Denise Sostmeyer Barriquello

Análise Econômica e Ambiental de Processo de Produção de Gás de Síntese a partir de Biomassa Algal

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
UFRJ -Escola da Química - TPQBq
2013

ANÁLISE ECONÔMICA E AMBIENTAL DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DE BIOMASSA ALGAL

DENISE SOSTMEYER BARRIQUELLO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Escola de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Orientadores:
Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D
José Luiz de Medeiros, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Janeiro de 2013

ANÁLISE ECONÔMICA E AMBIENTAL DE PROCESSO DE PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DE BIOMASSA ALGAL

DENISE SOSTMEYER BARRIQUELLO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Aprovada por:

Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – Orientadora

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc – Orientador

Márcia Monteiro Machado Gonçalves, D.Sc

Maria Letícia Murta Valle, D.Sc

Marta Cristina Picardo, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Janeiro de 2013

B236a Barriquello, Denise Sostmeyer.

Análise Econômica e Ambiental de Processo de Produção de Gás de Síntese a partir de Biomassa Algal/ Denise Sostmeyer Barriquello. – 2013.
xvi, 111 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2013.

Orientadoras: Ofélia Queiroz Fernandes de Araújo e José Luiz de Medeiros

1. Sustentabilidade. 2. Microalga. 3. Processos Verdes. 4. Simulação de Processos. 5. Gás de Síntese. – Dissertações. I. Araújo, Ofélia Queiroz Fernandes (Orient.). II. Medeiros, José Luiz (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Título.

CDD: 665.776

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus, que me proporcionou inteligência, força e capacidade para fazer este trabalho e me ofereceu a oportunidade de ingressar neste curso.

Várias pessoas participaram da minha caminhada até a defesa, me apoiando, confiando em mim e me incentivando a seguir em frente, a concluir o Mestrado e obter esse título tão sonhado.

Gostaria de agradecer aos meus pais e demais familiares. Por me educar, cuidar, motivar, proteger, direcionar e, sobretudo, me amar.

Ao meu esposo Rodrigo, por me acompanhar e incentivar em todos os momentos da minha vida, pela compreensão e carinho neste período.

Aos professores e orientadores Ofélia e José Luiz, por terem me orientado durante esta dissertação e pela confiança em meu trabalho.

À Chemtech pela oportunidade da realização deste mestrado *in company*.

Gostaria de agradecer a todos os amigos e colegas de mestrado, em especial a Vivian Vicentini Kuss que nunca mediu esforços em me ajudar nos momentos de indecisão, dúvidas e dificuldades.

Resumo

BARRIQUELLO, Denise Sostmeyer. **Análise Econômica e Ambiental de Processo de Produção de Gás de Síntese a partir de Biomassa Algal**. Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQBq, 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)

O desenvolvimento industrial e expansão da demanda de energia, ainda amplamente atendida pela queima de combustíveis fósseis, resultam em correntes residuais ricas em CO_2. A redução de impactos climáticos por mitigação de emissões atmosféricas desse gás de efeito estufa, motiva o desenvolvimento de processos de captura e reuso de CO_2. Apresenta-se como alternativa a biofixação de CO_2 por microalgas, seguida de gaseificação da biomassa resultante para produção de gás de síntese. Especificamente, avalia-se a gaseificação de microalga *Chlorella vulgaris* em ambiente computacional ASPEN HYSYS, sob três Rotas Tecnológicas: 1) Gaseificação com Vapor, 2) Gaseificação com Oxigênio Seguida por WGS (*Water Gas Shift*) a baixa Pressão, e 3) Gaseificação com Oxigênio Seguida por WGS a alta Pressão. Para todos os casos estudados, a biofixação foi precedida de absorção de CO_2 por aminas, adotando-se como solvente a monoetanolamina (MEA). O estudo compreende: (a) caracterização composicional da microalga, (b) definição de premissas de projeto, (c) proposição de fluxogramas de processo, (d) simulação dos fluxogramas alternativos em ambiente ASPEN HYSYS, (e) análise de sensibilidade e otimização do processo de gaseificação da biomassa, (f) avaliação econômica e (g) análise de impactos ambientais. As avaliações econômica e ambiental dos três fluxogramas se mostrou fortemente influenciada pelo reaproveitamento da energia térmica do processo de gaseificação, sendo fator determinante no desempenho dos mesmos. Outro fator importante no resultado obtido refere-se à eficiência energética do processo de absorção por aminas, uma vez que este necessita de uma carga térmica alta. Os resultados indicam como alternativa mais atrativa, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental, o caso três, a saber: a gaseificação de microalga a baixa pressão, seguida de reação de *Water Gas Shift* a alta pressão. Sendo que o sucesso econômico de todas alternativas avaliadas é fortemente influenciado pelo custo da matéria-prima (microalga).

Abstract

BARRIQUELLO, Denise Sostmeyer. **Análise Econômica e Ambiental de Processo de Produção de Gás de Síntese a partir de Biomassa Algal**. Orientadores: Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo e José Luiz de Medeiros. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ/TPQBq, 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)

The industrial development and expansion of energy demand, still largely answered by the burning of fossil fuels, resulting in residual current rich in CO_2. The reduction of climate impacts through mitigation of atmospheric emissions of this greenhouse gas motivates the development of processes to capture and reuse of CO_2. It presents as an alternative to biofixation of CO_2 by microalgae, followed by gasification of biomass resulting for production of synthesis gas. Specifically, is evaluate the gasification of microalgae Chlorella vulgaris in ASPEN HYSYS computing environment under three Technological Routes: 1) Gasification with Steam, 2) Gasification with oxygen followed by WGS (Water Gas Shift) at low pressure, and 3) Gasification with oxygen followed by WGS at high pressure. For all the cases studied, the biofixation was preceded by absorption of CO_2 by amines, adopting as solvent monoethanolamine (MEA). The study comprises: (a) Compositional characterization of the microalgae, (b) the definition of project premises, (c) proposition of process flowcharts (d) simulation of flowcharts in alternative environment ASPEN HYSYS, (e) sensitivity analysis and optimization of the process of gasification of biomass, (f) economic evaluation and (g) analysis of environmental impacts. The assessments economic and environmental of three flow charts was strongly influenced by reutilization of the thermal energy of the gasification process, being a determining factor in their performance. Another important factor in the outcome refers to the energy efficiency of the absorption process for amines, since this requires a high thermal load. The results indicate like more attractive alternative, both economically and environmentally, in case three, namely the gasification microalgae under reduced pressure, followed by reaction Water Gas Shift high pressure. Since the economic success of all alternatives evaluated is strongly influenced by the cost of raw material (microalgae).

Sumário

1 INTRODUÇÃO 1

1.1 Estrutura e Objetivos da Dissertação 3

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 5

2.1 Microalga 5

2.2 Gás de Síntese 6

2.3 Gaseificação termoquímica 10

2.3.1. Fundamentos da Gaseificação 10

2.3.2. Reações de Gaseificação 10

2.3.3. Parâmetros Operacionais 13

2.3.3.1. Sistema de alimentação de biomassa em vasos de pressão 15

2.3.4. Gaseificadores. 18

2.3.4.1. Gaseificadores de Leito Fixo 18

2.3.4.2. Gaseificador Contracorrente 18

2.3.4.3. Gaseificador Cocorrente 20

2.3.4.4. Gaseificador de Leito Fluidizado borbulhante e Leito Circulante 22

2.4 Sustentabilidade 26

2.4.1. O Aspecto Econômico 26

2.4.2. O Aspecto Ambiental 27

2.4.2.1. Avaliação dos impactos ambientais 28

2.4.2.2. Algoritmo WAR 29

2.4.2.3. Análise de Ciclo e Vida (LCA) 32

2.4.3. O Aspecto Social 34

3 PROCESSOS VERDES 36

3.1 Engenharia verde 37

3.1.1. Princípios de Engenharia Verde 37

3.1.2. Requisitos de um processo candidato ao selo de processo verde 40

4 PROCESSAMENTO DA BIOMASSA 42

4.1 Caracterização da Biomassa 42

4.1.1. Incorporação e Validação da Biomassa-Modelo em Ambiente ASPEN HYSYS 42

4.2 Análise de Sensibilidade do Processo de Gaseificação 44

4.2.1. Otimização do processo de gaseificação com ar como agente oxidante 45

4.2.1.1. Temperatura de Operação 46

4.2.1.2. Pressão de Operação 47

4.2.1.3. Vazão de Ar 47

4.2.2. Otimização do processo de gaseificação com O_2 como agente oxidante 48
4.2.3. Otimização do processo de gaseificação com vapor como agente oxidante 49

5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIO-SYNGAS 51

5.1 Rota 1: Gaseificação com vapor 52
5.1.1. Rota 1: Etapa de Gaseificação e Resfriamento 52
5.1.2. Rota 1: Etapa de Compressão 53
5.1.3. Rota 1: Etapa de Remoção de CO_2 54
Rota 2: *Water Gas Shift* a Baixa Pressão e Baixa Temperatura 56
5.1.4. Rota 2: Etapa de Gaseificação e Resfriamento 56
5.1.5. Rota 2: Etapa de *Water Gas Shift* e Resfriamento 57
5.1.6. Rota 2: Etapa de Remoção do CO_2 58
5.2 Rota 3: *Water Gas Shift* a Alta Pressão 59
5.2.1. Rota 3: Etapa de Gaseificação e Resfriamento 60
5.2.2. Rota 3: Etapa de Compressão 61
5.2.3. Rota 3: Etapa de *Water Gas Shift* e Resfriamento 61
5.2.4. Rota 3: Etapa de Remoção do CO_2 62
5.3 Transporte do Gás de Síntese e do CO_2 63

6 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES 65

6.1 Rota 1: Processo Gaseificação a vapor 65
6.1.1. Rota 1: Dados de Processo e Consumo de Utilidades / Suprimentos 65
6.1.2. Rota 1: Dimensionamento dos Equipamentos 66
6.2 Rota 2: Processo *Water Gas Shift* a Baixa Pressão e Temperatura 67
6.2.1. Rota 2: Dados de Processo e Consumo de Utilidades 67
6.2.2. Rota 2: Dimensionamento dos Equipamentos 67
6.3 Rota 3: Processo *Water Gas Shift* a Alta Pressão 68
6.3.1. Rota 3:Dados de Processo e Consumo de Utilidades 68
6.3.2. Rota 3: Dimensionamento dos Equipamentos 69
6.4 Análise dos Resultados 70

7 ANÁLISE DE DESEMPENHO AMBIENTAL 73

7.1 Metodologia 73
7.2 Resultados Obtidos 73
7.3 Balanço de CO_2 76

8 ANÁLISE ECONÔMICA 78

8.1 Metodologia 78
8.2 Resultados da Análise Econômica 83

8.2.1. CAPEX 83
8.2.2. OPEX 85
8.2.3. RECEITAS E CUSTOS 86
8.2.4. FLUXO DE CAIXA 87
8.3 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE AO PREÇO DA MICROALGA 88
8.4 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS 90
9 CONCLUSÕES 92
9.1 ROTA 1 - GASEIFICAÇÃO A VAPOR 92
9.2 ROTA 2 - *WATER GAS SHIFT* A BAIXA PRESSÃO 92
9.3 ROTA 3 - *WATER GAS SHIFT* A ALTA PRESSÃO 93
9.4 CONCLUSÕES FINAIS 93
9.5 RECOMENDAÇÃO PARA TRABALHOS FUTUROS 94
APÊNDICE A – DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS 95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 104

Índice de Figuras

Figura 1 - Capacidade Operacional de Gaseificação por Matéria Prima em 2010..... 8
Figura 2 - Rotas de Conversão do Gás de Síntese em Produtos Químicos..... 8
Figura 3- Mercado mundial do Gás de Síntese..... 9
Figura 4 - Etapas da Gaseificação..... 11
Figura 5 - Escala de Aplicação de Tecnologias de Gaseificação de Biomassa..... 18
Figura 6- Esquemático do gaseificador contracorrente..... 19
Figura 7 - Esquemático do gaseificador cocorrente..... 21
Figura 8 - Esquemático do Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante..... 24
Figura 9 - Esquemático do Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante..... 24
Figura 10- Resumo dos tipos de gaseificadores e suas particularidades..... 25
Figura 11 – Sustentabilidade aplicada a processos industriais..... 27
Figura 12 - Atuação do Algoritmo WAR no Ciclo de Vida..... 30
Figura 13 – Metodologia de Análise de Ciclo e Vida..... 33
Figura 14 – Simulação da Corrente de Biomassa por Metodologia de *Lumps* 43
Figura 15 - Cálculo do Poder Calorífico Inferior (PCI) de Microalga *Chlorella vulgaris* 44
Figura 16 – Fluxograma para Análise de Sensibilidade..... 45
Figura 17 - Análise de Sensibilidade da Gaseificação à Temperatura de Operação, em Toneladas de Gás Obtido por Tonelada de Biomassa Alimentada..... 46
Figura 18 - Análise de Sensibilidade do Processo de Gaseificação em Razão H_2/CO com Ar como Oxidante à Temperatura de Gaseificação..... 46
Figura 19 - Análise de Sensibilidade do Processo de Gaseificação com Ar como Oxidante a Pressão, Expressa em Toneladas de Gás de Síntese (H_2, CO_2, CH_4 e H_2O) por Tonelada de Biomassa Alimentada. 47
Figura 20 - Análise de Sensibilidade do Processo de Gaseificação com Ar como Oxidante a Vazão de Ar, Expressa em Toneladas de Gás de Síntese (H_2, CO_2, CH_4 e H_2O) por Tonelada de Biomassa Alimentada..... 48
Figura 21 - Análise de Sensibilidade Razão H_2/CO no Processo de Gaseificação com Ar como Oxidante à Vazão de Ar..... 48
Figura 22 - Análise de Sensibilidade do Processo de Gaseificação com O_2 como Oxidante a Vazão de O_2, Expressa em Toneladas de Gás de Síntese (H_2, CO_2, CH_4 e H_2O) por Tonelada de Biomassa Alimentada..... 49
Figura 23 - Análise de Sensibilidade Razão H_2/CO no Processo de Gaseificação com O_2 como Oxidante à Vazão de O_2..... 49

Figura 24 - Análise de Sensibilidade do Processo de Gaseificação com Vapor como Oxidante a Vazão de Vapor, Expressa em Toneladas de Gás de Síntese (H_2, CO_2, CH_4 e H_2O) por Tonelada de Biomassa Alimentada..... 50
Figura 25 - Análise de Sensibilidade Razão H_2/CO no Processo de Gaseificação com Vapor como Oxidante à Vazão de Vapor..... 50
Figura 26 - Fluxograma de Produção do Bio-Syngas – Gaseificação com Vapor (Rota 1): (A) Etapa de Gaseificação e Resfriamento, (B) Etapa de Compressão, e (C) Etapa de Remoção de CO_2..... 52
Figura 27 - Etapa de Gaseificação e Resfriamento (Rota 1)..... 53
Figura 28 - Etapa de Compressão (Rota 1)..... 54
Figura 29 - Etapa de Remoção do CO_2 do Gás de Síntese (Rota 1)..... 55
Figura 30 - Fluxograma de Produção de Bio-Syngas com *Water Gas Shift* a Baixa Pressão e Temperatura (Rota 2), com Três Etapas: (A) Etapa de Gaseificação e Resfriamento, (B) Etapa de *Water gas Shift (WGS)* e Resfriamento, e (C) Etapa de Remoção de CO_2..... 56
Figura 31 - Etapa de Gaseificação e Resfriamento (Rota 2)..... 57
Figura 32 - Etapa de *Water Gas Shift* e Resfriamento (Rota 2)..... 58
Figura 33 - Etapa de Remoção do CO_2 (Rota 2)..... 59
Figura 34 - Fluxograma de Produção de Bio-Syngas com *Water Gas Shift* a Alta Pressão (Rota 3), com Quatro Etapas: (A) Etapa de Gaseificação e Resfriamento, (B) Etapa de Compressão (C) Etapa de *Water gas Shift (WGS)* e Resfriamento, e (D) Etapa de Remoção de CO_2..... 60
Figura 35 - Etapa de Gaseificação e Resfriamento (Rota 3)..... 60
Figura 36 - Etapa de Compressão (Rota 3)..... 61
Figura 37 - Etapa de *Water Gas Shift* e Resfriamento (Rota 3)..... 62
Figura 38 - Etapa de Remoção do CO_2 (Rota 3)..... 62
Figura 39 – Linha de transporte de CO_2..... 64
Figura 40 – Linha de transporte de Gás de Síntese..... 64
Figura 41 – Gráfico Comparativo do Potencial de Impacto Ambiental no Processo e Geração de Energia para as Três Rotas Investigadas..... 75
Figura 42 – Gráfico Comparativo do Potencial de Impacto Ambiental no Processo..... 76
Figura 43 – Gráfico Comparativo das Contribuições de Processo e Energia no Potencial de Impacto Ambiental..... 76
Figura 44 – Evolução dos Índices Econômicos ao Longo do Tempo..... 79
Figura 45 – Fluxo de Caixa Fluxograma de Gaseificação a Vapor..... 88

Figura 46 – Fluxo de Caixa do Fluxograma de *Water Gas Shift* a Baixa Pressão 88
Figura 47 – Fluxo de Caixa do Fluxograma de *Water Gas Shift* a Alta Pressão..... 88
Figura 48 – Fluxo de Caixa da Rota 3 – Microalga a US$ 0,25/kg..... 89
Figura 49 – Fluxo de Caixa da Rota 3 – Microalga a US$ 0,30/kg..... 90
Figura 50 – Fluxo de Caixa da Rota 3 – Microalga a US$ 0,35/kg..... 90
Figura 51- Custo dos Módulos dos Equipamentos..... 91
Figura 52 – Comparação do Fluxo de Caixa Acumulativo dos Fluxogramas..... 91
Figura 53 – Carta de seleção de compressores..... 95
Figura 54 – Características dos recheios randômicos..... 100
Figura 55- Carta para cálculo da queda de pressão e capacidade máxima do recheio 101

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Características desejáveis para várias aplicações do gás de síntese 9
Tabela 2 - Vantagens e dificuldades técnicas da gaseificação com diferentes agentes de gaseificação 14
Tabela 3 - Composição do gás de síntese para diferentes tipos de agente de gaseificação. 15
Tabela 4 - Sistemas de Alimentação de Biomassa 17
Tabela 5 - Tecnologias de Gaseificação para Produção de Gás de Síntese 25
Tabela 6 - Composição Adotada para a Microalga Modelo..... 43
Tabela 7 - Comparação do Poder Calorífico Inferior *Chlorella vulgaris* 44
Tabela 8 - Condições operacionais padrão..... 45
Tabela 9 - Condições operacionais padrão..... 48
Tabela 10 - Condições operacionais padrão..... 49
Tabela 11 – Características da Corrente de Entrada para Simulação das Três Rotas Avaliadas 51
Tabela 12 - Premissas de Condições de Processo para Simulação das Três Rotas Avaliadas. 51
Tabela 13 – Condições de Operação e Projeto dos Principais Equipamentos da Rota 1..... 55
Tabela 14 – Condições de Operação e Projeto dos Principais Equipamentos da Rota 2..... 59
Tabela 15 – Condições de Operação e Projeto dos Principais Equipamentos da Rota 3..... 63
Tabela 16- Condições das Principais Correntes – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1 ... 65
Tabela 17 - Consumo Líquido de Utilidades/Suprimentos – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1 65
Tabela 18 – Dimensionamento de Compressores e Bombas – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1 66
Tabela 19 – Dimensionamento de Vasos – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1 66
Tabela 20 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1 66
Tabela 21 – Dimensionamento das Colunas de Destilação – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1 66
Tabela 22 – Dimensionamento do Secador – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1 66
Tabela 23 – Dimensionamento do Gaseificador – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1... 67
Tabela 24- Condições das Principais Correntes – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2 67
Tabela 25 - Consumo Líquido de Utilidades/Suprimetos – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2..... 67

Tabela 26 – Dimensionamento dos Compressores e Bombas – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2 67
Tabela 27 – Dimensionamento dos Vasos – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2 68
Tabela 28 – Dimensionamento do Reator– Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2 68
Tabela 29 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão 68
Tabela 30 – Dimensionamento das Colunas de Destilação – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2 68
Tabela 31 – Dimensionamento do Secador – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2 68
Tabela 32 – Dimensionamento do Gaseificador – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2 68
Tabela 33 - Condições das Principais Correntes – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3 69
Tabela 34 - Consumo Líquido de Utilidades – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3 69
Tabela 35 – Dimensionamento dos Compressores e Bombas – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3 69
Tabela 36 – Dimensionamento dos Vasos – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3 69
Tabela 37 – Dimensionamento do Reator– Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3 70
Tabela 38 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3 70
Tabela 39 – Dimensionamento das Colunas de Destilação – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3 70
Tabela 40 – Dimensionamento do Secador – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3 70
Tabela 41 – Dimensionamento do Gaseificador – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3 70
Tabela 42 – Comparação das Vazões das Correntes de Produto das Três Rotas 70
Tabela 43 – Comparação do Consumo Líquido de Utilidades/Suprimento das Três Rotas 71
Tabela 44 - Indicadores utilizados para a avaliação das rotas 71
Tabela 45 – Comparação com a literatura da Composição do Gás Produzido pela Rota 1 72
Tabela 46 – Comparação com a literatura da Composição do Gás Produzido na Gaseificação pela Rota 2 e Rota 3 72
Tabela 47 – Índices de Impacto Ambiental Total por Fluxograma Analisado 74
Tabela 48 – Scores Normalizados para os Fluxogramas Analisados 74

Tabela 49 – Potencial de Impacto Ambiental por Fluxograma 74
Tabela 50 – Índices de Impacto Ambiental Total por Fluxograma Analisado- Sem energia .. 75
Tabela 51 – Potencial de Impacto Ambiental por Fluxograma – Sem energia 75
Tabela 52 – Balanço de CO_2 por Rota de Produção de Gás de Síntese Avaliada 77
Tabela 53 – Detalhamento dos Componentes de Custo de uma Planta 80
Tabela 54- Equações para Cálculo do Custo do Módulo (CM) 81
Tabela 55 – Componentes do Custo OPEX 82
Tabela 56 – Fatores para Cálculo do Fluxo de Caixa 83
Tabela 57- CAPEX para Cada Tipo de Equipamento e Total..... 84
Tabela 58- Consumo e Custo de Utilidades 85
Tabela 59 – Custos das Utilidades e Suprimentos..... 85
Tabela 60 – Custo das Matérias-Primas..... 86
Tabela 61 – Resultado do Cálculo do OPEX para Cada Rota Investigada 86
Tabela 62 – Valores da Receita do Processo..... 86
Tabela 63 – Receitas de cada um dos processos 86
Tabela 64– Indicadores Econômicos Calculados para as Três Rotas Avaliadas..... 87
Tabela 65– Indicadores Econômicos Calculados Frente á Variação de Preços – Rota 3 89
Tabela 66 – Valores Típicos para o Coeficiente Global de Transferência de calor 98
Tabela 67 – Valores Típicos de Espaçamento entre Pratos..... 99

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A indústria química do século XX caracterizou-se pelo processamento de matérias primas fósseis: petróleo, carvão e gás natural, com base na disponibilidade destas e desempenho econômico das alternativas de processamento. Estas matérias primas são utilizadas industrialmente na produção de uma gama de produtos, tais como combustíveis, produtos químicos, farmacêuticos, detergentes, fibras sintéticas, plásticos, pesticidas, fertilizantes, lubrificantes, solventes, ceras, coque, asfalto, entre outros.

Atualmente, esta base de produção é questionável sob o ponto de vista econômico e ambiental (BALAT, 2011). A queima de combustíveis fósseis é o grande contribuinte para o aumento do nível de CO_2 na atmosfera, que está diretamente associado ao aquecimento global observado nas últimas décadas. Os efeitos adversos dos gases de efeito estufa (GEE) no ambiente, juntamente com reservas de petróleo em declínio, têm sido observados (BALAT, 2011; ENCARNAÇÃO, 2008).

Adicionalmente, as indústrias de processos químicos como um todo são consideradas uma das principais fontes de resíduos no mundo moderno. A crescente cobrança da sociedade pela redução dos impactos ambientais oriundos de seus processos tem contribuído para a adoção de tecnologias que utilizam os recursos naturais de maneira mais econômica e menos destrutiva, norteadas pela prevenção da poluição, ao invés da produção para o posterior tratamento dos resíduos e emissões geradas no processo - filosofia *end-of-pipe* (DIWEKAR, 2003) .

Diwekar (2005) destaca mudanças fundamentais nos processos de produção decorrentes deste novo paradigma, de forma a minimizar os impactos ambientais, sejam esses decorrentes do processo ou da geração de energia para o mesmo. As mudanças devem estar presentes desde a concepção do processo, com a incorporação dos conceitos de engenharia verde e de sustentabilidade já na fase de projeto e desenvolvimento do mesmo. A busca de processos industriais sustentáveis, ambientalmente amigáveis, tendo como base recursos renováveis, como a biomassa, está em evidência em nossa sociedade (NAIK *et al.*, 2010).

Os biocombustíveis e bioprodutos produzidos a partir de biomassa de diferentes origens – *e.g.*, plantas, algas e resíduos vegetais - podem ajudar na redução da dependência mundial do petróleo e na diminuição da produção de CO_2, atenuando o aquecimento mundial. Desprezando-se o consumo energético (emissor de CO_2) no cultivo, transporte e processamento da biomassa, a liberação de CO_2 pela queima de biocombustíveis seria equivalente à massa de CO_2 fixado pela planta durante a fotossíntese e, portanto, não

resultaria em emissão líquida de CO_2 para a atmosfera. (NAIK *et al.*, 2010)

Atualmente, as energias renováveis produzidas a partir de biomassas, como a produção de etanol a partir da fermentação do açúcar da cana e da beterraba, do amido do milho e de biodiesel a partir de óleos vegetais e gorduras animais, também conhecidas como tecnologias de primeira geração, oferecem benefícios no balanço de CO_2 e podem ajudar a melhorar a segurança energética nacional. Assim, a expectativa é de que a introdução de biocombustíveis na matriz energética atenuará o problema energético e ambiental mundial, mas não substituirá os combustíveis fósseis a longo prazo, mesmo se expandidas em escala mundial. (PATIL, 2008)

Esta expansão do uso da biomassa apresenta preocupações sobre o fornecimento de matérias primas, incluindo o impacto sobre a biodiversidade, uso do solo e competição com culturas alimentares. Além disso, existem preocupações sobre os impactos no meio ambiente e balanços de carbono, que impõe limites na crescente produção de biocombustíveis de primeira geração. A principal barreira dos biocombustíveis de primeira geração é o debate alimentos-versus-combustível (IEA, 2010).

Desta forma, a curto prazo, urge desenvolver novas tecnologias para elevar a produção de combustíveis renováveis, também conhecidos como de segunda geração, a partir de biomassas e resíduos orgânicos sem utilidade para a produção de alimentos, mas que apresentem elevado conteúdo energético e potencial de produção (IEA, 2010).. No caso brasileiro, os exemplos mais notórios são o bagaço e a palha de cana de açúcar, assim como a produção de microalgas.

Os exemplos de biocombustíveis de segunda geração são o etanol celulósico e os combustíveis Fischer-Tropsch, tendo como matéria prima a biomassa. A produção destes ainda é não-comercial, embora plantas piloto e de demonstração estejam em desenvolvimento ao redor do mundo (E4TECH, 2009; NAIK *et al.*, 2010).

A tecnologia mais promissora para a utilização da biomassa e de outros resíduos, devido ao baixo impacto ambiental e à redução das emissões globais de CO_2 é a gaseificação, a qual é bem estudada e amplamente descrita na literatura (CHANG *et al.*, 2011; E4TECH, 2009; DEMIRBAS, 2001;WARNECKE, 2000; HIRANOA *et al.*, 1998).

Neste contexto, esta dissertação explora a produção do gás de síntese derivado da gaseificação de microalga, uma vez que o gás de síntese desempenha um importante papel como intermediário químico na produção de vários produtos industriais, tais como os combustíveis líquidos produzidos via Fischer-Tropsch, metanol e amônia (PENGMEI, 2007).

Atualmente, o gás de síntese é produzido a partir de combustíveis fósseis, principalmente

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

carvão, gás natural e nafta. O gás de síntese produzido a partir de recursos renováveis, como biomassa, apresenta um potencial promissor, conforme descreve Olofsson *et al.* (2005), no caso do uso de microalga, além de ser um recurso, segundo os autores, neutro em CO_2. Destaca-se ainda como vantagem do uso de biomassa de microalga o fato do seu cultivo não concorrer com a produção de alimentos, ser cultivada em diversos ambientes, tais como o mar, águas salobras e efluentes industriais. (TIAN *et al.*, 2011; WANG, 2008a; LI *et al.*, 2008; PATIL *et al.*, 2008; MIAOA *et al.*, 2004;).

1.1 Estrutura e Objetivos da Dissertação

O objetivo desta dissertação é avaliar técnica, econômica e ambientalmente a produção do *bio-syngas*, gás de síntese produzido a partir de biomassa, microalga *Chlorella vulgaris*, avaliando as possíveis rotas de produção via gaseificação, reportadas na literatura, visando a seleção da rota de produção de maior sustentabilidade. Emprega-se no estudo simulador comercial ASPEN HYSYS para simulação de alternativas e condições de operação investigadas. A ferramenta computacional empregada possibilita otimização das condições de operação e análise de sensibilidade do desempenho de alternativas de processo em relação a condições operacionais. Adicionalmente, os balanços de massa e energia possibilitam avaliar os impactos ambientais associados a cada fluxograma avaliado.

O Capítulo 1 introduz o contexto do estudo, os objetivos do trabalho e os aspectos gerais da metodologia adotada. Destaca-se neste capítulo a aplicação de conceitos de ecologia industrial e a relevância da produção do gás de síntese.

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica dos temas relacionados ao objetivo do trabalho, tais como a biomassa empregada, processos para obtenção de gás de síntese, gaseificação, sustentabilidade e métricas utilizadas para avaliar os impactos ambientais associados aos processos industriais. Em seguida o Capítulo 3 descreve o conceito de "processos verdes", apresentando os requisitos verdes de um processo candidato ao selo sustentável.

O Capítulo 4 aborda o processamento de microalga, sua caracterização e a análise de sensibilidade do processo de gaseificação da mesma. O Capítulo seguinte descreve as rotas de produção avaliadas nesta dissertação, para a obtenção de gás de síntese, assim como as premissas de projeto, condições de operação e resultados das simulações realizadas.

O Capítulo 6 avalia o desempenho em função da rota de processo e das condições

operacionais, comparando os resultados obtidos com os reportados na literatura. Os dois capítulos posteriores apresentam a análise econômica e de impacto ambiental, respectivamente, para os fluxogramas propostos e simulados. O Capítulo 9 reúne as principais conclusões sobre os resultados mais importantes deste trabalho, bem como apresenta propostas para a continuação do mesmo.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta o estado da arte dos temas abordados nesta dissertação.

2.1 Microalga

O termo biomassa expressa um conceito bastante abrangente que designa todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica, seja esta vegetal ou animal, renovável em um período de tempo inferior a 100 anos. Da definição de biomassa, são excluídos os tradicionais combustíveis fósseis, embora estes também sejam derivados da vida vegetal (carvão mineral) ou animal (petróleo e gás natural), no entanto estes são resultado de várias transformações que requerem milhões de anos para acontecer.

Biomassa, seja ela terrestre ou aquática, é considerada uma fonte de energia renovável com quase zero emissões e mitigadora biológica de CO_2, pois a energia solar leva, no processo de fixação de CO_2 através de fotossíntese, à produção de biomassa (DE MORAIS & COSTA, 2007). Segundo Aresta *et al.* (2005), o uso de biomassa representa, dentre as fontes alternativas de energia, a mais madura para ser implementada em larga escala, sem qualquer impacto ambiental ou econômico.

A captura biológica de CO_2 é realizada via fotossíntese pelas plantas e micro-organismos. No entanto, o aumento potencial de captura de CO_2 por vegetais superiores na agricultura teve sua contribuição estimada em 3-6% das emissões de combustíveis fósseis por Skjanes *et al*. (2007). Esta estimativa se deve às baixas taxas de crescimento de plantas terrestres.

As microalgas, contudo, constituem um grupo de microorganismos unicelulares ou multicelulares com crescimento rápido, têm a capacidade de fixar CO_2 durante a captura de energia solar com uma eficiência 10 a 50 vezes maior do que a plantas terrestres (Li *et al.*, 2008). Assim, o CO_2 gerado na produção e queima dos combustíveis biomássicos poderia ser reciclado completamente em energia química através da fotossíntese (DEMIRBAS, 2001).

Comparando-se a mitigação biológica e química, a mitigação do CO_2 via reações químicas exibe problemas de descarte, pois o residuo de absorventes precisa ser tratado e eliminado (BONENFANT *et al.*, 2003). Além disso, a mitigação química do CO_2 consome muita energia e tem custo alto, sendo o único incentivo econômico para redução de CO_2 usando reações quimicas são os créditos de carbono gerados no âmbito do Protocolo de Quioto (Resnik *et al*., 2004). Os autores obviamente ignoram a receita advinda de produtos químicos resultantes de reações de CO_2 a exemplo de carbonatos orgânicos (MENDES,

2012).

A biomitigação de emissões de CO_2 via microalgas poderia ser rentabilizada a partir da produção de biocombustíveis e bioprodutos, sendo que esta rentabilidade e sustentabilidade pode ser potencializada, quando a biomitigação é combinada a outros processos tais como o tratamento de águas residuais (LI *et al*., 2008).

A utilização de águas residuais para o cultivo de microalga tem vantagens notáveis: (1) remoção de nitrogênio e fósforo bem como em depleção de íons metálicos. A combinação do cultivo de microalgas com tratamento de águas residuais é ambientalmente amigável; (2) minimização do uso de produtos químicos como nitrato de sódio e fósforo, potássio, no tratamento destas águas e (3) economia dos preciosos recursos hidricos (WANG *et al.*, 2008a).

Conforme Aresta *et al.* (2005), a microalga possui fácil adaptação e crescimento em diferentes condições, tanto em água doce quanto em águas marinhas e salobras, e em uma larga faixa de pH. Além destas, apontam-se as seguintes vantagens do cultivo de microalgas:

1) As microalgas são consideradas como um sistema muito eficiente, na captação de energia solar, convertendo-a em compostos orgânicos(WANG, 2008a; LI *et al.*, 2008; MIAOA *et al.*, 2004).
2) Muitas espécies de microalgas podem ser induzidas a produzir concentrações particularmente elevadas de determinados compostos, com valor comercial, tais como proteínas, carboidratos, lipídios e pigmentos. O teor de óleo em microalgas pode exceder 80% do peso da biomassa seca. Níveis de óleo de 20-50% são mais prováveis (TIAN *et al.*, 2011).
3) As microalgas são microorganismos que passam por um ciclo de divisão celular simples. As microalgas normalmente dobram sua biomassa dentro de 24h (TIAN *et al*., 2011).
4) Os sistemas de produção de biomassa de microalgas pode ser facilmente adaptados aos vários níveis de desenvolvimento operacional ou tecnológico (TIAN *et al.*, 2011).

2.2 Gás de Síntese

O gás de síntese é uma mistura composta por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), cuja razão molar varia de acordo com o processo e com a matéria prima utilizada para sua geração. O nome tem como origem a sua utilização como intermediário na síntese de

produtos químicos.

A tecnologia industrial mais antiga e mais utilizada no Brasil para a produção de gás de síntese, é a reforma catalítica do metano com vapor de água (*Steam Methane Reform*, SMR), onde o metano e vapor são catalítica e endotermicamente convertidos em hidrogênio e monóxido de carbono. Uma alternativa tecnológica é a oxidação parcial, através de uma reação não catalítica entre o metano e oxigênio, que produzirá o gás de síntese (GEROSA, 2007; WILHELM, 2001).

As tecnologias SMR e de oxidação parcial inerentemente produzem gás de síntese com composições sensivelmente diferentes. Em particular, a SMR produz um gás de síntese com uma proporção H_2/CO muito mais elevada, segundo Wilhelm *et al.* (2001), o que representa uma vantagem em aplicações que visam a geração de hidrogênio ou gás de síntese com a proporção H_2/CO elevada. No entanto, no processo de oxidação parcial de metano (*Partial Oxidation* - POX), o catalisador de níquel (leito fixo) não é utilizado e o gás alimentado não necessita estar tão limpo quanto para o SMR. (GEROSA, 2007)

A composição de gás de síntese produzido a partir de qualquer processo pode, dentro dos limites, ser manipulado pela alteração das condições de processo, por meio de etapas adicionais de processo.

Uma alternativa a esta abordagem é a reforma autotérmica do metano, que combina a oxidação com a reforma catalítica do vapor em um reator. O processo é autossuficiente termicamente, de passo único para a conversão da matéria prima em gás de síntese.

Além disso, o processo em menor uso no Brasil, mas em maior uso em nível mundial, é a gaseificação de carvão e de biomassa.

Conforme mostrado na Figura 1, em escala mundial, o carvão domina como matéria prima em 51% ou 36.315 MWth (*megawatts thermal*) de gás de síntese, o que representa 53 plantas. O petróleo (incluindo óleo combustível, resíduo de refinaria e nafta) é a segunda principal matéria prima, com 17.938 MWth, ou 25% da capacidade de gasificação total, que abrange 56 plantas. O gás natural fornece 22%, o coque de petróleo é responsável por cerca de 1% e biomassa / resíduos com 0,5%. (NETL, 2010)

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

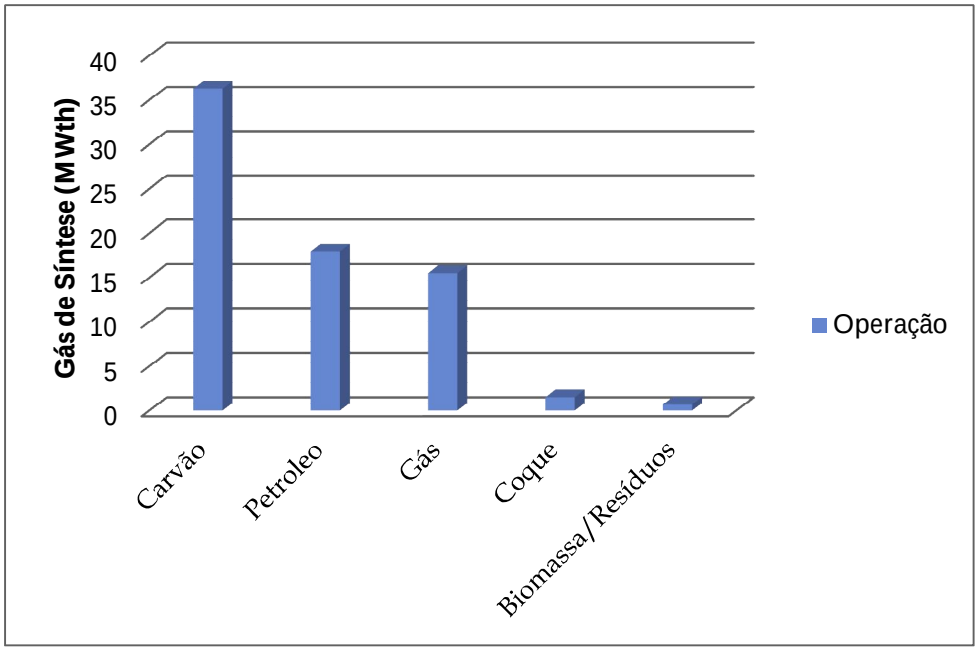

Figura 1 - Capacidade Operacional de Gaseificação por Matéria Prima em 2010
Fonte: Adaptado de Netl, 2010.

A principal aplicação de gás de síntese é na produção de produtos químicos e na geração de energia, através da sua combustão. A Figura 2 apresenta as diversas rotas químicas nas quais o gás de síntese é utilizado.

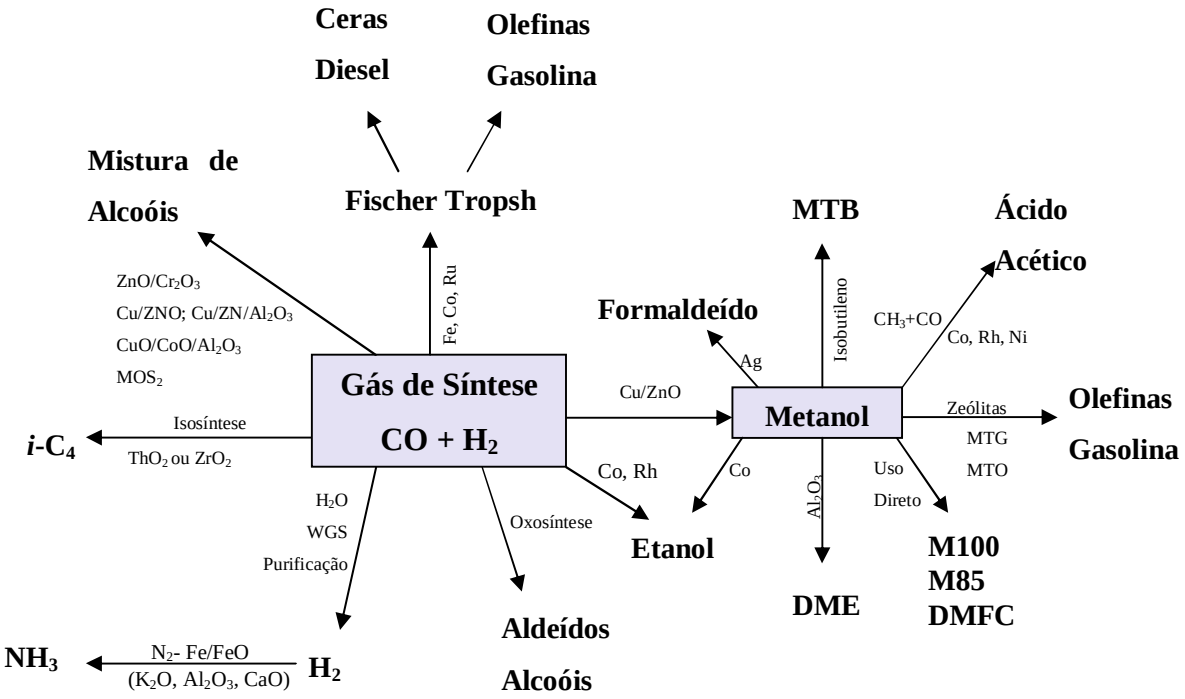

Figura 2 - Rotas de Conversão do Gás de Síntese em Produtos Químicos
Fonte: Adaptado de Spath *et al.* , 2003.

Atualmente, mais da metade do gás de síntese produzido mundialmente é utilizado na

produção de amônia, seguido da geração de hidrogênio e da produção de metanol, conforme Figura 3.

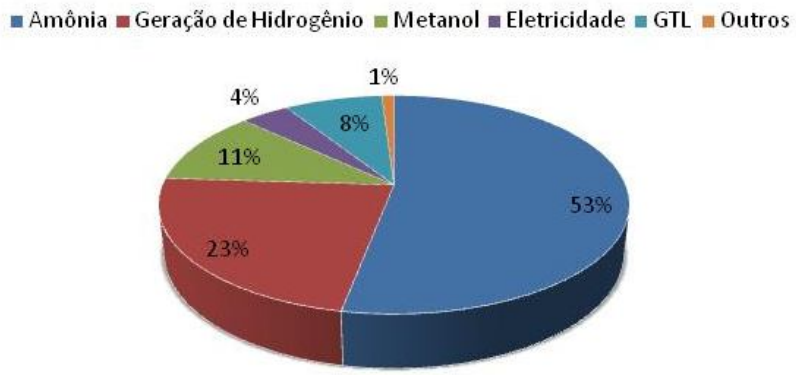

Figura 3- Mercado mundial do Gás de Síntese
Fonte: Adaptado de Boerrigter e Van der Drift, 2005.

A Tabela 1 apresenta as características desejáveis do gás de síntese para cada tipo de aplicação do mesmo. As características básicas do gás de síntese variam de acordo com a matéria prima utilizada para obtenção do mesmo, pelas condições operacionais impostas ao sistema, e o tipo de agente gaseificante (em rotas de gaseificação), dentre outros fatores.

Tabela 1 – Características desejáveis para várias aplicações do gás de síntese

PRODUTO	Combustíveis Sintéticos	Metanol	Hidrogênio	Gás Combustível	
	FT Gasolina & Diesel			**Caldeira**	**Turbina**
H_2/CO	0.6 – 2.0	~ 2.0	Alto	Sem Importância	Sem Importância
CO_2	Baixo	Baixo	Sem Importância	Não Crítico	Não Crítico
Hidrocarbonetos	Baixo	Baixo	Baixo	Alto	Alto
N_2	Baixo	Baixo	Baixo	Tolerável	Tolerável
H_2O	Baixo	Baixo	Alto (WGS)	Baixo	Tolerável
Contaminantes	<1 ppm Enxofre Pouco particulado	<1 ppm Enxofre Pouco particulado	<1 ppm Enxofre Pouco particulado	Baixo	Pouco particulado e metais
Poder Calorífico	Sem Importância	Sem Importância	Sem Importância	Alto	Alto
Pressão (bar)	~20-30	~50 (Liquído) ~140 (Gás)	~28	Baixo	~400
Temperatura(◦C)	200-400	100-200	100-200	250	500-600

Fonte: Adaptado de Ciferno e Marano, 2002.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.3 Gaseificação termoquímica

A tecnologia de gaseificação não é nova. Advém da introdução do sistema de iluminação pública de ruas no início do Século 19, onde gasômetros passaram a ser comuns nas grandes cidades na Europa. Por volta de 1850, a maior parte da cidade de Londres foi iluminada pela queima do "gás de cidade", produzido a partir da gaseificação de carvão (BELGIORNO *et al*., 2003).

Atualmente, as preocupações ambientais globais e os preços do petróleo geraram um novo interesse na gaseificação, agora a partir da biomassa. Algumas plantas piloto entraram em operação recentemente, como por exemplo, Gussing, instalado na Áustria e Choren, na Alemanha (E4TECH, 2009).

2.3.1. Fundamentos da Gaseificação

Gaseificação pode ser genericamente definida como a conversão termoquímica de uma matéria prima carbonácea sólida ou líquida, através de oxidação parcial, em uma mistura de gases, chamada de gás de síntese. Neste processo, o carbono sofre oxidação térmica, cujo agente oxidante é utilizado em quantidades inferiores ao estequiometricamente necessário para sua combustão completa. Por este motivo, o gás gerado é constituído por componentes gasosos ainda passíveis de combustão, principalmente o hidrogênio (H_2) e o monóxido de carbono (CO), com quantidades menores de dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), metano (CH_4), hidrocarbonetos superiores (C_{2+}) e nitrogênio (N_2) (NAIK, 2010; CIFERNO *et al*., 2002).

2.3.2. Reações de Gaseificação

As reações de gaseificação são realizadas a temperaturas elevadas (500-1400^{o}C) e pressão entre atmosférica e 33 bar (480 psi). O processo de gaseificação de biomassa é resultado de complexas reações, ainda não bem conhecidas em sua totalidade. Porém, de forma introdutória e em termos teóricos, este processo pode ser subdividido em várias etapas (CENBIO, 2002):

- Etapa decomposição térmica ou pirólise, que se desenvolve a temperaturas

próximas de 600ºC.

- Oxidação parcial do carbono fixo do combustível, fonte de energia térmica para o processo de volatilização e gaseificação.
- Gaseificação, que inclui as reações heterogêneas entre os gases e o coque residual, além das reações homogêneas entre os produtos já formados.
- Craqueamento do alcatrão – processo onde ocorre a destruição térmica das moléculas que formam o alcatrão, com a obtenção de CO, CO_2, CH_4 e outros gases como produtos.
- Oxidação parcial dos produtos da pirólise.

A Figura 4 esquematiza o sequenciamento destas etapas.

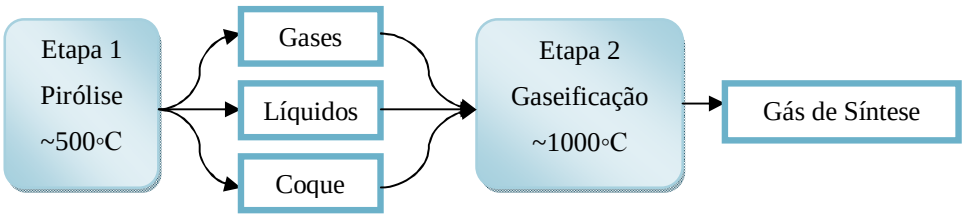

Figura 4 - Etapas da Gaseificação
Fonte: Adaptado de CIFERNO e MARANO, 2002.

Dependendo da organização do processo de gaseificação (movimento relativo da biomassa e do gás de gaseificação), estas etapas transcorrem em diferentes regiões do gaseificador, ou em todo seu volume de maneira simultânea. A seguir apresentam-se as reações químicas mais importantes de cada uma destas etapas:

1. **Reações exotérmicas:**

Combustão:

$$\{Voláteis\ /alcatrão\} + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \textbf{Equação 1}$$

Oxidação parcial:

$$\{Voláteis\ /alcatrão\} + O_2 \rightarrow CO \qquad \textbf{Equação 2}$$

Metanização:

{*Voláteis /alcatrão*} + H_2 → CH_4 **Equação 3**

Water-Gas Shift:

CO + H_2O → CO_2 + H_2 **Equação 4**

Metanização do CO:

CO + 3H_2 → CH_4 + H_2O **Equação 5**

2. Reações endotérmicas:

Vapor- Carbono:

{*Voláteis /alcatrão*} + H_2O → CO + H_2 **Equação 6**

Boudouard:

{*Voláteis /alcatrão}* + CO_2 → 2CO **Equação 7**

A reação de oxidação do carbono (combustão) é uma das mais importantes reações que ocorrem durante a gaseificação, pois fornece boa parte da energia necessária para a manutenção das reações endotérmicas. Na oxidação parcial do carbono pelo vapor, este pode ser fornecido de diferentes formas, seja pela injeção de vapor ou pela ajuda da própria umidade da biomassa (MENDOZA, 2009).

Distingue-se a gaseificação da combustão e da pirólise, tanto pela quantidade de oxidante quanto pelos produtos de interesse gerados. Enquanto a pirólise é efetuada sem oxidante, e a combustão, com o excesso deste produto, a gaseificação usa quantidades abaixo do estequiometricamente necessário em razão da quantidade de carbono presente nas reações.

Como os produtos de interesse, a pirólise produz compostos líquidos, já a combustão é efetuada para aproveitamento do calor, gerando subprodutos gasosos, essencialmente gás carbônico (CO_2) e vapor de água (H_2O), enquanto a gaseificação visa a obtenção de vetores energéticos gasosos, principalmente H_2 e CO do gás de síntese.

A composição desse gás e a razão H_2/CO dependem do projeto e das condições de

operação do gaseificador, que definem o equilíbrio entre as varias reações que nele ocorrem. Boa parte das tecnologias de gaseificação são desenvolvidas com o objetivo de gerar energia. Nesses casos, a propriedade mais importante do gás de saída é seu poder calorífico, mas a composição química do gás de síntese passa a ser um fator primordial para tecnologias desenvolvidas para a obtenção de gases que sirvam como matéria-prima para outros processos químicos (MCKENDRY, 2002).

2.3.3. Parâmetros Operacionais

Um fator que influi consideravelmente sobre o desempenho do gaseificador e na composição do gás de síntese é o tipo de agente de gaseificação, ou seja, qual é o tipo de gás que é utilizado no gaseificador. Os agentes oxidantes utilizados são água supercrítica, ar, oxigênio puro, vapor ou uma mistura destes gases.

Os gaseificadores que utilizam ar como agente oxidante, normalmente produzem um gás de concentração relativamente elevada de nitrogênio, o que diminui o poder calorifico do mesmo, 4 a 6 MJ/m^3 (BRIDGWATER, 1995). Este gás é adequado para o uso apenas em caldeiras, motores e turbinas, mas não para transporte dutoviário devido ao sua baixa densidade de energia.

Os gaseificadores cuja reação de oxidação é baseada em oxigênio produzem um produto com uma concentração relativamente elevada de hidrogênio e com poder calorífico elevado, de 10 a 20 MJ/m^3 (268-537 Btu/ft^3), podendo ser utilizado como gás síntese para a conversão, por exemplo, em metanol e gasolina (Ciferno et al., 2002).

Gás de síntese com estas qualidades também pode ser produzido por gaseificação pirolítica ou gaseificação utilizando vapor como agente oxidante, com a energia de processo sendo fornecida pela combustão do subproduto carvão em um segundo reator, por exemplo, um sistema de fluidização em leito duplo.

A gaseificação com o ar é a tecnologia mais utilizada, pois evita os custos e os riscos da produção de oxigênio, a complexidade e o custo de múltiplos reatores, como na gaseificação pirolitica ou a vapor. As vantagens e dificuldades técnicas da gaseificação usando os diferentes agentes de gaseificação estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2 - Vantagens e dificuldades técnicas da gaseificação com diferentes agentes de gaseificação

AGENTES DE GASEIFICAÇÃO	VANTAGENS	DIFICULDADES TÉCNICAS
Ar	- Baixo custo. - Combustão parcial da biomassa. - Teor de partículas e alcatrão moderado, dependendo do tipo de gaseificador.	- Baixo poder calorífico do gás. -O nitrogênio afeta a seletividade para compostos C_5.
Vapor	- Alto poder calorífico do gás. - Alto teor de hidrogênio (H_2) no gás produzido.	- Requer fornecimento de calor externo (caldeira). - Alto teor de alcatrão no gás e necessidade de limpeza catalítica.
Oxigênio	- O gás de síntese não é diluído por nitrogênio. - Ausência de partículas e alcatrão no gás como consequência das altas temperaturas de operação.	- Altos custos. - Necessidade de planta de separação do ar. - Altas temperaturas de gaseificação (a mistura com vapor pode ser usada para controlar a temperatura do processo). - Uso de oxigênio puro apenas em gaseificadores de leito arrastado.
Água supercrítica	- Limpeza do gás “in situ”. A maior parte do CO_2 e de outros poluentes como H_2S, NH_3 e HCl fica retida na fase liquida. - Alto teor de hidrogênio no gás (> 50%). - Permite a gaseificação de biomassa em estado líquido.	- Tecnologia recente, necessitando de muito esforço de P &D.

Fonte: Adaptado de Wang *et al.* , 2008 e Tijmensen, 2000.

A gaseificação com água supercrítica (pressão acima de 221 bar e temperatura superior a 374ºC) é uma nova tecnologia ainda em desenvolvimento que permite a obtenção de um gás com alto teor de hidrogênio. A gaseificação acontece sem a participação de oxidantes e os produtos gasosos são facilmente separados da água por resfriamento a temperatura ambiente. (BIOMASS TECHNOLOGY GROUP, 2012).

A Tabela 3 mostra a composição do gás de síntese produzido, utilizando os diferentes tipos de agente de gaseificação. Altos teores de H_2 e CO são possíveis apenas quando se utiliza vapor e/ou oxigênio ou água supercrítica ou ainda em gaseificadores de aquecimento indireto.

Outro parâmetro importante a se considerar no processo de gaseificação é a pressão de operação. Seu aumento leva ao acréscimo do poder calorífico do gás como consequência do deslocamento do equilíbrio, favorecendo a produção de metano. Verificou-se que aumentos na pressão conduzem a reduções no rendimento de voláteis, pois aumenta o tempo de residência das matérias voláteis na estrutura do carbono fixo, permitindo uma maior polimerização, o que aumenta a porção de poros bloqueados.

Tabela 3 - Composição do gás de síntese para diferentes tipos de agente de gaseificação.

COMPONENTE (% em Vol.)	Ar	80% O_2+Ar	Vapor	O_2 + Vapor	Aquecimento Indireto ou alotérmico	O_2, Leito Arrastado	Água Supercrítica
CO	10-20	40-50	25-47	38	47	45-47	4
H_2	9-20	9-17	35-50	28	18	20-22	56
CH_4	1-8	<1	14-25	8,6	14,9	< 0,1	7
CO_2	10-20	19-25	9-15	21,2	14,3	18-20	33
N_2	40-55	15-30	2-3	-	-	14-16	-
PCI (MJ/m^3_N) base seca	4-6,5	7-9	12-17	-	16,8	-	-

Fonte: Mendoza, 2009.

Além disso, as altas pressões levam ao incremento da razão H_2/CO que conduzem a uma maior grafitização do carbono fixo restante. A pressurização é uma questão do uso final do gás produzido, sendo que o custo relativo do equipamento aumenta para sistemas de pequena escala. Outro elemento crítico em sistemas pressurizados é a alimentação da biomassa ao reator pressurizado.

Ciferno e Marano (2002) apontam a importância de se operar acima dos 1200°C, temperatura a partir da qual todo o metano é convertido. Além disso, os autores sugerem que a operação em alta pressão (> 20 bar) é interessante, uma vez que os processos de síntese se dão a pressões elevadas.

Devido à grande quantidade de variáveis no que diz respeito à biomassa, ao projeto e ao processo em si, a gaseificação é um campo que oferece muitas possibilidades de otimização e modificação de processos. (OLOFSSON *et al.*, 2005)

2.3.3.1. Sistema de alimentação de biomassa em vasos de pressão

As biomassas com elevado potencial energético apresentam uma grande variedade morfológica nos seus locais de produção, o que influencia de forma significativa os sistemas de coleta, transporte, armazenagem e custo final. Esta grande diversidade gera a necessidade de desenvolvimento de sistemas específicos de pré-tratamento para cada tipo de cultura, nem sempre existentes em escala comercial.

Uma gama de sistemas de alimentação de biomassa, dos mais diversos tipos de matérias primas, em reatores pressurizados foi desenvolvida ao longo dos últimos 50 anos. Inicialmente, muitos destes modelos foram desenvolvidos em conjunto com o advento da escala comercial dos processos contínuos nas indústrias de papel e celulose (CIFERNO et al., 2002; BRIDGWATER, 1995).

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os reatores catalíticos para conversão de gás de síntese em geral são pressurizados (50 a 100 bar). A aplicação bem sucedida dos processos de conversão de biomassa requer gaseificadores que operam a altas pressões. A gaseificação pressurizada tem a vantagem de reduzir os custos operacionais na etapa de compressão dos gases e aumentar a capacidade de produção dos gaseificadores, requerendo pressões superiores a 12 bar e de preferência no intervalo de 35 a 70 bar. Portanto, os sistemas de alimentação de biomassa devem ser capazes de alimentar a biomassa contra esta pressão. São notórios os casos de abandono de projetos (por exemplo, Havaí, gaseificação pressurizada de bagaço de cana *in natura*, para geração de energia elétrica) por problemas no sistema de alimentação pressurizada de biomassa (APTA, 2005).

Desta forma, o desenvolvimento de sistemas de alimentação de biomassas com baixa granulometria e densidade, como o bagaço de cana, em equipamentos pressurizados, e que apresentem baixo consumo energético, regularidade de alimentação e elevada confiabilidade, ainda representam grandes desafios.

Uma revisão bibliográfica foi conduzida por Lau *et al.* (2002) para avaliar o projeto e o estado de desenvolvimento de sistemas de alimentação de biomassa no mundo. Os autores identificaram sistemas de alimentação e fabricantes, sendo estes divididos em dois sistemas, sistemas de alimentação: biomassa seca e molhada. Os sistemas de alimentação de biomassa seca incluem biomassas com teor de umidade de até 20%, e os sistemas de alimentação molhado (pasta) incluem biomassas com umidade de até 75%. Vários sistemas de alimentação seca foram identificados e encontram-se na

Tabela 4.

Os sistemas de alimentação pressurizados para biomassas compactadas na forma de *pellets* ou cavacos não apresentam grandes desafios, podendo utilizar tecnologias já desenvolvidas para carvão mineral e digestores de madeira para produção de celulose.

Tabela 4 - Sistemas de Alimentação de Biomassa

TIPO DE ALIMENTADOR	PRESSÃO (Bar)	CAPACIDADE (Ton./h)	BIOMASSA	FORNECEDORES
Válvulas Rotativas	1- 25	Acima de 140	Madeira, serragem bagaço, juta, palha.	- A. Ahlstrom Corporation, -Beloit/IMPCO Division - Ahlstrom/Kamyr Inc. (Asthma Feeder) - Koopers Co. - C.E. Bauer - Beamont Feeders Inc. - Bioneer - Radar
Injetor de Parafuso *Lockhoppers* com Medição	1-90	Acima de 80	Madeira, alfafa, bagaço	- Miles Consulting Engineer/GTI - Framatome (Clamecy)
Alimentador *Plug* - Tipo Parafuso	1-50	Acima de 29	Chips de Madeira, bagaço	- Sunds (Defibrator Screw Feeder) - Ingersoll-Rand Reciprocating Screw Feeder - Werner e Pfleiderer
Alimentador *Plug* - Tipo Parafuso/Pistão	1-40	Acima de 10	Madeira, biomassas fibrosas	- Stake technology - Vattenfall Energisystem AB - Ingersoll-Rand Co-Axial
Alimentador *Plug* - Tipo Pistão	1-40	Acima de 20	Madeira, biomassas fibrosas	- Schlepper (Lurgi) - Single Acting Piston Feeder - Conspray Feeder - Linear Pocket Feeder (Foster Wheeler)
Alimentador *Plug* - Tipo Duplo Pistão	1-23	Acima de 1	Turfa, serragem, lodo	- Fortum Feeder da Finlândia
Alimentador de Pasta tipo Bomba Pistão	1-150	Acima de 40	Turfa, serragem, lodo	- Putzmeister GmbH da Alemanha
Sistema de alimentação Pneumática	Acima de 1.	Acima de 50	Turfa, serragem, lodo	

Fonte: Lau *et al.* , 2002.

2.3.4. Gaseificadores.

Um grande número de gaseificadores de biomassa pode ser encontrado na literatura ou patentes. Eles podem ser agrupados basicamente em dois grupos principais: (a) Gaseificadores de leito fixo (b) Gaseificadores com leito fluidizado.

A figura 5 mostra os tipos de gaseificadores e as respectivas faixas de capacidade.

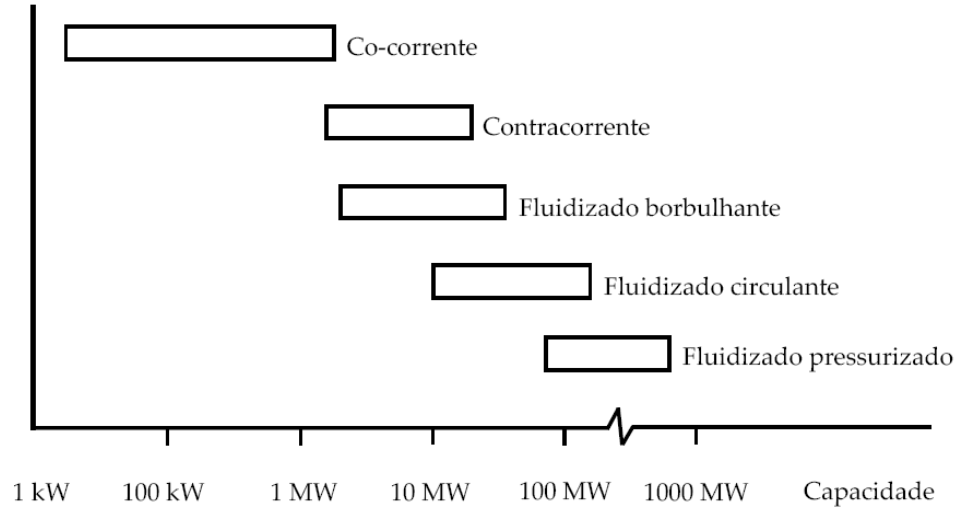

Figura 5 - Escala de Aplicação de Tecnologias de Gaseificação de Biomassa
Fonte: Larson, 1998

2.3.4.1. Gaseificadores de Leito Fixo

Este tipo de gaseificador representa a maior parte dos gaseificadores em operação ou em construção no mundo. Segundo Cenbio (2002), 77,5 % dos projetos de gaseificadores são do tipo de leito fixo, sendo o mais indicado para processos em pequena escala e para a produção de gases com baixo poder calorífico (MCKENDRY, 2002).

Dentre os gaseificadores de leito fixo, podem-se destacar dois grandes subgrupos: os de circulação de gases cocorrente (*downdraft*) e contracorrente (*updraft*). Em ambos, o material a ser gaseificado se desloca apenas pela ação da gravidade, o que os diferencia é o sentido do agente oxidante.

2.3.4.2. Gaseificador Contracorrente

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O gaseificador contracorrente (com queima de carvão) é o de projeto mais antigo, simples e largamente utilizado para a gaseificação de carvão mineral e, em menor escala, para gaseificação de biomassa. A denominação contracorrente se refere ao fato do combustível ser alimentado pelo topo (através de uma válvula rotativa ou porta de alimentação) e este se desloca em contracorrente ao agente oxidante, introduzido pela grelha, localizada na base do gaseificador, como mostrado esquematicamente na Figura 6.

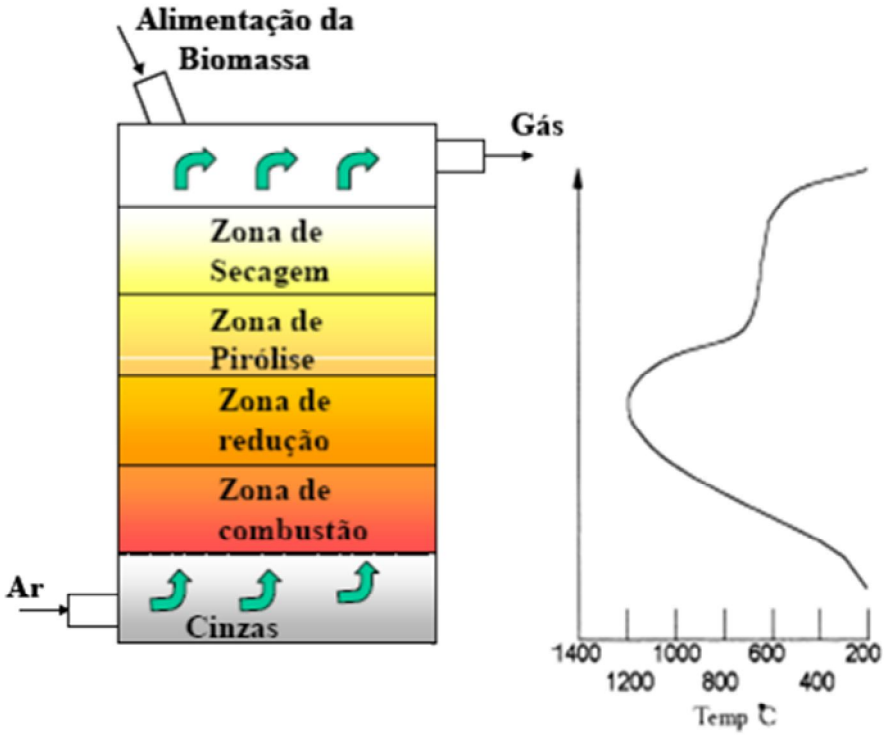

Figura 6- Esquemático do gaseificador contracorrente
Fonte: (MCKENDRY, 2002) e (NEST, 2009) adaptado.

Na Figura 6 também são apresentadas as regiões normalmente encontradas ao longo do leito de um gaseificador contracorrente típico, bem como o perfil de temperaturas. As primeiras camadas de combustível sólido apoiadas sobre a grelha entram em combustão intensa, produzindo CO_2 e H_2O a temperaturas elevadas. Estes gases são reduzidos a CO e H_2 conforme passam pela camada descendente de combustível. Os gases, porém, ao subirem, continuam trocando calor com a corrente de sólidos, promovendo a sua pirólise, a liberação de materiais voláteis e umidade para a corrente gasosa. Após esta troca de calor e massa, os gases saem pelo topo do gaseificador e as cinzas do combustível, ainda com uma fração de carbono do combustível não convertido em gás, são retiradas pela base do gaseificador.

As principais vantagens dos gaseificadores contracorrentes são (CIFERNO *et al.*, 2002; MCKENDRY, 2002):

- Simplicidade operacional;
- Habilidade de processar materiais com elevado teor de água e material inorgânico, como lodo residual do tratamento de esgoto;
- Baixo custo;
- Potencial de operar com temperaturas muito elevadas na região da grelha (a menos que vapor d'água seja injetado na grelha) capaz de fundir metais e escória (gaseificação com cinza fundida);
- Alta eficiência de conversão de carbono;
- Baixos níveis de sólidos no gás; e
- Alta eficiência térmica.

As principais desvantagens dos gaseificadores contracorrentes são (CIFERNO *et al*., 2002; MCKENDRY, 2002):

- O gás gerado normalmente contém de 10 a 20 % do alcatrão formado na pirólise do combustível, com uma concentração da ordem de 100 g/Nm^3. Estes alcatrões, no entanto, queimam bem em processos de combustão direta.
- No caso de aplicações em motores de combustão interna, turbinas ou para geração de gás de síntese, o alcatrão deverá ser removido;
- A grelha pode ser submetida a temperaturas muito elevadas, a não ser que vapor d'água ou CO_2 seja injetado com o ar ou o oxigênio; e
- A granulometria do combustível alimentado tem de ser uniforme e pequena para evitar perda de carga elevada no leito (no caso do gaseificador atmosférico) ou formação de canais preferenciais.

2.3.4.3. Gaseificador Cocorrente

O gaseificador cocorrente se assemelha construtivamente ao gaseificador contracorrente, exceto que o ar e o gás fluem para baixo, na mesma direção que o combustível. Esta mudança de sentido faz toda a diferença para um combustível com teor elevado de matéria volátil como a biomassa. Neste tipo de gaseificador, o ar injetado no gaseificador, pode queimar até 99,9 % do alcatrão liberado pelo combustível. Como o ar introduzido no gaseificador, encontra

primeiro a biomassa não queimada, a temperatura máxima ocorre na fase gasosa, não mais na fase sólida. O material sólido localizado logo acima desta região sofre um pré-aquecimento e secagem, principalmente por troca de calor por radiação com a região de pirólise flamejante.

Materiais com umidade elevada (acima de 20 %) apresentam dificuldades de aquecimento e secagem, devido à evaporação da água contida no interior das partículas, que retarda ou até impede a formação da região de pirólise flamejante, levando à formação de gases com alto teor de alcatrão.

Conforme a biomassa atinge uma determinada temperatura (acima de 200^{o}C), ela começa a liberar combustíveis voláteis que, ao entrar em ignição com o ar descendente, forma uma chama em volta das partículas, que passam a queimar mais intensamente, devido às trocas de calor com a própria chama, até o esgotamento de toda a matéria volátil, restando de 5 a 15 % de carvão vegetal. Os gases ricos e aquecidos desta região reagem com o carvão vegetal a 800-1200ºC, gerando mais CO e H_2. Como as principais reações que ocorrem nesta região são endotérmicas, a temperatura do gás cai para valor inferior a 800^{o}C, abaixo do qual as reações de gaseificação praticamente ficam congeladas. Uma cinza com algum carbono ainda não reagido (4 a 8 % da massa alimentada) passa através da grelha para disposição.

O principio de operação do gaseificador cocorrente é apresentado na Figura 7.

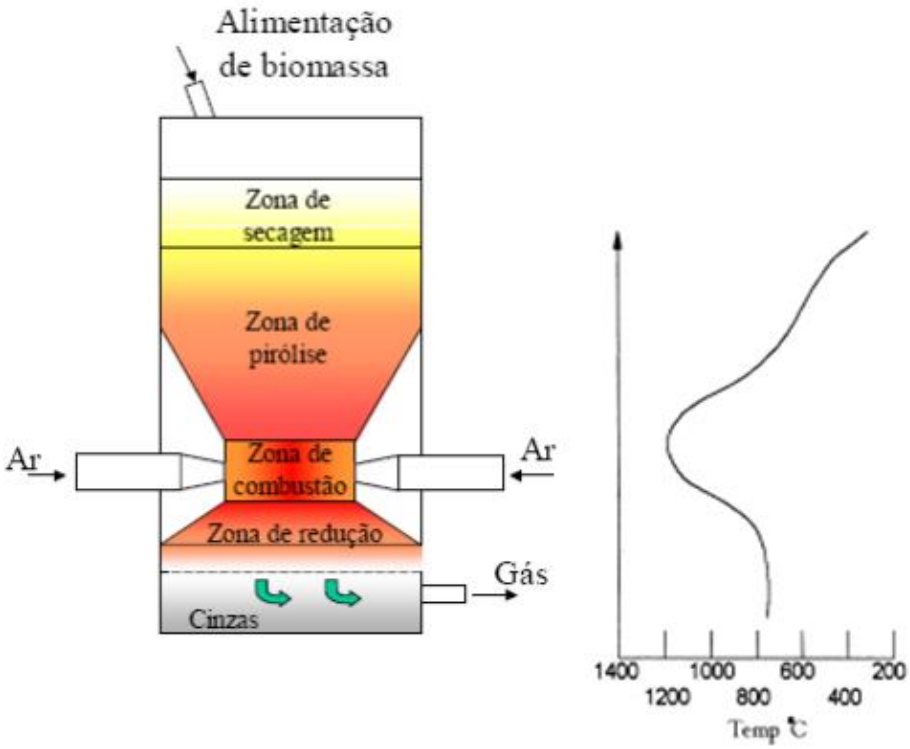

Figura 7 - Esquemático do gaseificador cocorrente
Fonte: Adaptado de Mckendry, 2002 e Nest, 2009.

As principais vantagens do gaseificador co-corrente são (CIFERNO *et al.*, 2002; MCKENDRY, 2002):

- Consomem entre 99 a 99,9 % do alcatrão. Desta forma, o gás gerado pode ser transportado em tubulações e utilizado em motores com um mínimo de limpeza;
- Os materiais inorgânicos ficam retidos na matriz de carvão e a cinza é retirada pelo fundo dos gaseificadores, reduzindo de forma acentuada a necessidade de ciclones de elevada eficiência e filtros a quente;
- O gaseificador cocorrente é um sistema comprovado, com mais de um milhão de veículos utilizando este sistema durante a Segunda Guerra Mundial;
- O gás (quando limpo) pode ser utilizado em motores de linha, sem maiores modificações; e
- Os gaseificadores de topo aberto apresentam poucos problemas em casos de explosão.

Ainda segundo Ciferno *et al*. (2002) e Mckendry (2002), as principais desvantagens do uso deste tipo de gaseificador são:

- O combustível tem de apresentar baixa umidade (<20 %) e granulometria uniforme;
- O gás sai do gaseificador a temperaturas elevadas (em geral 700^{o}C). Desta forma, esta energia é perdida, a menos que haja algum aproveitamento (para preaquecimento do ar, secagem do combustível etc.);
- Tipicamente, 4 a 7 % do carbono do combustível não é convertido, saindo com as cinzas pelo fundo do gaseificador; e
- A potência de pico de motores com ignição a vela é reduzida em 30 a 40 %, a menos que estes sejam turbinados.

2.3.4.4. Gaseificador de Leito Fluidizado borbulhante e Leito Circulante

Os gaseificadores de leito fluidizado podem ser divididos em 2 grandes grupos: gaseificadores de leito borbulhante e gaseificadores de leito circulante. A diferença básica é a velocidade de fluidização e o percurso do gás.

O gaseificador de leito fluidizado borbulhante tem velocidades relativamente baixas,

enquanto o circulante tem velocidades próximas ao de transporte pneumático. Por isto os sódidos podem ser carregados pelo gás de fluidização, sendo então coletado por ciclones e reciclado (WARNECKE, 2000).

Segundo CENBIO (2002), o gaseificador de leito borbulhante foi o primeiro gaseificador de leito fluidizado a ser projetado, com velocidade de 1 m/s. No gaseificador de leito circulante, resultado de projeto mais recente, o material atravessa em velocidade mais alta (7 a 10 m/s), permitindo melhor mistura do ar com o combustível a ser gaseificado. Para formar a base de suporte de um leito fluidizado, normalmente se utiliza areia, que representa um grande reservatório térmico capaz de atenuar grandes variações de umidade por períodos relativamente longos, no combustível alimentado, ao contrário de caldeiras de grelha. Os equipamentos de leito fluidizado normalmente apresentam uma capacidade por unidade de área transversal maior que outros gaseificadores, que, por sua vez, podem apresentar uma capacidade por unidade de volume maior.

As vantagens que mais se destacam em relação ao uso deste tipo de gaseificador são (CIFERNO *et al*., 2002; MCKENDRY, 2002; WARNECKE, 2000):

- A flexibilidade de taxa e composição de alimentação;
- Possibilidade de operar com combustíveis com alto teor de cinzas;
- Fácil controle da temperatura;
- Alta capacidade volumétrica;
- Elevadas taxas de produção e troca de calor;
- Melhor distribuição de temperatura; e
- Rapidez de aquecimento.

No entanto eles são mais complicados de operar do que os de leito fixo e por, esta razão, são empregados majoritariamente em grandes instalações e materiais com granulometria muito fina. Também, apresentam problemas de arraste excessivo do leito (quando este é do tipo borbulhante).

A combustão de biomassa em gaseificadores de leito fluidizado borbulhante é uma das tecnologias mais utilizadas na gaseificação da biomassa, existem demonstrações de operação em uma gama de condições, tais como temperatura, pressão e vazão e tipos de biomassas utilizadas. Além disso, este apresenta a possibilidade de operar com combustíveis com umidade elevada (até 65 % de umidade) (CENBIO, 2002).

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Para combustíveis, produtos químicos e aplicações de hidrogênio, é benéfico operar em altas temperaturas como é feito para a gaseificação de carvão. Em temperaturas superiores a 1200-1300^{o}C, pouco ou nenhum metano, hidrocarbonetos superiores ou alcatrão é formado, e a produção de H_2 e CO é maximizada sem a necessidade de uma etapa posterior conversão. (CIFERNO *et al.*, 2002). As Figuras 8 e 9 apresentam os principios de funcionamento dos gaseificadores do tipo leito fluidizado borbulhante e circulante, respectivamente.

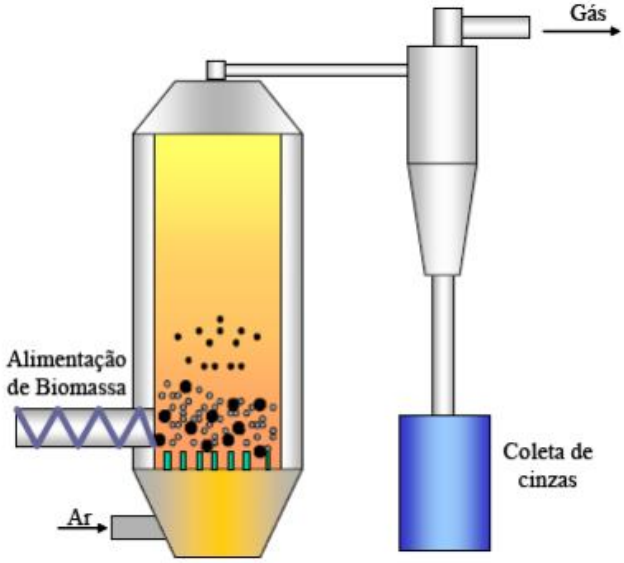

Figura 8 - Esquemático do Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante
Fonte: Nest, 2009.

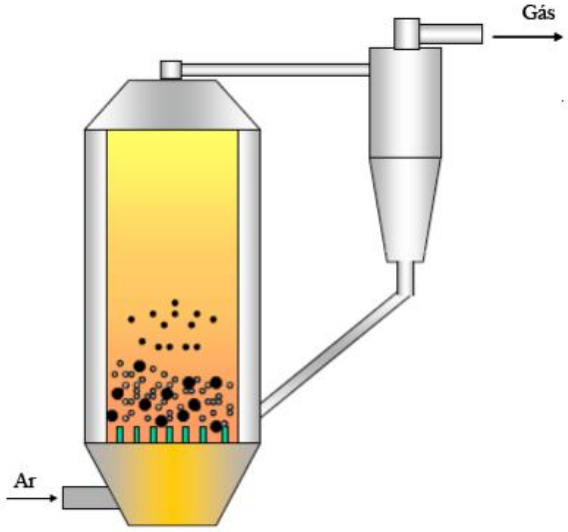

Figura 9 - Esquemático do Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante
Fonte: Nest, 2009.

A Figura 10, apresenta o resumo dos tipos de gaseificadores e suas particularidades, dentre elas os agentes gaseificantes indicados, a escala de produção limite, faixa de pressão e temperaturas de trabalho.

Tecnologias de gaseificadores	Leito Fixo		Leito Fluidizado		
	Contracorrente	Co-corrente	Borbulhante	Circulante	2 estágios
Limite de *scale-up*	<10 t/dia	<15 t/dia	ilimitado	ilimitado	ilimitado
Agente oxidante	ar	ar	ar, O_2, vapor	ar, O_2, vapor	ar, O_2, vapor
Pressão (bar)	atmosférica	atmosférica	1 a 35	1 a 19	atm./press.
Temperatura (°C)	300 a 1000	300 a 1000	650 a 950	800 a 1000	600 a 1000
Propriedades do gás de síntese					
LHV (MJ/Nm³)	4 a 5		4,5 a 13		12 a 18
alcatrão (mg/Nm³)	35000	500 a 1.000	13500	baixo	1.500 a 4.500

Figura 10- Resumo dos tipos de gaseificadores e suas particularidades.
Fonte: Adaptado de Monteiro, 2009.

As tecnologias para geração do gás de síntese a partir da biomassa são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Tecnologias de Gaseificação para Produção de Gás de Síntese

TIPO DE GASEIFICAÇÃO	TIPO DE GASEIFICADOR	TECNOLOGIA DISPONÍVEL
Gaseificação direta (autotérmica)	Gaseificação em leito fixo	Gaseificador Lurgi
	Gaseificação em leito fluidizado (vapor + oxigênio)	Värnamo
	Gaseificação em leito arrastado	
Gaseificação indireta (alotérmica)	Gaseificação em leito fluidizado (vapor)	Güssing
Pirólise	Gaseificação em leito arrastado	Tecnologia Choren

A gaseificação direta da biomassa é realizada com injeção direta de oxigênio no gaseificador e, a indireta, com aquecimento indireto da biomassa e dos produtos gerados na decomposição térmica da biomassa. Na rota de gaseificação direta, o oxigênio é injetado diretamente no gaseificador junto com a biomassa, numa razão em torno de 30 % da estequiométrica, para gerar a energia necessária para promover as reações endotérmicas de gaseificação. Esta energia, dependendo do tipo de gaseificador, é liberada a partir da combustão da fração volátil da biomassa (gaseificadores cocorrentes, leito fluidizado e de arraste, gerando gases com baixo teor de alcatrão) ou do resíduo carbonáceo (gaseificadores contracorrente e de fluxo cruzado, gerando gases com teores elevados de alcatrão).

Na indireta, o fornecimento da energia para as reações de gaseificação se dá de forma indireta, através de uma superfície (trocador de calor) ou do contato com partículas aquecidas, que ficam em recirculação, deixando de haver a necessidade do uso de oxigênio concentrado. Uma vez resfriadas, estas partículas são enviadas para um reator de leito fluidizado anexo ao gaseificador, junto com os resíduos carbonáceos da biomassa, onde ocorre a combustão destes resíduos com ar e o aquecimento das partículas.

Os produtos gasosos e os alcatrões gerados a partir da decomposição térmica da biomassa no gaseificador, dependendo da temperatura de operação, podem ser decompostos termicamente no próprio gaseificador, ou precisam passar através de reatores catalíticos, promotores da reforma de alcatrões e hidrocarbonetos gasosos com vapor d'água, gerando CO e H_2.

Os gaseificadores da primeira rota (gaseificação direta) estão em desenvolvimento mais avançado na União Européia (CHOREN, CRISGAS, CHEMREC), enquanto que os da segunda rota (gaseificação indireta) estão sendo mais desenvolvidos nos EUA (E4TECH, 2009; CENBIO, 2002).

2.4 Sustentabilidade

O conceito de sustentabilidade foi criado no começo da década de 80 por Lester Brown, fundador do Instituto Worldwatch, que definiu a sociedade sustentável como aquela que é capaz de satisfazer suas necessidades sem comprometer as chances de sobrevivência das gerações futuras.

O conceito de sustentabilidade apoia-se na tríade Economia - Meio Ambiente - Sociedade, cuja tradução matemática deve ocorrer através de propostas para a quantificação das três faces em questão. Enquanto a avaliação econômica de processos é uma prática comum na engenharia, a quantificação de impactos ambientais e sociais gerados ainda está em desenvolvimento.

2.4.1. O Aspecto Econômico

Esta dimensão assegura que um sistema economicamente sustentável é capaz de produzir bens e serviços em uma base contínua. A avaliação econômica de processos é tradicionalmente feita através da análise financeira do mesmo, determinando-se o custo de

capital (CAPEX) e o custo operacional (OPEX) de cada processo. Além disso, na avaliação econômica, elabora-se uma estimativa de fluxo de caixa para um determinado período de operação da planta, calculando-se alguns indicadores econômicos: Taxa Interna de Retorno e o Valor Presente Líquido, que possibilitam a comparação de desempenho econômico de processos/plantas ou fluxogramas propostos para determinar o mais lucrativo. O item 8.1desta dissertação apresenta a metodologia para avaliação econômica utilizada neste trabalho.

2.4.2. O Aspecto Ambiental

O interesse em se desenvolverem métodos que podem ser usados para prevenir ou, pelo menos, minimizar os impactos ambientais é cada vez maior. Este interesse deriva da crença de que a prevenção ambiental, associada à sustentabilidade dos processos industriais conduz à criação de tecnologias que têm um impacto muito menor sobre a saúde humana e o ambiente**.** (CABEZAS *et al.*, 1999)

O tema sustentabilidade ambiental vai além da ecologia industrial e é, talvez, operacional e conceitualmente, um dos mais complexos que a ciência moderna tem enfrentado, uma vez que envolve interações sócio-econômicas e seus efeitos sobre o ecossistema. A Figura 11 apresenta a extensão do tema sutentabilidade ambiental, desde a concepção do processo, passando pela ecologia industrial levando à sustentabilidade sócio-econômica.

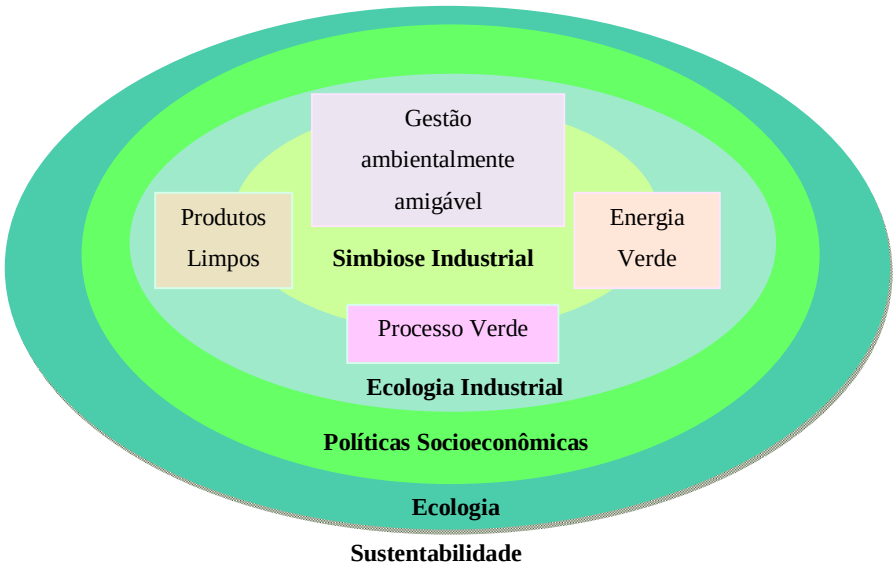

Figura 11 – Sustentabilidade aplicada a processos industriais
Fonte: Adaptado de Diwekar, 2005.

No centro deste quadro, está a planta de produtos químicos verdes, projetada com produtos

limpos, processos limpos, energia verde, com gestão e planejamento ambientalmente amigável. A tomada de decisão é, então, estendida para o metabolismo industrial e ecologia industrial, dependente do tempo e políticas sócio-econômicas, juntas, seus efeitos sobre os sistemas ecológicos levam à sustentabilidade do planeta a longo prazo.

Segundo Diwekar (2005), é necessário estabelecer uma métrica para sustentabilidade ambiental que pode resolver a natureza disciplinar transversal da sustentabilidade que envolve as interações humanas com o ecossistema.

2.4.2.1. Avaliação dos impactos ambientais

A avaliação do impacto ambiental consiste na identificação, previsão e avaliação de efeitos que um processo causa sobre o meio ambiente. O estudo inclui geralmente três passos, a identificação dos impactos, a identificação dos seus efeitos e a avaliação dos mesmos.

Identificação dos impactos

Para a identificação dos fatores que terão um impacto sobre o ambiente (biofísico e social), deverão ser identificados os fenômenos provocados pelo projeto/processo que poderão ter um efeito sobre o ambiente. A grande dificuldade dessa etapa se encontra na questão de como determinar os limites temporais e espaciais do empreendimento, para este estudo de caso, os fatores temporais e espaciais do empreendimento serão desconsiderados, uma vez que não há previsão de local e data de instalação.

Identificação dos efeitos

Após definir os fatores impactantes, precisa-se estimar de qual forma estes fatores atuam sobre o meio ambiente classificando o impacto pelo tipo de impacto, magnitude, duração, efeito causado, alcance e reversibilidade do mesmo.

Os ecossistemas geralmente formam estruturas complexas, compostas de muitos sistemas interdependentes. A falta de experiência ou instrumentos para executar as simulações ou extrapolações do comportamento dos ecossistemas pode levar a previsões que se diferem significadamente da resposta real do meio ambiente em relação ao impacto ambiental previamente analisado.

Avaliação dos impactos

O último passo, aquele que leva á tomada de decisão sobre um projeto, consiste na avaliação de impactos ambientais gerados (AIA) ou potenciais de impactos ambientais levantados, sendo que os impactos têm pesos diferentes, dependendo da classificação do impacto.

Nesta fase, surge o maior problema metodológico da AIA, a estimativa da importância de cada um dos efeitos, pois este muitas vezes não depende de metas oficialmente determinadas, mas do juízo subjetivo do executor da avaliação. Assim sendo, a AIA de um projeto pode chegar a resultados diferentes, dependendo das suposições que foram colocadas a respeito da importância.

Mesmo assim, os diferentes efeitos devem ser ponderados, o que é feito de forma diferente nas diversas técnicas de avaliação conhecidas. Assim, os resultados de AIAs, muitas vezes, não levam a um resultado definitivo e objetivo, mas apenas a uma conclusão subjetiva, cujo resultado depende tanto da escolha da técnica, quanto da atitude pessoal do pesquisador.

Utilizando-se metodologias uniformizadas, as subjetividades das análises de impacto ambiental podem ser minimizadas. Um exemplo é o algoritmo WAR, que foi desenvolvido pela EPA (Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos), que é descrito na seção subseqüente (EPA, 2012).

2.4.2.2. Algoritmo WAR

Este algoritmo foi desenvolvido por Sikdar e Hilaly, pesquisadores da agência norte americana de proteção ambiental (EPA), em meados da década de 90. O WAR é uma metodologia que permite comparar, do ponto de vista ambiental, fluxogramas alternativos de processo. Para tal, propõe cálculo do potencial de impacto ambiental relativo de cada um dos químicos envolvidos no processo de produção.

O impacto ambiental potencial (*Potential Environmental Impact* – PEI) de uma quantidade de massa e energia pode ser definido como o efeito que este material e energia teriam sobre o meio ambiente se fossem emitidos. Isto não implica que a emissão

efetivamente ocorra, mas, se ocorrer, teria o impacto quantificado.

O PEI é uma quantidade conceitual e não pode ser medido diretamente. No entanto, ele pode ser estimado a partir de quantidades mensuráveis. Através de um balanço de impactos ambientais, tendo o processo como sistema, é possível calcular o impacto associado a um determinado fluxograma. A Figura 12 apresenta a área de atuação do algoritmo em questão.

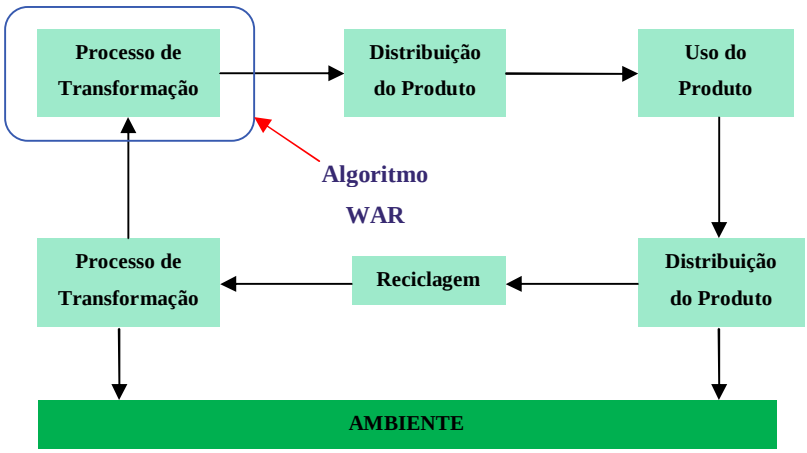

Figura 12 - Atuação do Algoritmo WAR no Ciclo de Vida.
Fonte: Adaptado de Young e Cabezas, 1999.

Assim como se faz na engenharia química com os balanços mássicos e energéticos, também é possível efetuar um balanço de potenciais de impactos ambientais relacionando as entradas e saídas do processo. Os impactos relacionados à geração da energia consumida pelo processo também deverão ser considerados.

O balanço do PEI de um processo é descrito pela Equação 8.

$$\frac{\partial I_t}{\partial t} = I^{(cp)}_{in} + I^{(ep)}_{in} - I^{(cp)}_{out} - I^{(ep)}_{out} - I^{(cp)}_{we} - I^{(ep)}_{we} + I^{(t)}_{gen} \quad \textbf{Equação 8}$$

onde I_t é a quantidade do potencial de impacto ambiental que existe dentro do sistema, isto é, no processo químico e no processo de geração da energia necessária para o processo; $I^{(cp)}_{in}$ e $I^{(cp)}_{out}$ são as taxas de entrada e de saída de PEI do processo químico; $I^{(ep)}_{in}$ e $I^{(ep)}_{out}$ são as taxas de entrada e de saída de PEI do processo de geração de energia; $I^{(qp)}_{we}$ e $I^{(ep)}_{we}$ são as taxas de PEI de energia residual que sai do processo, e $I^{(t)}_{gen}$ é a taxa de PEI gerada no processo.

Para calcular o impacto ambiental associado a um processo, define-se as categorias de

impacto, e determina-se o inventário das correntes de entrada e saída do processo, definindo-se suas vazões e composições. Young *et al.* (2000) descrevem as categorias de impacto analisadas pelo WAR:

a) **HTPI:** potencial de toxicidade para o homem por ingestão;
b) **HTPE:** potencial de toxicidade para o homem por exposição (contato com a pele ou inalação);
c) **TTP:** potencial de toxicidade terrestre;
d) **ATP:** potencial de toxicidade aquática;
e) **GWP:** potencial de aquecimento global;
f) **ODP:** potencial de esgotamento do ozônio;
g) **PCOP:** potencial de oxidação fotoquímica;
h) **AP:** potencial de acidificação

O impacto ambiental (índice I) de um processo é calculado, em PEI/h, de acordo com a Equação 9. Essa taxa leva em conta todas as i categorias de impacto (α_i), as vazões das *j* correntes de saída de massa (Mj) e os *k* componentes de cada corrente, com composição x.

$$\mathbf{IA} = \sum_{\mathbf{i}}^{\mathbf{Categorias}} \boldsymbol{\alpha}_{\mathbf{i}} \sum_{\mathbf{j}}^{\mathbf{Correntes}} \mathbf{M}_{\mathbf{ji}} \sum_{\mathbf{k}}^{\mathbf{Componentes}} \mathbf{x}_{\mathbf{kj}} \boldsymbol{\varphi}_{\mathbf{ki}} \qquad \textbf{Equação 9}$$

O score normalizado (φ_{ki}) é a razão entre o score do componente *k* na categoria *i* e a média dos scores de todos os componentes na mesma categoria, conforme Equação 10.

$$\boldsymbol{\varphi}_{\mathbf{ki}} = \frac{\mathbf{Score}_{\mathbf{ki}}}{<\mathbf{Score}_{\mathbf{k}}>_{\mathbf{i}}} \qquad \textbf{Equação 10}$$

Para cada uma das categorias de impacto ambiental, os scores são calculados de maneiras diferentes. O HTPI e TTP, potencial de toxicidade para o homem por ingestão e potencial de toxicidade terrestre, respectivamente, são calculados pelo LD50, que é a dose em mg/kg corpóreo que resultou a morte em 50% das cobaias expostas quando submetidas a uma única dose (Equação 11). Neste caso este valor é definido em ratos.

$$(\mathbf{Score})_{\mathbf{k,HTPI}} = \frac{\mathbf{1}}{(\mathbf{LD_{50}})_{\mathbf{k}}} \qquad \textbf{Equação 11}$$

O ATP, potencial de toxicidade aquática, é calculado pela mesma Equação 11, porém, usando o LD50 que foi determinado com uma determinada espécie aquática. O HTPE, potencial de toxicidade para o homem por exposição, é calculado pelo TLV – TWA, que é a média ponderada pelo tempo de exposição para a jornada de trabalho de 8h/dia, 40h/semana (nos EUA, uma vez que no Brasil esta jornada pode ser de até 48h) à qual praticamente todos trabalhadores podem se expor repetidamente, sem apresentar efeitos nocivos (Equação 12).

$$(\mathbf{Score})_{\mathbf{k,HTPE}} = \frac{1}{(\mathbf{TLV})_{\mathbf{k}}} \qquad \textbf{Equação 12}$$

Os valores de TLV são obtidos de OSHA, ACGIH, NIOSH, no entanto no Brasil estes valores podem ser diferentes dos valores fornecidos pelo WAR, uma vez que a NR-15 fixa que este valor pode ser calculado para uma jornada de até 48h de trabalho, 8h/dia. Além disso, a NR-15 determina o "valor teto" e, para as substâncias que não têm valor teto, estabelece o valor máximo (Limite de Tolerância x Fator de Desvio), cujos valores não podem ser ultrapassados em momento algum durante a jornada de trabalho.

O GWP é o potencial de aquecimento global ou efeito estufa, o qual é estimado observando-se a quantidade de radiação infravermelha que uma unidade mássica de um material pode absorver em 100 anos em comparação à quantidade que seria absorvida por uma unidade mássica de CO_2 no mesmo período.

O ODP, potencial de destruição da camada de ozônio, é estimado comparando-se a taxa com a qual uma substância reage com ozônio para formar oxigênio molecular com a taxa de reação do CFC-11 (triclorofluorometano) com o ozônio, ou seja, o ODP do CFC-11 é 1.

O POCP, potencial de oxidação fotoquímica ou formação de fumaça ou névoas, é estimado através da comparação da taxa em que uma unidade mássica de uma dada substância reage com o radical OH^- com a taxa em que uma unidade mássica de etileno reage com o radical OH^-.

O AP, potencial de acidificação, é determinado comparando-se a taxa de liberação de H^+ para a atmosfera de uma dada substância com a taxa de liberação de H^+ pelo SO_2.

Atualmente, a base de dados do WAR possui mais de 1600 substâncias, sendo que os valores em várias categorias foram determinados a partir de estudos de Heijungs *et al.* (1992).

2.4.2.3. Análise de Ciclo e Vida (LCA)

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A Análise de Ciclo e Vida (*Life Cycle Analysis*, LCA) é o método mais utilizado para se identificar, quantificar, avaliar e priorizar os impactos ambientais potenciais diretamente atribuíveis à sustentabilidade de produtos. A LCA é definida como a compilação e a avaliação de entradas, saídas e o potencial de impactos ambientais de um produto ao longo do seu ciclo de vida (YANG, 2007).

Quando usada em projetos sustentáveis, a LCA se destina a incorporar fatores no início da fase de concepção, para se comparar as opções de projeto e a identificação de potenciais pontos de melhoria nos mesmos. Existem vários métodos e ferramentas para a LCA. A ISO 14040 recomenda um quadro padrão metodológico para LCA, com as etapas de definição do objetivo/escopo do estudo; levantamento e análise dos inventários; avaliação dos impactos e interpretação dos resultados (KEOLEIAN;SPITZLEY, 2006).

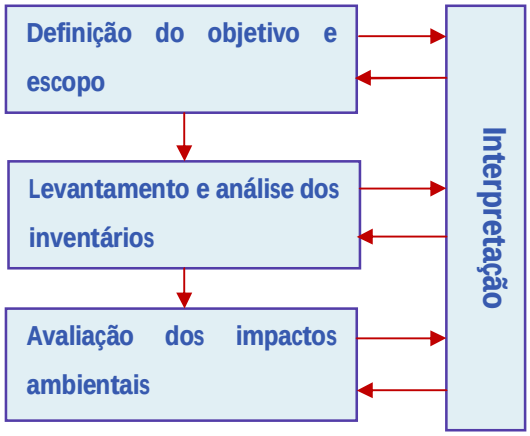

Figura 13 – Metodologia de Análise de Ciclo e Vida
Fonte: Adaptado de YANG, 2007.

Idealmente, a análise de ciclo e vida engloba todos os estágios do referido ciclo (*cradle-to-grave*), mas, na prática, ela pode ser tão abrangente quanto apropriado à finalidade do estudo. O ciclo de vida de um dado produto é normalmente dividido em três fases:

- **Pré-produção:** Fase que inicia na extração do meio ambiente até o portão da indústria de processamento (*cradle-to-gate*);
- **Produção:** Processamento/manufatura do produto até a entrega do produto ao cliente (*gate-to-gate*)*;*
- **Pós-produção:** Processos de uso, de reciclagem ou tratamento/disposição final do produto (*gate-to-grave*).

As primeiras considerações sobre a quantificação do potencial de impacto ambiental (PEI) em ferramentas de análise de processos químicos resultaram na criação do algoritmo WAR.

A maior parte das ferramentas desenvolvidas recentemente para a análise de ciclo e vida de processos faz uma avaliação de riscos para se calcular um índice de toxicidade, o que permite comparar o desempenho ambiental de diferentes processos. No entanto, essa abordagem ignora os parâmetros locais específicos (tais como a proximidade da população, os aspectos geológicos e a presença de ventos), que são fatores determinantes do impacto ambiental.

2.4.3. O Aspecto Social

O desenvolvimento social sustentável em ASSEFA *et al.* (2007) é abordado como o desenvolvimento humano a longo prazo, definido como o progresso em uma dada direção que permite a todos os seres humanos satisfazer as suas necessidades essenciais: para atingir um nível razoável de conforto, para viver uma vida de significado e interesse, e para compartilhar de forma justa as oportunidades de saúde e educação. Assim, o desenvolvimento humano tem como objetivo final, um fim para o qual outras atividades importantes, tais como o desenvolvimento econômico são os meios.

A importância da dimensão social do desenvolvimento sustentável aumentou significativamente durante a última década do século XX. No entanto, a medição dos impactos sociais e o cálculo dos indicadores sociais adequados estão muito menos desenvolvidos em relação aos indicadores ambientais para avaliar os potenciais passivos associados com os projetos realizados e tecnologias propostas.

Alguns exemplos de indicadores sociais são (LABUSCHAGNE *et al.*, 2006):

- O risco associado a um processo
- A confiança da sociedade na empresa ou na tecnologia
- A estabilidade dos funcionários na empresa;
- O número de acidentes de trabalho;
- O impacto econômico da instalação nas atividades da comunidade local; e
- A preservação da cultura local, entre outros.

A quantificação precisa dos aspectos sociais requer que o processo industrial já esteja instalado e em operação. No entanto, na proposta de novos processos, algumas vezes é

possível prever algum beneficio social relacionado à futura empresa.

3 PROCESSOS VERDES

Os produtos químicos podem ser fabricados por uma variedade de rotas sintéticas. O projetista de um processo deve escolher as matérias primas, os solventes, os catalisadores, caminhos de reação e as condições de reação, e estas escolhas de projeto têm impacto significativo no desempenho ambiental global de um processo químico.

Até meados dos anos 1950, concebia-se o sistema produtivo separado do meio ambiente, portanto, os problemas ambientais situavam-se fora das fronteiras do sistema industrial. Sob esse ponto de vista, os estudos se focalizavam na conseqüências da poluição na natureza e não em suas causas. Atualmente, esta forma de encarar o problema é chamada de “tratamento de final de tubo” (em inglês, *end-of-pipe*) (ARAÚJO *et al.*, 2011).

Na década de 70, ganhou forma o conceito de que os impactos e as preocupações ambientais relacionadas a um processo de produção devem ser considerados quando este ainda está em fase de projeto ao invés de confiar em tratamentos de final de curso. Este conceito foi introduzido por meio da criação de redes de trocadores de calor, empregadas para minimizar o consumo de energia nos processos industriais. (Young & Cabezas, 1999)

Como consequência, os conceitos de “metabolismo industrial” e “ecologia industrial” têm-se manifestado ao longo das últimas três décadas, ainda que de forma dispersa. O conceito de descrever os fluxos de massa e de energia, inerentes aos processos industriais, como um sistema metabólico, foi introduzida por Robert U. Ayres, que cunhou o termo “metabolismo industrial”. Este conceito se fundamenta, segundo Ehrenfeld (1997), na aplicação do princípio do equilíbrio material e energético ligado à atividade humana, desde sua extração inicial até a sua inevitável reintegração, mais cedo ou mais tarde, aos ciclos biogeoquímicos globais.

O conceito de ecologia industrial, entretanto, vai além. A partir do conhecimento de como os sistemas industriais funcionam e são regulados, sugere-se a modelagem dos sistemas industriais como os ecológicos, onde muito pouco é descartado ou perdido, o que o torna um potencial guia para a melhoria da sustentabilidade. Assim sendo, este representa um conjunto de princípios de projetos e operações padronizados de acordo com os próprios mecanismos naturais em que matéria-prima e rejeitos têm a mesma função para diferentes organismos, propiciando a minimização do desperdício e a maximização da eficiência ambiental. (Seager & Theis, 2002)

CAPÍTULO 3 – PROCESSOS VERDES

3.1 Engenharia verde

O conceito de engenharia verde se concentra em como atingir a sustentabilidade através da ciência e da tecnologia. Os 12 Princípios da Engenharia Verde fornecem uma base para cientistas e engenheiros se basearem na concepção de novos materiais, produtos, processos e sistemas benignos à saúde humana e ao meio ambiente. Um projeto baseado nos 12 princípios da engenharia verde vai da linha de base das especificações de qualidade e segurança, passando a considerar fatores ambientais, econômicos e sociais, conforme descreve Anastas *et al.*(2003).

3.1.1. Princípios de Engenharia Verde

Anastas e Zimmerman (2003) descrevem os doze princípios da Engenharia Verde como:

Princípio 1 - Inerente ao invés de circunstancial. Deve-se avaliar a natureza do material selecionado, assim como as entradas de energia para assegurar que estas são tão benignas quanto possível. Este é um primeiro passo na direção de um produto, sistema ou processo sustentável. Embora as conseqüências negativas de substâncias inerentemente perigosas possam ser minimizadas, isto é alcançado somente com um investimento significativo de capital, tempo, recursos, materiais e energia.

Princípio 2 - Prevenção ao invés do tratamento. É melhor prevenir do que tratar os resíduos ou limpar o lixo depois de formado. Um ponto importante, que muitas vezes é esquecido, é o conceito humano de resíduos. Em outras palavras, não há nada inerente sobre a energia ou uma substância que a torne um resíduo. Pelo contrário, resulta de uma falta de uso que ainda tem que ser projetado ou implementado. O conceito de resíduo é atribuído ao material ou energia, cujas correntes de processo ou sistemas são incapazes de explorar de forma eficaz para uso benéfico. Independentemente da sua natureza, a produção e o manuseio dos resíduos consome tempo, esforço e dinheiro. Além disso, os resíduos perigosos exigem ainda mais investimentos para monitoramento e controle.

Princípio 3 - Projeto para separação. As operações de separação e purificação devem ser projetadas para minimizar o consumo de energia e utilização de materiais. Muitos métodos

tradicionais de separação requerem grandes quantidades de solventes perigosos, enquanto outros consomem grandes quantidades de energia na forma de calor ou de pressão. Projetos desenvolvidos de forma apropriada utilizam as propriedades físico-químicas das substâncias, tais como solubilidade ao invés da volatilidade, permitem a auto-separação intrínseca dos produtos em condições induzidas, diminuindo o desperdício e o tempo de processamento. Estratégia de projeto semelhante pode ser aplicada em todas as escalas de tal modo que o produto final, o processo ou o sistema é moldado a partir de componentes com as propriedades desejadas. Isso minimiza o consumo de energia e materiais necessários para isolar a saída desejada a partir de uma complicada matriz de substâncias indesejáveis e sem valor.

Além disso, os componentes da matriz indesejada muitas vezes são classificados como resíduos, o que requer tempo, dinheiro e recursos para movimentação, transporte, eliminação e acompanhamento necessário.

Princípio 4 - Maximizar a eficiência. Produtos, processos e sistemas devem ser projetados para maximizar a eficiência no uso de massa, energia, espaço e tempo. Ou seja, maximizar as transferências de massa e energia para aumentar a eficiência temporal e espacial. Se um sistema for projetado, usado ou aplicado com eficiência menor que a máxima, os recursos estão sendo desperdiçados ao longo o ciclo de vida. Além disso, em sistemas já otimizados é necessário o monitoramento em tempo real para garantir que o sistema continue operando nas condições de projeto pretendidas.

Princípio 5 - Produtos, processos e sistemas devem ser prioritariamente movidos pela “retirada de produtos” e não “empurrados pela entrada”. Do principio de Le Chatelier, o equilíbrio pode ser deslocado no sentido da formação de produtos se for aumentada a quantidade de reagentes ou através da introdução de mais energia. Quanto maior a quantidade de reagentes maior é o gasto com a purificação dos produtos. Mas este mesmo efeito pode ser alcançado através da concepção de transformações/reações onde o produto é continuamente reduzido ou removido do sistema, isto é, o processo é "puxado" para a conclusão sem a necessidade de excesso de energia ou material.

Princípio 6 - Complexidade conservada. O nível de complexidade de um produto, seja ele no macro, micro, ou escala molecular, é geralmente uma função das despesas de materiais, energia e tempo. Materiais com alta entropia e/ou complexidade devem ser reutilizados e não

reciclados, uma vez que a destruição da complexidade implica no aumento da entropia do ambiente. Por outro lado, materiais com baixos níveis de complexidade devem ser reciclados, quando possível, ou dispostos adequadamente, quando necessário.

Princípio 7 - Produtos visando a durabilidade e não a imortalidade. Os produtos desenvolvidos devem ser projetados para resistir o tempo necessário para o cumprimento da sua função e não mais. Produtos que duram muito mais que a sua vida comercial muitas vezes causam danos ambientais, que vão desde a eliminação de resíduos sólidos até a imortabilidade e bioacumulação.

Princípio 8 - Evitar excessos no dimensionamento. É preciso conhecimento aprofundado do sistema a ser projetado para não exagerar na margem de segurança. A agilidade e a flexibilidade necessária do produto antecipada na fase de projeto é importante. No entanto, os custos de materiais e energia para o superdimensionamento ou capacidade não utilizada podem ser elevados. Além disso, há uma tendência de se projetar para os piores cenários ou otimizar desempenho em condições extremas ou irreais, que permitem que o mesmo produto ou processo possa ser utilizado independentemente das condições de processo, o que leva a um projeto baseado em condições não operacionais (BENEDICTO, 2009).

Princípio 9 - Minimizar a diversidade em produtos multicomponentes. Minimizar a diversidade de materiais em um produto multicomponente facilita a gestão do produto em fase final de vida.

Princípio 10 - Integração dos fluxos de massa e energia. Desta forma, há a minimização do esgotamento de matérias primas e energias não renováveis. Produtos, processos e sistemas devem ser projetados de forma a utilizar a estrutura de energia e material existente, seja na unidade operacional, linha de produção, fábrica, parque industrial, ou localidade. Através da utilização da energia e fluxos materiais existentes, a necessidade de gerar energia e/ou adquirir materias primas de processo são minimizadas. Na escala industrial, esta estratégia pode ser usada reutilizando-se o calor gerado por reações exotérmicas para conduzir outras reações com energias de ativação elevadas. Subprodutos formados durante as reações químicas ou através de passos de purificação podem se tornar matérias primas em reações subsequentes. Sistemas de co-geração de energia podem ser usados para gerar eletricidade e vapor simultaneamente de modo a aumentar a eficiência. Desta maneira, "resíduos" de

materiais e energia podem ser capturados ao longo das linhas de produção, facilidades, e/ou parque industrial e incorporadas aos processos e produtos finais. (Anastas & Zimmerman, 2003)

Princípio 11 - Prever o “after-life” do produto. Deve-se projetar processos e produtos, sob a perspectiva de mudança constante, prevendo-se um final de vida rápido para os casos de evoluções tecnológicas. Um exemplo para contornar é a concepção modular do produto, de forma a reduzir o desperdício, para que os componentes que permanecerem funcionais e tenham valor possam ter reutilização e / ou reconfiguração. (BENEDICTO, 2009)

Princípio 12 - As matérias primas e fontes de energia devem ser prioritariamente renováveis, o que evita o esgotamento de materiais e fontes de energia. A natureza da origem dos materiais e entradas de energia pode ter uma grande influência sobre a sustentabilidade de produtos, processos e sistemas, uma vez que estes podem de forma indireta consumir recursos não-renováveis. (BENEDICTO, 2009)

3.1.2. Requisitos de um processo candidato ao selo de processo verde

Os processos químicos candidatos ao selo de processo verde devem ter atributos, tais como (EPA, 2011):

- Simplicidade;
- Segurança;
- Alto rendimento e seletividade;
- Eficiência mássica e energética;
- Uso de reagentes e matérias-primas renováveis e recicláveis.

Em geral, os processos não podem alcançar todos estes objetivos ao mesmo tempo e é tarefa de químicos e engenheiros químicos identificar caminhos que otimizem o equilíbrio dos atributos desejáveis.

A identificação dos caminhos ambientalmente amigáveis requer avanços na síntese de processos, pois o número de opções na escolha de rotas de produção é grande, cujas

implicações de escolhas são complexas, e as ferramentas de projeto para identificar quantitativamente os produtos/processos químicos verdes, ainda não estão disponíveis.

No entanto, um extenso corpo de conhecimento sobre a engenharia verde existe e algumas ferramentas de projeto qualitativo e quantitativo estão surgindo, como o algoritmo WAR.

Os conceitos e princípios apresentados anteriormente são empregados no desenvolvimento e serviram de base para esta dissertação, estando estes diretamente ligados à escolha da matéria prima, busca da maximização da eficiência térmica, dimensionamento de equipamentos e integração energética dentro das rotas de processo.

4 PROCESSAMENTO DA BIOMASSA

Como ferramenta no auxílio do desenvolvimento de processos de gaseificação e para melhor aproveitamento energético de biomassas, destacam-se a modelagem e a análise dos sistemas, utilizando-se o programa ASPEN HYSYS. Esta plataforma de modelagem de processos é utilizada no desenvolvimento de processos químicos dos mais variados segmentos industriais e possui, além de um vasto banco de dados de propriedades das substâncias químicas, uma interface gráfica que facilita a disposição de sequências de reações e equipamentos.

4.1 Caracterização da Biomassa

Um aspecto importante na simulação do processamento de biomassas é a caracterização da mesma. As microalgas metabolizam o CO_2 em glicose através da fotossíntese. A glicose, por sua vez, participa de complexas vias metabólicas, nas quais o carbono, oriundo do gás carbônico e os nutrientes fornecidos a ela, assumem a forma, principalmente, de lipídios, proteínas e carboidratos. A composição das microalgas varia de acordo com a espécie analisada e com as condições de cultivo, principalmente em função da temperatura de cultivo, quantidade de nutrientes e luz fornecidos a ela durante o crescimento (Bhola *et al.*, 2011; Scragg, 2002).

É possível estabelecer uma composição aproximada, geralmente reportada em termos de frações mássicas de proteínas, lipídios, carboidratos e cinzas, conforme descreve Spolaore (2006) e Thomas *et al.* (1984), ou em termos da fórmula estrutural mínima, isto é, da relação molar entre os elementos presentes nas células (C, H, O, N, P, entre outros) (Xu *et al.*, 2011; Picardo et al., 2012).

A microalga selecionada para este estudo foi a *Chlorella vulgaris*, devido ao teor de lipídios mediano e à quantidade de informações disponíveis na literatura, tais como composição, poder calorífico e estudos de gaseificação da mesma.

4.1.1. Incorporação e Validação da Biomassa-Modelo em Ambiente ASPEN HYSYS

Picardo et al. (2012) descrevem procedimento para representação de biomassa algal como

corrente de alimentação em simulador de processos. Neste, a biomassa é representada por moléculas típicas representando os *pools* metabólicos Proteínas, Carboidratos e Lipídios, aqui referidos como *lumps*. A Figura 14 ilustra a simulação da corrente de biomassa via metodologia de *lumps* utilizada na simulação da biomassa, onde o ajuste da composição de cada uma dessas correntes, bem como da proporção entre as vazões das mesmas, é realizado para que a composição da biomassa reproduza aquela reportada na Tabela 6.

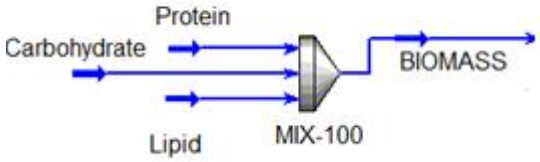

Figura 14 – Simulação da Corrente de Biomassa por Metodologia de *Lumps*

Tabela 6 - Composição Adotada para a Microalga Modelo

COMPONENTE	FRAÇÃO MÁSSICA (%)
Carboidratos	18
Lipídios	31
Proteínas	51

Fonte: Illman *et al.* (2000)

As moléculas típicas que representam os *pools* metabólicos foram: (a) Lipídios: ácido palmítico, (b) proteínas: ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA), e (c) Carboidratos: sacarose. As moléculas inexistentes no banco de dados do simulador foram tratadas como componente hipotético (*Hypothetical component*), com propriedades calculadas por procedimento de contribuição de grupos disponível no simulador, com modelo UNIQUAC.

O pacote termodinâmico empregado para o processo de gaseificação foi o PRSV (Peng Robinson Stryjek-Vera). Este modelo satisfaz as condições de não idealidade do sistema tanto em relação à natureza dos componentes como à pressão do sistema.

A validação da simulação da corrente BIOMASS (Figura 15) foi realizada através do poder calorífico inferior da mesma. O poder calorífico inferior (PCI) da microalga-modelo foi calculado de acordo com a Portaria ANP n°128, onde, a biomassa passa por uma combustão total a CO_2 e H_2O, com um posterior resfriamento do gás de combustão a temperatura original do combustível, sem que haja condensação do vapor de água. A temperatura escolhida como padrão foi de 130°C. No fluxograma da Figura 15, a corrente BIOMASS é direcionada para o gaseificador (Combustion Chamber), que recebe corrente de oxigênio puro (oxygen) produzindo a corrente gás (flue gas). A corrente de energia Q fornece o poder calorífico

superior, que, subtraído da corrente de energia Q2, permite o cálculo do poder calorífico inferior. O valor encontrado pela utilização deste método foi próximo aos valores reportados na literatura, conforme Tabela 7, onde a biomassa simulada é denominada “Biomassa modelo”.

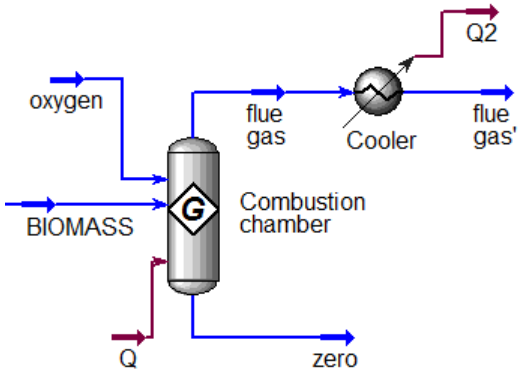

Figura 15 - Cálculo do Poder Calorífico Inferior (PCI) de Microalga *Chlorella vulgaris*

Tabela 7 - Comparação do Poder Calorífico Inferior *Chlorella vulgaris*

	PCI (kJ/g)	REFERÊNCIA
Biomassa modelo	18.55	Valor calculado
Chlorella vulgaris	17.44	Bhola *et al.*, 2011
Chlorella vulgaris	18.00	Illman *et al.*, 2000
Chlorella vulgaris	18.40	Xu *et al.*, 2011

4.2 Análise de Sensibilidade do Processo de Gaseificação

Investigou-se, para a biomassa modelo, a sensibilidade do processo de gaseificação em relação às condições operacionais e ao agente gaseificante utilizado. Para tanto, foram escolhidas condições-padrão e cada condição operacional sofreu variações, enquanto as demais permaneciam constantes, a saber: temperatura, pressão, vazão de oxidante e tipo de agente oxidante. Note-se que, para se avaliar a influência da temperatura, mantendo-se a vazão de agente oxidante constante, torna-se necessário ceder ou retirar calor ao/do processo.

Para fins de simplificação, nas simulações realizadas para análise da sensibilidade, a umidade da biomassa alimentada no processo é ajustada para 55%. Esta umidade é reduzida para 15% em massa para então alimentá-la no gaseificador. Além disso, a alimentação do gaseificador foi fixada em 1 ton/h de biomassa seca. Ressalta-se que os resultados apresentados neste item são exploratórios e visam, tão somente, a validação da biomassa-modelo a partir do acompanhamento de seu comportamento frente ao processo de

gaseificação.

O fluxograma para a avaliação da sensibilidade do processo de gaseificação às variações das condições de processo é apresentado na Figura 16. Neste fluxograma, a corrente "Biomass" (seca), em conjunto com a corrente "Water", utilizada para ajustar o teor de umidade a ser considerado no processo, é direcionada para o secador (Dryer), o qual recebe também a corrente de energia Q-102, que é responsável pela vaporização da água, produzindo a corrente "Water_1".

Após a secagem, a corrente "Dry Biomass" é alimentada ao gaseificador ("Gasefier") através do alimentador tipo parafuso para sistemas pressurizados, equipamento P-100. Além da biomassa, o gaseificador também é alimentado pela corrente "Oxidizing Agent" e a corrente de energia Q, produzindo as correntes "Gasefier Out" e "Liquid".

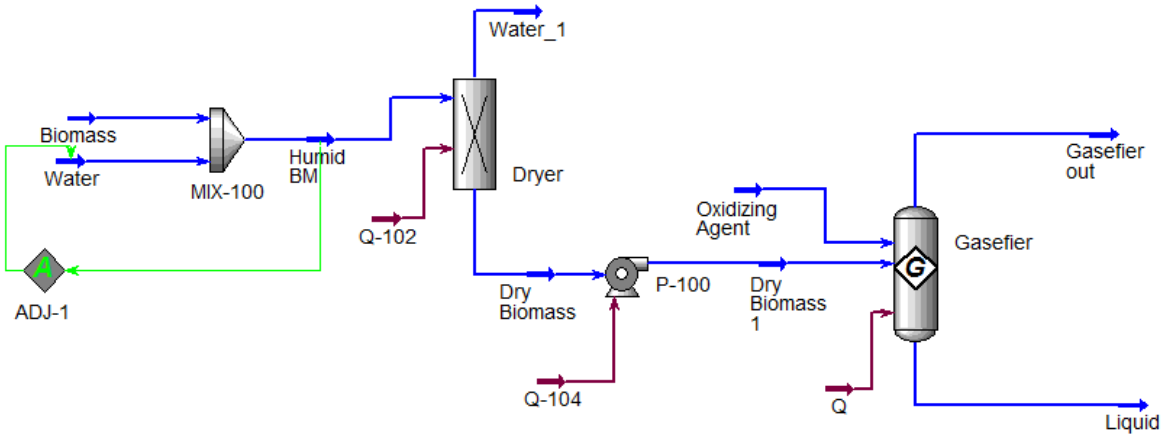

Figura 16 – Fluxograma para Análise de Sensibilidade

4.2.1. Otimização do processo de gaseificação com ar como agente oxidante

Avaliou-se, para a biomassa modelo, a sensibilidade do processo de gaseificação com relação às condições operacionais, tendo ar como agente oxidante. As condições operacionais padrão são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Condições operacionais padrão

CONDIÇÃO OPERACIONAL PADRÃO	
Temperatura (°C)	1000
Pressão (bar)	3
Vazão de ar (t/t biomassa)	0,40

4.2.1.1. Temperatura de Operação

A Figura 17 mostra a dependência da composição do gás de saída com relação à temperatura de gaseificação. A partir de 1000°C, as concentrações dos gases permanecem praticamente constantes, sendo que razão H_2/CO e as vazões de CO e H_2 são maximizadas, enquanto as de CO_2, CH_4 e água são minimizadas. Nessa faixa de temperatura, segundo Hiranoa et. al. (1998), a conversão do carbono na biomassa é próxima de 100%.

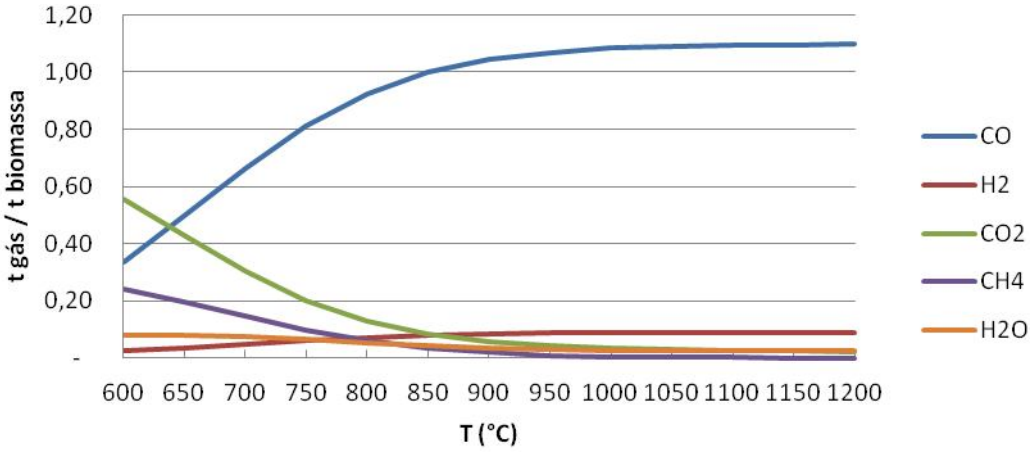

Figura 17 - Análise de Sensibilidade da Gaseificação à Temperatura de Operação, em Toneladas de Gás Obtido por Tonelada de Biomassa Alimentada.

Adicionalmente, foi avaliada a análise de sensibilidade da razão H_2/CO com a variação da temperatura. Observa-se na Figura 18 que, acima de 950°C, a razão apresentou-se praticamente constante, com leve declínio acima de 1150°C.

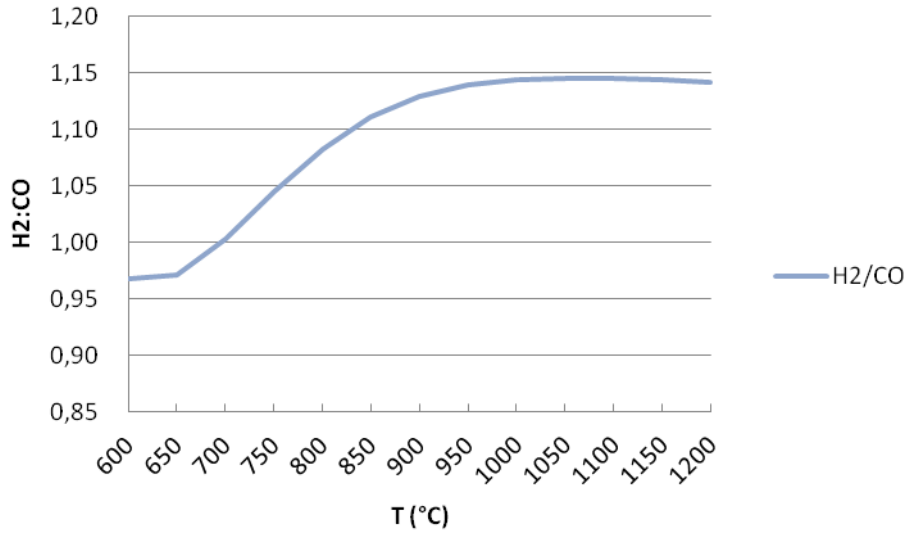

Figura 18 - Análise de Sensibilidade do Processo de Gaseificação em Razão H_2/CO com Ar como Oxidante à Temperatura de Gaseificação

4.2.1.2. Pressão de Operação

Ciferno e Marano (2002) sugerem que a operação sob alta pressão (> 20 bar) é interessante, uma vez que os processos de síntese química ocorrem normalmente a pressões elevadas. No entanto, na Figura 19 pode-se observar que, quanto maior a pressão, menor o rendimento em gás de síntese (H_2 e CO). Aumentos na pressão de operação, portanto, demandam aumento da temperatura de operação que, conforme visto, melhora a seletividade a GS.

A viabilidade do aumento da pressão e temperatura de operação devem ser estudados levando em consideração fatores econômicos e limitações de projeto. Nesta dissertação, optou-se por conduzir os estudos à baixa pressão (3 bar).

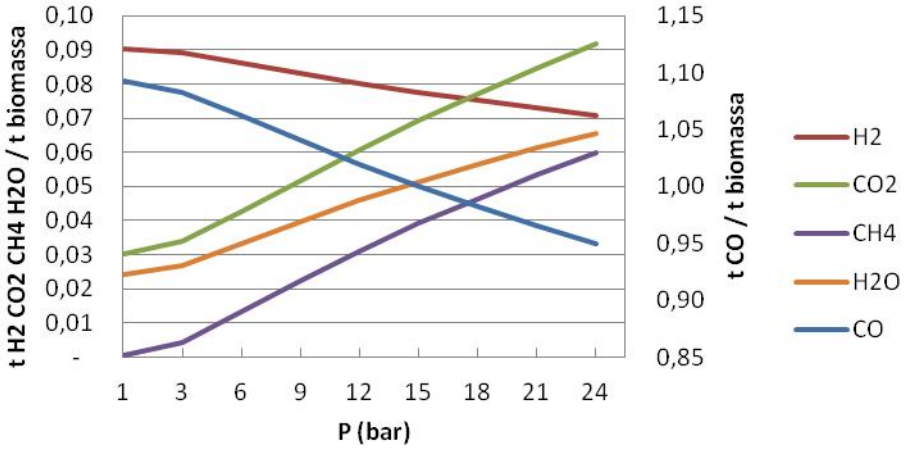

Figura 19 - Análise de Sensibilidade do Processo de Gaseificação com Ar como Oxidante a Pressão, Expressa em Toneladas de Gás de Síntese (H_2, CO_2, CH_4 e H_2O) por Tonelada de Biomassa Alimentada.

4.2.1.3. Vazão de Ar

A resposta do rendimento do processo de gaseificação à vazão de ar alimentado é apresentada na Figura 20. Observa-se que há um ponto ótimo de operação, quando a vazão de alimentação de ar é de aproximadamente 30% (p/p) da vazão de biomassa.

Além disso, foi avaliada a influência da vazão de ar na razão H_2/CO, que é apresentada na Figura 21. Novamente, observa-se ponto ótimo de operação quando a vazão de alimentação de ar é de aproximadamente 30% (p/p) da vazão de biomassa.

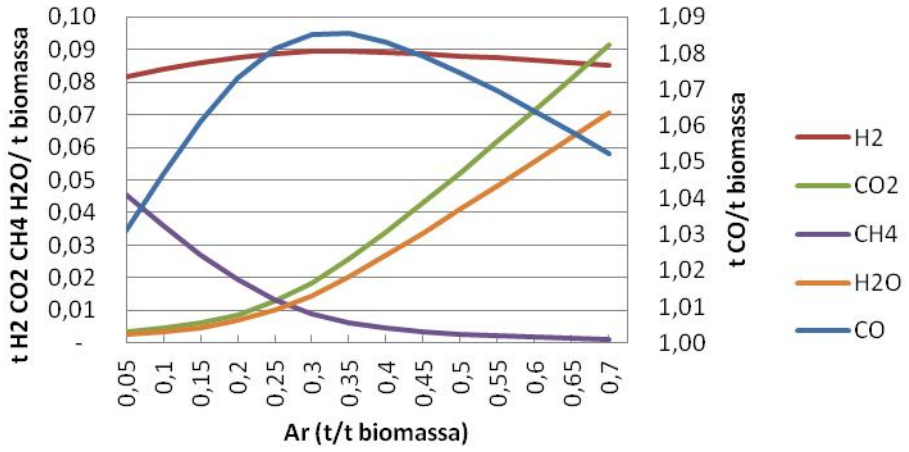

Figura 20 - Análise de Sensibilidade do Processo de Gaseificação com Ar como Oxidante a Vazão de Ar, Expressa em Toneladas de Gás de Síntese (H_2, CO_2, CH_4 e H_2O) por Tonelada de Biomassa Alimentada

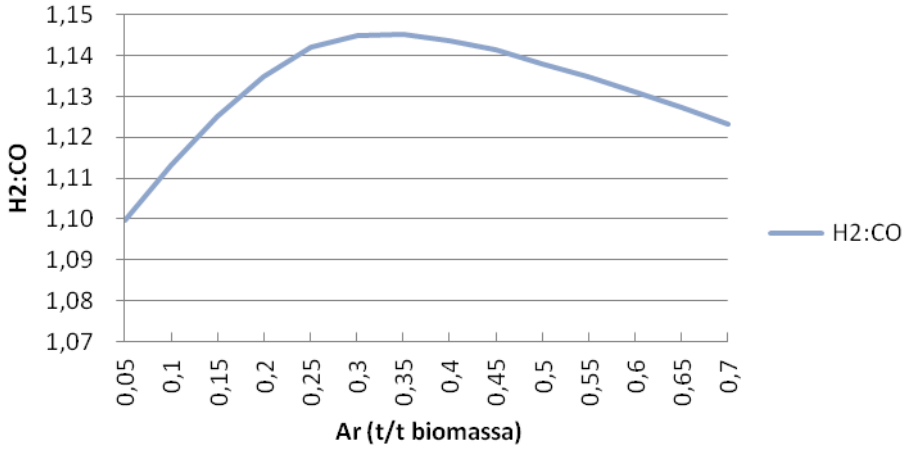

Figura 21 - Análise de Sensibilidade Razão H_2/CO no Processo de Gaseificação com Ar como Oxidante à Vazão de Ar

4.2.2. Otimização do processo de gaseificação com O_2 como agente oxidante

A sensibilidade do processo de gaseificação da biomassa modelo às condições operacionais é avaliada tendo oxigênio como agente oxidante. As condições operacionais padrão são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Condições operacionais padrão

CONDIÇÃO OPERACIONAL PADRÃO	
Temperatura (°C)	1000
Pressão (bar)	3
Vazão de oxigênio (t/t biomassa)	0,10

A sensibilidade do processo à temperatura e à pressão foi similar à apresentada no item 4.2.1. No entanto, a sensibilidade à vazão de O_2 foi diferente, conforme mostra a Figura 22 e a

Figura 23, onde se verifica um ponto ótimo de operação, quando a vazão de alimentação de oxigênio é de aproximadamente 10% (p/p) da vazão de biomassa.

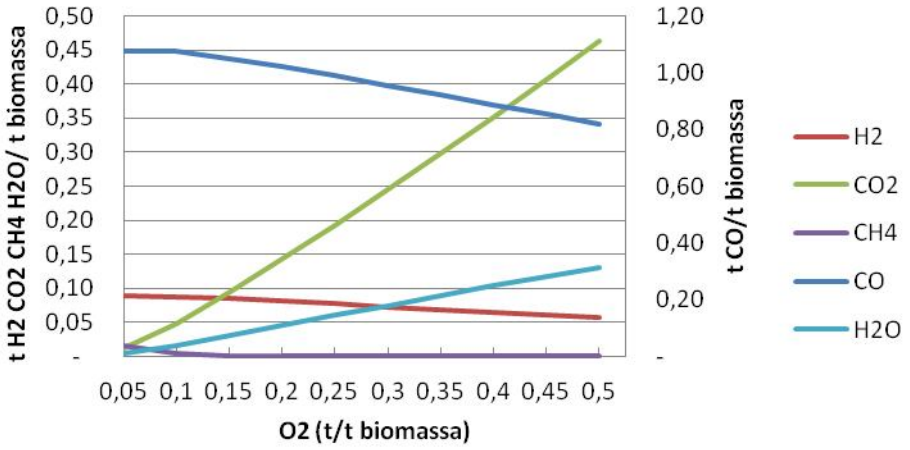

Figura 22 - Análise de Sensibilidade do Processo de Gaseificação com O_2 como Oxidante a Vazão de O_2, Expressa em Toneladas de Gás de Síntese (H_2, CO_2, CH_4 e H_2O) por Tonelada de Biomassa Alimentada

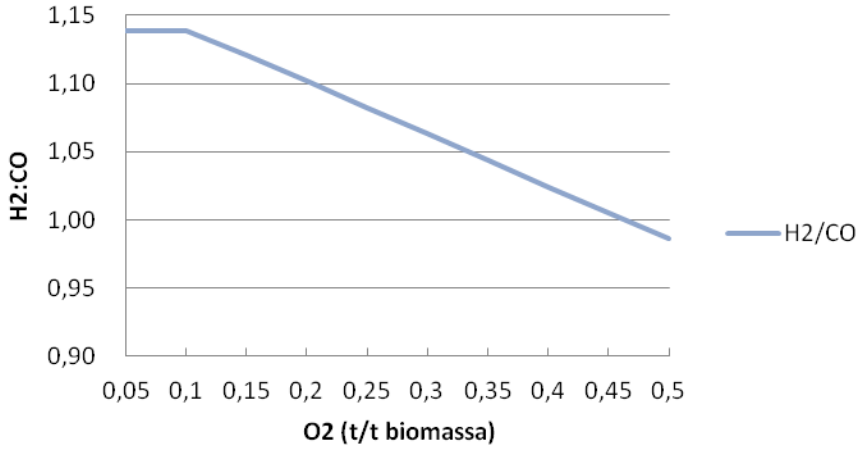

Figura 23 - Análise de Sensibilidade Razão H_2/CO no Processo de Gaseificação com O_2 como Oxidante à Vazão de O_2

4.2.3. Otimização do processo de gaseificação com vapor como agente oxidante

Neste item, reporta-se, para a biomassa modelo, a sensibilidade do processo de gaseificação com relação às condições operacionais, tendo vapor como agente oxidante. As condições operacionais padrão são apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Condições operacionais padrão

CONDIÇÃO OPERACIONAL PADRÃO	
Temperatura (°C)	1000
Pressão (bar)	3
Vazão de Vapor (t/t biomassa)	0,90

A sensibilidade do processo à temperatura e à pressão foi igual à análise apresentada no item 4.2.1. No entanto a sensibilidade à vazão de vapor foi diferente, conforme mostra a Figura 24 e a Figura 25. As figuras mostram que não há claramente um ponto ótimo de operação, neste caso, deve ser avaliada a otimalidade em relação ao consumo de energia e produção de CO_2, que neste caso é considerado como um subproduto indesejado.

Outro aspecto relevante para a decisão é a razão entre a quantidade de CO_2 consumido na produção da microalga e a quantidade de CO_2 produzido ao processar a mesma quantidade de microalga tendo como produto final o gás de síntese. Esta relação deverá ser maior que 1, uma vez que a intenção é que o processamento da microalga seja potencialmente neutro em CO_2.

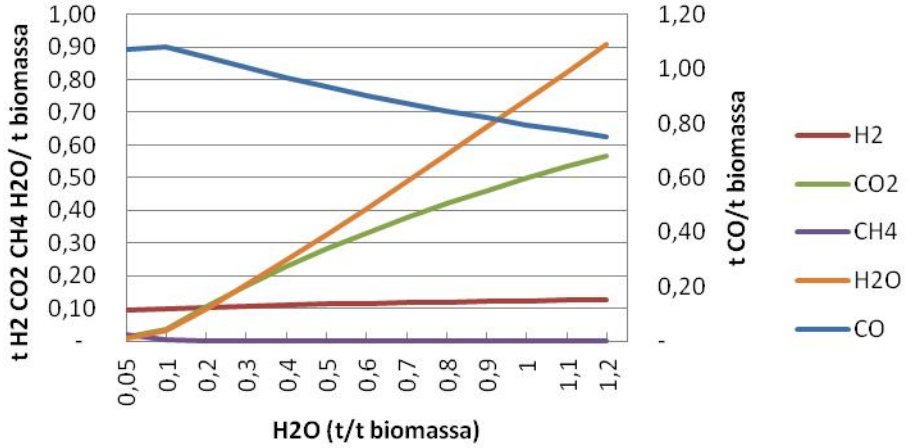

Figura 24 - Análise de Sensibilidade do Processo de Gaseificação com Vapor como Oxidante a Vazão de Vapor, Expressa em Toneladas de Gás de Síntese (H_2, CO_2, CH_4 e H_2O) por Tonelada de Biomassa Alimentada.

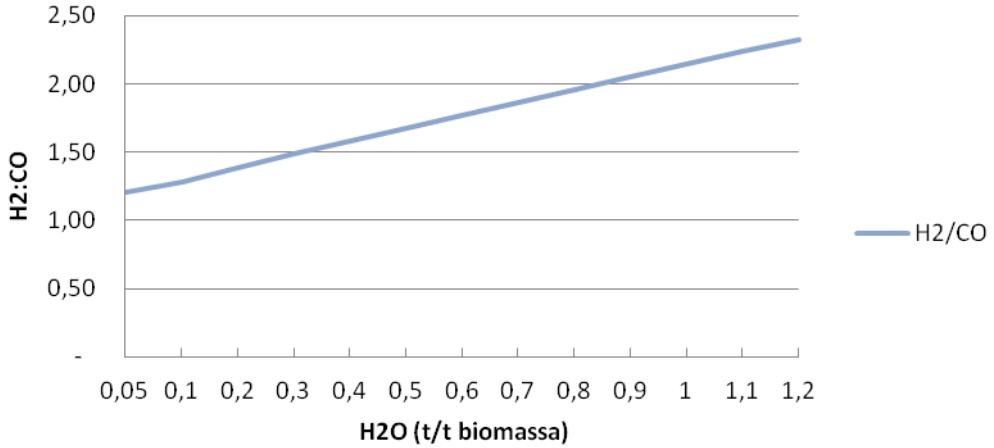

Figura 25 - Análise de Sensibilidade Razão H_2/CO no Processo de Gaseificação com Vapor como Oxidante à Vazão de Vapor

5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIO-SYNGAS

Após a validação da representação da biomassa modelo no ambiente ASPEN HYSYS e a análise de sensibilidade do processo de gaseificação frente às condições operacionais e agente gaseificante, são propostas 3 rotas de produção do Bio-Syngas, gás de síntese produzido a partir da biomassa. As três rotas de produção, exploram as seguintes vias de ajuste da composição do gás de síntese:

1. ROTA 1 - Gaseificação com Vapor
2. ROTA 2 - Reação de *Water Gas Shift* (WGS) a Baixa Pressão (2 bar) e Temperatura (302ºC)
3. ROTA 3 - Reação de *Water Gas Shift* (WGS) a Alta Pressão (20 bar)

As condições de processo e a composição da corrente de alimentação do gaseificador utilizada na simulação de todos os processos tratados estão detalhadas na Tabela 11.

Tabela 11 – Características da Corrente de Entrada para Simulação das Três Rotas Avaliadas

CONDIÇÕES DE PROCESSO		VALORES
Temperatura (ºC)		25
Pressão (bar)		1
Vazão molar (kgmol/h)		5927
Composição (% molar)	Carboidrato	0,021
	Lipídio	0,010
	Proteína	0,015
	Água	0,954

As premissas de projeto relacionadas às condições de processo, comuns a todos os processos, estão resumidas na Tabela 12.

Tabela 12 - Premissas de Condições de Processo para Simulação das Três Rotas Avaliadas

CONDIÇÕES DE PROCESSO	VALORES
Fração mássica de água na biomassa gaseificada	15,5
Pressão de gaseificação (bar)	3
Temperatura de gaseificação (ºC)	1000
Temperatura da água de refrigeração (ºC)	30
Pressão do vapor de baixa pressão (bar)	3,5
Pressão vapor de alta pressão (bar)	42
Pressão nas torres absorvedoras (bar)	9
Pressão nas torres regeneradoras (bar)	1,5

Além das premissas relacionadas ás condições de processo listadas na Tabela 12, foram adotadas as seguintes premissas na simulação de processo:

- Gaseificador modelado como Reator Termodinâmico de Gibbs;
- Reator de *Water Gas Shift* modelado como Reator Termodinâmico de Equilíbrio;
- Compressores com acionamento elétrico;
- Razão máxima de compressão igual a 3;
- Perda de carga nos permutadores igual a 0,5 bar;
- Delta de temperatura de approach mínimo nos trocadores de calor de 12ºC;

5.1 Rota 1: Gaseificação com vapor

A gaseificação com vapor da biomassa é tema de diversos trabalhos (UMEKI *et al.*, 2010; SIYI LUO *et al.*, 2009; DUPONT *et al.*, 2007) que avaliam a influência dos parâmetros de operação (temperatura, tempo de residência, relação de alimentação biomassa/ vapor e tamanho de partícula, entre outras) e tipo de biomassa no desempenho da gaseificação utilizando vapor como agente gaseificante. A grande vantagem do uso do vapor como agente gaseificante é o elevado teor de H_2 do gás de síntese produzido. Por outro lado, este é um processo endotérmico, o que muitas vezes encarece os custos de operação (CHANG *et al.*, 2011).

A Figura 26 mostra o fluxograma completo do processo proposto, o qual é dividido em três etapas principais: (A) Etapa de Gaseificação e Resfriamento, (B) Etapa de Compressão, e (C) Etapa de Remoção de CO_2.

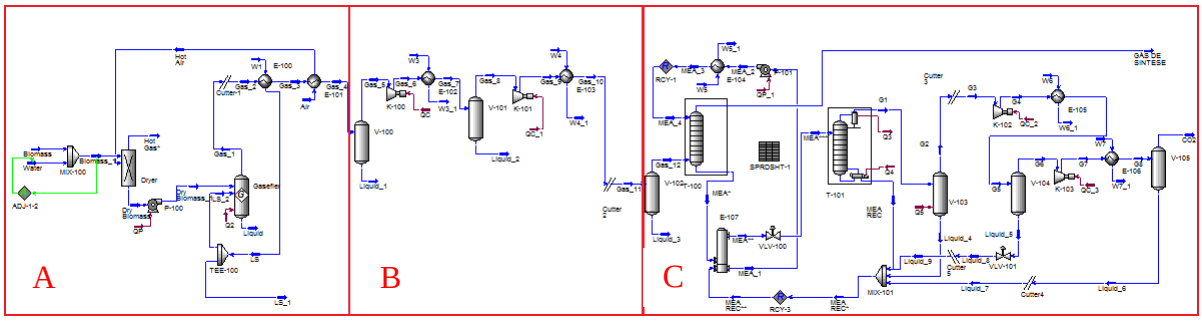

Figura 26 - Fluxograma de Produção do Bio-Syngas – Gaseificação com Vapor (Rota 1): (A) Etapa de Gaseificação e Resfriamento, (B) Etapa de Compressão, e (C) Etapa de Remoção de CO_2.

5.1.1. Rota 1: Etapa de Gaseificação e Resfriamento

O fluxograma da etapa de gaseificação e resfriamento é mostrado na Figura 27. A biomassa com 55% de umidade (corrente “BIOMASS_1”) é alimentada a um secador de leito

fluidizado (“Dryer”). Após a corrente de biomassa seca (corrente “Dry Biomass”), com 15,5% de umidade, é alimentada ao gaseificador (“Gasifier”) através de um alimentador tipo parafuso para sistemas pressurizados**.** Note-se que a etapa de secagem é extremamente necessária uma vez que, para o bom funcionamento do alimentador, a umidade ideal é de 15-20%.

Quanto ao vapor usado como agente de gaseificação, conforme item 4.2.1.2 e 4.2.3 desta dissertação optou-se por trabalhar com baixas pressões durante a gaseificação. Após gaseificação o gás produzido (corrente “Gas_1”) é resfriado em duas etapas: (a) em trocador de integração energética (E-100) com a água de alimentação do Gaseificador (corrente “W1”) produzindo vapor de baixa pressão (corrente “LS”), e (b) trocador de integração energética com ar para secador (E-101), seguindo para Etapa de Compressão.

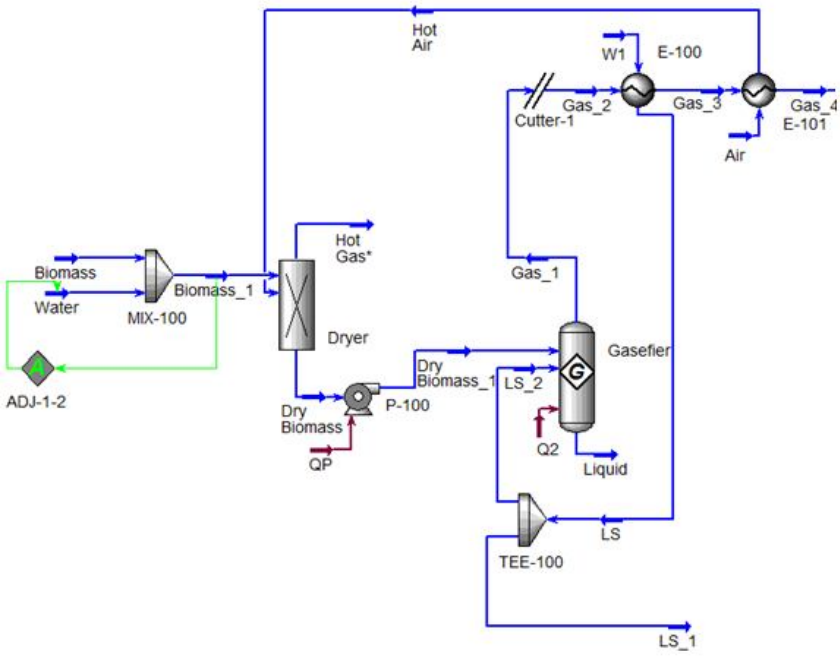

Figura 27 - Etapa de Gaseificação e Resfriamento (Rota 1)

5.1.2. Rota 1: Etapa de Compressão

Nesta etapa, a corrente de gás (“Gas_4”), a 2 bar de pressão, passa por dois estágios de compressão (compressores K-100 e K-101), sendo que após cada estágio de compressão as correntes são alimentadas á resfriadores (E-102 e E-103) e vasos separadores de liquido (V-100 e V-101), tendo que o produto desta etapa a corrente “Gas_10” a pressão de 10 bar, conforme fluxograma da Figura 28.

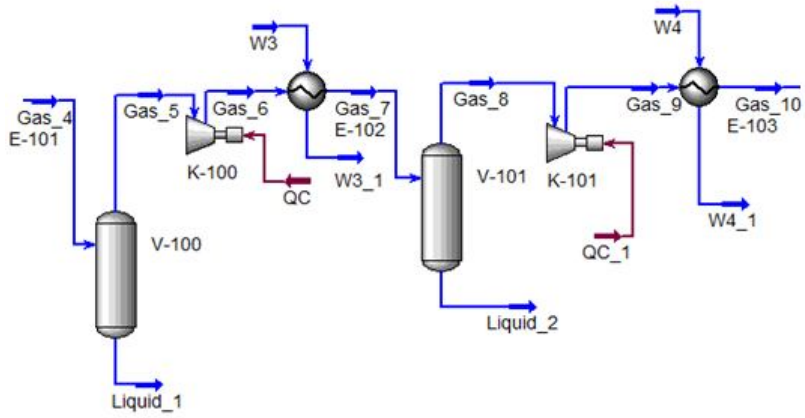

Figura 28 - Etapa de Compressão (Rota 1)

5.1.3. Rota 1: Etapa de Remoção de CO_2

A tecnologia de processo adotada para a separação de CO_2 do gás de síntese (corrente "Gas_11") é a absorção com solução aquosa de monoetanolamina (MEA). Nas indústrias de processos químicos, o uso de monoetanolamina como solvente é amplamente observado em plantas de absorção no mundo (PIERRE *et al.*, 2008).

O sistema utilizado para separar o CO_2 do gás de síntese é ilustrado na Figura 29. Uma corrente pobre em CO_2, solução aquosa 24% em peso em MEA ("MEA_4") absorve quimicamente o CO_2 do gás de síntese rico em CO_2 (corrente "Gas 12") em coluna absorvedora (T-100), operando a alta pressão (9 bar) e baixa temperatura (52^oC). A absorção produz uma corrente pobre em CO_2 (corrente "GÁS DE SÍNTESE") e uma corrente de MEA rica em CO_2 ("MEA*"), que segue para uma torre regeneradora (T-101), via trocador de integração energética (E-107). A T-101 opera a baixa pressão (1,5 bar) e elevada temperatura (fundo da regeneradora a 101^oC), revertendo a reação de complexação MEA-CO_2, onde o CO_2 é liberado da solução aquosa de MEA. A corrente "G1", CO_2 capturado, é produto do topo da torre regeneradora, que após sucessivas etapas de compressão atinge a pressão requerida (8,5 bar) corrente "CO2", com concentração molar de 98,6%). O produto de fundo da regeneradora é o solvente recuperando (corrente "MEA REC") é recirculado à coluna de absorção via trocador de integração energética (E-107) e resfriador a água (E-104), atingindo a temperatura de admissão na coluna de absorção T-100, 40^oC.

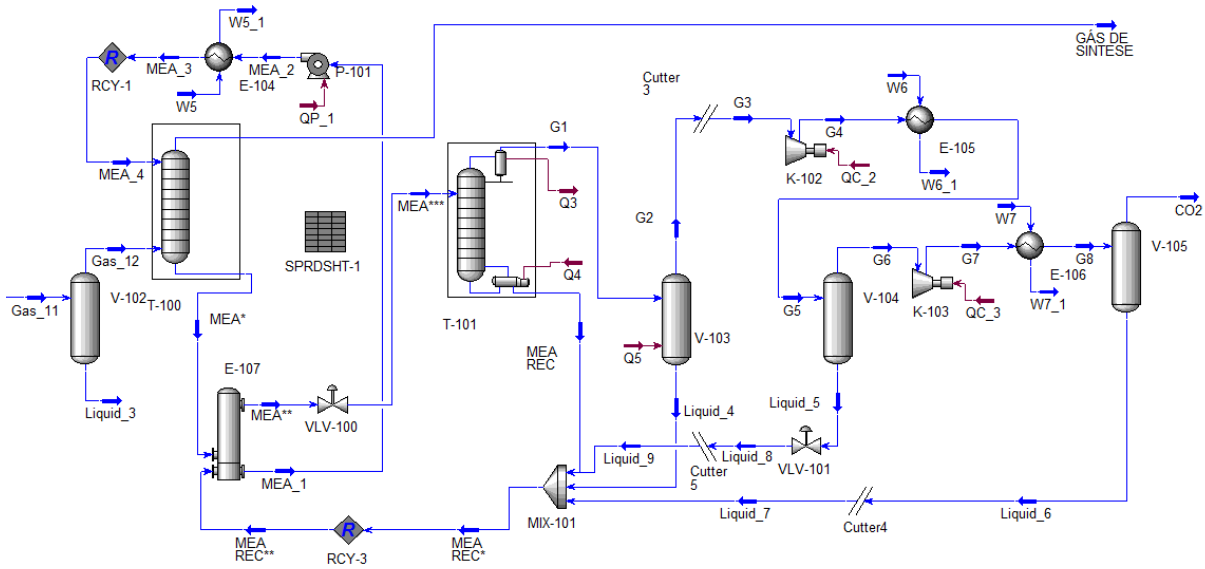

Figura 29 - Etapa de Remoção do CO_2 do Gás de Síntese (Rota 1)

Uma característica importante dos sistemas de absorção baseados em aminas é a grande quantidade de calor necessário para regenerar o solvente, sendo considerado aceitável um consumo próximo a 4000 kJ/kg CO_2. Na simulação da Rota 1, o consumo específico alcançado foi de 4212 kJ/kg CO_2. Além disso, é necessário transportar o CO_2 capturado para um local de armazenamento, para destinação química (sequestro químico) ou biofixação em unidade de produção de microalgas, o que será apresentado no item 5.3. A Tabela 13 mostra as condições de projeto e operação dos principais equipamentos.

Tabela 13 – Condições de Operação e Projeto dos Principais Equipamentos da Rota 1

Equipamento	Tipo	Temperatura Alimentação* (ºC)	Temperatura Saída* (ºC)	Pressão Operação*(bar)	Número de Estágios	Razão de Refluxo
Dryer	Secador	25	100	1	-	-
Gasefier	Gaseificador	100	1000	3	-	-
E-100	Permutador	1000	441	2,5	-	-
E-101	Permutador	441	40	2	-	-
E-107	Permutador	56	79	8,5	-	-
T-100	Torre Absorv.	40	56	9	12	-
T-101	Torre Regen.	76	42	1,5	15	0,45

* Informações da corrente principal de processo.

CAPÍTULO 5 – PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIO-SYNGAS

Rota 2: *Water Gas Shift* a Baixa Pressão e Baixa Temperatura

Existem dois tipos de catalisadores comercialmente utilizados na reação *de Water Gas Shift*. Um deles utilizado para reações a elevadas temperaturas (400-500 ºC), constituído por óxidos de ferro e cromo, capaz de reduzir a concentração de monóxido de carbono em 1/5 da concentração original. O segundo catalisador é utilizado a baixas temperaturas (200-400 ºC), composto por óxido de cobre, zinco e alumina, capaz de reduzir a concentração de CO em 1/10 (LUENGNARUEMITCHAI *et al.*, 2003).

O ajuste da razão H_2/CO via processo de *Water Gas Shift* (WGS) a baixas temperaturas (302ºC) e baixa pressão (2 bar) é adotado na Rota 2. A Figura 30 mostra o fluxograma completo do processo proposto, o qual é dividido em três etapas principais: (A) Etapa de Gaseificação e Resfriamento, (B) Etapa de *Water gas Shift (WGS)* e Resfriamento, e (C) Etapa de Remoção de CO_2.

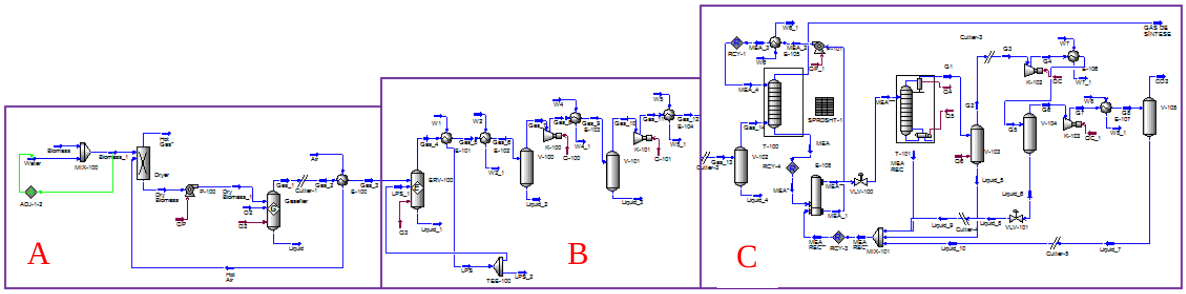

Figura 30 - Fluxograma de Produção de Bio-Syngas com *Water Gas Shift* a Baixa Pressão e Temperatura (Rota 2), com Três Etapas: (A) Etapa de Gaseificação e Resfriamento, (B) Etapa de *Water gas Shift (WGS)* e Resfriamento, e (C) Etapa de Remoção de CO_2.

5.1.4. Rota 2: Etapa de Gaseificação e Resfriamento

O pré-tratamento da biomassa segue descrição do item 5.1.1. O agente gaseificante utilizado para este processo é o oxigênio, sendo a viabilidade e comportamento característico apresentado no item 4.2.2. O fluxograma proposto para esta etapa do processo é mostrado na Figura 31. A biomassa úmida (corrente “Biomass_1”) segue para secagem (em “Dryer”), após a corrente de biomassa seca (“Dry Biomass”), com 15% de umidade, é alimentada via alimentador tipo parafuso ao gaseificador (“Gasifier”), onde também é alimentada a corrente de oxigênio (corrente “O2”), agente de gaseificação. Após gaseificação, o gás procuzido (corrente “Gas_1”) é resfriado em um trocador de integração energética com ar para o secador (E-100), seguindo então para a Etapa de *Water Gas Shift (WGS)* e Resfriamento (corrente “Gas_3”).

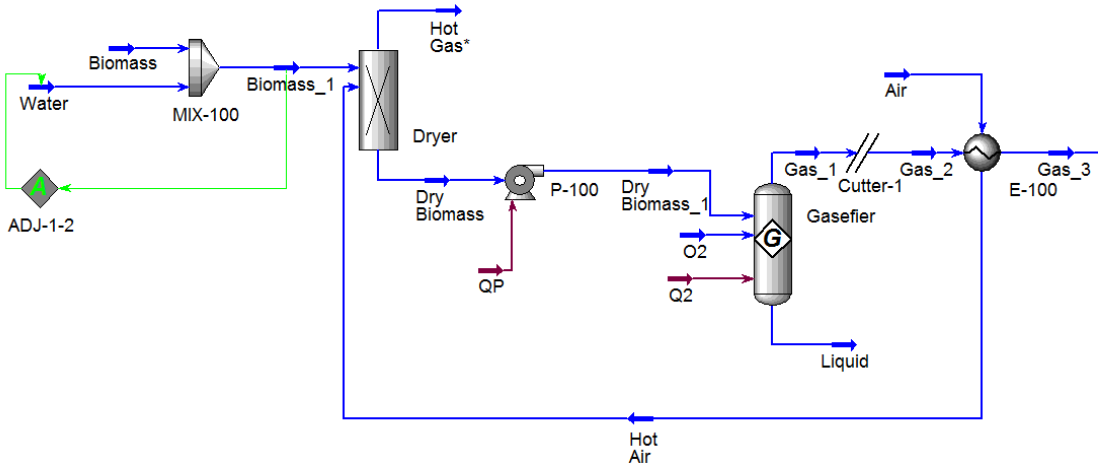

Figura 31 - Etapa de Gaseificação e Resfriamento (Rota 2)

5.1.5. Rota 2: Etapa de *Water Gas Shift* e Resfriamento

O gás oriundo da etapa de gaseificação (corrente "Gas_3") não tem a razão H_2/CO apropriada para sua utilização em processos de síntese química. Assim, após a etapa de gaseificação, este é encaminhado para o processo de *Water Gas Shift* (WGS), no qual a razão H_2/CO será ajustada para valores próximos a 2.

As condições de operação adotadas para o reator de *Water Gas Shift* ("ERV-100") são 200 kPa e 302ºC, pressão e faixa de temperatura descrita por (AMADEO, 1995). A temperatura de operação, 302 ^{o}C, foi escolhida visando à minimização do consumo de energia (Q3 = 0).

Nesta etapa, a corrente de gás ("Gas_3"), a 2,5 bar de pressão e 150ºC de temperatura, é alimentada ao reator catalítico ERV-100, onde ocorre a reação de Water Gas Shift. Após o gás (corrente "Gas_4") é resfriado em duas etapas: (a) em trocador de integração energética (E-101) com a água de alimentação do Reator (corrente "W1") produzindo vapor de baixa pressão (corrente "LPS"), e (b) trocador de calor com água (corrente "W2").

A corrente "Gas_6" oriunda do processo de resfriamento segue para Etapa de Compressão, onde o gás produzido passa por dois estágios de compressão (compressores K-100 e K-101), após cada estágio as correntes de gás passarão por resfriadores (E-103 e E-104) e vasos de separação de líquido (V-100 e V-101), atingindo a pressão de 10 bar (Corrente "Gas_12), conforme fluxograma da Figura 32.

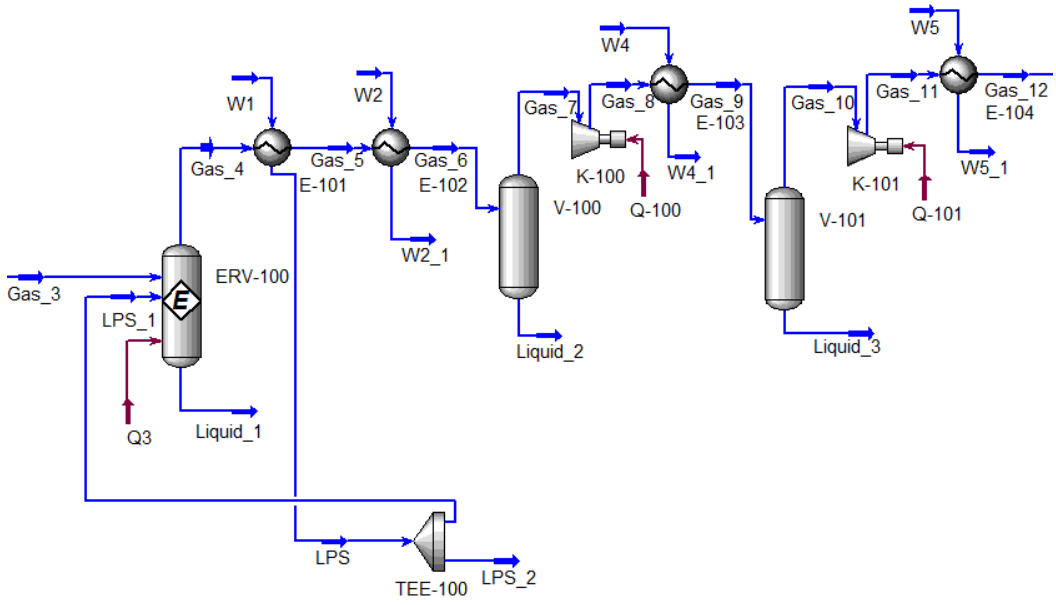

Figura 32 - Etapa de *Water Gas Shift* e Resfriamento (Rota 2)

5.1.6. Rota 2: Etapa de Remoção do CO_2

Assim como no processo de gaseificação com vapor, a tecnologia explorada para a remoção do CO_2 do gás de síntese é a de absorção pela monoetanolamina (MEA), mudando apenas as condições de operação.

No sistema utilizado para separar o CO_2 do gás de síntese, ilustrado na Figura 33. Uma corrente pobre em CO_2, solução aquosa 16% em peso em MEA (“MEA_4”) absorve quimicamente o CO_2 do gás de síntese rico em CO_2 (corrente “Gas 14”) em coluna absorvedora (T-100), operando a alta pressão (9 bar) e baixa temperatura (45^{o}C). A absorção produz uma corrente pobre em CO_2 (corrente “GÁS DE SÍNTESE”) e uma corrente de MEA rica (“MEA*”), que segue para uma torre regeneradora (T-101), via trocador de integração energética (E-108). A absorvedora T-101 opera a baixa pressão (1,5 bar) e elevada temperatura (fundo da regeneradora a 100,5^{o}C), revertendo a reação de complexação MEA-CO_2, liberando o CO_2 da solução aquosa de MEA pelo topo da regenerado, corrente “G1”, que após sucessivas seções de compressão, produzirá a corrente “CO2”, com concentração molar de 98,3% e 8,5 bar de pressão. O produto de fundo da regeneradora é o solvente recuperando (corrente “MEA REC”), o qual é recirculado à coluna de absorção via trocador de integração energética (E-108) e resfriador a água (E-105), atingindo a temperatura de admissão na coluna de absorção “T-100” de 40^{o}C. Na simulação da Rota 2, o consumo de energia alcançado no processo de regeneração foi de 4160 kJ/kg CO_2.

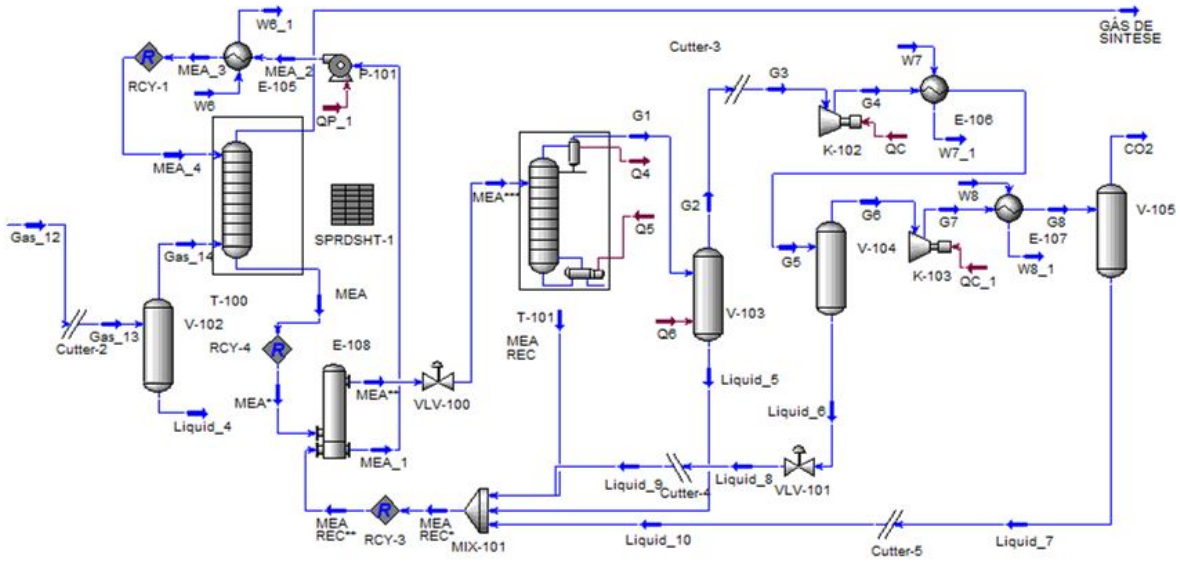

Figura 33 - Etapa de Remoção do CO_2 (Rota 2)

A Tabela 14 apresenta as condições de projeto e operação dos principais equipamentos.

Tabela 14 – Condições de Operação e Projeto dos Principais Equipamentos da Rota 2

Equipamento	Tipo	Temperatura Alimentação* (ºC)	Temperatura Saída* (ºC)	Pressão Operação*(bar)	Número de Estágios	Razão de Refluxo
Dryer	Secador	25	100	1,0	-	-
Gasefier	Gaseificador	100	1000	3,0	-	-
ERV-100	Reator	150	302	2,5	-	-
E-100	Permutador	1000	150	2,5	-	-
E-101	Permutador	302	120	2,0	-	-
E-108	Permutador	50	88	8,5	-	-
T-100	Torre Absorv.	40	50	9	12	-
T-101	Torre Regen.	83	100,5	1,5	15	0,45

* Informações da corrente principal de processo.

5.2 Rota 3: *Water Gas Shift* a Alta Pressão

Segundo HLA *et al.* (2009) e ZHAO *et al.* (1999), a taxa de conversão do CO aumenta linearmente com o aumento da pressão. Sendo assim, foi proposta uma rota de produção cuja reação de *Water Gas Shift* ocorre à alta pressão (20 bar) e à baixa temperatura (316ºC). A Figura 34 mostra o fluxograma completo do processo proposto, o qual está dividido em quatro etapas principais: (A) Etapa de Gaseificação e Resfriamento, (B) Etapa de Compressão

(C) Etapa de *Water gas Shift (WGS)* e Resfriamento, e (D) Etapa de Remoção de CO_2.

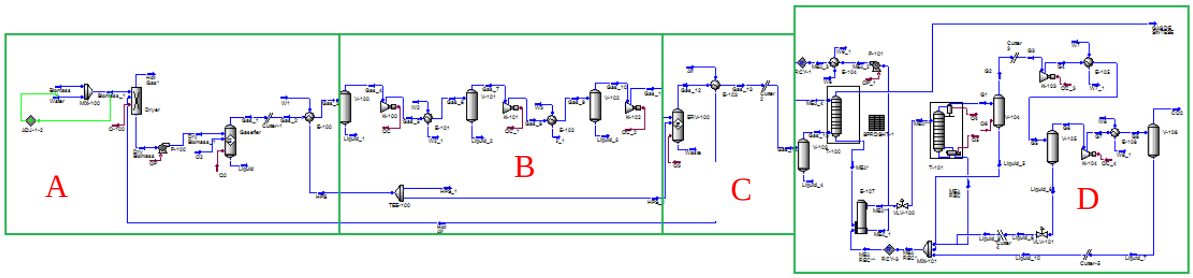

Figura 34 - Fluxograma de Produção de Bio-Syngas com *Water Gas Shift* a Alta Pressão (Rota 3), com Quatro Etapas: (A) Etapa de Gaseificação e Resfriamento, (B) Etapa de Compressão (C) Etapa de *Water gas Shift (WGS)* e Resfriamento, e (D) Etapa de Remoção de CO_2.

5.2.1. Rota 3: Etapa de Gaseificação e Resfriamento

O pré-tratamento da biomassa é semelhante ao descrito para a Rota 1 - item 5.1.1. O agente gaseificante utilizado na Rota 3 é o oxigênio, sendo a viabilidade e comportamento característico apresentado no item 4.2.2. O fluxograma proposto para esta etapa do processo é apresentado na Figura 35.

A biomassa úmida (corrente “Biomass_1”) segue para secagem (em “Dryer”), em seguida a corrente de biomassa seca, 15% de umidade (corrente “Dry Biomass”), é alimentada ao gaseificador (“Gasifier”), via alimentador tipo parafuso**,** onde também é alimentado o oxigênio (corrente “O2”), que atua como agente de gaseificação. Após gaseificação o gás produzido (corrente “Gas_1”) é resfriado em um trocador de integração energética (E-100) com a água de alimentação do Reator (ERV-100), corrente “W1”, produzindo vapor de alta pressão (corrente “HPS”), sendo que a corrente produzida segue para a Etapa de Compressão (corrente “Gas_3”).

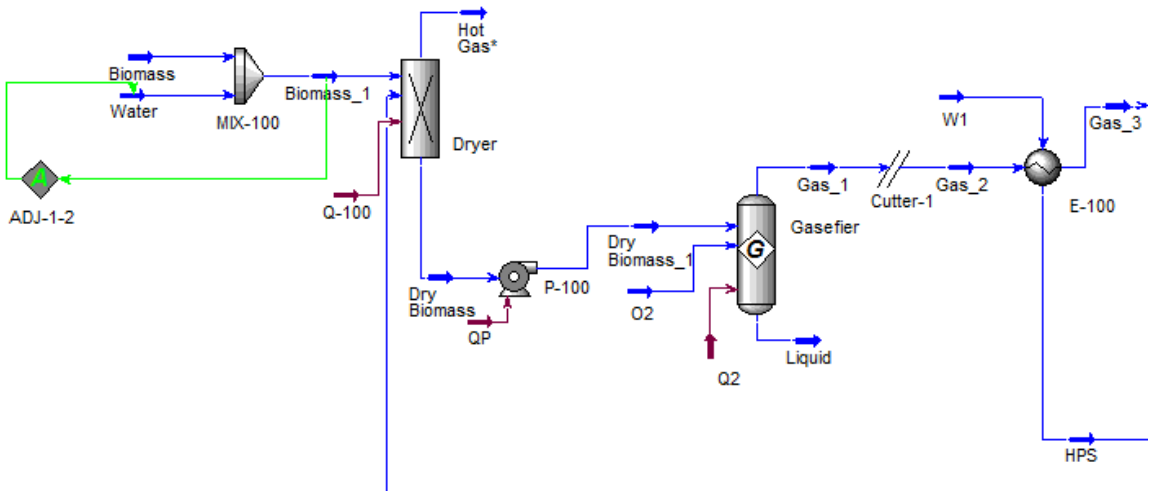

Figura 35 - Etapa de Gaseificação e Resfriamento (Rota 3)

5.2.2. Rota 3: Etapa de Compressão

Nesta etapa, o gás oriundo da etapa de gaseificação e resfriamento passa por uma bateria de compressão até atingir a pressão 20 bar, pressão de operação para a o reator de WGS estudada por de la Osa *et al.* (2012). O fluxograma proposto para esta etapa do processo é apresentado na Figura 36.

Nesta etapa, a corrente de gás (“Gas_3”), a 2,5 bar de pressão, passa por três estágios de compressão, composto pelos compressores K-100, K-101 e K-102, a cada etapa de compressão o gás é resfriado (E-101 e E-102) e o liquido formado é separado pelos vasos (V-100, V-101 e V-102). O produto desta etapa (Corrente “Gas_11”) segue para a Etapa de *Water Gas Shift (WGS)* e Resfriamento com a pressão de 20 bar.

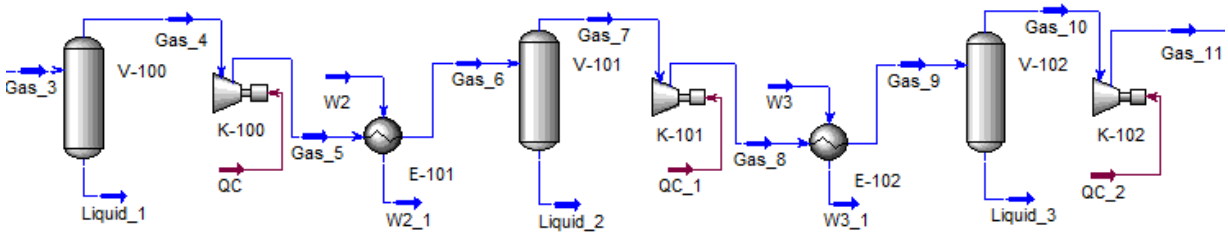

Figura 36 - Etapa de Compressão (Rota 3)

5.2.3. Rota 3: Etapa de *Water Gas Shift* e Resfriamento

De la Osa *et al.* (2012) descrevem o comportamento da reação de *Water Gas Shift* a alta pressão, 20 bar, sendo que seu estudo aponta que o aumento da temperatura aumenta a conversão de CO, mas a produção de hidrogênio diminui em favor da produção de metano.

As condições de operação adotadas para o reator de *WGS* a alta pressão são, P = 20 bar e T= 316º C. A temperatura de operação foi escolhida visando à minimização do consumo de energia (Q3 = 0).

Nesta etapa, a corrente de gás (“Gas_11”), a 20 bar de pressão e 140ºC de temperatura, é alimentada ao reator catalítico ERV-100, onde ocorre a reação de Water Gas Shift. Em seguida, o gás produzido (corrente “Gas_12”) é resfriado em trocador de integração energética com ar para o secador (E-103), após o resfriamento o gás segue para a Etapa de Remoção do CO2 (corrente “Gas_14”), conforme fluxograma da Figura 37.

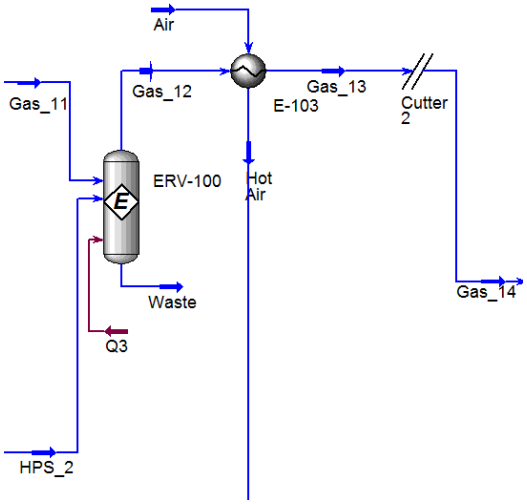

Figura 37 - Etapa de *Water Gas Shift* e Resfriamento (Rota 3)

5.2.4. Rota 3: Etapa de Remoção do CO_2

Conforme adotado para as Rotas 1 e 2, a remoção do CO_2 do gás de síntese é baseada na absorção por monoetanolamina (MEA), adaptando apenas as condições de operação, conforme Figura 38.

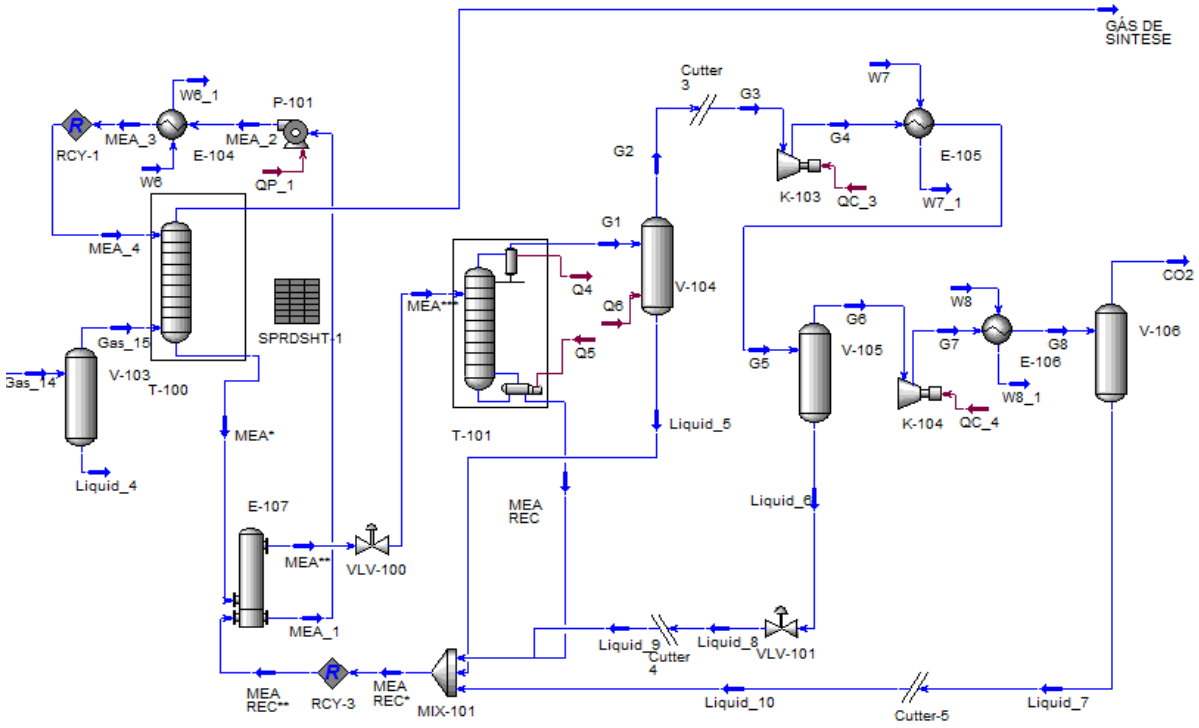

Figura 38 - Etapa de Remoção do CO_2 (Rota 3)

Uma corrente pobre em CO_2, solução aquosa 15,5% em peso em MEA (“MEA_4”) absorve quimicamente o CO_2 do gás de síntese rico em CO_2 (corrente “Gas 14”) em coluna

absorvedora (T-100), operando a alta pressão (9 bar) e baixa temperatura (45^{o}C). A absorção produz uma corrente pobre em CO_2 (corrente "GÁS DE SÍNTESE") e uma corrente de MEA rica ("MEA*"), que segue para uma torre regeneradora (T-101), via trocador de integração energética (E-107). A T-101 opera a baixa pressão (1,5 bar) e elevada temperatura (fundo da regeneradora a 100,5^{o}C), revertendo a reação de complexação MEA-CO_2, liberando o CO_2 da solução aquosa de MEA, sendo o produto de topo da regeneradora a corrente "G1", CO_2 capturado, o qual passa por sucessivas seções de compressão, tendo como produto a corrente "CO2", com concentração molar de 98,3% e 8,5 bar de pressão. O produto de fundo da torre regeneradora, solvente recuperado ("MEA REC"), é recirculado à coluna de absorção via trocador de integração energética (E-107) e resfriador a água (E-104), atingindo a temperatura de admissão na coluna de absorção T-100, 40^{o}C. Na simulação da Rota 3, o consumo de energia alcançado no processo de regeneração foi de 4152 kJ/kg CO_2.

A Tabela 15 mostra as condições de projeto e operação dos principais equipamentos.

Tabela 15 – Condições de Operação e Projeto dos Principais Equipamentos da Rota 3

Equipamento	Tipo	Temperatura Alimentação*(ºC)	Temperatura Saída* (ºC)	Pressão Operação* (bar)	Número de Estágios	Razão de Refluxo
Dryer	Secador	25	100	1,0	-	-
Gasefier	Gaseificador	100	1000	3,0	-	-
ERV-100	Reator	140	316	20,0	-	-
E-100	Permutador	1000	40	2,5	-	-
E-103	Permutador	316	40	19,5	-	-
E-108	Permutador	50	89	8,5	-	-
T-100	Torre Absorv.	40	50	9	12	-
T-101	Torre Regen.	83	100,6	1,5	15	0,45

* Informações da corrente principal de processo.

5.3 Transporte do Gás de Síntese e do CO_2

Essandoh-yeddu et al. (2009), afirmam que a perda de carga típica em uma tubulação de 20" é de 30kPa/km, assumindo temperatura constante. Como premissa deste estudo, considerou-se que o transporte do CO2 e do Gás de Síntese será efetuado por tubulações com 10 km de comprimento até uma unidade vizinha.

A Figura 39 mostra a corrente de CO2 ("CO2"), a 8.5 bar de pressão e 40ºC de

temperatura, oriunda da etapa de Remoção de CO2 da Rota 1, escoando pelo PIPE-100, de 10” de diâmetro, tendo como corrente final “CO2*”, a 5,85 bar e 37,6 ºC.

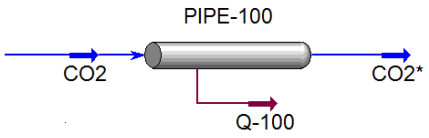

Figura 39 – Linha de transporte de CO_2

A Figura 40 mostra a corrente de Gás de Síntese (“GÁS DE SÍNTESE”), a 9 bar de pressão e 41,4ºC de temperatura, oriunda da etapa de Remoção de CO2 da Rota 1, escoando pelo PIPE-101, de 18” de diâmetro, tendo como corrente final “GÁS DE SÍNTESE *”, a 6,85 bar e 41,4 ºC.

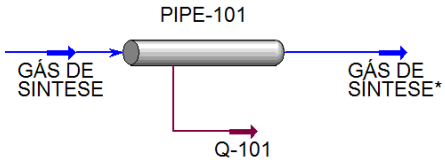

Figura 40 – Linha de transporte de Gás de Síntese

Os custos relativos ao vaso pulmão e a linha de transporte do CO2 não serão contabilizados nesta dissertação, uma vez que estes apresentam a mesma penalidade econômica, energética e ambiental para os três casos estudados.

6 RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

As três Rotas propostas de produção de gás de síntese foram simuladas em ambiente ASPEN HYSYS. Os resultados das principais correntes de cada processo estão apresentados neste Capítulo. Os principais equipamentos empregados nas três alternativas de processo foram dimensionados, seguindo procedimento de Turton *et al.* (2009), cujas fórmulas e critérios estão descritos no APÊNDICE A – Dimensionamento dos Equipamentos.

6.1 Rota 1: Processo Gaseificação a vapor

6.1.1. Rota 1: Dados de Processo e Consumo de Utilidades/Suprimentos

As condições das principais correntes do processo são apresentadas na Tabela 16.

Tabela 16- Condições das Principais Correntes – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1

PARÂMETROS		Produto da gaseificação (Gas_1)	Entrada da Absorvedora (Gas_12)	Produto - Gás de Síntese	Subproduto - CO_2
Temperatura (ºC)		1000	40	40	40
Pressão (bar)		3	9,5	9	8,5
Vazão molar (kmol/h)		5138	3809	3456	351,6
Vazão mássica (kg/h)		78140	54200	38770	15340
Composição (% molar)	CO	0,2133	0,2877	0,3169	0,0014
	H_2	0,4379	0,5906	0,6507	0,0032
	CO_2	0,0765	0,1032	0,0126	0,9860
	H_2O	0,2644	0,0080	0,0082	0,0094
	CH_4	0,0001	0,0000	0,0001	0,0000
	N_2	0,0078	0,0105	0,0115	0,0000

O consumo líquido de utilidades gastas neste processo está detalhado na Tabela 17, foi considerada uma taxa de reposição de água de resfriamento de 1%.

Tabela 17 - Consumo Líquido de Utilidades/Suprimentos – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1

Utilidade/Suprimentos	Quantidade
Água de Resfriamento (t/h)	5,00
Água para Geração de Vapor (t/h)	47,10
Eletricidade (MW/h)	6,41
Gás Natural (GJ/h)	341,15

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

6.1.2. Rota 1: Dimensionamento dos Equipamentos

Os resultados encontram-se detalhados nas Tabela 18 a Tabela 23, separadas por tipo de equipamento.

Tabela 18 – Dimensionamento de Compressores e Bombas – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1

Equipamento	Potência (kw)	Tipo
P-100	3	Alimentador Parafuso
P-101	125	Centrífuga
K-100	4860	Centrífugo
K-101	2405	Centrífugo
K-102	485	Centrífugo
K-103	405	Centrífugo
D-100	4860	Elétrico
D-101	2405	Elétrico
D-102	485	Elétrico
D-103	405	Elétrico

Tabela 19 – Dimensionamento de Vasos – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1

Equipamento	Volume (m^3)	Diâmetro (m)	Altura (m)	P proj. (bar)
V-101	31,37	2,75	8,20	4,50
V-102	14,13	2,10	6,30	9,75
V-103	9,35	1,60	4,80	15,00
V-104	3,23	1,30	3,85	3,00
V-105	1,41	1,00	3,00	6,00
V-106	0,64	0,66	2,00	14.25

Tabela 20 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1

Equipamento	Utilidade	LMTD (°C)	P tubo (bar)	P casco (bar)	Área final (m^2)
E-100	Água	592,5	3	4	214
E-101	Ar	97,6	2,5	4	571
E-102	Água	41,0	6	4	513
E-103	Água	19,5	10	4	519
E-104	Água	10,2	10	4	1491
E-105	Água	32,9	3,5	4	66
E-106	Água	29,1	9	4	64
E-107	MEA Rica	23,4	1,5	9	359
Ref. T-101	Vapor de Baixa	37,1	1,5	3,5	16,5
Cond. T-101	Água	11,2	1,5	4	28,7

Tabela 21 – Dimensionamento das Colunas de Destilação – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1

Equipamento	Nº de Pratos /Altura do recheio (m)	Eficiência	Altura (m)	Diâmetro (m)
T-100	10,8	0,65	13,80	2,40
T-101	15	0,65	12,20	3,05

Tabela 22 – Dimensionamento do Secador – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1

Equipamento	Tipo	Tempo de residência (s)	Volume de sólidos (m^3/s)	Área da seção(m^2)
Secador	Fluidizado	90	0,02	2

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

Tabela 23 – Dimensionamento do Gaseificador – Processo Gaseificação a Vapor - Rota 1

Equipamento	Capacidade (kg/h)
Gaseificador	44390

6.2 Rota 2: Processo *Water Gas Shift* a Baixa Pressão e Temperatura

6.2.1. Rota 2: Dados de Processo e Consumo de Utilidades

As condições das principais correntes do fluxograma são apresentadas Tabela 24.

Tabela 24- Condições das Principais Correntes – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2

PARÂMETROS		Produto da gaseificação (Gas_1)	Entrada da Absorvedora (Gas_14)	Produto - Gás de Síntese	Subproduto - CO_2
Temperatura (ºC)		1000	40	40	40
Pressão (bar)		3	9,5	9	8,5
Vazão molar (kmol/h)		3248	3603	3247	361,6
Vazão mássica (kg/h)		48140	54540	38770	15740
Composição (% molar)	CO	0,4430	0,2845	0,3155	0,0023
	H_2	0,5045	0,5696	0,6317	0,0048
	CO_2	0,0129	0,1264	0,0293	0,9833
	H_2O	0,0246	0,0060	0,0086	0,0094
	CH_4	0,0028	0,0025	0,0027	0,0001
	N_2	0,0122	0,0110	0,0122	0,0001

O consumo líquido de utilidades gastas neste processo está detalhado na Tabela 25.

Tabela 25 - Consumo Líquido de Utilidades/Suprimetos – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2

Utilidade	Quantidade
Água de Resfriamento (t/h)	7,50
Água para Geração de Vapor (t/h)	28,9
Eletricidade (MW/h)	7,10
Gás Natural (GJ/h)	276,05

6.2.2. Rota 2: Dimensionamento dos Equipamentos

Os resultados encontram-se detalhados na Tabela 26 a Tabela 32, separadas por tipo de equipamento.

Tabela 26 – Dimensionamento dos Compressores e Bombas – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2

Equipamento	Potência (kW)	Tipo
P-100	3	Alimentador Parafuso
P-101	185	Centrífuga
K-100	4460	Centrífugo
K-101	3625	Centrífugo
K-102	485	Centrífugo
K-103	465	Centrífugo

Tabela 27 – Dimensionamento dos Vasos – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2

Equipamento	Volume (m^3)	Diâmetro (m)	Altura (m)	P proj. (bar)
V-100	40,5	3,00	9,00	3,75
V-101	19,43	2,35	7,00	7,50
V-102	9,01	1,60	4,75	15,00
V-103	3,37	1,30	3,90	3,00
V-104	1,50	1,00	3,00	6,00
V-105	0,67	0,65	2,00	14,25

Tabela 28 – Dimensionamento do Reator– Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2

Equipamento	WHSV (h^{-1})	Volume (m^3)	Diâmetro (m)	Altura (m)
ERV-100	1000	47,43	2,72	8,16

Tabela 29 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão

Equipamento	Utilidade	LMTD (ºC)	P tubo (bar)	P casco (bar)	Área final (m^2)
E-100	Ar	379	3	4	205
E-101	Água	105,2	2,5	4	234
E-102	Água	21,6	2	4	481
E-103	Água	40,7	4,5	4	474
E-104	Água	78	10	4	469
E-105	Água	11	10	4	1151
E-106	Água	32	3,5	4	68
E-107	Água	30,1	9	4	66
E-107	MEA Rica	11,4	1,5	9	2007
Ref. T-101	Vapor de Baixa	35,6	1,5	3,5	40
Cond. T-101	Água	22,5	1,5	4	7

Tabela 30 – Dimensionamento das Colunas de Destilação – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2

Equipamento	Nº de Pratos / Altura do Recheio (m)	Eficiência	Altura (m)	Diâmetro (m)
T-100	10,8	0,65	13,8	2,5
T-101	15	0,65	12,2	3,05

Tabela 31 – Dimensionamento do Secador – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2

Equipamento	Tipo	Tempo de Residência (s)	Volume de Sólidos (m^3/s)	Área da seção(m^2)
Secador	Fluidizado	90	0,02	2

Tabela 32 – Dimensionamento do Gaseificador – Processo WGS a Baixa Temperatura e Pressão - Rota 2

Equipamento	Capacidade (kg/h)
Gaseificador	44390

6.3 Rota 3: Processo *Water Gas Shift* a Alta Pressão

6.3.1. Rota 3:Dados de Processo e Consumo de Utilidades

As condições das principais correntes do fluxograma são apresentadas na Tabela 33.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

Tabela 33 - Condições das Principais Correntes – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3

Parâmetros		Produto da gaseificação (Gas_1)	Entrada da Absorvedora (Gas_15)	Produto - Gás de Síntese	Subproduto - CO_2
Temperatura (ºC)		1000	40	40	40
Pressão (bar)		3	19,5	9	8,5
Vazão molar (kmol/h)		3248	3599	3246	367,1
Vazão mássica (kg/h)		48140	54460	38680	15980
Composição (% molar)	CO	0,4430	0,2843	0,3150	0,0023
	H_2	0,5045	0,5709	0,6324	0,0047
	CO_2	0,0129	0,1271	0,0290	0,9835
	H_2O	0,0247	0,0042	0,0086	0,0094
	CH_4	0,0027	0,0025	0,0027	0,0000
	N_2	0,0122	0,0110	0,0122	0,0001

O consumo líquido de utilidades gastas neste processo está detalhado na Tabela 34.

Tabela 34 - Consumo Líquido de Utilidades – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3

Utilidade	Quantidade
Água de Resfriamento (t/h)	8,23
Água para Geração de Vapor (t/h)	31,77
Eletricidade (MW/h)	6,85
Gás Natural (GJ/h)	225,4

6.3.2. Rota 3: Dimensionamento dos Equipamentos

Os resultados encontram-se detalhados nas Tabela 35 a Tabela 41, separadas por tipo de equipamento.

Tabela 35 – Dimensionamento dos Compressores e Bombas – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3

Equipamento	Potência (kW)	Tipo
P-100	3	Alimentador Parafuso
P-101	185	Centrífuga
K-100	2405	Centrífugo
K-101	2790	Centrífugo
K-102	2565	Centrífugo
K-103	505	Centrífugo
K-104	425	Centrífugo

Tabela 36 – Dimensionamento dos Vasos – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3

Equipamento	Volume (m^3)	Diâmetro (m)	Altura (m)	P proj. (bar)
V-100	23,28	2,50	7,45	3.75
V-101	13,02	2,05	6,15	7.5
V-102	7,35	1,50	4,50	15
V-103	5,39	1,50	4,5	30
V-104	3,45	1,30	3,90	6
V-105	1,50	1,00	3,00	6
V-106	0,69	0,70	2,10	14.25

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

Tabela 37 – Dimensionamento do Reator– Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3

Equipamento	WHSV (h^{-1})	Volume (m^3)	Diâmetro (m)	Altura (m)
ERV-100	1000	6,33	1,39	4,17

Tabela 38 – Dimensionamento dos Trocadores de Calor – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3

Equipamento	Utilidade	LMTD (°C)	P tubo (bar)	P casco (bar)	Área final (m^2)
E-100	Água	146,9	3	42	843
E-101	Água	24,9	5	4	409
E-102	Água	29,5	10	4	401
E-103	Ar	269	20	4	897
E-104	Água	11,1	10	4	1153
E-105	Água	32,9	3,6	4	69
E-106	Água	29,1	9	4	67
E-107	MEA Rica	12,8	9	1,5	1799
Ref. T-101	Vapor de Alta	85,3	1,5	42	15,3
Cond. T-101	Água	22,7	1,5	4	7

Tabela 39 – Dimensionamento das Colunas de Destilação – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3

Equipamento	Nº de Pratos /Altura do Recheio (m)	Eficiência	Altura (m)	Diâmetro (m)
T-100	10,8	0,65	13,8	2,3
T-101	15	0,65	12,2	3,05

Tabela 40 – Dimensionamento do Secador – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3

Equipamento	Tipo	Tempo de Residência (s)	Volume de Sólidos (m^3/s)	Área da seção(m^2)
Secador	Fluidizado	90	0,02	2

Tabela 41 – Dimensionamento do Gaseificador – Processo WGS a Alta Pressão - Rota 3

Equipamento	Capacidade (kg/h)
Gaseificador	44390

6.4 Análise dos Resultados

As Tabelas 42 a 43 apresentam a comparação das vazões das correntes de produtos (Gás de Síntese e CO_2) e o consumo líquido de utilidade das três Rotas de processo analisadas.

Tabela 42 – Comparação das Vazões das Correntes de Produto das Três Rotas

Corrente	Rota 1	Rota 2	Rota 3
Gás de Síntese (t/h)	38,77	38,77	38,68
CO_2 (t/h)	15,34	15,74	15,98

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS DAS SIMULAÇÕES

Tabela 43 – Comparação do Consumo Líquido de Utilidades/Suprimento das Três Rotas

Utilidade/Suprimento	Rota 1	Rota 2	Rota 3
Consumo de Água (t/h)	52,10	36,40	40,00
Eletricidade (MW/h)	6,41	7,10	6,85
Gás Natural (GJ/h)	341,15	276,05	225,40

A Tabela 44 apresenta indicadores de desempenho utilizados para caracterizar a eficiência de cada uma das Rotas de processo estudadas.

Tabela 44 - Indicadores utilizados para a avaliação das rotas

Indicadores	Rota 1	Rota 2	Rota 3
Relação H_2/CO	2,05	2,00	2,00
t Gás de Síntese / t Biomassa	1,03	1,03	1,03
MW Energia Elétrica Consumida / t Biomassa	**0,17**	0,19	0,18
GJ Gás Natural / t Biomassa	9,10	7,36	**6,01**
t CO_2 Gerado / t Gás de Síntese*	0,84	0,76	**0,71**
t Água de Processo Consumida / t Gás de Síntese	1,34	**0,94**	1,03
GJ de Energia Térmica / t CO_2 capturado	4,21	**4,16**	**4,15**

*Incluindo o CO_2 produzido pela geração da energia térmica e elétrica (Tabela 52)

Observa-se que os três processos apresentam produção de gás de síntese e consumo de energia elétrica muito semelhantes entre si. No entanto, em relação ao consumo de gás natural, geração de CO_2 e quantidade de água consumida tem-se diferenciação entre as 3 Rotas de processo estudadas.

O consumo de gás natural é menor na Rota 3, uma vez que esta Rota produz o vapor necessário dentro do próprio processo, o que a diferencia da Rota 1 e 2, que necessitam de geração de vapor externa para suprir os refervedores das torres regeneradoras. Já a Rota 1, tem um desempenho ruim em função do consumo elevado de energia no gaseificador (característica de processos de gaseificação a vapor).

A geração de CO_2 está fortemente relacionada com o este consumo de gás natural, uma vez que a Rota 3 gera no processo a maior quantidade CO_2 dentre as rotas estudadas. No entanto no balanço global (processo + geração de energia) esta rota apresenta a menor quantidade de CO_2 gerado, em função de sua eficiência energética e ausência de consumo de vapor externo ao processo, tendo como resultado o menor índice global de geração de CO_2 por tonelada de gás de síntese produzido, conforme Tabela 44.

Por outro lado, a Rota 1 apresenta a menor geração de CO_2 no processo dentre as alternativas de processo avaliadas, no entanto apresenta o pior índice global de geração de

CO_2, conforme Tabela 44. Este resultado é fruto do alto consumo energético no gaseificador.

A análise do consumo de água mostra que a quantidade de vapor requerido por cada rota é determinante neste índice, sendo a Rota 2 aquela com melhor índice.

A Tabela 45 apresenta a comparação entre a composição do gás produzido na gaseificação da Rota 1 em relação á literatura.

Tabela 45 – Comparação com a literatura da Composição do Gás Produzido pela Rota 1

Composição (% Vol.- Base seca)	Corrente Gas_1[a]	Luo et al., 2009[b]	Gil et al., 1999[c]	Hiranoa *et al.*, 1998[d]
H_2	50,43	40-51	38-56	48,2
CO	30,41	18-23	17-32	9,80
CO_2	16,60	12-40	13-17	31,1

Biomassa utilizada: a – Microalga Chlorella vulgaris, b- pellets de pinus, c- pellets de pinus e d- Microalga *Spirulina*

Conforme tabela acima, a composição do gás de síntese produzido no gaseificador da Rota 1, o qual utiliza vapor como agente gaseificante, está dentro das faixas encontradas pelos demais autores, sendo que as diferenças encontradas se devem principalmente pela razão de agente oxidante utilizado, composição da biomassa utilizada, temperatura e pressão de operação do gaseificador.

A Tabela 46 apresenta a comparação entre a composição do gás produzido na gaseificação da Rota 2 e 3 em relação á literatura.

Tabela 46 – Comparação com a literatura da Composição do Gás Produzido na Gaseificação pela Rota 2 e Rota 3

Composição (% Vol.)	Corrente Gas_1[a]	Zhou et al., 2009[b]	Zhou et al., 2009[c]
H_2	45,80	49	47
CO	48,84	46	45
CO_2	2,15	5	5

Biomassa utilizada: a – Microalga Chlorella vulgaris, b- serragem de madeira, c- casca de arroz

Conforme tabela acima, a composição do gás de síntese produzido no gaseificador da Rota 2 e 3, os quais utilizam oxigênio como agente gaseificante a uma razão de 0.1(g/g de biomassa alimentada), está próximo aos valores encontrados por Zhou et al., 2009. As diferenças encontradas se devem principalmente à da composição da biomassa utilizada, temperatura e pressão de operação do gaseificador.

7 ANÁLISE DE DESEMPENHO AMBIENTAL

Neste Capítulo, é avaliado o desempenho ambiental das Rotas de produção de gás de síntese.

7.1 Metodologia

O potencial de impacto ambiental (*Potential Environmental Impact* – PEI) de um processo pode ser definido como o efeito que o material e energia relacionados ao processo teriam sobre o meio ambiente se fossem emitidos. Neste estudo, foi utilizado o algoritmo WAR para cálculo do potencial de impacto ambiental gerado de cada fluxograma analisado.

As equações para o cálculo do potencial de impacto ambiental, assim como as categorias de impacto ambiental utilizadas pelo WAR estão descritas no item 2.4.2.2 desta dissertação.

As categorias de potencial de impacto ambiental analisadas por este trabalho são as descritas por Young *et al.* (2000):

a) **HTPI:** potencial de toxicidade para o homem por ingestão;

b) **HTPE:** potencial de toxicidade para o homem por exposição (contato com a pele ou inalação);

c) **TTP:** potencial de toxicidade terrestre;

d) **ATP:** potencial de toxicidade aquática;

e) **GWP:** potencial de aquecimento global;

f) **ODP:** potencial de esgotamento do ozônio;

g) **PCOP:** potencial de oxidação fotoquímica;

h) **AP:** potencial de acidificação

7.2 Resultados Obtidos

Para o cálculo do potencial de impacto ambiental pelo algoritmo WAR, adotou-se como combustível de geração de energia térmica o gás natural. Para o cálculo do potencial de impacto ambiental oriunda da geração de energia térmica, foi utilizada a base de dados do algoritmo WAR.

No cálculo do potencial de impacto ambiental da energia elétrica, foi utilizado como referência o fator médio de emissão de CO_2 por MW_h gerado no Brasil, ano base 2011, cuja

média é de 0,029 tCO_2/MWh (MCT, 2012).

Primeiramente foi realizada uma análise ambiental incluindo a geração de energia elétrica e térmica, necessária em cada uma das rotas, no potencial de impacto ambiental.

A Tabela 47 apresenta os índices de impacto ambiental total obtidos para cada uma das Rotas de processo estudadas. Os escores normalizados, calculados para cada Rota são apresentados na Tabela 48, enquanto o impacto ambiental de cada fluxograma, separado por categoria de impacto, é apresentado na Tabela 49.

Tabela 47 – Índices de Impacto Ambiental Total por Fluxograma Analisado

Caso	I_{out} (PEI/h)	I_{out} (PEI/kg)	I_{gen} (PEI/h)	I_{gen} (PEI/kg)	I_{energy} (PEI/h)	I_{energy} (PEI/kg)
Rota 1	1,03E+03	1,91E-02	1,03E+03	1,91E-02	3,77E+02	6,96E-03
Rota 2	9,23E+02	1,69E-02	9,23E+02	1,69E-02	3,05E+02	5,59E-03
Rota 3	8,62E+02	1,58E-02	8,62E+02	1,58E-02	2,49E+02	4,56E-03

Tabela 48 – Scores Normalizados para os Fluxogramas Analisados

Químico	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP
CH_4	0,0000	0,0004	0,0000	0,0000	0,0056	0,0000	0,0045	0,0000
CO	0,0000	0,0043	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0169	0,0000
CO_2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0000	0,0000	0,0000
NH_3	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NO	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
NO_2	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
SO_2	1,0735	0,0068	1,0735	0,0566	0,0000	0,0000	0,0000	2,8897
SO_3	0,0000	0,0079	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,5370	1,6447

Tabela 49 – Potencial de Impacto Ambiental por Fluxograma

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	Total (PEI/h)
Rota 1	1,62E-02	1,33E+02	1,62E-02	5,63E+00	3,69E+01	1,24E-04	5,19E+02	3,38E+02	1,03E+03
Rota 2	1,31E-02	1,25E+02	1,31E-02	4,55E+00	3,22E+01	1,00E-04	4,87E+02	2,74E+02	9,23E+02
Rota 3	1,07E-02	1,24E+02	1,07E-02	3,72E+00	2,74E+01	8,18E-05	4,84E+02	2,24E+02	8,62E+02

A Figura 41 mostra o gráfico comparativo da contribuição de cada um dos índices no potencial de impacto ambiental apresentado na Tabela 49 para cada Rota.

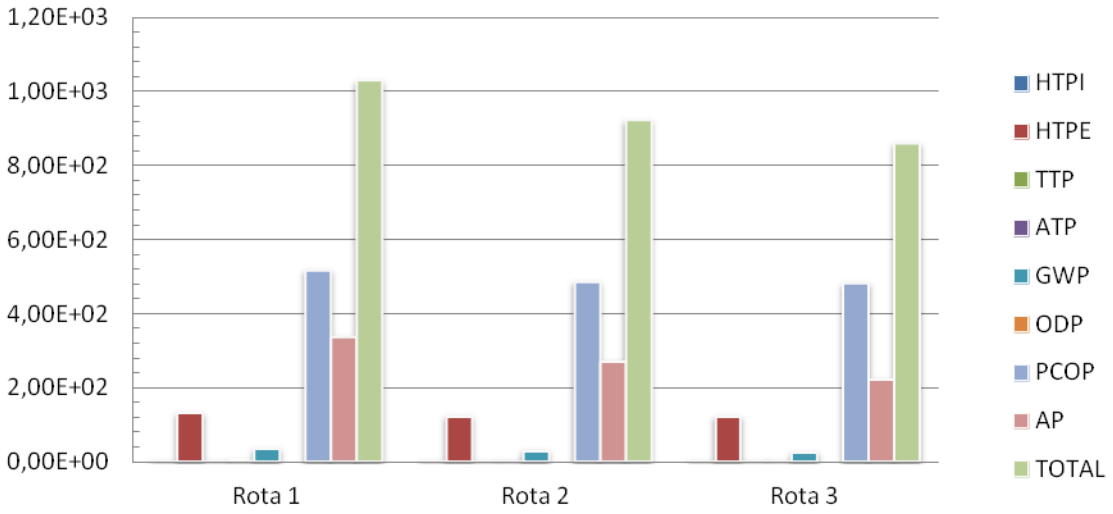

Figura 41 – Gráfico Comparativo do Potencial de Impacto Ambiental no Processo e Geração de Energia para as Três Rotas Investigadas

A Tabela 50 apresenta o potencial de impacto ambiental oriundas do processo (correntes "CO_2" e "Gás de Síntese"), desprezando a geração de energia térmica e elétrica.

Tabela 50 – Índices de Impacto Ambiental Total por Fluxograma Analisado- Sem energia

Caso	I_{out} (PEI/h)	I_{out} (PEI/kg)	I_{gen} (PEI/h)	I_{gen} (PEI/kg)	I_{energy} (PEI/h)	I_{energy} (PEI/kg)
Rota 1	6,57E+02	1,21E-02	6,57E+02	1,21E-02	3,77E+02	6,96E-03
Rota 2	6,18E+02	1,13E-02	6,18E+02	1,13E-02	3,05E+02	5,59E-03
Rota 3	6,13E+02	1,12E-02	6,13E+02	1,12E-02	2,49E+02	4,56E-03

Ao subtrair a contribuição energética do cálculo do impacto ambiental, alguns índices são anulados: HTPI, TTP, ATP, ODP e AP, conforme Tabela 51

Tabela 51 – Potencial de Impacto Ambiental por Fluxograma – Sem energia

Caso	HTPI	HTPE	TTP	ATP	GWP	ODP	PCOP	AP	Total (PEI/h)
Rota 1	0,00E+00	1,33E+02	0,00E+00	0,00E+00	4,28E+00	0,00E+00	5,19E+02	0,00E+00	6,57E+02
Rota 2	0,00E+00	1,25E+02	0,00E+00	0,00E+00	5,78E+00	0,00E+00	4,87E+02	0,00E+00	6,18E+02
Rota 3	0,00E+00	1,24E+02	0,00E+00	0,00E+00	5,82E+00	0,00E+00	4,83E+02	0,00E+00	6,13E+02

A Figura 42 apresenta a contribuição de cada um dos índices no potencial de impacto ambiental, levando em consideração apenas as correntes de saída de cada processo.

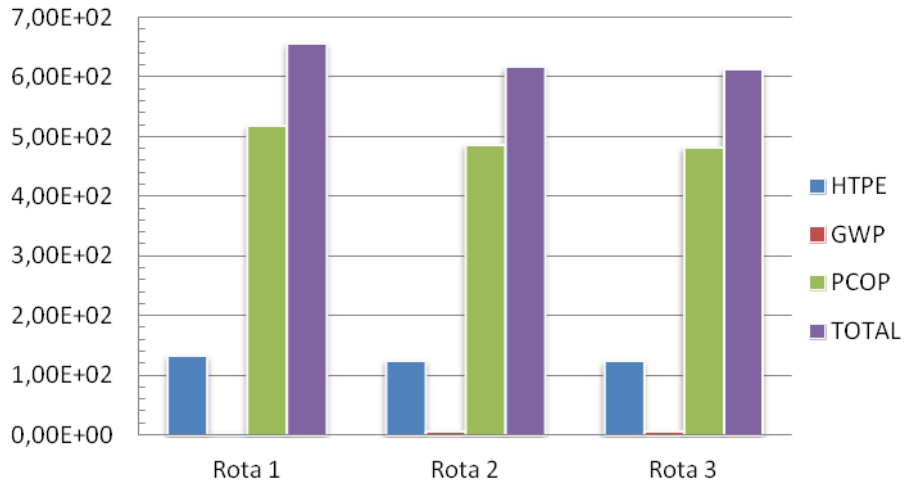

Figura 42 – Gráfico Comparativo do Potencial de Impacto Ambiental no Processo

O gráfico apresentado pela Figura 43 mostra a contribuição do potencial de impacto das correntes de processo e da geração de energia no PEI total, para cada um dos fluxogramas.

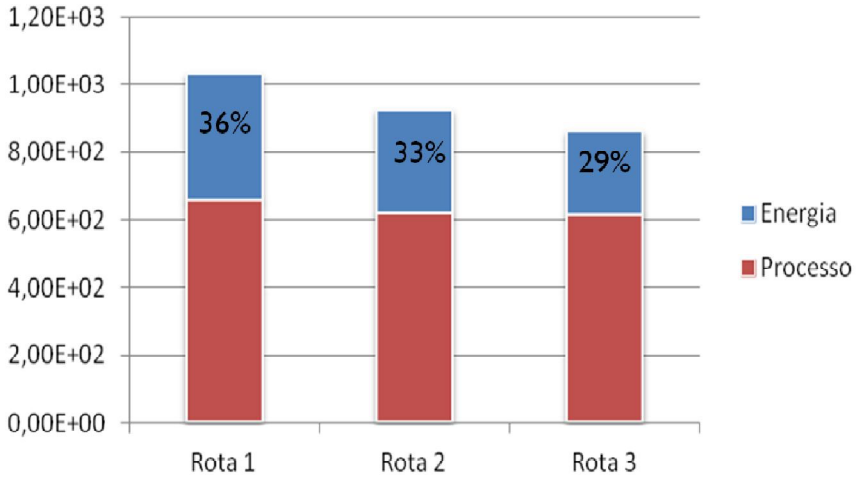

Figura 43 – Gráfico Comparativo das Contribuições de Processo e Energia no Potencial de Impacto Ambiental.

Conforme observado no gráfico da Figura 44, o potencial de impacto ambiental decorrente da geração de energia para o processo tem um peso significativo, 36%, 33% e 29%. Além disso, conclui-se que o processo de geração de gás de síntese via *Water Gas Shift* a alta pressão – Rota 3 tem o menor potencial de impacto ambiental.

7.3 Balanço de CO_2

O balanço global de CO_2 engloba desde a produção da biomassa até a geração do gás de

síntese. O principal objetivo desta análise é a verificar se os processos propostos são realmente potencialmente neutros em CO_2

Neste estudo foi assumida a biofixação como única opção de captura de CO_2, e que, portanto, o CO_2 será totalmente reciclado ao fotobiorreator. Os resultados do balanço global de CO_2 para as rotas de geração de gás de síntese propostas são apresentados na Tabela 52.

Tabela 52 – Balanço de CO_2 por Rota de Produção de Gás de Síntese Avaliada

Fluxograma	Saída do processo (t/h)	Energia elétrica (t/h)	Energia Térmica (t/h)	CO_2 biofixado (t/h)	Balanço Final (t/h)
Rota 1	15,26	0,19	16,95	62,98	-30,58
Rota 2	15,65	0,21	13,71	62,98	-33,40
Rota 3	15,89	0,20	11,20	62,98	-35,69

Para calcular a vazão de CO_2 produzido na geração da energia térmica, foram utilizados índices de Aubé (2001), considerando o gás natural como combustível. Além disso, no cálculo da vazão de CO_2 absorvido pela biomassa seca consumida no processo, foi utilizado o percentual de carbono presente na espécie *Chorella vulgaris*, sem supressão na alimentação de nitrogênio, segundo Xu *et al.* (2011).

Como se pode observar, a biomassa utilizada no processo absorve mais CO_2 do que o seu beneficiamento geral, sendo mais favorável para o processo de produção de gás de síntese pela Rota WG a alta pressão – Rota 3.

8 ANÁLISE ECONÔMICA

Na simulação das três Rotas de processo em ambiente ASPEN HYSYS, foram obtidos os dados de processo das correntes de entrada e saída de cada equipamento, o consumo de utilidades foi determinado e os principais equipamentos da unidade (bombas, compressores, trocadores de calor, colunas de destilação, secador, gaseificador e reator) foram dimensionados. Após o dimensionamento, foi realizada a análise econômica de cada fluxograma proposto.

Na análise econômica de processos químicos podem ser empregadas diversas metodologias, sendo estas selecionadas e aplicadas de acordo com os objetivos e com a precisão requerida para tal. Neste trabalho, foi empregada a metodologia descrita por Turton *et al.* (2009), visando uma estimativa preliminar dos custos, para posterior comparação das alternativas propostas. Como a análise é elaborada apenas a partir de um fluxograma de processo, sem nenhum documento detalhado (plantas de alocação de equipamentos contendo elevações, diagramas de instrumentação, encaminhamentos elétricos, etc.) nem consulta a fabricantes, o valor obtido tem uma precisão na faixa de 75% a 140% do valor real (Turton *et al.*, 2009).

Neste estudo, foi determinado o custo de capital (CAPEX), o custo operacional (OPEX) de cada processo e a estimativa de fluxo de caixa em 20 anos de operação das plantas. Além disso, foram calculados alguns indicadores econômicos: Taxa Interna de Retorno e o Valor Presente Líquido. Após o cálculo destes, foi possível comparar os fluxogramas propostos para determinar o mais lucrativo.

8.1 Metodologia

A estimativa de custo de uma planta pode ser realizada a partir de uma planta já existente e similar à em estudo, ou pode ser feita para uma planta nova, sendo o custo, neste caso, chamado de "*Grass Roots*".

Para estimar o custo de um equipamento ou planta a partir de um existente, cujo valor é conhecido, deve-se atualizar o custo deste em relação à capacidade e em relação ao ano de compra ou construção. Esta atualização é feita de acordo com as Equações 13 e 14.

$$\frac{C}{C_{Base}} = \left(\frac{A}{A_{Base}}\right)^{n} \qquad \textbf{Equação 13}$$

$$\mathbf{CM_{Atual}} = \mathbf{CM_{Base}}\left(\frac{\mathbf{I_{Atual}}}{\mathbf{I_{Base}}}\right) \qquad \textbf{Equação 14}$$

onde:

C = Custo

CM = Custo Módulo

A = Variável que indica a capacidade

n = expoente de custo (0,3 a 0,84)

I = Índice econômico tabelado

Para atualizar a data, utilizam-se índices econômicos presentes na literatura, como por exemplo, o "*Chemical Engeneering Plant Cost Index*" e o "*Nelson-Farrar refenery Construction Index*". Na Figura 44, é apresentado o desempenho ao longo do tempo de alguns destes índices econômicos.

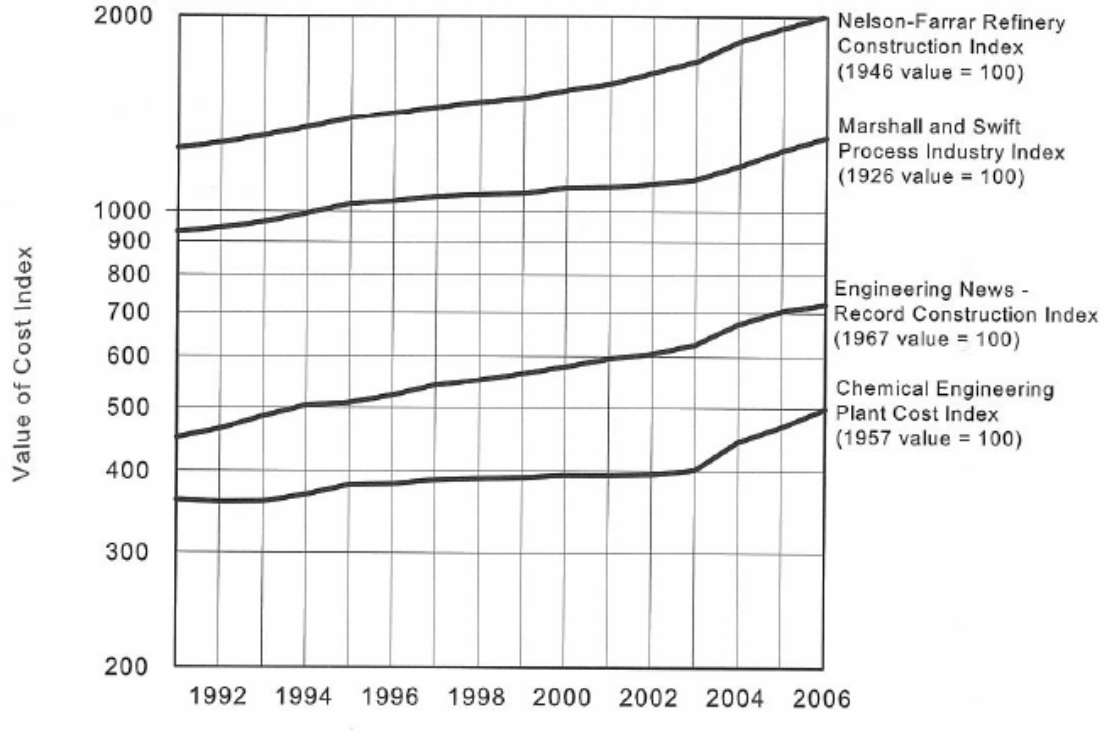

Figura 44 – Evolução dos Índices Econômicos ao Longo do Tempo
Fonte: Turton *et al.*, 2009.

Na estimativa de custo de capital de uma planta nova, calcula-se o custo associado aos seus principais equipamentos, sendo estes uma fração do custo total de uma planta química. A Tabela 53 apresenta o peso de cada um dos componentes no custo total de uma planta.

Tabela 53 – Detalhamento dos Componentes de Custo de uma Planta

Componente de Custo	Peso (%)
Equipamentos	**61%**
Equipamentos e máquinas	31,1
Tubulação	12,2
Instrumentação e controle	4,3
Bombas e Compressores	4,3
Equipamentos elétricos	3,1
Estruturas, isolamento e pintura	6,1
Mão de obra de construção e instalação	**22,0**
Prédios, materiais e mão de obra	**7,0**
Engenharia e supervisão	**10,0**

Fonte: Turton *et al.*, 2009.

A forma mais precisa para se obter o custo dos equipamentos é através da requisição de propostas comerciais junto aos possíveis fornecedores, permitindo uma estimativa real e mais precisa. Outra forma, não tão precisa, é a utilização de preços de equipamentos similares que tenham sido comprados anteriormente.

Caso a estimativa de custo seja preliminar, podem-se utilizar custos base presentes na literatura, de acordo com o tipo de equipamento. Um método para este tipo de estimativa é a Técnica de Guthrie, introduzida no final da década de 60 e reconhecida como a melhor para estimativa de CAPEX (TURTON *et al.*, 2009). Esta técnica calcula o custo em uma condição de referência (material, pressão, etc) e emprega fatores para corrigir este custo base (CB) e encontrar o custo nas condições do problema em questão, chamado de custo do módulo (CM).

O custo base do equipamento em questão é encontrado de acordo com a Equação 15.

$$log_{10}CB = K_1 + K_2 log_{10}A + + K_3 (log_{10}A)^2 \qquad \textbf{Equação 15}$$

onde:

CB = Custo base

K_1, K_2 e K_3 = Parâmetros tabelados (TURTON *et al.*, 2009).

A = Parâmetro de capacidade

O custo do módulo é corrigido com base na pressão de operação e material de construção, de acordo com a Tabela 54, válida para trocadores de calor, vasos e bombas.

O custo do modulo é calculado de acordo com a Equação 16.

$$CM = CB(B_1 + B_2 F_P F_M) \qquad \textbf{Equação 16}$$

onde:

C_M = Custo do módulo

B_1 e B_2 = Parâmetros tabelados (TURTON *et al.*, 2009).

F_M = Fator de material tabelado (TURTON *et al.*, 2009).

F_P= Fator de pressão

- Para Vasos:

$$\mathbf{F_P = \frac{\frac{(P+1)D}{2[850-0{,}6(P+1)]}+0{,}00315}{0{,}0063}} \qquad \textbf{Equação 17}$$

- Demais equipamentos:

$$\mathbf{\log_{10} F_P = C_1 + C_2 \log_{10} P + + C_3 (\log_{10} P)^2} \qquad \textbf{Equação 18}$$

onde:

P = Pressão, em barg

D = Diâmetro, em m

C_1, C_2 e C_3 = Parâmetros tabelados (TURTON *et al.*, 2009).

Para demais equipamentos, são utilizadas as equações da Tabela 54 para estimar o custo do módulo.

Tabela 54- Equações para Cálculo do Custo do Módulo (CM)

TIPO DE EQUIPAMENTO	EQUAÇÃO PARA CÁLCULO DO CUSTO DO MÓDULO (CM)
Compressores e Sopradores	$C_M = C_p * F_{BM}$
Acionadores de Compressores e Sopradores	$C_M = C_p * F_{BM}$
Evaporadores e Vaporizadores	$C_M = C_p * F_{BM} * F_p$
Ventiladores com Acionadores Elétricos	$C_M = C_p * F_{BM} * F_p$
Fornos e Aquecedores a Fogo	$C_M = C_p * F_{BM} * F_p * F_t$
Equipamentos de Recuperação de Energia	$C_M = C_p * F_{BM}$
Pratos perfurados, Valvulados e Separadores	$C_M = C_p * N * F_{BM} * F_q$
Torres	$C_M = C_p * F_{BM}$

Fonte: Turton *et al.*, 2009.

onde:

C_M = Custo do módulo

C_p = Custo de compra

F_{BM} = Fator de módulo calculado conforme TURTON *et al.* (2009)

F_p= Fator de pressão

F_t= Fator de temperatura calculado conforme TURTON *et al.* (2009)

N= Número de pratos

F_q= Fator de número de pratos calculado conforme TURTON *et al.* (2009)

Após a correção do custo do módulo em função do material e pressão, este também deve ser atualizado em relação à data atual por meio do CEPCI, de acordo com a Equação 14.

O custo total dos módulos de uma planta nova é calculado segundo a Equação 19, considerando 15% de contingências e 3% de taxas.

$$\mathbf{CAPEX = 1,18 \sum_{i=1}^{n} CM_i + 0,5 \sum_{i=1}^{n} CB_i} \qquad \textbf{Equação 19}$$

Com o resultado do CAPEX, estima-se o OPEX, que é igual ao somatório dos custos de produção, custos fixos e custos gerais. Na Tabela 55, são descritos os itens que compõem as três categorias de custos do OPEX.

Tabela 55 – Componentes do Custo OPEX

Componentes do Custo	Variável	Fatores
Custo Direto de Produção (DMC)		
Matérias Primas	CRM	
Tratamento de Efluentes	CWT	
Utilidades	CUT	
Mão de Obra	COL	
Supervisão Direta	a*COL	0,1 – 0,25
Manutenção e Reparos	b*CAPEX	0,02 - 0,1
Suprimentos Operacionais	c*CAPEX	0,002 – 0,02
Taxas de Laboratório	d*COL	0,1 – 0,2
Patentes e Royalties	e*OPEX	0 – 0,06
Custos Fixos de Produção (FMC)		
Depreciação	f*CAPEX	0,1
Impostos Locais e Seguros	g*CAPEX	0,014 – 0,05
Despesas Gerais da Planta	H*(COL+a*COL+b*CAPEX)	0,5 – 0,7
Despesas Operacionais Gerais (GMC)		
Custos de Administração	i*(COL+a*COL+b*CAPEX)	0,15
Custo de Distribuição e Venda	j*OPEX	0,02 – 0,2
Pesquisa e Desenvolvimento	k*OPEX	0,05
Custo Operacional (OPEX)	**DMC+FMC+GMC**	

Fonte: Turton *et al.*, 2009.

A fórmula geral do cálculo do custo operacional é dada pela Equação 20:

$$\mathbf{OPEX = 0,18 * CAPEX + 2,73 * COL + 1,23 * (CRM + CUT + CWT)} \qquad \textbf{Equação 20}$$

onde os custos com matéria prima (CRM), utilidades (CUT) e tratamento de efluentes (CWT) são calculados a partir das vazões das correntes envolvidas no processo e seus respectivos

preços.

Para o cálculo da mão de obra (COL) é necessário estimar o número de operadores necessários para a planta, utilizando-se, para tal, a Equação 21:

$$N_{op} = (4,5 * (6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{eq})^{0,5} \quad \textbf{Equação 21}$$

onde:

N_{op} = Número de operadores;

P = Número de operações envolvendo sólidos;

N_{eq}= Número de equipamentos principais

O cálculo da receita é realizado a partir das vazões e preços dos produtos.

A última fase desta análise econômica é o cálculo do fluxo de caixa. A metodologia utilizada neste trabalho foi o fluxo de caixa descontado (FCD), muito utilizado na avaliação econômica de empresas. A Tabela 56 apresenta os componentes do fluxo de caixa.

Tabela 56 – Fatores para Cálculo do Fluxo de Caixa

Componentes	Descrição	Fórmula(1)
Custos	OPEX + Depreciação	OPEX +d
Impostos	(Receita – Custos - Depreciação)*Imposto	(R-OPEX-d)*t
Lucro Líquido	Receita – Custos – Impostos	(R-OPEX-d)*(1-t)
Fluxo de Caixa	Lucro Líquido + Depreciação	(R-OPEX-d)*(1-t)+d

Fonte: Turton et al. (2009)

(1) *t* é Taxa de Imposto, d é depreciação, OPEX é o custo de produção e R é a Receita

8.2 Resultados da Análise Econômica

Os resultados da análise econômica são apresentados para as três Rotas de produção de gás de síntese.

8.2.1. CAPEX

Para o cálculo do custo, foram utilizados os dados dos três processos obtidos por simulação em ambiente ASPEN HYSYS, e os materiais recomendados para cada tipo de fluido, pressão e temperatura, seguindo-se as seguintes recomendações (TELLES, 2003;

CRAIDY, 2009):

1. Uso de materiais em função da temperatura:
    a. **Temperaturas até 343ºC:** Uso de Aço Carbono;
    b. **Temperaturas de 343 ºC a 520º C:** Uso de Aço Liga;
    c. **Temperaturas de 520ºC a 650ºC:** Uso de Aço Inox 304H;
    d. **Temperaturas de 650ºC a 900 ºC:** Uso de Inconel;

2. Gases cuja composição tem H_2 e CO_2:
    a. **Para equipamentos com menos de 92% de CO_2 e temperatura de até 200ºC:**
        i. Uso de aço carbono totalmente acalmados;
        ii. Para equipamentos de troca térmica, tubos em Aço Inox.
    b. **Para equipamentos com teor igual ou maior que 92% de CO_2:**
        i. Taxa de corrosão de até 0,1mm/ano: Uso de aço carbono totalmente acalmados;
        ii. Para equipamentos de troca térmica, tubos em Aço Inox.

3. **Equipamentos pertencentes ao pacote de Aminas:** Uso de Aço Inox 304.

Os custos de cada tipo de equipamento, o custo total dos módulos e o custo total da planta encontram-se na Tabela 57, para os três fluxogramas analisados, destacando-se com maior CAPEX a Rota 3 – WGS a alta pressão.

Tabela 57- CAPEX para Cada Tipo de Equipamento e Total

Tipo de equipamento	Rota 1	Rota 2	Rota 3
Bombas	US$ 252.900	US$ 386.900	US$323.900
Compressores	US$ 11.530.000	US$ 10.500.000	US$ 16.619.000
Acionadores	US$ 3.103.000	US$ 2.294.000	US$ 3.677.000
Vasos	US$ 527.400	US$ 720.000	US$ 553.100
Trocadores de Calor	US$ 3.338.001	US$ 4.986.090	US$ 4.737.464
Torres	US$ 8.566.000	US$ 8.566.000	US$ 8.556.000
Secador	US$ 82.0000	US$ 82.000	US$ 82.000
Gaseificador	US$ 11.700.000	US$ 7.900.000	US$ 7.900.000
Reator	US$ 0,00	US$ 366.000	US$84.000
Custo total dos Módulos	**US$ 39.100.000**	**US$ 35.800.000**	**US$ 42.500.000**
CAPEX TOTAL	**US$ 53.400.000**	**US$ 48.300.000**	**US$ 57.400.000**

8.2.2. OPEX

No Cálculo de OPEX, algumas premissas foram adotadas. Primeiramente, que a matéria prima, biomassa, é fornecida com uma umidade de 55%, por uma unidade próxima, que utilizará o CO_2 produzido no processo.

Adotou-se, adicionalmente:

(2) Segundo Mello (2008), a taxa de reposição de água em torres de resfriamento varia de 1% a 2%. Nesta dissertação foi utilizado um índice de reposição de 1% da vazão de recirculação.

(3) A vazão de reposição da solução de MEA utilizada para a separação do CO_2 do gás de síntese foi considerada como 0.00316 toneladas MEA por tonelada de CO_2 capturado, índice baseado em STANGELAND *et al.*(2009).

(4) Foram calculados os custos com mão de obra adotando-se o número de operadores calculados a partir da Equação 21 e um salário médio anual de US$ 52.900 por ano.

(5) O custo com utilidade está detalhado na Tabela 58 e na Tabela 59 são apresentados os preços utilizados no cálculo para as utilidades e suprimentos.

Tabela 58- Consumo e Custo de Utilidades

Utilidades	Gaseificação a Vapor	WGS a Baixa Pressão	WGS a alta pressão
Água de Resfriamento			
Trocadores de calor	2.865.681 GJ/ano	2.610.279 GJ/ano	2.487.779 GJ/ano
Condensadores	66.742 GJ/ano	85.384 GJ/ano	82.2998 GJ/ano
Vaso	58.504 GJ/ano	58.504 GJ/ano	58.504 GJ/ano
Custo	US$ 1.058.788 /ano	US$ 974.975/ano	US$ 932.287 /ano
Eletricidade			
Compressores	271.390 GJ/Ano	299.592 GJ/ano	289.236 GJ/ano
Bombas	5.825 GJ/ano	8.976 GJ/ano	8.976 GJ/ano
Custo	US$ 4.657.000/ ano	US$ 5.183.000/ ano	US$ 4.999.000 /ano
Vapor de Baixa Pressão			
Refervedor	74.482 GJ/ano	419.845 GJ/ano	-
Custo	US$ 989.120/ano	US$ 5.575.540/ano	-
Custo Total das Utilidades			
CUSTO (US$/ano)	US$ 7.454.197/ano	US$ 11.733.515/ano	US$ 5.931.287 /ano

Tabela 59 – Custos das Utilidades e Suprimentos

Custos (US$/GJ)	Preço
Vapor de Baixa Pressão	13,28
Água de resfriamento	0,354
Eletricidade	16,80
Gás Natural	11,10

Fonte: Turton *et al.*, 2009

O custo das matérias primas é apresentado na Tabela 60.

Tabela 60 – Custo das Matérias-Primas

Matéria Prima	Custo (US$/kg)	Fonte
Microalga	0,20	SCHWARTZ, 2011
MEA	1,40	ICISPRICE, 2012
Oxigênio	0,05	RNASINC, 2012

A Tabela 61 apresenta o resultado obtido para o OPEX de cada processo, destacando-se como menor OPEX a Rota 3.

Tabela 61 – Resultado do Cálculo do OPEX para Cada Rota Investigada

Componente	Rota 1	Rota 2	Rota 3
CAPEX	US$ 53.400.000	US$ 48.300.000	US$ 57.400.000
COL	US$ 211.600	US$ 211.600	US$ 211.600
Utilidades	US$ 7.454.197	US$ 11.733.515	US$ 5.931.287
Matéria-Prima	US$ 62.415.568	US$ 63.975.954	US$ 64.059.998
OPEX	US$ 101.056.617	US$ 106.418.440	US$ 100.976.613

8.2.3. RECEITAS E CUSTOS

Além dos custos de CAPEX e OPEX da planta, para cálculo do fluxo de caixa é necessário o cálculo da receita dos processos propostos. O preço de cada um dos produtos do processo é apresentado na Tabela 62.

Tabela 62 – Valores da Receita do Processo

Produto	Preço de Venda (US$/kg)	Fonte
Gás de síntese	0,38	ETSAP, 2011
CO_2	0,003	INDALA, 2004

A Tabela 63 apresenta a vazão de cada um dos produtos e a receita de cada um dos processos estudados.

Tabela 63 – Receitas de cada um dos processos

Corrente	Rota 1	Rota 2	Rota 3
Corretes Líquidas			
Gás de Síntese (t/h)	38,77	38,77	38,68
CO_2 (t/h)	15,44	15,74	15,45
Receita Total			
Receita (US$/ano)	**122.340.367**	**122.347.857**	**122.057.513**

Verifica-se que as rotas têm receitas similares, no entanto a Rota 2 apresentou a melhor receita.

8.2.4. FLUXO DE CAIXA

O fluxo de caixa foi desenvolvido considerando-se um período de 20 anos de uso da planta. As premissas utilizadas foram (Turton *et al.*, 2009):

1. O investimento será dividido em duas parcelas: 60% no primeiro ano e 40% no segundo ano.
2. A depreciação foi calculada a partir do método MACRS ("*Modified Acelerated Cost Recovery System*") a partir do terceiro ano, ano em que a planta entrará em operação;
3. Foi considerada uma taxa de impostos total de 45% para o cálculo do lucro líquido e fluxo de caixa;
4. A taxa de risco considerada foi de 10%, para cálculo do caixa descontado.

Os resultados obtidos para cada um dos fluxogramas propostos para a Rota 1, 2 e 3 são apresentados nos gráficos das Figuras 45, 46 e 47, respectivamente. A Taxa Interna de Retorno (TIR) é uma taxa de desconto que ao ser aplicada a um fluxo de caixa, faz com que os valores das despesas, trazidos para o valor presente, seja igual aos valores dos retornos dos investimentos, também trazidos para o valor presente (VPL=0). A TIR é a taxa de retorno necessária para igualar o valor investido (valor presente) com os seus respectivos retornos futuros ou saldos de caixa, quando usada em análise de investimentos, esta significa a taxa de retorno de um projeto. A

Tabela 64 apresenta os indicadores econômicos calculados para as três rotas investigadas.

Tabela 64– Indicadores Econômicos Calculados para as Três Rotas Avaliadas

Indicador Econômico	ROTA 1 Gaseificação com Vapor	ROTA 2 WGS a Baixa P	ROTA 3 WGS a Alta P
Tempo de Retorno	6 anos	7 anos	4 anos
Valor Presente Líquido	US$ 47,92 Milhões	US$ 30,96 Milhões	US$ 147,50 Milhões
Taxa de Retorno de Investimento	13%	10%	30%

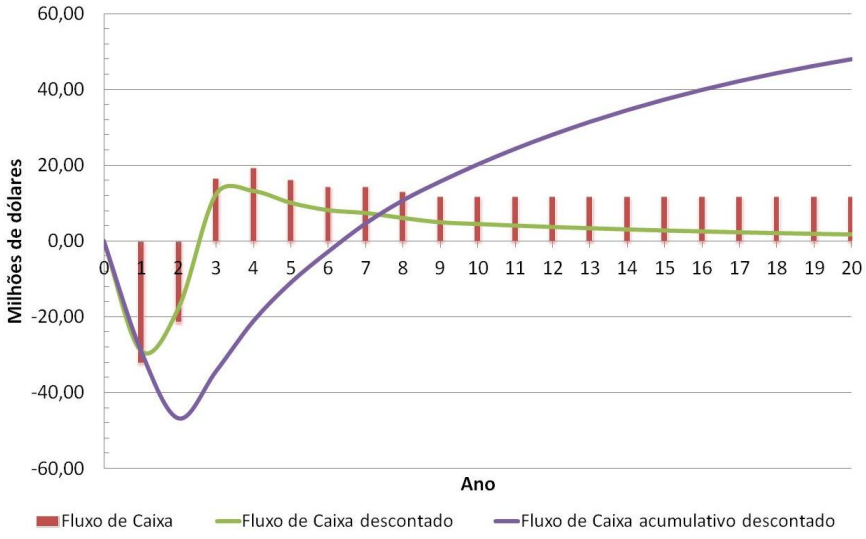

Figura 45 – Fluxo de Caixa Fluxograma de Gaseificação a Vapor

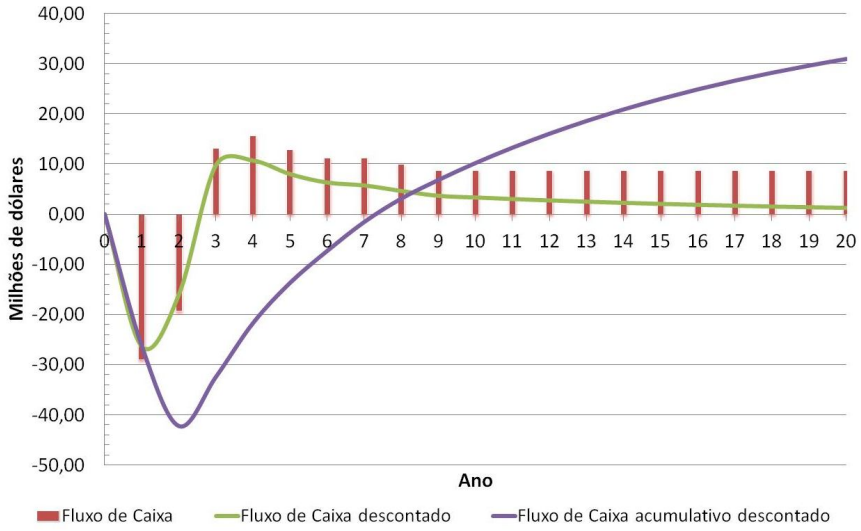

Figura 46 – Fluxo de Caixa do Fluxograma de *Water Gas Shift* a Baixa Pressão

.

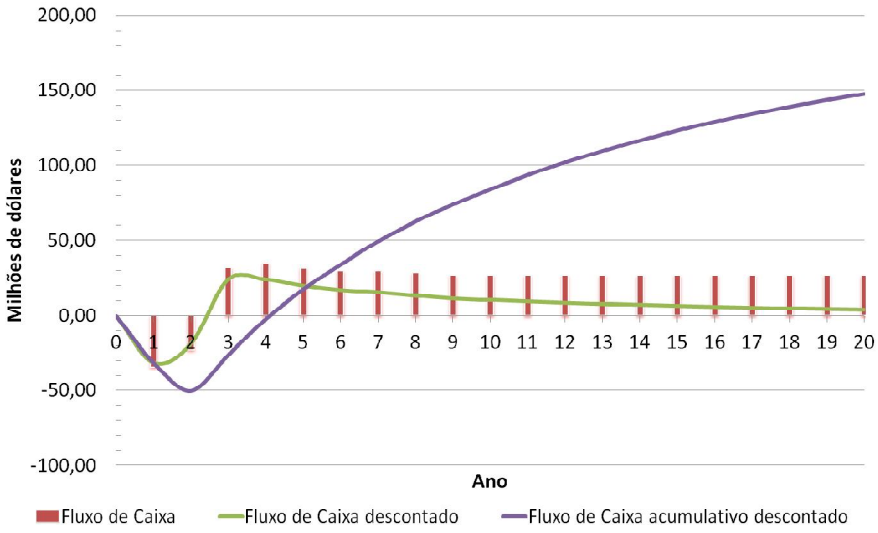

Figura 47 – Fluxo de Caixa do Fluxograma de *Water Gas Shift* a Alta Pressão

Destaca-se o desempenho econômico da Rota 3, que apresentou um desempenho financeiro superior as demais rotas.

8.3 Análise de Sensibilidade ao preço da Microalga

O custo da microalga depende da tecnologia empregada na produção, reuso de nutrientes, taxa de crescimento, dentre outros. Schwartz (2011) apresenta uma variação deste preço de US$ 0,10 a US$ 0,47.

Devido a esta variabilidade do preço da microalga, que impacta diretamente na análise

econômica, foi elaborada uma análise de sensibilidade da rentabilidade da rota que apresentou o melhor desempenho econômico frente à flutuação de preços, os custos utilizados nesta análise são US$ 0,25/ 0,30 e 0,35/kg.

Os resultados desta análise elaborada para a Rota 3, rota com melhor desempenho econômico, são apresentados pela Tabela 65 e Figuras 48, 49 e 50.

Tabela 65– Indicadores Econômicos Calculados Frente á Variação de Preços – Rota 3

Indicador Econômico	Preço Base – US$ 0,20/kg	Preço 1 – US$ 0,25/kg	Preço 2 – US$ 0,30/kg	Preço 3 – US$ 0,35/kg
Tempo de Retorno	4 anos	5 anos	8 anos	-
Valor Presente Líquido	US$ 147,50 Milhões	US$ 58,45 Milhões	US$ 14,87 Milhões	US$ -28.71 Milhões
Taxa de Retorno de Investimento	30%	20%	8%	-

Observa-se que a rentabilidade das rotas propostas é fortemente influenciada pelo custo da matéria-prima, a elevação de US$ 0,15 /kg já tornou inviável economicamente a Rota 3, sendo que as demais ficariam inviáveis diante de variações de preço ainda menores.

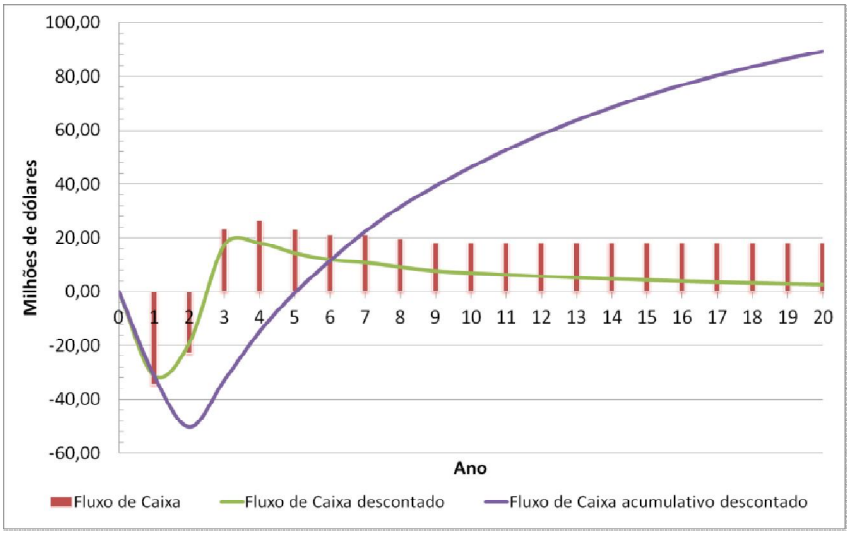

Figura 48 – Fluxo de Caixa da Rota 3 – Microalga a US$ 0,25/kg

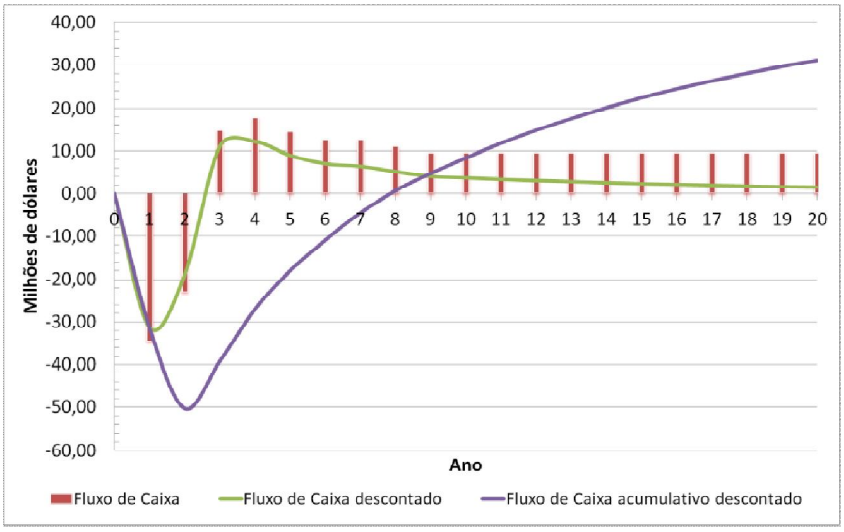

Figura 49 – Fluxo de Caixa da Rota 3 – Microalga a US$ 0,30/kg

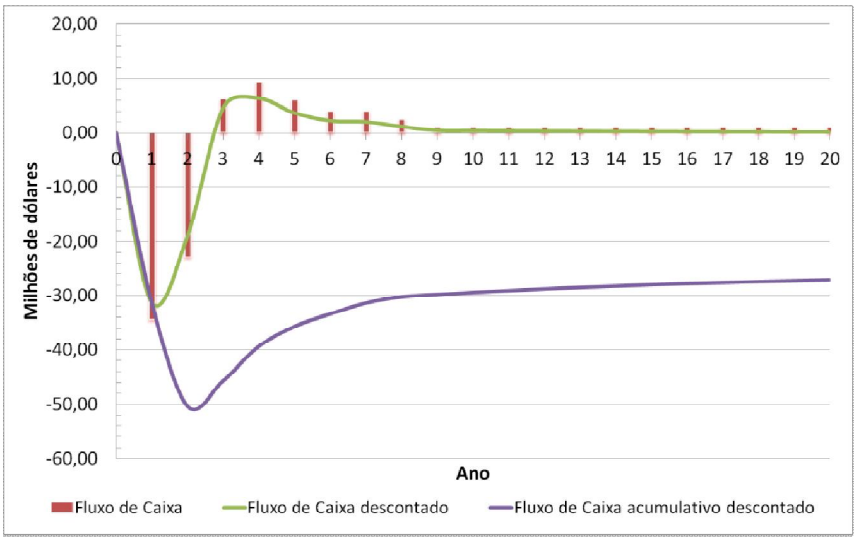

Figura 50 – Fluxo de Caixa da Rota 3 – Microalga a US$ 0,35/kg

8.4 Discussão dos Resultados

Dos fluxogramas estudados, o que apresentou o maior custo capital (CAPEX) foi o fluxograma da Rota 3, em função da grande quantidade de compressores necessários. Nota-se que o CAPEX de todas as rotas propostas tem grande influencia do custo do par compressor-acionador, gaseificador e torres absorvedoras e regeneradoras, conforme mostra a Figura 51.

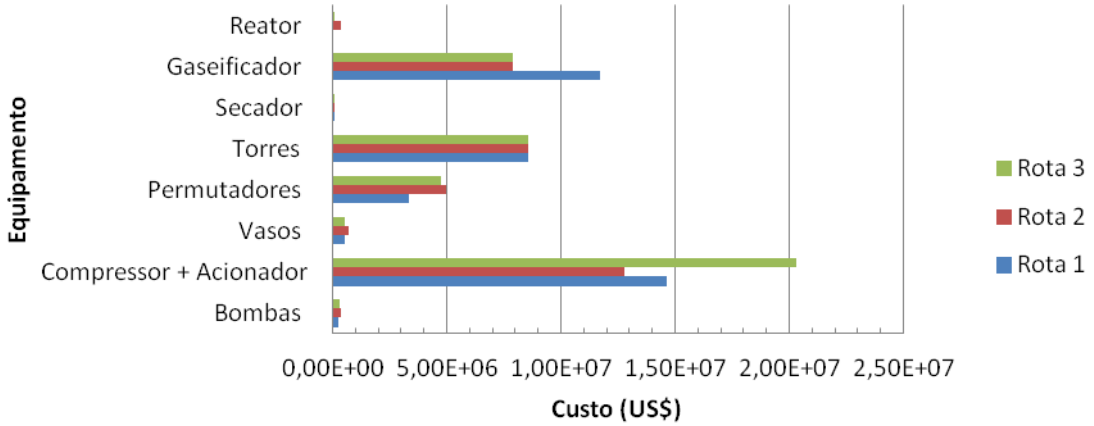

Figura 51- Custo dos Módulos dos Equipamentos

Em relação ao OPEX, a Rota 3 tem o menor custo, influenciado principalmente pelo fato de ser autossuficiente na produção de vapor, uma vez que foram adicionados trocadores de eficiência térmica para tal. Os custos com água de resfriamento foram significativamente diferentes nos processos estudados, sendo menor também na Rota 3, em função da geração de vapor em permutadores de calor de eficiência térmica, o que diminui o consumo de água de resfriamento.

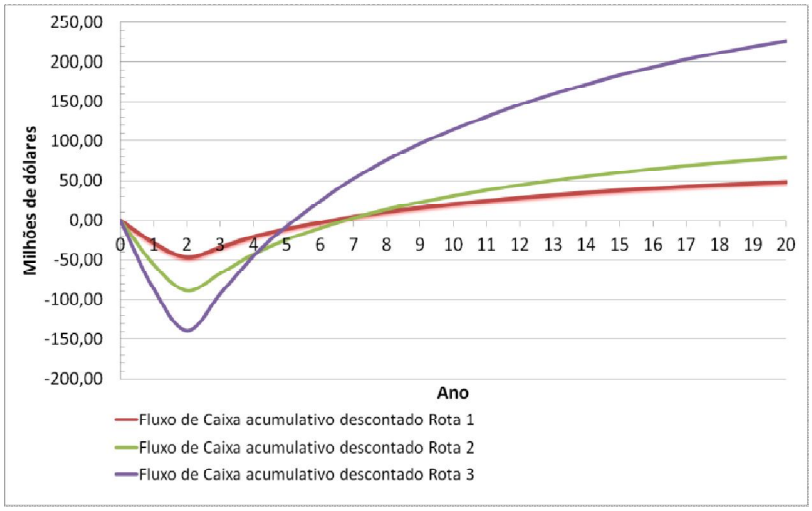

Figura 52 – Comparação do Fluxo de Caixa Acumulativo dos Fluxogramas

Em relação ao consumo de eletricidade, a Rota 1 teve os menores custos, principalmente em função da potência necessária nos compressores utilizados, principal consumo de energia elétrica em todas as rotas estudadas.

Enfim, conforme apresentado no gráfico comparativo da Figura 52, o fluxograma que teve melhor desempenho e viabilidade econômica foi o da Rota 3 – WGS a alta pressão, sendo que os indicadores econômicos da

Tabela 64 quantificam a superioridade da Rota 3.

9 CONCLUSÕES

Neste estudo avaliou-se a gaseificação de microalga *Chlorella vulgaris* em ambiente computacional ASPEN HYSYS, sob três Rotas Tecnológicas: 1) Gaseificação com Vapor, 2) Gaseificação com Oxigênio Seguida por WGS a baixa Pressão, e 3) Gaseificação com Oxigênio Seguida por WGS a alta Pressão. Resumem-se neste Capítulo as principais conclusões de cada fluxograma, bem como as avaliações qualitativas e quantitativas apresentadas.

9.1 Rota 1 - Gaseificação a Vapor

O desempenho econômico deste processo em relação aos demais é mediano, tendo um retorno do investimento previsto em seis anos após o inicio do investimento e ao quarto ano de operação da mesma, com uma taxa interna de retorno de 13%.

Ambientalmente, este fluxograma tem o pior desempenho em relação aos demais, apresentando o maior consumo de água e energia, oriunda de fontes não renováveis, em relação aos demais processos. Em relação ao consumo de energia elétrica, este processo tem o melhor desempenho, uma vez que este utiliza uma quantidade menor de compressores. Com base no algoritmo WAR, conclui-se que esta Rota apresenta o maior potencial de impacto ambiental, sendo, portanto, a de pior desempenho ambiental. Neste aspecto, destacam-se as categorias de impacto HTPE e PCOP, que tanto em relação ao potencial de impacto oriundo pela produção do gás de síntese quanto ao impacto potencial gerado pelo processo global, mostram-se com desempenho inferior às demais rotas de produção estudadas.

Este desempenho em relação a estes dois índices deve-se principalmente maior produção total de CO deste fluxograma, no caso da avaliação apenas da produção, quanto pela quantidade de combustível fóssil necessário para geração de energia térmica. O desempenho econômico desta Rota ficou intermediário entre as demais Rotas avaliadas.

9.2 Rota 2 - *Water Gas Shift* a Baixa Pressão

A Rota 2 exibiu o pior desempenho econômico em relação às demais Rotas avaliadas, tendo um retorno do investimento previsto em sete anos após o inicio do investimento e ao quinto ano após o inicio da operação da mesma, com uma taxa interna de retorno de 10%.

No entanto, o seu desempenho ambiental global é mediano em relação aos demais com baixo consumo de água, com consumo de energia e produção de CO_2 intermediário e com um consumo de energia elétrica um pouco maior em relação aos demais (0,01 MWh/ton de biomassa). Este desempenho ambiental intermediário se repete em relação ao potencial de impacto ambiental, tendo todas as categorias de impacto calculadas exibindo um valor intermediário em relação aos demais.

9.3 Rota 3 - *Water Gas Shift* a Alta Pressão

O melhor desempenho econômico dentre as Rotas avaliadas é apresentado por esta alternativa de processo, tendo um retorno do investimento previsto em quatro anos após o inicio do investimento e ao segundo ano após o início da operação da mesma, com uma taxa interna de retorno de 30%.

Este desempenho superior se deve principalmente em relação ao baixo consumo de energia térmica, menores dimensões do reator de *Water Gas Shift* (operam a pressão elevada) e dos trocadores de calor do sistema de captura por MEA, aliado a um consumo de energia elétrica intermediário e a um bom desempenho em relação à produção de CO_2 (gerando uma receita maior).

O bom desempenho deste fluxograma se repete também na área ambiental, com menor emissão de poluentes e consumo de combustíveis fósseis, o que acarreta o menor potencial de impacto ambiental. Os únicos itens em que não tem o melhor desempenho em relação aos demais referem-se ao consumo de energia elétrica e de água, onde apresenta um desempenho intermediário.

9.4 Conclusões Finais

Nas três alternativas tecnológicas investigadas, a quantidade de gás de síntese produzido por cada um deles, assim como sua razão H_2/CO_2, são praticamente iguais.

O desempenho ambiental dos casos estudados é fortemente influenciado pela quantidade de energia térmica reaproveitada no processo, fator este que também influencia no desempenho econômico dos casos estudados, favorecendo positivamente a Rota 3.

Portanto, dentre fluxogramas propostos para a produção de gás de síntese por gaseificação de microalga *Chlorella vulgaris*, o que apresentou o melhor desempenho

ambiental e econômico foi o fluxograma de gaseificação seguida por reação *Water Gas Shift* operando a alta pressão (Rota 3).

Além disso, conclui-se que o sucesso econômico das rotas estudadas é fortemente influenciada pelo preço da matéria-prima (microalga) e das receitas do processo.

9.5 Recomendação para Trabalhos Futuros

A avaliação técnica, econômica e ambiental será beneficiada com a inclusão da biofixação de CO_2 à fronteira de estudo, integrando-se a produção e o beneficiamento de biomassa, inclusive com extração de bioprodutos de interesse comercial antes da etapa de gaseificação.

Adicionalmente, para as alternativas que contemplam o uso de oxigênio como agente de gaseificação, recomenda-se a inclusão no fluxograma de processo de unidade de separação de ar.

Além disso, o cenário econômico das rotas estudadas nesta dissertação, deve ser avaliado, investigando-se com maior detalhamento o impacto do custo de matéria prima e receitas em ambiente de incerteza de mercado.

Por último, recomenda-se a análise de sensibilidade do gaseificador frente ao beneficiamento de outras biomassas, avaliando a flexibilidade de operação da planta e o impacto econômico e ambiental desta flexibilização.

APÊNDICE A – DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPAMENTOS

Neste Apêndice, são apresentadas as metodologias de cálculo e dimensionamento dos equipamentos, dispostas por tipo de equipamento.

A maior parte dos procedimentos foi obtida de livros específicos para dimensionamento de equipamentos de processos químicos e de processamento de gás natural (CAMPBELL, 1992; SILLA, 2003).

A.1 Compressores e Turbinas

A partir da simulação no ambiente ASPEN HYSYS, é possível obter a potência do compressor ou da bomba. Para complementar as informações a respeito deste equipamento, é possível determinar o seu tipo, de acordo com o gráfico da Figura 53.

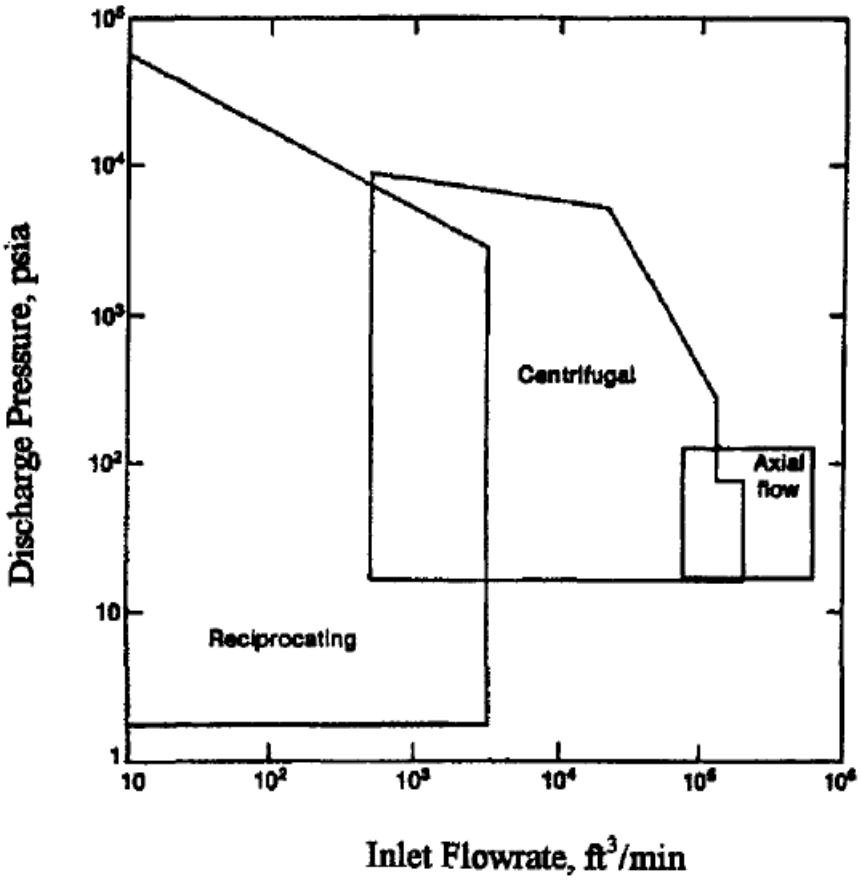

Figura 53 – Carta de seleção de compressores
Fonte: Silla, 2003.

APÊNDICE A – DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPEMANTOS

A.2 Vasos

Para o dimensionamento de casos de separação, podem ser utilizados dois critérios:

- **VELOCIDADE DO VAPOR:**

1º) Cálculo da velocidade do vapor a partir da Equação de "*Souders-Brown*":

$$\mathbf{v = k\sqrt{\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V}}} \qquad \textbf{Equação 22}$$

onde:

v = velocidade do vapor (m/s)

$\boldsymbol{\rho_L}$ = densidade do líquido (kg/m³)

$\boldsymbol{\rho_V}$ = densidade do vapor(kg/m³)

k = parâmetro para reduzir "v" (perda de carga)

Valores de k para vasos verticais:

- k = 0.107 de 0 a 7 barg; subtrair 0.003 para cada 7 bar acima;
- para soluções de glicol ou amina, multiplicar K por 0.6 – 0.8
- para vasos de sucção de compressores, multiplicar K por 0.7 – 0.8

2º) Cálculo do Diâmetro através da seguinte equação:

$$\boldsymbol{D = \sqrt{\frac{4Q_v}{\pi F_g v}}} \qquad \textbf{Equação 23}$$

onde:

$\mathbf{Q_v}$ = vazão de vapor (m³/s)

$\mathbf{F_g}$ = fator geométrico (F_g = 1)

D = diâmetro do vaso (m)

3º) Cálculo da Altura através de razões típicas de H/D presentes na literatura (variam de acordo com o tipo de vaso e do serviço).

OBS: Razão típica de H/D: de 2,5 a 5

Nesta dissertação, foi utilizada a razão **H/D = 3,0.**

- **TEMPO DE RETENÇÃO DO LÍQUIDO:**

1º) Cálculo do Volume do vaso, de acordo com a equação a seguir (considerando que o vaso está 50% cheio):

$$V = 2Q_L t \qquad \textbf{Equação 24}$$

onde:

V = volume do vaso (m^3)

$\mathbf{Q_L}$ = vazão do líquido (m^3/s)

t = tempo de retenção (s)

OBS: Tempo típicos de retenção

- Para separação L/V de hidrocarbonetos: **3 min**
- Para separação L/L água e glicol: **20 a 30 min**

2º) A partir do volume e da razão H/D, são calculadas a Altura (H) e o Diâmetro (D).

A.3 Trocadores de Calor

A partir da simulação no ambiente ASPEN HYSYS, é possível se obter o produto **U.A** para cada trocador de calor, onde:

- **U** = Coeficiente Global de Transferência de Calor ($W/m^2.K$)
- **A** = área do trocador de calor (m^2)

Sendo assim, a partir de valores da literatura para **U**, é possível calcular a área. NaTabela 66, encontram-se valores típicos para U utilizados nesse trabalho.

Tabela 66 – Valores Típicos para o Coeficiente Global de Transferência de calor
Fonte: Adaptado de Campbell, 1992.

U (W/m^2K)	Min.	Máx.	Méd.
Resfriadores com Água			
Gás (até 3.5 MPa)	200	285	242,5
Gás (3.5 -7 MPa)	285	455	370
Gás (>7 MPa)	455	570	512,5
MEA	740	850	795
Ar	85	140	112,5
Água	965	1135	1050
Condensadores com Água			
Regenerador de Amina	570	625	597,5
Hidrocarbonetos Leves	480	765	622,5
Refervedores			
Vapor	795	910	852,5
Óleo Quente	510	680	595
Glycol	55	115	85
Amina	570	680	625
Geral			
Óleo-Óleo	455	570	512,5
MEA Rica-MEA Pobre	680	740	710
Gás–Gás (Até 3.5 MPa)	285	395	340

A.4 Torres

Nesta dissertação, foram utilizadas colunas absorvedoras do tipo recheio e colunas regeneradoras de amina do tipo prato. A seguir, apresenta-se a metodologia de dimensionamento de cada tipo de torre.

A.4.1 Torres do Tipo Prato

A partir da simulação no ambiente ASPEN HYSYS, é possível obter o número de pratos teóricos da coluna, além dos valores para densidade e viscosidade do líquido e do vapor, no primeiro e no último prato.

1º) De posse dessas densidades e viscosidades obtidos do ASPEN HYSYS, é possível calcular o diâmetro do topo e do fundo da coluna. O maior valor entre os dois encontrados é o **diâmetro (D)** selecionado.

2º) A altura é obtida a partir do espaçamento entre os pratos e do número de pratos reais, calculado a partir do número de pratos teóricos, obtidos na simulação, e da eficiência da coluna, que varia de acordo com o tipo de coluna. Estes quando multiplicados pelo espaçamento mais uma folga de 15%, chega-se ao valor da **altura (H)** da coluna.

O valor de espaçamento entre os pratos pode ser obtido na literatura, conforme Tabela 67.

Tabela 67 – Valores Típicos de Espaçamento entre Pratos

Ks	Espaço entre Pratos (m)		
	0,46	**0,61**	**0,76**
Absorvedoras - Aminas	-	0,0297	0,0333
Fracionadoras	0,0372	0,0458	0,0508

Fonte: Adaptado de Campbell, 1992.

A.4.2 Torres do Tipo Recheio

A partir da simulação no ambiente ASPEN HYSYS, é possível obter o número de pratos teóricos da coluna, além das vazões das correntes de líquido e vapor, dos valores para densidade e viscosidade de cada corrente.

O diâmetro da coluna pode ser calculado com base em dois critérios, critério de inundação ou critério no de perda de carga aceitável. Nesta dissertação, foi utilizado apenas o critério da perda de carga aceitável, uma vez que as curvas da Correlação de Eckert apresentam sérias limitações, quando aplicadas na previsão das quedas de pressão dos recheios mais recentes. É aconselhável usar esta correlação apenas para os recheios aleatórios de primeira geração ou, mais genericamente para aqueles cujos fatores de recheio sejam maiores 197 m^{-1} ou 60 ft^{-1}.

1. Critério da Perda de Carga:

i. Fp: Fator de recheio =f (forma, material e dimensões do recheio)

A Perda de Carga pode ser calculada a partir da correlação de Kister Gill, válida para recheios com Fp entre 30m^{-1} e 197 m^{-1}, característica obtida da Figura 54. O ΔP para condições de inundação é dado por:

$$(\Delta P/z)f = 40{,}912(Fp)^{0,7} \qquad \textbf{Equação 25}$$

Onde, F_p é dado em m^{-1} e a queda de pressão em Pa/m.

APÊNDICE A – DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPEMANTOS

Name	Material	Nominal Size, mm	Surface area m^2/m^3	% Voids	Packing factor, m^{-1}	Vendor
*Intalox saddles	M	(No. 25)		97	135	Koch-Glitsch, Inc.
"IMTP"		(No. 40)		97	24	Wichita, Kansas USA
		(No. 50)		98	59	
*Pall rings	M	16	—	92	266	(Generic)
		25	205	94	184	
		38	130	95	131	
		50	115	96	88	
		90	92	97	59	
*Pall rings	P	16	340	87	310	(Generic)
		25	205	90	180	
		50	130	91	131	
		90	100	92	85	
Berl saddles	C	13	465	62	790	(Generic)
		25	250	68	360	
		38	150	71	215	
Intalox saddles	C	13	625	78	660	Koch-Glitsch, Inc.
		25	255	77	197	Wichita, Kansas USA
		50	118	79	98	
		75	92	80	70	
Intalox saddles	P	25	206	91	131	Koch-Glitsch, Inc.
		50	108	93	92	Wichita, Kansas USA
		75	88	94	59	
Raschig rings	C	13	370	64	1900	(Generic)
		25	190	74	587	
		38	120	68	305	
		50	92	74	213	
		75	62	75	121	
Raschig rings	M	19	245	80	730	(Generic)
		25	185	86	470	
		38	130	90	270	
		50	95	92	187	
		75	66	95	105	

*Through-flow packing
Materials of construction: C = ceramic; M = metal; P = plastic (usually polypropylene)

Figura 54 – Características dos recheios randômicos
Fonte: Couper *et al.*, 2010.

Perdas de carga recomendadas para colunas de recheio:

i. Colunas que trabalham a P atm (**ΔP** entre 400 a 600 Pa/m)

ii. Colunas a vácuo: (**ΔP** entre 8 a 40 Pa/m)

iii. Colunas que trabalham com pressão alta: (**ΔP** 800 a 1200 Pa/m)

iv. Para enchimentos com Fp > 197 m-1 os autores recomendam que seja considerada uma queda de pressão de 1634 Pa/m que basicamente coincide com a curva tracejada da correlação de Eckert (Curva de inundação).

Cálculo do Fator de Fluxo:

$$\psi = \frac{L}{V}\left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.5} \qquad \textbf{Equação 26}$$

Com estes dois parâmetros calculados, utiliza-se a carta de para estimativa do CG, Figura 55, sendo que o fator de capacidade do gás é definido por:

APÊNDICE A – DIMENSIONAMENTO DOS EQUIPEMANTOS

$$C_G = \upsilon_G \left[\frac{\rho_G}{(\rho_L - \rho_G)}\right]^{0.5}$$ **Equação 27**

onde:

υ_G = velocidade superficial da fase gasosa, igual à velocidade de inundação.

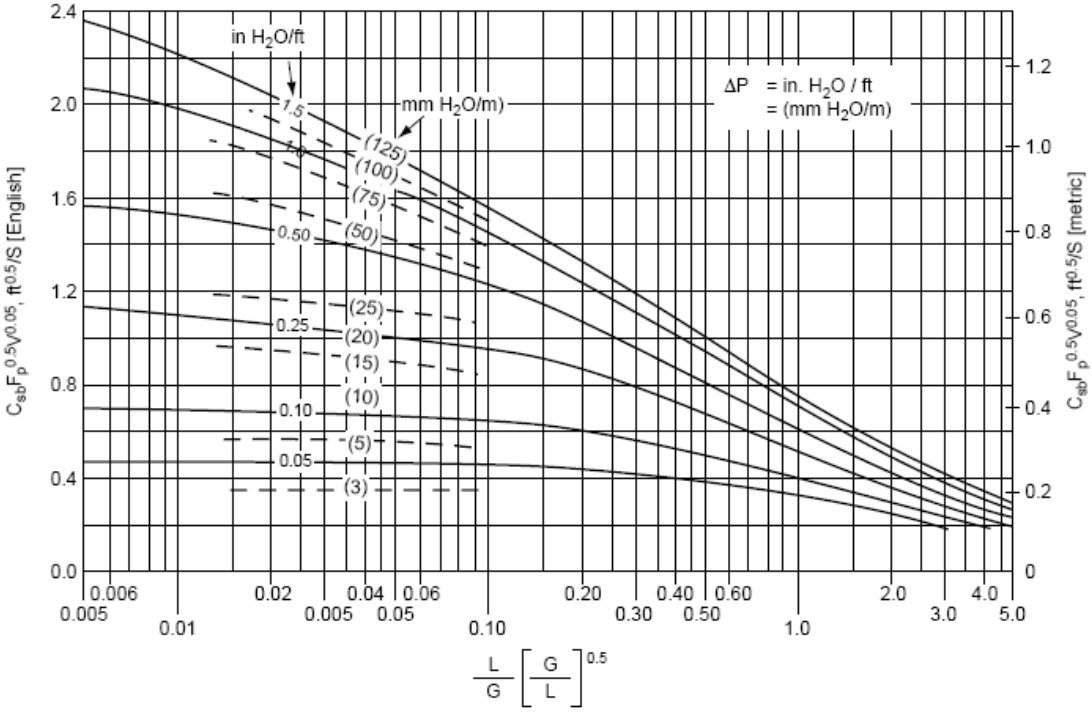

Figura 55- Carta para cálculo da queda de pressão e capacidade máxima do recheio
Fonte: Couper *et al.*, 2010.

A velocidade de operação do gás deve estar entre 60% e 80% da velocidade de inundação, sendo que, com o valor da velocidade operacional, conforme a partir da equação abaixo, calcula-se a área da torre e consequentemente o diâmetro.

$$V_{op} = G/A*\rho g$$ **Equação 28**

Para calcular a altura da torre, admite-se que a zona recheada da coluna é hipoteticamente dividida em um determinado número de segmentos de igual altura que atuam como um estágio de equilíbrio.

A abordagem do conceito do HETP (*Height Equivalent to a Theoretical Plate*) não tem uma descrição física rigorosa do mecanismo na coluna recheada, mas pode ser usado para obter valores indicativos da altura da coluna com recheio aleatório ou estruturado.

HETP: A altura de cada um dos segmentos hipotéticos que atua como um estágio de

equilíbrio teórico é dado por:

$$HETP = \frac{Altura\ da\ Coluna}{Número\ de\ Pratos\ teóricos} \qquad \textbf{Equação 29}$$

Características:

i. Os valores mais frequentes do HETP estão entre 0,3 m e 0,6 m.

ii. Sistemas envolvendo aminas ou glicóis (para os quais a tensão superficial é aproximadamente 0,04 N/m o valor do HETP deve ser multiplicado por 1,5 (Kister).

iii. Sistemas aquosos que apresentam valores de tensão superficial maiores (σ~ 0,07 N/m) o valor obtido para o HETP deve ser multiplicado por 2.

A.5 Reatores

Para o dimensionamento do reator catalítico, leito fixo ou homogêneo, a velocidade espacial é um modo de dimensionamento rápido do reator.

A velocidade espacial é definida como a razão entre a vazão volumétrica de alimentação ou a vazão mássica de alimentação do reator em relação ao volume/massa de catalisador, sendo estas calculadas nas condições normais de temperatura e pressão. O volume do reator pode ser calculado a partir da seguinte equação (COUPER *et al.*, 2010):

$$\mathbf{V_R = (Q_c / (\rho_c * WHSV)} \qquad \textbf{Equação 30}$$

onde:

V_R: Volume do Reator dado em m^3;

Q_c = Vazão volumétrica de alimentação do reator em m^3/h;

WHSV = Velocidade espacial dada em h^{-1}.

A.6 Secadores

O dimensionamento de secadores depende do tipo de secador, sendo que a seleção do tipo de secador é baseada na forma de operação e tipo de material alimentado. Para operação com materiais granulares, em pasta ou fibroso, em operação contínua em larga escala (COUPER, 2010) aponta para o uso de secador fluidizado ou rotativo.

Neste estudo foram utilizados secadores do tipo fluidizado, os quais tem tempo de

residência curto e operam com partículas de pequeno diâmetro, além de proporcionar altas taxas de transferência de calor, com distribuição uniforme da temperatura.

Para o dimensionamento do secador, calcula-se o calor necessário para vaporizar a água contida no material a ser secado. A partir deste fluxo de calor necessário, calcula-se a vazão de ar necessária, à temperatura e pressão disponíveis, dados estes retirados da simulação no ASPEN HYSYS.

Para o dimensionamento do volume e área de troca térmica, foi utilizado (COUPER *et al.*, 2010):

1 Tempo de residência de 3 minutos;
2 Volume adicional do secador de 30%;
3 Velocidade do ar de 10 min.

A.7 Gaseificador

O dimensionamento de gaseificadores não é um procedimento mostrado por livros de processos e seu custo não é tabelado pelos livros de referência. Neste estudo, o objetivo do dimensionamento dos equipamentos é a estimativa de seu custo, sendo assim, foi considerada a premissa de dimensiona-los tomando como base o dimensionamento e calculo de custos de fornos. Para validar esta premissa, o custo do gaseificador foi estimado a partir do dimensionamento deste como um forno, pelo fluxo térmico necessário.

Após a estimativa de custo, comparou-se o custo obtido utilizando esta premissa com artigos que o custo de gaseificadores com capacidade de gaseificação semelhante.

Segundo Spath *et al.* (2005) o custo de um gaseificador em 2002, um gaseificador de uma planta com a capacidade de gaseificação de 2000 ton/dia de cavacos de madeira, teria um custo base em 2002 US$ 6.636.603. O custo estimado para o gaseificador da rota de gaseificação a vapor com esta mesma capacidade foi estimada em US$ 9.927.918, sendo assim ficou validada a premissa para estimativa de custo.

REFERÊNCIAS

1. AMADEO, N. E., LABORDE, M. A. Hydrogen production from the low-temperature water-gas shift reaction: kinetics and simulation of the industrial reactor. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 20, n. 12, p. 949-956, 1995.

2. ANASTAS, P., ZIMMERMAN, J. Densign of through the 12 Principles Green Engineering. **Environmental Science & Technology**, p. 94-101, Março 2003.

3. Araújo, E. S., Hidalga, V., Gianneti, B. F, Almeida, C. M. V. B. **Ecologia Industrial:um Pouco de História**, 2011. Disponivel em: <http://www.hottopos.com/regeq12/art2.htm>. Acesso em: 05 maio 2011.

4. ARESTA, M., DIBENEDETTO, A., BARBERIO, G. Utilization of macro-algae for enhanced CO2 fixation and biofuels production Development of a computing software for an LCA study. **Fuel Processing Technology**, n. 86, p. 1679– 1693, 2005.

5. ASSEFA, G., FROSTELL, B. Social sustainability and social acceptance in technology assessment: A case study of energy technologies. **Technology in Society**, n. 29, p. 63-78, 2007.

6. AUBÉ, F. Guide for computing CO2 emissions associated with energy use. **CADDET Energy Efficiency**, 2001. 25-27.

7. BALAT, M. Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work. **Energy Conversion and Management**, Trabzon, n. 52, p. 1479–1492, 2011. ISSN doi:10.1016/j.enconman.2010.10.011.

8. BELGIORNO, V., DE FEO, G., ROCCA, C. D., NAPOLI, R. M. A. Energy from gasification of solid wastes. **Waste management**, v. 23, n. 1, p. 1-15, 2003. ISSN ISSN 0956-053X.

9. BENEDICTO, S. C. L. **Análise Ambeintal na Industria do Biodiesel: Estudo Comparativo das Rotas de Produção**. 2009. 65f. Monografia (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2009.

10. BHOLA, V., DESIKAN, R., SANTOSH, S.K., SUBBURAMU, K. Effects of parameters affecting biomass yield and thermal behaviour of Chlorella vulgaris. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 111 n. 3, p. 377–382, 2011.

11. BIOMASS TECHNOLOGY GROUP. Btgworld. **Reforming in supercritical water**. Disponivel em: <http://www.btgworld.com/en/rtd/technologies/supercritical-water-reforming>. Acesso em: 26 maio 2012.

12. BOERRIGTER, H., VAN DER DRIFT, B. "Biosyngas" Key-Intermidiate in Production of Renewable Transportation Fuels, Chemicals, and Electricty: Optimum Scale and Economic Prospects of Fischer-Tropsch Plants. **14th European Biomass Conference & Exhibition**, Paris, Outubro 2005.

13. BONENFANT, D., MIMEAULT, M., HAUSLER, R. Determination of the structural

REFERÊNCIAS

features of distinct amines important for the absorption of CO2 and regeneration in aqueous solution. **Ind Eng Chem Res**, n. 42, p. 3179-3184, 2003.

14. BRIDGWATER, A. V. **The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation**. v. 74, p. 631-653, 1995.

15. CABEZAS, H., BARE, J.C., MALLICK, S.K. Pollution prevention with chemical process simulators: the generalized waste reduction (WAR) algorithm — full version. **Computers and Chemical Engineering**. n. 23, p. 623–634, 1999.

16. CAMPBELL, J. M. **Gas Conditioning and processing**. 7th Edition. ed. USA: Campbell Petroleum Series, 1992.

17. CENBIO. **Comparação entre Tecnologias de Gaseificação de Biomassa Existentes no Brasil e noExterior e Formação de Recursos Humanos na Região Norte**. Centro Nacional de Referência em Biomassa. São Paulo. 2002.

18. CENBIO. Comparação entre Tecnologias de Gaseificação de Biomassa Existentes no Brasil e no Exterior e Formação de Recursos Humanos na Região Norte. **Estado da Arte da Gaseificação**, 2002.

19. CHANG, A.C.C., CHANG, H., LIN, F., LIN, K., CHEN, C. Biomass gasification for hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, Taiwan, n. 36, p. 14252-14260, 2011.

20. CIFERNO, J.P., MARANO, J.J. **Benchmarking Biomass Gasification Technologies for Fuels, Chemicals and Hydrogen Production**. National Energy Technology Laboratory. [S.l.]. 2002.

21. CO2PRICES. co2prices, 2012. Disponivel em: <http://www.co2prices.eu>. Acesso em: 06 nov. 2012.

22. COUPER, J.R., PENNEY, W. R., FAIR, J.R., WALAS, S.M. **Chemical Process Equiupment - Selection and Design**. 2ª Edição. ed. [S.l.]: Elsevier, 2010.

23. CRAIDY, P. S. **Deterioração em unidade de tratamento de Dietanolamina - Mecanismos, consequências e métodos de controle**. 2009. 124f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

24. DE LA OSA, A.R., DE LUCAS, A., ROMERO, A., CASERO, P., VALVERDE, J.L., SÁNCHEZ, P. High pressure Water Gas Shift performance over a commercial non-sulfide CoMo catalyst using industrial coal-derived syngas. **Fuel**, n. 97, p. 428–434, 2012.

25. DE MELLO, L. C. **Influência de variáveis de processo no desempenho de torre de resfriamento**. 2008. 138f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 76-91, 2008.

26. DE MORAIS, M.G., COSTA, J.A.V. Biofixation of carbon dioxide by Spirulina sp.

REFERÊNCIAS

and Scenedesmus obliquus cultivated in a three-stage serial tubular photobioreactor. **Journal of Biotechnology**, n. 129, p. 439–445, 2007.

27. DEMIRBAS, A. Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals. **Energy Conversion and Management**, n. 42, p. 1357-1378, July 2001.

28. DIWEKAR, U. Green process design, industrial ecology, and sustainability: A systems analysis perspective. **Resources, Conservation and Recycling**, n. 44, p. 215–235, 2005.

29. DIWEKAR, U. M. Greener by Design**. Environmental Science & Technology**, n. 37, p. 5432-5444, 2003.

30. DUPONT, C., BOISSONNET, G., SEILER, J. Study about the kinetic processes of biomass steam gasification. **Fuel**, v. 86, n. 1–2, p. 32–40, 2007.

31. E4tech**. Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes - Final report.** NNFCC project 09/008. 2009.

32. EHRENFELD, J. R. Industrial ecology: a framework for product and process design. **J. Cleaner Prod**., v. 5, n.1-2, p. 87-95, 1997.

33. ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2008.

34. EPA. Enviromental Protection Agency – USA, 2011. Disponivel em: <http://www.epa.gov/oppt/greenengineering/pubs/ch7intro.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2012.

35. EPA. Enviromental Protection Agency - USA, 2012. Disponivel em: <http://www.epa.gov/nrmrl/std/war/sim_war.htm> . Acesso em: 10 dez. 2012.

36. ESSANDOH-YEDDU, J., GÜLENB, G.. Economic modeling of carbon dioxide integrated pipeline network for enhanced oil recovery and geologic sequestration in the Texas Gulf Coast region. **Energy Procedia**, Austin - Texas, n. 1, p. 1603-1610, 2009. ISSN 10.1016/j.egypro.2009.01.210.

37. ETSAP. Syngas Production from Coal. **etsap - Energy Technology Systems Analysis Programe**, 2011. Disponível em: < http://www.iea-etsap.org/web/e-techds/pdf/s01-coal%20gasification-gs-gct.pdf >. Acesso em: 06 jan. 2013.

38. GEROSA, T. M.. **O estudo da utilização do gás natural como insumo para a indústria química e petroquímica: modelagem de uma planta gás-química**. 2007. 153f. Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade de São Paulo. São Paulo. 2007.

39. GIL, J., Corella, J., Aznara, M. P., Caballeroa, M. A. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the

REFERÊNCIAS

product distribution. **Biomass and Bioenergy**, Madrid, n. 17, p. 389-403, 1999. PII: S0961- 9534(99)00055-0.

40. HEIJUNGS, R., HUPPES, G., LANKREIJER, R.M., UDO DE HAYES, H.A., AND WEGENERSLEESWIJK, A., **Environmental Life Cycle Assessment of Products Guide.** In: Leiden: Centre of Environmental Science. Leiden: Multicopy, 1992.

41. HIRANOA, A., HON-NAMIA, K., KUNITOA, S., HADAB, M., OGUSHIB,Y. Temperature effect on continuous gasification of microalgal biomass:theoretical yield of methanol production and its energy balance. **Catalysis Today**, n. 45, p. 399-404, 1998.

42. HLA, S. S., DUFFY, G.J., MORPETH, L.D., COUSINS, A., ROBERTS, D.G., EDWARDS, J.H. Investigation of the effect of total pressure on performance of the catalytic water–gas shift reaction using simulated coal-derived syngases. **Catalysis Communications**, n. 11, p. 272–275, 2009.

43. ICISPRICE. ICIS pricing, 2012. Disponivel em: <http://www.icispricing.com/il_shared/Samples/SubPage10100082.asp>. Acesso em: 12 nov. 2012.

44. IEA. **Sustainable Production of Second-Generation Biofuels**. Intenational Energy Agency. Paris, p. 17. 2010.

45. ILLMAN, A.M., SCRAGG, A.H., SHALES, S.W. Increase in Chlorella strains calorific values when grown in low nitrogen medium. **Enzyme and Microbial Technology**, n. 27, p. 631–635, 2000.

46. INDALA, S. **Development and integration of new processes consuming carbon dioxide in multi-plant chemical production complexes**. Graduate Faculty of the Louisiana State University. [S.l.], p. 249-250. 2004.

47. KEOLEIAN, G. A., SPITZLEY, D. V. Life Cycle Based Sustainability Metrics. In: ABRAHAM, M. A. **Sustainability Science and Engineering:** Defining principles. [S.l.]: [s.n.], 2006.

48. LABUSCHAGNE, C., BRENT, A.C. Social Indicators for Sustainable Project and Technology Life Cycle Management in the Process Industry. **Int J LCA**, v. 1, n. 11, p. 3-15, 2006.

49. LARSON, E. D. **Small-scale gasification-based biomass power generation**. Changchun, China. 1998.

50. LAU, F. S., BOWEN, D. A., DIHU, R. **Techno-Economic Analysis of Hydrogen Production by Gasification of Biomass – Final Technical Report**. Gas Technology Institute. December 2002.

51. LI, Y., HORSMAN, M., WU, N., LAN, C.Q., DUBOIS-CALERO, N. Biofuels from Microalgae. **Biotechnol. Prog**., n. 24, p. 815-820, 2008.

REFERÊNCIAS

52. LUENGNARUEMITCHAI, A., OSUWAN, S., GULARI, E. Comparative studies of low-temperature water–gas shift reaction over Pt=CeO2, Au=CeO2, and Au=Fe2O3 catalysts. **Catalysis Communications**, n. 4, p. 215–221, 2003.

53. LUO, S., XIAO, B., GUO, X., HU, Z., LIU, S., HE, M. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: Influence of particle size on gasification performance. **International Journal of Hydrogen Energy**, n. 34, p. 1260-1264, 2009. DOI:10.1016/j.ijhydene.2008.10.088.

54. MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): gasification technologies. **Bioresource Technology**, n. 83, p. 55–63, 2002.

55. MCT. Ministério de Ciência e Tecnologia. **Portal do Ministério de Ciência e Tecnologia**, 2012. Disponivel em: <http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/74694.html>. Acesso em: 09 nov. 2012.

56. MENDES, L. **Avaliação técnica e econômica de processo de produção de metanol e carbonatos orgânicos para sequestro químico de CO_2 de termoelétricas**. 2012.112f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2012.

57. MENDOZA, M. A. G. **Projeto e Avaliação Computacional do Desempenho de um Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante para Obtenção de Gás de Síntese a partir de Bagaço de Cana de Açúcar**. 2009. 144f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) **-** Universidade Federal de Itajubá. Itajubá. 2009.

58. MIAOA, X., WU, Q., YANG, C. Fast pyrolysis of microalgae to produce renewable fuels. **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, n. 71, p. 855–863, 2004.

59. MONTEIRO, Juliana Garcia Maretz-Sohn. **Um estudo sobre alternativas de sequestro de carbono:** Modelos, métricas e otimalidade. 2009, 146f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – TPQB: Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

60. NAIK, S.N., VAIBHAV, V. GOUD, PRASANT, K. ROUT, AJAY, K. D. Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 14, p. 578–597, 2010.

61. NEST. NEST – Nucleo de Estudos em Sistemas Térmicos - UNIFEI. **Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída**, 2009. Disponivel em: <http://www.nest.unifei.edu.br/portugues/pags/novidades/seminario_internacional_2009/files/Gaseificacao_CYTED.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2012.

62. NETL. NETL – National Energy Tecnology Laboratory. **2010 Worldwide Gasification Database**. Disponivel em: <http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/worlddatabase/2010_Worldwide_Gasification_Database.pdf>. Acesso em: 19 jun. 2012.

63. OLOFSSON, I., NORDIN, A., SÖDERLIND, U. **Initial Review and Evaluation of**

REFERÊNCIAS

Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels. University Umeå e Mid Swedish University. Suécia. 2005.

64. OPDAL, O. A. **Production of synthetic biodiesel via Fischer-Tropsch synthesis**. Norwegian University of Science and Technology. 2006.

65. PATIL, V., TRAN, K., GISELROD, R.H. Towards Sustainable Production of Biofuels from Microalgae. **Int. J. Mol. Sci**, n. 9, p. 1188-1195, 2008. ISSN ISSN 1422-0067.

66. PENGMEI, L., ZHENHONG, Y., CHUANGZHI, W., LONGLONG, M., YONG, C., NORITATSU, T. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. **Energy Conversion and Management**, n. 48, p. 1132–1139, 2007. ISSN doi:10.1016/j.enconman.2006.10.014.

67. PICARDO, M.C., MEDEIROS, J.L., MONTEIRO, J.G.M., CHALOUB, R.M., GIORDANO, M., ARAÚJO, O.Q.F. A methodology for screening of microalgae as a decision making tool for energy and green chemical process applications. **Clean Technologies and Environmental Policy**, July 2012. DOI 10.1007/s10098-012-0508-z.

68. PIERRE, R. ST., DAI, P., DALTON, M. **Removal of CO2 from Hydrogen Plant**. University of Saskatchewan. [S.l.]. 2008.

69. RESNIK, K.P., YEH, J.T., PENNLINE, H.W. Aqua ammonia process for simultaneous removal of CO2, SO2 and NOx. **Int. J. Environmental Technology and Management**, v.4, n. 1-2, p. 89–104, 2004.

70. RNASINC. rnasinc Remediation & Natural Attenuation Services Inc., 2012. Disponivel em: <http://www.rnasinc.com/o2zone/product-descriptiom/Cost_Of_Oxygen_Delivery>. Acesso em: 27 out. 2012.

71. SCRAGG, A.H., ILLMAN, A.M., CARDEN, A., SHALES, S.W. Growth of microalgae with increased caloric values in a tubular bioreactor. **Biomass and Bioenergy**, n. 23, 2002.

72. SEAGER, T.P, THEIS, T.L. A uniform definition and quantitative basis for industrial ecology. **Journal of Cleaner Production**, n. 10, p. 225-235, 2002.

73. SHAO, R., STANGELAND, A. **Amines Used in CO2 Capture - Health and Environmental Impacts**. Bellona. [S.l.]. 2009.

74. SCHWARTZ, G. **Comercial Aplications of Microalgae: Considerations for Scale-up by R&D Companies**. U.S. Dept. of Energy Biomass. Washington, p. 23. 2011.

75. SILLA, H. **Chemical Process Engeneering - Design and Economics**. *Stevens Institute of Technology . New Jersey, U.S.A.* Marcel Dekker, Inc. 2003. ISBN**:** 0-8247-4274-5

REFERÊNCIAS

76. SKJANES, K., LINDBLAD, P., MULLER, J. BioCO2 – A multidisciplinary, biological approach using solar energy to capture CO2 while producing H2 and high value products. **Biomolecular Engineering** , n. 24, p. 405-413, 2007.

77. SPATH, P. **Biomass to Hydrogen Production Detailed Design and Economics Utilizing the Battelle Columbus Laboratory Indirectly - Heated Gasifier**. National Renewable Energy Laboratory (NREL). 2005.

78. SPATH, P.L., DAYTON, D.C. **Preliminary Screening — Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas**. National Renewable Energy Laboratory. 2003.

79. SPOLAORE, P. . Review Commercial Applications of Microalgae. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 101, n. 2, p. 87-96, 2006.

80. TELLES, P. C. S. **Materiais para Equipamentos de Processo**. 6º Edição. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda, 2003.

81. THOMAS, W.H., SEIBERT, D.L.R., ALDEN,M., NEORI, A., ELDRIDGE, P. Yields, Photosynthetic Efficiencies and Proximate Composition of Dense Marine Microalgal Cultures. **Biomass**, v. 5, p. 211-225, 1984.

82. TIAN, Y., LI,C., BIAN,J., FENG, L. **Microalgae Derived Biofuels and Processes**. Ocean University of China. Qingdao, p. 259 - 262. 2011.

83. TIJMENSEN, M. J. A. **The Production of Fisher-Tropsch Liquids and Power Through Biomass Gasification**. Utrech University. 2000.

84. TURTON, R. . B. R. C. . W. W. B. . S. J. A. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Process**. Third Edition. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2009.

85. UMEKI, K., YAMAMOTO, K., NAMIOKA,T., YOSHIKAWA, K**.** High temperature steam-only gasification of woody biomass. **Applied Energy**, n. 87, p. 791–798, 2010.

86. WANG, B., LI,Y., WU, N., LAN,Q.C. CO2 bio-mitigation using microalgae. **Appl. Microbiol. Biotechnol.**, n. 79, p. 707–718, 2008a.

87. WANG, L., WELLER, C. L., JONES, D. D., HANNA, M. A. Contemporary Issues in Thermal Gasification of Biomass and its Application to Electricity and Fuel Production. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 7, p. 573–581, 2008b.

88. WARNECKE, R. Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier, **Biomass and Bioenergy**, Wuerzburg, n. 18, p. 489 - 497, 2000.

89. WILHELM, D.J., SIMBECK, D.R., KARP, A.D. , DICKENSON, R.L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. **Fuel Processing Technology**, n. 71, p. 139–148, 2001.

90. XU, L., DERK, BRILMAN, W.F., WITHAG, J. A.M., BREM, G. , KERSTEN, S.

REFERÊNCIAS

Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae: Energy balance analysis. **Bioresource Technology**, n. 102, p. 5113–5122, 2011.

91. YANG, Q. Z. **Life cycle assessment in sustainable product design**. SIMTech technical reports. p. 57-64. 2007.

92. YOUNG, D., SCHARP, R., CABEZAS, H. The waste reduction (WAR) algorithm: environmental impacts, energy consumption, and engineering economics. **Waste Management**,. p.605-615, 2000.

93. YOUNG, D. M., CABEZAS, H. Designing sustainable processes with simulation: the waste reduction (WAR) algorithm. **Computers and Chemical Engineering**, n. 23, p. 1477–1491, 1999.

94. ZHAO, H., HU, Y., LI, J. Reduced rate method for discrimination of the kinetic models for the water–gas shift reaction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, n. 149, p. 141–146, 1999.

95. ZHOU, J., CHEN, Q., ZHAO, H., CAO, X., MEI, Q., LUO, Z., CEN, K. Biomass–oxygen gasifi**cation in a high-temperature entrained-flow gasifier. Biotechnology Advances**, n. 27, p. 606–611, 2009.