refletir as variações nos preços de materiais, equipamentos, mão de obra e outros fatores associados à construção e operação de instalações industriais.

A variável Cap , conhecida como fator de escala do equipamento, desempenha um papel crucial ao estimar o custo de um equipamento projetado para operar em capacidades superiores ou inferiores à capacidade de referência. Sua função principal é avaliar o custo desse equipamento quando projetado para capacidades distintas da referência. Em essência, a Cap oferece uma medida ajustada que considera as variações na escala de operação, permitindo uma análise mais precisa e flexível do custo do equipamento em diferentes cenários de capacidade.

A composição do CAPEX requer uma consideração abrangente que vai além do custo do equipamento, como mostrado pela Equação 3.2. É essencial contemplar o custo da instalação, os gastos indiretos relacionados ao capital que poderia ser investido, os custos associados à mão de obra e os encargos referentes à aquisição do terreno destinado à instalação da planta de gaseificação (USMAN; TOUATI; RAHAMAN, 2021). Essa abordagem vasta assegura uma análise completa e precisa dos investimentos necessários, proporcionando uma visão mais abrangente dos custos envolvidos na implementação da infraestrutura de gaseificação, como mostrado pela Equação 3.2 a seguir.

$$CAPEX = EPC + IC + ICC + WC + LC \text{ [USD]} \quad (3.2)$$

Onde,

IC É Custo de instalação;

ICC É o custo indireto de capital;

WC É o custo do trabalho;

LC É o custo da terra.

Na Tabela 3.2 a seguir é mostrado a formação desses custos de instalação.

Tabela 3.2. Composição dos custos do CAPEX. Fonte: elaborado pelo autor.

Custos de instalação da planta	
Custo com a terra	6 % do EPC
Custo indireto do capital	23 % do EPC
Custo da instalação	0,55 % do EPC

Com esses respectivos custos é possível estimar os custos total para instalação da planta. Já para os custos relativos às operações e manutenções (OPEX), foram adotados os seguintes custos mostrados na Equação 3.3 a seguir.

$$OPEX = O\&M + DC + Utilidades \text{ [USD]} \quad (3.3)$$

Onde:

O&M São os custos fixos relacionados a operação e manutenção [US\$];

DC É a depreciação da planta [US\$].

Utilidades São os custos com as demandas elétricas e térmicas das plantas [US\$]

Uma vez que se tem as especificações detalhadas dos custos dos equipamentos e os valores adotados para as taxas, torna-se possível calcular o LCOH₂ (Custo Nivelado do hidrogênio) utilizando das Equações 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7.

$$FRC = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (3.4)$$

Onde:

FRC é o fator de anualização do investimento;

i é a taxa de juros;

n é a vida útil do projeto.

$$CIA = CAPEX \cdot FRC \text{ [USD]} \quad (3.5)$$

Onde o CIA é a anualização do custo total do investimento em equipamentos.

$$H_2 \text{ anual} = H_2 \text{ planta} \cdot HO \text{ [kgH}_2\text{]} \quad (3.6)$$

Onde:

H_{2planta} é a vazão mássica de hidrogênio produzida por hora;

HO são as horas de operação da planta de gaseificação.

$$LCOH_2 = \frac{CIA + O\&M}{H_2 \text{ anual}} \left[\frac{USD}{kgH_2} \right] \quad (3.7)$$

De forma análoga, o cálculo do custo nivelado da amônia, GNS e metanol são calculados pelas Equações 3.8, 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13.

$$HN_3 \text{ anual} = NH_3 \text{ planta} \cdot HO \text{ [kgNH}_3\text{]} \quad (3.8)$$

Onde:

$NH_{3\text{planta}}$ é a vazão mássica de hidrogênio produzida por hora em kg.

$$LCONH_3 = \frac{CIA + O\&M}{NH_{3\text{anual}}} \left[\frac{USD}{kgNH_3} \right] \quad (3.9)$$

$$GNS_{\text{anual}} = GNS \cdot HO \ [kg_{GNS}] \quad (3.10)$$

Onde:

GNS é a vazão de GNS produzido por hora em kg.

$$LCOGNS = \frac{CIA + O\&M}{GNS_{\text{anual}}} \left[\frac{USD}{kg_{GNS}} \right] \quad (3.11)$$

$$CH_3OH_{\text{anual}} = CH_3OH \cdot HO \ [kg_{CH_3OH}] \quad (3.12)$$

Onde

CH_3OH é a vazão mássica de metanol por hora em kg.

$$LCOCH_3OH = \frac{CIA + O\&M}{CH_3OH_{\text{anual}}} \left[\frac{USD}{kgCH_3OH} \right] \quad (3.13)$$

6 Referências bibliográficas

- ABAD, D. et al. Modeling and simulation of an integrated power-to-methanol approach via high temperature electrolysis and partial oxy-combustion technology. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 69, p. 34128–34147, 6 out. 2021.
- ABDINASIR HASSAN. The Likely Irreversible Catastrophe of Global Warming and Human Ignorance. 29 abr. 2023.
- ABDOULMOUMINE, N.; KULKARNI, A.; ADHIKARI, S. Effects of Temperature and Equivalence Ratio on Pine Syngas Primary Gases and Contaminants in a Bench-Scale Fluidized Bed Gasifier. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 14, p. 5767–5777, 9 abr. 2014.
- AHMED, S. et al. Environmental impact assessment of green ammonia-powered very large tanker ship for decarbonized future shipping operations. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 188, p. 113774, 1 dez. 2023.
- ANDRADE, R. V. Gaseificação de Biomassa: Uma Análise Teórica e Experimental. 2007.
- ANEKE, M.; WANG, M. Thermodynamic Comparison of alternative Biomass Gasification Techniques for producing Syngas for Gas Turbine Application. **Energy Procedia**, Proceedings of the 9th International Conference on Applied Energy. v. 142, p. 829–834, 1 dez. 2017.
- ARAFAT, H. A.; JIJAKLI, K. Modeling and comparative assessment of municipal solid waste gasification for energy production. **Waste Management**, v. 33, n. 8, p. 1704–1713, 1 ago. 2013.
- ARNAIZ DEL POZO, C.; CLOETE, S.; JIMÉNEZ ÁLVARO, Á. Carbon-negative hydrogen: Exploring the techno-economic potential of biomass co-gasification with CO₂ capture. **Energy Conversion and Management**, v. 247, p. 114712, 1 nov. 2021.
- ARORA, P. et al. Small-Scale Ammonia Production from Biomass: A Techno-Enviro-Economic Perspective. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 22, p. 6422–6434, 8 jun. 2016.
- ARORA, P. et al. Remote, small-scale, ‘greener’ routes of ammonia production. **Journal of Cleaner Production**, v. 199, p. 177–192, 20 out. 2018.
- ARYAL, P.; TANKSALE, A.; HOADLEY, A. Oxidative catalytic steam gasification of sugarcane bagasse for hydrogen rich syngas production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 40, p. 15014–15025, 8 maio 2023.
- AZIZ, M.; WIJAYANTA, A. T.; NANDIYANTO, A. B. D. Ammonia as Effective Hydrogen Storage: A Review on Production, Storage and Utilization. **Energies**, v. 13, n. 12, p. 3062, jan. 2020.
- BARROS, J. M. N. ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO DE UM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO BORBULHANTE. 2017.

- BELGIORNO, V. et al. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, v. 23, n. 1, p. 1–15, 1 jan. 2003.
- BICER, Y. et al. Comparative life cycle assessment of various ammonia production methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 135, p. 1379–1395, 1 nov. 2016.
- BOWKER, M. Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation. **ChemCatChem**, v. 11, n. 17, p. 4238–4246, 2019.
- BOZZANO, G.; MANENTI, F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 56, p. 71–105, 1 set. 2016.
- BRACMORT, K. Biomass: Comparison of Definitions in Legislation. 2013.
- BRIGHTLING, J. Ammonia and the Fertiliser Industry: The Development of Ammonia at Billingham. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 62, n. 1, p. 32–47, 1 jan. 2018.
- BRIONES-HIDROVO, A. et al. Environmental and energy performance of residual forest biomass for electricity generation: Gasification vs. combustion. **Journal of Cleaner Production**, v. 289, p. 125680, 20 mar. 2021.
- BROER, K. M.; BROWN, R. C. Effect of Equivalence Ratio on Partitioning of Nitrogen during Biomass Gasification. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 1, p. 407–413, 21 jan. 2016.
- BUDINIS, S. et al. An assessment of CCS costs, barriers and potential. **Energy Strategy Reviews**, v. 22, p. 61–81, 1 nov. 2018.
- BURROWS, L.; GAO, P.-X.; BOLLAS, G. M. Thermodynamic feasibility analysis of distributed chemical looping ammonia synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 426, p. 131421, 15 dez. 2021.
- CALAZANS, R. L. ESTUDO SOBRE A VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE ETANOL VIA GASEIFICAÇÃO DA BIOMASSA. **REVISTA DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA**, v. 9, n. 2, p. páginas 78-84, 8 dez. 2017.
- CAMELI, F. et al. Conceptual process design and techno-economic analysis of an e-ammonia plant: Green H₂ and cryogenic air separation coupled with Haber-Bosch process. **International Journal of Hydrogen Energy**, 25 out. 2023.
- CAPSTICK, S. et al. Oxygen separation via chemical looping of the perovskite oxide Sr_{0.8}Ca_{0.2}FeO₃ in packed bed reactors for the production of nitrogen from air. **Chemical Engineering Journal**, v. 452, p. 139289, 15 jan. 2023.
- CARDOSO, J. S. et al. Small-Scale Biomass Gasification for Green Ammonia Production in Portugal: A Techno-Economic Study. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 17, p. 13847–13862, 2 set. 2021.
- CARREIRA, A. R. F. et al. The role of biomass elemental composition and ion-exchange in metal sorption by algae. **Chemosphere**, v. 314, p. 137675, 1 fev. 2023.

CASTILLO SANTIAGO, Y. et al. Assessment of the energy recovery potential of oil sludge through gasification aiming electricity generation. **Energy**, v. 215, p. 119210, 15 jan. 2021.

CHELVAM, K. et al. A review on the environmental performance of various hydrogen production technologies: An approach towards hydrogen economy. **Energy Reports**, v. 11, p. 369–383, 1 jun. 2024.

CHEN, C. et al. Simulation of municipal solid waste gasification in two different types of fixed bed reactors. **Fuel**, v. 103, p. 58–63, 1 jan. 2013.

CHEN, G. et al. Hydrogen-rich syngas production from municipal solid waste gasification through the application of central composite design: An optimization study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 58, p. 33260–33273, 27 nov. 2020.

CHEN, W.-H.; CHEN, C.-Y. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review. **Applied Energy**, v. 258, p. 114078, jan. 2020.

CHEN, X. et al. Performance analysis of a novel biomass gasification system coupled to a coal-fired power plant based on heat and water recovery. **Energy Conversion and Management**, v. 299, p. 117822, 1 jan. 2024.

CHERWOO, L. et al. Biofuels an alternative to traditional fossil fuels: A comprehensive review. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 60, p. 103503, 1 dez. 2023.

CHISALITA, D.-A.; PETRESCU, L.; CORMOS, C.-C. Environmental evaluation of european ammonia production considering various hydrogen supply chains. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 130, p. 109964, 1 set. 2020.

CHVIDCHENKO, V. **ESTUDO COMPARATIVO DO DESEMPENHO DAS EQUAÇÕES DE ESTADO CPA, SRK E PR NA MODELAGEM DE SISTEMAS DE INTERESSE PARA A INDÚSTRIA DO GÁS NATURAL**. [s.l.: s.n.].

COSTA, K. A. DE P. et al. Produção de massa seca e nutrição nitrogenada de cultivares de *Brachiaria brizantha* (A. Rich) Stapf sob doses de nitrogênio. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 33, p. 1578–1585, dez. 2009.

DA SILVA SZARBLEWSKI, M.; DE SOUZA SCHNEIDER, R. D. C.; LEANDRO MACHADO, E. MÉTODOS PARA A REMOÇÃO DE SULFETO DE HIDROGÊNIO DE EFLUENTES GASOSOS APLICÁVEIS A REATORES ANAERÓBIOS. **Revista Jovens Pesquisadores**, v. 0, n. 1, 27 jun. 2012.

DALONG JIANG et al. **Sludge auto-thermal drying and incineration generation simulation with ASPEN PLUS**. 2009 International Conference on Sustainable Power Generation and Supply. **Anais...** Em: 2009 INTERNATIONAL CONFERENCE ON SUSTAINABLE POWER GENERATION AND SUPPLY. SUPERGEN 2009. Nanjing: IEEE, abr. 2009. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/5348040/>>. Acesso em: 16 nov. 2023

DE SALES, C. A. V. B. et al. Experimental study on biomass (*eucalyptus* spp.) gasification in a two-stage downdraft reactor by using mixtures of air, saturated steam and oxygen as gasifying agents. **Energy Conversion and Management**, v. 145, p. 314–323, 1 ago. 2017.

DE TOMMASO, J. et al. Experimental methods in chemical engineering: Process simulation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 11, p. 2301–2320, 2020.

DEJTRAKULWONG, C.; PATUMSAWAD, S. Four Zones Modeling of the Downdraft Biomass Gasification Process: Effects of Moisture Content and Air to Fuel Ratio. **Energy Procedia**, 2013 International Conference on Alternative Energy in Developing Countries and Emerging Economies (2013 AEDCEE). v. 52, p. 142–149, 1 jan. 2014.

DEMIRBAS, A. The Importance of Biomass. **Energy Sources**, v. 26, n. 4, p. 361–366, mar. 2004.

DEVARAJ, D.; SYRON, E.; DONNELLAN, P. Determining the optimal process configurations for Synthetic Natural Gas production by analysing the cost factors. **Energy Reports**, v. 7, p. 6515–6529, 1 nov. 2021.

DI SALVO, M.; WEI, M. Synthesis of natural gas from thermochemical and power-to-gas pathways for industrial sector decarbonization in California. **Energy**, v. 182, p. 1250–1264, 1 set. 2019.

DOURARI, A. et al. Complex evaporation kinetics of a volatile droplet of methanol. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 144, p. 106741, 1 maio 2023.

DUARTE, V. H. et al. Biocombustíveis: uma revisão sobre o panorama histórico, produção e aplicações do biodiesel. 2022.

EL-SHAFIE, M. A comprehensive assessment of ammonia synthesis reaction kinetics and rate equations. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 92, p. 35938–35952, 29 nov. 2023.

EMENIKE, O. et al. Initial techno-economic screening of BECCS technologies in power generation for a range of biomass feedstock. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 40, p. 100743, 1 ago. 2020.

ER-RBIB, H.; BOUALLOU, C. Methanation catalytic reactor. **Comptes Rendus Chimie**, Progress in the kinetics and mechanisms of chemical reactions at the atomic and molecular levels. Dedicated to the scientific work of François Garin. v. 17, n. 7, p. 701–706, 1 jul. 2014.

FALBO, L. et al. Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 225, p. 354–363, jun. 2018.

FAYE, O.; SZPUNAR, J.; EDUOK, U. A critical review on the current technologies for the generation, storage, and transportation of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 29, p. 13771–13802, 5 abr. 2022.

FENDT, S. et al. The potential of small-scale SNG production from biomass gasification. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 2, n. 3, p. 275–283, 1 set. 2012.

FERNANDEZ-LOPEZ, M. et al. Simulation of the gasification of animal wastes in a dual gasifier using Aspen Plus®. **Energy Conversion and Management**, v. 140, p. 211–217, maio 2017.

- FLOREZ, J. et al. Optimizing islanded green ammonia and hydrogen production and export from Saudi Arabia. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 56, p. 959–972, 22 fev. 2024.
- GALINDO CIFRE, P.; BADR, O. Renewable hydrogen utilisation for the production of methanol. **Energy Conversion and Management**, v. 48, n. 2, p. 519–527, 1 fev. 2007.
- GALLUCCI, F. et al. Influence of Oxidant Agent on Syngas Composition: Gasification of Hazelnut Shells through an Updraft Reactor. **Energies**, v. 13, n. 1, p. 102, 24 dez. 2019.
- GASSNER, M.; MARÉCHAL, F. Thermo-economic process model for thermochemical production of Synthetic Natural Gas (SNG) from lignocellulosic biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 33, n. 11, p. 1587–1604, 1 nov. 2009.
- GEZERMAN, A. O. A Critical Assessment of Green Ammonia Production and Ammonia Production Technologies. **Kemija u industriji**, n. 1–2, 21 jan. 2022.
- GHASSEMI, H.; SHAHSAVAN-MARKADEH, R. Effects of various operational parameters on biomass gasification process; a modified equilibrium model. **Energy Conversion and Management**, v. 79, p. 18–24, 1 mar. 2014.
- GHAVAM, S. et al. Sustainable Ammonia Production Processes. **Frontiers in Energy Research**, v. 9, 2021.
- GHODKE, P. K. et al. Hydrogen-rich syngas production from the lignocellulosic biomass by catalytic gasification: A state of art review on advance technologies, economic challenges, and future prospectus. **Fuel**, v. 342, p. 127800, 15 jun. 2023.
- GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 4, p. 444–509, 1 ago. 2010.
- GUILERA, J.; RAMON MORANTE, J.; ANDREU, T. Economic viability of SNG production from power and CO₂. **Energy Conversion and Management**, v. 162, p. 218–224, abr. 2018.
- HAKANDAI, C.; SIDIK PRAMONO, H.; AZIZ, M. Conversion of municipal solid waste to hydrogen and its storage to methanol. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, v. 51, p. 101968, 1 jun. 2022.
- HAN, J. et al. Modeling downdraft biomass gasification process by restricting chemical reaction equilibrium with Aspen Plus. **Energy Conversion and Management**, v. 153, p. 641–648, 1 dez. 2017.
- HAN, S. W. et al. Gasification characteristics of waste plastics (SRF) in a bubbling fluidized bed: Effects of temperature and equivalence ratio. **Energy**, v. 238, p. 121944, 1 jan. 2022.
- HARRIS, K. et al. A comparative techno-economic analysis of renewable methanol synthesis from biomass and CO₂: Opportunities and barriers to commercialization. **Applied Energy**, v. 303, p. 117637, dez. 2021.
- HERNÁNDEZ, J. J. et al. Effect of steam content in the air–steam flow on biomass entrained flow gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 99, p. 43–55, 1 jul. 2012.

HOLATKO, J. et al. Time-dependent impact of co-matured manure with elemental sulfur and biochar on the soil agro-ecological properties and plant biomass. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 4327, 15 mar. 2023.

HUANG, W. Impact of Rising Natural Gas Prices on U.S. Ammonia Supply. 2007.

HUSSAIN, I. et al. Recent advances in catalytic systems for CO₂ conversion to substitute natural gas (SNG): Perspective and challenges. **Journal of Energy Chemistry**, v. 62, p. 377–407, 1 nov. 2021.

JAHROMI, R. et al. Biomass gasification in a downdraft fixed-bed gasifier: Optimization of operating conditions. **Chemical Engineering Science**, v. 231, p. 116249, 15 fev. 2021.

Jl, M.; WANG, J. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 78, p. 38612–38635, 11 nov. 2021.

JOSEPH SEKHAR, S. et al. A critical review of the state-of-the-art green ammonia production technologies- mechanism, advancement, challenges, and future potential. **Fuel**, v. 358, p. 130307, 15 fev. 2024.

KAKAVAND, A. et al. Techno-economic assessment of green hydrogen and ammonia production from wind and solar energy in Iran. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 38, p. 14170–14191, 1 maio 2023.

KALINA, A. I. **Combined Cycle and Waste Heat Recovery Power Systems Based on a Novel Thermodynamic Energy Cycle Utilizing Low-Temperature Heat for Power Generation**. 1983 Joint Power Generation Conference: GT Papers. **Anais...** Em: 1983 JOINT POWER GENERATION CONFERENCE: GT PAPERS. Indianapolis, Indiana, USA: American Society of Mechanical Engineers, 25 set. 1983. Disponível em: <<https://asmedigitalcollection.asme.org/GT/proceedings/JPGC1983-GTPapers/79368/Indianapolis,%20Indiana,%20USA/266309>>. Acesso em: 18 dez. 2023

KARAMARKOVIC, R.; KARAMARKOVIC, V. Energy and exergy analysis of biomass gasification at different temperatures. **Energy**, ECOS 2008. v. 35, n. 2, p. 537–549, 1 fev. 2010.

KARIMIPOUR-FARD, P. et al. Lignocellulosic biomass pretreatment: Industrial oriented high-solid twin-screw extrusion method to improve biogas production from forestry biomass resources. **Bioresource Technology**, v. 393, p. 130000, 1 fev. 2024.

KATLA-MILEWSKA, D.; NAZIR, S. M.; SKOREK-OSIKOWSKA, A. Synthetic natural gas (SNG) production with higher carbon recovery from biomass: Techno-economic assessment. **Energy Conversion and Management**, v. 300, p. 117895, 15 jan. 2024.

KAUSHAL, P.; TYAGI, R. Advanced simulation of biomass gasification in a fluidized bed reactor using ASPEN PLUS. **Renewable Energy**, v. 101, p. 629–636, 1 fev. 2017.

KHADEMI, M. H.; SABBAGHI, R. S. Comparison between three types of ammonia synthesis reactor configurations in terms of cooling methods. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 128, p. 306–317, 1 dez. 2017.

KHAN, A. et al. Thermochemical conversion of agricultural waste to hydrogen, methane, and biofuels: A review. **Fuel**, v. 351, p. 128947, 1 nov. 2023.

KITANO, M. et al. Electride support boosts nitrogen dissociation over ruthenium catalyst and shifts the bottleneck in ammonia synthesis. **Nature Communications**, v. 6, n. 1, p. 6731, 30 mar. 2015.

KOJIMA, Y.; YAMAGUCHI, M. Ammonia as a hydrogen energy carrier. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 54, p. 22832–22839, 29 jun. 2022.

KOORNNEEF, J. et al. Global potential for biomass and carbon dioxide capture, transport and storage up to 2050. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 11, p. 117–132, 1 nov. 2012.

KOPYSCINSKI, J.; SCHILDHAUER, T. J.; BIOLLAZ, S. M. A. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. **Fuel**, v. 89, n. 8, p. 1763–1783, 1 ago. 2010.

KORDI, M.; SEYYEDI, S. M. Biomass Gasification Systems and Different Types of Gasifiers, Effective Parameters on Gasification Process Efficiency: An Overview. 2021.

KOYTSOUMPA, E. I.; KARELLAS, S. Equilibrium and kinetic aspects for catalytic methanation focusing on CO₂ derived Substitute Natural Gas (SNG). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 536–550, 1 out. 2018.

KRIGMONT, D. H. V. INTEGRATED BIOMASS GASIFICATION COMBINED CYCLE (IBGCC) POWER GENERATION CONCEPT: THE GATEWAY TO A CLEANER FUTURE. 1999.

KUMAR SERIYALA, A.; APPARI, S.; ROY, B. Steam reforming of ethanol for hydrogen production by low-temperature steam reforming using modified Ni-Sn/CeO₂ catalyst. **Materials Today: Proceedings**, International Conference on Nanotechnology for Sustainable Living and Environment (ICON NSLE). v. 76, p. 279–288, 1 jan. 2023.

KUNKES, E. L. et al. Hydrogenation of CO₂ to methanol and CO on Cu/ZnO/Al₂O₃: Is there a common intermediate or not? **Journal of Catalysis**, Special Issue: The Impact of Haldor Topsøe on Catalysis. v. 328, p. 43–48, 1 ago. 2015.

KUO, J. C.; WANG, K. H.; CHEN, C. Pros and cons of different Nitrogen Removal Unit (NRU) technology. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 7, p. 52–59, 1 jul. 2012.

LEE, B. et al. Renewable methanol synthesis from renewable H₂ and captured CO₂: How can power-to-liquid technology be economically feasible? **Applied Energy**, v. 279, p. 115827, 1 dez. 2020.

LEE, R.-J. et al. Two formation mechanisms and renewable antioxidant properties of suspensible chitosan-PPy and chitosan-PPy-BTDA composites. **Synthetic Metals**, v. 164, p. 6–11, 15 jan. 2013.

LEE, R.-R. et al. Advances in Catalysts for Water-Gas Shift Reaction Using Waste-Derived Synthesis Gas. **Catalysts**, v. 13, n. 4, p. 710, abr. 2023.

- LEPAGE, T. et al. Biomass-to-hydrogen: A review of main routes production, processes evaluation and techno-economical assessment. **Biomass and Bioenergy**, v. 144, p. 105920, 1 jan. 2021.
- LERNER, A. et al. Life cycle analysis (LCA) of low emission methanol and di-methyl ether (DME) derived from natural gas. **Fuel**, v. 220, p. 871–878, 15 maio 2018.
- LI, B.; HANEKLAUS, N. The role of renewable energy, fossil fuel consumption, urbanization and economic growth on CO₂ emissions in China. **Energy Reports**, 2021 International Conference on Energy Engineering and Power Systems. v. 7, p. 783–791, 1 nov. 2021.
- LI, H. et al. Safety of hydrogen storage and transportation: An overview on mechanisms, techniques, and challenges. **Energy Reports**, v. 8, p. 6258–6269, 1 nov. 2022.
- LI, J. et al. High-efficiency power generation system with CO₂ capture based on cascading coal gasification employing chemical recuperation. **Energy**, v. 283, p. 129153, 15 nov. 2023.
- LI, K. et al. Systematic study of aqueous monoethanolamine (MEA)-based CO₂ capture process: Techno-economic assessment of the MEA process and its improvements. **Applied Energy**, v. 165, p. 648–659, 1 mar. 2016.
- LIU, H. Ammonia synthesis catalyst 100 years: Practice, enlightenment and challenge. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 35, n. 10, p. 1619–1640, 1 out. 2014.
- LIU, Y. et al. Comprehensive analysis of environmental impacts and energy consumption of biomass-to-methanol and coal-to-methanol via life cycle assessment. **Energy**, v. 204, p. 117961, 1 ago. 2020.
- LONIS, F.; TOLA, V.; CAU, G. Assessment of integrated energy systems for the production and use of renewable methanol by water electrolysis and CO₂ hydrogenation. **Fuel**, v. 285, p. 119160, 1 fev. 2021.
- LUBERTI, M.; AHN, H. Review of Polybed pressure swing adsorption for hydrogen purification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 20, p. 10911–10933, 5 mar. 2022.
- LUZ, F. C. et al. Techno-economic analysis of municipal solid waste gasification for electricity generation in Brazil. **Energy Conversion and Management**, v. 103, p. 321–337, 1 out. 2015.
- MAC DOWELL, N. et al. The hydrogen economy: A pragmatic path forward. **Joule**, v. 5, n. 10, p. 2524–2529, out. 2021.
- MAMUN, M. R. A.; TORII, S. Removal of Hydrogen Sulfide (H₂S) from Biogas Using Zero-Valent Iron. **Journal of Clean Energy Technologies**, v. 3, n. 6, p. 428–432, 2015.
- MARX, J. et al. Environmental evaluation of CCS using Life Cycle Assessment—A synthesis report. **Energy Procedia**, v. 4, p. 2448–2456, 2011.
- MAYER, P. et al. Blue and green ammonia production: A techno-economic and life cycle assessment perspective. **iScience**, v. 26, n. 8, p. 107389, ago. 2023.

- MENDES, D. et al. The water-gas shift reaction: from conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors—a review. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 111–137, 2010.
- MICHAÏLOS, S.; PARKER, D.; WEBB, C. Comparative Analysis of Synthetic Natural Gas versus Hydrogen Production from Bagasse. **Chemical Engineering & Technology**, v. 40, n. 3, p. 546–554, 2017.
- MISHRA, A.; GAUTAM, S.; SHARMA, T. Effect of operating parameters on coal gasification. **International Journal of Coal Science & Technology**, v. 5, n. 2, p. 113–125, 1 jun. 2018.
- MISHRA, S.; UPADHYAY, R. K. Review on biomass gasification: Gasifiers, gasifying mediums, and operational parameters. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 4, p. 329–340, 1 jan. 2021.
- MODAK, J. M. Haber process for ammonia synthesis. **Resonance**, v. 7, n. 9, p. 69–77, 2002.
- MOLINO, A.; BRACCIO, G. Synthetic natural gas SNG production from biomass gasification – Thermodynamics and processing aspects. **Fuel**, v. 139, p. 425–429, jan. 2015.
- MOLINO, A.; CHIANESE, S.; MUSMARRA, D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. **Journal of Energy Chemistry**, v. 25, n. 1, p. 10–25, 1 jan. 2016.
- MONDAL, P.; DANG, G. S.; GARG, M. O. Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications — Recent developments. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 8, p. 1395–1410, 1 ago. 2011.
- MOREIRA, J. R. et al. BECCS potential in Brazil: Achieving negative emissions in ethanol and electricity production based on sugar cane bagasse and other residues. **Applied Energy**, v. 179, p. 55–63, 1 out. 2016.
- MOROSANU, E. A. et al. Process Modeling of an Innovative Power to LNG Demonstration Plant. **Energy & Fuels**, v. 32, n. 8, p. 8868–8879, 16 ago. 2018.
- MOTTA, I. L. et al. Biomass gasification in fluidized beds: A review of biomass moisture content and operating pressure effects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 998–1023, 1 out. 2018.
- MUELLERLANGER, F. et al. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 16, p. 3797–3810, nov. 2007.
- MÜLLER, M. et al. Comparison of green ammonia and green hydrogen pathways in terms of energy efficiency. **Fuel**, v. 357, p. 129843, 1 fev. 2024.
- NAIK, S. N. et al. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 2, p. 578–597, 1 fev. 2010.
- NASCIMENTO, F. R. M. **Modelagem de gaseificador co-corrente utilizando diferentes fluidos de gaseificação**. [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2015.

NÁSNER, A. M. L. Modelagem de uma Planta Piloto de Gaseificação de Combustível Derivado de Resíduos (CDR) em um Sistema Integrado a Motor Ciclo Otto, Utilizando o Software Aspen PlusTM. mar. 2015.

NÁSNER, A. M. L. et al. Refuse Derived Fuel (RDF) production and gasification in a pilot plant integrated with an Otto cycle ICE through Aspen plusTM modelling: Thermodynamic and economic viability. **Waste Management**, v. 69, p. 187–201, nov. 2017.

NAVARRO, R. M. et al. Hydrogen Production from Renewables. Em: **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**. [s.l.] John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

NEMMOUR, A. et al. Green hydrogen-based E-fuels (E-methane, E-methanol, E-ammonia) to support clean energy transition: A literature review. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 75, p. 29011–29033, 1 set. 2023.

NEUMANN, J. et al. Techno-economic assessment of long-distance supply chains of energy carriers: Comparing hydrogen and iron for carbon-free electricity generation. **Applications in Energy and Combustion Science**, v. 14, p. 100128, 1 jun. 2023.

NEWSOME, D. S. The Water-Gas Shift Reaction. **Catalysis Reviews**, v. 21, n. 2, p. 275–318, 1 jan. 1980.

NIEVA, M. A. et al. Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 235, p. 158–166, 1 jan. 2014.

NIU, H. et al. Numerical simulation of CO₂ two-stage compression refrigeration system with external intercooler. **International Journal of Refrigeration**, v. 151, p. 14–25, 1 jul. 2023.

NOWICKI, D. A.; AGNEW, G. D.; IRVINE, J. T. S. Green ammonia production via the integration of a solid oxide electrolyser and a Haber-Bosch loop with a series of solid electrolyte oxygen pumps. **Energy Conversion and Management**, v. 280, p. 116816, 15 mar. 2023.

OH, S. et al. Techno-economic comparison of ammonia production processes under various carbon tax scenarios for the economic transition from grey to blue ammonia. **Journal of Cleaner Production**, v. 434, p. 139909, 1 jan. 2024.

OJELADE, O. A.; ZAMAN, S. F.; NI, B.-J. Green ammonia production technologies: A review of practical progress. **Journal of Environmental Management**, v. 342, p. 118348, 15 set. 2023.

OTT, J. et al. Methanol. Em: WILEY-VCH (Ed.). **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2012.

PALONE, O. et al. Techno-economic analysis of sustainable methanol and ammonia production by chemical looping hydrogen generation from waste plastic. **Energy Conversion and Management**, v. 292, p. 117389, 15 set. 2023.

PALTSEV, S. et al. Hard-to-Abate Sectors: The role of industrial carbon capture and storage (CCS) in emission mitigation. **Applied Energy**, v. 300, p. 117322, 15 out. 2021.

- PANG, S. 9 - Fuel flexible gas production: Biomass, coal and bio-solid wastes. Em: OAKEY, J. (Ed.). **Fuel Flexible Energy Generation**. Boston: Woodhead Publishing, 2016. p. 241–269.
- PARTHASARATHY, P.; NARAYANAN, K. S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review. **Renewable Energy**, v. 66, p. 570–579, 1 jun. 2014.
- PATRA, T. K.; SHETH, P. N. Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 583–593, 1 out. 2015.
- PERNICONE, N. et al. Wustite as a new precursor of industrial ammonia synthesis catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 251, n. 1, p. 121–129, 25 set. 2003.
- PERPIÑÁN, J. et al. High oxygen and SNG injection in blast furnace ironmaking with Power to Gas integration and CO₂ recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 405, p. 137001, 15 jun. 2023.
- PESSOA, F. L. P.; AHÓN, V. R. R. CONTRIBUIÇÕES PARA A MELHOR ESCOLHA DE MODIFICAÇÕES PARA A EQUAÇÃO DE ESTADO DE PENG-ROBINSON EM APLICAÇÕES DIVERSAS. 2018.
- POLSEN, C. et al. Simulation of single-step dimethyl ether synthesis from syngas. **Energy Reports**, The 6th International Conference on Power and Energy Systems Engineering. v. 6, p. 516–520, 1 fev. 2020.
- POLUZZI, A. et al. Flexible Power and Biomass-To-Methanol Plants With Different Gasification Technologies. **Frontiers in Energy Research**, v. 9, 2022.
- PTASINSKI, K. J. Thermodynamic efficiency of biomass gasification and biofuels conversion. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**, v. 2, n. 3, p. 239–253, 2008.
- PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 2841–2851, 1 dez. 2010.
- PUIG-GAMERO, M. et al. Three integrated process simulation using aspen plus®: Pine gasification, syngas cleaning and methanol synthesis. **Energy Conversion and Management**, v. 177, p. 416–427, 1 dez. 2018.
- QIN, Z. et al. Methanation of coke oven gas over Ni-Ce/ γ -Al₂O₃ catalyst using a tubular heat exchange reactor: Pilot-scale test and process optimization. **Energy Conversion and Management**, v. 204, p. 112302, 15 jan. 2020.
- RAJVANSHI, A. K. BIOMASS GASIFICATION. 2014.
- RASHIDI, N. A.; YUSUP, S. An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 13, p. 1–16, 1 mar. 2016.
- RASUL, M. G.; RUDOLPH, V.; CARSKY, M. Physical properties of bagasse. **Fuel**, v. 78, n. 8, p. 905–910, 1 jun. 1999.

- RAYCHAUDHURI, A.; GHOSH, S. K. Biomass Supply Chain in Asian and European Countries. **Procedia Environmental Sciences**, Waste Management for Resource Utilisation. v. 35, p. 914–924, 1 jan. 2016.
- REAL GUIMARÃES, H. et al. Bottlenecks and potentials for the gasification of lignocellulosic biomasses and Fischer-Tropsch synthesis: A case study on the production of advanced liquid biofuels in Brazil. **Energy Conversion and Management**, v. 245, p. 114629, out. 2021.
- REN, K. et al. Life cycle assessment of ammonia synthesis based on pulverized coal entrained flow gasification technology in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 328, p. 129658, dez. 2021.
- RENÓ, M. L. G. et al. A LCA (life cycle assessment) of the methanol production from sugarcane bagasse. **Energy**, ECOS 2009. v. 36, n. 6, p. 3716–3726, 1 jun. 2011.
- REPELE, M. et al. Environmental aspects of substituting bio-synthetic natural gas for natural gas in the brick industry. 2013.
- RESTREPO-VALENCIA, S.; WALTER, A. BECCS opportunities in Brazil: Comparison of pre and post-combustion capture in a typical sugarcane mill. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 124, p. 103859, 1 mar. 2023.
- RÖNSCH, S. et al. Review on methanation – From fundamentals to current projects. **Fuel**, v. 166, p. 276–296, 15 fev. 2016.
- ROSEN, M. A.; KOOHI-FAYEGH, S. The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. **Energy, Ecology and Environment**, v. 1, n. 1, p. 10–29, 1 fev. 2016.
- ROSSETTI, I. et al. Conceptual design of a process for hydrogen production from waste biomass and its storage in form of liquid ammonia. **International Journal of Hydrogen Energy**, Materials and methods for hydrogen energy. v. 48, n. 96, p. 37443–37460, 12 dez. 2023.
- ROUWENHORST, K. H. R. et al. Islanded ammonia power systems: Technology review & conceptual process design. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, p. 109339, 1 out. 2019.
- RUBINSIN, N. J. et al. An overview of the enhanced biomass gasification for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 23 set. 2023.
- SÁ, S. et al. Catalysts for methanol steam reforming—A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1, p. 43–57, 31 ago. 2010.
- SALMAN, C. A.; OMER, C. B. Process Modelling and Simulation of Waste Gasification-Based Flexible Polygeneration Facilities for Power, Heat and Biofuels Production. **Energies**, v. 13, n. 16, p. 4264, jan. 2020.
- SALMON, N.; BAÑARES-ALCÁNTARA, R. Green ammonia as a spatial energy vector: a review. **Sustainable Energy & Fuels**, v. 5, n. 11, p. 2814–2839, 2021.

SAMANI, N. A. et al. Evaluating the impacts of temperature on a bubbling fluidized bed biomass gasification using CFPD simulation model. **IFAC-PapersOnLine**, 10th Vienna International Conference on Mathematical Modelling MATHMOD 2022. v. 55, n. 20, p. 618–623, 1 jan. 2022.

Santos - Reator de gaseificação de biomassa em fluxo contracorrente. , [s.d.]. Disponível em: <<https://www.locus.ufv.br/bitstream/123456789/9580/1/texto%20completo.pdf>>. Acesso em: 14 nov. 2023

SANTOS, S. M. et al. Waste Gasification Technologies: A Brief Overview. **Waste**, v. 1, n. 1, p. 140–165, 17 dez. 2022.

SARA, H. R. et al. Techno-economic Analysis of Hydrogen Production Using Biomass Gasification -A Small Scale Power Plant Study. **Energy Procedia**, ATI 2016 - 71st Conference of the Italian Thermal Machines Engineering Association. v. 101, p. 806–813, 1 nov. 2016.

SCHILDHAUER, T. J.; BIOLLAZ, S. M. A. Reactors for Catalytic Methanation in the Conversion of Biomass to Synthetic Natural Gas (SNG). **CHIMIA**, v. 69, n. 10, p. 603–603, 28 out. 2015.

SCHREIFELS, J. J.; FU, Y.; WILSON, E. J. Sulfur dioxide control in China: policy evolution during the 10th and 11th Five-year Plans and lessons for the future. **Energy Policy**, Special Section: Frontiers of Sustainability. v. 48, p. 779–789, 1 set. 2012.

SECK, G. S. et al. Hydrogen development in Europe: Estimating material consumption in net zero emissions scenarios. **International Economics**, v. 176, p. 100457, 1 dez. 2023.

SHACHAM, M.; BRAUNER, N. A hundred years of chemical equilibrium calculations – The case of ammonia synthesis. **Education for Chemical Engineers**, v. 13, p. 17–23, 1 out. 2015.

SHAHBAZ, M. et al. Syngas Production from Steam Gasification of Palm Kernel Shell with Subsequent CO₂ Capture Using CaO Sorbent: An Aspen Plus Modeling. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 11, p. 12350–12357, 16 nov. 2017.

SHARMA, S.; SHETH, P. N. Air–steam biomass gasification: Experiments, modeling and simulation. **Energy Conversion and Management**, v. 110, p. 307–318, 15 fev. 2016.

SHELDON, D. Methanol Production - A Technical History. **Johnson Matthey Technology Review**, v. 61, n. 3, p. 172–182, 1 jul. 2017.

SIDEK, F. N.; SAMAD, N. A. F. A.; SALEH, S. Review on effects of gasifying agents, temperature and equivalence ratio in biomass gasification process. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 863, n. 1, p. 012028, maio 2020a.

SIDEK, F. N.; SAMAD, N. A. F. A.; SALEH, S. Review on effects of gasifying agents, temperature and equivalence ratio in biomass gasification process. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 863, n. 1, p. 012028, maio 2020b.

SINGH SIWAL, S. et al. Energy production from steam gasification processes and parameters that contemplate in biomass gasifier – A review. **Bioresource Technology**, v. 297, p. 122481, 1 fev. 2020.

SKORSTENGAARD, J.; FRIGON, S. The Royal New Zealand Ballet and the Power of Dance in Prison. **Open Journal of Social Sciences**, v. 10, n. 10, p. 213–229, 2022.

SOLLAI, S. et al. Renewable methanol production from green hydrogen and captured CO₂: A techno-economic assessment. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 68, p. 102345, fev. 2023.

SONG, C. et al. Optimization of steam methane reforming coupled with pressure swing adsorption hydrogen production process by heat integration. **Applied Energy**, v. 154, p. 392–401, 15 set. 2015.

SOTUDEH-GHAREBAAGH, R. et al. Simulation of circulating fluidized bed reactors using ASPEN PLUS. **Fuel**, v. 77, n. 4, p. 327–337, 1 mar. 1998.

SPALLINA, V. et al. Techno-economic assessment of membrane assisted fluidized bed reactors for pure H₂ production with CO₂ capture. **Energy Conversion and Management**, v. 120, p. 257–273, 15 jul. 2016.

SPATOLISANO, E.; PELLEGRINI, L. A. Haber-Bosch process intensification: A first step towards small-scale distributed ammonia production. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 195, p. 651–661, 1 jul. 2023.

STUDT, F. et al. The Mechanism of CO and CO₂ Hydrogenation to Methanol over Cu-Based Catalysts. **ChemCatChem**, v. 7, n. 7, p. 1105–1111, 2015.

SUSASTRIAWAN, A. A. P.; SAPTOADI, H.; PURNOMO. Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 989–1003, set. 2017.

SUSMOZAS, A.; IRIBARREN, D.; DUFOUR, J. Life-cycle performance of indirect biomass gasification as a green alternative to steam methane reforming for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 24, p. 9961–9972, 12 ago. 2013.

SZIMA, S. et al. Gas switching reforming for flexible power and hydrogen production to balance variable renewables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 110, p. 207–219, 1 ago. 2019.

TABIBIAN, S. S.; SHARIFZADEH, M. Statistical and analytical investigation of methanol applications, production technologies, value-chain and economy with a special focus on renewable methanol. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 179, p. 113281, 1 jun. 2023.

TURN, S. Q. et al. Test results from sugar cane bagasse and high fiber cane co-fired with fossil fuels. **Biomass and Bioenergy**, v. 30, n. 6, p. 565–574, 1 jun. 2006.

UÇAR, N. Ö. Synthesis Gas Methanation and Its Modelling by Aspen Plus Software. 2020.

UDOMSIRICHAKORN, J.; SALAM, P. A. Review of hydrogen-enriched gas production from steam gasification of biomass: The prospect of CaO-based chemical looping gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 30, p. 565–579, 1 fev. 2014.

UNGUREANU, N. et al. **Influence of biomass moisture content on pellet properties - review**. . Em: 17TH INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE ENGINEERING

- FOR RURAL DEVELOPMENT. 23 maio 2018. Disponível em: <<http://www.tf.llu.lv/conference/proceedings2018/Papers/N449.pdf>>. Acesso em: 6 dez. 2023
- UPADHYAY, D. S. et al. Effect of equivalence ratio on the performance of the downdraft gasifier – An experimental and modelling approach. **Energy**, v. 168, p. 833–846, 1 fev. 2019.
- VALERA-MEDINA, A. et al. Ammonia for power. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 69, p. 63–102, 1 nov. 2018.
- VAN BENNEKOM, J. G. et al. Methanol synthesis beyond chemical equilibrium. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 204–208, 14 jan. 2013.
- VAN-DAL, É. S.; BOUALLOU, C. Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation. **Journal of Cleaner Production**, v. 57, p. 38–45, 15 out. 2013.
- VASSILEV, S. V.; VASSILEVA, C. G.; VASSILEV, V. S. Advantages and disadvantages of composition and properties of biomass in comparison with coal: An overview. **Fuel**, v. 158, p. 330–350, 15 out. 2015.
- VELUSWAMY, H. P. et al. A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates. **Applied Energy**, v. 216, p. 262–285, 15 abr. 2018.
- VERHELST, S. et al. Methanol as a fuel for internal combustion engines. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 70, p. 43–88, 1 jan. 2019.
- WANG, B. et al. Ammonia as a green energy carrier: Electrochemical synthesis and direct ammonia fuel cell - a comprehensive review. **Fuel Processing Technology**, v. 235, p. 107380, 1 out. 2022.
- WANG, B. et al. Chemical looping ammonia synthesis at atmospheric pressure benefiting from synergistic effect of Mn- and Fe-based nitrogen carriers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 7, p. 2705–2717, 22 jan. 2023a.
- WANG, B. et al. A review on gasification of municipal solid waste (MSW): Syngas production, tar formation, mineral transformation and industrial challenges. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 69, p. 26676–26706, 12 ago. 2023b.
- WEI, J. et al. Impact of methanol alternative fuel on oxidation reactivity of soot emissions from a modern CI engine. **Fuel**, v. 268, p. 117352, 15 maio 2020.
- WOLDAY, A. K.; GUJARATHI, A. M.; RAMTEKE, M. Multi-objective optimization of methanol production for energy efficiency and environmental sustainability. **Computers & Chemical Engineering**, v. 179, p. 108426, 1 nov. 2023.
- WU, C. et al. Operational characteristics of a 1.2-MW biomass gasification and power generation plant. **Biotechnology Advances**, Bioenergy Research & Development in China. v. 27, n. 5, p. 588–592, 1 set. 2009.
- WU, H. et al. Thermodynamic analysis and operation optimization on a novel heating and cooling integrated system with twin screw compressor and intercooler. **International Journal of Refrigeration**, v. 131, p. 359–367, 1 nov. 2021.

- XIANG, Y. et al. Study on the biomass-based integrated gasification combined cycle with negative CO₂ emissions under different temperatures and pressures. **Energy**, v. 179, p. 571–580, 15 jul. 2019.
- XU, C. et al. Thermodynamic analysis of a novel biomass polygeneration system for ammonia synthesis and power generation using Allam power cycle. **Energy Conversion and Management**, v. 247, p. 114746, 1 nov. 2021.
- YADAV, S.; MONDAL, S. S. A review on the progress and prospects of oxy-fuel carbon capture and sequestration (CCS) technology. **Fuel**, v. 308, p. 122057, 15 jan. 2022.
- YAN, X.; INDERWILDI, O. R.; KING, D. A. Biofuels and synthetic fuels in the US and China: A review of Well-to-Wheel energy use and greenhouse gas emissions with the impact of land-use change. **Energy & Environmental Science**, v. 3, n. 2, p. 190–197, 3 fev. 2010.
- YANG, B. et al. The economic analysis for hydrogen production cost towards electrolyzer technologies: Current and future competitiveness. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 48, n. 37, p. 13767–13779, 30 abr. 2023.
- YANJU, W. et al. Effects of Methanol/Gasoline Blends on a Spark Ignition Engine Performance and Emissions. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 2, p. 1254–1259, 1 mar. 2008.
- YI, Q.; FENG, J.; LI, W. Y. Optimization and efficiency analysis of polygeneration system with coke-oven gas and coal gasified gas by Aspen Plus. **Fuel**, v. 96, p. 131–140, jun. 2012.
- YOLCAN, O. O. World energy outlook and state of renewable energy: 10-Year evaluation. **Innovation and Green Development**, v. 2, n. 4, p. 100070, dez. 2023.
- YUNFAN, W. et al. Emission reduction and cost-benefit analysis of the use of ammonia and green hydrogen as fuel for marine applications. **Green Energy and Resources**, p. 100046, 11 dez. 2023.
- ZACHL, A. et al. Evaluation of the influence of the fuel fines content on the stratified downdraft gasification of wood chips. **Fuel**, v. 357, p. 129926, 1 fev. 2024.
- ZAINAL, Z. A. et al. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. **Energy Conversion and Management**, v. 42, n. 12, p. 1499–1515, 1 ago. 2001.
- ZANCHI, G.; PENA, N.; BIRD, N. Is woody bioenergy carbon neutral? A comparative assessment of emissions from consumption of woody bioenergy and fossil fuel. **GCB Bioenergy**, v. 4, n. 6, p. 761–772, 2012.
- ZAPP, P. et al. Overall environmental impacts of CCS technologies—A life cycle approach. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 8, p. 12–21, 1 maio 2012.
- ZHANG, D. et al. Optimal design, thermodynamic, cost and CO₂ emission analyses of coal-to-methanol process integrated with chemical looping air separation and hydrogen technology. **Energy**, v. 203, p. 117876, 15 jul. 2020a.
- ZHANG, H. et al. Techno-economic comparison of green ammonia production processes. **Applied Energy**, v. 259, p. 114135, 1 fev. 2020b.

ZHANG, X.; HE, M.; ZHANG, Y. A review of research on the Kalina cycle. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 7, p. 5309–5318, 1 set. 2012.

ZHEN, X.; WANG, Y. An overview of methanol as an internal combustion engine fuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 477–493, 1 dez. 2015.

ZHENG, H.; KALIYAN, N.; MOREY, R. V. Aspen Plus simulation of biomass integrated gasification combined cycle systems at corn ethanol plants. **Biomass and Bioenergy**, v. 56, p. 197–210, 1 set. 2013.

ZHENG, L.; ZHAO, D.; WANG, W. Medium and long-term hydrogen production technology routes and hydrogen energy supply scenarios in Guangdong Province. **International Journal of Hydrogen Energy**, 26 out. 2023.

ZHOU, P.; WANG, M. Carbon dioxide emissions allocation: A review. **Ecological Economics**, v. 125, p. 47–59, 1 maio 2016.

ZIÓŁKOWSKI, P. et al. Thermodynamic Analysis of Negative CO₂ Emission Power Plant Using Aspen Plus, Aspen Hysys, and Epsilon Software. **Energies**, v. 14, n. 19, p. 6304, jan. 2021.